

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 : 54/D3C/2021

Série : 07/CH/2021

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat 3^{ème} cycle LMD
Spécialité : Chimie Inorganique

Par : M^{elle} Amina ZOUZOU

Intitulée

**« Diversité structurale dans des composés d'ions lanthanides
basés sur l'acide éthoxy cinnamique : influence sur les
propriétés de relaxation lente »**

Soutenue le : 15 juin 2021

Devant le jury composé de :

Mme. Chahrazed RIHANE-BEGHIDJA

Professeur Université Frères Mentouri Constantine 1

Présidente

Mr. Adel BEGHIDJA

Professeur Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Mme. Aouatef CHEROUANA

Professeur Université Frères Mentouri Constantine 1

Examinatrice

Mlle. Fatima SETIFI

Professeur Université Ferhat Abbas Sétif 1

Examinatrice

Mr Abderrahim BENABBAS

Professeur. Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira

Examineur

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie,

dans les moments difficiles, dans mes études,

et dans ce moment particulier

Mes sœurs, mes amis

Toute ma famille

Et tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé à la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, au sein de l'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement Moléculaire et Structurale (UR-CHEMS) sous la direction de Monsieur *Adel BEGHIDJA*, en collaboration avec l'équipe « Matériaux Multifonctionnels et Supramoléculaires » de l'Institut des Sciences des Matériaux de Madrid (ICMM-CSIC) sous la supervision de Monsieur *Felipe GANDARA*. L'aboutissement de cette thèse a été rendu possible grâce à une bourse au titre du Programme National Exceptionnel (PNE) assurée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS). Je dois un grand merci au gouvernement Algérien pour l'aide financière qui m'a été offerte.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur *Adel BEGHIDJA*, Professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de diriger ce travail, de sa maturité scientifique, ses conseils pertinents et son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit. Merci pour tout ce que vous m'avez appris, tant professionnellement que personnellement, ainsi que pour le soutien moral que vous m'avez apporté dans les instants délicats. J'ai beaucoup apprécié le travail avec vous.

Je remercie vivement Monsieur *Felipe GANDARA*, Docteur chercheur à l'institut des Sciences des Matériaux de Madrid de m'avoir accueilli au sein de son groupe, où j'ai pu bénéficier d'un environnement scientifique et technique de qualité pour réaliser ce travail. Je ne pourrai jamais vous remercier assez pour tout ce que vous avez fait pour moi, vous avez tout mis en œuvre pour que mon travail s'effectue dans les meilleures conditions. Vous avez toujours été présent scientifiquement et humainement. Je vous remercie pour les discussions scientifiques et extra-professionnelles, toujours enrichissantes, que nous avons eues.

Je tiens aussi à remercier Monsieur *Jérôme LONG*, Maître de conférences de l'Université de Montpellier (France), pour toutes les mesures magnétiques qu'il a faites, sa collaboration était très efficace.

Mes profonds remerciements sont adressés aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Madame *Chahrazed BEGHIDJA*, Professeure à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 pour sa participation à cette thèse, son inestimable apport scientifique, ses conseils précieux, son aide, sa totale compréhension, sa gentillesse et enfin l'honneur de présider le jury.

Madame *Aouatef CHAROUANA*, Professeure à l'Université Frères Mentouri Constantine-1, Mademoiselle *Fatima setifi*, Professeure à l'Université Ferhat Abbas de Sétif et Monsieur *Abderahim BENABBAS*, Professeur à l'Université de Bouira, qui ont eu l'amabilité d'examiner ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur *Enrique Gutierrez* professeur et chercheur à l'institut des Sciences des Matériaux à Madrid de m'avoir appris et m'avoir rendu autonome sur la résolution et l'affinement des structures par diffraction des rayons X sur monocristal, ainsi de sa participation active dans mes recherches, ses explications des résultats obtenus et ses fréquents conseils et conversations scientifiques. Je poursuivrai par remercier toutes les personnes formidables que j'ai côtoyées tous les jours à l'institut, avec qui j'ai partagé de bons moments : *Raluca, Clara, Antonio, Fatima, Lina et Marcelo*. Vous m'avez apporté de l'aide, du courage et l'entourage familial dont j'avais besoin. Je vous souhaite une très bonne continuation.

Un grand merci à Mademoiselle *Ahlem BOUSSADIA*, pour l'aide et les conseils qu'elle m'a apportée durant tout ce parcours.

Merci à tous les membres du laboratoire : *Asma, Ahlem, Imed, Mehdi, Hind, Dalila, Wafa, Fouzia, Souheila...*, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Pour finir je voudrais remercier les personnes qui m'ont beaucoup soutenu et encouragé dans les périodes les plus dures « ma famille ». Que mon entourage familial trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude. *Merci Maman, Papa, Bouchra, Ahlem, Wassila et Abdou*. Merci d'avoir cru en moi, et d'avoir toujours été présent à mes côtés.

Pour tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce manuscrit, d'une manière directe ou indirecte, qu'ils en soient très sincèrement remerciés. Je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

A tout le monde un grand MERCI.

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
| Références | 5 |

Chapitre I : Généralités

| | |
|---|----|
| I. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques..... | 7 |
| I.1. Origine du magnétisme | 7 |
| I.2. Approche classique du magnétisme | 8 |
| I.2.1. La susceptibilité magnétique..... | 8 |
| I.2.1.1 Susceptibilité diamagnétique | 9 |
| I.2.1.2 Susceptibilité paramagnétique | 9 |
| I.2.2 Les différents comportements magnétiques de la matière | 10 |
| I.2.2.1. Le ferromagnétisme | 11 |
| I.2.2.2. L'antiferromagnétisme..... | 11 |
| I.2.2.3. Le ferrimagnétisme | 12 |
| I.3. Concepts théoriques et pratiques de l'aimantation | 13 |
| I.4. Approche quantique du magnétisme..... | 14 |
| I.4.1. L'interaction Zeeman..... | 15 |
| I.4.2. Les interactions Zeeman et d'échange (Heisenberg) | 15 |
| I.4.3. L'interaction dipolaire électron-électron | 16 |
| I.4.4. L'interaction hyperfine électron-noyau | 17 |
| I.4.5. Intervention du moment orbital, couplage spin-orbite..... | 17 |
| I.4.6. L'anisotropie ou Zero Field Splitting | 18 |
| II. Les molécules-aimants (SMMs)..... | 18 |
| II.1. Grandeurs caractéristiques des aimants moléculaires | 19 |
| II.1.1. Barrière énergétique (U_{eff}) | 19 |
| II.1.2. Température de blocage (TB) et hystérésis | 21 |
| II.1.3. Anisotropie magnétique..... | 23 |
| II.2. Dynamique de relaxation..... | 24 |
| II.2.1. Détermination du temps de relaxation par mesure de la susceptibilité (ac) | 26 |
| II.2.2. Détermination du temps de relaxation par mesure directe (dc) de l'aimantation.. | 29 |
| II.2.3. Les différents régimes de relaxation..... | 30 |
| II.3. Le développement des aimants moléculaires (SMMs)..... | 31 |
| II.3.1. Molécules aimants polynucléaires 3d à base de pont oxo (TM-SMM)..... | 31 |
| II.3.2. Molécules aimants 3d à base de pont cyano (TM-SMM)..... | 34 |

| | |
|--|----|
| II.3.3. Molécules aimants mononucléaires 4f (Ln-SIM) | 35 |
| II.3.4. Molécules aimants 3d-4f | 37 |
| II.3.5. Molécules aimants polynucléaires 4f (Ln-SMM) | 39 |
| II.3.6. Molécules aimants mononucléaires organométalliques 4f | 41 |
| II.3.7. Molécules aimants dinucléaires organométalliques 4f | 43 |
| II.3.8. Molécules aimants mononucléaires d (TM-SIMs) | 43 |
| III. Les lanthanides | 45 |
| III.1. Définition | 45 |
| III.2. Propriétés électroniques des lanthanides | 46 |
| III.3. Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents | 49 |
| III.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents | 51 |
| IV. Références | 54 |

Chapitre II : Synthèse, étude structurale et magnétique d'une nouvelle famille de composés dinucléaires d'ions lanthanides avec l'acide 2-éthoxycinnamique

| | |
|---|----|
| I. Introduction | 59 |
| II. Procédure générale de synthèse, Analyse élémentaire et Spectroscopique | 60 |
| II.1. Synthèses des composés $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Ln=Ce (1), Nd (2)) | 60 |
| II.2. Synthèses des composés $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Ln=Gd (3), Dy (5) et Er (6)) | 60 |
| II.3. Synthèses du composé $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (4) | 60 |
| III. Étude structurale par DRX sur monocristal | 63 |
| III.1. Description structurale des composés | 65 |
| III.2. Liaisons hydrogènes | 70 |
| III.2.1. Liaisons hydrogènes dans les composés 1 et 2 | 70 |
| III.2.2. Liaisons hydrogènes dans les composés 3, 5 et 6 | 71 |
| III.2.3. Liaisons hydrogènes dans le composé 4 | 73 |
| IV. Diffraction des rayons X sur poudre | 76 |
| V. Propriétés magnétiques | 77 |
| V.1. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) | 77 |
| V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) | 80 |
| V.2.1. Propriétés magnétiques (AC) du composé 1 | 80 |
| V.2.2. Propriétés magnétiques (AC) du composé 2 | 83 |
| V.2.3. Propriétés magnétiques (AC) du composé 3 | 86 |
| V.2.4. Propriétés magnétiques (AC) du composé 5 | 89 |
| V.2.5. Propriétés magnétiques (AC) des composés 4 et 6 | 94 |
| V.3. Corrélations magnéto-structurales | 95 |

| | |
|----------------------|-----|
| VI. Conclusion | 99 |
| VII. Références..... | 100 |

Chapitre III : Synthèse, étude structurale et magnétique d'une nouvelle famille de chaînes d'ions lanthanides basé sur l'acide 3-éthoxycinnamique

| | |
|--|-----|
| I. Introduction..... | 102 |
| II. Procédure générale de synthèse, Analyse élémentaire et Spectroscopique..... | 103 |
| II.1. Synthèses des complexes $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Ce (1), Nd (2) et Gd (3))... | 103 |
| II.2. Synthèses des complexes $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (4), Tb (5), Dy (6) et Er (7)) | 103 |
| II.3. Synthèses des complexes $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (Ln= Dy (8) et Yb (9)) | 103 |
| III. Étude structurale par DRX sur monocristal | 108 |
| III.1. Description structurale des composés $\{[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln = Ce (1), Nd (2), Gd (3)) | 111 |
| III.2. Liaisons hydrogènes dans les complexes 1-3..... | 115 |
| III.3. Description structurale des composés $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (4), Tb (5), Dy (6) et Er (7))..... | 119 |
| III.4. Liaisons hydrogènes dans les complexes 4-7..... | 124 |
| III.5. Description structurale du composé $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8)..... | 127 |
| III.6. Liaisons hydrogènes dans le complexe 8 | 130 |
| III.7. Description structurale du composé $\{[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (9)..... | 132 |
| III.8. Liaisons hydrogènes dans le complexe 9 | 134 |
| IV. Diffraction des rayons X sur poudre | 136 |
| V. Propriétés magnétiques..... | 139 |
| V.1. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) | 139 |
| V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) | 142 |
| V.3. Corrélations magnéto-structurales..... | 149 |
| VI. Conclusion | 153 |
| VII. Références..... | 154 |
| Conclusion générale et perspectives..... | 157 |

Annexes

Liste des abréviations

- **AC** : Courant alternatif.
- **D** : Paramètre d'anisotropie magnétique (l'axe facile de l'aimantation).
- **DC** : Courant continu.
- **DMF** : Diméthylformamide.
- **DMSO** : Diméthylsulfoxyde.
- **DRX** : Diffraction des Rayons X.
- **IR** : Infrarouge.
- **J** : Constante de couplage.
- **L¹** : L'acide 2-éthoxycinnamique.
- **L²** : L'acide 3-éthoxycinnamique.
- **Ln-SIM** : Molécules aimants mononucléaires à base de lanthanides.
- **Ln-SMM** : Molécules aimants polynucléaires à base de lanthanides.
- **QTM** : Quantum Tunneling Magnetization (Effet tunnel).
- **S** : Le Spin.
- **SCM** : Single-Chain Magnet (Chaîne aimant).
- **SMM** : Single-Molecule Magnet (Molécule aimant).
- **τ** : Le temps de relaxation.
- **T_B** : Température de blocage.
- **T_C** : Température de Curie.
- **T_N** : Température de Néel.
- **TM-SIM** : Molécules aimants mononucléaires à base de métaux de transition.
- **TM-SMM** : Molécules aimants polynucléaires à base de métaux de transition.
- **U_{eff}** : Barrière énergétique.
- **χ** : La susceptibilité magnétique.
- **χ'** : La susceptibilité réelle.
- **χ''** : La susceptibilité imaginaire.
- **ZFS** : Zero Field Splitting (levée de dégénérescence à champ nul).

Liste des tableaux

Liste des tableaux Généralités

| | |
|---|----|
| Tableau 1. Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents. | 46 |
| Tableau 2. Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides (III). | 48 |
| Tableau 3. Rayons ioniques ($^{\circ}\text{A}$) des ions Ln(III) en fonction du nombre de coordination. | 49 |
| Tableau 4. 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, l'énergie moyenne qui sépare ces deux multiplets, ainsi que les valeurs associées de g_J (Eq 35) et du produit χT (Eq 37). | 50 |

Liste des tableaux Chapitre II

| | |
|---|----|
| Tableau 1. Condition de synthèses des composés 1-6 | 62 |
| Tableau 2. Analyses élémentaires des produits. | 62 |
| Tableau 3. Données cristallographiques des composés 1-6 | 64 |
| Tableau 4. Distances et angles interatomiques dans les composés 1-6 | 68 |
| Tableau 5. Distances (Å) et angles ($^{\circ}$) interatomiques des composés 1-6 | 68 |
| Tableau 6. Analyse de la géométrie (SHAPE). | 69 |
| Tableau 7. Les liaisons hydrogène dans les composés 1-6 | 75 |
| Tableau 8. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) pour les composés 1-6 | 80 |
| Tableau 9. 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 2000 Oe pour le composé 1 | 83 |
| Tableau 10. 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 2000 Oe pour le composé 2 | 86 |
| Tableau 11. L'ajustement de la courbe Cole-Cole par avec la somme de deux fonctions de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 à 3.3 K et sous un champ dc de 2000 Oe pour le composé 3 | 90 |
| Tableau 12. L'ajustement de la courbe Cole-Cole avec une somme de deux fonctions de Debye généralisés pour les températures comprises entre 1.80 to 6.9K et sous un champ dc nul pour le composé 5 | 91 |
| Tableau 13. Ajustement des paramètres de la dépendance de la température du temps de relaxation pour le composé 5 | 91 |

| | |
|--|----|
| Tableau 14. Analyse de la géométrie (SHAPE)..... | 99 |
|--|----|

Liste des tableaux Chapitre III

| | |
|--|-----|
| Tableau 1. Condition de synthèses des complexes 1-9 | 105 |
| Tableau 2. Analyse élémentaire des composés 1-9 | 105 |
| Tableau 3. Données cristallographiques des composés 1-9 | 109 |
| Tableau 4. Distances et angles interatomiques dans les complexes 1-3 | 113 |
| Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) interatomiques des complexes 1-3 | 113 |
| Tableau 6. Analyse de la géométrie (SHAPE)..... | 114 |
| Tableau 7. Les liaisons hydrogène dans les composés 1-3 | 118 |
| Tableau 8. Distances et angles interatomiques dans les complexes 4-7 | 121 |
| Tableau 9. Longueurs des liaisons et d'angles autour des ions : Ln1 et Ln2 (Å) au sein des complexes 4-7 | 121 |
| Tableau 10. Analyse SHAPE pour les ions Ln ³⁺ nonacoordinés..... | 123 |
| Tableau 11. Analyse SHAPE pour les ions Ln ³⁺ octacoordinés..... | 123 |
| Tableau 12. Les liaisons hydrogène dans les composés 4-7 | 126 |
| Tableau 13. Distances et angles interatomiques dans le complexe 8 | 128 |
| Tableau 14. Longueurs des liaisons et d'angles autour des ions Ln1 et Ln2 au sein du complexes 8 | 128 |
| Tableau 15. Analyse SHAPE pour l'ions Dy ₁ ³⁺ nonacoordiné..... | 129 |
| Tableau 16. Analyse SHAPE pour l'ions Dy ₂ ³⁺ octacoordiné..... | 129 |
| Tableau 17. Les liaisons hydrogène dans les composés 8 | 131 |
| Tableau 18. Distances et angles interatomiques dans le complexe 9 | 133 |
| Tableau 19. Longueurs des liaisons et d'angles autour des ions : Yb1 et Yb2 (Å) au sein du complexe 9 | 133 |
| Tableau 20. Analyse SHAPE pour les ions Ln ³⁺ octacoordinés..... | 134 |
| Tableau 21. Les liaisons hydrogène dans le composé 9 | 136 |
| Tableau 22. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) pour les complexes 1-9 | 141 |
| Tableau 23. Paramètres d'ajustement de la dépendance au champ du temps de relaxation pour les composés 2 et 9 à 2K..... | 144 |
| Tableau 24. Paramètres d'ajustement de la dépendance à la température du temps de relaxation pour 2 et 9 avec l'équation 3 ou 4..... | 146 |
| Tableau 25. Paramètres d'ajustement de la dépendance du temps de relaxation en fonction de la température avec l'équation 3 ou 4..... | 151 |

Liste Des Figures

Liste des Figures Généralités

| | |
|--|----|
| Figure 1: Trajectoire d'un électron autour du noyau..... | 8 |
| Figure 2: Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b) et ferrimagnétique (c)..... | 10 |
| Figure 3: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique | 11 |
| Figure 4: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique | 12 |
| Figure 5: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique | 13 |
| Figure 6: Modèle simplifié présentant les interactions décrites par une approche quantique du magnétisme..... | 15 |
| Figure 7: Représentation du complexe $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis pour plus de clarté. | 19 |
| Figure 8: Tracé de l'énergie potentielle en fonction de la direction d'aimantation pour un SMM avec une barrière d'énergie ΔE entre les états $m_s = \pm 10$ et une division axiale en champ nul (D) | 20 |
| Figure 9: Tracé de la magnétisation en fonction du champ continu appliqué montrant un exemple de cycle d'hystérésis..... | 22 |
| Figure 10: Direction facile de l'aimantation des moments magnétiques atomiques selon les directions de la maille cubique..... | 23 |
| Figure 11: Diagramme schématique représentant le ZFS et le régime de relaxation de l'aimantation des SMMs dans un puits double. | 25 |
| Figure 12: Les composantes en phase (χ') et hors phase (χ'') de la susceptibilité magnétique pour le composé $[Fe_2Dy_2]$ à 1000 Oe ; a) dépendance en température à différentes fréquences, b) dépendance en fréquence à différentes températures. | 27 |
| Figure 13: Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures AC pour $[Fe_2Dy_2]$ à 1000 Oe. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une loi d'Arrhenius. | 29 |
| Figure 14: (a) Tracés de magnétisation en fonction du temps pour un composé de Dy_2 aux températures indiquées. (b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminée par des mesures | |

| | |
|---|----|
| d'aimantation. La ligne en pointillée représente les meilleurs ajustements obtenus avec la loi d'Arrhenius..... | 29 |
| Figure 15: 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. | 30 |
| Figure 16: Schéma décrivant la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct entre spins et phonons. | 31 |
| Figure 17: Structures des aimants moléculaire : (a) $Mn_{12} (Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4)$, (b) $Mn_{84} [Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24} (MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6] xH_2O.yCHCl_3$, (c) $Mn_6 [Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$ et (d) $Fe_8 [Fe_8([(tacn)_6 Fe_8O_2(OH)_{12}]^{8+})]$ | 33 |
| Figure 18: Structures moléculaires de $Mn^{II} Mo^{III}_6$ (à gauche) et $Mn^{II} _2Mo^{III}$ (à droite)..... | 35 |
| Figure 19: Structure moléculaire de $[TbPc_2]^-$ représentée perpendiculaire (à gauche) et parallèle (à droite) à l'axe 4. | 36 |
| Figure 20: Exemples d'aimants moléculaires : (a) $[Tb(Pc)(P')]$, (b) $[Dy(bbpen)Br]$, (c) $[Dy(L^{N6})(Ph_3SiO)_2](BPh_4)$, (d) $[Dy(Ot Bu)_2(py)_5]^+$, (e) $[Dy\{OB(NArCH)_2\}_2(THF)_4][BPh_4]$ | 37 |
| Figure 21: Structures moléculaires de : (a) $\{Cu_2Tb_2\}$, (b) $\{DyCo_2\}$, (c) $\{Cu_2Tb_2\}$ et (d) $\{Cr_2Dy_2\}$ | 39 |
| Figure 22: Structures moléculaires de : (a) $\{Dy_3\}$, (b) $[Dy_5O(OiPr)_{13}]$, (c) $[Dy_4K_2O(OtBu)_{12}]$, (d) $[Dy(\mu-OH)(DBP)_2(THF)]_2$ et (e) $\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Tb_2\}$ | 41 |
| Figure 23: Structures moléculaires de : (a) $(Cp^*)Ln(COT)$, (b) $[Er(COT)_2]^-$, (c) $[Dy(Cpttt)_2]$ et (d) $[Dy(CpiPr_5) (Cp^*)]^+$ | 43 |
| Figure 24: Structures moléculaires de : (a) $\{[Cp_2Dy(\mu -bta)]_2\}$ et (b) $\{[(Cp^{Me_4H_2} Tb)_2 (\mu -N_2)]\}$ | 43 |
| Figure 25: Structures moléculaires de : (a) $[(tpaMes)Fe]^-$, (b) $[Fe(C(SiMe_3)_3)_2]^-$, (c) $[(sIPr)CoNDmp]$ et (d) $Co(C(SiMe_2ONaph)_3)_2$ | 45 |
| Figure 26: Classification périodique des éléments de Mendeleïev. | 46 |
| Figure 27: Représentation de la structure électronique de l'ion trivalent lanthanide avec perturbations séquentielles de la répulsion des électrons, du couplage spin-orbite et du champ cristallin. | 51 |
| Figure 28: Représentation schématique de la densité électronique 4f des ions lanthanide trivalents. (a) la densité est dite prolata, (b) oblate et (c) densités d'électrons sphériques. | 53 |

Liste des Figures Chapitre II:

| | |
|---|----|
| Figure 1: Spectres infrarouge des produits 1-6 | 63 |
| Figure 2: Représentation ATOMS des composés 1 et 2 | 67 |

| | |
|--|----|
| Figure 3: Représentation ATOMS des composés 4 | 67 |
| Figure 4: Représentation ATOMS des composés 3, 5 et 6 | 68 |
| Figure 5: Illustration de la distance Ln-Ln et de l'angle Ln-O-Ln..... | 69 |
| Figure 6: Les différents modes de coordination des groupements Carboxylate des composés 1-6 | 69 |
| Figure 7: Représentation des polyèdres de coordination dans les composés 1-6 | 71 |
| Figure 8: Représentation des liaisons hydrogène dans les composés 1 et 2 | 72 |
| Figure 9: Projection selon le plan (ab) des composés 3, 5 et 6 | 73 |
| Figure 10: Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline des composés 3, 5 et 6 via les liaisons hydrogène..... | 74 |
| Figure 11: Liaisons hydrogène dans la structure cristalline du composé 4 | 74 |
| Figure 12: Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé 4 via les liaisons hydrogène..... | 75 |
| Figure 13: Diffractogramme des poudres des produits 1 et 2 | 77 |
| Figure 14: Diffractogramme des poudres des composés 3, 5 et 6 | 78 |
| Figure 15: Diffractogramme de poudre du composé 4 | 78 |
| Figure 16: La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés 1-6 , La courbe en trait plein en rouge correspond à l'ajustement d'une loi théorique pour le produit au Gd (3)..... | 79 |
| Figure 17: La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à T=1.8 K pour les composés (1-6)..... | 80 |
| Figure 18: Courbe AC des susceptibilités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence à 2K, H = 1000 Oe..... | 82 |
| Figure 19: La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence pour les températures comprises entre 1.80-3.60 K sous un champ $H_{dc}=2000Oe$ (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à T comprises entre 1.80 - 3.60 K avec $H_{dc}=2000Oe$. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé..... | 83 |
| Figure 20: Courbe AC des susceptibilités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence à 2K pour le composé 2 , H = 1000 Oe..... | 85 |
| Figure 21: La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence pour les températures comprises entre 1.80-3.60 K sous un champ $H_{dc}=4000 Oe$ (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à T comprises entre 1.80 - 3.60 K avec $H_{dc}=4000 Oe$. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé..... | 86 |

| | |
|--|----|
| Figure 22: Courbe AC des susceptibilités réelles (en haut) et imaginaires (en bas) en fonction de la fréquence à 2K du composé 3 | 87 |
| Figure 23: La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) du temps de relaxation en fonction de la température à 2000 Oe (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à 2000 Oe. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé. | 88 |
| Figure 24: Susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température du composé 3 à 2000 Oe pour différentes fréquences. | 89 |
| Figure 25: Dépendance en fréquence de la susceptibilité en phase (χ') (en haut) et hors phase, χ'' (en bas) à champ nul (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à champ nul. Les traits plains correspondent à l'ajustement par la somme de deux modèles de Debye généralisés. | 91 |
| Figure 26: (en haut gauche) courbe AC des susceptibilités réelle et imaginaire en fonction de la fréquence à 4K (en bas gauche), La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 4 K (à droite) La ligne continue rouge correspond à l'ajustement avec l'équation 7..... | 92 |
| Figure 27: L'analyse des temps de relaxation en fonction de T^{-1} , les traits pleins présentent l'ajustement avec l'équation 6 à 0 Oe, et avec l'équation 8 à 1000Oe. | 93 |
| Figure 28: Courbes de la susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température du composé 5 à champ nul pour différentes fréquences. | 94 |
| Figure 29: Courbe AC des susceptibilités réelles (en haut) et imaginaires (en bas) en fonction de la fréquence à 2K pour le composé 4 à gauche et le composé 6 à droite. | 95 |
| Figure 30: Comparaison de la dépendance en température du temps de relaxation entre les composés dinucléaires à base des ligands 2-éthoxycinnamate et 2-méthoxycinnamate..... | 97 |
| Figure 31: Orientation des axes anisotropes dans le composé 5 | 98 |

Liste des Figures Chapitre III

| | |
|--|-----|
| Figure 1: Spectres infrarouge des produits 1-3 | 107 |
| Figure 2: Spectres infrarouge des produits 4-7 | 107 |
| Figure 3: Spectres infrarouge des produits 8 et 9 | 108 |
| Figure 4: Représentation des complexes 1-3 | 112 |
| Figure 5: Illustration des distances Ln-Ln et des angles Ln-O-Ln dans les complexes 1-3 . . | 113 |
| Figure 6: Les différents modes de coordination des groupements carboxylate des composés 1-9 | 113 |
| Figure 7: Représentation du polyèdre de coordination des complexes (1-3)..... | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figure 8: Projection selon l'axe b des composés 1-3 . Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté. | 115 |
| Figure 9: Représentation des couches des composés 1-3 | 116 |
| Figure 10: Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline des composés 1-3 via les liaisons hydrogène. Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté..... | 117 |
| Figure 11: Vue supramoléculaire des composés 1-3 le long de l'axe b, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides. | 118 |
| Figure 12: Représentation des complexes 4-7 | 120 |
| Figure 13: Modes de coordination des ponts carboxylate des deux différents ions pour les complexes 4-7 | 121 |
| Figure 14: Représentation des polyèdres des complexes 4-7 | 123 |
| Figure 15: Représentation des couches des composés 4-7 | 125 |
| Figure 16: Vue supramoléculaire des composés 4-7 le long de l'axe a, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides. | 126 |
| Figure 17: Représentation du complexe 8 | 128 |
| Figure 18: Modes de coordination des ponts carboxylate des deux différents ions du complexe 8 | 129 |
| Figure 19: Représentation des polyèdres du complexe 8 | 130 |
| Figure 20: Représentation des couches du complexe 8 | 133 |
| Figure 21: Vue supramoléculaire du composé 8 le long de l'axe a, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides..... | 133 |
| Figure 22: Représentation du complexe 9 | 134 |
| Figure 23: Modes de coordination des ponts carboxylate des deux différents ions du complexe 9 | 135 |
| Figure 24: Représentation des polyèdres du complexe 9 | 136 |
| Figure 25: Représentation des couches du complexe 9 | 137 |
| Figure 26: Vue supramoléculaire du composé 9 le long de l'axe b, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides. | 138 |
| Figure 27: Diffractogrammes des poudres des produits 1-3 | 139 |
| Figure 28: Diffractogrammes des poudres des produits 4-7 | 140 |
| Figure 29: Diffractogrammes de poudres du produit 8 | 140 |
| Figure 30: Diffractogrammes de poudres du produit 9 | 141 |

| | |
|--|-----|
| Figure 31: La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés 1-9 , La ligne verte en trait plein correspond à l'ajustement d'une loi théorique..... | 141 |
| Figure 32: La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique | 144 |
| Figure 33: Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour des composés 1-3 pour divers champs à 2K..... | 145 |
| Figure 34: Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour des composés 4-6 pour divers champs à 2K..... | 146 |
| Figure 35: Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour des composés 7-9 pour divers champs à 2K..... | 146 |
| Figure 36: Dépendance au champ du temps de relaxation τ pour les composés 2 et 9 à 2K. Les lignes pleines représentent l'ajustement avec l'équation 2. | 147 |
| Figure 37: Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour 2 et 9 sous un champ (dc) (2000 Oe).148 | |
| Figure 38: Tracés Cole-Cole des complexes 2 et 9 sous un champ DC (2000 Oe). Les traits pleins correspondent au meilleur ajustement obtenu avec un modèle de Debye généralisé.. | 149 |
| Figure 39: Dépendance du temps de relaxation τ en fonction de la température, pour les composés 2 et 9 . Les incertitudes ont été déterminées à partir du logiciel CC-FIT2 tandis que les lignes pleines correspondent à l'ajustement. | 149 |
| Figure 40: a) Dépendance en fréquence de χ' et χ'' . b) Tracés Cole-Cole (Argand) obtenu en utilisant les données de sensibilité à courant alternatif sous un champ (dc) de 2000 Oe pour 4 | 150 |
| Figure 41: Susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température des composés 3 et 4 à 2000 Oe pour différentes fréquences..... | 151 |
| Figure 42: Dépendance du temps de relaxation en fonction de la température pour le composé 4 . Les lignes continues représentent l'ajustement avec l'équation 4 | 151 |

Introduction générale

Le magnétisme moléculaire est un domaine multidisciplinaire qui rassemble l'étude des propriétés magnétiques des molécules isolées ou d'un ensemble de molécules. La majorité des molécules étudiées comportent un ou plusieurs électrons célibataires, provenant soit des centres métalliques où les électrons des couches électroniques *d* ou *f* ne sont pas tous appariés, soit des groupements organiques de nature radicalaire. Ce domaine a été lancé au début des années 1980, ^[1] après que des approches théoriques aient été développées pour concevoir, synthétiser, caractériser et modéliser les propriétés magnétiques de ces matériaux. ^[2] le premier focus était sur les molécules tridimensionnelles (3D), puis il s'est avéré que ces derniers favorisent naturellement la création de structures magnétiques de dimension réduite. ^[3] La clé était alors d'exploiter cette caractéristique afin de mettre en évidence de nouvelles propriétés magnétiques qui n'existe pas dans les matériaux non moléculaires.

Le début des années 1990 a connu la découverte d'un comportement d'aimant, c'est-à-dire la présence d'une hystérèse de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ^[4,5] et la coexistence d'effets quantiques et classiques ^[6,7] dans un complexe dodécanucléaire de manganèse à valence mixte Mn^(III)/ Mn^(IV) de formule : [Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄] (abrégé en Mn₁₂) (avec un état fondamentale de spin S=10 et une barrière d'énergie $U_{eff} = 40 \text{ cm}^{-1}$). Ce phénomène détecté à basse température est lié à une relaxation lente de l'aimantation, cette molécule est capable de garder l'aimantation sur plusieurs années par un effet combiné de spin élevé et de l'anisotropie magnétique qui impose un axe privilégié pour l'aimantation. Ces molécules sont connues aujourd'hui sous le nom de Molécule-Aimant ou en anglais Single-Molecule Magnet (**SMM**). ^[8,9]

Dans les années 2000, une nouvelle classe d'aimants a été découverte, ce sont les systèmes unidimensionnels. Ces systèmes présentent également des hystérésis magnétique induites par un phénomène de relaxation lente de leur aimantation. Le premier exemple de chaîne présentant une relaxation lente de l'aimantation est un système métal-radical antiferromagnétique : [Co(hfac)₂(NITPhOMe)], (hfac: hexafluoroacetylacetonate, NITPhOMe : 4'-methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide). ^[10] Ensuite, d'autres exemples ont été rapidement rapportés, ^[11] et par analogie avec les SMMs, ces systèmes ont été appelés Chaînes-Aimant ou en anglais Single-Chain Magnets (**SCMs**). ^[12]

Pour concevoir de nouveaux SMMs et SCMs avec des barrières d'anisotropie plus grandes et une hystérésis bien marquée, une nouvelle approche, mettant d'avantage l'insistance

sur l'anisotropie, est devenue nécessaire. En 2003, l'attention s'est donc tournée vers les lanthanides, en particulier le terbium, le dysprosium, l'holmium et l'erbium, après la découverte du premier complexe à base du Terbium [Tb(Pc)₂]⁻.^[13] De manière remarquable, ce dernier présente un comportement semblable aux SMMs avec une relaxation lente de l'aimantation au-dessous de 50 K et une barrière U_{eff} de 230 cm⁻¹, ces valeurs ont dépassé de loin celles trouvées avec les métaux de transition en raison du fort couplage intrinsèque spin-orbite et de la forte anisotropie.^[14,15] depuis cette découverte, ces systèmes ont attiré beaucoup d'attention et ont connu un développement très rapide avec des performances largement meilleures que celles du premier SMM,^[16-25] démontrant l'importance de l'anisotropie magnétique et le potentiel des ions 4f dans ce domaine^[26-27] ainsi que leurs nombreuses applications technologiques, telle que : le stockage d'informations à très haute densité, l'informatique quantique et la spintronique moléculaire.^[28-34]

L'isolement d'édifices magnétiques 0D (moléculaire), 1D (chaines) ou 2D (plans) est assuré par l'utilisation de ligands organiques pontant (carboxylate dans notre cas) qui peuvent conduire à des composés de diverses dimensionnalités et topologies dans lesquels l'apparition d'interactions magnétiques est possible entre les centres métalliques. Ces interactions magnétiques peuvent être contrôlées en fonction de la géométrie des ligands, des conditions de synthèse, et de la nature chimique des groupements fonctionnels présents dans ces ligands. Ces interactions peuvent être soit de nature ferromagnétique ou de nature antiferromagnétique. Ce domaine suscite une activité permanente d'investigation et d'exploration des voies de synthèse novatrices.

Le présent travail s'inscrit dans cette thématique en élaborant plusieurs complexes d'ions 4f tout en contrôlant finement leur dimensionnalité et l'environnement des ions métalliques afin d'apporter plus d'informations sur la relation structure-propriétés.

En effet, au cours de cette thèse, différents systèmes nucléaires originaux ont été élaborés et nous nous sommes particulièrement intéressés à la description et à la compréhension des propriétés magnétiques en nous appuyant sur la structure cristalline de chacun d'entre eux. Les entités moléculaires ont été construites à partir de deux dérivés d'acide cinnamique en continuité avec les travaux déjà réalisés au sein de notre groupe.^[35-36]

Ce manuscrit est une présentation des résultats obtenus durant ces quelques années de recherche, il est organisé en trois chapitres, retraçant les différentes étapes et l'évolution de cette étude qui a pour but l'étude de l'emploi de différents dérivés de l'acide cinnamique afin de voir l'influence de la position des substituants sur la structure et de contrôler l'environnement de

coordination des lanthanides, la dimensionnalité des composés et par conséquent, leurs propriétés magnétiques.

Le premier chapitre présente les propriétés étudiées au cours de ce travail : concepts fondamentaux du magnétisme moléculaire de façon générale et détaillée, plus particulièrement le comportement des molécules-aimants, suivi d'un état de l'art sur l'évolution des aimants à base moléculaire et des molécules-aimants et les principales avancées scientifiques dans ce domaine, ainsi qu'une revue bibliographique sur les ions lanthanides 4f, les caractéristiques spectroscopiques de ces éléments et enfin leurs propriétés magnétiques. Cette étude permettra de placer notre sujet dans le contexte scientifique de la recherche actuelle et de donner les motivations de notre travail ainsi que les stratégies retenues pour construire les matériaux envisagés.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la synthèse, l'étude structurale par la diffraction des rayons X sur poudre et monocristal et l'étude spectroscopique et magnétiques d'une nouvelle famille de six complexes dinucléaires à base d'acide 2-éthoxy cinnamique noté L^1 de formules générales :

- $[Ln^{III}(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ ou ($Ln=Ce$ (III) (1), Nd (III) (2))
- $[Ln^{III}(L^1)_3(DMSO)_x(DMF)_y(H_2O)]_2$ ou ($Ln=Gd$ (3), Dy (5) et Er (6))
- $[Tb^{III}(L^1)_3(DMF)(H_2O)]_2$ (4)

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal et par spectroscopie infrarouge complétée par une étude détaillée des propriétés magnétiques de neuf nouveaux complexes à base d'ions lanthanides (III) et de l'acide 3-éthoxy cinnamique noté L^2 avec des structures étendues (chaines 1D) de formules générales :

- $\{[Ln(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ ($Ln = Ce$ (1), Nd (2), Gd (3))
- $\{[Ln(L^2)_3][Ln(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ ($Ln = Gd$ (4), Tb (5), Dy (6), Er (7))
- $\{[Ln(L^2)_3][Ln(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMSO\}_n$ ($Ln = Dy$ (8), Yb (9)).

Enfin nous terminerons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et l'apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

Références

- [1] R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, *Reidel Publishing*, Dordrecht, (1983).
- [2] H. M. Mc Connell, *J. Chem. Phys.*, 1910, 39, (1963).
- [3] P. Delhaes, M. Drillon, Plenum, *New York*, (1987).
- [4] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, et al, *Nature*, 365, 141, (1993).
- [5] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1804, (1993).
- [6] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3830, (1996).
- [7] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, et al, *Nature*, 383, 145, (1996).
- [8] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5873, (1991).
- [9] D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, et al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 20, 1479, (2002).
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioi, et al, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 1760, (2001).
- [11] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3090, (2005).
- [12] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12837, (2002).
- [13] N. Ishikawa, M. Sugita, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694-8695, (2003).
- [14] J. D. Rhinehart, J. R. Long. *Chem. Sci*, 2, 2078, (2011).
- [15] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3092, (2011).
- [16] S.-D. Jiang, S.-S. Liu, L.-N. Zhou, et al, *Inorg. Chem*, 51, 3079, (2012).
- [17] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, et al, *Nat Chem*, 3, 538-542, (2011).
- [18] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 14236-14239, (2011).
- [19] R. A. Layfield, *Organometallics*, 33, 1084-1099, (2014).
- [20] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, et al, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 1457-1465.
- [21] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, et al, *Science*, 362, 1400-1403, (2018).
- [22] J. J. Lu, M. Guo, J. K. Tang, *Chem Asian J*, 12, 2772-2779, (2017).
- [23] C. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, et al, *Nature*, 548, 439-442, (2017).
- [24] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, et al, *Angew Chem Int Ed*, 56, 11445-11449, (2017).
- [25] L. Thomas-Hargreaves, D. Hunger, M. Kern, et al, *Chem Commun*, (2020).
- [26] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2, 2078, (2011).
- [27] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3092, (2011).
- [28] L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 7, 179, (2008).
- [29] P. Santini, S. Carretta, F. Troiani, et al, *Physical Review Letters*, 107, 230502, (2011).
- [30] A. Furrer, O. Waldmann, *Reviews of Modern Physics*, 85, 367-420, (2013).
- [31] G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Chemical Society Reviews*, 42, 1796-1806, (2013).
- [32] G. A. Timco, T. B. Faust, F. Tuna et al, *Chemical Society Reviews*, 40, 3067-3075, (2011).
- [33] L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 7, 179, (2008).
- [34] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, et al, *Nature*, 488, 357, (2012).
- [35] O. Khalfaoui, A. Beghidja, J. Long, et al, *Dalton Transactions*, 46, 3943-3952, (2017).
- [36] O. Khalfaoui, A. Beghidja, J. Long, C. Beghidja, et al, *Inorganics*, 6, 35, (2018).

Chapitre I : Généralités

I. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques

I.1. Origine du magnétisme

L'histoire du magnétisme remonte à plus de 3000 ans et ce avec la découverte en Grèce de roches naturelles minérales « *Magnétite* » (oxyde de fer, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) présentant des propriétés tout à fait particulières, capables de s'attirer ou de se repousser mutuellement. Cependant, les chinois furent les premiers à s'intéresser à ce phénomène ce qui les a amenés à inventer la boussole qui est capable de s'orienter spontanément pour pointer vers une direction déterminée,^[1] et c'est de là que les scientifiques ont commencé à comprendre le magnétisme et à développer des technologies basées sur cette compréhension.

Ainsi, l'histoire du magnétisme est retracée dans plusieurs ouvrages^[2,3] et le terme en lui-même recouvre non seulement une large gamme de composés chimiques mais également une grande variété de phénomènes physiques. En effet, il y a lieu de faire remarquer et noter que c'est la fructueuse collaboration entre les théoriciens, les physiciens expérimentateurs et les chimistes motivés par le développement de nouveaux matériaux qui jusqu'à aujourd'hui fait encore l'objet d'une intense activité de recherche.

Ces matériaux sont constitués de molécules possédant au sein de leur structure un ou plusieurs électrons célibataires. Aussi, la compréhension du comportement magnétique repose sur l'étude du moment magnétique résultant du mouvement circulaire des électrons autour du noyau atomique, ce moment magnétique est déterminé par le moment cinétique.^[4,5] Plus explicitement, chaque électron individuel dans un atome est caractérisé par un moment cinétique L associé à son mouvement orbital et un moment cinétique intrinsèque ou de spin S . Par conséquent, il y a deux sources de moment magnétique atomique. Le premier est le courant associé au mouvement orbital des électrons et le deuxième le spin de l'électron (voir la figure (1)).

Les matériaux magnétiques font partie intégrante de notre vie au quotidien, ils sont en effet à la base de nombreuses applications aussi bien dans le domaine de l'énergie soit la production et la distribution d'électricité, dans le domaine du stockage et du traitement de l'information avec les disques durs ou autres supports de stockage, ou encore dans le domaine médical avec l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

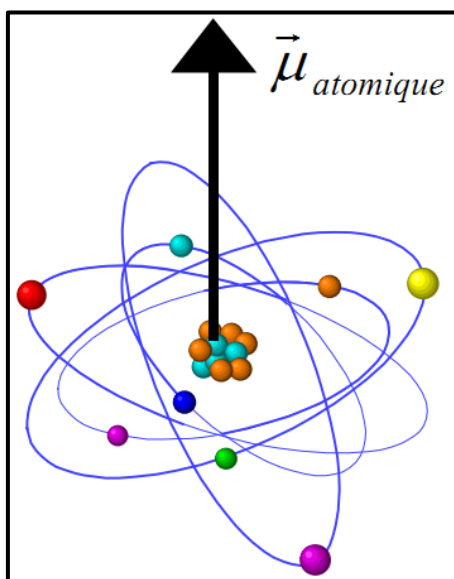


Figure 1 : Trajectoire d'un électron autour du noyau. ^[6]

Avant de rentrer plus en profondeur dans le domaine du magnétisme moléculaire, il convient de définir plusieurs notions fondamentales du magnétisme et d'expliquer leurs utilités dans l'interprétation des propriétés magnétiques.

I.2. Approche classique du magnétisme

I.2.1. La susceptibilité magnétique

Les matériaux sont principalement caractérisés par leur susceptibilité magnétique, ^[7] c'est-à-dire leur capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe.

$$\chi_u = \frac{\Delta \vec{M}}{\Delta \vec{H}} \quad \text{Équation (1)}$$

Avec χ_u , la susceptibilité magnétique (décrite par un tenseur symétrique d'ordre 2), \vec{M} l'aimantation (décrite par un vecteur) et \vec{H} , un champ magnétique externe. Si le champ est assez faible, alors χ devient indépendant de H et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi_u = \frac{M}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N_A \quad \text{Équation (2)}$$

Où \bar{m} est le moment magnétique moyen par molécule et N_A le nombre d'Avogadro. Nous utiliserons la susceptibilité molaire définie par :

$$\chi_M = \frac{M_m}{m} \chi_u \quad \text{Équation (3)}$$

Avec m et M_m étant, respectivement, la masse et la masse molaire de l'échantillon. Le système d'unités utilisé dans le domaine du magnétisme moléculaire est le système cgs-uem, dans lequel le champ magnétique \vec{H} est exprimé en Oersted (Oe) et le champ d'induction magnétique \vec{B} en Gauss (G). Dans le vide, ces deux grandeurs sont liées par l'équation :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad \text{Équation (4)}$$

Dans le système cgs-uem, la perméabilité μ_0 vaut 1 et H s'exprime en Oersted, en Tesla ou en Gauss. La susceptibilité molaire χ_M s'exprimera alors en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'aimantation en nombre de magnéton de Bohr par mole ($\mu_B N_A$).

La susceptibilité magnétique χ_M résulte de la somme de deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

I.2.1.1 Susceptibilité diamagnétique

Les complexes dont tous les électrons sont appariés (couches électroniques complètes) ne possèdent ni de moment de spin total ($S = 0$), ni de moment orbital total ($L = 0$). L'action d'un champ magnétique sur ces composés déforme le cortège électronique. Il en résulte un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Le champ magnétique repousse ainsi ces composés et ils sont alors qualifiés de « diamagnétiques ». Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation M s'opposant au champ magnétique H dans lequel ils sont plongés. La susceptibilité diamagnétique χ_{dia} , qui est négative et faible (de l'ordre de $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ne varie pas pour un système donné. C'est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitalaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière.^[8] De ce fait, tout composé présente une composante diamagnétique. Il est possible d'estimer des valeurs suffisamment précises de χ_{dia} pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés.^[9]

I.2.1.2 Susceptibilité paramagnétique

Le paramagnétisme est observé pour les substances qui possèdent des électrons non appariés et par suite un moment magnétique S couplé à un moment magnétique orbital. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques. Dans le cas de centres métalliques n'interagissant pas entre eux, le composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

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

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

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

(g , le facteur gyromagnétique ($g \sim 2,0023$ pour un électron libre), μ_B est le magnéton de Bohr, k est la constante de Boltzmann et S est le spin). Chaque centre magnétique en interaction ressent l'influence de l'aimantation moyenne des autres centres. La dépendance avec T de χ est légèrement différente et suit la loi de Curie- Weiss :

$$\chi^p = \frac{C}{T+\theta} \quad \text{Équation (7)}$$

Où θ est la température de Weiss, paramètre intrinsèque de chaque composé.

I.2.2 Les différents comportements magnétiques de la matière

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 donnant lieu à trois différents types d'interactions : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

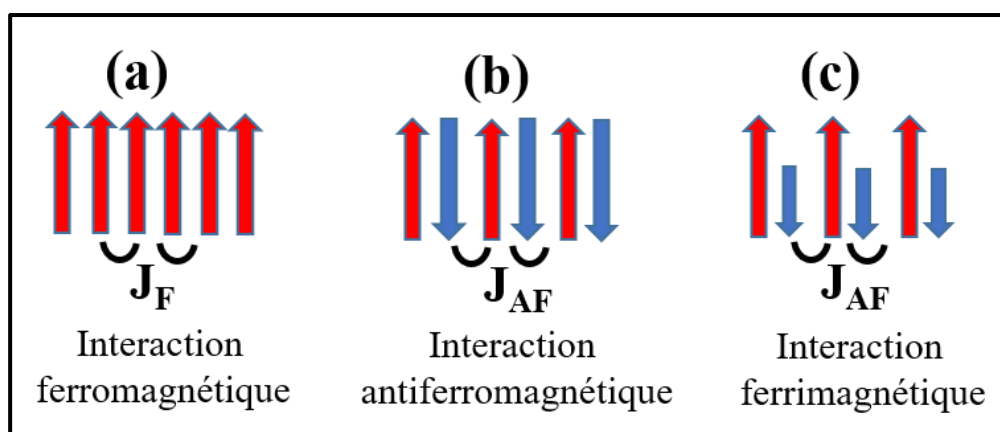


Figure 2 : Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b) et ferrimagnétique (c)

I.2.2.1. Le ferromagnétisme

Le ferromagnétique est un matériau dans lequel des moments magnétiques atomiques voisins peuvent spontanément s'aligner l'un par rapport à l'autre, en-dessous d'une température dite température de transition ou de Curie, notée T_C (Figure 3). Cette température peut se calculer grâce à la formule suivante :

$$T_C = \frac{2|zJ|S(S+1)}{3k_B} \quad \text{Équation (8)}$$

Où J est la valeur de l'interaction entre moments magnétiques de spin. J prend une valeur positive lorsque la nature du couplage est ferromagnétique, et se calcule à partir de l'Hamiltonien suivant :

$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Équation (9)}$$

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.

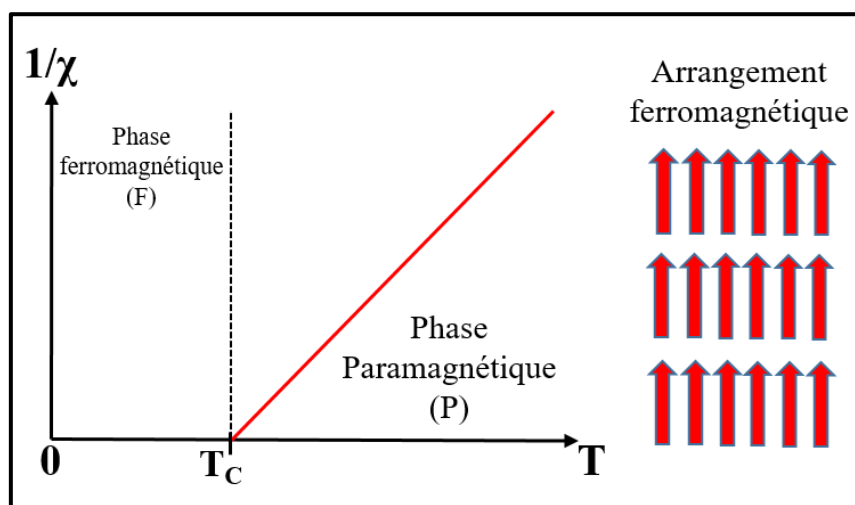


Figure 3 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique

I.2.2.2. L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme, comme le ferromagnétisme, est aussi une conséquence d'interactions coopératives au sein du matériau menant à un ordre. Les interactions magnétiques tendent à aligner les moments antiparallèles les uns par rapport aux autres en dessous d'une certaine température dite température de Néel, noté T_N ; lorsque toutes les espèces impliquées dans ces interactions portent le même moment magnétique. Aucune aimantation spontanée n'est alors observée.

T_N se calcule comme T_C à l'aide de l'équation (8), où la valeur de J est négative. Au-dessus de T_N , le composé suit une loi de Curie-Weiss, où θ est également négatif (figure 4). 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.

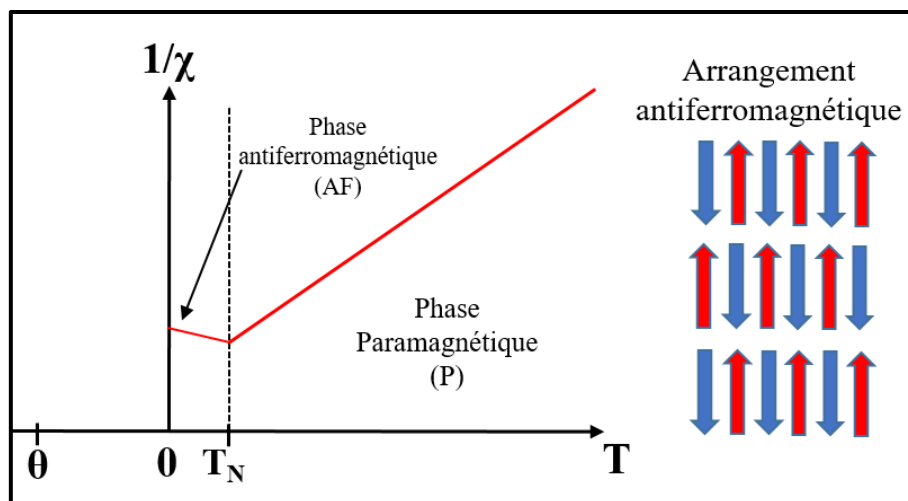


Figure 4 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique

I.2.2.3. Le ferrimagnétisme

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique T_C . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss avec θ négatif (Figure 5).

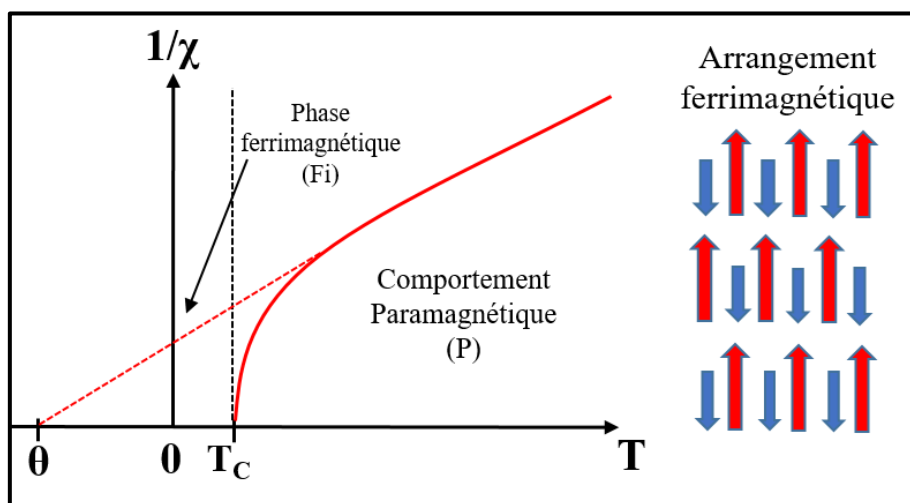


Figure 5 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique

I.3. Concepts théoriques et pratiques de l'aimantation

Dans le cas d'un comportement ferro ou ferrimagnétiques, une aimantation spontanée apparaît en dessous d'une température de transition en présence d'un champ H . D'un point de vue classique, cette aimantation M dépend de la variation de l'énergie par rapport au champ magnétique :

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad \text{Équation (10)}$$

Mais d'un point de vue mécanique, cette équation doit être un peu adaptée. Soit une molécule ayant i niveaux d'énergie E_i partiellement peuplés, à laquelle on applique un champ magnétique H . On définit un moment magnétique microscopique μ_i pour chaque niveau énergétique :

$$\mu_i = -\frac{\partial E_i}{\partial H} \quad \text{Équation (11)}$$

On obtient alors l'aimantation macroscopique M en additionnant les moments magnétiques microscopiques pondérés par la loi de Boltzmann :

$$M = N_A \frac{\sum_{i=1}^n -\frac{\partial E_i}{\partial H} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad \text{Équation (12)}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, ($k_B = 0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dans cette équation).

Équation 12 est l'équation fondamentale du magnétisme. En dérivant M par rapport à H , on obtient l'équation de la susceptibilité magnétique. Mais cette procédure est difficile à appliquer, car il faut connaître l'énergie E_i de chaque niveau électronique.

En proposant deux approximations, Van Vleck a donné une simplification d'équation 12 permettant de la manipuler avec plus d'aisance.^[10] Le développement de ces simplifications permet d'aboutir à la formule de Van Vleck. Dans le cas où ces approximations ne sont pas valables, il est nécessaire de passer par une fonction Brillouin $B_S(y)$:

$$M = Ng\mu_B S \cdot B_S(y) \quad \text{Équation (13)}$$

Ou
$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{y}{2S}\right)$$

Avec
$$y = \frac{gS\mu_B H}{k_B T}$$

Si $H \ll k_B T$, l'équation de Curie est retrouvée (équation 5). A l'inverse, pour $H \gg k_B T$, la fonction de Brillouin tend vers 1 et le système atteint un maximum appelé aimantation à saturation, noté M_S , correspondant à l'alignement de tous les spins dans le sens du champ magnétique appliqué :

$$M_S = Ng\mu_B S \quad \text{Équation (14)}$$

Généralement, M_S est exprimée en magnéton de Bohr par mole, noté (N_β). Lorsque cette valeur est atteinte, il est possible de déduire le spin S de l'état fondamental du composé étudié. C'est pourquoi il est important de faire les mesures à basse température, afin de s'affranchir de l'agitation thermique, qui tend à réorienter les moments de spin de manière aléatoire, et de peupler majoritairement l'état fondamental.

I.4. Approche quantique du magnétisme

Les phénomènes magnétiques ne peuvent pas être décrits avec seulement une approche classique. Il est parfois nécessaire de recourir à une approche quantique du magnétisme pour expliquer certaines propriétés. En étudiant un modèle simplifié (Figure 6), dans lequel il existe seulement deux entités A et B, auxquelles sont respectivement associés deux spins électroniques \hat{S}_A et \hat{S}_B et deux spins nucléaires \hat{I}_A et \hat{I}_B , il est possible de décrire plusieurs types d'interactions au sein de ce système, à l'aide de plusieurs Hamiltonien \hat{H} .

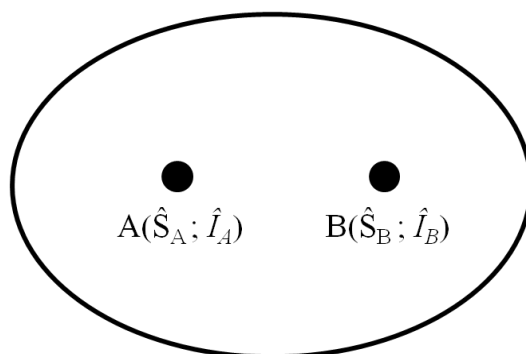


Figure 6 : *Modèle simplifié présentant les interactions décrites par une approche quantique du magnétisme.*

I.4.1. 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 d'un électron de spin est donné par :

$$\hat{\mu}_S = -\hat{g}_e \cdot \beta \cdot \hat{S} \quad \text{Équation (15)}$$

Le champ H engendre une perturbation, dite perturbation Zeeman électronique.

L'Hamiltonien Zeeman associé prend la forme :

$$\hat{H}_{Zee} = -\hat{\mu}_S \cdot \vec{H} = \hat{g}_e \cdot \beta \cdot \hat{S} \cdot \vec{H} \quad \text{Équation (16)}$$

De la même manière, le champ H interagit avec un moment de spin nucléaire. Dans ce cas-là, l'Hamiltonien Zeeman nucléaire s'écrit :

$$\hat{H}_{Zeen} = -\hat{\mu}_n \cdot \vec{H} = \hat{g}_n \cdot \beta \cdot \hat{I} \cdot \vec{H} \quad \text{Équation (17)}$$

I.4.2. Les interactions Zeeman et d'échange (Heisenberg)

L'intérêt porté au magnétisme a nécessité de comprendre précisément comment et par quels mécanismes les différents sites magnétiques peuvent interagir. Ce type d'étude se situe à la frontière entre la chimie, la chimie quantique 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 :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{Ech} \quad \text{Équation (18)}$$

L'Hamiltonien Zeeman se développe selon :

$$\hat{H}_{Zee} = \beta g \hat{S} \vec{H} \quad \text{Équation (19)}$$

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

$$\hat{S} = \sum_I \hat{S}_i \quad \text{Équation (20)}$$

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

Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg selon l'Hamiltonien d'échange :

$$\hat{H}_{Ech} = -2J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad \text{Équation (21)}$$

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'interaction existant entre deux spins. D'après l'écriture de cet Hamiltonien, les interactions seront ferromagnétiques si $J > 0$ et antiferromagnétique lorsque $J < 0$.

Cet 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 cet 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 constantes de couplage. Il est également très important de préciser l'Hamiltonien utilisé.

I.4.3. 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. ^[11] L'Hamiltonien dipolaire classique décrivant cette interaction s'écrit :

$$\hat{H}_{dip} = g^2 \cdot \beta^2 \cdot \left(\frac{\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_{Ar}) \cdot (\hat{S}_{Br})}{r^5} \right) \quad \text{Équation (22)}$$

Où r est la distance électron-électron. Cette interaction dépend donc de la distance existante entre les spins électroniques localisés et leur orientation relative. ^[12,13]

I.4.4. 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 :

$$\hat{H}_{e-n} = \hat{I} \cdot \hat{A} \cdot \hat{S} \quad \text{Équation (23)}$$

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.

I.4.5. Intervention du moment orbital, couplage spin-orbite

Le système modèle considéré présente une vision très simplifiée des phénomènes rencontrés expérimentalement. En effet, 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 :

$$\hat{\mu}_j = -\hat{g}_j \cdot \beta \cdot \hat{j} \quad \text{Équation (24)}$$

Avec

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

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.

I.4.6. L'anisotropie ou Zero Field Splitting (ZFS)

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 leur projection M_S . On parle de levée de dégénérescence en champ nul ou « Zero Field Splitting » (ZFS) pour la dénomination anglaise communément utilisée. Cette dernière interaction est fondamentale dans les propriétés des molécules-aimants. Le mécanisme mis en jeu dans le fonctionnement de ces propriétés sera décrit dans la partie suivante.

II. Les molécules-aimants (SMMs)

Au cours des trois dernières décennies, des efforts considérables ont été consacrés à la recherche des systèmes nanométriques afin de réduire la taille des unités magnétiques utilisées pour le stockage d'information, et donc la taille des dispositifs. Différentes approches ont été utilisées à cette fin, le début des années 90 a été marqué par la découverte d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques, ce sont les molécules aimants connu sous l'acronyme SMM (*Single-Molecule Magnet*) qui laissaient espérer stocker une information sur une molécule unique. Le premier aimant de formule $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ a été structuralement caractérisé ^[14] (figure 7), puis des mesures magnétiques effectuées ont montré que cette molécule conservait son aimantation même en absence d'un champ magnétique externe ^[15] en dessous d'une température dite de blocage, générant ainsi des cycles d'hystérésis M vs H . Depuis, un large éventail de molécules présentant une rétention de l'aimantation à température similaire a été synthétisé et caractérisé, suscitant un énorme intérêt pour le développement de mémoires à base de molécules ^[16] et ambitieusement jouer un rôle important dans le développement des dispositifs spintroniques ^[17,18] et des ordinateurs quantiques. ^[19]

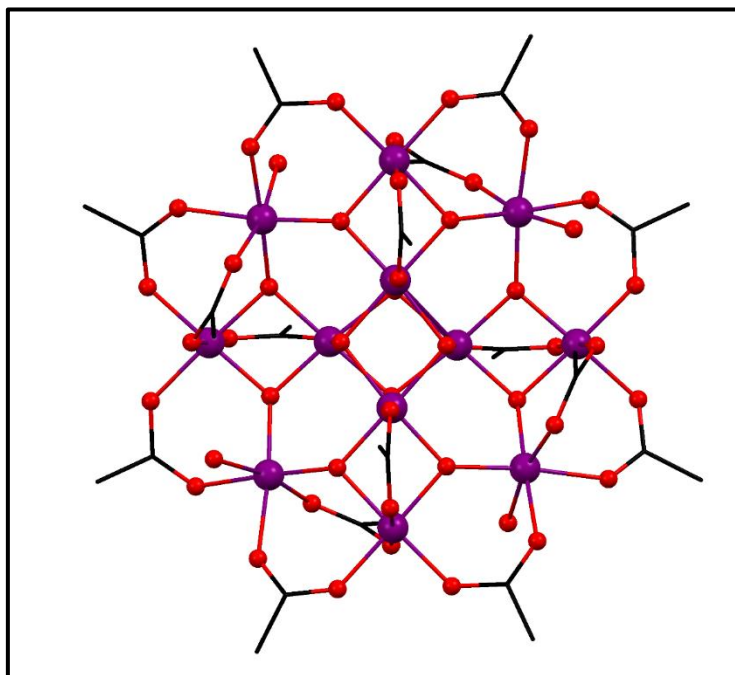


Figure 7 : Représentation du complexe $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$.
Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis pour plus de clarté.

II.1. Grandeurs caractéristiques des aimants moléculaires

II.1.1. Barrière énergétique (U_{eff})

Il existe plusieurs façons de déterminer si un composé est une molécule-aimant. ^[20] La première, qui est aussi la plus répandue, consiste à déterminer la valeur de la barrière d'énergie U_{eff} , plus cette valeur est haute, meilleure est la molécule-aimant. Cette valeur peut être déterminée par un temps de relaxation (τ) à partir de la composante hors phase χ'' mesurée par l'expérience de la susceptibilité du courant alternatif (ac), suivant la loi exponentielle d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta_E/k_B T) \text{ ou : } \tau_0 \exp(U_{eff}/k_B T) \quad \text{Équation (25)}$$

Ou τ_0 est un facteur pré-exponentiel, Δ_E est la hauteur de la barrière et k_B est la constante de Boltzmann. U_{eff} est donnée en cm^{-1} . Cette équation n'a toutefois de sens physique que lorsque la relaxation de l'aimantation suit un régime thermique de type Orbach.

Dans la grande majorité des cas, les temps de relaxation (τ) peuvent être déterminés à partir des mesures magnétiques en courant alternatif (ac) à l'aide d'un magnétomètre MPMS-XL SQUID (Superconducting Quantum Interference Design).

Dans le cas des SMMs, la barrière peut être bien décrite par un schéma à double puits ^[21] (Figure 8), dans lequel une division axiale négative (D) stabilise les plus grands états de spin $m_s = -10$ (spin-up) et $m_s = +10$ (spin-down) se trouvant au plus bas en énergie, il faut donc

surmonter la barrière d'énergie pour réorienter le spin via l'état perpendiculaire $m_s = 0$ lorsqu'il est magnétisé. [22]

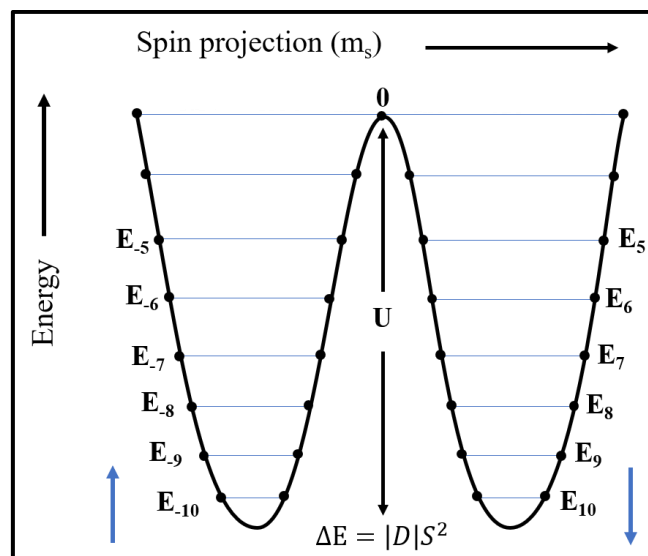


Figure 8 : Tracé de l'énergie potentielle en fonction de la direction d'aimantation pour un SMM avec une barrière d'énergie ΔE entre les états $m_s = \pm 10$ et une division axiale en champ nul (D) [23]

Il est évident que l'amélioration de l'état fondamental du spin et de l'anisotropie est nécessaire pour améliorer la barrière d'énergie. Par conséquent, l'étude initiale est axée sur la synthèse de complexes de métaux de transition polynucléaires avec des interactions ferromagnétiques ou ferrimagnétiques afin d'obtenir le plus grand spin possible de l'état fondamental (S), ce qui est plus prévisible que le paramètre d'anisotropie magnétique (D). Cependant, un grand nombre d'exemples indiquent que ces groupes polynucléaires peuvent avoir des valeurs de spin extrêmement élevées, mais les valeurs de D qui les accompagnent ont tendance à diminuer rapidement, ce qui se traduira par une faible U_{eff} . [24]

Une remarquable avancée dans le domaine des SMMs est apparue avec la synthèse d'une série de complexes mononucléaires à base de lanthanides. L'année 2003 a connu la découverte du premier complexe à base du Terbium. [25] De manière remarquable, ce dernier présente clairement un comportement semblable aux SMMs avec une relaxation lente de l'aimantation au-dessous de 50 K et une barrière U_{eff} de 230 cm^{-1} , ce qui dépasse de loin celle de l'aimant Mn_{12} ($U_{\text{eff}} = 40 \text{ cm}^{-1}$). Dans ce cas, une forte anisotropie magnétique conduit à une barrière aussi élevée. Depuis, l'intérêt pour de nouveaux types de SMMs mononucléaires à base de lanthanide s'est poursuivi [26] et certains d'entre eux ont montré une barrière d'énergie et une température de blocage très élevées, telles que la β -dicétone [27-30], les composés organométalliques [31-34] et certains systèmes à base de lanthanides à faible symétrie [35, 36].

II.2. Température de blocage (T_B) et hystérésis

La température de blocage magnétique (T_B) est un paramètre important pour évaluer les performances des SMMs, ici, trois types de définitions peuvent être données en se référant aux articles sur les aimants à base de molécules [37]: (a) la température à laquelle un pic est observé dans la susceptibilité hors phase (χ'') à une fréquence donnée, (b) la température la plus élevée à laquelle un cycle d'hystérésis est observé dans un graphique du champ (H) en fonction de l'aimantation (M) et (c) la température à laquelle un maximum est observé dans l'aimantation refroidie à champ nul.

De nos jours des améliorations tangibles ont été enregistrées sur les complexes de lanthanides, récemment publié le complexe $[Dy(Cp^{iPr5})(Cp^*)]^+$ a présenté un cycle d'hystérésis ouvert à 80 K, ce qui constitue la température de blocage la plus élevée pour un complexe mononucléaire. [38] Il semble évident que les ions lanthanides sont plus prometteurs pour la conception de nouveaux SMMs dotés d'une température de blocage supérieure à celle des autres ions de métaux de transition. De plus, pour donner une description plus quantitative de la température de blocage (T_B), les chercheurs ont proposé que la T_B corresponde à la température pour laquelle $\tau = 100$ s. [16] Cependant, très peu de SMMs ont pu atteindre des temps de relaxation dans ce domaine en raison du QTM (Quantum Tunneling Magnetization (Effet tunnel)) rapide dans la région à basse température. [39] La température de blocage dépend fortement du temps de l'expérience utilisée pour la calculer et en particulier, de la vitesse de balayage du champ magnétique pour la mesure du cycle d'hystérésis, ce phénomène physique est présent dans tous les matériaux magnétiques où un retard d'aimantation se produit lorsque le champ appliqué est annulé.

Ces matériaux sont caractérisés par leur courbe d'aimantation, c'est à dire l'évolution de leur aimantation M en fonction du champ extérieur appliqué H . On considère des particules ferromagnétiques non aimantées au départ (**position a**), au fur et à mesure que l'intensité du champ magnétique extérieur H augmente, l'aimantation M des particules augmente également puis finit par atteindre la saturation (**position b**), la courbe entre les points a et b s'appelle "courbe de première aimantation", ensuite, si l'on diminue l'intensité du champ magnétique extérieur, l'aimantation du matériau diminue elle aussi, mais ne suit pas la courbe b-a : il n'y a pas réversibilité. Lorsque l'intensité du champ appliqué est nulle (**position c**) les particules conservent tout de même une certaine aimantation : leur aimantation rémanente M_r , c'est le paramètre qui caractérise l'aptitude du matériau à stocker une information magnétique, si cette aimantation rémanente était nulle, cela signifierait que le matériau se comporte de la même

manière que l'on ait appliqué un champ ou non, c'est à dire que ce matériau n'a aucune capacité de mémoire et ne peut donc servir pour l'enregistrement magnétique. Un matériau ferromagnétique a donc forcément une aimantation rémanente non nulle. C'est grâce à cette position rémanente que les informations restent codées sur la bande magnétique pendant plusieurs années.

Si on applique maintenant un champ magnétique de sens opposé et d'intensité de plus en plus grande, on arrive (au point d) à ce que les particules soient complètement désaimantées. Si on continue à augmenter l'intensité du champ, le matériau va finir par être totalement aimanté (position e). On a un état semblable à l'état en b mais c'est un champ de sens contraire qui les a orientés : les particules sont donc orientées dans un sens contraire. Si on diminue l'intensité du champ, le matériau se désaimante peu à peu mais on ne revient pas sur nos pas : à nouveau non-réversibilité.

L'objectif est d'obtenir un cycle d'hystérésis ouvert ou une coercivité à haute température, ce qui indique que la propriété de type aimant sera présente à des températures plus élevées. Cependant, les cycles d'hystérésis des SMMs ne sont présents qu'à très basse température en raison du super-paramagnétisme.

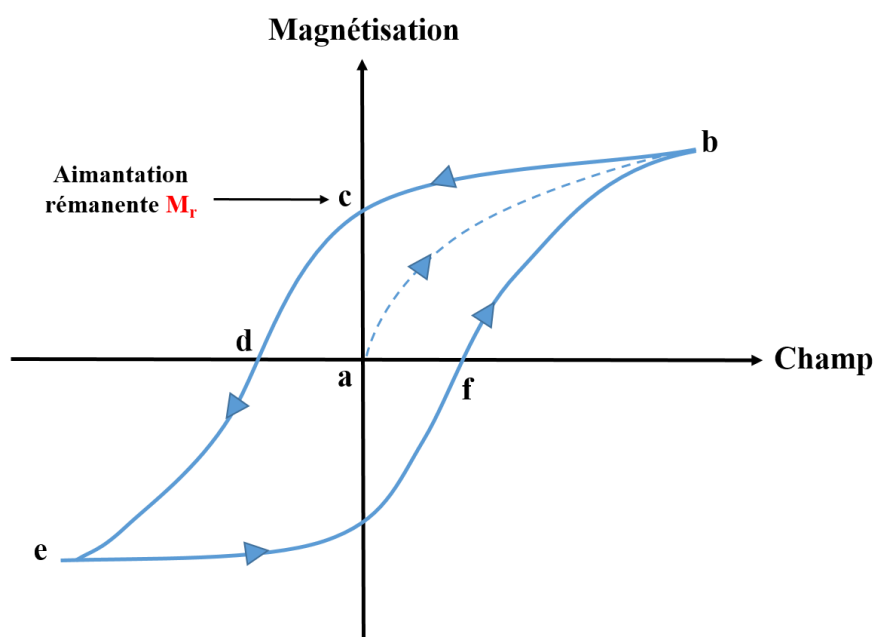


Figure 9 : Tracé de la magnétisation en fonction du champ continu appliqué montrant un exemple de cycle d'hystérésis.

II.3. Anisotropie magnétique

L'anisotropie est une propriété fondamentale des matériaux magnétiques. ^[40,41] C'est la dépendance de l'énergie interne ou la densité d'énergie libre par rapport à l'orientation spontanée de l'aimantation, qui crée une direction *facile* ou *difficile* de l'aimantation. L'aimantation totale d'un système préfère s'aligner le long d'un axe préférentiel coûtant le moins d'énergie (Figure 10). Cette énergie dépend aussi de la structure cristallographique du matériau. L'anisotropie magnétique résulte typiquement de deux types d'interaction déjà détaillées précédemment :

- Le couplage spin-orbite et le champ cristallin qui couple l'aimantation au réseau cristallin, qui est à l'origine de l'anisotropie intrinsèque (magnéto-cristalline) et magnéto-élastique.
- L'interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est nettement plus grande, qui est à l'origine de l'anisotropie dipolaire (de forme, de surface ou d'interface).

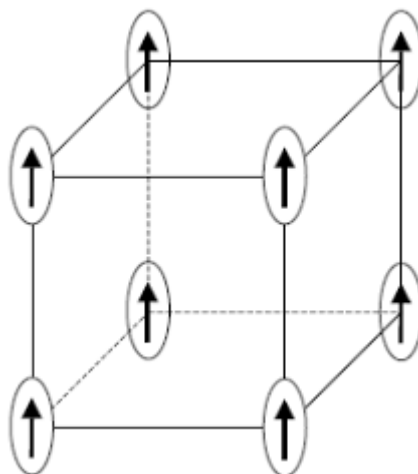


Figure 10 : Direction facile de l'aimantation des moments magnétiques atomiques selon les directions de la maille cubique.

Dans le cas des SMMs, l'anisotropie résulte directement d'un couplage spin-orbite en plus de l'environnement des ligands de faible symétrie autour des ions métalliques, ^[42] cependant les effets dipolaires dans la plupart des SMMs sont négligeables en raison de leur faible ampleur. L'approche efficace Hamiltonienne de spin (SH) est une manière quantitative de traiter ce comportement d'anisotropie. Un système ayant un niveau de spin $2S+1$ est utilisé pour interpréter cette approche. Ce multiplet peut être divisé par le champ de ligand Hamiltonien approprié et par un champ magnétique externe (Hamiltonien de Zeeman), et le SH total peut être exprimé par :

$$\hat{H} = \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} + \beta \hat{S} \cdot g \cdot \vec{B} \quad \text{Équation (26)}$$

Où D est un tenseur de rang 2 symétrique, \hat{S} un opérateur de spin, qui est connecté au champ magnétique par le tenseur g. Dans un système de coordonnées (x,y,z) convenablement choisi, cette équation prend également la forme suivante :

$$\hat{H} = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 \quad \text{Équation (27)}$$

Les propriétés physiques ne seront pas modifiées si une constante est soustraite d'un Hamiltonien. Par conséquent, l'Équation 27 peut être écrite comme :

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad \text{Équation (28)}$$

Où D et E sont respectivement les paramètres uniaxial et rhombique de Zero-Field Splitting. ^[43] Ces paramètres s'expriment en fonction des composantes de D par les relations :

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2} D_{xx} - \frac{1}{2} D_{yy} \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) \quad \text{Équation (29)}$$

Dans une symétrie axiale, $D_{xx} = D_{yy}$, et donc $E = 0$, indiquant l'absence de magnéto-anisotropie transversale dans le système, on peut obtenir par l'Équation 28 : $\hat{H} = D \hat{S}_z^2$. Puisque \hat{S} est la fonction propre de $\hat{H} = D \hat{S}_z^2$, l'énergie de chaque état peut être obtenue à partir de :

$$E = D S_z^2 \quad \text{Équation (30)}$$

La caractéristique d'un D négatif dans l'Équation 28, est de pouvoir magnétiser facilement le système lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué le long de l'axe principal, à savoir l'axe z. ^[42] Les niveaux d'énergies peuvent être tracés en fonction de l'équation 31, comme déjà indiqué sur la figure 8.

II.4. Dynamique de relaxation

Le phénomène de relaxation se produit lorsque l'état d'équilibre d'un système est influencé par un champ externe et que le temps nécessaire pour atteindre un nouvel équilibre est si long après l'élimination du champ appliqué. Les études relatives au procédé sont importantes dans de nombreux domaines, tels que les procédés de RMN, les solides désordonnés et les matériaux diélectriques et magnétiques. ^[44] Nous nous intéressons ici à l'étude de la dynamique de relaxation magnétique comme montré sur la figure 11, où en absence de champ magnétique, les puits correspondant aux micro-états de M_s positifs et aux micro-états de M_s négatifs sont peuplés de manière équivalente.

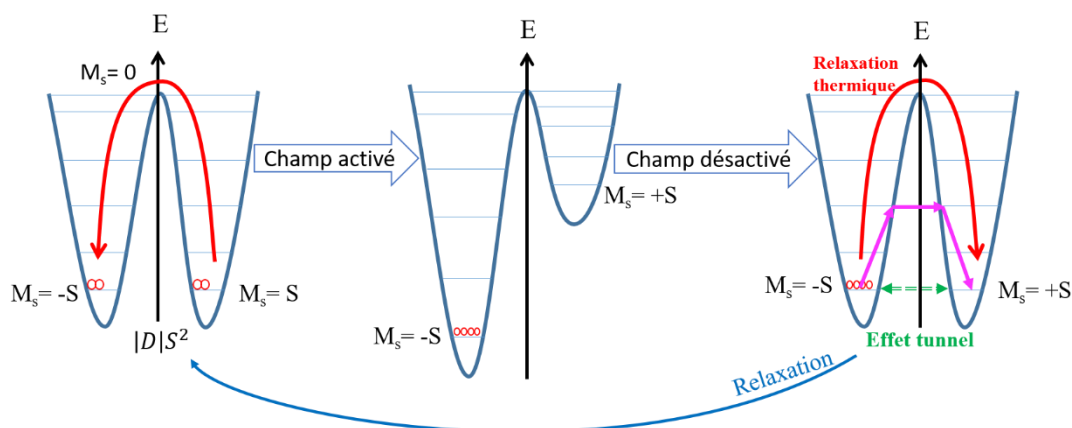


Figure 11 : Diagramme schématisant le ZFS et le régime de relaxation de l'aimantation des SMMs dans un puits double.

Après l'application d'un champ magnétique externe, l'énergie des états sera modifiée par la division de Zeeman, brisant ainsi toutes les dégénération entre les états $\pm M_s$ et provoquant un enrichissement de la population de l'état de basse énergie $M_s = -S$ qui générera la magnétisation de l'échantillon. Après avoir retiré le champ magnétique la différence de population entre les deux composantes dégénérées de l'état fondamental provoque la rétention de l'aimantation, qui est conservée jusqu'à ce que l'échantillon se détende thermiquement à travers la barrière d'énergie. Ce retour à l'équilibre non magnétique dépend des mécanismes microscopiques impliqués dans la relaxation. ^[16,45] Trois mécanismes sont possibles (Figure 11) :

- ✓ La relaxation thermique (Figure 11, en rouge) : Une particule super-paramagnétique est caractérisée par la barrière d'énergie induite par l'anisotropie. Les états d'énergie sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann. Si la température est suffisamment haute, la probabilité pour que les états qui se trouvent en haut de la barrière soient peuplés est non négligeable et une transition thermique au-dessus de la barrière est possible avec un temps caractéristique (τ) donné par la loi d'Arrhenius (équation 26).
- ✓ L'effet tunnel, « Quantum tunnelling en anglais » (Figure 11, en vert), qui implique que les deux états concernés soient dégénérés et que le recouvrement de leurs fonctions d'onde soit non nul. À 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.
- ✓ L'effet tunnel assisté/activé thermiquement, « Thermally assisted tunnelling en anglais » (Figure 11, en rose), qui est une combinaison des deux mécanismes précédents : l'absorption de phonons d'énergie moindre que la barrière ΔE permet d'amener le système dans un état

intermédiaire à partir duquel il peut passer la barrière par effet tunnel. Dans ce régime, la hauteur des marches dépend fortement de la température. Le spin est excité par les phonons sur un état activé d'où il passe par effet tunnel à travers la barrière vers un autre état activé et se désexcite ensuite vers l'état fondamental, en émettant un phonon. [46-48]

II.4.1. Détermination du temps de relaxation par mesure de la susceptibilité (AC)

La méthode la plus importante pour identifier le comportement du SMM est la mesure du temps de relaxation magnétique en champ alternatif (AC) à l'aide d'un magnétomètre Quantum Design MPMS-XL (SQUID), dans lequel un petit champ magnétique (<10 Oe) est appliqué à un échantillon et la susceptibilité magnétique reflétant des informations sur la dynamique de l'aimantation est mesurée soit à champ nul, soit sous un champ continu (dc). [16] En général, la susceptibilité alternative contient les composantes en phase (χ') et hors phase (χ''), mesurées en fonction de la température (T) et en fonction de la fréquence alternative (ν).

Comme indiqué sur la figure 12. Ils existent deux façons de mesurer la dynamique des molécule-aimants : 1) en fixant la température et en variant la fréquence (**Figure 12a**, 2) en fixant la fréquence et en variant la température (**Figure 12b**).

Cependant, les deux modes peuvent donner les temps de relaxation (τ) suivants $\tau = 1/(2\pi\nu)$ à une température donnée (T). De plus, le temps de relaxation (τ) peut également être déduit par des mesures directes de la relaxation de magnétisation (expériences de décroissance de la magnétisation), ce qui permet de mesurer un temps de relaxation plus long que celui des mesures magnétiques en champ alternatif. [33, 49]

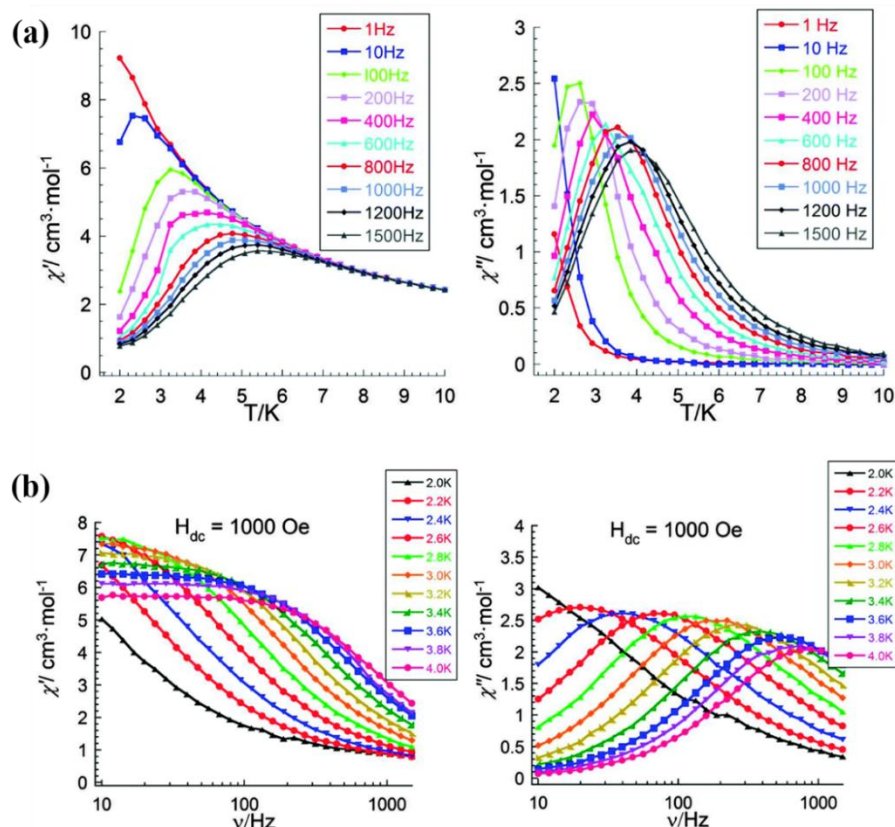


Figure 12 : Les composantes en phase (χ') et hors phase (χ'') de la susceptibilité magnétique pour le composé $[Fe_2Dy_2]$ à 1000 Oe ; a) dépendance en température à différentes fréquences, b) dépendance en fréquence à différentes températures. ^[50]

Le champ magnétique alternatif peut être identifié comme suit :

$$H(t) = H_0 + h \cos(\omega t), \quad \omega = 2\pi\nu \quad \text{Équation (31)}$$

Où H_0 est une constante nulle ou non nulle indiquant le champ magnétique en champ continu (dc) parallèle au champ oscillant h , h est l'amplitude du champ magnétique alternatif (ac), et ν indique la fréquence d'oscillation du champ (ac). Par conséquent, la susceptibilité alternative mesurée χ_{ac} , à une température donnée, est une valeur complexe contenant les composantes réelle (χ') et imaginaire (χ'') en fonction de la fréquence d'oscillation (ν) du champ magnétique alternatif :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega), \quad \omega = 2\pi\nu \quad \text{Équation (32)}$$

Avec

$$\chi'(\omega) = \chi_0(\omega) \cos(\varphi(\omega)) \quad \text{et} \quad \chi''(\omega) = \chi_0(\omega) \sin(\varphi(\omega))$$

Où $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ sont souvent appelées dispersion magnétique et absorption magnétique. ^[16,51] En général, la diminution de la composante en phase $\chi'(\omega)$ de la sensibilité alternative sera suivie de l'apparition de pics dans la composante hors phase $\chi''(\omega)$, ce qui indique clairement un comportement de relaxation magnétique lent.

- **Modèle de Debye**

Un échantillon, pour lequel on aurait un seul temps de relaxation, suit le modèle de Debye avec :

$$\chi' = \chi'_{\infty} + \frac{\chi'_0 - \chi'_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\chi'' = \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Où χ'_0 et χ'_{∞} sont les valeurs de la susceptibilité respectivement à fréquence nulle et fréquence infinie.

- **Modèle de Debye généralisé**

Quand il y a une distribution de temps de relaxation autour de τ dans le matériau, dans ce cas le composé suit le modèle de Debye généralisé, et l'expression des susceptibilités réelle et imaginaire devient :

$$\chi' = \chi'_{\infty} + \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty}) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$$

α est un paramètre représentatif de cette distribution en temps, si $\alpha = 0$ on retrouve le modèle de Debye et plus α est proche de 1 plus la distribution est grande.

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 13. Le comportement linéaire démontre que le temps de relaxation est thermiquement activé et on peut déduire directement ΔE par la valeur de la pente de la droite.

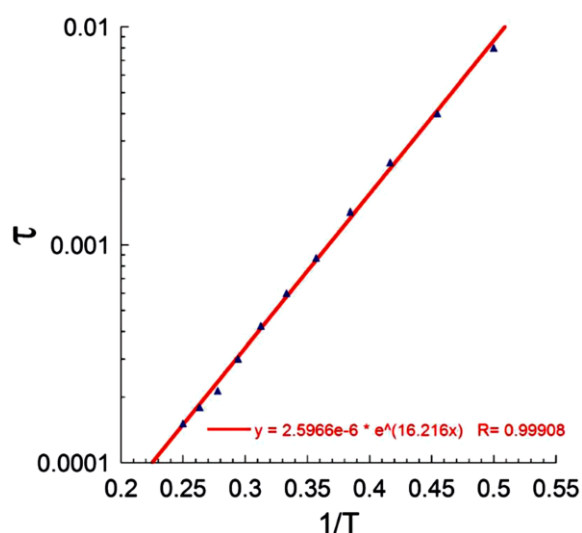


Figure 13 : Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures AC pour $[Fe_2Dy_2]$ à 1000 Oe. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une loi d'Arrhenius. ^[50]

II.4.2. Détermination du temps de relaxation par mesure directe (DC) de l'aimantation :

La deuxième technique consiste à suivre l'évolution de l'aimantation avec le temps. À température fixe, le composé est aimanté sous champ, pendant un temps donné t_M . Puis le champ est renvoyé à 0 et l'aimantation du matériau est alors mesurée au cours du temps. L'expérience est réalisée à différentes températures, mais toujours avec le même temps d'aimantation t_M pour toute la série de mesures. [52]

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. Le temps de relaxation τ est alors 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 sur la Figure 14. Le graphe τ en fonction de $1/T$ (Figure 14b) représente la série de points ($T ; \tau$) extraites des données de la Figure 14a. Ici, la courbe M/M_S peut être ajustée par une loi exponentielle. [33]

$$M(t) = M_0 + M \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) \quad \text{Équation (33)}$$

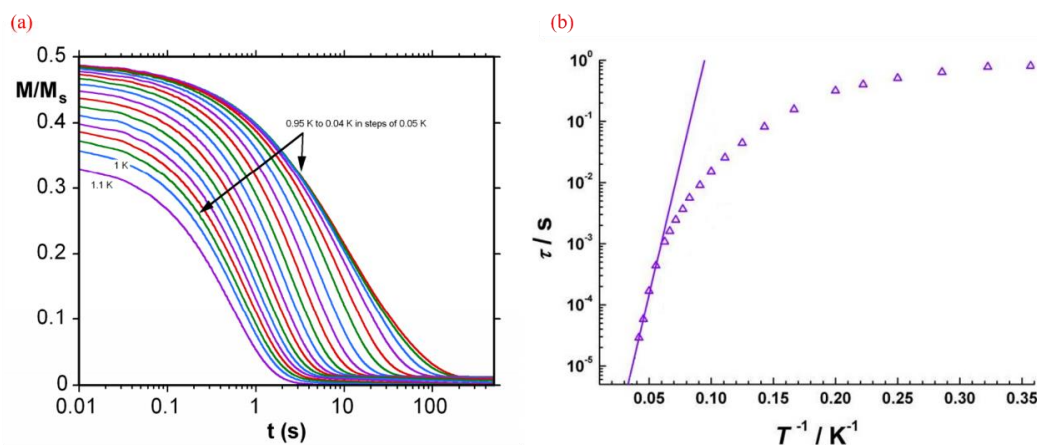


Figure 14 : (a) Tracés de magnétisation en fonction du temps pour un composé de Dy2 aux températures indiquées. (b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminée par des mesures d'aimantation. La ligne en pointillée représente les meilleurs ajustements obtenus avec la loi d'Arrhenius. [49]

En effet, les courbes de la Figure 14 mettent en évidence un régime quantique en dessous de 0.15 K, avec un temps caractéristique de $\tau_{QTM}=35$ s. La représentation du temps de relaxation en fonction de la température révèle que le comportement de type Arrhenius est linéaire à très haute température.

II.4.3. Les différents régimes de relaxation

Les processus d'absorption et/ou d'émission de phonons associés aux mécanismes de relaxation peuvent être de différents types ^[16] (Figure 15), avec :

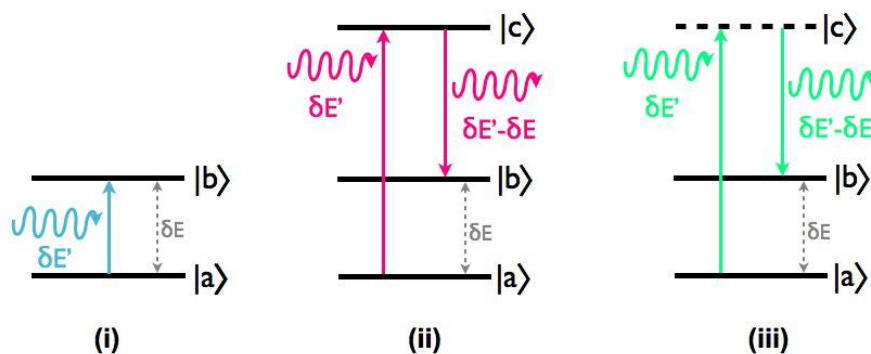


Figure 15 : Représentation schématique des trois processus possibles pour l'absorption et l'émission de phonons : le processus direct (i), le processus Orbach (ii) et le processus Raman (iii). Les flèches ondulées représentent les phonons.

- Processus direct, processus à un seul phonon, dont l'énergie est strictement égale à la différence d'énergie δE entre les deux états concernés par la transition. Ce qui permet au spin de basculer sans franchir la barrière d'énergie dans les SMMs.
- Processus Orbach, processus direct à deux phonons, avec d'abord l'absorption d'un phonon d'énergie $\delta E'$ supérieure à la barrière δE qui amène le système dans un état intermédiaire réel impliquant deux phonons liés entre eux par $h(\nu_2 - \nu_1) = \delta$, puis l'émission d'un second phonon d'énergie $(\delta E' - \delta E)$ qui permet d'amener le système dans un état final.
- Processus Raman, processus à deux phonons avec la particularité de passer par un état intermédiaire virtuel, auquel tous les phonons peuvent participer et les fréquences de phonons sont reliées entre elles par $h(\nu_2 - \nu_1) = \Delta$, entraînant une forte dépendance à la température et la non-dépendance au champ magnétique appliqué.

Contrairement aux deux processus Direct et Raman, la présence du processus Orbach est plus importante dans la caractérisation d'un SMM, car elle permet à un spin de se réorienter en franchissant la barrière d'anisotropie (U_{eff}), une caractéristique clé du SMM.

- Phonon bottleneck : cette forme de relaxation connue sous le nom de « goulot d'étranglement des phonons » (phonon Bottleneck) est un phénomène d'échange thermique qui met en jeu trois systèmes thermodynamiques : les spins, les phonons et le bain. A très basse température, seul un petit nombre de phonons participe à la relaxation et constitue un système thermodynamique dont la capacité calorifique, loin d'être infinie, est

du même ordre de grandeur que celle des spins. Au contact des spins, les phonons s'échauffent et atteignent une température T_p ; un certain temps leur sera donc nécessaire pour retrouver leur température initiale égale à celle du bain qui entoure le cristal. Ce retard provoqué par l'échauffement des phonons, sera désigné par T_{1ph} , temps de relaxation des phonons (figure 16).

e)

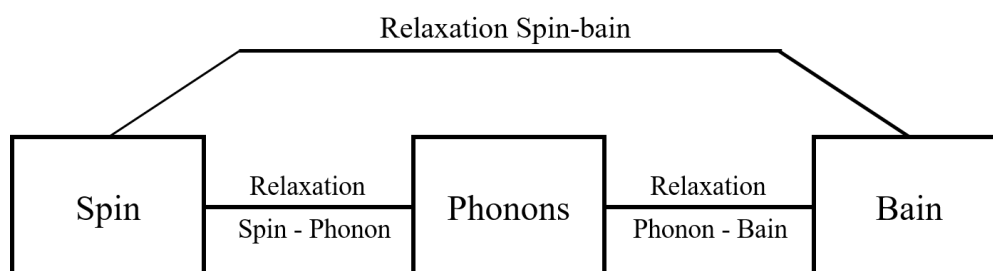


Figure 16 : Schéma décrivant la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct entre spins et phonons.

II.5. Le développement des aimants moléculaires (SMMs)

II.5.1. Molécules aimants polynucléaires 3d à base de pont oxo (TM-SMM)

L'histoire des aimants moléculaires a débuté en 1921 par la synthèse du premier cluster à base de manganèse, [53] Cependant, sa structure cristalline n'a été déterminée qu'en 1980 par T. Lis et ses collègues $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$. Comme le montre la figure 17a, la molécule possède douze cations de manganèse reliés par des ponts oxo et acétates nommée par la suite $Mn_{12}-OAc$. [14] En 1988, une étude de la susceptibilité magnétique en champ continu (DC) d'une molécule de Mn_{12} structurellement similaire ($[Mn_{12}O_{12}(O_2CPh)_{16}(H_2O)_4]$) a présenté un spin de l'état fondamental $S = 14$. [54]

L'état fondamental de spin du fameux composé $Mn_{12}-OAc$ a ensuite été déterminé comme étant $S = 10$ grâce à la combinaison de la résonance paramagnétique électronique en champ haut (HF-EPR) et de mesures magnétiques en 1991. [15] Puis, en 1993, la description et l'interprétation détaillée de ces résultats ont été données. [55]

Le cœur de cette molécule est à l'origine de l'essentiel de ses propriétés magnétiques, les 4 atomes de Mn^{IV} ($3d^3$, $S=3/2$) du cœur sont couplés ferromagnétiquement pour donner un spin total de 6. Les 8 ions de Mn^{III} ($3d^4$, $S=2$) de la couronne sont aussi couplés ferromagnétiquement ce qui donne un spin total de 16. Le couplage antiferromagnétique entre les ions de cœur de la couronne Mn^{IV} et Mn^{III} conduit à un spin total $S = 16 - 6 = 10$ pour chaque molécule. [22]

La symétrie axiale de la molécule (axe principal S_4) conduit à la présence d'une anisotropie magnétique axiale de l'état $S = 10$ et donc à une barrière d'énergie entre les niveaux -10 et $+10$ estimée à 40 cm^{-1} ,^[56] tandis que la température de blocage est trouvée égale à $T_B \approx 4 \text{ K}$. Cela signifie que la molécule présente les caractéristiques d'un aimant uniquement au-dessous de cette température.

Il est important de noter qu'une famille de ces composés existe avec des barrières légèrement différentes et dans certains cas avec une faible barrière à cause de l'absence d'un axe de symétrie dans la molécule.^[57-59]

Depuis, une course à la recherche d'une molécule de plus haut spin dans le but d'augmenter la barrière énergétique et donc la température de blocage a été engagée. Les chercheurs se sont principalement concentrés sur la conception et la construction des aimants moléculaires à base de métaux de transition (TM-SMM), en particulier des complexes de nucléarité variable de manganèse (III),^[16,60] car les ions Mn^{3+} déformés axialement par effet Jahn–Teller possèdent généralement une anisotropie magnétique considérable. La stratégie de conception à cette période consistait à maximiser les valeurs de Spin en synthétisant des clusters contenant du Mn^{3+} à haute nucléarité. En conséquence, un grand nombre de SMMs à base de Mn(III), tels que les clusters Mn_6 ,^[56] Mn_{19} ,^[61] Mn_{25} ,^[62] Mn_{31} ,^[63] et Mn_{84} ^[64] a été enregistré.

La molécule Mn_{84} (figure 17b) possède une très haute nucléarité alors qu'elle présente un état fondamental de spin et une barrière énergétique relativement faible ($S = 6$, $U_{\text{eff}} = 12,5 \text{ cm}^{-1}$),^[64] en comparaison avec ceux trouvés pour l'aimant Mn_{12} ($S = 10$, $U_{\text{eff}} = 40 \text{ cm}^{-1}$). D'autre part, une valeur de spin record $S = 83/2$ a été enregistrée dans un complexe $\{\text{Mn}^{\text{II}}_7\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\}$ (Mn_{19}) à couplage ferromagnétique, cependant, aucun comportement SMM n'a été observé.^[61] Ces deux exemples démontrent clairement que le nombre d'ions métalliques et la valeur totale du spin de l'état fondamental d'un cluster ne sont pas les critères clés pour définir les meilleurs SMMs. Les U_{eff} et les T_B de la grande majorité des TM-SMM à grande nucléarité sont toujours inférieurs à la molécule prototypique de Mn_{12} . À ce jour, la plus haute barrière d'anisotropie est de 60 cm^{-1} pour les TM-SMM à base de Mn^{3+} détenue par un cluster Mn_6 -oximato ($S = 12$, $T_B = 4,5 \text{ K}$, figure 17c) rapportée en 2007.^[56]

Dix ans plus tard, en 2017, un autre cluster à valence mixte $\{\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{28}\text{Mn}^{\text{IV}}\}$ (Mn_{31}) a présenté un comportement SMM avec $U_{\text{eff}} = 42 \text{ cm}^{-1}$ et $T_B \approx 5 \text{ K}$.^[63]

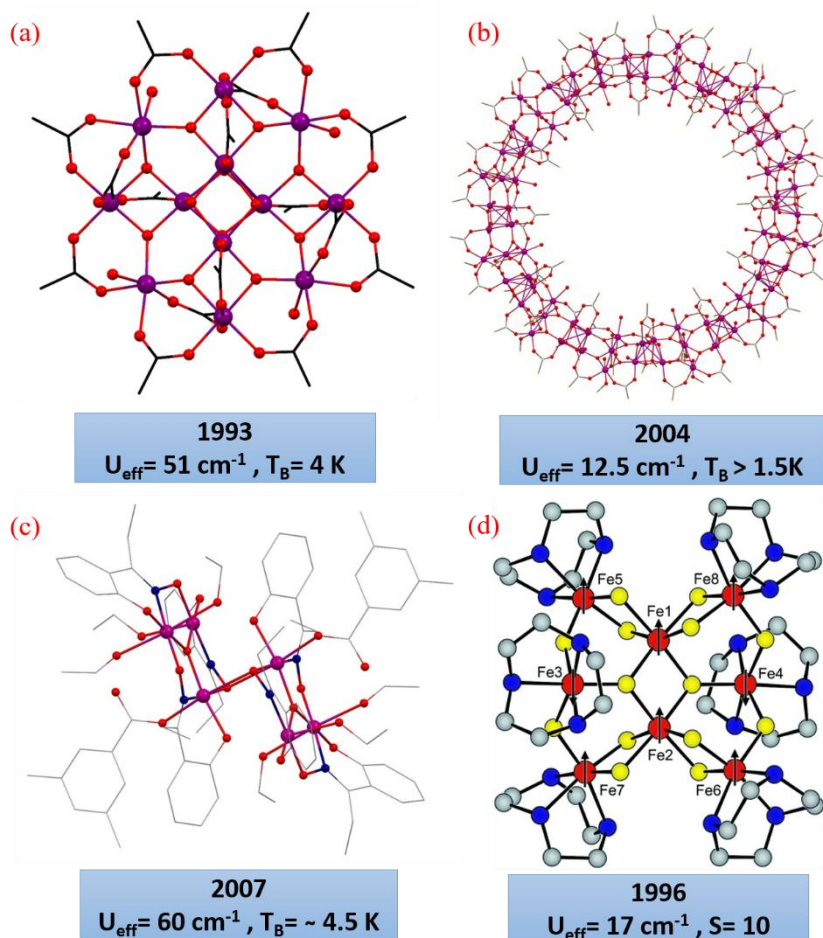


Figure 17 : Structures des aimants moléculaire : (a) $\text{Mn}_{12} (\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4)$, (b) $\text{Mn}_{84} [\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] x\text{H}_2\text{O}.y\text{CHCl}_3$, (c) $\text{Mn}_6 [\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ et (d) $\text{Fe}_8 [\text{Fe}_8[(\text{tacn})_6 \text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$

À l'exception de l'ion Mn^{3+} , les chimistes ont également synthétisé des SMMs en utilisant d'autres métaux de transitions anisotropiques V_4 , $^{[65]} \text{Fe}_6$, $^{[66]} \text{Fe}_8$, $^{[67]} \text{Fe}_{10}$, $^{[68]} \text{Ni}_{12}$, $^{[69]} \text{Co}_6$, $^{[70]}$ et Co_7 . $^{[71]}$ Cependant, leurs U_{eff} et T_B sont inférieurs à ceux du Mn_{12} ; parmi eux, le cluster octanucléaire $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{tacn})_6^{8+}$ (figure 17d) est un autre SMM prototypique au Mn_{12} avec un état fondamental de $S=10$ résultant des interactions antiferromagnétiques concurrentes entre huit centres Fe^{3+} ($S = 5/2$). $^{[72]}$ A basse température, le QTM macroscopique a été également observé. Les mesures magnétiques révèlent que sa barrière d'anisotropie ($U_{\text{eff}} = 17 \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celle du Mn_{12} , ce qui rend certains comportements quantiques, tels que l'effet tunnel, plus réalisables expérimentalement.

À partir des résultats expérimentaux obtenus sur les nombreux TM-SMM à haute nucléarité, les chercheurs ont relevé que la valeur du spin n'augmenterait pas progressivement avec le nombre d'ions métalliques. De plus, en raison des différentes orientations des axes magnétiques des différents sites métalliques, la valeur d'anisotropie magnétique D pourrait être

faibles ou presque nulle dans certain cas. ^[73] Des études théoriques ont montré que l'augmentation de Spin n'était pas le moyen efficace d'améliorer les performances des SMMs et que les efforts de synthèse devraient se concentrer sur l'amélioration de l'anisotropie magnétique de la molécule. ^[74-77] Ces découvertes ont finalement conduit au développement rapide de nombreux SMMs performants via différentes approches synthétiques, notamment les SMMs à pont cyano, ^[78-80] les SMM à base de Ln, ^[20,81-84] les SMM 3d -4f, ^[82,85] les SMM à base d'actinide, ^[83] les SMM à pont radicalaire ^[86], et les SMM organométalliques. ^[87]

II.5.2. Molécules aimants 3d à base de pont cyano (TM-SMM)

À ce stade, la majorité des TM-SMMs étaient des complexes polynucléaires (clusters) oxo-pontés, ou les ions des métaux de transition étaient généralement couplés par des interactions indirectes de super-échange via les atomes d'oxygène. Pourtant, il est extrêmement difficile de prédire les propriétés magnétiques d'un cluster de haute nucléarité et d'analyser les interactions magnétiques entre les ions métalliques en raison des structures magnétiques complexes et du grand nombre d'ions métalliques. ^[78]

À la recherche de meilleures SMMs, l'une des directions importantes pour les chimistes de synthèse dans ce domaine est de développer de nouvelles approches synthétiques vers des structures contrôlables et des propriétés magnétiques prévisibles. ^[79]

Les composés de coordination magnétique à pont cyano ont attiré une grande attention dans la communauté du magnétisme moléculaire, ^[88] en raison de leur capacité de se coordonner aux centres métalliques en utilisant à la fois les atomes C et N. Cette propriété fait de ce groupe un très bon ligand de pontage. La liaison conjuguée $C\equiv N$ peut fournir un couplage magnétique efficace, et surtout prévisible entre les deux centres métalliques du motif M-CN-M'. A cette fin, de nombreux efforts ont été fournis pour construire des SMMs pontés avec des cyanures.

En 2002, le premier SMM à pont cyano a été rapporté, $MnMo_6$ (figure 18a), qui est un complexe prismatique trigonal avec un $S = 13/2$ et une $U_{eff} = 10 \text{ cm}^{-1}$. ^[89] L'anisotropie magnétique dans ce système provient probablement du couplage spin-orbite des ions Mo^{3+} et d'une symétrie D_3 de la molécule. Ensuite, de multiples SMMs à pont cyano ont été synthétisés. ^[80]

En 2013, une molécule trinuécléaire Mn_2Mo avec la T_B la plus élevée ($T_B = 3,2$ et $U_{eff} (41 \text{ cm}^{-1})$) pour un composé cyanure a été trouvée (Figure 18b). ^[90] Il est intéressant de noter que de larges cycles d'hystérésis et des pas de QTM ont été observés dans un seul cristal du complexe. L'étude théorique a révélé des interactions d'échange anisotrope significatives entre le spin Mo^{3+} hautement anisotropiques et le spin Mn^{2+} isotropiques dans ce SMM. ^[91]

En 2017, la nouvelle barrière énergétique record (45 cm^{-1}) a été mise à jour par les mêmes chercheurs dans un autre composé trinuécléaire de Mn_2Mo .^[92] Bien que les SMMs à pont cyano enrichissent considérablement la famille des SMMs, les performances magnétiques de ces complexes restent encore faibles.

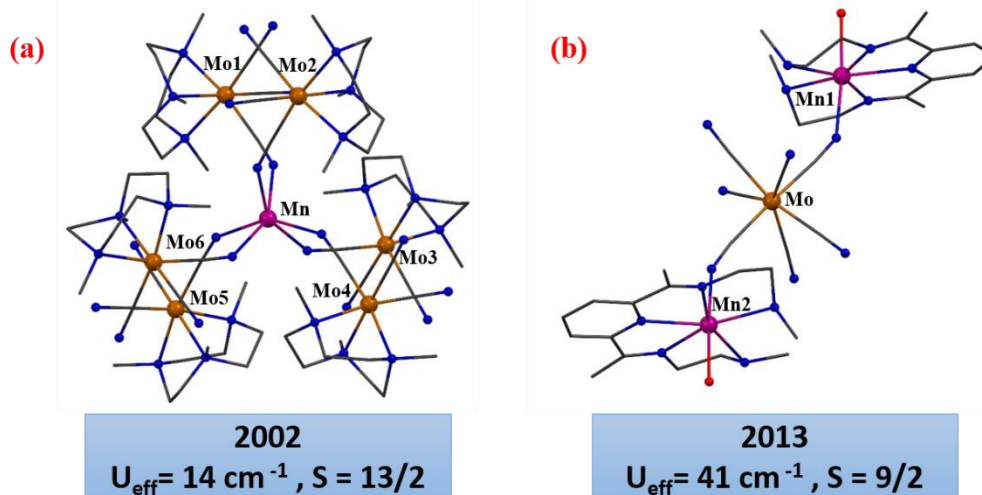


Figure 18 : Structures moléculaires de $\text{Mn}^{\text{II}} \text{Mo}^{\text{III}}_6$ (à gauche) et $\text{Mn}^{\text{II}}_2 \text{Mo}^{\text{III}}$ (à droite).

II.5.3. Molécules aimants mononucléaires 4f (Ln-SIM)

La relance la plus remarquable dans le domaine des SMMs est la conception et la synthèse des aimants à base de lanthanide (Ln-SIM). En 1992, un composé de Dy^{3+} a été synthétisé, ce dernier se comporte comme un aimant avec une température d'ordre de 4.4 K.^[93] En raison du fort couplage spin-orbite intrinsèque, les ions Ln^{3+} ont généralement une forte anisotropie magnétique, en particulier les ions : Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+} .

En 2003, la découverte de la lente relaxation magnétique dans une série de complexes mononucléaires de lanthanides intitulés : « Les complexes de lanthanides à deux niveaux (Lanthanoid double-Decker Complexes) » $[\text{LnPc}_2]^-$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$, Dy et Ho , $\text{Pc} = \text{phthalocyanine}$) (symétrie D_{4d} , figure 20) a fourni une nouvelle stratégie pour concevoir des SMMs à haute performance et a défini une nouvelle ère des SMMs.^[25]

Il est important de noter que la barrière énergétique de la molécule $[\text{TbPc}_2]^-$ a fortement augmenté pour atteindre 230 cm^{-1} , bien que sa température de blocage soit de 1,7 K, la principale raison expliquant une U_{eff} aussi élevée est la forte anisotropie magnétique associée au champ cristallin très axial, tandis que la faible température de blocage est due au QTM rapide.

Depuis, les Ln-SIM à base de phtalocyanine sont devenus les complexes les plus étudiés et représentaient un des systèmes SIM les plus importants. Ces complexes mononucléaires sont

avantageux pour l'étude des relations magnétostructurales et offrent une excellente opportunité pour le réglage des performances de SMM via la substitution de ligand, de plus, en raison de la planéité et de la stabilité chimique des ligands phthalocyanine, ces composés sont très appropriés pour le dépôt en surface, [94-96] et donc pour les applications de dispositifs. [97-98]

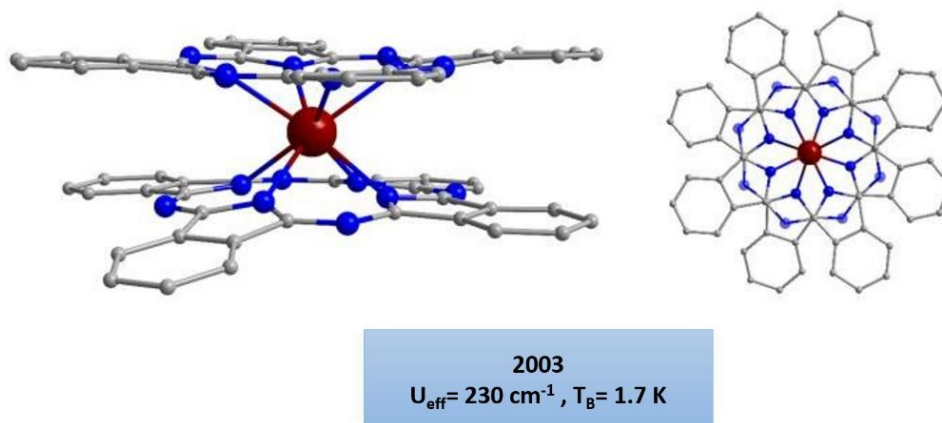


Figure 19 : Structure moléculaire de $[TbPc_2]^-$ représentée perpendiculaire (à gauche) et parallèle (à droite) à l'axe 4.

En 2008, une nouvelle famille de complexes à base de polyoxométalates (POM) a été rapporté, $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$ ($Ln^{3+} = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$), dont les géométries de coordination sont similaires à ceux des complexes $[Pc_2Ln]$, [26] parmi eux, le complexe $[Er(W_5O_{18})_2]$ a montré un comportement d'aimants avec une barrière d'énergie $U_{eff} = 38.5 \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de celle observée avec $Mn_{12}\text{-OAc}$, cette découverte a motivé la recherche d'autres SMMs mononucléaires.

Au cours des dernières années, les aimants (SIM) ont connu des progrès rapides en présentant des barrières énergétiques élevées: $[Tb(Pc)(P')]$ ($U_{eff} = 652 \text{ cm}^{-1}, T_B = 58\text{K}$) Tb^{III} bis (phthalocyaninate) (figure 20a) ; [99] $[Dy(bbpen)Br]$ ($H_2bbpen = N,N'$ -bis(2-hydroxybenzyl) N,N' -bis(2 m ethylpyridyl) ethylenediamine) ($U_{eff} = 712 \text{ cm}^{-1}, T_B = 9.5\text{K}$) (figure 20b), [100] $[Dy(L^{N6})(Ph_3SiO)_2](BPh_4)$ ($L^{N6} = 1,2$ -diphenylethylenediamine) ($U_{eff} = 786 \text{ cm}^{-1}$) (figure 20c) ; [101] et $[Dy(Ot Bu)_2(py)_5]^+$ ($U_{eff} = 1269 \text{ cm}^{-1}$), $T_B = 14\text{K}$) (figure 20d), [102] ce dernier possède la plus grande barrière d'énergie et T_B pour tout complexe monométallique.

Ainsi le complexe $[Dy\{OB(NArCH)_2\}_2(THF)_4][BPh_4]$ ($U_{eff} = 1088 \text{ cm}^{-1}$) (figure 20e) présente la barrière d'énergie la plus haute de tous Ln-SIM à coordinence 6 et valide les prédictions du modèle électrostatique, informant la conception future des lanthanides-SMM. [103]

Ce travail fondamental a grandement inspiré l'étude des SMM 4f, tels que les complexes 3d-4f, les clusters 4f et les SIMs 4f qui a connu un développement impressionnant, avec un certain nombre de percées remarquables.

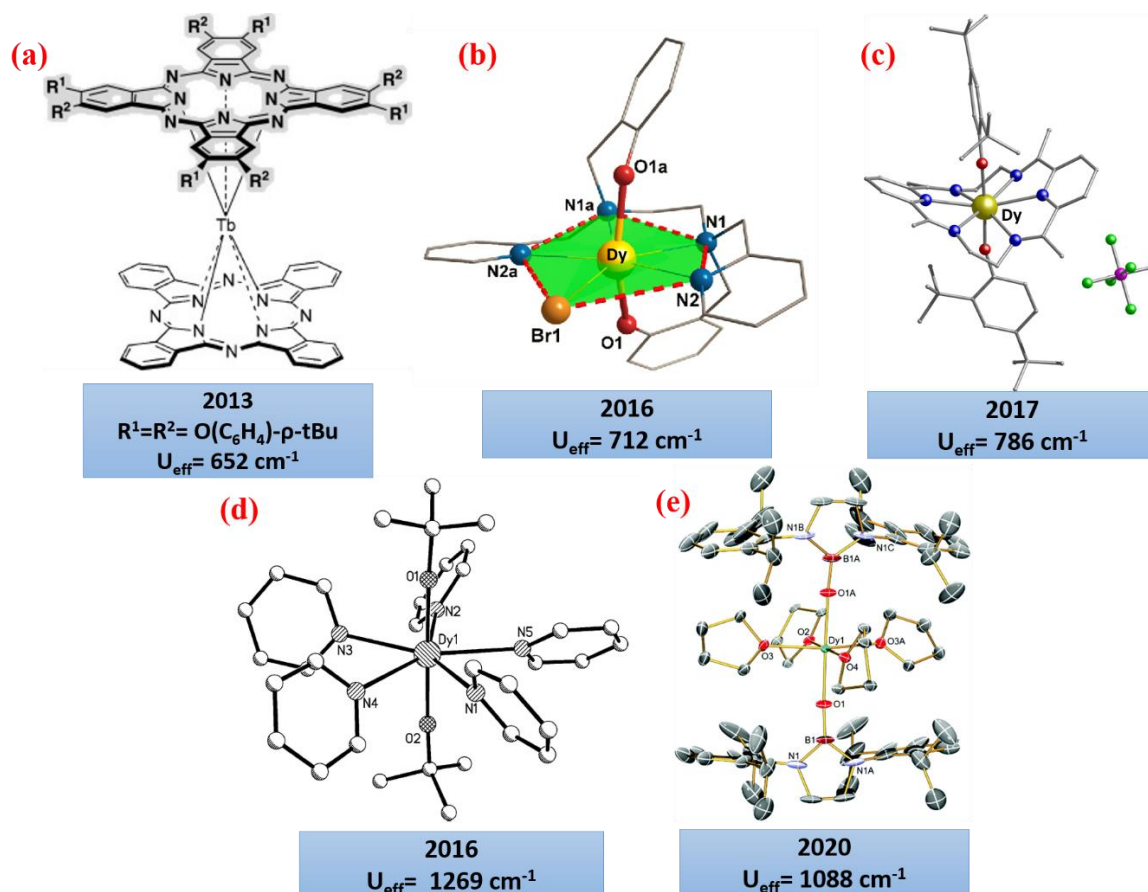


Figure 20 : Exemples d'aimants moléculaires : (a) $[Tb(Pc)(P')]$, (b) $[Dy(bbpen)Br]$, (c) $[Dy(L^{N6})(Ph_3SiO)_2](BPh_4)$, (d) $[Dy(Ot Bu)_2(py)_5]^+$, (e) $[Dy\{OB(NArCH)_2\}_2(THF)_4][BPh_4]$

II.5.4. Molécules aimants 3d-4f

Une position particulière dans la recherche de molécules-aimants concerne les clusters hétérométalliques 3d/4f dont le spin élevé de l'état fondamental et la forte anisotropie magnétique sont le résultat d'une combinaison favorable des interactions magnétiques entre les centres métalliques et l'anisotropie magnétique portée par des ions lanthanides tels que le Dy^{III} , Tb^{III} .

Les premières molécules aimants 3d/4f $[Cu^{II}Ln^{III}(hfac)_2]_2$ ($Ln = Tb, Dy$; $L = 1-(2\text{-hydroxy benzamido})-2-(2\text{-hydroxy-3-methoxybenzylidene amino})\text{-ethane}$; $hfac = \text{hexafluoroacetylaceton}$) ont été synthétisées en 2004, ^[104] le composé $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$ (Figure 21a) a présenté une relaxation magnétique lente en dessous de 3 K avec une faible $U_{eff} = 15\text{ cm}^{-1}$ et $T_B = 1,2\text{ K}$. il est important de noter que ce composé a fourni une nouvelle approche alternative vers les SMMs de haute performance. Suite à cette étude, plusieurs complexes

hétérométalliques 3d-4f de type papillon $\{M^{III}_2 Ln^{III}_2\}$ ($M^{3+} = Co$ et Cr ; $Ln^{3+} = Gd, Tb$ et Dy) ont été rapportés, ^[105-106] en particulier, le SMM $\{Cr_2 Dy_2\}$ (Figure 21d) présente la plus grande barrière d'énergie parmi les complexes $Cr^{III} Ln^{III}$ et un large cycle d'hystérésis avec un champ coercitif de 2,8 T à 1,8 K. ^[106] En utilisant l'azide (N_3^-), une série de complexes tétranucléaires ponté a été rapportée dans laquelle des interactions magnétiques 3d-4f et 4f-4f ont été simultanément obtenues, ce qui a entraîné une bistabilité magnétique améliorée ($T_B = 4$ K) pour un SMM $\{Cu_2 Tb_2\}$ (Figure 21c). ^[107]

Ce comportement a été également signalé par une famille de SMM $\{M_2 Dy\}$ ($M^{2+} = Zn, Fe$ et Co) rapportés par M. -L. Pines groupe. ^[35,108-109] La caractéristique structurelle la plus importante de ces complexes est que l'ion Dy^{3+} adopte une géométrie bipyramidale pentagonale déformée (PB) (symétrie D_{5h}). Les complexes $[Dy Zn_2 (L^{Br})_2 (MeOH)]^+$, $[Dy Fe_2 (L^{Br})_2 (H_2O)]^+$ et $[Dy Co_2 (L^{Br})_2 (H_2O)]^+$ ($L^{Br} = 2,2',2''-(((nitrotris(ethane-2,1-diy))tris(azanediy))tris(methylene))tris-(4-bromophenol))$) (figure 21b) ^[109] présentent des barrières énergétiques très élevées de 305, 319 et 416 cm^{-1} , respectivement, qui établissent les records de la barrière d'anisotropie pour les SMM 3d-4f, ces résultats ont révélé l'importance des interactions magnétiques 3d-4f et 4f-4f pour l'amélioration des propriétés des SMMs.

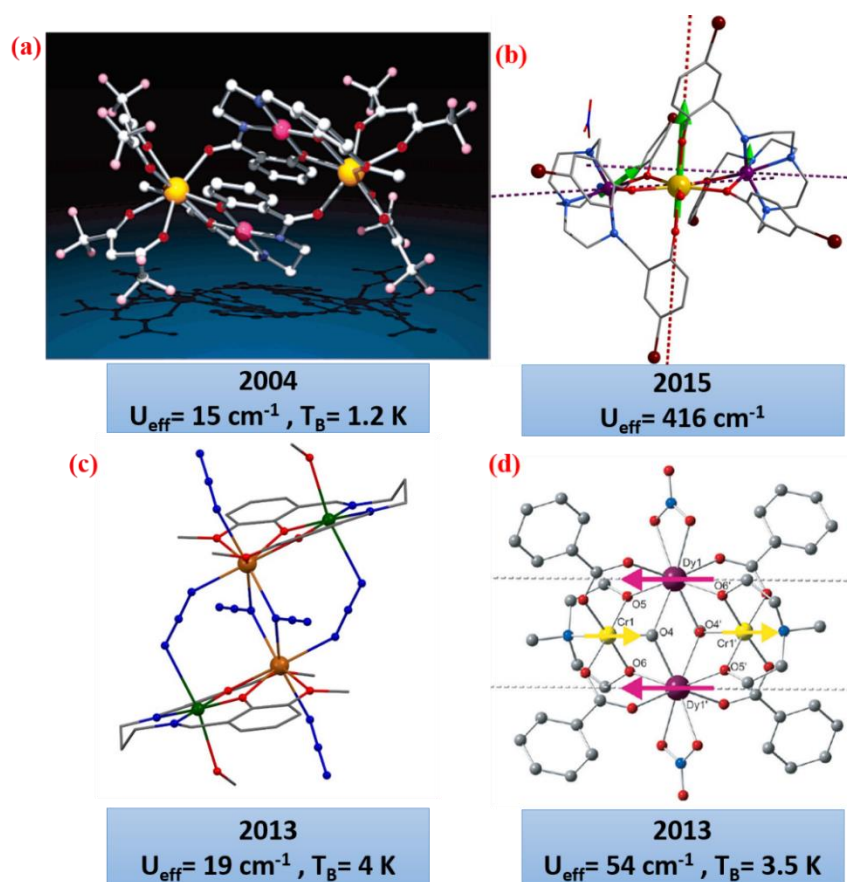


Figure 21 : Structures moléculaires de : (a) $\{Cu_2 Tb_2\}$, (b) $\{DyCo_2\}$, (c) $\{Cu_2 Tb_2\}$ et (d) $\{Cr_2 Dy_2\}$.

II.5.5. Molécules aimants polynucléaires 4f (Ln-SMM)

Parallèlement au développement rapide des SMM 3d-4f, de nombreux clusters 4f avec diverses nucléarités et structures distinctes ont été rapportés. [20,81,110] Beaucoup d'entre eux, en particulier les SMMs de Lanthanide en présence de ligands radicalaire pontant, présentent des performances magnétiques élevées.

Un exemple intéressant est celui des complexes de dysprosium, $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ et $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (L= ortho-vanilline) (Figure 22a), rapporté en 2006, [111] les centres trinuécléaires de Dy^{3+} sont couplés antiferromagnétique les uns aux autres par des ponts oxo, ce qui donne un état fondamental presque non magnétique, dans lequel une lente relaxation magnétique a été observée. De plus, les propriétés magnétiques étaient étudiées en profondeur de manière expérimentale et théorique, révélant que l'état de base non magnétique est dû à la disposition de 120° des axes facile d'aimantation des ions situés dans le plan du triangle Dy_3 . [112-113] Après les études sur ce système de Dy_3 , de nouveaux et nombreux exemples de moments de magnétisation toroïdaux (appelés single-molécule toroïcs, SMTs) ont été rapportés. [114]

En 2011, une nouvelle pyramide à base carrée a été enregistrée, $[\text{Dy}_5\text{O}(\text{OiPr})_{13}]$ (Figure 22b), [115] bien qu'une hystérésis non magnétique ait été observée, une lente relaxation magnétique peut être observée jusqu'à 40 K avec une barrière énergétique d'environ 368 cm^{-1} . Les auteurs ont souligné que le comportement magnétique doit être attribué à la forte anisotropie des sites octaédriques Dy^{3+} . Ils ont en outre exploré les voies de relaxation magnétique dans un complexe $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ (Figure 22c) qui a une grande U_{eff} de 481 cm^{-1} et 585 cm^{-1} pour son complexe analogue d'Ytterbium. [116] Ils ont conclu qu'une relaxation préférentielle *via* le deuxième doublet de Kramers excité peut conduire à des barrières énergétiques plus élevées. La raison importante expliquant un tel comportement est la présence d'un champ cristallin axial très fort induit par les liaisons Dy–O très courtes ($\sim 2,09 \text{ \AA}$ dans ce complexe), ceci a également été confirmé à la fois expérimentalement et théoriquement par d'autres chercheurs. [117-119] En effet, dans un complexe théorique $[\text{DyO}]^+$ (Dy–O = $1,74 \text{ \AA}$), une axialité magnétique parfaite peut être obtenue, ce qui peut conduire à une U_{eff} ($> 3000 \text{ K}$) et une T_B très élevés allant jusqu'à la température ambiante. [117-118]

Sur la base des stratégies visant à obtenir des complexes à faible nombre de coordination et à courtes liaisons Dy–O, un complexe de Dy^{3+} de coordinence 5 à pont hydroxyde a été synthétisé en 2017, $[\text{Dy}(\mu\text{-OH})(\text{DBP})_2(\text{THF})_2]$ (Figure 22d), ce dernier présente le record U_{eff} de 501 cm^{-1} parmi les dimères de lanthanides et une T_B d'environ 8 K. [119] L'amélioration du

comportement SMM de ce $\{Dy_2\}$ est principalement due à l'axialité magnétique induite par les deux Liaison Dy-O (2,094 Å) et le fort couplage magnétique intramoléculeire Dy-Dy. Malgré les valeurs U_{eff} élevées observées dans ces clusters polynucléaires 4f, des cycles d'hystérésis étroits ont été observés en raison du QTM rapide. Pour annuler le processus QTM, un couplage magnétique fort entre les centres des lanthanides s'est avéré très utile.

En effet, les ligands radicalaires ont montré des avantages impressionnants pour la construction de nouveaux matériaux magnétiques moléculaires, tels que les aimants moléculaires à haute T_c [120] et les SCM haute performance. [120-122] Ces résultats ont encouragé les chimistes à concevoir de meilleurs Ln-SMM pontés par des ligands radicalaires, [67] afin de combiner toutes les exigences clés des SMMs dans un seul système : état fondamental a spin élevé (S), anisotropie magnétique uniaxiale (D) et couplage d'échange significatif (J). Bien entendu, ces cibles restent un défi synthétique important.

Dans cette optique, plusieurs excellents exemples de Ln-SMM ponté par des ligands radicalaires présentant un fort couplage magnétique ont été rapportés. [123,39,124-133] Le système le plus représentatif est celui des complexes de lanthanides binucléaires, $\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Ln_2\} (\mu-\eta^2: \eta^2-N_2)^-$ ($Ln^{3+} = Tb, Dy, Ho, Er, Gd$), [39,123] l'analogue Tb^{3+} ($U_{\text{eff}} = 227 \text{ cm}^{-1}$, $T_B = 14 \text{ K}$) est l'aimant moléculaire qui a présenté la plus haute $T_B=14$ (figure 22e). [39]

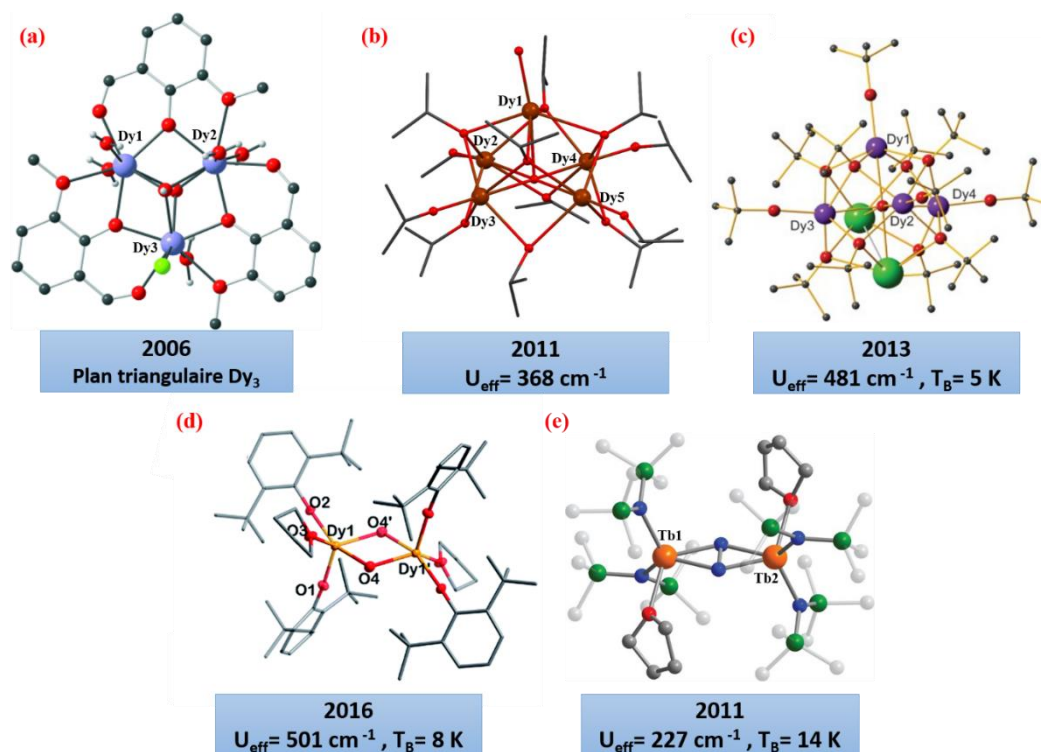


Figure 22 : Structures moléculaires de : (a) $\{Dy_3\}$, (b) $[Dy_5O(OiPr)_{13}]$, (c) $[Dy_4K_2O(OtBu)_{12}]$, (d) $[Dy(\mu-OH)(DBP)_2(THF)]_2$ et (e) $\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Tb_2\}$

II.5.6. Molécules aimants mononucléaires organométalliques 4f

Les Ln-SMM monométalliques contenant des ligands organiques donneurs de C sont une innovation récente. Deux ligands qui ont été utilisés dans la chimie des organo-lanthanides pendant de nombreuses années sont le cyclopentadiénide ($[\text{Cp}]^-$) et le cyclooctatétrène dianion ($[\text{COT}]^{2-}$). En particulier l'utilisation du COT, a abouti au développement de nouveaux SMMs avec une relaxation lente.

En 2011, un nouvel aimant organométallique à un seul ion $\text{Er}^{(\text{III})}$, $(\text{Cp}^*)_2\text{Er}(\text{COT})$ de structure sandwich a été caractérisé (Figure 23a), ^[133] et a conduit à l'expansion rapide afin de chercher des Ln-SMMs organométalliques. ^[134] Ce complexe présentait un comportement SMM prononcé avec une grande barrière d'énergie de 224 cm^{-1} et un cycle d'hystérésis magnétique en forme de papillon allant jusqu'à 5K, une année plus tard, le même groupe a synthétisé une série de complexes de structure similaire à la précédente avec d'autres lanthanides (Cp^*) Ln(COT) ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$) et a révélé le comportement SMM dans les complexes Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+} . ^[135] La synthèse et la caractérisation d'un autre complexe en sandwich de Dy^{3+} a été rapporté, $[\text{Dy}(\text{COT})_2\text{Li}(\text{THF})(\text{DME})]$, dans lequel le comportement SMM et multiples modes de relaxation inhabituels ont été observés, avec toutefois une petite barrière énergétique de $12,5 \text{ cm}^{-1}$. ^[136]

En 2013, un complexe de métallocène cyclooctatétrénylène a été synthétisé et caractérisé $[\text{Er}(\text{COT})_2]$ (figure 23b), dans lequel un comportement de SMM avec un U_{eff} de $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ et une hystérésis magnétique de 10 K (T_B la plus élevée pour un SIM à ce moment-là) a été observé. ^[32] L'amélioration des performances magnétiques peut être attribuée à sa plus haute symétrie. Outre ces résultats, un certain nombre de métallocènes mononucléaires et même des complexes à double, triple et quadruple étage, ont également été signalés. ^[137]

Suite à ces importants résultats expérimentaux et à la stratégie de conception, le complexe $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}^+]$ (figure 23c) a été trouvé et a montré une grande U_{eff} de 1223 cm^{-1} et une hystérésis magnétique remarquable à 60 K. ^[138-139] Quant à la raison expliquant une si bonne performance, les chercheurs ont suggéré que les anneaux Cp^{III} ne provoquent pas seulement une forte axialité magnétique de l'ion Dy^{3+} mais créent également des modes vibrationnels contraints métal-ligand. Ils ont relevé qu'une T_B plus élevée peut être obtenue par une conception moléculaire judicieuse en considérant l'influence du mode vibrationnel métal-ligand sur la dynamique de relaxation. Un an plus tard, de façon intrigante, un nouveau dysprosium $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{IPr5}})(\text{Cp}^*)]^+$ a été signalé (Figure 23d) présentant une U_{eff} exceptionnellement élevée de 1541 cm^{-1} et une T_B élevée de 80 K, qui est la plus forte T_B connue à ce jour. ^[38] La propriété

SMM améliorée de ce complexe comparé au composé précédent est principalement attribuée à une axialité magnétique plus forte provenant d'une distance Dy-Cp plus courte (2,296/2,284 Å contre 2,324/2,309 Å) et un angle Cp-Dy-Cp plus large (162,5° contre 152,8°). Ce résultat devrait favoriser le développement des SMM vers des applications pratiques possibles car la température de blocage est maintenant supérieure à la température d'ébullition de l'azote liquide.

Pour améliorer encore la symétrie axiale de ces complexes, deux composés à base de métallocène ont été synthétisés $\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2$ ($\text{Ln}^{2+} = \text{Tb}, \text{Dy}$), le complexe $\text{Tb}^{\text{II}}(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2$ présente une augmentation de temps de relaxation magnétique avec la plus grande barrière énergétique U_{eff} de 1205 cm^{-1} et une température de blocage T_B de 52 K pour tout SMM sans dysprosium. [140]

Très récemment, de nouveaux ligands ont été exploré pour la conception de SIM organométallique, deux nouveaux dysprosiacarboranes présentant d'excellentes performances de SMM ont été synthétisés. [141] Ces résultats enrichissent la famille des SMM organométalliques et révèlent que les ligands carboranyles et ses dérivés peuvent également être utilisés pour concevoir des SMM à haute performance.

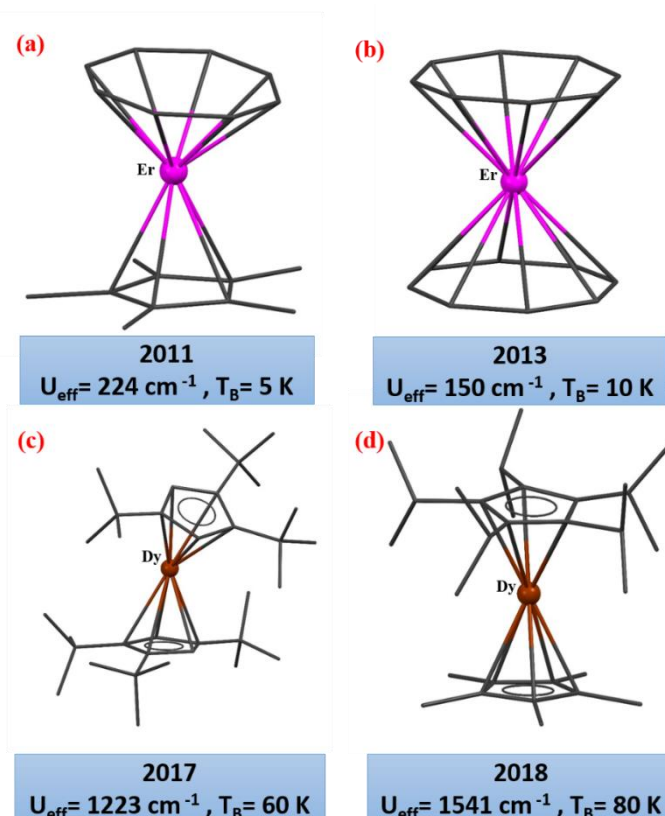


Figure 23 : Structures moléculaires de : (a) $(\text{Cp}^*)\text{Ln}(\text{COT})$, (b) $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$, (c) $[\text{Dy}(\text{Cpttt})_2]$ et (d) $[\text{Dy}(\text{CpiPr5})(\text{Cp}^*)]^+$.

II.5.7. Molécules aimants dinucléaires organométalliques 4f

Par rapport à la chimie de coordination classique, la chimie organométallique a joué un rôle mineur dans le développement des SMMs. En effet, le premier SMM organométallique dinucléaire n'a été signalé qu'en 2010 (figure 24a). [142] Cependant, ces dernières années, la chimie organométallique a connu un développement intéressant. [87]

Très récemment, une série de nouveaux SMM organométallique Ln₂ pontés par des radicaux N₂³⁻ a été découverte, où les ions Ln³⁺ étaient coordonnés par deux ligands de type cyclopentadiényle. [143] Des cycles d'hystérésis magnétique exceptionnellement grands et de meilleures performances magnétiques ont été observés dans le complexe [(Cp^{Me4H}₂Tb)₂(μ-N₂)] (U_{eff}= 242 cm⁻¹, T_B=20K) (Figure 24b), il présente aussi le champ coercitif le plus élevé jamais observé pour tout aimant (7.9T à 10K). L'amélioration du comportement SMM a été attribuée à l'amélioration de l'axialité magnétique des ions Tb³⁺ imposée par le ligand Cp^{Me4H}.

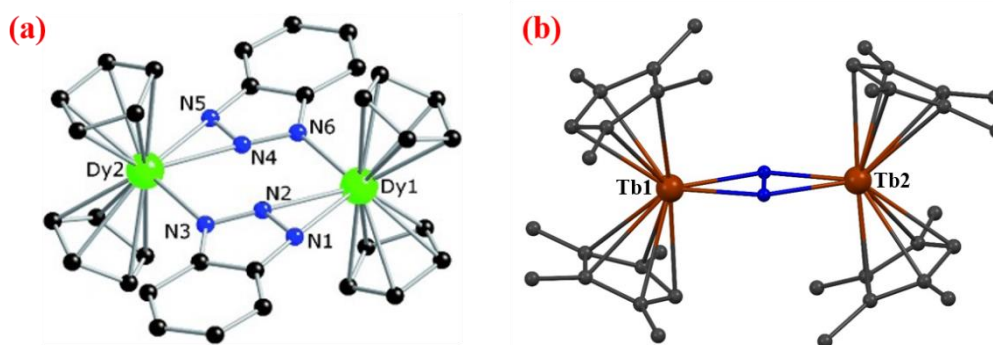


Figure 24 : Structures moléculaires de : (a) $[\{Cp_2Dy(\mu-bta)\}_2]$ et (b) $[(Cp^{Me4H}_2Tb)_2(\mu-N_2)]$.

II.5.8. Molécules aimants mononucléaires d (TM-SIMs)

Parallèlement au développement rapide des Ln-SIM, les TM-SIM ont également attiré une attention considérable. Le premier rapport portait sur un complexe Fe²⁺ à spin élevé avec une géométrie pyramidale trigonale, K[(tpaMes)Fe]⁻ (Figure 25a), montrant une relaxation magnétique lente induite par le champ. [144] Ces travaux ont fortement encouragé les chercheurs à exploiter les TM-SIM. À ce jour, quelques centaines de SIM contenant des ions Cr²⁺, Fe^{1+/2+/3+}, Co^{1+/2+}, Ni^{1+/2+}, Mn³⁺, Cu²⁺ et Re^{3+/4+}, avec des coordinations (2 à 8) et de différentes symétries moléculaires ont été signalés. [145,146] La majorité de ces TM-SIM sont basées sur les ions de fer et de cobalt et généralement un faible champ continu est nécessaire pour supprimer le processus QTM et pour observer la lente relaxation magnétique. La synthèse des complexes à faible nombre de coordination est une approche efficace pour préserver le moment angulaire orbitalaire du premier ordre et améliorer considérablement l'anisotropie magnétique. [147-149]

C'est pourquoi les complexes de faible coordinence, en particulier les composés à coordinence deux de géométrie linéaire, sont très intéressants. À cet égard, trois exemples notables présentent un intérêt particulier. Ils relèvent l'importance et l'intérêt de la chimie synthétique et le potentiel des TM-SIM agissant comme des SIM semblables au Lanthanides.

En 2013, le premier complexe linéaire de Fe^I à coordinence deux, [Fe(C(SiMe₃)₃)₂]⁻ (Figure 25b) a été rapporté, présentant la plus grande U_{eff} de 226 cm⁻¹ pour un TM-SIM à ce moment et une T_B de 4,5 K. [147] Les calculs théoriques ont révélé un champ de ligands très faible induit par la géométrie et un faible état d'oxydation, qui préserve le moment cinétique orbitalaire. En outre, une série de complexes imido de cobalt a été signalé, dans laquelle le complexe [(sIPr)CoNDmp] (figure 25c) présente une relaxation magnétique lente en dessous de 50 K avec une barrière énergétique record de 413 cm⁻¹ parmi les TM-SIM en 2017. [148]

Il est impressionnant de constater que l'hystérésis magnétique avec coercivité peut être observée pour ce composé jusqu'à 9,5 K en utilisant un taux de balayage du champ de 700 Oe.s⁻¹. La caractéristique importante de ces complexes imido Co²⁺ est le fort couplage ferromagnétique des noyaux Co=N.

En 2018, le groupe de J. R. Long a amélioré la barrière à 450 cm⁻¹, ce qui est à ce jour la plus grande valeur pour les TM-SIM, dans un complexe linéaire de dialcyle Co²⁺, {Co(C(SiMe₂ONaph)₃)₂} (figure 25d). [149] Il est intéressant de noter que le complexe a un moment angulaire orbital maximal. Des études expérimentales et théoriques ont proposé un état J = 9/2 de ce complexe, conduisant à une relaxation magnétique lente en dessous de 70 K. Malgré les hautes performances magnétiques de ces complexes de faible coordination, leur sensibilité à l'air empêche toute application pratique possible. Le développement de TM-SIM à haute performance stable dans l'air reste important et relativement difficile. Actuellement, il n'existe que des exemples limités de TM-SIM stable à l'air dont les barrières énergétiques sont supérieures à 100 cm⁻¹. [147-152]

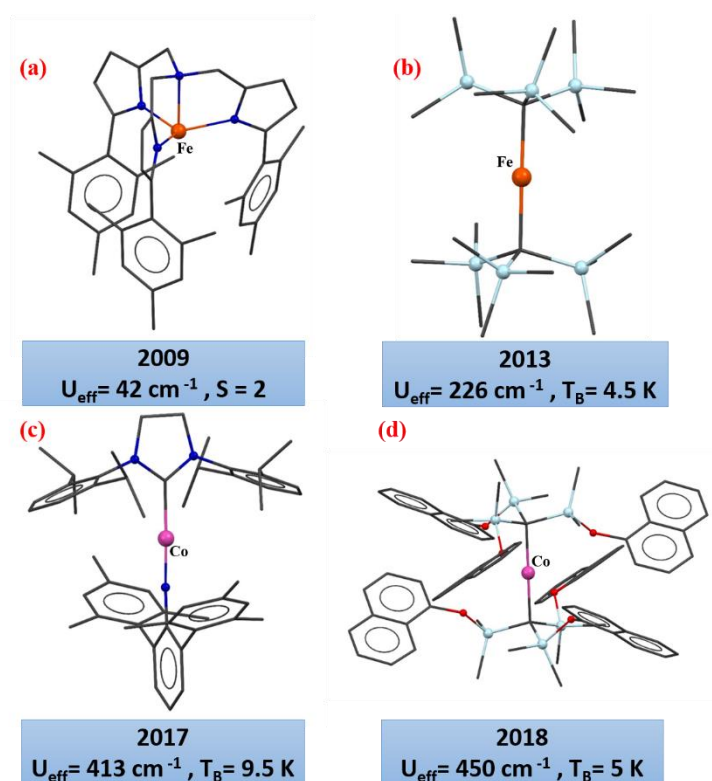


Figure 25 : Structures moléculaires de : (a) $[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$, (b) $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$, (c) $[(\text{sIPr})\text{CoNDmp}]$ et (d) $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$

III. Les lanthanides

III.1. Définition

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$) (figure 26), nommés aussi les terres rares. Malgré cette appellation, ils sont relativement répandus dans la croûte terrestre avec une abondance naturelle semblable à celle des métaux de transition. La découverte des lanthanides a commencé en 1751, et en raison de leurs remarquables propriétés luminescentes, magnétiques et électroniques qu'ils ont attiré une grande attention dans la communauté scientifique.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Figure 26 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev.

III.2. Propriétés électroniques des lanthanides

Les lanthanides possèdent une configuration électronique formelle varie de $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ à $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ (Tableau 1), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration $[\text{Xe}] f^{n+1} 6s^2$. Ainsi, la perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série ^[153]. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou Ln³⁺) que nous nous intéresserons par la suite.

Tableau 1. Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

| Numéro atomique Z | Nom | Symbole | Configuration électronique Ln | Configuration électronique Ln ³⁺ |
|-------------------|------------|---------|-------------------------------|---|
| 57 | Lanthane | La | $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^0$ |
| 58 | Cérium | Ce | $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^1$ |
| 59 | Praséodyme | Pr | $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^2$ |
| 60 | Néodyme | Nd | $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^3$ |
| 61 | Prométhéum | Pm | $[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^4$ |
| 62 | Samarium | Sm | $[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^5$ |
| 63 | Europium | Eu | $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^6$ |
| 64 | Gadolinium | Gd | $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^7$ |
| 65 | Terbium | Tb | $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^8$ |
| 66 | Dysprosium | Dy | $[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^9$ |
| 67 | Holmium | Ho | $[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{10}$ |
| 68 | Erbium | Er | $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{11}$ |

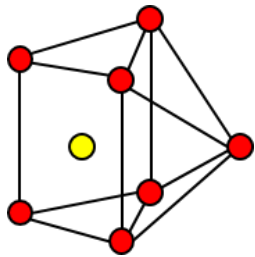
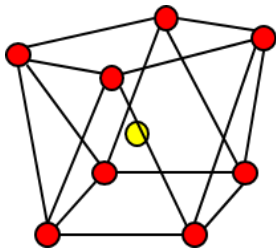
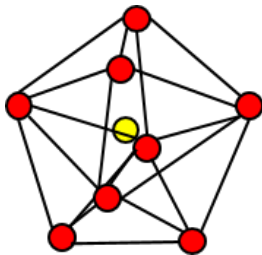
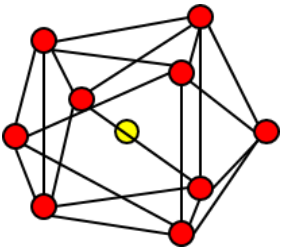
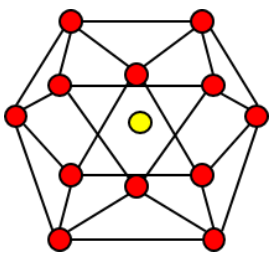
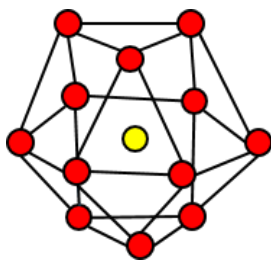
| | | | | |
|----|-----------|----|---|-----------------------|
| 69 | Thulium | Tm | [Xe] 4f ¹³ 6s ² | [Xe] 4f ¹² |
| 70 | Ytterbium | Yb | [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² | [Xe] 4f ¹³ |
| 71 | Lutécium | Lu | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | [Xe] 4f ¹⁴ |

Les orbitales 4f ont une faible extension radiale et sont blindées par les couches externes 5s²5p⁶ qui les protègent des perturbations extérieures. ^[154] Ainsi, les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible. L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. De plus, les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson. ^[155] Ils interagissent préférentiellement avec des ligands durs, contenant par exemple des atomes d'oxygène donneurs (eau, carboxylates, phosphinates, phosphonates...). On parle de leur caractère « oxophile ». Ils ont moins d'affinité pour les ligands à atomes donneurs plus « mous » (S, P, N aromatique).

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par une faible préférence stéréochimique dans la coordination. En effet, les nombres de coordination ainsi que les géométries associées sont conditionnés essentiellement par les interactions électrostatiques et stériques entre le cation métallique et les ligands. ^[156-157] D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre (8-9) d'atomes donneurs, de façon à minimiser l'énergie électrostatique. D'un autre côté, minimiser les contraintes stériques est également très important et un ligand multidenté donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion.

A l'état solide des nombres de coordination de 3 à 14 sont observés. Les plus fréquents se situant entre 7 et 12 (tableau 2). ^[158] les polyèdres associés sont le plus souvent très déformés par rapport aux polyèdres modèles. Pour une coordination de 8 les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre à face triangulaire, ^[159-160] et pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et l'antiprisme carré cappé et enfin pour une coordination de 10, l'antiprisme carré bicappé et le dodécaèdre bicappé. Les ions Ln³⁺ vont avoir tendance à compléter leur sphère de coordination avec des molécules de solvants ou des anions (eau, chlorure, hydroxyde, ...) si le nombre de sites donneurs offerts par le ligand est trop petit, ou sa densité électronique trop faible.

Tableau.2. Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides (III).

| Coordinnence | Polyèdres de coordination | |
|--------------|---|--|
| NC= 7 |  | |
| | Prisme trigonal capé | |
| NC= 8 |  |  |
| | Anti-prisme à base carrée | Dodécaédrique |
| NC= 9 |  | |
| | Prisme trigonal tri-capé | |
| NC=12 |  |  |
| | Cuboctaédrique | Anti-Cuboctaédrique |

Très souvent, on observe une décroissance globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. La décroissance systématique du rayon ionique observé le long de la série (de Ln= La à Ln= Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p et appelée « contraction lanthanidique » ^[161] peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste très

faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs). Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion Ln(III) donné. Par ailleurs, le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3 Å lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (Tableau 3). [162]

Tableau 3. Rayons ioniques (°Å) des ions Ln(III) en fonction du nombre de

| Lanthanide | CN= 6 | CN= 7 | CN= 8 | CN= 9 | CN= 10 | CN= 12 |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| La | 1.032 | 1.100 | 1.160 | 1.216 | 1.27 | 1.360 |
| Ce | 1.010 | 1.070 | 1.143 | 1.196 | 1.25 | 1.340 |
| Pr | 0.990 | | 1.126 | 1.179 | | |
| Nd | 0.983 | | 1.109 | 1.163 | | 1.270 |
| Sm | 0.958 | 1.020 | 1.079 | 1.132 | | 1.240 |
| Eu | 0.947 | 1.010 | 1.066 | 1.12 | | |
| Gd | 0.938 | 1.000 | 1.053 | 1.107 | | |
| Tb | 0.923 | 0.980 | 1.040 | 1.095 | | |
| Dy | 0.912 | 0.970 | 1.027 | 1.083 | | |
| Ho | 0.901 | | 1.015 | 1.072 | 1.120 | |
| Er | 0.890 | 0.945 | 1.004 | 1.062 | | |
| Tm | 0.880 | | 0.994 | 1.052 | | |
| Yb | 0.868 | 0.925 | 0.985 | 1.042 | | |
| Lu | 0.861 | | 0.977 | 1.032 | | |

IV.3. Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents

Plusieurs états quantiques sont associés aux ions lanthanides car comme leur sous couche 4f est partiellement remplie avec n électrons non nécessairement appariés, différentes occupations sont possibles pour les sept orbitales (Tableau. 4, et le nombre N de configurations est donné par l'équation suivante :

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{Équation (34)}$$

En raison de la répulsion interélectronique, ces différents états quantiques peuvent être trouvés à différentes énergies : on parle de levée partielle de dégénérescence (Figure 27). Les états de même énergie sont regroupés sous un même terme spectroscopique noté ^{2S+1}L . Chacun de ces termes reste dégénéré $2L+1$ fois dans lequel S représente le nombre quantique total de spin et L le nombre quantique qui caractérise la géométrie de l'orbitale, respectivement associés aux opérateurs des moments angulaires orbital et de spin \vec{L} et \vec{S} de l'ion. En effet, certains des lanthanides, comparés aux autres métaux, montrent le plus grand couplage spin-orbite. Aussi, les électrons de la couche 4f sont également soumis à l'effet du couplage spin-orbite. Cet effet

a pour conséquence la levée partielle de la dégénérescence des termes spectroscopiques ^{2S+1}L en niveaux notés $^{2S+1}L_J$ qui sont dégénérés $2J+1$ fois avec J le nombre quantique associé à l'opérateur de moment angulaire total \vec{J} .

Tableau 4. 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, l'énergie moyenne qui sépare ces deux multiplets, ainsi que les valeurs associées de g_J (Eq 35) et du produit χT (Eq 37). [163]

| Symbole | Configuration | N | $^{2S+1}L_J$ | 1 ^{er} niveau excité | $\Delta E/\text{cm}^{-1}$ | g_J | χT (emu mol ⁻¹ K) |
|------------------------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------|------------------------------------|
| La³⁺ | 4f ⁰ | 1 | ¹ S | | | | |
| Ce³⁺ | 4f ¹ | 14 | ² F _{5/2} | ² F _{7/2} | 2200 | 6/ | 0.8 |
| Pr³⁺ | 4f ² | 91 | ³ H ₄ | ³ H ₅ | 2100 | 4/ | 1.6 |
| Nd³⁺ | 4f ³ | 364 | ⁴ I _{9/2} | ⁴ I _{11/2} | 1900 | 8/ | 1.64 |
| Pm³⁺ | 4f ⁴ | 1001 | ⁵ I ₄ | ⁵ I ₅ | 1600 | 3/ | 0.9 |
| Sm³⁺ | 4f ⁵ | 2002 | ⁶ H _{5/2} | ⁶ H _{7/2} | 1000 | 2/ | 0.09 |
| Eu³⁺ | 4f ⁶ | 3003 | ⁷ F ₀ | ⁷ F ₁ | 300 | 0 | |
| Gd³⁺ | 4f ⁷ | 3432 | ⁸ S _{7/2} | ⁶ P _{7/2} | 30000 | 2 | 7.88 |
| Tb³⁺ | 4f ⁸ | 3003 | ⁷ F ₆ | ⁷ F ₅ | 2000 | 3/ | 11.82 |
| Dy³⁺ | 4f ⁹ | 2002 | ⁶ H _{15/2} | ⁶ H _{13/2} | 3000 | 4/ | 14.17 |
| Ho³⁺ | 4f ¹⁰ | 1001 | ⁵ I ₈ | ⁵ I ₇ | 4500 | 5/ | 14.07 |
| Er³⁺ | 4f ¹¹ | 364 | ⁴ I _{15/2} | ⁴ I _{13/2} | 6500 | 6/ | 11.48 |
| Tm³⁺ | 4f ¹² | 91 | ³ H ₆ | ³ H ₅ | 5000 | 7/ | 7.15 |
| Yb³⁺ | 4f ¹³ | 14 | ² F _{7/2} | ² F _{5/2} | 10000 | 8/ | 2.57 |
| Lu³⁺ | 4f ¹⁴ | 1 | ¹ S | | | | |

La dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ peut-être aussi partiellement levée par l'effet de l'environnement (ligand) : c'est l'effet du champ cristallin. Les états obtenus sont appelés micro-états ou niveaux de Stark. Pour n (nombre d'électron) impair, les niveaux sont doublement dégénérés et on parle de doublets de Kramers. En revanche, cette double dégénérescence n'est pas assurée pour un nombre pair d'électrons 4f. Les différents micro-états issus d'un même niveau spectroscopique $^{2S+1}L_J$ sont caractérisés par les valeurs M_J et vecteurs $|J, M_J\rangle$ propres de l'opérateur scalaire \hat{J}_Z associé, qui à chaque moment angulaire \vec{J} associe sa projection sur l'axe de quantification Z . Pour un complexe donné, en fonction de la symétrie de l'environnement et de la nature des ligands, les niveaux Stark sont décrit par une combinaison linéaire des états $|J, M_J\rangle$. Aussi le terme niveaux de Stark revient souvent dans la spectroscopie

des lanthanides dans la mesure où c'est l'éclatement Stark qui va être à l'origine des bandes caractéristiques fines des spectres d'émission et d'absorption des complexes à base d'ions 4f.

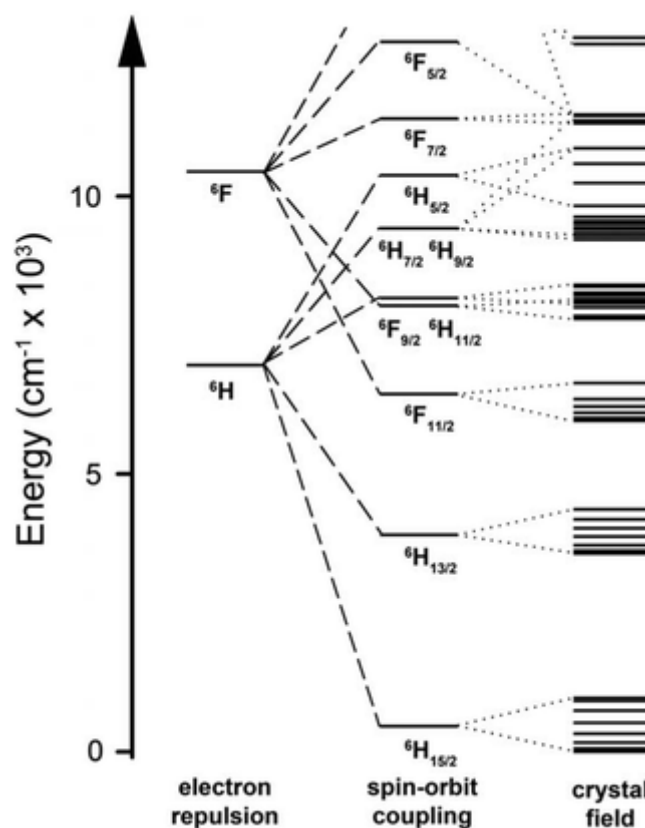


Figure 27 : Représentation de la structure électronique de l'ion trivalent lanthanide avec perturbations séquentielles de la répulsion des électrons, du couplage spin-orbite et du champ cristallin. [164]

IV.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents

Les ions lanthanides trivalents possèdent un moment magnétique intense (par rapport aux métaux 3d), une forte anisotropie intrinsèque (sauf l'euprium (III) qui possède un état fondamental non magnétique et le gadolinium (III) qui est isotrope). Ces propriétés sont liées à la coexistence du couplage spin-orbite et des effets du champ cristallin, faisant ainsi de ces ions des candidats de choix pour la synthèse de molécules caractérisées par une forte anisotropie magnétique indispensable pour pouvoir observer un comportement de molécule-aimant. Grâce au fort couplage spin-orbite, pour les ions lanthanides (excepté l' Eu^{III} et Sm^{III}), le niveau fondamental est bien séparé du premier niveau excité. Par conséquent, pour décrire les propriétés magnétiques de ces ions 4f, l'état fondamental est uniquement considéré et caractérisé par le nombre quantique J. [165] Pour un lanthanide donné, le terme associé à l'état fondamental peut être facilement déterminé par trois règles de Hund. [165,166]

1. La valeur de **S** est maximale mais doit être compatible avec le principe d'exclusion de Pauli.

2. La valeur de **L** est maximale dans la mesure permise par la règle (1).

3. Pour les ions dont la sous-couche est à moins qu'à moitié remplie $J = |L-S|$, autrement $J = |L+S|$

Le facteur g_J (également appelé facteur de Landé) de l'Hamiltonien Zeeman d'un multiplet **J** donné, est exprimé comme : ^[166] Le Tableau 3 donne les valeurs de g_J de l'ion cérium (III) à l'ion ytterbium (III).

$$g_J = 3/2 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{Équation (35)}$$

Les propriétés magnétiques d'un système donné constitué d'atomes de lanthanides peuvent être décrites sur la base de la description ci-dessus. Par exemple, l'état fondamental de l'ion dysprosium (III) est ${}^6H_{15/2}$, ayant $(2 \times 15/2 + 1) = 16$ niveaux dégénérés. De plus, l'application d'un champ magnétique **H** continu (dc) peut éliminer ces niveaux. L'énergie relative pour chaque niveau peut être obtenue par la formule :

$$E_H = \mu_0 \mu \cdot H = -g_J m_J \mu_0 \mu_B H \quad \text{Équation (36)}$$

Où, μ est le moment atomique, g_J est le facteur de Landé, m_J est le nombre quantique magnétique et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$. Deux niveaux adjacents pour un ion libre donné sont séparés de manière égale par $\Delta E = g_J \mu_0 \mu_B H$. De plus, la susceptibilité magnétique des complexes contenant des lanthanides suit la loi de Curie à la limite de la haute température et du faible champ magnétique :

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{H} && \text{Équation (37)} \\ &= \frac{N_A \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} \\ &= \frac{C}{T} \end{aligned}$$

Dans laquelle **C** est la constante de Curie.

En plus de posséder une forte anisotropie intrinsèque, les ions lanthanide trivalents possèdent également une forte anisotropie de leur densité 4f (Figure 28). En fonction de sa forme "en obus" ou "en disque", cette dernière est caractérisée d'oblate ou de prolate. ^[167]

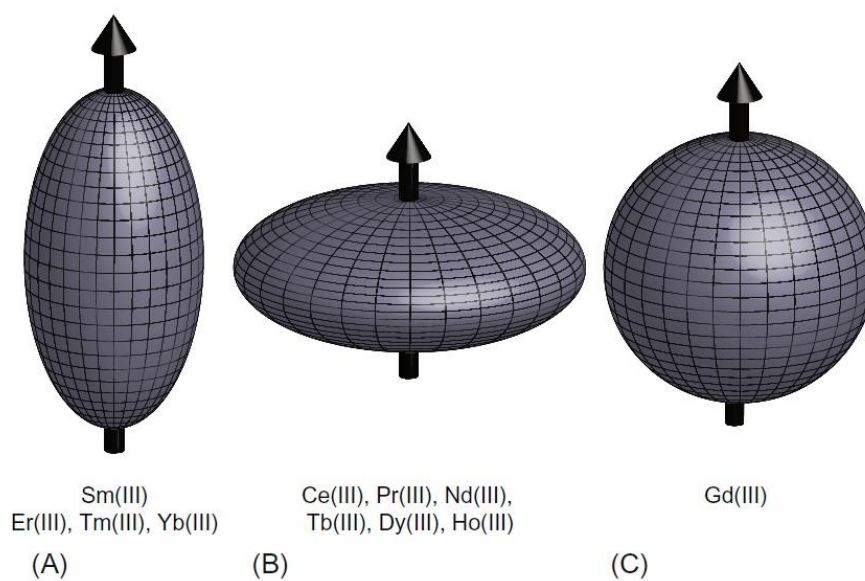


Figure 28 : Représentation schématique de la densité électronique 4f des ions lanthanide trivalents. (a) la densité est dite prolate, (b) oblate et (c) densités d'électrons sphériques.
[168]

IV. Références

- [1] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I*, Springer-Verlag, Berlin. (1981).
- [2] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism Made Simple*, World Scientific. (2006).
- [3] A. M. Polyakov, Supermagnets and sigma models. (2005).
- [4] W. Nolting et A. Ramakanth, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer. (2009).
- [5] J. Crangle, *Solid-State Magnetism*, Springer. (2012).
- [6] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer. (2008).
- [7] W. Haase, B. Bunsen-Ges, *Phys Chem*, 98, 1208-1208. (1994).
- [8] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, 275. (1997).
- [9] G. A. Bain, J. F. Berry, *J Chem Educ*, 85, 532. (2008).
- [10] M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. J. Sand, *Inorg. Nucl. Chem*, 30, 1275. (1968).
- [11] M. A. J. Phillips, *Chem Soc*, 2393. (1928).
- [12] H. C. Ooi, H. Suschitzky, *J Chem Soc, Perkin Trans. 1*, 2871-2875. (1982).
- [13] K. Fegy, D. Luneau, T. Ohm, et al, *Angew Chem Int Ed*, 37, 1270. (1998).
- [14] T. Lis, *Acta Cryst, B*, 36, 2042-2046. (1980).
- [15] A. Caneschi, D. Gatteschi, et al, *J Am Chem Soc*. 113, 5873-5874. (1991).
- [16] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press. (2006).
- [17] S. Sanvito, *Chem Soc Rev*, 40, 3336-3355. (2011).
- [18] L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nature Materials*, 7(3), 179-186. (2008).
- [19] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, 410, 789-793. (2001).
- [20] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield *Chem Rev*, 113, 5110. (2013).
- [21] G. Rogez, B. Donnio, et al. *Adv Mater*. 21(43), 4323-4333. (2009).
- [22] G. Christou, D. Gatteschi, et al. *MRS Bull*. 25(11), 66-71. (2000).
- [23] G. Aromi, E. K. Brechin, Springer, Berlin, 122, 1. (2006).
- [24] E. Ruiz, J. Cirera, et al, *Chem Commun*. 1,52-54. (2008).
- [25] N. Ishikawa, M. Sugita, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694-8695, (2003).
- [26] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, et al. *J Am Chem Soc*. 130 (28), 8874-8875. (2008).
- [27] S. D. Jiang, B.W. Wang, et al. *Angew Chem. Int. Ed*. 7448-7451. (2010).
- [28] G. J. Chen, Y. N. Guo, et al. *Chem Eur J*, 18(9), 2484-2487. (2012).
- [29] Y. Bi, Y. N. Guo, et al, *Chem Eur J*, 17(44), 12476-12481. (2011).
- [30] G. J. Chen, C. Y. Gao, et al, *Dalton Trans*, 40, 5579-5583. (2011).
- [31] Y. N. Guo, L. Ungur, et al, *Scientific Reports*, 4, 5471. (2014).
- [32] K. R. Meihaus, J. R. Long, *J Am Chem Soc*, 135(47), 17952-17957. (2013).
- [33] S. D. Jiang, B. W. Wang, H. L. Sun, et al, *J Am Chem Soc*, 133(13), 4730-4733. (2011).
- [34] J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu. *Chem. Commun*, 50(13), 1602-1604. (2014).
- [35] J. L. Liu, Y. C. Chen, et al, *Chem Sci*, 4(8), 3310-3316. (2013).
- [36] A. Watanabe, A. Yamashita, et al, *Chem Eur J*, 17(27), 7428-7432. (2011).
- [37] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem Sci*, 2(11), 2078-2085. (2011).
- [38] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, et al, *Science*, 362, 1400-1403, (2018).
- [39] J. D. Rinehart, M. Fang, et al, *J Am Chem Soc*, 133(36), 14236-14239. (2011).
- [40] R. F. Pearson, In *Experimental Magnetism*, Wiley, Chichester, Ch. 3. (1979).
- [41] B. D. Cullity, *Introduction To Magnetic Materials*, MA. (1972).
- [42] R. Sessoli, M. Mannini, et al, *Springer Proceedings in Physics*, 133, 279-311. (2010).
- [43] R. Boca, *Elsevier Science*, 1-874. (1999).
- [44] W. Haase, S. Wróbel, *Relaxation phenomena*, Springer. (2003).
- [45] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew Chem Int Ed*, 42, 268. (2003).
- [46] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, et al, *Europhys Lett*, 35, 301-306. (1996).

- [47] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, et al, *Phys Rev B*, 55, 5858. (1997).
- [48] F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernandez, *Phys Rev B*, 57, 505. (1998).
- [49] Y. N. Guo, G. F. Xu, W. Wernsdorfer, et al, *J Am Chem Soc*, 133(31), 11948-11951. (2011).
- [50] Y. Peng, V. Mereacre, C. E. Anson, et al, *Phys Chem*, 18, 21469-21480. (2016).
- [51] A. H. Morrish, The physical principles of magnetism, Wiley, New York. (1965).
- [52] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3090. (2005)
- [53] R. F. Weinland, G. Fischer, *Anorg Allg Chem*, 120, 161. (1921).
- [54] P. D. W. Boyd, Q. Y. Li, J. B. Vincent, et al, *J Am Chem Soc*, 110, 8537-8539. (1988).
- [55] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, et al, *J Am Chem Soc*, 115, 1804-1816. (1993).
- [56] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, et al, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2754. (2007).
- [57] C. Boskovic, M. Pink, J. C. Huffman, et al, *Journal of the American Chemical Society*, 123, 9914. (2001).
- [58] S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, et al, *Inorganic Chemistry*, 40, 2127. (2001).
- [59] A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace, et al, *Phys Rev Lett*, 89, 257201. (2002).
- [60] R. Bagai, G. Christou, *Chem Soc Rev*, 38, 1011-1026. (2009).
- [61] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, et al, *Angew Chem Int Ed*, 45, 4926-4929. (2006).
- [62] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, et al, *J Am Chem Soc*, 126, 4766-4767. (2004).
- [63] P. Abbasi, K. Quinn, D.I. Alexandropoulos, et al, *J Am Chem Soc*, 139, 15644-15647. (2017).
- [64] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, *Angew Chem Int Ed*, 43, 2117-2121. (2004).
- [65] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, et al, *J Am Chem Soc*, 120, 2365-2375. (1998).
- [66] R. H. Sannchez, T. A. Betley, *J Am Chem Soc*, 137, 43, 13949-13956. (2015).
- [67] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, et al, *Phys Rev Lett*, 78, 4645-4648. (1997).
- [68] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, et al, *J Am Chem Soc*, 117, 2491-2502. (1995).
- [69] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, et al, *Chem Commun*, 2666-2667. (2001).
- [70] M. Murrie, S. J. Teat, H. Stoeckli-Evans, et al, *Angew Chem Int Ed*, 42, 4653-4656. (2003).
- [71] Y. Z. Zhang, W. Wernsdorfer, F. Pan, et al, *Chem Commun*, 3302-3304. (2006).
- [72] A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, *Europhys Lett*, 35, 133-138. (1996).
- [73] Y. Q. Zhang, C. L. Luo, *Dalt Trans*, 29, 5627. (2009).
- [74] O. A. Waldmann, *Inorg Chem*, 46, 10035-10037. (2007).
- [75] F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss*, 148, 229-238. (2011).
- [76] H. Oshio, M. Nakano, *Chem Eur J*, 11, 5178-5185. (2005).
- [77] E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, et al, *Chem. Commun*, 52-54. (2008).
- [78] L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Chem Res*, 38, 325-334. (2005).
- [79] X. Y. Wang, C. Avendano, K. R. Dunbar, *Chem Soc Rev*, 40, 3213-3238. (2011).
- [80] K. S. Pedersen, J. endix, R. Clerac, *Chem Commun*, 50, 4396-4415. (2014).
- [81] F. S. Guo, A. K. Bar, R. A. Layfield, *Chem Rev*, 119, 8479-8505. (2019).
- [82] R. Sessoli, A. K. Powell, *Chem Rev*, 253, 2328-2341. (2009).
- [83] S. G. McAdams, A.M. Ariciu, A.K. Kostopoulos, et al, *Chem Rev*, 346, 216-239. (2017).
- [84] Z. Zhu, M. Guo, X. L. Li, *Chem Rev*, 378, 350-364. (2019).
- [85] A. Dey, J. Acharya, V. Chandrasekhar, *Chem Asian J*, 14, 4433-4453. (2019).
- [86] S. Demir, I. R. Jeon, J. R. Long, et al, *Chem Rev*, 289, 145-176. (2015).
- [87] R. A. Layfield, *Organometallics*, 33, 1084-1099. (2014).
- [88] M. Shatruk, C. Avendano, K. R. Dunbar, *Progress in Inorganic Chemistry*, 56, 155-333. (2009).
- [89] J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J Am Chem Soc*, 124, 7656-7657. (2002).
- [90] K. Qian, X. C. Huang, C. Zhou, et al, *J Am Chem Soc*, 135, 13302-13305. (2013).
- [91] V. S. Mironov, *Inorg Chem*, 54, 11339-11355. (2015).
- [92] D. Q. Wu, D. Shao, X. Q. Wei, et al, *J Am Chem Soc*, 139, 11714-11717. (2017).

- [93] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, et al, *Adv Mater*, 4, 504-505. (1992).
- [94] S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, et al, *J Am Chem Soc*, 132, 11900-11901. (2010).
- [95] M. Gonidec, R. Biagi, V. Corradini, et al, *J Am Chem Soc*, 133, 6603-6612. (2011).
- [96] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, et al, *Nano Letters*, 11, 7, 2634-2639. (2011).
- [97] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, *Nature*, 488, 357-360. (2012).
- [98] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, M. Ruben, et al, *Nat Mater*, 10, 502. (2011).
- [99] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. D. L. Torre, et al, *Chem Eur J*, 19, 1457-1465. (2013).
- [100] J. Liu, Y. C. Chen, J. L. Liu, et al, *J Am Chem Soc*, 138, 5441-5450. (2016).
- [101] A. B. Canaj, S. Dey, E. R. Marti, et al, *Angew Chem*, 58, 14146-14151. (2019).
- [102] Y. S. Ding, N. F. Chilton, R. E. Winpenny, et al, *Angew Chem Int. Ed.*, 55, 16071-16074. (2016).
- [103] L. Thomas-Hargreaves, D. Hunger, M. Kern, et al, *Chem Commun.* (2020).
- [104] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, et al, *J Am Chem Soc*, 126, 420-421. (2004).
- [105] S. K. Langley, N. F. Chilton, L. Ungur, et al, *Inorg Chem*, 51, 11873-1188. (2012).
- [106] S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, et al, *Angew Chem Int Ed*, 52, 12014-12019. (2013).
- [107] X. C. Huang, C. Zhou, H. Y. Wei, et al, *Inorg Chem*, 52, 7314-7316. (2013).
- [108] J. L. Liu, J. Y. Wu, Y.C. Chen, et al, *Angew Chem Int Ed*, 53, 12966 -12970. (2014).
- [109] J. L. Liu, J. Y. Wu, G. Z. Huang, et al, *Sci Report*, 5, 16621. (2015).
- [110] T. Han, Y. S. Ding, Y. Z. Zheng, et al, *Chemistry and Materials*, 173, 209-314. (2016).
- [111] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, et al, *Angew Chem Int Ed*, 45, 1729 -1733. (2006).
- [112] J. Luzon, K. Bernot, I. J. Hewitt, et al, *Phys Rev Lett*, 100, 247205. (2008).
- [113] L. F. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini, et al, *Angew Chem Int Ed*, 47, 4126-4129. (2008).
- [114] X. L. Lia, J. Tang, *Dalton Trans*, 48, 15358-15370. (2019).
- [115] R. J. Blagg, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, et al, *Angew Chem Int Ed*, 50, 6530-6533. (2011).
- [116] R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, et al, *Nat Chem*, 673-678. (2013).
- [117] N. F. Chilton, C. A. P. Goodwin, D. P. Mills, et al, *Chem Commun*, 51, 101-103, (2015).
- [118] L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Chem Phys*, 13, 20086-20090. (2011).
- [119] J. Xiong, H. Y. Ding, Y. S. Meng, *Chem Sci*, 8, 1288-1294. (2017).
- [120] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, et al, *Science*, 252, 1415-1417. (1991).
- [121] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, et al, *Angew Chem Int Ed*, 40, 1760-1763. (2001).
- [122] D. Yoshihara, S. Karasawa, N. Koga, *J Am Chem Soc*, 130, 10460-10461. (2008).
- [123] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, et al, *Nat Chem*, 3, 538-542. (2011).
- [124] B. S. Dolinar, D. I. Alexandropoulos, K. R. Vignesh, et al, *J Am Chem Soc*, 140, 908-911. (2018).
- [125] S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe, et al, *J Am Chem Soc*, 134, 18546-18549. (2012).
- [126] G. Brunet, M. Hamwi, M. A. Lemes, et al, *Commun Chem*, 1, 88. (2018).
- [127] C. A. Gould, L. E. Darago, M. I. Gonzalez, et al, *Angew Chem Int Ed Engl*, 56, 10103-10107. (2017).
- [128] T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, *Chem Commun*, 48, 7856-7858. (2012).
- [129] B. S. Dolinar, S. Gómez-Coca, D. I. Alexandropoulos, et al, *Chem Commun*, 53, 2283-2286. (2017).
- [130] H. Tian, R. Liu, X. Wang, et al, *Eur J Inorg Chem*, 4498-4502. (2009).
- [131] F.S. Guo, R. A. Layfield, *Chem Commun*, 53, 3130-3133. (2017).
- [132] X. Mei, X. Wang, J. Wang, et al, *New J Chem*, 37, 3620-3626. (2013).
- [133] C. Das, A. Upadhyay, M. Shanmugam, *Inorg Chem*, 57, 9002-9011. (2018).
- [134] B. M. Day, F. S. Guo, R. A Layfield, *Acc Chem Res*, 51, 1880-1889. (2018).
- [135] S. D. Jiang, S. S. Liu, L. N. Zhou, et al, *Inorg Chem*, 51, 3079-3087. (2012).
- [136] M. Jeletic, P. H Lin, J. J. L Roy, et al, *J Am Chem Soc*, 133, 19286-19289. (2011).
- [137] K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Acc Chem Res*, 49, 1158-1167. (2016).
- [138] C. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, et al, *Nature*, 548, 439-442. (2017).

- [139] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, et al, *Angew Chem Int Ed*, 56, 11445-11449. (2017).
- [140] C. A. Gould, K. R. McClain, J. M. Yu, et al, *J Am Chem Soc*, 141, 12967-12973. (2019).
- [141] P. B. Jin, Y. Q. Zhai, K. X. Yu, et al, *Angew Chem Int Ed*. (2020).
- [142] R. A. Layfield, J. J. W. McDouall, S. A. Sulway, et al, *Chem Eur J*, 16, 4442. (2010).
- [143] S. Demir, M. I. Gonzalez, L. E. Darago, et al, *Nat Commun*, 8, 2144. (2017).
- [144] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, et al, *J Am Chem Soc*, 132, 1224-1225. (2010).
- [145] A. K. Bar, C. Pichon, J. P. Sutter, et al, *Chem Rev*, 308, 346-380. (2016).
- [146] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem Sci*, 7, 2470-2491. (2016).
- [147] J. M. Zadrozny, F. Neese, J. R. Long, et al, *Nat Chem*, 5, 577-581. (2013).
- [148] X. N. Yao, J. Z. Du, Y. Q. Zhang, et al, *J Am Chem Soc*, 139, 373-380. (2017).
- [149] P. C. Bunting, M. Atanasov, E. Damgaard-Møller, et al, *Science*, 362, 6421. (2018).
- [150] Y. Rechkemmer, F. D. Breitgoff, M. V. D. Meer, et al, *Nat Commun*, 7, 10467. (2017).
- [151] Y. Y. Zhu, C. Cui, Y. Q. Zhang, et al, *Chem Sci*, 4, 1802-1806. (2013).
- [152] V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, et al, *J Am Chem Soc*, 137, 9792-9795. (2015).
- [153] N. Kaltsoyannis, P. Scott, The f-elements, *Oxford University Press*, New York. (1999).
- [154] S. Cotton, Lanthanides and Actinides, *McMillan Education*, London. (1991).
- [155] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany. (1995).
- [156] G. R. J. Choppin, *Less, Common Met*, 100, 141-151, (1984).
- [157] J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Chemical Properties of the Rare Earth Elements*; Elsevier. Amsterdam, 1-40. (1989).
- [158] J. C. G. Bünzli, N. André, M. Elhabiri, et al, *J All Comp*, 303-304, 66-74. (2000).
- [159] R. G. Lawrence, C. J. Jones, R. A. Kresinski, *J Chem Soc, Dalton Trans*, 501-507. (1996).
- [160] R. J. H. Clark, S. Y. Liu, G. H. Maunder, *J Chem Soc, Dalton Trans*. 2241-2247. (1997).
- [161] J. C. G. Bunli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier, Amsterdam. (1989).
- [162] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst*, B25, 925-945. (1969).
- [163] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York. (1993).
- [164] S. G. Reis, M. Briganti, S. Soriano, et al. *Inorganic. Chemistry*, 55, 11676-11684. (2016).
- [165] B. Khj, *Physics of magnetism and magnetic materials*. (2003).
- [166] C. G. Benelli, D. Gatteschi, *Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition metal ions and organic radicals*. (2002).
- [167] L. Lecren, W. Wernsdorfer, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11311. (2005).
- [168] E. Moreno-Pineda, L. E. Nodaraki, *Novel Magnetic Nanostructures*, 1-50. (2018).

Chapitre II :

Synthèse, étude structurale et magnétique d'une nouvelle famille de composés dinucléaires d'ions lanthanides avec l'acide 2-éthoxycinnamique

I. Introduction

Après une longue et intense course pour la miniaturisation de la taille des matériaux et devant la nécessité de l'augmentation des capacités de stockage, il est devenu nécessaire et indispensable que des solutions adéquates soient trouvées. En effet, cette course à la miniaturisation a permis d'accroître considérablement les capacités de traitement pendant plusieurs années, cependant cette approche a atteint sa limite, et depuis les années 1990, une autre alternative est envisagée, cette dernière est basée sur l'utilisation des molécules se comportant comme des nanoaimants. Ce nouveau défi constitue une réponse originale et fait l'objet d'une intense activité de recherche.

Les molécules-aimants sont des composés de coordination résultant de l'association d'un cation métallique (métal de transition et/ou lanthanide possédants des électrons célibataires) et d'un anion (généralement une molécule organique) formant un cœur magnétique. Ces aimants moléculaires possèdent la propriété remarquable de présenter une relaxation extrêmement lente de leur aimantation en dessous d'une certaine température dite de blocage. [1,4]

Depuis une vingtaine d'années, les ions lanthanide sont en effet employés avec succès pour la synthèse de ces systèmes puisqu'ils possèdent un moment magnétique relativement intense, une forte anisotropie intrinsèque pouvant conduire à une forte anisotropie magnétique, une barrière pour le renversement du moment magnétique allant d'une dizaine à quelques centaines de nombres d'onde et enfin une relaxation lente du moment magnétique.

L'objectif des recherches actuelles est d'augmenter la température de blocage et le temps de relaxation. Cela étant, de nombreuses stratégies basées sur l'augmentation du spin total (S) et de l'anisotropie magnétique (D) qui ont été développées. En effet, ces deux grandeurs affectent l'énergie nécessaire au changement d'orientation et donc de la relaxation.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à des systèmes moléculaires qui présentent des propriétés magnétiques originales. C'est dans ce contexte qu'intervient notre travail qui nous a conduit à synthétiser plusieurs nouvelles séries de composés binucléaires à base de terres rares (III) avec l'acide 2-éthoxy cinnamique, puis à les caractériser cristallographiquement et par spectroscopie IR et enfin à étudier leurs propriétés magnétiques.

II. Procédure générale de synthèse, Analyse élémentaire et Spectroscopique

II.1. Synthèses des composés $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$ (1), Nd (2))

Les deux composés ont été synthétisés par voie douce en solubilisant l'acide 2-Ethoxy cinnamique (0.057 g, 0.3 mmol) en présence de NaOH (0.012 g, 0.3 mmol) dans un mélange DMSO/H₂O (1/1), avec les nitrates de lanthanide $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) $\text{Ln}(\text{III})=\text{Ce}$ (1), Nd (2), le tout est maintenu sous agitation pendant une demi-heure à 75°C.

II.2. Synthèses des composés $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (3), Dy (5) et Er (6))

Les trois composés ont été obtenus par la réaction de trois équivalents de l'acide 2-Ethoxy cinnamique (0.057 g, 0.3 mmol) avec NaOH (0.012 g, 0.3 mmol) dans un mélange DMF/DMSO (2/1), et un équivalent des nitrates de lanthanide $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) $\text{Ln}(\text{III})=\text{Gd}$ (3), Dy (5) et Er (6), le tout est maintenu sous agitation pendant une heure à 75°C.

II.3. Synthèses du composé $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (4)

Le composé (4) a été synthétisé en conditions normales en solubilisant l'acide 2-Ethoxy cinnamique (0.057 g, 0.3 mmol) avec le NaOH (0.012 g, 0.3 mmol) dans un mélange de DMF/H₂O (1/1), avec le nitrate de lanthanide $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0457 g, 0.1 mmol), le mélange a été maintenu sous agitation pendant une demi-heure à température ambiante.

Tous les composés sont obtenus sous forme de monocristaux incolore après quelques jours d'évaporation, ensuite ils sont filtrés et lavés avec l'eau distillée (10 mL) puis avec de l'éthanol (10 mL) (schéma 1).

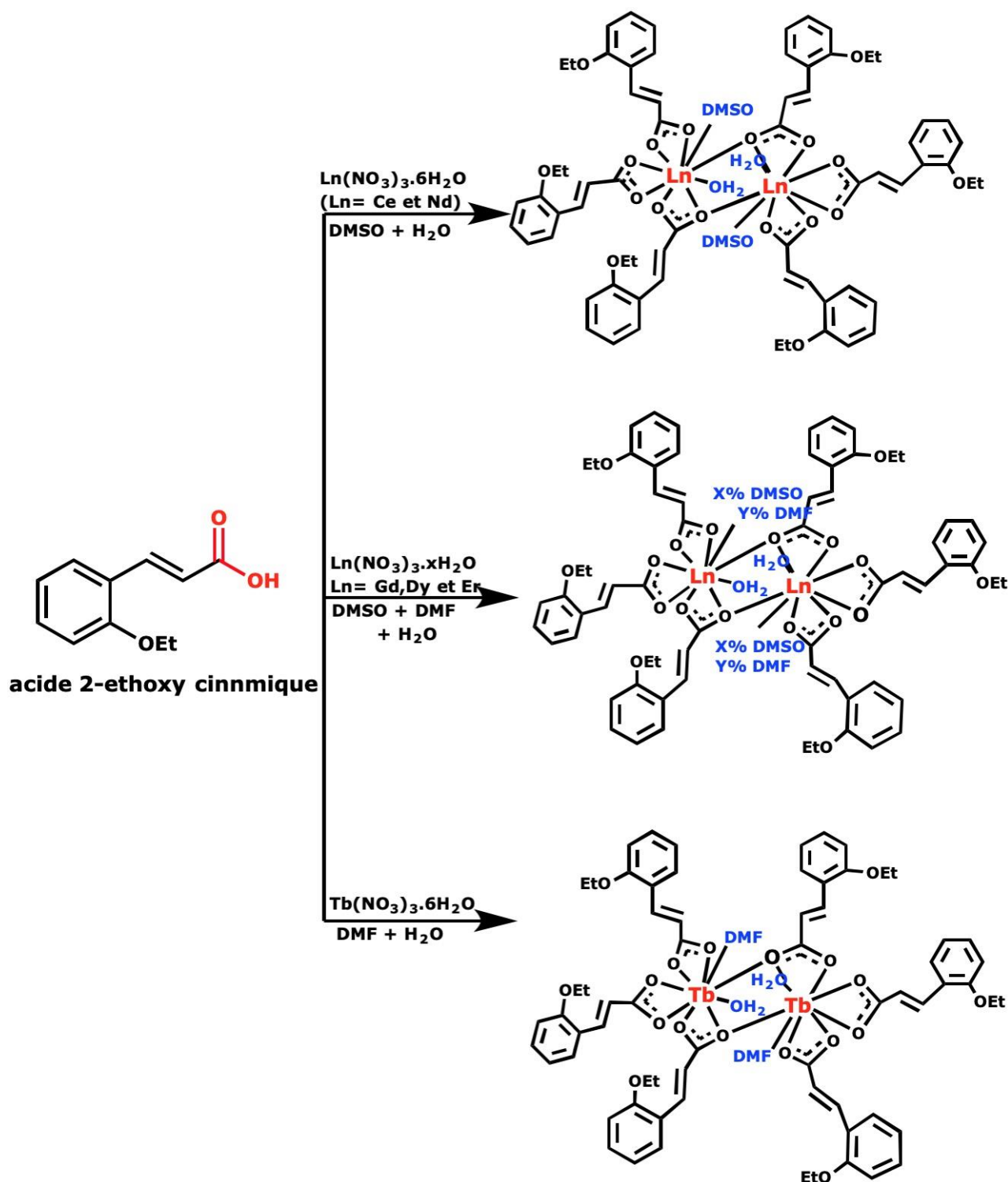


Schéma 1 : Synthèse des composés 1-6.

Les masses des sels de départ ainsi que les rendements de chaque réaction sont reportés dans le tableau 1 :

Tableau 1. Condition de synthèses des composés 1-6.

| Composés | Sels de départ | Masse du sel | m (mg) / R (%) |
|----------|--|--------------|----------------|
| 1 | Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0434 g | 28 / 65 |
| 2 | Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0570 g | 30 / 68 |
| 3 | Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0450 g | 25 / 55 |
| 4 | Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0457 g | 30 / 42 |
| 5 | Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0456 g | 20 / 44 |
| 6 | Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O | (0.0443 g | 18 / 40 |

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques, en plus de l'analyse élémentaire et la diffraction des RX sur poudre et monocristal. Les micro-analyses ont été réalisées sur tous les produits avec un analyseur LECO CHNS-932 afin de déterminer la contenance en carbone, hydrogène, azote et soufre, cette analyse vient confirmer la pureté et l'homogénéité de nos produits. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Analyses élémentaires des produits.

| Composés | C% | | H% | | N% | | S% | |
|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu |
| 1 | 51.907 | 52.2 | 5.103 | 5.21 | / | / | 3.959 | 4.4 |
| 2 | 51.646 | 51.95 | 5.077 | 4.76 | / | / | 3.939 | 3.86 |
| 3 | 51.458 | 52.02 | 5.051 | 5.07 | 0.603 | 0.44 | 2.506 | 3.48 |
| 4 | 52.497 | 52.59 | 5.14 | 5.19 | 1.701 | 1.77 | / | / |
| 5 | 51.696 | 52.09 | 5.068 | 5.15 | 1.140 | 1.26 | 1.259 | 2.03 |
| 6 | 51.230 | 51.27 | 5.073 | 4.97 | 0.993 | 0.77 | 1.57 | 3.15 |

Tous les spectres infrarouges obtenus ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr sur un spectromètre Nicolet FT-IR 20SXC. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone 4000 à 350 cm⁻¹. Les absorptions caractéristiques des composés sont représentées sur la Figure 1. La présence d'une large bande $\nu_s(\text{O-H})$ dans l'intervalle 3200-3400 cm⁻¹ est attribuée aux molécules d'eau, des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{C-H})$ vers 2974 et 2930 cm⁻¹, alors que les bandes observés entre 1670 et 1550 cm⁻¹ sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et $\nu_{as}(\text{C=C})$ et ceux observés entre 1500 et 1400 cm⁻¹ aux $\nu_s(\text{COO})$ et $\nu_s(\text{C=C})$. Le dédoublement des bandes pour $\nu_s(\text{COO})$ est dû à la présence de différents modes de coordination des carboxylates : chélatant et pontant. D'autres bandes caractéristiques correspondantes aux molécules DMF et DMSO apparaissent dans la région : 1123, 1036, 978, 890 et 686 cm⁻¹. La bande vers 745 cm⁻¹ signifie la di-substitution « ortho » du cycle aromatique du ligand acide (2-éthoxycinnamique). La superposition des spectres IR pour l'ensemble des composés **1-6**, montrent les bandes caractéristiques des

composés et la très grande similitude entre les spectres confirmant ainsi que les composés iso-structuraux comme le montre la Figure 1.

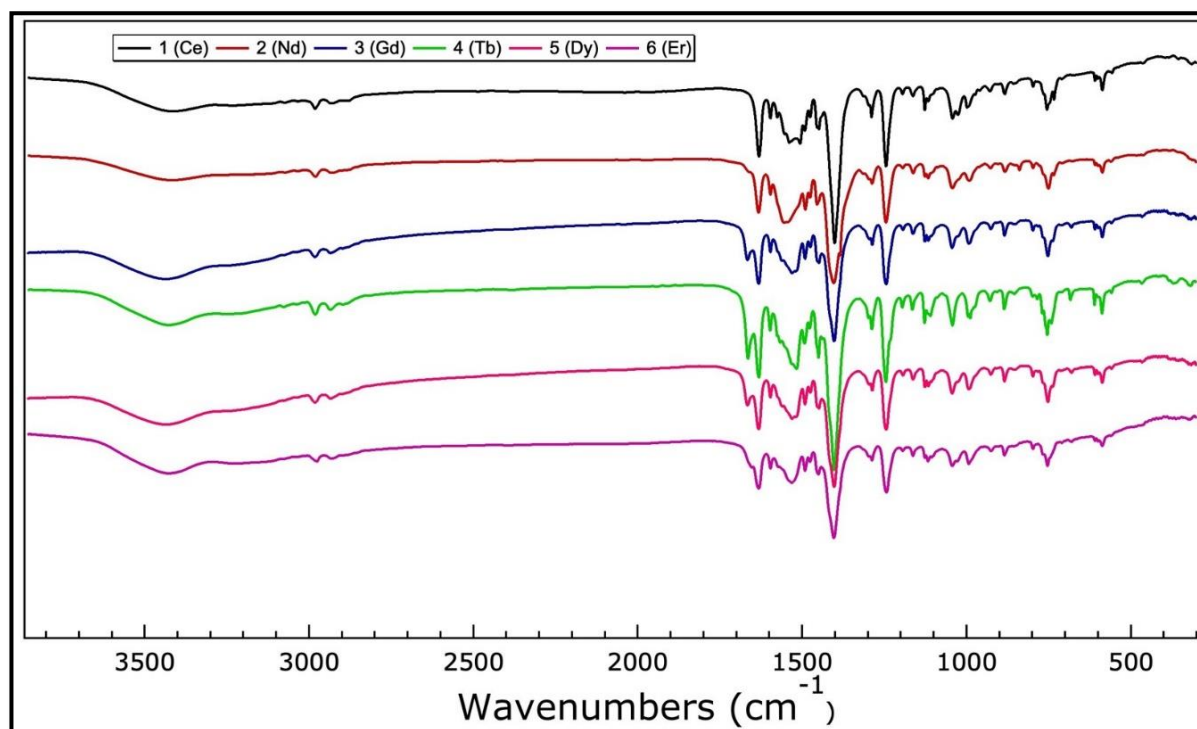


Figure 1 : Spectres infrarouge des produits 1-6.

III. Étude structurale par DRX sur monocristal

Les cristaux ont été sélectionnés en utilisant un microscope optique polarisé. Les données des rayons X ont été analysés au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles Bruker équipés d'une micro-source de cuivre, fonctionnant à une puissance de 30 W (45 kV, 0,60 mA) pour générer un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), et un détecteur Bruker VANTEC-500 (Technologie microgap). Les données de diffraction ont été collectées, explorées sur l'espace réciproque avec une combinaison de balayages φ et ω pour atteindre une résolution de $0,85 \text{ \AA}$, une complétude $> 95\%$ avec une redondance > 3 , en utilisant soit une stratégie de collecte d'hémisphères, soit une stratégie spécifique déterminée à l'aide du programme APEX3.^[5] Le temps d'exposition a été ajusté selon la taille et la qualité de diffraction des cristaux. Les structures ont été résolues par les méthodes directes utilisant le programme SHELXS, puis affinés avec le programme SHELXL-2014^[6] implanté dans le programme OLEX2^[7]. Les atomes d'hydrogènes ont été fixés à leurs positions calculées en utilisant des distances et des contraintes d'angles. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON.^[8] Les illustrations graphiques ont été effectuées à l'aide des programmes de dessin : ATOMS^[9] et MERCURY.^[10] Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3. Données cristallographiques des composés 1-6.

| Les composés | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|--|--|---|--|---|
| Formule chimique | C ₃₅ H ₄₁ CeO ₁₁ S | C ₃₅ H ₄₁ NdO ₁₁ S | C _{35.4} H _{40.3} GdN _{0.3} O ₁₁ S _{0.7} | C ₃₆ H ₄₂ TbNO ₁₁ | C _{35.7} H _{41.7} DyN _{0.7} O ₁₁ S ₀ | C _{35.6} H _{39.8} ErN _{0.6} O ₁₁ S _{0.4} |
| Masse Moléculaire | 809.86 | 813.98 | 824.17 | 823.62 | 828.81 | 832.16 |
| Système cristallin | Triclinique | Triclinique | Triclinique | Triclinique | Triclinique | Triclinique |
| Groupe d'espace | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Paramètres de maille (Å) / (°) | a=8.8932 (16) b= 15.015 (2) c=15.167 (2) α=65.588 (11) β=87.938 (13) γ=74.661 (13) | a=8.8882 (6) b=15.1063 (9) c=15.1815 (9) α=65.367 (4) β=87.895 (4) γ=74.296 (4) | a=8.544 (7) b=14.813 (14) c=16.466 (16) α=110.47 (3) β=103.78 (2) γ=95.51 (3) | a=9.0353 (3) b=15.2780 (6) c=15.3738 (6) α=60.4530 (2) β=74.399 (2) γ=89.018 (2) | a=8.3946 (2) b=14.6797 (4) c=16.3326 (5) α=110.372 (1) β=103.423 (2) γ=95.963 (2) | a=8.432 (5) b=14.743 (9) c=16.443 (11) α=110.89 (2) β=103.676 (16) γ=95.403 (14) |
| Volume (Å ³) | 1772.3 (6) | 1777.0 (2) | 1859 (3) | 1761.24 (12) | 1797.20 (9) | 1819 (2) |
| μ (mm ⁻¹) | 10.97 | 12.19 | 12.35 | 10.39 | 11.80 | 4.99 |
| Condition d'enregistrement | | | | | | |
| Diffractomètre | Bruker APEX-II CCD | | | | | |
| Température (K) | 200 | 300 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Réflexions mesurées | 15319 | 14220 | 21020 | 33019 | 20001 | 20592 |
| Réflexions Indépendantes | 5729 | 5734 | 6176 | 5802 | 5996 | 6160 |
| Réflexions I>2σ(I) ; Rint | 3690 ; 0.125 | 4534 ; 0.065 | 4997 ; 0.085 | 5402 ; 0.064 | 5455 ; 0.048 | 5202 ; 0.065 |
| θmin- θmax (°) | 3.2- 65.1 | 3.2- 65.6 | 3.0- 65.8 | 3.4- 64.7 | 3.0- 65.7 | 3.0- 65.9 |
| h ; k ; l | -10/10 ; 17/17 ; -17/15 | -10/10 ; 16/17 -17/17 | -9/10 ; -17/17 ; -19/18 | -10/10 ; -17/17 ; -18/17 | -9/9 ; -17 /17 ; -19/19 | -9/9 ; -17/17 ; -18/19 |
| Affinement | | | | | | |
| R1 ; wR2 (all data) | 0.115 ; 0.199 | 0.074 ; 0.181 | 0.065 ; 0.14 | 0.036 ; 0.104 | 0.042 ; 0.14 | 0.057 ; 0.145 |
| R1 ; R2 (obs data) | 0.068 ; 0.16 | 0.053 ; 0.146 | 0.049 ; 0.128 | 0.033 ; 0.101 | 0.035 ; 0.119 | 0.045 ; 0.124 |
| S (GooF) /paramètres | 0.99 / 439 | 1.094 / 439 | 0.99 / 468 | 1.097 / 504 | 0.992 / 468 | 1.06 / 471 |
| Min, max. resd. dens. [e/Å ³] | 1.07, -1.10 | 1.37, -1.30 | 1.16, -0.93 | 0.88, -0.77 | 0.86, -1.03 | 1.11, -1.03 |

III.1. Description structurale des composés

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristaux des six (06) composés a révélé que cinq d'entre eux forment deux séries iso-structurales : la première série est composée de deux complexes avec la formule $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ou ($\text{Ln}=\text{Ce}$ (III) (**1**), Nd (III) (**2**)), la deuxième série est composée de trois complexes iso-structuraux, avec la formule $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ ou ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**3**), Dy (**5**) et Er (**6**)) et le sixième composé de formule $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**4**) présente une structure distincte. Tous les composés cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec les paramètres de maille cités dans le tableau 3. La structure des six composés est très similaire et peut être décrite comme un dimère constitué de deux cations métalliques avec une coordinence de 9 liés à six ligands cinnamates. L'unité asymétrique est composée de trois ligand 2-éthoxycinnamate coordonnés au métal central, La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau et une molécule de DMSO pour les composés **1** et **2** (figure 2), une molécule de DMF pour le composé **4** (figure 3) et un mélange DMSO/DMF avec des occupations partielles de : 0.35/0.65, 0.68/0.32 et 0.60/0.40 pour les composés **3**, **5** et **6** (figure 4) respectivement. Les structures rappellent celles obtenues précédemment avec le ligand 2-méthoxycinnamate. ^[11]

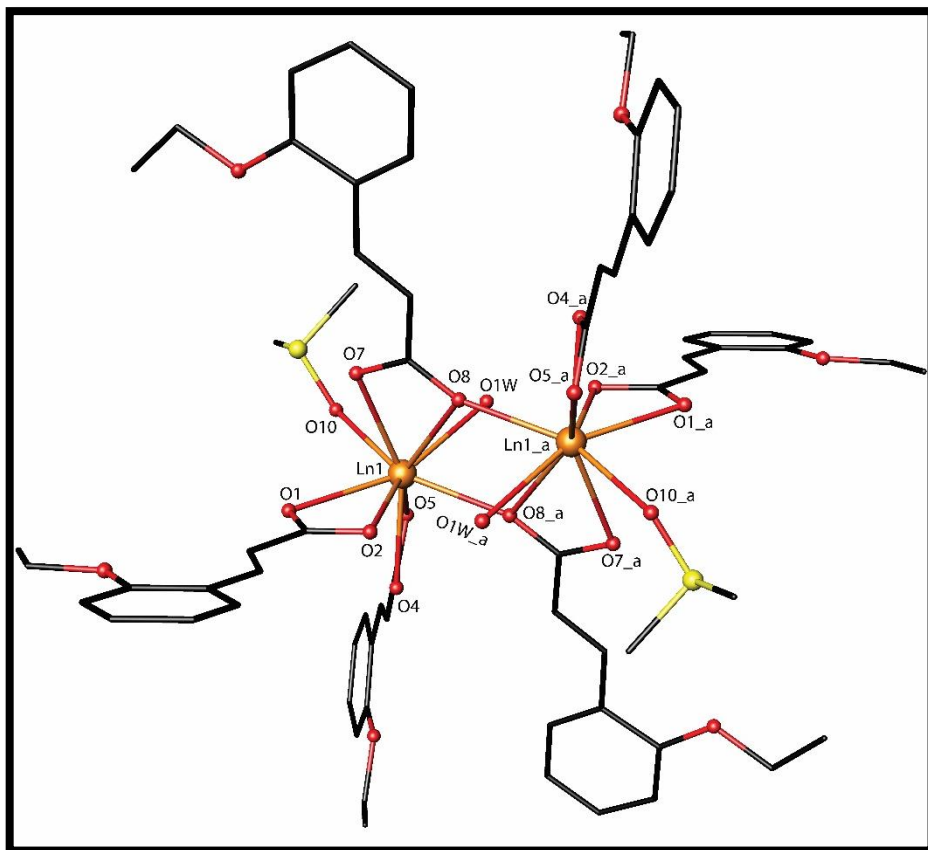


Figure 2 : Représentation ATOMS des composés 1 et 2.
Codes de symétrie : (a) 2-x,1-y,1-z.
Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

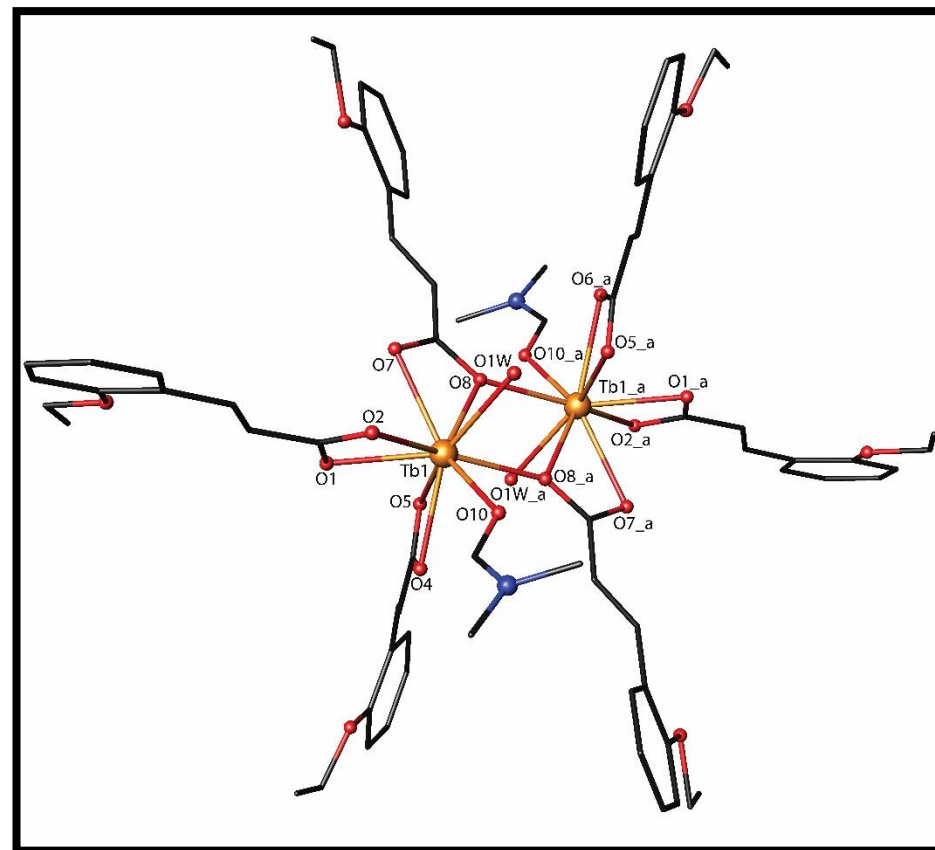


Figure 3 : Représentation ATOMS des composés 4.
Codes de symétries : (a) -x,2-y,1-z.
Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

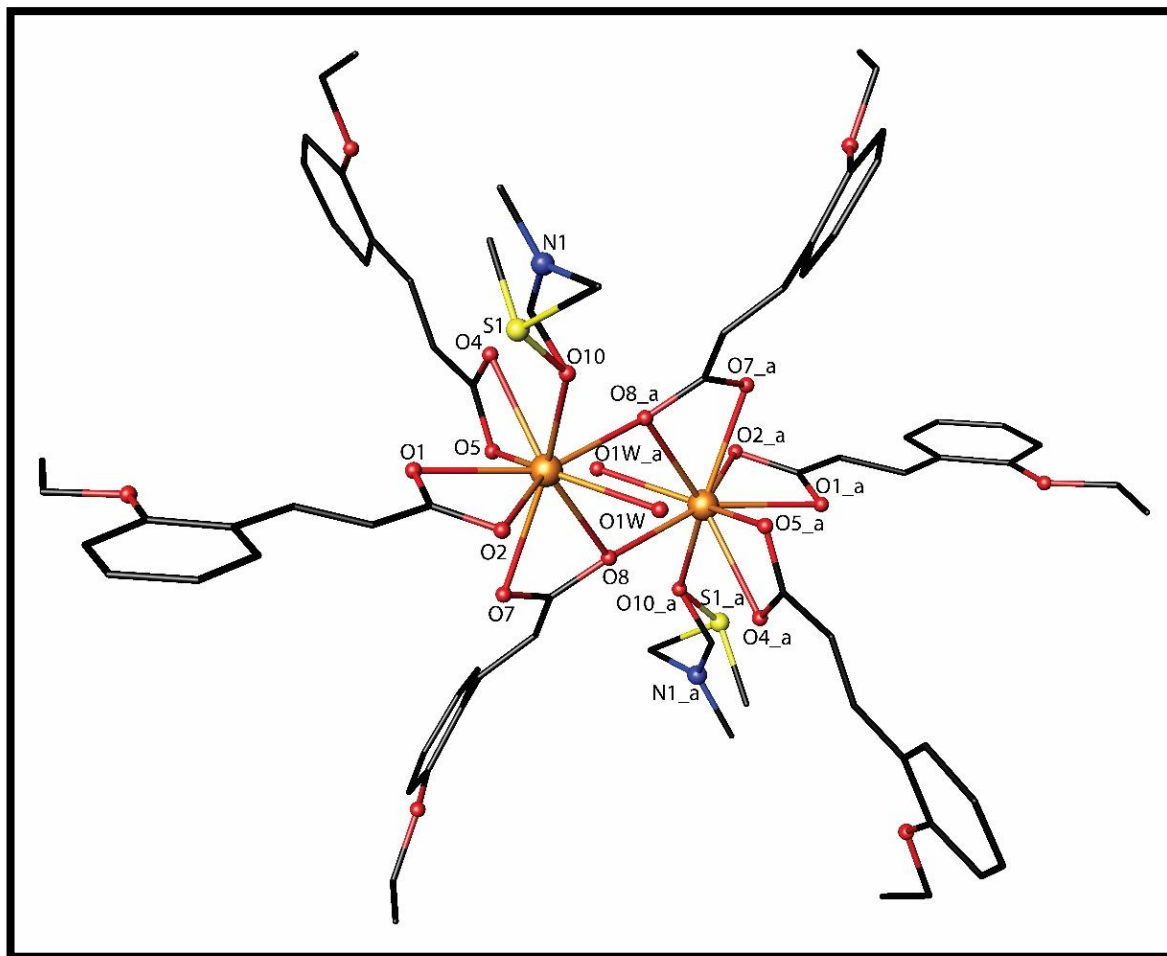


Figure 4 : Représentation ATOMS des composés 3, 5 et 6.

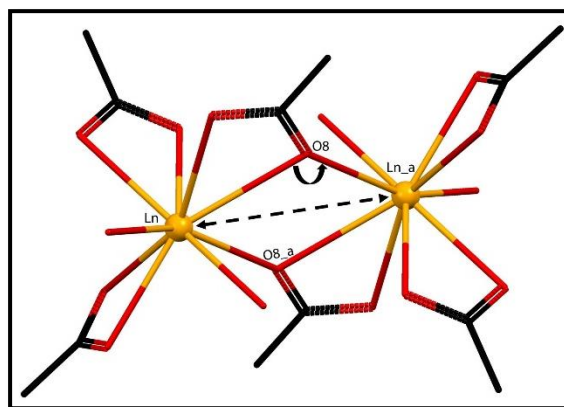
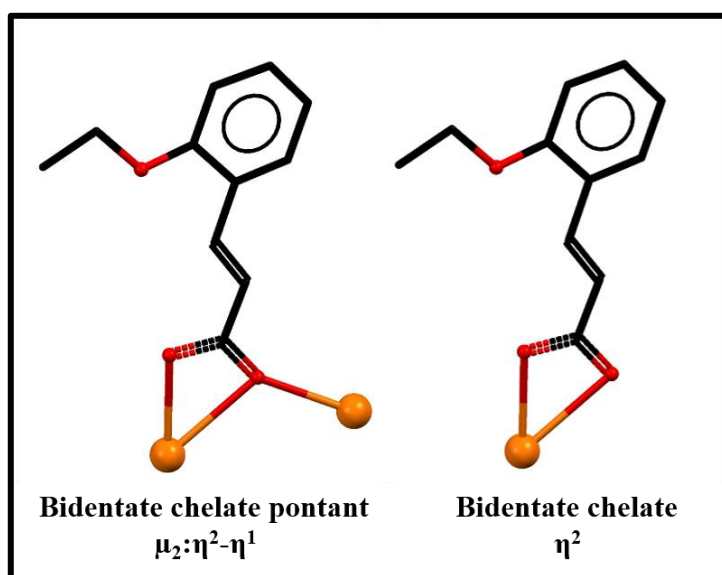
Codes de symétrie : (a) 1-x, 2-y, 1-z.

Les atomes d'hydrogènes ont été volontairement omis par souci de clarté.

L'environnement de l'ion Ln^{+3} est LnO_9 où les quatre atomes d'oxygènes O1, O2, O4 et O5 sont fournis par deux groupements carboxylates en mode η^2 , alors que les trois oxygènes O7, O8 et O8a sont fournis par deux autres groupements carboxylate mais en mode $\mu_2 : \eta^2 - \eta^1$ comme le montre la figure 5, ce mode est fréquemment observé dans les composés à base de ligands carboxylates et de lanthanides.^[11,12] Les atomes d'oxygènes O10 et O1W sont fournis par une molécule de DMSO et/ou de DMF et d'une molécule d'eau. Les deux centres métalliques sont liés par deux ponts carboxylate, avec le mode de coordination bidentate chélate et pontant selon la conformation $\mu_2 : \eta^2 - \eta^1$, avec une distance intermétallique directe $\text{Ln}^{\text{III}} \dots \text{Ln}^{\text{III}}$ qui varie de 4.1432 (3) à 4.353 (1) Å. Les angles de liaisons Ln-O8-Ln des ponts carboxylates μ_2 varient autour de 115° (tableau 4).

Tableau 4. Distances et angles interatomiques dans les composés 1-6.

| Composés | Ln ³⁺ - Ln ³⁺ | Ln ³⁺ - O8- Ln ³⁺ |
|----------|-------------------------------------|---|
| 1 | 4.353 (1) (Å) | 114.5 (3) (°) |
| 2 | 4.316 (7) (Å) | 115.0 (3) (°) |
| 3 | 4.239 (3) (Å) | 114.9 (2) (°) |
| 4 | 4.143 (3) (Å) | 115.5 (1) (°) |
| 5 | 4.165 (4) (Å) | 115.2 (1) (°) |
| 6 | 4.164 (2) (Å) | 115.3 (2) (°) |

**Figure 5 :** Illustration de la distance Ln-Ln et de l'angle Ln-O-Ln.**Figure 6 :** Les différents modes de coordination des groupements Carboxylate des composés 1-6.

Une sélection des distances et angles dans la structure des six composés est reportés dans le tableau 5.

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) interatomiques des composés 1-6.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------|-----------|----------|------------|------------|------------|------------|
| Ln—O1 | 2.492(8) | 2.478(6) | 2.497 (5) | 2.393 (3) | 2.457 (3) | 2.439 (4) |
| Ln—O2 | 2.531(3) | 2.515(6) | 2.426 (5) | 2.478 (3) | 2.391 (3) | 2.396 (4) |
| Ln—O4 | 2.519(8) | 2.473(7) | 2.471 (5) | 2.448 (3) | 2.446 (3) | 2.434 (4) |
| Ln—O5 | 2.540(9) | 2.510(7) | 2.454 (5) | 2.442 (3) | 2.413 (3) | 2.404 (4) |
| Ln—O7 | 2.562(8) | 2.518(7) | 2.501 (5) | 2.483 (3) | 2.459 (3) | 2.451 (4) |
| Ln—O8 | 2.464(9) | 2.434(6) | 2.468 (5) | 2.400 (3) | 2.405 (3) | 2.388 (4) |
| Ln—O8 ⁱ | 2.710(9) | 2.680(7) | 2.563 (5) | 2.499 (2) | 2.529 (3) | 2.541 (4) |
| Ln—O10 | 2.470(10) | 2.445(7) | 2.410 (5) | 2.384 (3) | 2.380 (3) | 2.363 (4) |
| Ln—O1W | 2.557(9) | 2.528(6) | 2.397 (5) | 2.428 (3) | 2.353 (3) | 2.336 (4) |
| O1—Ln—O2 | 51.5(3) | 52.1(2) | 53.33 (16) | 53.31 (10) | 53.80 (10) | 54.43 (13) |
| O1—Ln—O5 | 102.0(3) | 102.8(2) | 86.06 (16) | 79.01 (10) | 86.00 (10) | 84.81 (14) |

| | | | | | | |
|-----------------------------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| O1—Ln—O8 | 125.5(3) | 126.8(2) | 153.10 (17) | 152.20 (10) | 152.55 (11) | 152.05 (13) |
| O5—Ln—O7 | 138.2(3) | 138.8(2) | 75.69 (17) | 93.32 (10) | 75.28 (10) | 75.47 (13) |
| O5—Ln—O8ⁱ | 149.9(3) | 148.9(2) | 73.51 (16) | 73.27 (9) | 73.30 (10) | 73.35 (12) |
| O7—Ln—O2 | 80.2(3) | 80.3(2) | 76.61 (17) | 81.48 (9) | 76.28 (10) | 76.01 (13) |
| O8—Ln—O8ⁱ | 65.5(3) | 65.0(2) | 65.17 (17) | 64.50 (10) | 64.83 (11) | 64.71 (14) |
| O1W—Ln—O4 | 115.4(3) | 117.6(2) | 138.73 (19) | 145.47 (10) | 138.02 (11) | 138.60 (15) |
| O1W—Ln—O8 | 75.1(3) | 74.6(2) | 74.96 (17) | 78.02 (10) | 74.96 (10) | 75.56 (13) |
| O1W—Ln—O10 | 79.2 (3) | 78.8 (2) | 75.15 (19) | 72.65 (10) | 75.21 (11) | 75.62 (14) |

Les géométries d'environnement des ions lanthanides trivalents peuvent être caractérisées par le facteur SHAPE, qui permet de quantifier les différences entre la géométrie du composé et une géométrie idéale donnée. [13,14] Ainsi, une analyse de la géométrie dans les six composés a été effectuée à l'aide du programme **SHAPE** (tableau 6) [15] a révélé que l'environnement des ions Ln⁺³ se rapproche d'un antiprisme carré capé sphérique comme le montre la figure 7.

Tableau 6. Analyse de la géométrie (SHAPE).

| | JJCU | CCU | JCSAPR | CSAPR | JTCTPR | TCTPR |
|----------|--------|-------|--------|--------------|--------|-------|
| 1 | 8.035 | 7.093 | 4.739 | 4.115 | 6.213 | 4.834 |
| 2 | 8.130 | 7.237 | 4.345 | 3.743 | 5.952 | 4.536 |
| 3 | 10.065 | 8.586 | 3.192 | 2.070 | 3.675 | 2.784 |
| 4 | 9.835 | 8.009 | 3.258 | 2.453 | 4.631 | 2.702 |
| 5 | 9.935 | 8.504 | 2.998 | 1.91 | 3.476 | 2.667 |
| 6 | 9.888 | 8.849 | 2.929 | 1.871 | 3.25 | 2.514 |

JJCU : Capped cube

CSAPR: Spherical capped square

CCU : Spherical- relaxed capped cube

JTCTPR : Tricapped trigonal prism

JCSAPR : Capped square antiprism

TCTPR : Spherical tricapped trigonal

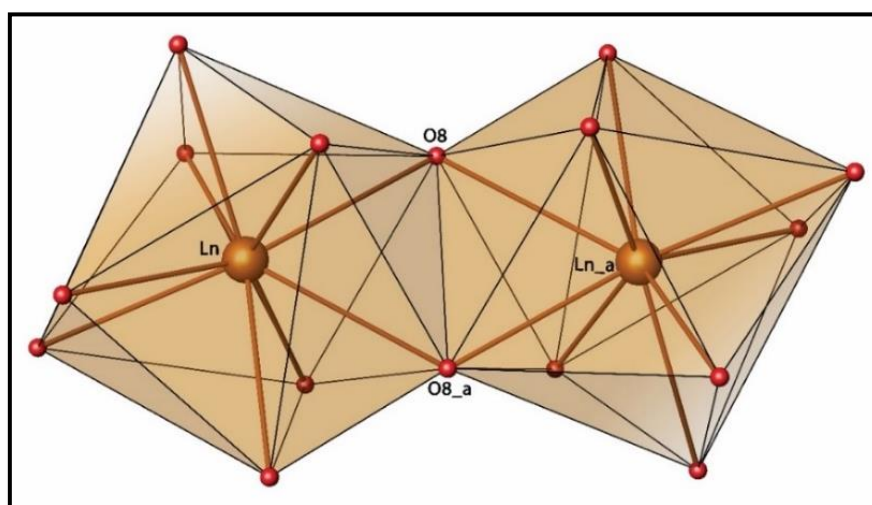


Figure 7 : Représentation des polyèdres de coordination dans les composés 1-6.

III.2. Liaisons hydrogènes

III.2.1. Liaisons hydrogène dans les composés 1 et 2

Du point de vue supramoléculaire, les dimères se développent sous forme de chaînes *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes de type O-H...O, entre les atomes d'oxygènes des molécules d'eau et des groupements carboxylate du ligand 2-éthoxycinnamate de la molécule adjacente, une deuxième interaction de type C-H...O est observée entre les atomes de carbone des molécules de DMSO et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate de la molécule adjacente. Une liaison faible de type C-H...O est aussi observé entre les atomes de carbone du 2-éthoxycinnamate et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate. Ces trois types de liaison sert à connecter les dimères pour former des chaînes le long de l'axe *a*.

Trois liaisons hydrogène intramoléculaires faibles de type C-H...O sont également observées : la première est observée entre l'hydrogène porté par l'atome de carbone C13 du ligand et l'oxygène O6 du groupement éthoxy provenant du même ligand, la deuxième est observée entre l'hydrogène H24 porté par l'atome de carbone C24 du groupement carboxylate avec l'oxygène O4 d'un autre groupement carboxylate, la dernière liaison est observée entre le carbone C2 du groupement carboxylate et l'atome d'oxygène du groupement éthoxy.

Les chaînes sont interconnectées en formant des couches dans le plan (*ab*) à l'aide d'interaction type hydrogène faibles de type C-H...O entre les atomes de carbone des groupes éthoxy avec les atomes d'oxygène du même groupe de la molécule adjacente (Figure 8).

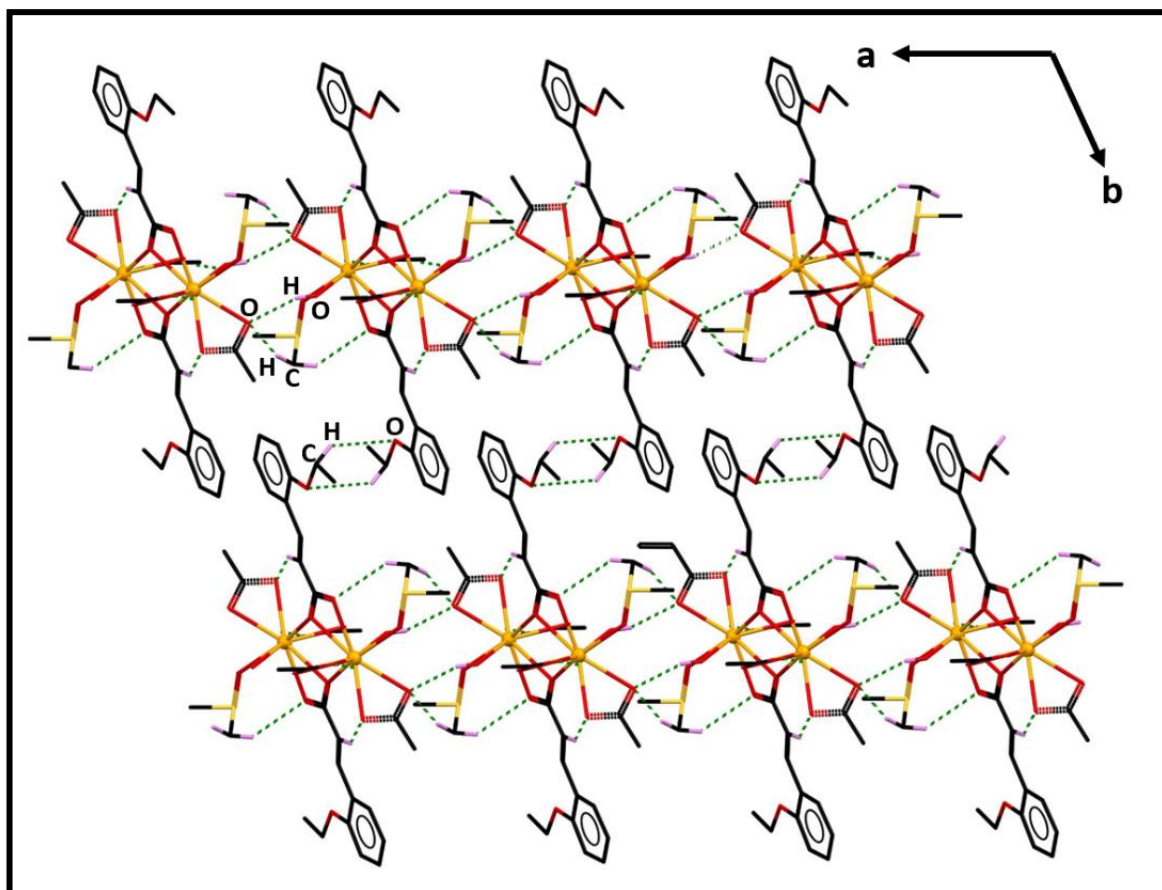


Figure 8 : Représentation des liaisons hydrogène dans les composés 1 et 2.
Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.

III.2.2. Liaisons hydrogène dans les composés 3, 5 et 6

La cohésion dans le cristal est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène intermoléculaires modérées de type O-H...O observée entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et des groupements carboxylate du ligand 2-éthoxycinnamate de la molécule adjacente, et deux autres liaisons faibles de type C-H...O entre les atomes de carbone des molécules de DMSO et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate de la molécule adjacente et les atomes de carbone du ligand avec les atomes d'oxygène du groupement carboxylate de la molécule adjacente. Ces trois types de liaison sert à connecter les dimères pour former des chaînes le long de l'axe *a* (figure 9).

Deux liaisons hydrogène intramoléculaire sont observées, une liaison modérée de type O-H...O est observée entre l'oxygène O1W de la molécule d'eau avec l'oxygène O5 du groupement carboxylate.

Les chaînes interconnectées forment des couches à l'aide d'interactions entre l'atome de carbone du groupement éthoxy C11 et l'atome d'oxygène O1 du groupement carboxylate d'un ligand cinnamate et entre les atomes de carbone du groupement éthoxy et les atomes

d'oxygène du groupement éthoxy de la molécule adjacente formant un réseau tridimensionnel de chaînes de dimères parallèles au plan (bc) (figure 10).

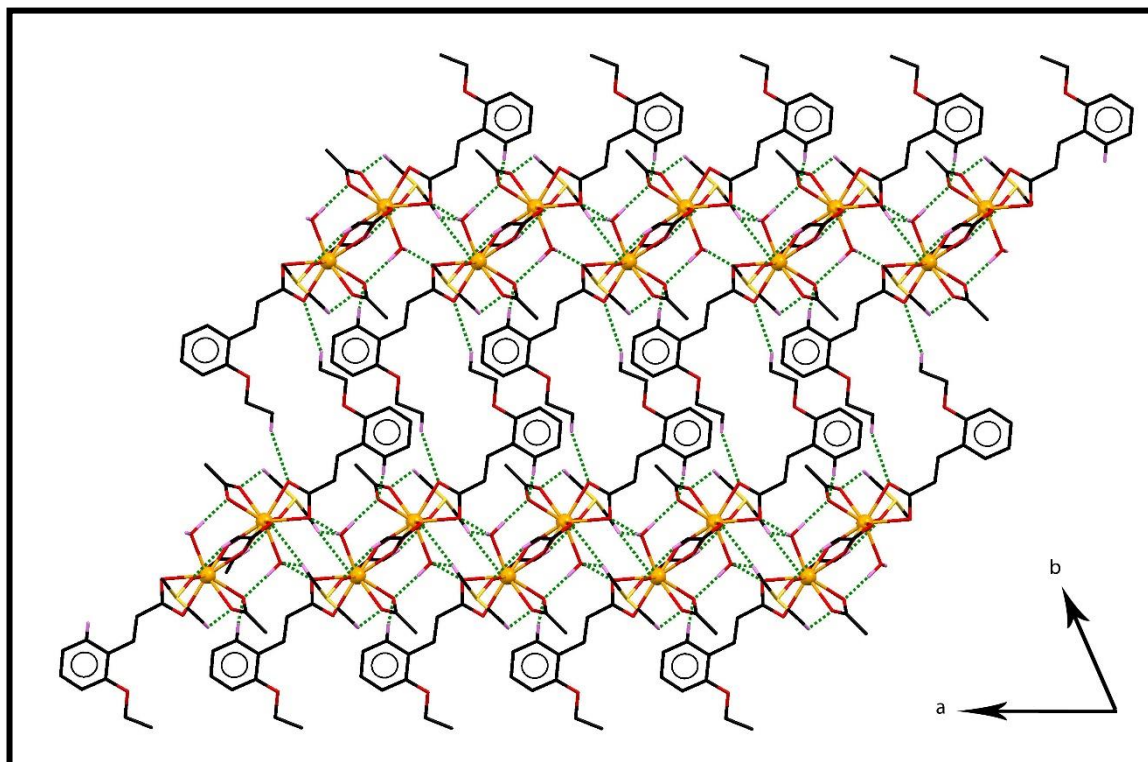


Figure 9 : *Projection selon le plan (ab) des composés 3, 5 et 6. Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.*

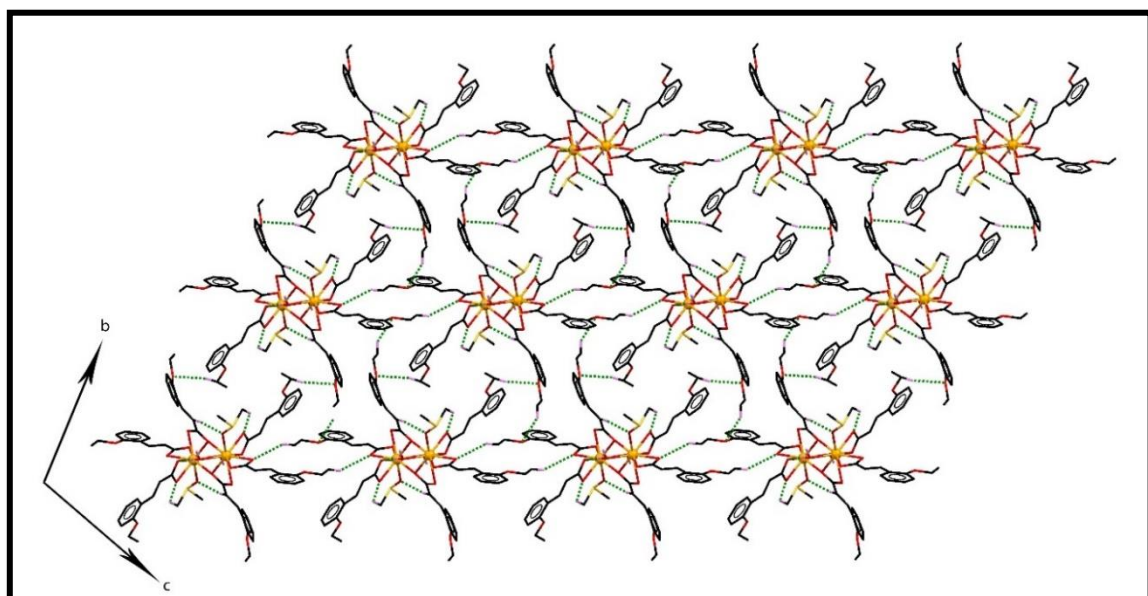


Figure 10 : *Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline des composés 3, 5 et 6 via les liaisons hydrogène. Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.*

III.2.3. Liaisons hydrogène dans le composé 4

La connexion entre les molécules le long de l'axe *a* est assurée par trois liaisons ; une liaison hydrogène modérée de type O-H...O observée entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et des groupements carboxylate du ligand 2-éthoxycinnamate, deux liaisons faibles de type C-H...O entre les atomes de carbone du ligand et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate et entre les atomes de carbone provenant de la molécule de DMSO ou DMF et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate. Deux liaisons hydrogène intramoléculaire sont observée, une liaison modérée de type O-H...O entre l'oxygène O1W de la molécule d'eau avec l'oxygène O5 du groupement carboxylate. Le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par deux interactions intermoléculaires faibles de type C-H...O entre les atomes de carbone du groupement éthoxy et les atomes d'oxygène du groupement éthoxy de la molécule adjacente et entre les atomes de carbone du groupement éthoxy et les atomes oxygène du groupement carboxylate selon le plan (*bc*) (figure 12).

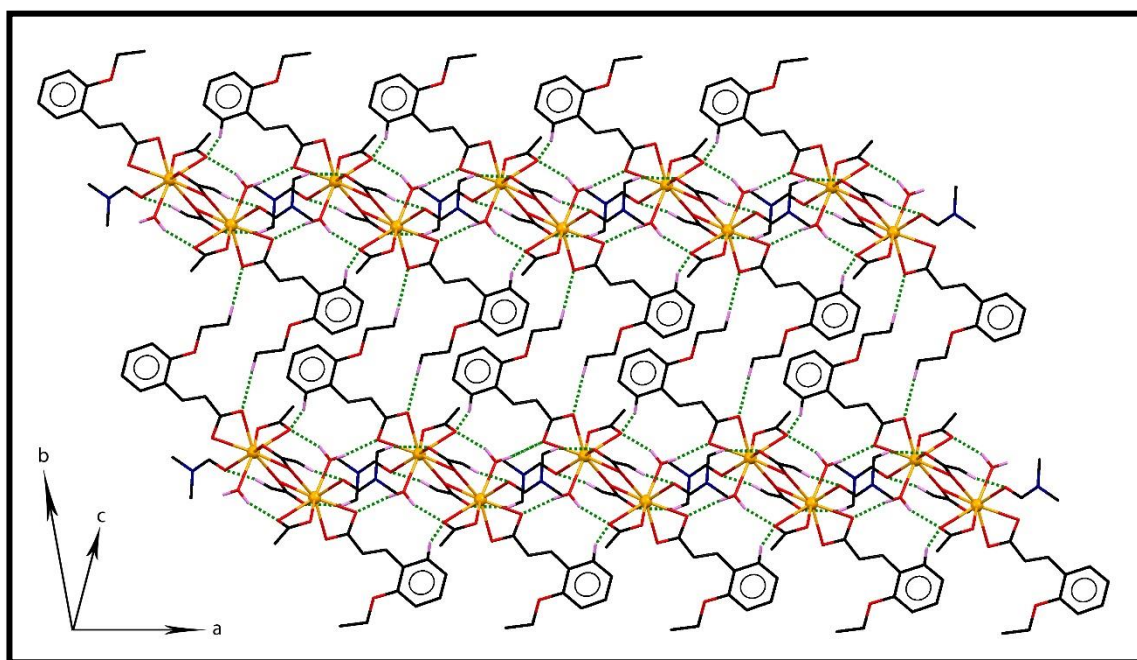


Figure 11 : *Liaisons hydrogène dans la structure cristalline du composé 4. Les atomes d'hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.*

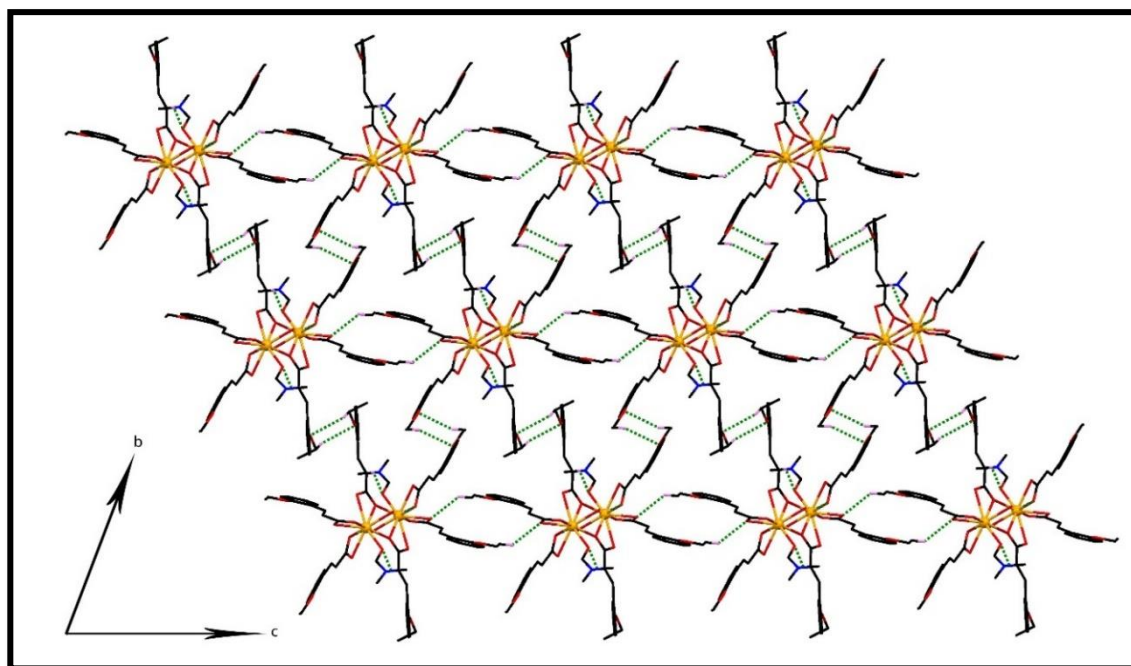


Figure 12 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé **4** via les liaisons hydrogène. Les atomes d'hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.

L'ensemble de liaisons hydrogène observé dans les composés **1-6** sont résumées dans le tableau (7).

Tableau 7. Les liaisons hydrogène dans les composés 1-6.

| D-H...A | 1 | | | | 2 | | | |
|-----------------------------|--------|-----------|-----------|------------|---------|-----------|------------|------------|
| | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O5 ^{#1} | 0.91 | 2.19 | 2.802 (5) | 124 | 0.85 | 2.14 | 2.888 (11) | 146 |
| O1W—H1WB...O2 ^{#2} | 0.91 | 1.89 | 2.762 (5) | 160 | 0.85 | 2.42 | 2.720 (10) | 101 |
| C2—H2...O3 | 0.93 | 2.23 | 2.855 (5) | 124 | 0.93 | 2.27 | 2.878 (14) | 123 |
| C6—H6...O1 ^{#3} | 0.93 | 2.53 | 3.268 (6) | 137 | 0.93 | 2.53 | 3.276 (16) | 137 |
| C13—H13...O6 | 0.93 | 2.26 | 2.861 (5) | 122 | 0.93 | 2.24 | 2.838 (15) | 121 |
| C24—H24...O4 ^{#2} | 0.93 | 2.50 | 3.316 (6) | 146 | 0.93 | 2.53 | 3.333 (11) | 145 |
| C32—H32B...O9 ^{#4} | 0.97 | 2.84 | 3.619 (3) | 138 | 0.97 | 2.90 | 3.675 (3) | 137 |
| C34—H34A...O5 ^{#1} | 0.96 | 2.53 | 3.490 (6) | 173 | 0.96 | 2.58 | 3.499 (18) | 162 |

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

| D-H...A | 3 | | | | 5 | | | | 6 | | | |
|-----------------------------|------|-------|-----------|--------|------|-------|----------|--------|------|-------|----------|--------|
| | D-H | H...A | D...A | DH...A | D-H | H...A | D...A | DH...A | D-H | H...A | D...A | DH...A |
| O1W—H1WA...O2 ^{#1} | 0.90 | 1.98 | 2.734(8) | 140 | 0.86 | 1.97 | 2.713(5) | 144 | 0.88 | 1.97 | 2.727(6) | 144 |
| O1W—H1WB...O5 ^{#2} | 0.90 | 1.84 | 2.740(7) | 172 | 0.86 | 1.85 | 2.692(5) | 163 | 0.88 | 1.86 | 2.719(6) | 168 |
| C5—H5...O5 ^{#3} | 0.94 | 2.58 | 3.365(10) | 141 | 0.93 | 2.55 | 3.326(5) | 142 | 0.93 | 2.56 | 3.326(8) | 140 |
| C24—H24...O10 ^{#2} | 0.94 | 2.49 | 3.361(10) | 154 | 0.94 | 2.49 | 3.345(6) | 153 | 0.93 | 2.51 | 3.357(8) | 152 |
| C11—H11A...O1 ^{#4} | 0.97 | 2.89 | 3.735(1) | 147 | 0.96 | 2.88 | 3.706(6) | 145 | 0.96 | 2.87 | 3.704(6) | 146 |
| C35—H35A...O7 ^{#1} | 0.97 | 2.85 | 3.717(1) | 149 | 0.96 | 2.65 | 3.329(1) | 128 | 0.96 | 2.76 | 3.601(8) | 143 |
| C21—H21A...O9 ^{#5} | 0.98 | 2.75 | 3.691(1) | 162 | 0.97 | 2.73 | 3.684(7) | 167 | 0.97 | 2.75 | 3.704(1) | 166 |

Code de symétrie : (#1) 2-x, 2-y, 1-z. (#2) 1-x, 2-y, 1-z. (#3) 1+x, y, z. (#4) 1-x, 1-y, -z. (#5) 1-x, 1-y, 1-z.

| D-H...A | 4 | | | |
|-----------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D...A (°) |
| O1W—H1WA...O2 ^{#1} | 0.86 | 1.97 | 2.713 (5) | 144 |
| O1W—H1WB...O5 ^{#2} | 0.86 | 1.85 | 2.692 (5) | 163 |
| C5—H5...O5 ^{#3} | 0.93 | 2.55 | 3.326 (5) | 142 |
| C24—H24...O10 | 0.93 | 2.49 | 3.345 (6) | 153 |
| C11—H11B...O1 ^{#4} | 0.98 | 2.66 | 3.457 (9) | 138 |
| C35—H35A...O7 ^{#1} | 0.98 | 2.35 | 3.289 (7) | 161 |
| C22—H22C...O6 ^{#5} | 0.98 | 2.74 | 3.657 (9) | 155 |

Code de symétrie : (#1) 1-x, -y, 1-z. (#2) 2-x, -y, 1-z. (#3) -1+x, y, z. (#4) 1-x, 2-y, -z. (#5) 1-x, 2-y, -z.

IV. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de poudres (PXRD) ont été mesurés en utilisant un diffractomètre Bruker D8 avec une source de cuivre fonctionnant à 1600 W, avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'exposition = 0,5 s par pas. Ces mesures ont été réalisées afin de vérifier la pureté des produits microcristallins obtenus par une comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles calculés à partir des données de DRX sur monocristal. Les diagrammes de rayons X sur poudre indiquent clairement la présence de trois série iso-structurale (**1**, **2**) (figure 13), (**3**, **5** et **6**) (figure 14) et (**4**) (figure 15), et confirme que le composé **4** présente une structure différente des précédents. La superposition des diagrammes de diffraction des rayons X mesurés et simulés confirme la pureté de tous les composés.

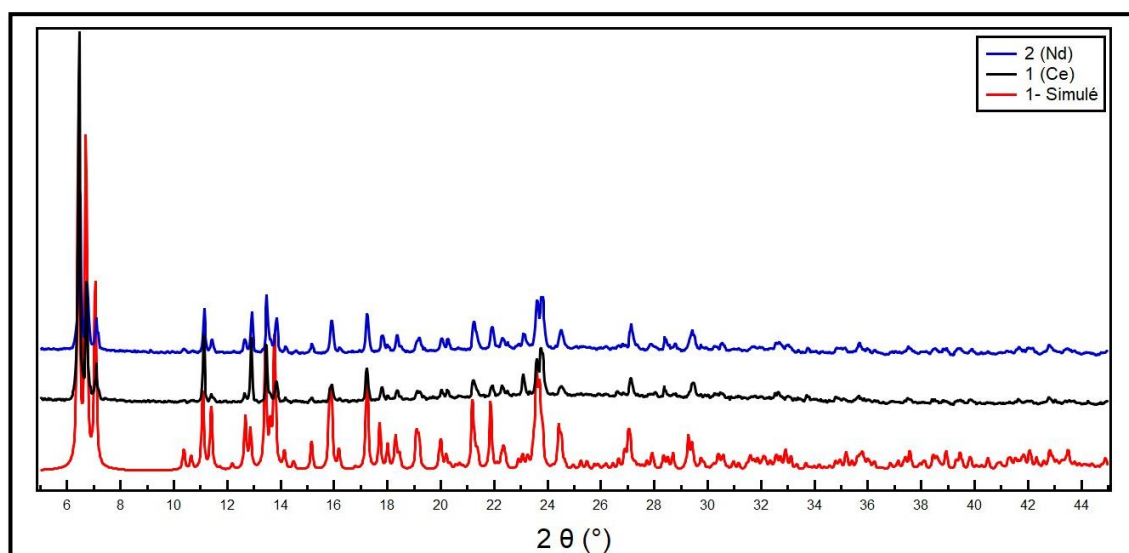


Figure 13 : Diffractogramme des poudres des produits 1 et 2.

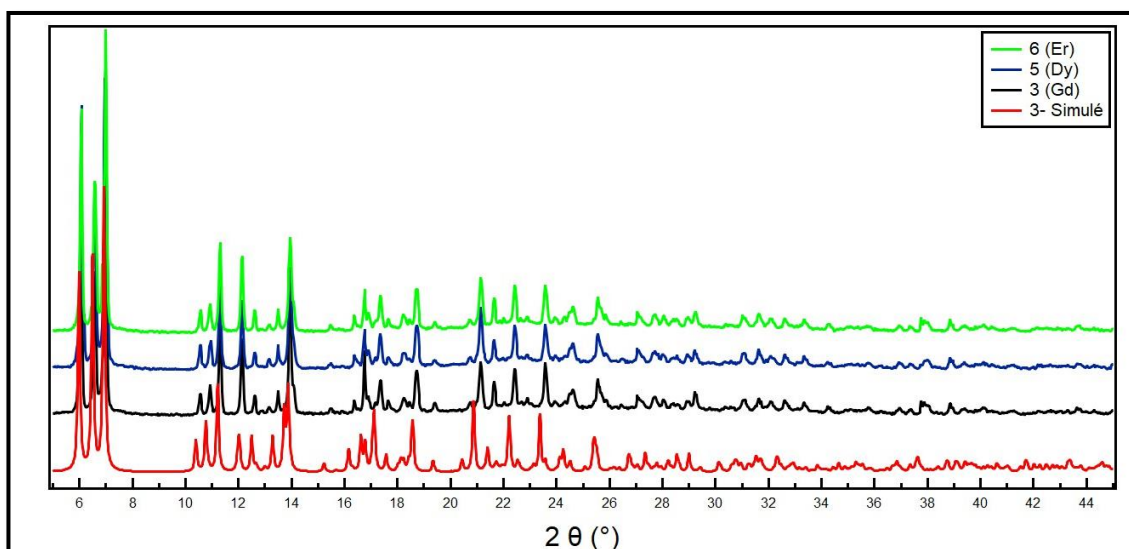


Figure 14 : Diffractogramme des poudres des composés 3, 5 et 6.

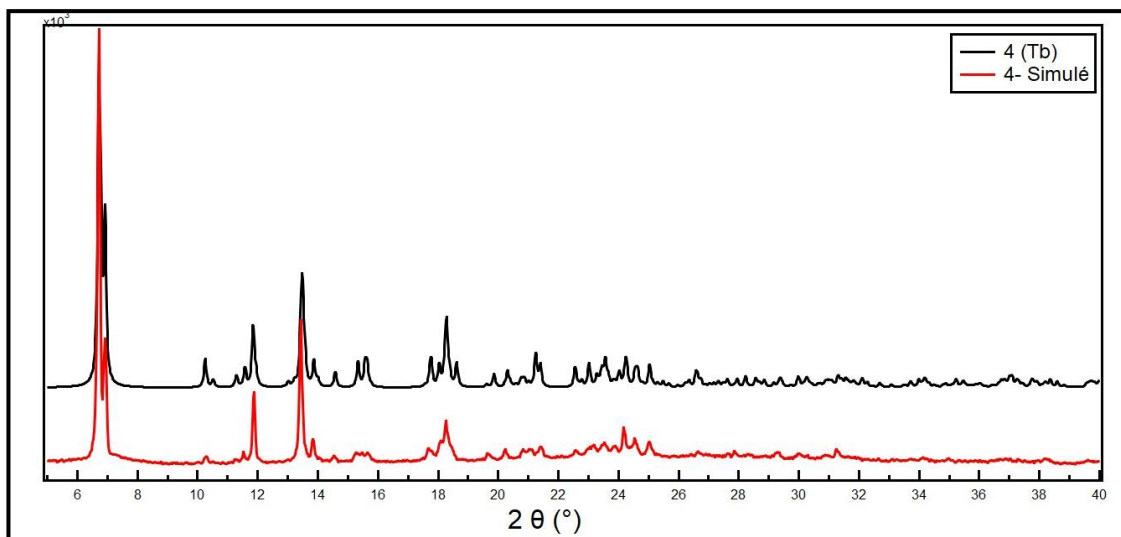


Figure 15 : Diffractogramme de poudre du composé 4.

V. Propriétés magnétiques

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

Les mesures magnétiques des six composés ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID du type MPMS-XL de Quantum Design sur des échantillons poly-cristallins orientés aléatoirement, fonctionnant 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 composés sont représentées sur la figure 16. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

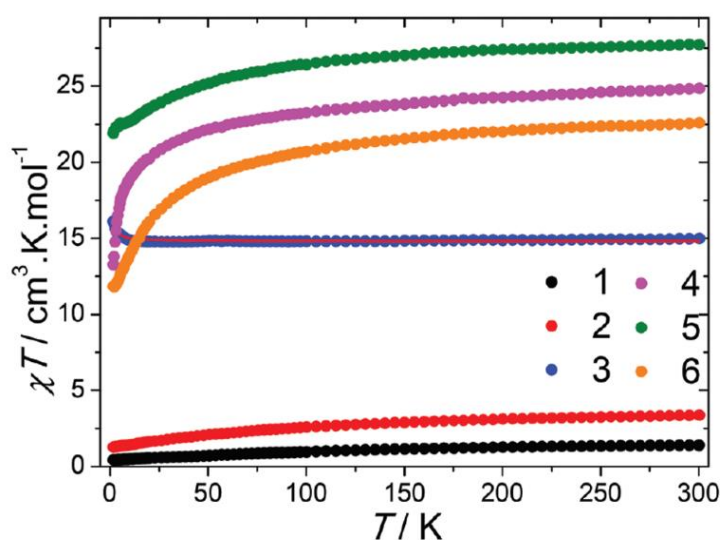


Figure 16 : La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés 1-6, La courbe en trait plein en rouge correspond à l'ajustement d'une loi théorique pour le produit au Gd (3).

À 300 K, les valeurs du produit χT pour les composés **1** (Ce), **2** (Nd), **4** (Tb), **5** (Dy) et **6** (Er) sont respectivement égales à $1.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $3.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $24.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $27.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $22.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour tous les composés, les valeurs χT à température ambiante sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues pour deux ions Ln^{3+} (tableau 10). Au refroidissement et à l'exception du composé **3**, 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 $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de $1.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1.8 K, respectivement. La courbe χT vs T du composé **4** (Tb), **5** (Dy) et **6** (Er) diminue aussi très lentement jusqu'à $24.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $27.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $27.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 110 K respectivement, puis diminue fortement pour atteindre $13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les composés **4** et **6**, et moyennement pour atteindre $21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le composé **5** à 1.8 K. Ce comportement indique le dépeuplement des sous-niveaux Stark par effet du champ cristallin et qui peut être associé à des interactions antiferromagnétiques prédominant entre les ions $\text{Ln}(\text{III})$. Dans ce sens, la nature et la force d'interaction d'échange entre les porteurs de spin de ces composés dinucléaires peuvent être quantifié en utilisant le composé **3**, dans lequel les ions gadolinium ne présentent pas de couplage spin-orbite du premier ordre.

Pour le composé **3** (Gd) la valeur du χT reste constante en abaissant la température jusqu'à 15 K, puis la courbe augmente légèrement jusqu'à atteindre $16.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1.8K. L'équation utilisée pour l'ajustement de χT vs T pour le composé **3** est :

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

$$\text{Avec } x = J / kT$$

Ce comportement est caractéristique d'interactions de type ferromagnétique prédominant. L'interaction d'échange est reproduite par le modèle Hamiltonien de spin :

$$H = -JS_{Gd} \cdot S_{Gd} \quad \text{Equation (1)}$$

Le meilleur ajustement entre le comportement expérimental et celui calculé est obtenu pour une constante d'échange $J = +0.0198 \pm 0.0009 \text{ cm}^{-1}$ et un facteur de Landé $g = 1.9388 \pm 0.0007$.

Comme prévu 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 $[\text{Gd}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui présente des angles et des distances comparables,^[16,17] cependant pour les composés dinucléaires précédemment publiés à base de 2-méthoxycinnamate ils présentent un angle de

pontage légèrement plus petit et conduisant à une constante d'échange plus faible de $J = +0,0107 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ [11]. Cependant, il faut noter que cette constante d'échange peut être sous-estimée en raison de l'éclatement à champ nul (ZFS).[18]

La variation de l'aimantation en fonction du champ des composés **1-6** a été mesurée à $T=1.8 \text{ K}$ (Figure 17).

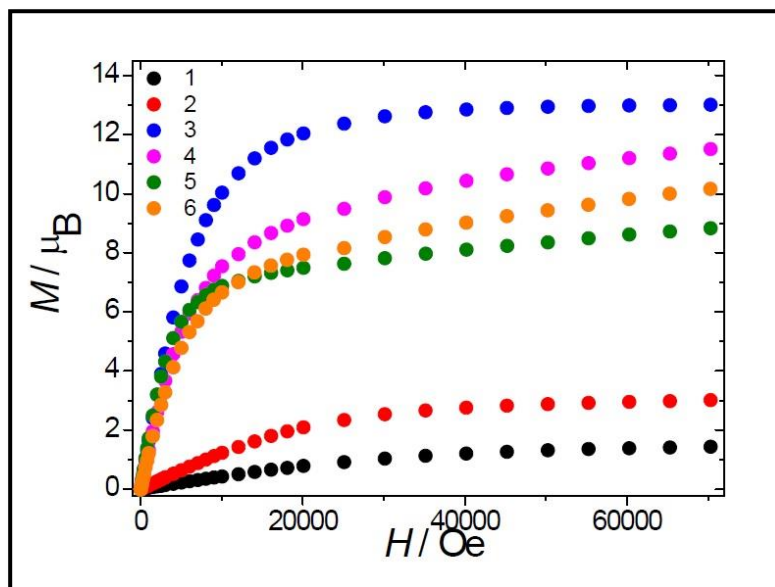


Figure 17 : La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T=1.8 \text{ K}$ pour les composés (**1-6**).

Les valeurs de la variation de l'aimantation à $1,8 \text{ K}$ sont : $1.43 \mu_B$, $3.00 \mu_B$, $13.01 \mu_B$, $11.51 \mu_B$, $8.83 \mu_B$ et $10.15 \mu_B$, pour les composés **1-6**, respectivement reportées dans le tableau 8. À l'exception du composé **3**, les courbes des autres composés ne présentent aucun signe de saturation ceci est dû à la présence d'une anisotropie magnétique (Figure 17).

Tableau 8. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) pour les composés **1-6**.

| Composés | État fondamental Ln^{III} | χT ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) Théorique | χT ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) Expérimental | M (μ_B) à 70 kOe , 1.8 K |
|----------|---|--|---|---|
| 1 | $^2\text{F}_{5/2}$ | 1.60 | 1.39 | 1.43 |
| 2 | $^4\text{I}_{9/2}$ | 3.28 | 3.36 | 3.00 |
| 3 | $^8\text{S}_{7/2}$ | 15.76 | 14.97 | 13.01 |
| 4 | $^7\text{F}_6$ | 23.64 | 24.85 | 11.51 |
| 5 | $^6\text{H}_{15/2}$ | 28.56 | 27.74 | 8.83 |
| 6 | $^4\text{I}_{15/2}$ | 22.96 | 22.60 | 10.15 |

V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC)

V.2.1. Propriétés magnétiques (AC) du composé 1

Des mesures en courant alternatif (ac) ont été réalisées afin de mettre en évidence la relaxation de l'aimantation pour ce composé, un signal très significatif est observé dans la composante imaginaire de la susceptibilité magnétique (χ'') à champ nul, suggère que nous avons une molécule-aimant cependant l'absence d'un maximum est attribuée à l'effet tunnel, connu sous l'acronyme anglo-saxon **QTM** pour Quantum Tunneling relaxation of the Magnetization. Comme indiqué précédemment, la présence d'un champ magnétique statique pourrait raccourcir le QTM, ce qui pourrait entraîner l'apparition d'une lente relaxation de l'aimantation.

Cependant, l'application de champs DC externes révèle la présence d'un maximum dans une gamme de fréquences < 1488 Hz (Figure 18). Le champ optimal correspondant au champ pour lequel le temps de relaxation τ est le plus lent a été trouvé égal à 2000 Oe. 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 (2000 Oe), la dépendance de χ'' par la fréquence et pour différentes températures ne révèle qu'un seul pic indiquant une relaxation lente de l'aimantation sous champ induit.

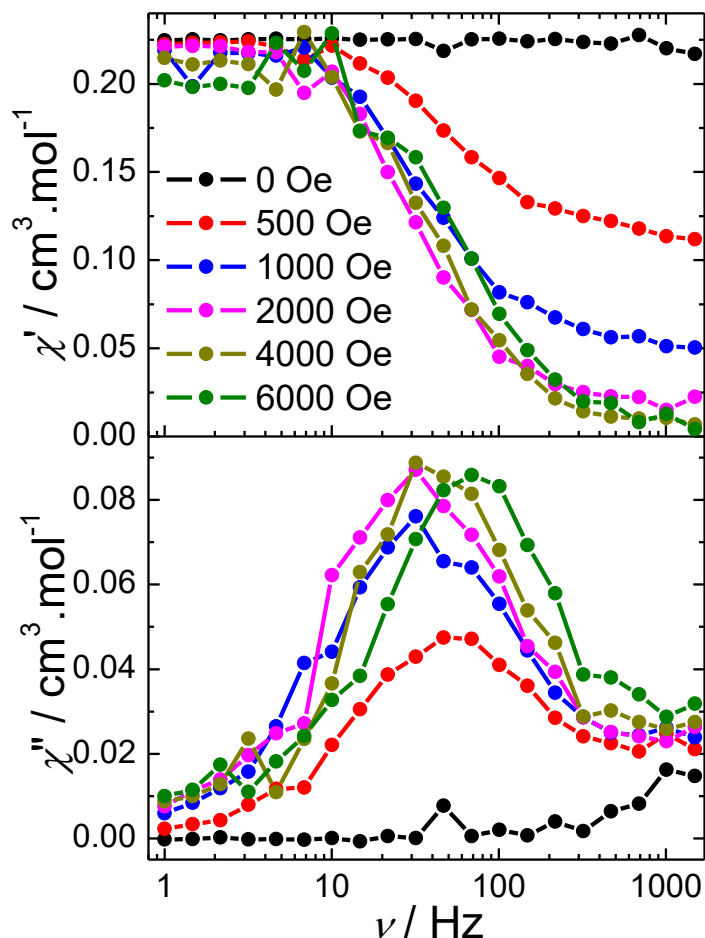


Figure 18 : Courbe AC des susceptibilités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence à 2K, $H = 1000$ Oe.

Il est aussi possible d'obtenir plus d'information sur le mécanisme de relaxation du système par l'étude des courbes $\chi'' = f(\chi')$ à des températures constantes, courbes appelées « Cole-Cole » (courbes présentant la variation de χ'' en fonction de χ' pour diverses températures).

En effet, lorsque la relaxation d'aimantation s'opère par un seul mécanisme, les courbes Cole-Cole sont en forme de parfait demi-cercle. Lorsque plusieurs mécanismes sont impliqués, les demi-cercles sont déformés. En revanche dans le cas de temps de relaxation très semblables les demi-cercles sont fusionnés et donnent une allure de demi-cercles distordus. Cette distorsion peut être caractérisée par le paramètre α (paramètre déduit de la simulation des demi-cercles par le model de Debye).

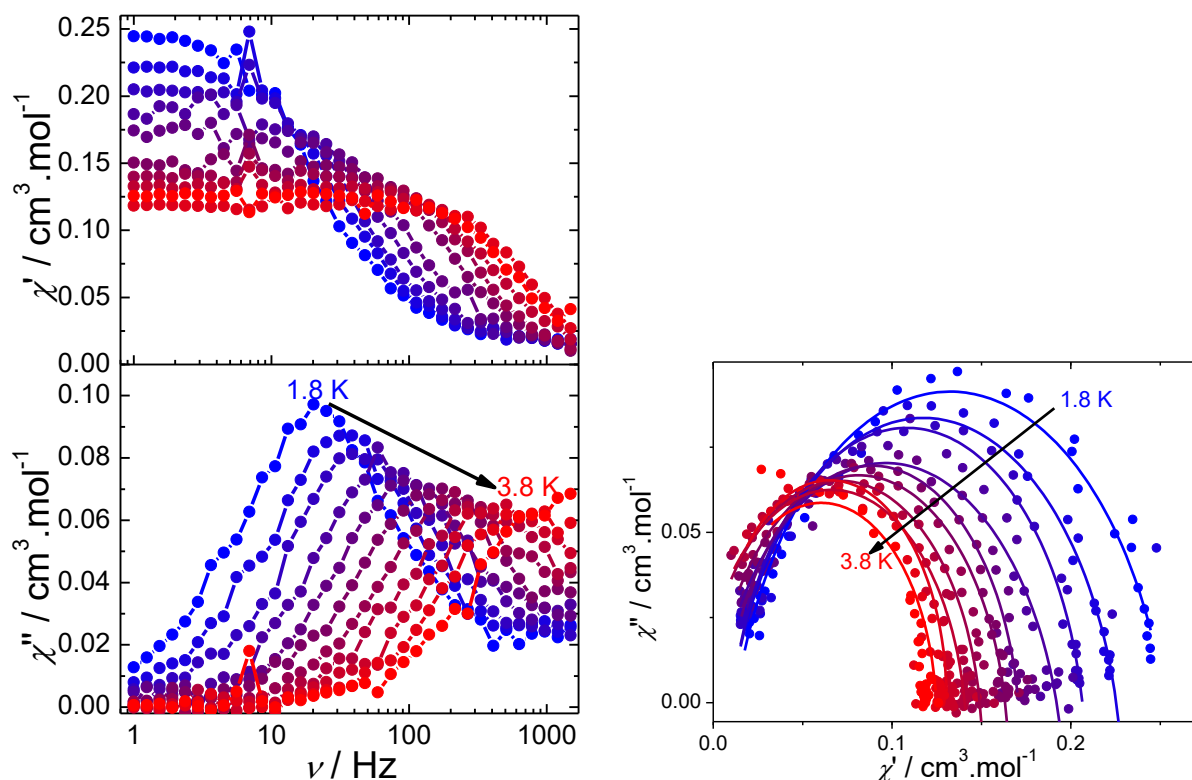


Figure 19 : La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence pour les températures comprises entre 1.80-3.60 K sous un champ $H_{dc}=2000\text{Oe}$ (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à T comprises entre 1.80 - 3.60 K avec $H_{dc}=2000\text{Oe}$. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé.

Dans le cas de notre système, l'allure des courbes Cole-Cole (Figure 19 à droite) dessine un demi-cercle et leur ajustement par le modèle de Debye généralisé permet d'extraire des valeurs de α variant de 2.68102 E^{-15} à 0.03361 (tableau 9).

Tableau 9. L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 3.60 K et sous un champ dc de 2000 Oe pour le composé I.

| T (K) | α | χ_s ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) | χ_T ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|---------|-------------------------|--|--|
| 1.8 | 0.03361 | 0.23124 | 0.20856 |
| 2 | 0.02733 | 0.20766 | 0.19079 |
| 2.2 | 0.02253 | 0.19426 | 0.14107 |
| 2.4 | 0.02013 | 0.17298 | 0.23549 |
| 2.6 | 0.01560 | 0.16232 | 0.11335 |
| 2.8 | 0.01021 | 0.15264 | 0.14770 |
| 3 | 0.00216 | 0.14024 | 0.12795 |
| 3.2 | 2.68102E^{-15} | 0.13235 | 0.12503 |
| 3.4 | 2E^{-16} | 0.13061 | 5.3424E^{-4} |
| 3.6 | 9.53704E^{-17} | 0.12108 | 0.06149 |

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

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + AT^n \quad \text{Equation (2)}$$

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 $m=5$ 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). 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, et laisser le paramètre m libre (Tableau 9).

$$\tau^{-1} = CT^m + AT^n \quad \text{Equation (3)}$$

L'ajustement effectué avec l'équation 2 donne les paramètres suivants : $m = 5.7 \pm 0.1$, cette valeur est proche de l'une des valeurs possibles attendues pour les ions Kramers. $n = 1^a$, $C = 2.8 \pm 0.44 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $A = 35 \pm 11 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (a : est un paramètre fixe). La faible valeur du paramètre m peut être attribuée à la présence de phonons sonores ce qui indique que la relaxation se produit principalement par l'effet Raman.

V.2.2. Propriétés magnétiques (AC) du composé 2

Comme indiqué précédemment, la présence d'un champ magnétique statique pourrait raccourcir le QTM, ce qui pourrait entraîner l'apparition d'une lente relaxation de l'aimantation. En conséquence, la dépendance au champ des susceptibilités alternatives a été contrôlée à 2 K, le composé **2** montre clairement une relaxation lente de la magnétisation induite par le champ.

D'autre part, le composé **2** ne présente qu'un large maximum de χ'' pour des champs supérieurs à 2000 Oe, excluant également l'ajustement de la dépendance du champ au temps de relaxation.

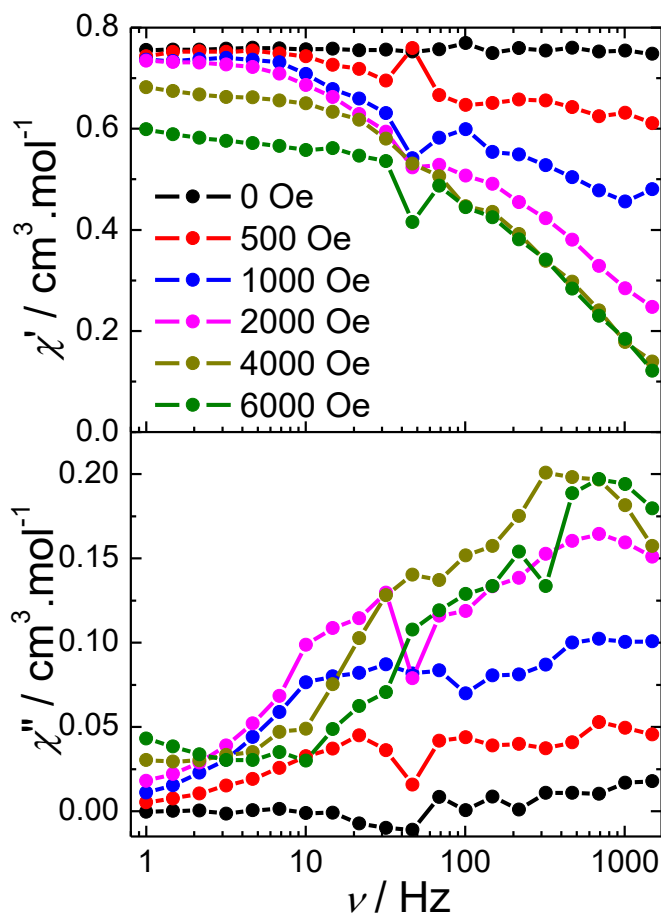


Figure 20 : Courbe AC des susceptibilités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence à 2K pour le composé **2**, $H = 1000$ Oe.

Sous un champ de 4000 Oe, la dépendance en fréquence de χ'' pour différentes températures montre que le processus à basse fréquence est très large et disparaît progressivement au 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.

L'ajustement des courbes Cole-Cole (Figure 21), donne des valeurs élevées du paramètre α qui varie de 0.01865 à 0.29702 ce qui indique une distribution étroite des relaxations (tableau.10). La largeur des pics rend l'extraction du temps de relaxation assez difficile

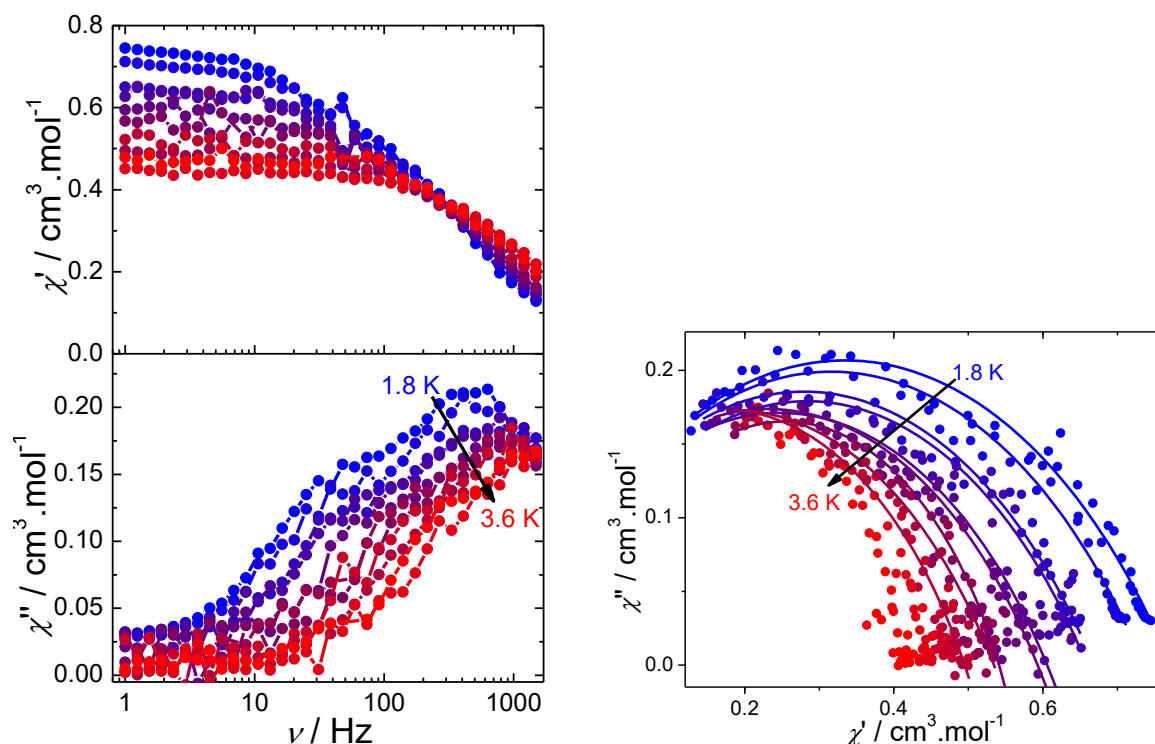


Figure 21 : La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence pour les températures comprises entre 1.80-3.60 K sous un champ $H_{dc}=4000$ Oe (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à T comprises entre 1.80 - 3.60 K avec $H_{dc}=4000$ Oe. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé.

Tableau 10. L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 3.60 K et sous un champ dc de 2000 Oe pour le composé 2.

| T (K) | α | χ_s ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) | χ_T ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|---------|----------|--|--|
| 1.8 | 0.29702 | 0.37115 | 0.93446 |
| 1.9 | 0.26423 | 0.36816 | 0.90388 |
| 2.1 | 0.22381 | 0.33427 | 0.88996 |
| 2.2 | 0.22940 | 0.33786 | 0.88795 |
| 2.4 | 0.18996 | 0.30506 | 0.87506 |
| 2.5 | 0.16519 | 0.29595 | 0.85939 |
| 2.7 | 0.08931 | 0.4191 | 0.50301 |
| 2.8 | 0.07941 | 0.29146 | 0.75831 |
| 3 | 0.01865 | 0.32063 | 0.61464 |

Des paramètres d'ajustement raisonnables peuvent être obtenus en considérant uniquement un processus direct :

$$\tau^{-1} = AT^n \quad \text{Equation (4)}$$

Dans le cas du composé (2), l'ajustement de la dépendance thermique de τ pour le processus haute fréquence peut être effectué, cela donne les paramètres : $n = 1.80 \pm 0.05$ et $A = 935 \pm 50 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 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 composé au champ peuvent s'expliquer par la présence de transitions inter-niveaux spin-phonon.

V.2.3. Propriétés magnétiques (AC) du composé 3

De manière surprenante, le composé dinucléaire à base de Gd^{3+} présente une forte composante hors-phase lorsqu'il est soumis sous un champ externe de 2000 Oe. La dépendance au champ alternatif montre un léger décrochage des valeurs de χ'' à basses fréquences ce qui peut être une indication de l'apparition d'un autre phénomène de relaxation dans ce domaine (figure 22).

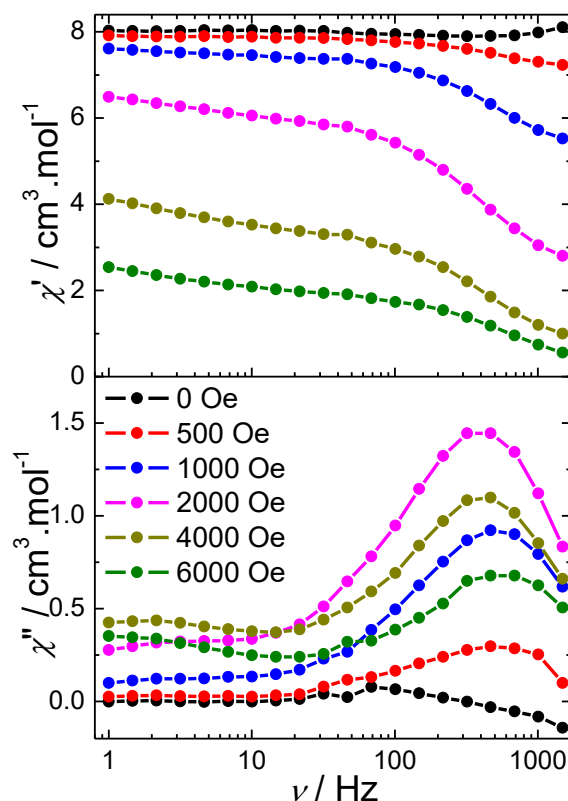


Figure 22 : Courbe AC des susceptibilités réelles (en haut) et imaginaires (en bas) en fonction de la fréquence à 2K du composé 3.

La présence d'un second processus de relaxation est confirmée en ajustant les courbes Cole-Cole (Figure 23 à droite) par la somme de deux fonctions de Debye généralisées donnant une distribution modérée des temps de relaxation pour le processus de relaxation principal ($\alpha_1 < 0,18$, tableau 11).

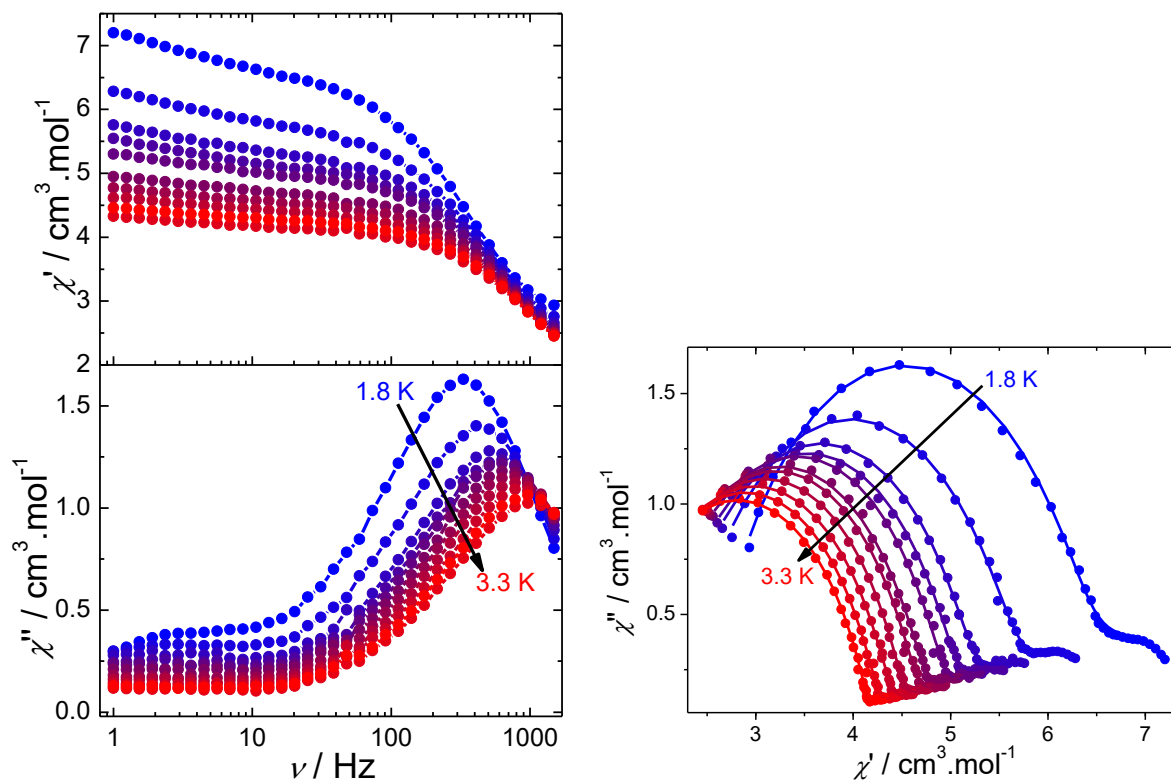


Figure 23 : La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) du temps de relaxation en fonction de la température à 2000 Oe (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à 2000 Oe. Les traits pleins correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé.

L'ion Gd^{3+} est généralement considéré comme un ion magnétiquement isotrope, donc il ne pouvait pas présenter une barrière anisotrope, ce qui est habituellement associée au comportement SMM. Cependant, il existe plusieurs exemples de structures étendues (1-D à 3-D) à base de lanthanides et pontées par des ligands carboxylates présentent une relaxation similaire de l'aimantation. [11,19-24] A l'exception du composé $[Gd(glu)(pic)(H_2O)_2]$ (glu = acide glutarique ; pic = acide picolinique), [23] un tel comportement a été attribué à un effet de relaxation (phonon-bottleneck) 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 une 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 (équation 4), avec $n = 2$.

Dans le cas du composé **3**, l'ajustement de la dépendance thermique de τ pour le processus haute fréquence peut être effectué, cela donne les paramètres : $n = 2.02 \pm 0.05$ et $A = 570 \pm 31 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, la valeur de $n > 2$) confirmant ainsi la relaxation lente par effet (phonon-bottleneck). La présence d'au moins deux relaxations ainsi que la dépendance du composé au champ peuvent s'expliquer par la présence de transitions inter-niveaux spin-phonon.

Les liaisons hydrogène ont générés un réseau supramoléculaire étendu qui peut expliquer la présence d'une relaxation *phonon-bottleneck*. Dans le cas présent, la valeur intermédiaire de n suggère l'apparition d'une relaxation à un seul spin par le processus de relaxation *phonon-bottleneck*. Remarquablement, la dépendance de la susceptibilité (χ') par la température pour un champ de 2000 Oe indique que les signaux hors-phase peuvent encore être observés jusqu'à 16K. (Figure 24).

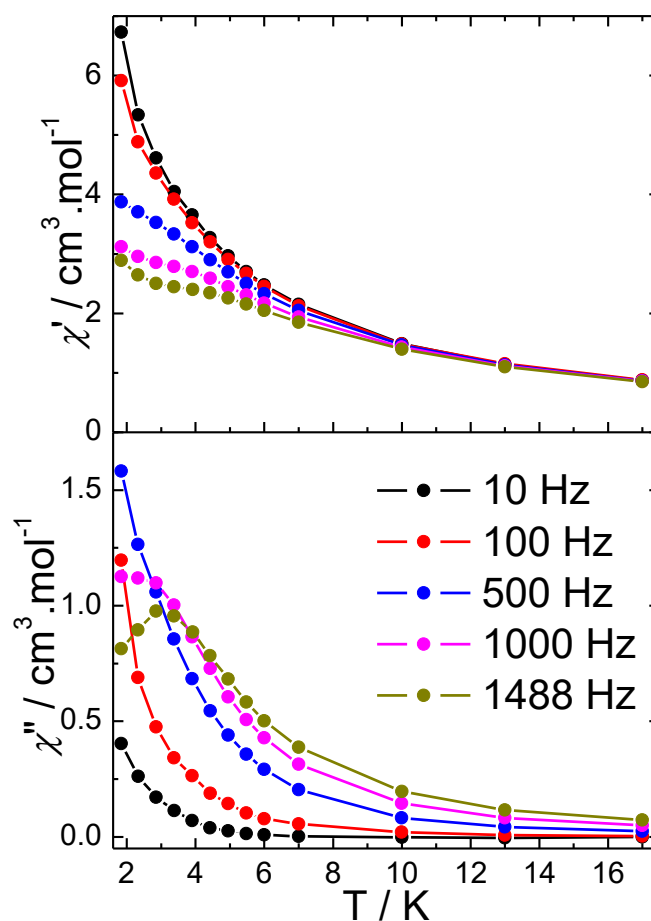


Figure 24 : Susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température du composé **3** à 2000 Oe pour différentes fréquences.

Tableau 11. L'ajustement de la courbe Cole-Cole par avec la somme de deux fonctions de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 à 3.3 K et sous un champ dc de 2000 Oe pour le composé **3**.

| T(K) | $\chi_{S,tot.}$ | $\Delta\chi_1$ | α_1 | $\Delta\chi_2$ | α_2 |
|-------|-----------------|----------------|------------|----------------|------------|
| 1.8 | 2.55093 | 3.77723 | 0.11529 | 1.25618 | 0.39325 |
| 2.05 | 2.24909 | 3.29527 | 0.13154 | 1.36141 | 0.4797 |
| 2.3 | 2.0956 | 3.01963 | 0.12599 | 1.30041 | 0.50123 |
| 2.425 | 1.99453 | 3.00598 | 0.13756 | 0.94658 | 0.41612 |
| 2.55 | 1.89493 | 2.93523 | 0.13342 | 1.34498 | 0.55692 |
| 2.675 | 1.77064 | 2.87291 | 0.14387 | 1.31956 | 0.5774 |
| 2.8 | 1.74971 | 2.77603 | 0.13582 | 1.28772 | 0.63695 |
| 2.925 | 1.67364 | 2.80492 | 0.15187 | 0.74517 | 0.48673 |
| 3.05 | 1.58307 | 2.74504 | 0.15917 | 0.78248 | 0.56273 |
| 3.175 | 1.52651 | 2.68258 | 0.16 | 0.75889 | 0.56098 |
| 3.3 | 1.45664 | 2.69224 | 0.17718 | 0.35393 | 0.31858 |

V.2.4. Propriétés magnétiques (Ac) du composé **5**

La dépendance en fréquence des susceptibilités alternatives à champ nul du composé dinucléaire de dysprosium **5** montre la présence d'une composante significative (χ'') hors phase (Figure 25), et révèle la présence d'un pic dépendant de la température qui indique une lente relaxation de l'aimantation. On remarque une augmentation de χ'' à hautes fréquences qui suggère la présence d'un deuxième processus de relaxation.

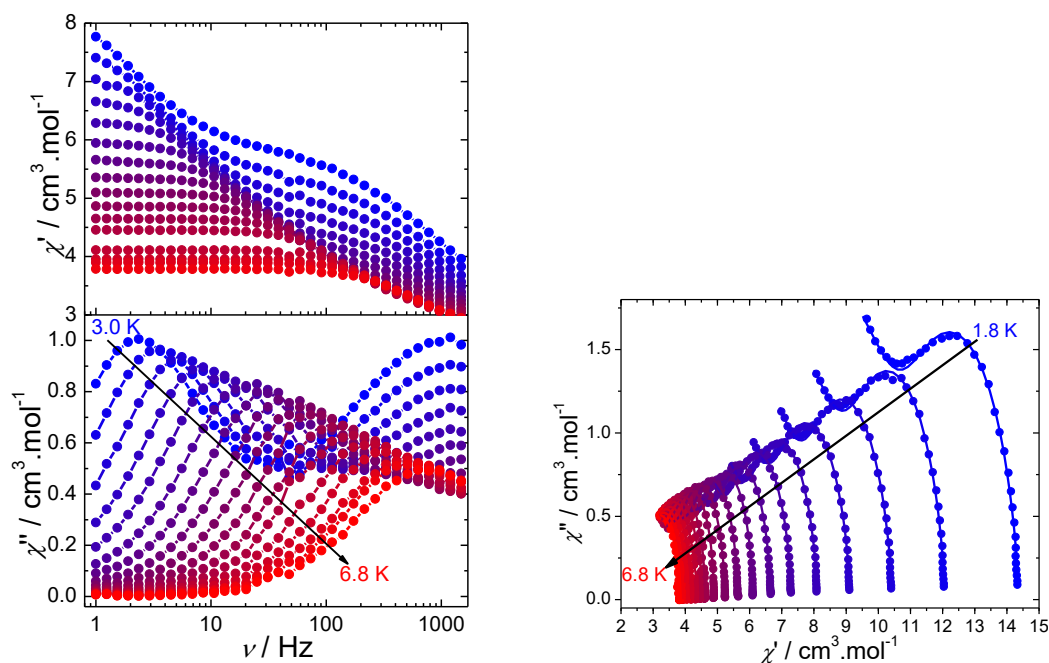


Figure 25 : Dépendance en fréquence de la susceptibilité en phase (χ') (en haut) et hors phase, χ'' (en bas) à champ nul (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à champ nul. Les traits plains correspondent à l'ajustement par la somme de deux modèles de Debye généralisés.

La présence d'un second processus de relaxation à basse température est confirmée par la courbe Cole-Cole (Figure 25 à droite) pour lesquelles les données du processus peuvent être ajustées par la somme de deux fonctions de Debye généralisées. La valeur la plus élevée du paramètre α_1 , par rapport au pic dépendant de la température, est égale à 0,149, confirmant une distribution étroite des temps de relaxation tableau 12.

Tableau 12. L'ajustement de la courbe Cole-Cole avec une somme de deux fonctions de Debye généralisées pour les températures comprises entre 1.80 to 6.9K et sous un champ de nul pour le composé 5.

| T(K) | $\chi_{S,tot.}$ | $\Delta\chi_1$ | α_1 | $\Delta\chi_2$ | α_2 |
|------|-----------------|----------------|-------------|----------------|------------|
| 1.8 | 3.30295 | 3.30955 | 0.1491 | 7.78267 | 0.37153 |
| 2.15 | 2.86004 | 2.83325 | 0.141 | 6.4032 | 0.37573 |
| 2.5 | 0.78189 | 2.44918 | 0.13354 | 7.22443 | 0.42422 |
| 2.85 | 1.28579 | 2.20849 | 0.13831 | 5.65515 | 5.65515 |
| 3.2 | 1.73312 | 1.9988 | 0.12935 | 4.39413 | 0.39736 |
| 3.55 | 1.85616 | 1.79398 | 0.10921 | 3.66252 | 0.39526 |
| 3.9 | 3.06094 | 1.43072 | 0.05957 | 2.17944 | 0.38316 |
| 4.25 | 3.22171 | 1.36357 | 0.05171 | 1.52867 | 0.31532 |
| 4.6 | 3.06674 | 1.3275 | 0.05683 | 1.24661 | 0.28313 |
| 4.95 | 2.88628 | 1.28749 | 0.05687 | 1.06648 | 0.24005 |
| 5.3 | 3.03102 | 1.01216 | 1.59134E-15 | 0.84772 | 0.1686 |
| 5.6 | 2.95678 | 0.92681 | 3.18795E-15 | 0.73082 | 0.08695 |
| 5.8 | 2.83884 | 0.90866 | 2.3744E-15 | 0.72276 | 0.08666 |
| 6 | 2.73468 | 0.80805 | 2.90533E-15 | 0.77797 | 0.10866 |
| 6.2 | 2.67117 | 0.68537 | 0.0678E-15 | 0.82474 | 0.13549 |

Le mécanisme de la relaxation peut être décrit aussi par l'analyse de la dépendance du temps de relaxation τ en fonction de la température. Ou la courbe $\ln \tau$ par T^{-1} (figure 26 à droite) peut être ajusté avec l'équation suivante :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + \tau_{QTM}^{-1} \quad \text{Equation (6)}$$

Ou la première composante explique un processus de relaxation thermiquement activée, tandis que le deuxième et troisième terme désigne l'effet Raman à deux phonon et QTM respectivement. Pour éviter le sur-paramétrage les valeurs du coefficient m ont été fixées à 5 ou 9 (valeurs habituelles pour les ions Kramers). Les meilleurs paramètres indiquent qu'une combinaison de ces trois processus de relaxation est observée (tableau13).

Tableau13. Ajustement des paramètres de la dépendance de la température du temps de relaxation pour le composé 5.

| Composé | Δ (cm ⁻¹) | τ_0 (s) | m^a | C (s ⁻¹ K ⁻⁵) | τ_{QTM} (ms) |
|-------------|------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------------|-------------------|
| 5 (0 Oe) | 47 ± 6 | (1 ± 1)×10 ⁻⁸ | 5 | 0.30 ± 0.03 | 2.5 ± 0.2 |
| 5 (1000 Oe) | 47 ± 5 | (1.46 ± 0.08)×10 ⁻⁸ | 5 | 0.12 ± 0.05 | — |

À basse température, le temps de relaxation devient clairement indépendant de la température en raison de la forte contribution du QTM. Par conséquent, afin de réduire le QTM, la dépendance au champ du temps de relaxation a été surveillée à 4 K. L'application d'un champ dc externe augmente clairement le temps de relaxation et confirme la présence d'un second processus de relaxation à hautes fréquences mais sans la présence d'un maximum (figure 26 à gauche).

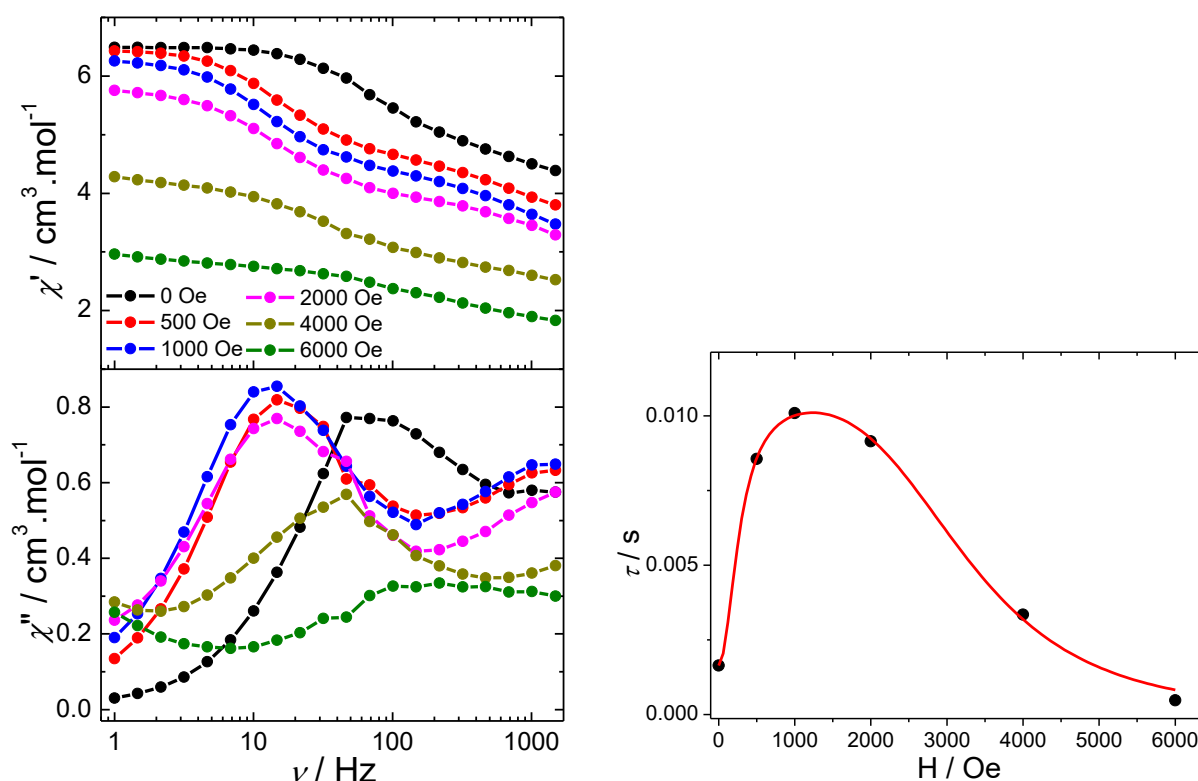


Figure 26 : (en haut gauche) courbe AC des susceptibilités réelle et imaginaire en fonction de la fréquence à 4K (en bas gauche), La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 4 K (à droite). La ligne continue rouge correspond à l'ajustement avec l'équation 7.

La dépendance au champ du temps de relaxation pour les basses fréquences a été reproduit en utilisant l'équation suivante :

$$\tau^{-1} = DH^4T + B_1/(1 + B_2H^2) + K \quad \text{Equation (7)}$$

Pour laquelle la première partie explique le processus direct (pour les ions Kramers), le second représente le QTM tandis que la constante K représente un processus Raman et un processus de relaxation thermiquement activés indépendants du champ. Les valeurs de B1 et B2 indiquent l'importance du processus QTM. Le champ optimal pour lequel le temps de relaxation est le plus élevé est de 1000 Oe, En conséquence, la dépendance en fréquence de la susceptibilité (ac) a été mesurée dans ce champ (figure26 à droite) et confirme que le QTM a

été réduit. La dépendance à la température du temps de relaxation $\ln \tau$ en fonction de T^{-1} (figure 27) a été ajustée à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + AT^n \quad \text{Equation (8)}$$

Pour laquelle la première partie représente un processus de relaxation thermiquement activé, tandis que la deuxième et la troisième représentent respectivement le processus Raman et direct respectivement. Les valeurs de $m = 5$ et $n = 1$ ont été fixées aux valeurs trouvées pour Raman à deux phonons (pour les ions de Kramers) et au processus direct. Bien que $n=2$ puisse être trouvé dans le cas d'étranglement de phonons ou (phonon bottleneck). La valeur obtenue de Δ (tableau 15) est similaire à celle trouvée dans un champ dc nul, comme prévu pour un champ indépendant processus Orbach, alors que le processus direct n'a aucun effet dans ce faible champ (non inclus dans le Tableau 13).

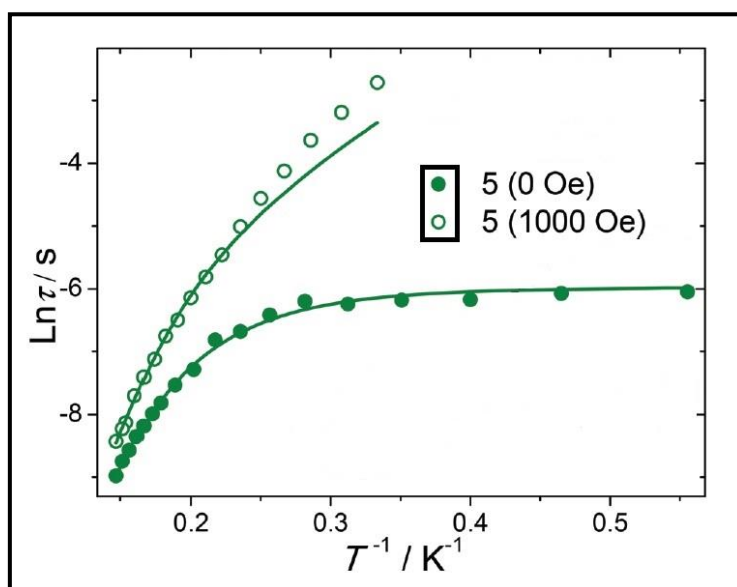


Figure 27 : L'analyse des temps de relaxation en fonction de T^{-1} , les traits pleins présentent l'ajustement avec l'équation 6 à 0 Oe, et avec l'équation 8 à 1000Oe.

La dépendance de la température des susceptibilités alternatives pour différentes fréquences montre un pic unique dépendant de la fréquence avec des signaux hors phase observés jusqu'à 9 K (figure 28).

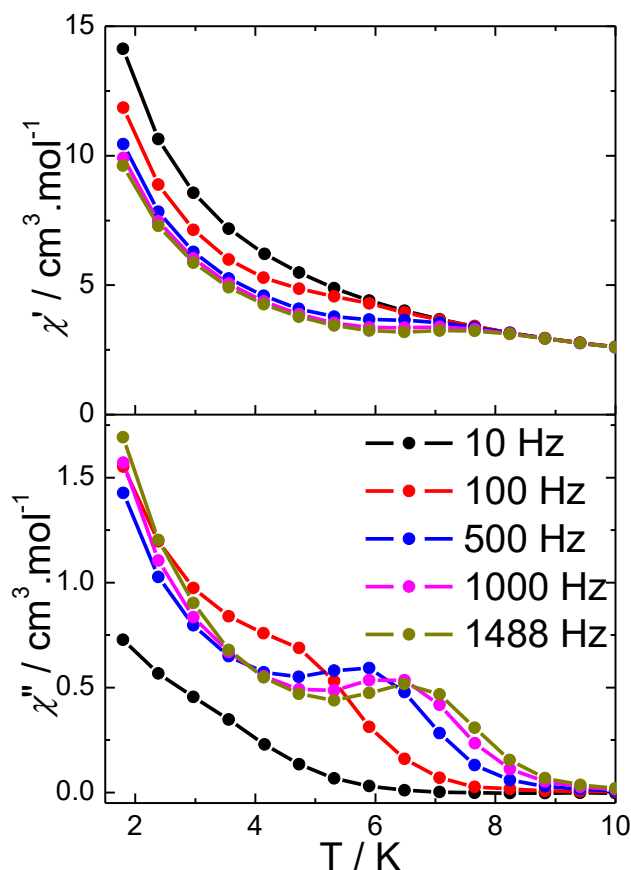


Figure 28 : Courbes de la susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température du composé **5** à champ nul pour différentes fréquences.

À notre connaissance, un seul composé à base de dysprosium qui présente un squelette identique constitué de quatre ligands carboxylates coordonnés au métal central avec les modes de coordination bidentates terminal et pontant avec la conformation $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ qui présente un tel comportement. [25] Ce dernier, présente un seul pic dépendant de la fréquence de la susceptibilité hors phase qui a été observé sous un champ nul suggérant une faible barrière anisotrope. Cela indique que le composé **5** pourrait être considéré comme le premier exemple avec une relaxation lente à champ nul pour des composés dinucléaires. La présence d'une double relaxation à champ nul est à première vue, plutôt inattendue en raison de la présence d'un seul site cristallographique de dysprosium. Néanmoins, un tel phénomène a déjà été observé dans les lanthanides SMM. [26-28]

En effet, les processus de relaxation magnétique sont intimement liés non seulement à la géométrie de coordination, mais également à des interactions $f-f$ susceptibles d'affecter la nature de l'état fondamental. En conséquence, la double relaxation observée à basse température sur le composé **5** pourrait être attribuée soit à un désordre structural de la sphère de coordination généré par les différents taux d'occupation des molécules de solvants coordonnés (DMF/DMSO), soit lié aux interactions d'échange intramoléculaires.

Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir des analogues dilués magnétiquement (dans une matrice d'Yttrium) pour ces systèmes sous la forme cristalline à fin d'évaluer le rôle des interactions d'échange.

V.2.5. Propriétés magnétiques (AC) des composés **4** et **6**

Des mesures (ac) à basse température ont été réalisées sur les composés **4** (Tb) et **6** (Er), montrant l'absence d'un signal hors phase en absence et en présence d'un champ statique, ce qui implique que ces derniers ne présentent pas le comportement caractéristique d'une molécule-aimant voir la figure 29. L'ion Tb^{3+} est un ion non-Kramer et par conséquent, l'absence d'un état fondamental doublement dégénéré donne un QTM fort qui ne pourrait pas être réduit même en présence d'un champ magnétique (dc).

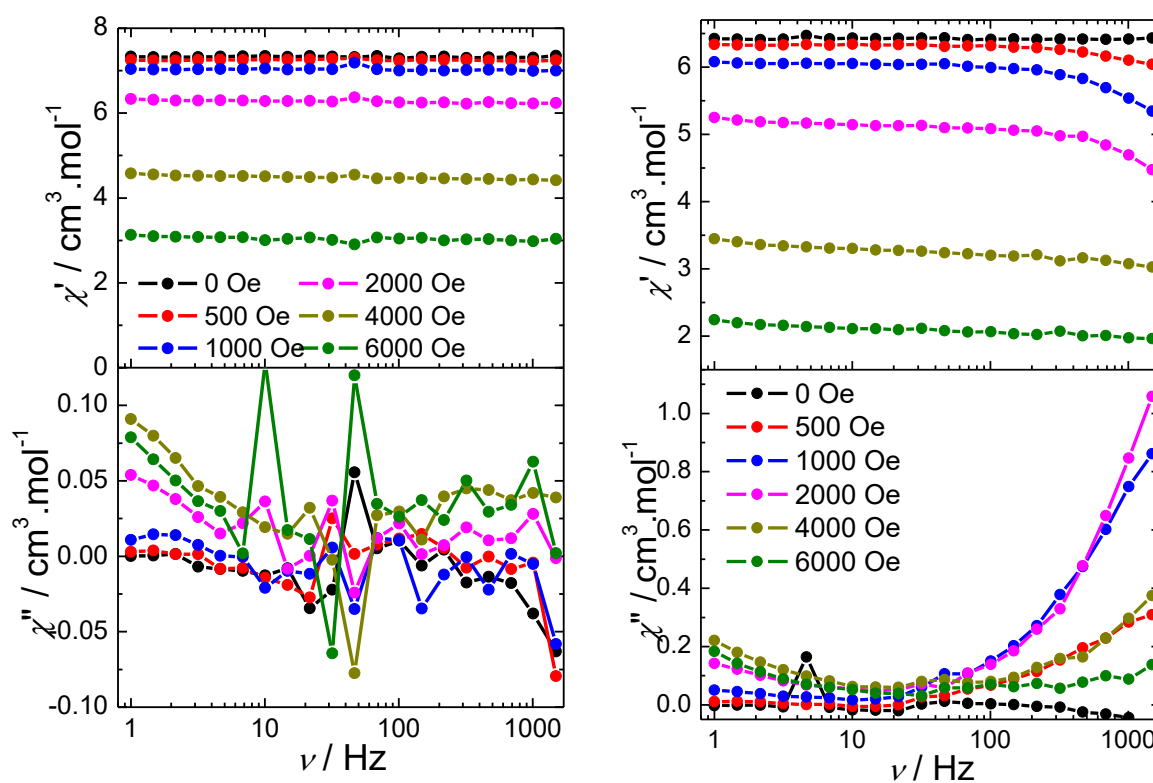


Figure 29 : Courbe AC des susceptibilités réelles (en haut) et imaginaires (en bas) en fonction de la fréquence à 2K pour le composé **4** à gauche et le composé **6** à droite.

V.3. Corrélations magnéto-structurales

L'étude des propriétés magnétiques des six complexes dinucléaires met en évidence l'influence de la nature de l'ion lanthanide sur la lente relaxation de l'aimantation. Les ions lanthanides choisis dans cette étude présentent différents états fondamentaux (Kramers ou non-Kramers), une anisotropie magnétique et une dépendance angulaire de leur densité électronique 4f. Parmi les complexes étudiés, seuls les complexes **4** et **6** ne présentent pas de relaxation lente de l'aimantation.

L'ion Tb^{3+} est un ion non Kramers et donc l'absence d'un état fondamental doublement dégénéré donne un QTM fort qui ne pourrait apparemment pas être raccourci même en présence d'un champ magnétique continu. Bien qu'étant un ion Kramers, l'ion Er^{3+} présente une densité prolate 4f qui nécessite un champ cristallin équatorial afin de maximiser l'anisotropie magnétique et induire une relaxation lente. Par conséquent, il apparaît que le champ cristallin généré par les ligands carboxylate et les solvants coordonnés ne fournit pas les conditions suffisantes pour favoriser une lente relaxation.

Le composé **3** à base d'ion isotrope Gd^{3+} , présente une relaxation lente induite par le champ, basée sur un mécanisme de *phonon-bottleneck*. Bien qu'une telle relaxation soit observée jusqu'à des températures relativement élevées par rapport aux autres composés étudiés ici, il s'est avéré que des signaux hors-phase sont observés à des températures plus basses par rapport aux composés dinucléaires à base de 2-méthoxycinnamate ^[11] (figure 30). L'origine exacte d'une telle différence reste difficile à comprendre, mais peut reposer sur des différences dans le réseau cristallin généré par les liaisons hydrogène qui peut affecter le processus de relaxation spin-phonon. En effet, la présence d'une architecture étendue semble nécessaire pour observer une relaxation aussi lente afin de piéger les phonons résonants ^[27-33] et de mettre en évidence l'influence de l'organisation supramoléculaire des composés moléculaires.

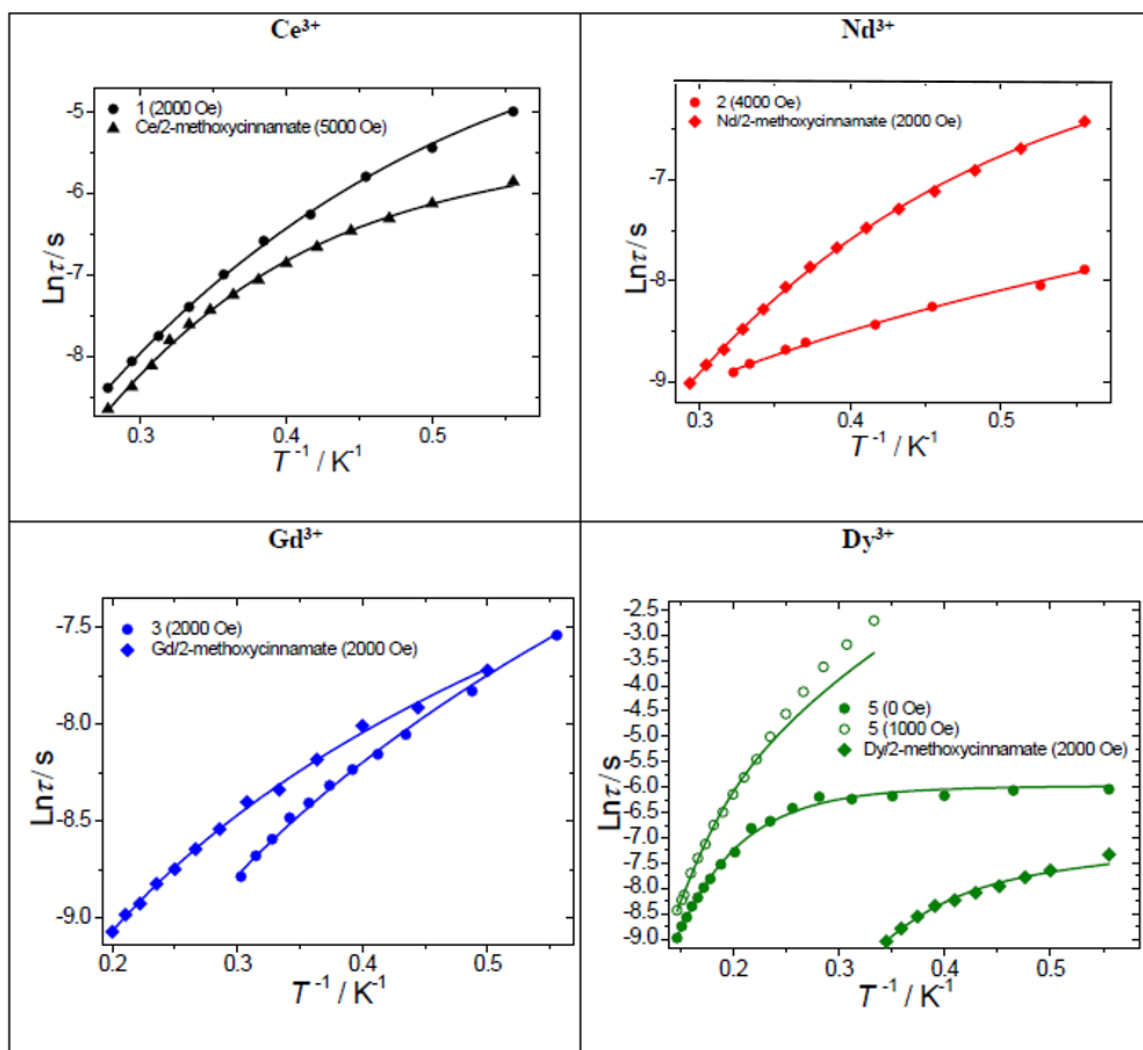


Figure 30 : Comparaison de la dépendance en température du temps de relaxation entre les composés dinucléaires à base des ligands 2-éthoxycinnamate et 2-méthoxycinnamate. ^[11]

Les ions Ce^{3+} , Nd^{3+} et Dy^{3+} sont tous des ions Kramers, ils présentent une densité 4f oblate. L'analyse magnétique révèle que seul le complexe **5** présente un comportement SMM à champ nul, tandis que les composés **1** et **2** nécessitent un champ continu statique pour raccourcir le QTM. Un tel fait confirme que le champ cristallin généré dans ces complexes dinucléaires est capable de stabiliser la densité oblate 4f. Dans cette optique, l'orientation des axes anisotropes dans le composé **5** a été évaluée avec le logiciel MAGELLAN, ^[34] qui repose sur des considérations électrostatiques. La nature centrosymétrique du complexe produit des axes anisotropes parallèles. Ces derniers sont presque colinéaires aux deux plus courtes distances Dy–O de 2,392 et 2,405 Å impliquant des oxygènes de carboxylates chargés négativement (Figure 31). La présence d'autres oxygènes chargés négativement et de molécules de solvant coordonnées induit une déviation du champ cristallin axial et explique la présence d'un QTM significatif.

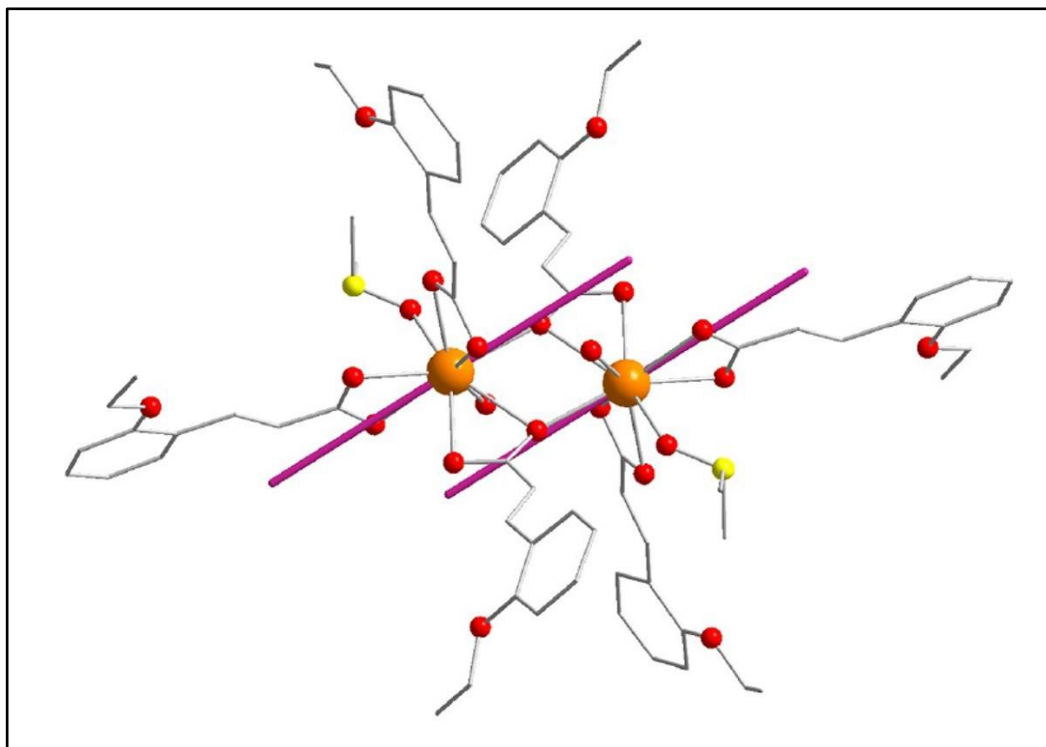


Figure 31 : Orientation des axes anisotropes dans le composé **5**.

De manière remarquable, bien que le complexe **5** présente une relaxation lente grâce à une combinaison de processus Raman, activés thermiquement et QTM (en champ nul), les complexes **1** et **2** présentent des mécanismes de relaxation distincts, le complexe **1** à base de cérium présente une relaxation lente par un processus Raman prédominant, alors que la dynamique du complexe **2** est dominée par une relaxation directe avec une large distribution des temps de relaxation. Cela conduit à des différences dramatiques dans les temps de relaxation entre les deux composés. Par exemple, le temps de relaxation à 1,8 K pour le complexe **1** est vingt fois plus élevé que celui du complexe **2**, démontrant l'importance critique de la structure électronique de l'ion lanthanide. De plus, le fait que les composés **1-6** présentent des structures dinucléaires similaires aux systèmes obtenus précédemment avec le 2-méthoxycinnamate, cela apporte des informations supplémentaires sur l'importance critique des différences subtiles du champ cristallin sur la relaxation lente.

Il s'est avéré que les complexes **1** et **5** à base de cerium et dysprosium, montrent des temps de relaxation plus importants par rapport à leurs congénères de 2-méthoxycinnamate,^[11] alors que la situation inverse est observée pour les complexes à base de Nd^{3+} (Figure 30). Ce fait pourrait être rationalisé par l'absence du processus Raman dans le complexe **2** comme le suggère l'analyse magnétique. De plus, un examen précis de la géométrie de coordination met en évidence des différences significatives entre les deux systèmes. Ce fait pourrait être bien illustré sur les analogues à base de dysprosium (tableau 14). La comparaison de l'analyse

SHAPE montre clairement que la géométrie du dysprosium se rapproche d'un antiprisme carré cappé sphérique. Par conséquent, bien qu'étant assez éloignée des sites Ln^{3+} , la modulation du substituant du ligand carboxylate pourrait être utilisée pour régler finement le champ cristallin.

Tableau 14. Analyse de la géométrie (SHAPE).

| | JJCU | CCU | JCSAPR | CSAPR | JTCTPR | TCTPR |
|--------------------------------|--------|-------|--------|--------------|--------|-------|
| 5 (2 éthoxycinnamate) | 9.935 | 8.504 | 2.998 | 1.91 | 3.476 | 2.667 |
| Dy (2-méthoxycinnamate) | 10.193 | 8.797 | 3.103 | 2.296 | 3.407 | 3.058 |

JJCU : Capped cube

CSAPR: Spherical capped square

CCU : Spherical- relaxed capped cube

JTCTPR : Tricapped trigonal prism

JCSAPR : Capped square antiprism

TCTPR : Spherical tricapped trigonal

VI. Conclusion

Une série de six nouveaux composés à base de l'acide 2-éthoxycinnamique avec des ions lanthanides trivalents a été synthétisé et caractérisé structuralement et magnétiquement.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des composés a révélé que cinq d'entre eux forment deux séries iso-structurales : la première est composée de deux complexes isotypes de formule $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ou ($\text{Ln}=\text{Ce}$ (**1**), Nd (**2**)), alors que la deuxième série est composée de trois complexes iso-structuraux avec la formule $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ ou ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**3**), Dy (**5**) et Er (**6**)), en dernier un sixième composé à base de Tb (**4**) de formule $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ a présenté une structure distincte. Les six composés cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique et forme des dimères symétriques dont la structure est très similaire, avec des différences dans la nature du solvant coordonné (DMSO et/ou DMF).

Les mesures magnétiques réalisées sur tous les composés ont révélé que les composés **1**, **2**, **3** et **5** présentent une relaxation lente de leurs aimantations : une relaxation lente induite par un champ statique est observée pour les composés **1** et **2** par une combinaison des processus Raman et direct respectivement, aussi, une relaxation lente de l'aimantation induite sous un champ statique est également observée pour le composé **3** pour l'analogue isotrope à base de Gd^{3+} . À l'exception des composés **1-3**, seul l'analogue à base de dysprosium **5** présente une relaxation lente de l'aimantation à champ nul, pour ce composé, la dynamique de relaxation est conduite par une combinaison d'un processus thermiquement activé, Raman et QTM.

Les systèmes basés sur les ions lanthanides avec les ligands cinnamate représentent un exemple intéressant attestant qu'une légère modulation des substituants dans les ligands carboxylates peut entraîner une modification importante des propriétés magnétiques. Une telle approche peut être considérée comme une stratégie de synthèse intéressante afin d'ajuster le champ cristallin dans des composés $4f$ et optimiser la relaxation lente de leurs aimantations.

VII. Références

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 268-297. (2003).
- [2] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, et al, *Nature*, 383, 145-147. (1996).
- [3] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science*, 284, 133-135. (1999).
- [4] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, Oxford, (2006).
- [5] B. A. Inc., Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, (2015).
- [6] G. M. Sheldrick, A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* 64, 112–122 (2008).
- [7] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, et al. *J. Appl. Cryst.* 42, 339–341 (2009).
- [8] A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 65, 148. (2009).
- [9] E. Dowty. *ATOMS. S. Software. Kingsport. Tennessee, USA.* (1999).
- [10] C. F. Macrae, P. R. Edgington, et al. *J. Appl. Crystallogr.*, 39, 453. (2006).
- [11] O. Khalfoui, A. Beghidja, J. Long, et al, *Dalton Trans.*, 46, 3943–3952. (2017)
- [12] H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, et al, *CrystEngComm*, 9, 394–411. (2007).
- [13] S. Alvarez, et al. *Coord. Chem. Rev* 249, 1693. (2005).
- [14] S. Alvarez, *Dalton Trans.* 2209. (2005).
- [15] D. Casanova, M. Llunell, et al. *J. Chem. Eur.* 11, 1479. (2005).
- [16] S. T. Hatscher, W. Urland, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, 2862–2864. (2003).
- [17] L. E. Roy, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 568–575. (2006).
- [18] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694–8695. (2003).
- [19] L. Sedláková, J. Hanko, A. Orendáčová, et al, *J. Alloys Compd.*, 487, 425–429. (2009).
- [20] M. Orendáč, L. Sedláková, E. Čižmár, et al, *Matter Mater. Phys.*, 81, 214410. (2010).
- [21] A. Rossin, G. Giambastiani, M. Peruzzini, et al, *Inorg. Chem.*, 51, 6962–6968. (2012).
- [22] B. Liu, B. Wang, Z. Wang, S. Gao, *Sci. China: Chem.*, 55, 926–933. (2012).
- [23] P. I. Girginova, L. C. J. Pereira, J. T. Coutinho, et al, *Dalton Trans.*, 43, 1897–1905. (2014).
- [24] R. J. Holmberg, L. T. A. Ho, L. Ungur, et al. *Dalton Trans.*, 44, 20321–20325. (2015).
- [25] B. Joarder, A. K. Chaudhari, G. Rogez, et al. *Dalton Trans.* 41, 7695–7699. (2012).
- [26] M. Jeletic, P.-H. Lin, J. J. Le Roy, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 19286–19289. (2011).
- [27] S. Zhang, H. Ke, X. Liu, Q. Wei, et al. Chen, *Chem. Commun.* 51, 15188–15191. (2015).
- [28] K. Keiichi, A. Yu, M. Takaumi, et al, *Chem. – Eur. J.*, 2017, 23, 15377–15386. (2017).
- [29] G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, et al, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 1606–1610. (2012).
- [30] J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, et al, *Chem. Commun.*, 48, 7916–7918. (2012).
- [31] L. Sedláková, J. Hanko, A. Orendáčová, et al, *J. Alloys Compd.*, 487, 425–429. (2009).
- [32] K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49, 1158–1167. (2016).
- [33] H.-R. Wen, X.-R. Xie, S.-J. Liu, et al. *RSC Adv.*, 5, 98097–98104. (2015).
- [34] N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, et al, *Nat. Commun.*, 4, 2551. (2013).

Chapitre III :

Synthèse, étude structurale et magnétique d'une
nouvelle famille de chaînes d'ions lanthanides
basé sur l'acide 3-éthoxycinnamique

I. Introduction

Les quinze dernières années ont marqué la découverte, la croissance et le succès d'une nouvelle classe de nano-aimants appelés aimants à chaîne unique (SCMs).^[1-23] Ces matériaux sont composés de chaînes unidimensionnelles 1D qui présentent une relaxation lente de la magnétisation et donc des propriétés magnétiques comparables aux SMMs.

En effet, ces matériaux restent dans leur état paramagnétique à toute température finie car ces systèmes unidimensionnels (1D) présentent un ordre à longue distance uniquement à $T = 0$ K. Néanmoins, la forte anisotropie uniaxiale des chaînes favorise un temps de relaxation lent.^[1-3] Les deux exigences clés qui doivent être satisfaites dans la réalisation des SCMs sont : une forte anisotropie, des centres magnétiques et un rapport très faible entre les interactions inter et intra-chaînes. La motivation initiale de la construction des SCMs est d'augmenter la température de blocage des aimants unimoléculaires (SMMs), cette étape est importante dans le processus de la miniaturisation des futurs dispositifs de mémoire, c'est la raison pour laquelle la synthèse et la caractérisation des SCMs est rapidement devenue un domaine très actif, en particulier les SCMs à base de lanthanides qui sont susceptibles d'être choisies pour des applications technologiques allant de l'informatique quantique aux stockages de données à haute densité.^[24-25]

L'utilisation de l'acide 3-éthoxycinnamique a été motivée afin de contrôler : l'environnement de coordination des ions lanthanides, leurs dimensionnalités et par conséquent, leurs propriétés magnétiques. Au cours des dernières années, nous avons étudié l'emploi de deux dérivés de l'acide méthoxycinnamique, nous avons constaté que l'influence de la nature et de la position du substituant éther du ligand affecte la dimensionnalité des architectures moléculaires (complexes di-nucléaires vs chaînes).^[26] Dans ce contexte qu'intervient notre travail qui vise à synthétiser selon les conditions de départ plusieurs nouvelles séries de chaînes à base de terres rares, puis les caractériser et enfin à étudier leurs comportements magnétiques.

II. Procédure générale de synthèse, Analyse élémentaire et Spectroscopique

II.1. Synthèses des complexes $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Ce (1), Nd (2) et Gd (3))

Les trois complexes ont été synthétisés par voie douce en solubilisant l'acide 3-éthoxycinnamique (0.057 g, 0.3 mmol) avec NaOH (0.012 g, 0.3 mmol) dans un mélange DMF/MeOH (3/1), avec les chlorures de lanthanide $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) Ln (III)= Ce (1), Nd (2), Gd (3), et la pyridine (0.08 mmol, 0.0063 g), Les mélanges réactionnels ont été maintenus sous agitation pendant deux heures à 50 °C, quelques jours après, l'évaporation lente des solutions résultantes a conduit à la formation de cristaux de couleur jaune pâle (1), violet pâle (2) et incolore (3).

II.2. Synthèses des complexes $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (4), Tb (5), Dy (6) et Er (7))

Les quatre complexes ont été obtenus en suivant la même procédure : en faisant réagir trois équivalents de l'acide 3-éthoxycinnamique (0.057 g, 0.3 mmol) avec NaOH (0.012 g, 0.3 mmol) dans un mélange DMF/MeOH (3/1), et un équivalent de nitrates de lanthanide $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) pour les complexes 4 et 5 et de chlorures de lanthanide $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour les complexes 6 et 7, en présence de la pyridine (0.08 mmol, 0.0063 g), Les mélanges réactionnels ont été maintenus sous agitation pendant deux heures à 50 °C, des cristaux incolores ont été obtenus après une évaporation lente de quelque jours.

II.3. Synthèses des complexes $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (Ln= Dy (8) et Yb (9))

Les deux complexes ont été synthétisés en solubilisant l'acide 3-éthoxycinnamique (0.057 g, 0.3 mmol) avec NaOH (0.012 g, 0.3 mmol) dans un mélange DMSO/MeOH (3/1), avec le chlorure de Dysprosium $\text{DyCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.0376 g, 0.1 mmol) (complexe 8) et le nitrate d'ytterbium $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.0449 g) (complexe 9), les mélanges ont été maintenus sous agitation pendant deux heures à 50 °C. Des cristaux incolores ont été obtenus après une évaporation lente de la solution pendant quelques jours. Le schéma 1 résume toutes synthèses réalisées avec le ligand 3-éthoxycinnamate.

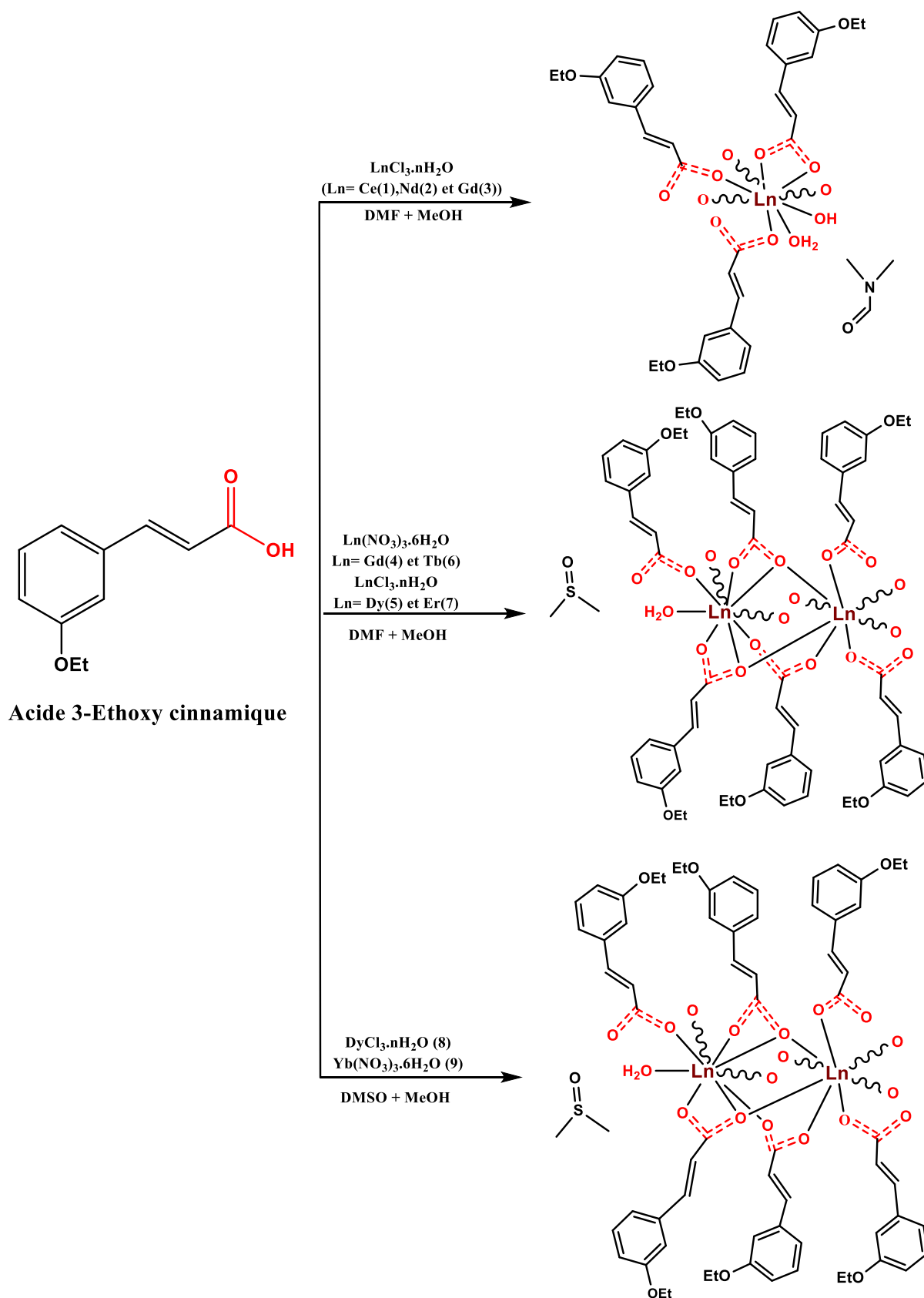


Schéma 1 : Synthèse des complexes 1-9.

Les masses des sels de départ ainsi que les rendements de chaque réaction sont reportés dans le tableau 1 :

Tableau 1. Condition de synthèses des complexes 1-9.

| Complexes | Sels de départ | Masse du sel | Couleur des cristaux obtenus | m (mg) / R (%) |
|-----------|--|--------------|------------------------------|----------------|
| 1 | CeCl ₃ ·7H ₂ O | 0.0372 g | Jaune pale | 34 / 90 |
| 2 | NdCl ₃ ·6H ₂ O | 0.0358 g | Violet pale | 23 / 64 |
| 3 | GdCl ₃ ·6H ₂ O | 0.0371 g | Incolore | 34 / 91 |
| 4 | Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0451 g | Incolore | 27 / 62 |
| 5 | Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 0.0344 g | Incolore | 27 / 80 |
| 6 | DyCl ₃ ·xH ₂ O | 0.0376 g | Incolore | 35 / 94 |
| 7 | ErCl ₃ ·xH ₂ O | 0.0381 g | Incolore | 23 / 60 |
| 8 | DyCl ₃ ·xH ₂ O | 0.0376 g | Incolore | 35 / 93 |
| 9 | Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O | 0.0449 g | Incolore | 43 / 95 |

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques pour chaque complexe, alors que l'analyse élémentaire et la diffraction des RX sur poudre ont été utilisées afin de vérifier la pureté et l'homogénéité de nos produits.

L'analyse élémentaire a été réalisée avec un analyseur LECO CHNS-932 afin de déterminer la teneur en azote, en carbone et en soufre. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Analyse élémentaire des composés 1-9.

| Complexes | C% | | H% | | N% | | S% | |
|-----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu |
| 1 | 53.79 | 53.37 | 5.14 | 5.49 | 1.74 | 1.46 | / | / |
| 2 | 53.52 | 53.15 | 5.11 | 5.51 | 1.73 | 1.31 | / | / |
| 3 | 52.60 | 52.41 | 5.03 | 4.87 | 1.71 | 1.68 | / | / |
| 4 | 53.40 | 53.34 | 4.81 | 4.42 | 0.90 | 1.03 | / | / |
| 5 | 53.29 | 53.01 | 4.80 | 4.52 | 0.90 | 0.79 | / | / |
| 6 | 53.05 | 52.51 | 4.77 | 4.77 | 0.90 | 0.80 | / | / |
| 7 | 52.69 | 52.57 | 4.81 | 4.37 | 0.89 | 0.88 | / | / |
| 8 | 52.07 | 52.07 | 4.76 | 4.85 | / | / | 2.04 | 2.42 |
| 9 | 51.38 | 51.32 | 4.69 | 4.79 | / | / | 2.02 | 2.35 |

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr sur un spectromètre (Bruker) VERTEX 70V. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone 4000 à 350 cm⁻¹.

Les bandes caractéristiques des complexes sont représentées sur la Figure 1. La présence d'une large bande $\nu_s(\text{O-H})$ dans l'intervalle 3200-3600 cm⁻¹ est attribuée aux molécules d'eau, des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{C-H})$ sont observés entre 2887 et 3090 cm⁻¹, les bandes observés entre 1683 et 1550 cm⁻¹ sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et $\nu_{as}(\text{C=C})$ et ceux entre

1500 et 1400 cm^{-1} aux $\nu_s(\text{COO})$ et $\nu_s(\text{C}=\text{C})$. Le dédoublement des bandes pour $\nu_s(\text{COO})$ est dû à la présence de différents modes de coordination des fonctions carboxylates : chélatant et pontant. D'autres bandes caractéristiques correspondantes aux molécules DMF et DMSO apparaissent dans la région : 1112, 1053, 982, 861, 791 et 681 cm^{-1} . La bande observée vers 728 cm^{-1} est attribuée à la di substitution « **méta** » du cycle aromatique du ligand acide (3-éthoxycinnamique).

La superposition des spectres IR pour l'ensemble des complexes **1-9**, montrent les bandes caractéristiques des composés et la très grande similitude entre les spectres comme le montre les Figures 1, 2 et 3.

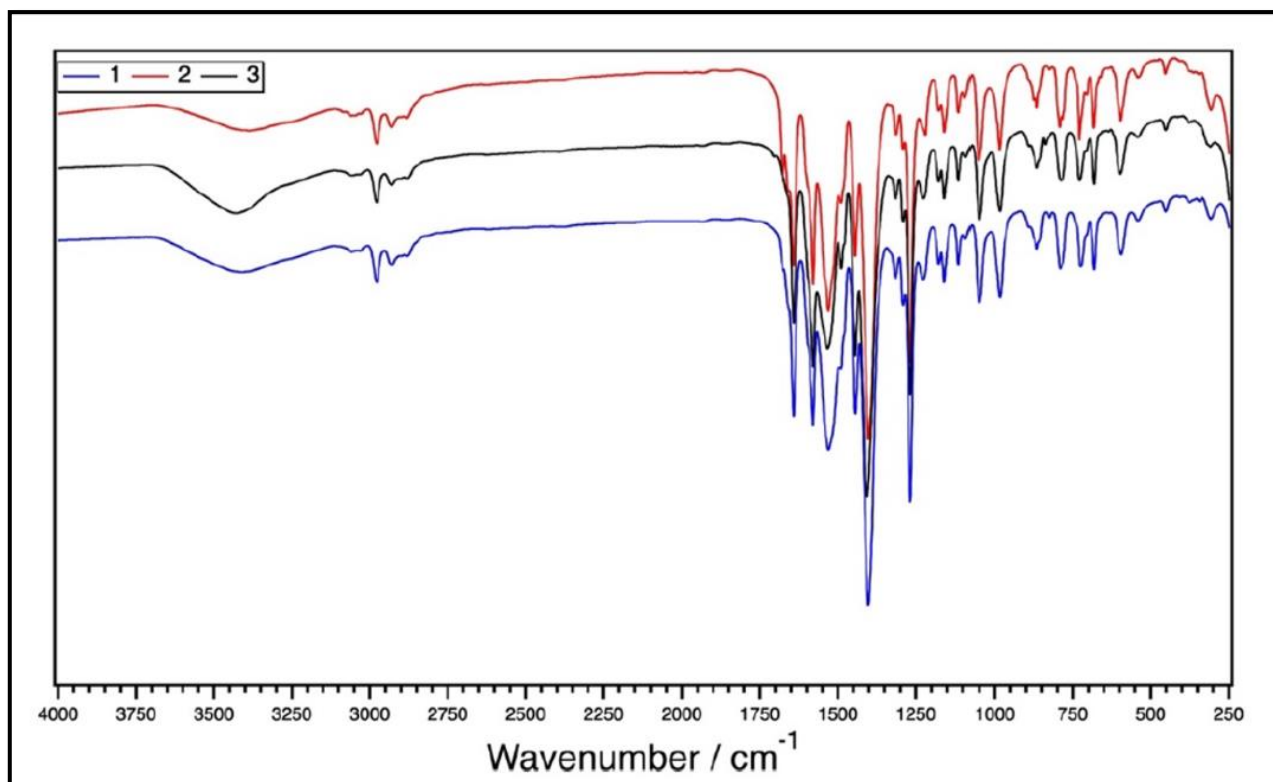


Figure 1 : Spectres infrarouge des produits **1-3**.

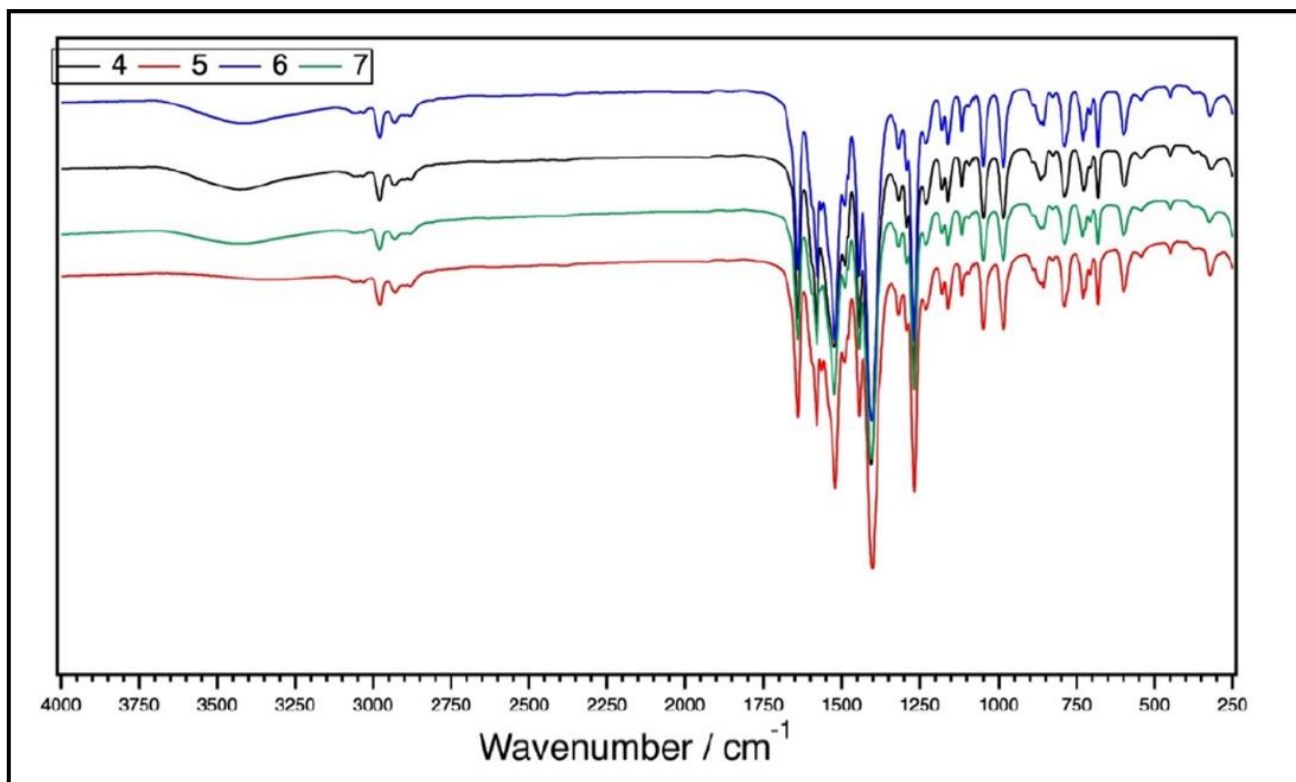


Figure 2 : Spectres infrarouge des produits 4-7.

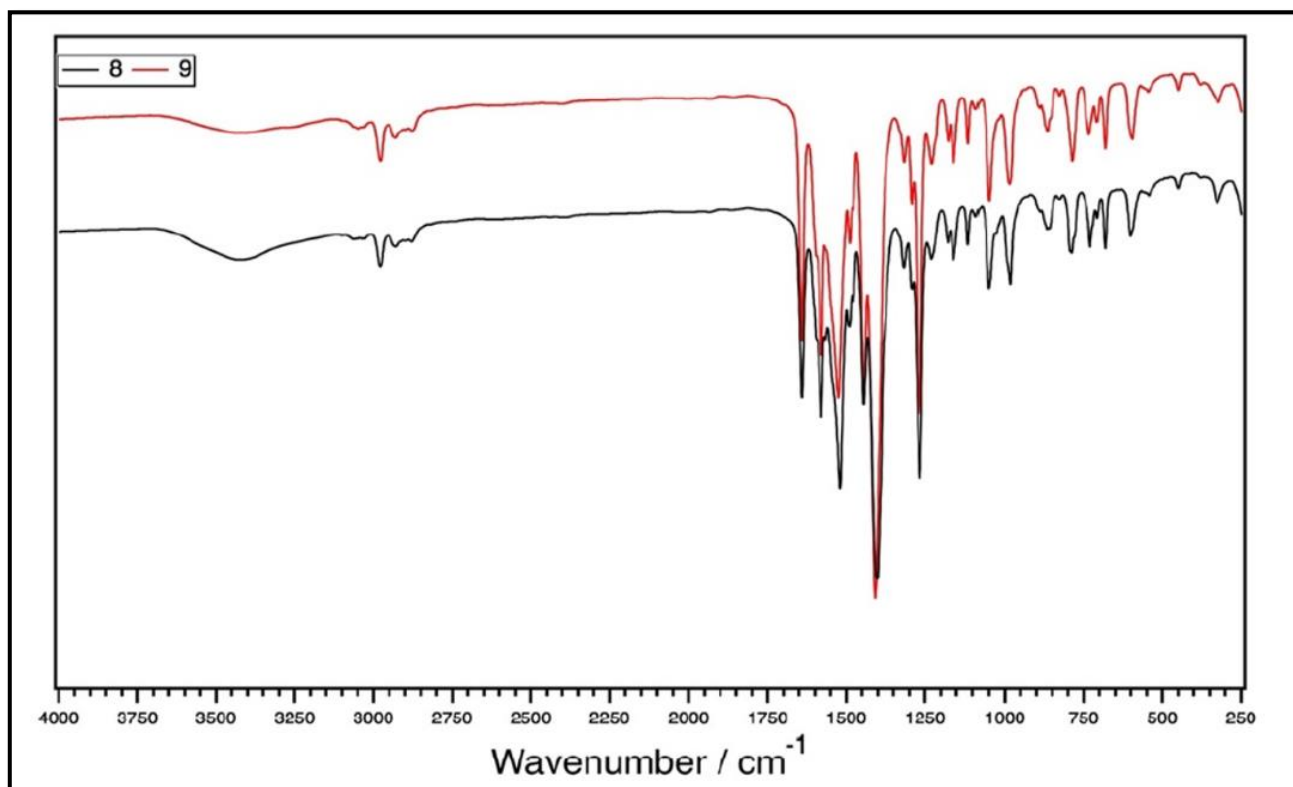


Figure 3 : Spectres infrarouge des produits 8 et 9.

III. Étude structurale par DRX sur monocristal

Les cristaux ont été sélectionnés en utilisant un microscope optique polarisé. Les données des rayons X ont été analysés au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles Bruker équipés d'une micro-source de cuivre, fonctionnant à une puissance de 30 W (45 kV, 0,60 mA) pour générer un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), et un détecteur Bruker VANTEC-500 (Technologie microgap). Les données de diffraction ont été collectées, explorées sur l'espace réciproque avec une combinaison de balayages φ et ω pour atteindre une résolution de 0,85 \AA , une complétude $> 95\%$ avec une redondance > 3 , en utilisant soit une stratégie de collecte d'hémisphères, soit une stratégie spécifique déterminée à l'aide du programme APEX3.^[27] Le temps d'exposition a été ajusté selon la taille et la qualité de diffraction des cristaux. Les structures ont été résolues par les méthodes directes utilisant le programme SHELXS, puis affinés avec le programme SHELXL-2014^[28] implanté dans le programme OLEX2^[29]. Les atomes d'hydrogènes ont été fixés à leurs positions calculées en utilisant des distances et des contraintes d'angles. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON.^[30] Les illustrations graphiques ont été réalisés à l'aide des programmes de dessin : ATOMS^[31] et MERCURY.^[32] Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3. Données cristallographiques des composés I-9.

| Les complexes | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Formule chimique | C ₃₆ H ₄₂ NO ₁₁ Ce | C ₃₆ H ₄₂ NO ₁₁ Nd | C ₃₆ H ₄₂ NO ₁₁ Gd | C ₆₉ H ₇₅ NO ₂₀ Gd ₂ | C ₆₉ H ₇₅ NO ₂₀ Tb ₂ |
| Masse Moléculaire | 804.82 | 808.94 | 821.95 | 1552.80 | 1556.14 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Orthorhombique | Orthorhombique | Triclinique | Triclinique |
| Groupe d'espace, (Z) | Pbca, (8) | Pbca, (8) | Pbca, (8) | P-1, (2) | P-1, (2) |
| Paramètres de maille (Å) / (°) | a= 28.098 (3) b= 8.090 (8) c= 38.018 (5) | a= 28.057 (15) b= 8.024 (4) c= 38.015 (2) | a= 27.6337 (14) b= 7.8463 (4) c= 37.555 (2) | a= 15.4533 (6) b= 15.7179 (6) c= 16.9333 (7) α= 63.949 (2) β= 76.151 (2) γ= 67.055 (2) | a= 15.3364 (6) b= 15.6491 (5) c= 16.8190 (6) α= 63.884 (2) β= 76.242 (2) γ= 67.313 (2) |
| Volume (Å ³) | 8643 (16) | 8558 (8) | 8142.7 (7) | 3391.2 (2) | 3332.7 (2) |
| μ (mm ⁻¹) | 8.560 | 9.683 | 10.982 | 13.123 | 10.916 |
| <i>Condition d'enregistrement</i> | | | | | |
| Diffractomètre | Bruker APEX-II CCD | | | | |
| Température (K) | 200 | 250 | 250 | 250 | 200 |
| Réflexions mesurées | 69563 | 58150 | 63670 | 28495 | 30256 |
| Réflexions Indépendantes | 7210 | 7005 | 6862 | 11166 | 10973 |
| Réflexions I>2σ(I) ; Rint | 5253 ; 0.162 | 5599 ; 0.0975 | 4964 ; 0.205 | 9340 ; 0.0537 | 0.110 ; 0.0967 |
| θmin- θmax (°) | 2.3- 64.7 | 2.8- 63.8 | 4.0- 65.4 | 2.9- 65.1 | 2.9- 65.1 |
| h ; k ; l | -32/32 ; -9/9 ; -41/43 | -32/32 ; -8/9 ; -37/44 | -32/32 ; -8/8 ; -36/44 | -17/18 ; -18/18 ; 19/19 | -17/17 ; -18/18 ; -19/19 |
| <i>Affinement</i> | | | | | |
| R1 ; wR2 (all data) | 0.0889 ; 0.1760 | 0.0769 ; 0.1610 | 0.1241 ; 0.2331 | 0.0609 ; 0.1515 | 0.1173 ; 0.2471 |
| R1 ; R2 (obs data) | 0.0645 ; 0.1599 | 0.0624 ; 0.1505 | 0.0940 ; 0.2128 | 0.0508 ; 0.1419 | 0.0832 ; 0.2142 |
| S (GooF) / paramètres | 1.017 / 418 | 1.037 / 430 | 1.039 / 388 | 1.038 / 831 | 1.031 / 802 |
| Min, max. resd. dens. [e/Å ³] | 1.42, -2.08 | 1.45, -4.30 | 2.29, -2.56 | 2.40, -1.37 | 2.81, -1.41 |

| Les complexes | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|
| Formule chimique | C ₆₉ H ₇₅ NO ₂₀ Dy ₂ | C ₆₉ H ₇₅ NO ₂₀ Er ₂ | C ₆₈ H ₇₃ O ₂₀ SDy ₂ | C ₆₈ H ₇₄ O ₂₀ SYb ₂ |
| Masse Moléculaire | 1563.30 | 1572.82 | 1567.32 | 1589.41 |
| Système cristallin | Triclinique | Triclinique | Triclinique | Triclinique |
| Groupe d'espace | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Paramètres de maille (Å) / (°) | a= 15.3289 (5) b= 15.7047 (5) c= 16.8776 (6) α= 63.895 (2) β= 75.960 (2) γ= 67.285 (2) | a= 15.208 (3) b= 15.687 (4) c= 16.855 (4) α= 64.191 (12) β= 76.058 (12) γ= 67.546 (15) | a= 15.3751 (7) b= 15.4985 (6) c= 16.8771 (6) α= 66.780 (2) β= 76.820 (2) γ= 67.434 (2) | a= 15.1635 (5) b= 15.9039 (7) c= 17.9778 (6) α= 95.956 (2) β= 110.7210 (10) γ= 115.5850 (10) |
| Volume (Å ³) | 3352.6 (2) | 3332.3 (14) | 3399.0 (3) | 3484.2 (2) |
| μ (mm ⁻¹) | 12.403 | 5.156 | 12.510 | 5.695 |
| Condition d'enregistrement | | | | |
| Diffractomètre | Bruker APEX-II CCD | | | |
| Température (K) | 200 | 200 | 300 | 300 |
| Réflexions mesurées | 31099 | 32877 | 34520 | 34256 |
| Réflexions Indépendantes | 10366 | 11058 | 10772 | 11472 |
| Réflexions I>2σ(I) ; Rint | 5848 ; 0.0678 | 8114 ; 0.0632 | 6387 ; 0.1305 | 9657 ; 0.0440 |
| θmin- θmax (°) | 3.1- 50.4 | 2.9- 61.2 | 2.9- 61.2 | 2.8- 65.1 |
| h ; k ; l | -15/15 ; -15/15 ; -16/16 | -16/17 ; -17/17 ; -19/19 | -17/16 ; -17/17 ; -19/19 | -17/17 ; -18/18 ; 21/21 |
| Affinement | | | | |
| R1 ; wR2 (all data) | 0.0661 ; 0.1518 | 0.1090 ; 0.2922 | 0.0991 ; 0.1400 | 0.0783 ; 0.2178 |
| R1 ; R2 (obs data) | 0.0519 ; 0.1408 | 0.0954 ; 0.2822 | 0.0561 ; 0.1232 | 0.0704 ; 0.2020 |
| S (GooF) / paramètres | 1.047 / 802 | 1.047 / 766 | 0.891 / 779 | 1.037 / 817 |
| Min, max. resd. dens. [e/Å ³] | 1.46, -1.16 | 2.83, -1.65 | 1.02, -1.08 | 3.95, -1.54 |

L'analyse par diffraction des rayons X des neufs (09) complexes a révélé que sept d'entre eux forment deux séries iso-structurales : la première est composée de trois complexes de formule $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (1), Nd (2), Gd (3)), la seconde est composée de quatre autres complexes iso-structuraux, avec la formule $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (4), Tb (5), Dy (6), Er (7)). Les deux derniers complexes (8) et (9) de même formule $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (8), Yb (9)) présentent des structures différentes.

Les composés **1-3** cristallisent dans le groupe d'espace $Pbca$ du système orthorhombique avec un seul ion Ln^{3+} dans l'unité asymétrique, cependant les composés **4-7** cristallisent dans le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique avec deux ions Ln^{3+} dans l'unité asymétrique. Les composés **8** et **9** présentent des structures très proches aux structures des composés **4-7**, ils cristallisent dans le même groupe d'espace $P-1$ du système triclinique avec deux ions Ln^{3+} dans l'unité asymétrique, mais avec différents paramètres de maille (voir le tableau 3). Pour chaque série nous allons nous limiter par la description d'une seule molécule.

III.1. Description structurale des composés $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (1), Nd (2), Gd (3))

L'analyse cristallographique a révélé que les trois composés **1-3** cristallisent dans le groupe d'espace centro-symétrique $Pbca$ du système orthorhombique (tableau 3). Ces composés sont iso-structuraux et forment des chaînes infinies. L'unité asymétrique de ces chaînes comprend un seul ion lanthanide, trois ligands 3-éthoxycinnamate, une molécule d'eau coordonnée et une molécule DMF de solvation comme le montre la figure 4.

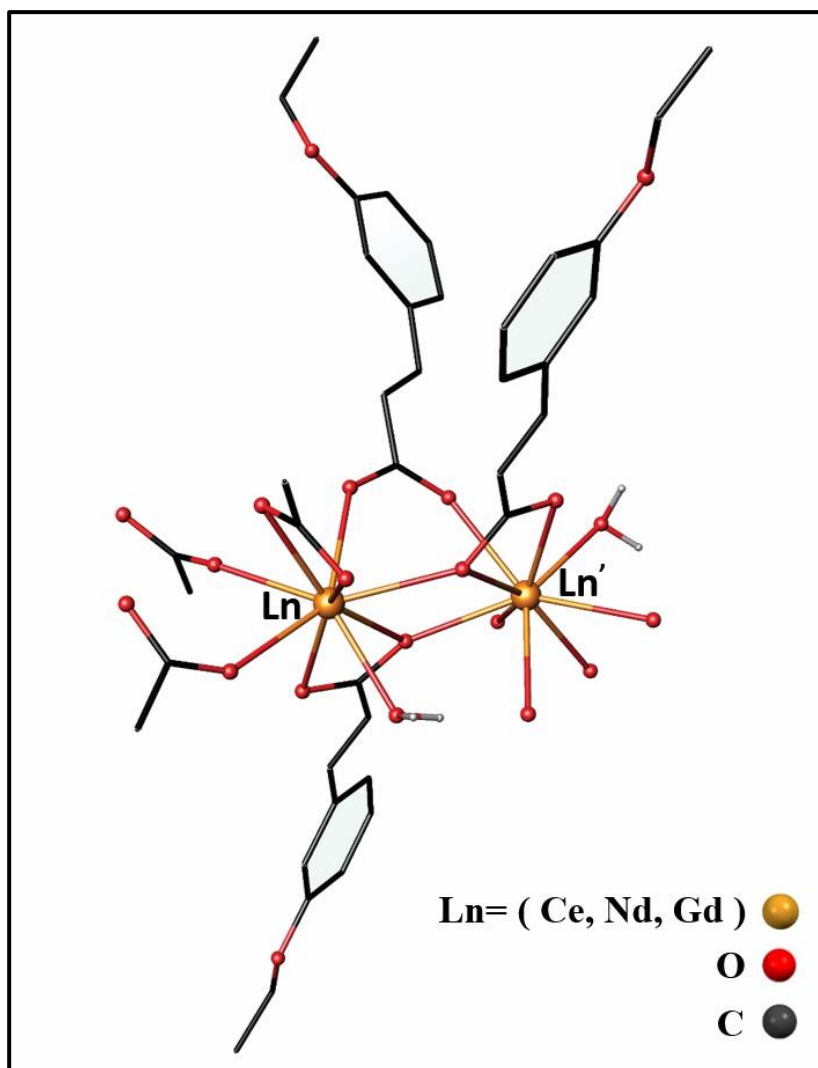


Figure 4 : Représentation des complexes I-3.

Les hydrogènes et la molécule de DMF de solvation ont été omis par souci de clarté.

Chaque ion lanthanide est entouré par huit atomes d'oxygène fournis par deux groupements carboxylates bidentates pontants, quatre groupements carboxylates bidentates pontants et chélatants avec la configuration : $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, une molécule d'eau complète la sphère de coordination pour donner une coordination de neuf LnO₉ (figure 3) comme nous l'avons déjà observé avec les séries obtenues avec le ligand méthoxy cinnamate et en littérature dans d'autres composés carboxylates à base de lanthanides. ^[33] Les distances entre les deux centres métalliques Ln^{III}...Ln^{III}, les angles de liaisons Ln-O₂-Ln et Ln-O₅-Ln des ponts carboxylates $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, ainsi que la plus courte distance inter-chaîne Ln³⁺-Ln³⁺ sont illustrés sur la figure 5 et résumés sur le tableau 4.

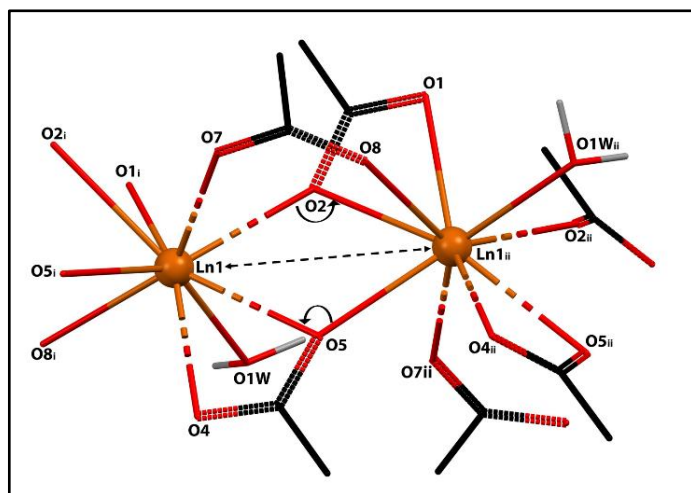


Figure 5 : Illustration des distances Ln-Ln et des angles Ln-O-Ln dans les complexes 1-3.

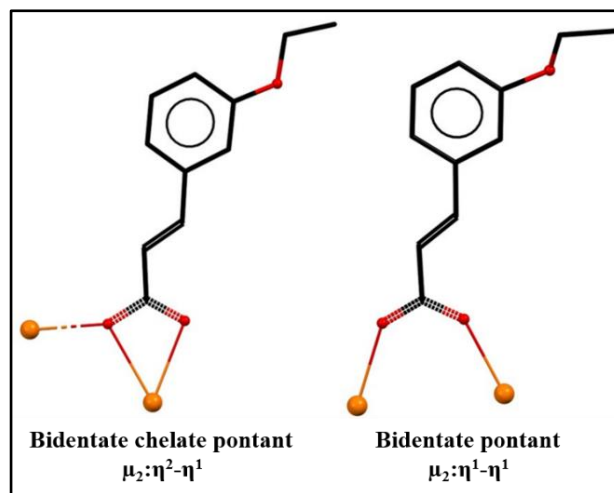


Figure 6 : Les différents modes de coordination des groupements carboxylate des composés 1-9.

Tableau 4. Distances et angles interatomiques dans les complexes 1-3.

| Composés | Ln ³⁺ -Ln ³⁺ (Å) | Ln ³⁺ -O2-Ln ³⁺ (°) | Ln ³⁺ -O5-Ln ³⁺ (°) | La plus courte distance inter-chaîne Ln ³⁺ -Ln ³⁺ (Å) |
|----------|--|---|---|---|
| 1 | 4.269 (1) | 109.2 (2) | 111.30 (2) | 13.804 (3) |
| 2 | 4.231 (1) | 110.11 (18) | 112.55 (2) | 13.791 (3) |
| 3 | 4.135 (1) | 111.2 (3) | 113.5 (3) | 13.577 (3) |

L'ensemble des distances de liaisons et des angles autour des ions Ln est reporté dans le Tableau 5.

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) interatomiques des complexes 1-3.

| Distance (Å) | 1 | 2 | 3 |
|--------------|----------|----------|----------|
| Ln-O1 | 2.577(6) | 2.529(6) | 2.469(8) |
| Ln-O2 | 2.654(5) | 2.609(5) | 2.535(7) |
| Ln-O5 | 2.512(6) | 2.605(5) | 2.526(7) |
| Ln-O8 | 2.483(5) | 2.458(5) | 2.373(7) |
| Ln-O2i | 2.584(6) | 2.553(5) | 2.409(7) |
| Ln-O4i | 2.590(6) | 2.552(6) | 2.445(8) |
| Ln-O5i | 2.658(6) | 2.481(5) | 2.485(7) |
| Ln-O7i | 2.567(5) | 2.522(5) | 2.427(7) |
| Ln-O1w | 2.508(6) | 2.465(6) | 2.380(8) |

| Angles (°) | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|
| O1-Ln-O2 ⁱ | 74.11(18) | 74.23(17) | 74.3(3) |
| O1-Ln-O4 ⁱ | 147.9(2) | 147.42(19) | 147.93(2) |
| O1-Ln-O5 ⁱ | 138.59(18) | 137.84(17) | 139.6(3) |
| O1w-Ln-O1 | 81.4(2) | 81.09(19) | 74.5(3) |
| O1w-Ln-O2 | 130.08(18) | 130.42(17) | 130.08(2) |
| O1w-Ln-O4 ⁱ | 74.65(19) | 74.09(19) | 79.9(3) |
| O1w-Ln-O5 | 141.27(19) | 140.79(18) | 141.27(18) |
| O1w-Ln-O7 ⁱ | 138.81(17) | 139.21(16) | 138.81(3) |
| O2 ⁱ -Ln-O2 | 101.12(17) | 102.06(16) | 101.12(16) |
| O2 ⁱ -Ln-O4 ⁱ | 116.82(17) | 116.20(16) | 116.8(3) |

| | | | |
|---|------------|------------|-------------|
| O2ⁱ-Ln-O5ⁱ | 68.73(18) | 67.66(16) | 67.7(2) |
| O4ⁱ-Ln-O2 | 140.77(17) | 140.48(16) | 140.77(3) |
| O4ⁱ-Ln-O5ⁱ | 49.94(17) | 50.60(16) | 49.95(16) |
| O5-Ln-O1 | 116.74(18) | 116.35(17) | 116.75 (17) |
| O5-Ln-O2 | 69.83(18) | 68.65(16) | 69.83(16) |
| O5-Ln-O5ⁱ | 104.07(19) | 105.18(17) | 104.07 (17) |
| O5-Ln-O7ⁱ | 71.62(17) | 72.19(16) | 71.62 (17) |
| O7ⁱ-Ln-O1 | 106.98(19) | 107.13(19) | 105.8(3) |
| O7ⁱ-Ln-O2ⁱ | 72.06(16) | 72.17(16) | 72.06 (16) |
| O7ⁱ-Ln-O2 | 76.33(16) | 76.18(15) | 77.6(2) |
| O7ⁱ-Ln-O4ⁱ | 105.09(18) | 105.45(18) | 107.1(3) |
| O8-Ln-O1w | 81.30(18) | 80.33(17) | 79.5(3) |
| O8-Ln-O2ⁱ | 140.10(17) | 139.68(16) | 140.10(16) |
| O8-Ln-O5 | 73.09(18) | 72.94(16) | 72.94(16) |
| Code de symétrie (i) 1/2-x,-1/2+y,+z | | | |

Les géométries d'environnement des ions lanthanide trivalents peuvent être caractérisées par le facteur SHAPE, qui permet de quantifier les différences entre la géométrie du complexe et une géométrie idéale donnée. [34,35] Ainsi, une analyse de la géométrie dans les trois complexes a été effectuée à l'aide du logiciel **SHAPE** (tableau 6). [36] qui a révélé que l'environnement de l'ion Ln se rapproche d'un antiprisme carré capé sphérique comme le montre la figure 7.

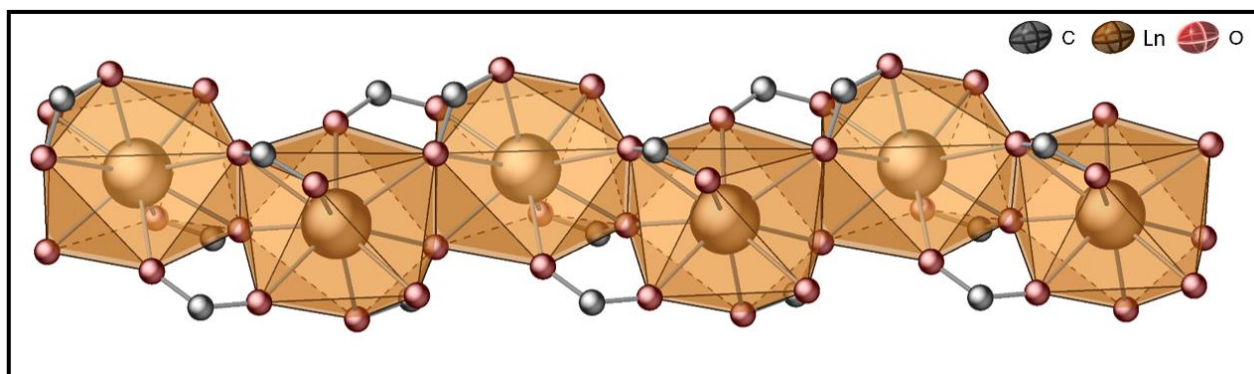


Figure 7 : Représentation du polyèdre de coordination des complexes (1-3).

Tableau 6. Analyse de la géométrie (SHAPE).

| Composés | JJCU | CCU | JCSAPR | CSAPR | JTCTPR | TCTPR |
|----------|--------|-------|--------|--------------|--------|-------|
| 1 | 11.074 | 9.167 | 3.596 | 2.499 | 5.355 | 2.735 |
| 2 | 11.036 | 9.143 | 3.592 | 2.477 | 5.323 | 2.724 |
| 3 | 10.804 | 8.967 | 3.579 | 2.470 | 5.241 | 2.708 |

JJCU : Capped cube

CCU : Spherical- relaxed capped cube

JCSAPR : Capped square antiprism

CSAPR: Spherical capped square

JTCTPR : Tricapped trigonal prism

TCTPR : Spherical tricapped trigonal

III.2. Liaisons hydrogène dans les complexes 1-3

Les chaînes dans les composés **1-3**, se déploient parallèlement à l'axe "*b*" (figure 8), ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (*ac*) (figure 9), et sont situés à *c/3*. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type [O–H...O] et [C–H...O].

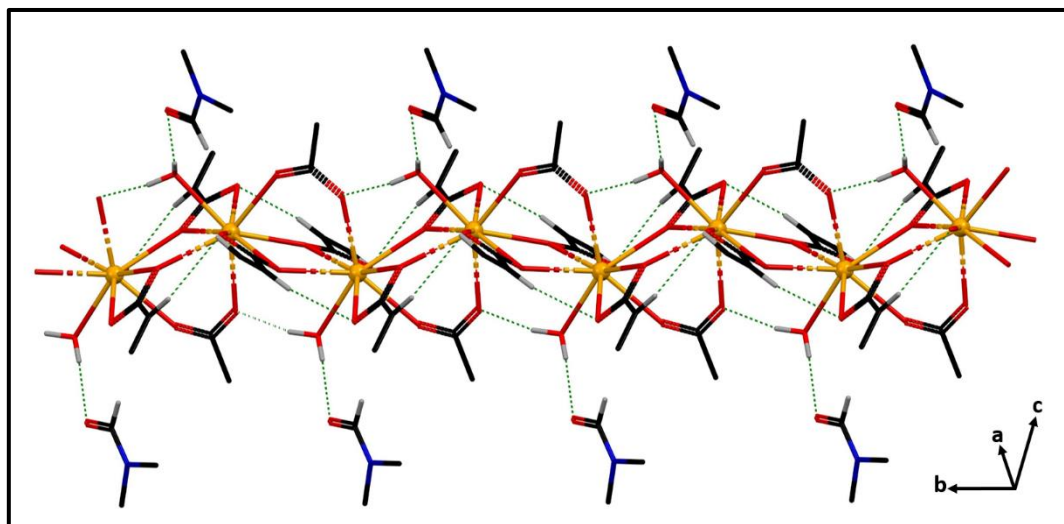


Figure 8 : Projection selon l'axe *b* des composés **1-3**. Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.

Deux liaisons hydrogène intramoléculaires moyennes de type O–H...O sont observées entre les atomes d'oxygène O1W des molécules d'eau et les atomes l'oxygène du groupement carboxylate O7, la deuxième est entre les atomes d'oxygène O1W des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des molécules de DMF de solvation O10 pour les complexes **1** et **2** respectivement, pour le complexe **3** quatre liaisons faibles de type O–H...O sont observées entre les atomes d'oxygène O1W des molécules d'eau et les atomes d'oxygène O5, O7 et O2 des groupement carboxylate provenant de trois ligands. Deux liaisons intramoléculaires faibles de type C–H...O sont observées entre les atomes de carbone C13 et C2 du ligand 3-éthoxycinnamate et les atomes d'oxygène O4 et O1 des groupements carboxylate pour les complexes **1-3**.

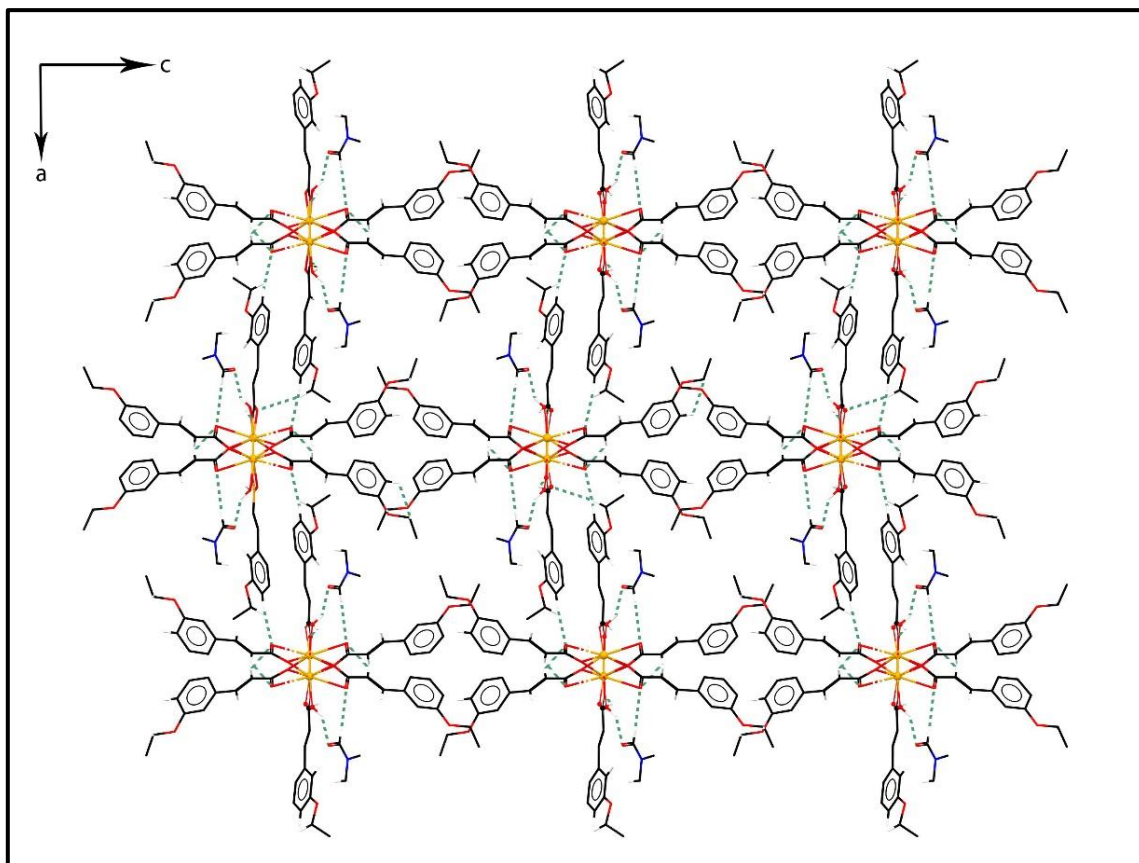


Figure 9 : Représentation des couches des composés **1-3**.

Les chaînes sont interconnectées selon l'axe "*c*" via des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C–H...O entre l'atome de carbone C10 du groupement éthoxy et l'atome d'oxygène O6 des groupements carboxylates du ligand des chaînes adjacentes pour les complexes **1** et **2**, et entre l'atome de carbone C21 du groupement éthoxy du ligand et l'atome d'oxygène O3 des groupements carboxylates du ligand des chaînes adjacentes pour le complexe **3** (figure 9).

Les chaînes sont interconnectées le long de l'axe "*a*" via des liaisons hydrogène observées entre les atomes de carbone C29 du ligand et les atomes d'oxygène O4 des groupements carboxylate de la molécule adjacente pour les complexes **1**, **2** et les atomes d'oxygène O1 pour le complexe **3**, (figure 10) formant ainsi un réseau tridimensionnel, L'ensemble des liaisons hydrogène observé dans les complexes **1-3** sont résumées dans les tableaux **7**.

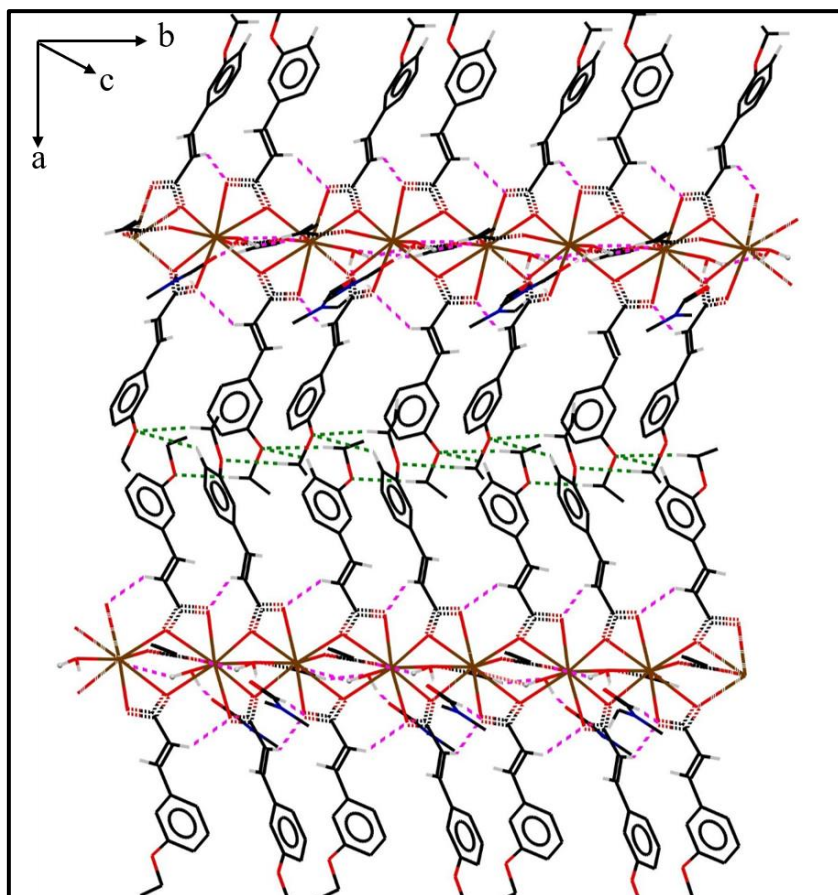


Figure 10 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline des composés **1-3** via les liaisons hydrogène. Les hydrogènes et une partie du ligand ont été volontairement omis par souci de clarté.

La plus courte distance inter-chaînes $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ dans l'empilement cristallin des composés **1**, **2** et **3** est de 13,804 (3), 13,791 (3) et 13,577 (3) Å respectivement (Tableau 4), ce qui indique que les chaînes sont bien isolées. D'un point de vue topologique, et en considérant que seules les faibles interactions sont observées entre les ligands des chaînes adjacentes, l'arrangement supramoléculaire des chaînes doit appartenir à l'un des types invariants « *rod-packings* », ^[37] dans le cas des composés 1-3, l'arrangement des ions Ln^{3+} correspond à un réseau **Primitif Cubique (PCU)** (figure 11).

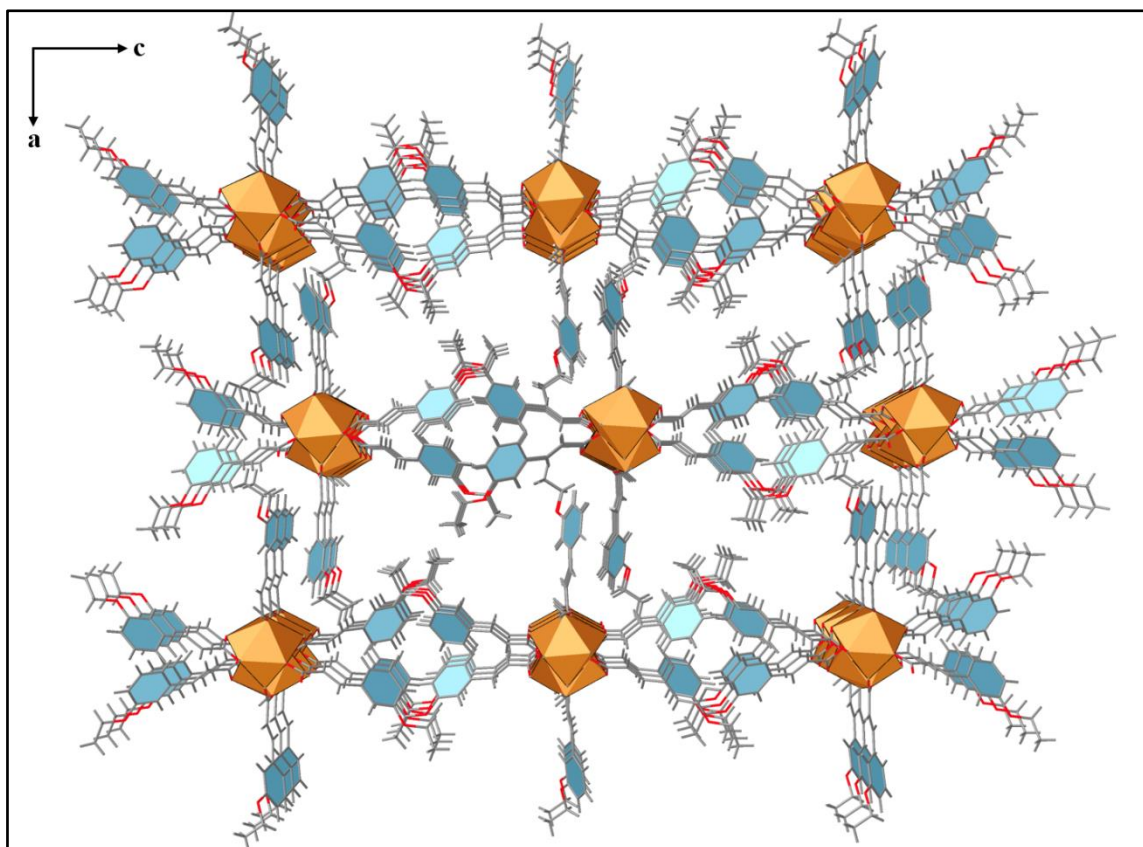


Figure 11 : Vue supramoléculaire des composés 1-3 le long de l'axe *b*, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides.

Tableau 7. Les liaisons hydrogène dans les composés 1-3.

| 1 | | | | |
|---|--------|-----------|------------|------------|
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O7 ^{#2} | 0.88 | 2.01 | 2.795 (8) | 147 |
| O1W—H1WB...O10 | 0.88 | 1.94 | 2.698 (11) | 143 |
| C10—H10B...O6 ^{#3} | 0.99 | 2.52 | 3.505 (18) | 179 |
| C13—H13...O4 ^{#1} | 0.95 | 2.48 | 3.266 (11) | 140 |
| C29—H29...O4 ^{#4} | 0.95 | 2.47 | 3.389 (13) | 162 |
| C2—H2...O1 ^{#5} | 0.95 | 2.61 | 3.400 (11) | 140 |
| Code de symétrie : (#1) $-x+1/2, y-1/2, z$; (#2) $x, y-1, z$; (#3) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (#4) $x+1/2, y, -z+1/2$; (#5) $1/2-x, 1/2+y, z$. | | | | |
| 2 | | | | |
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O7 ^{#3} | 0.92 | 1.91 | 2.823 (8) | 176 |
| O1W—H1WB...O10 | 0.92 | 2.09 | 2.684 (11) | 121 |
| C10—H10B...O6 ^{#4} | 0.99 | 2.50 | 3.489 (16) | 178 |
| C13—H13...O4 ^{#1} | 0.95 | 2.49 | 3.269 (10) | 140 |
| C29—H29...O4 ^{#5} | 0.95 | 2.49 | 3.403 (13) | 162 |
| C2—H2...O1 ^{#2} | 0.95 | 2.60 | 3.378 (10) | 140 |
| Code de symétrie : (#1) $-x+1/2, y+1/2, z$; (#2) $-x+1/2, y-1/2, z$; (#3) $x, y+1, z$; (#4) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (#5) $x+1/2, y, -z+3/2$. | | | | |

| 3 | | | | |
|-----------------------------|--------|-----------|------------|------------|
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O5 ^{#2} | 0.90 | 2.53 | 2.855 (12) | 102 |
| O1W—H1WA...O7 ^{#2} | 0.90 | 2.48 | 2.820 (12) | 103 |
| O1W—H1WB...O2 | 0.91 | 2.51 | 2.868 (11) | 104 |
| O1W—H1WB...O7 ^{#2} | 0.91 | 2.29 | 2.820 (12) | 117 |
| C2—H2...O1 ^{#2} | 0.94 | 2.44 | 3.199 (14) | 138 |
| C13—H13...O4 ^{#1} | 0.94 | 2.53 | 3.303 (15) | 139 |
| C21—H21A...O3 ^{#3} | 0.98 | 2.40 | 3.380 (3) | 175 |
| C29—H29...O1 ^{#4} | 0.94 | 2.46 | 3.364 (16) | 162 |

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

III.3. Description structurale des composés $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (4), Tb (5), Dy (6) et Er (7))

L'analyse cristallographique a montré que les quatre composés **4-7** cristallisent dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique (tableau 3). Ces composés sont iso-structuraux et se présente avec une structure polymérique 1D. L'unité asymétrique de ces chaînes comprend deux ions lanthanides ($\text{Ln}1^{\text{III}}$, $\text{Ln}2^{\text{III}}$), six ligands 3-éthoxycinnamique, une molécule d'eau et une molécule de DMF de solvation comme le montre la figure 12. La sphère de coordination de $\text{Ln}2^{\text{III}}$ est constituée de huit atomes d'oxygène fournie par deux groupements carboxylates bidentate pontant avec la configuration : $\mu_2 : \eta^1-\eta,^1$ quatre groupements carboxylates bidentate pontant et chélatant avec la configuration : $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, alors que pour le centre métallique $\text{Ln}1^{\text{III}}$ une position supplémentaire est occupée par une molécule d'eau, ce qui donne deux différents nombres de coordinations de **9** et **8** pour $\text{Ln}1^{\text{III}}$ et $\text{Ln}2^{\text{III}}$ respectivement. Les modes de coordination des carboxylates sont similaires à ceux trouvés avec les complexes **1-3**.

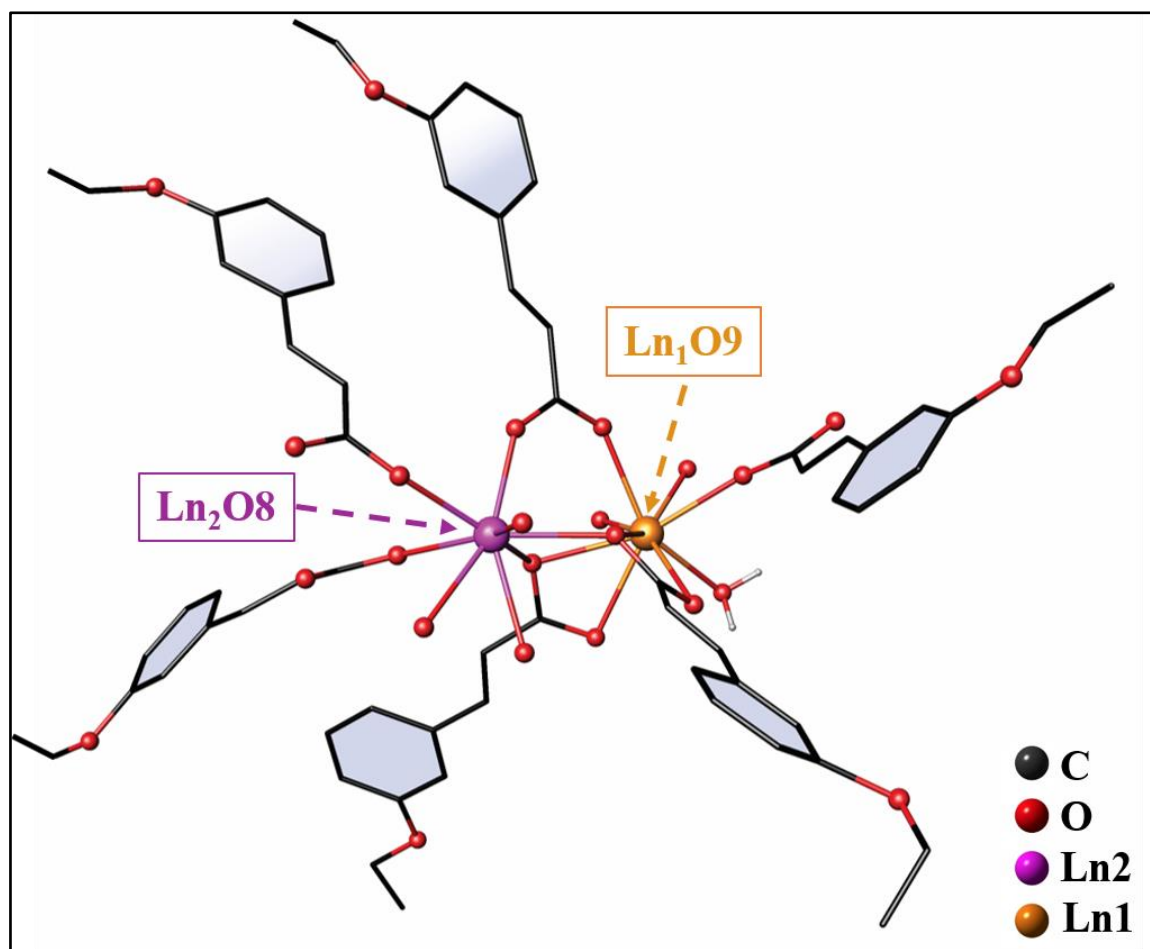


Figure 12 : Représentation des complexes 4-7.

Codes de symétrie : (i) $1-x, 1-y, 1-z$. (ii) $-x, 1-y, 1-z$

Les hydrogènes et la molécule de DMF de solvation ont été omis par souci de clarté.

L'existence de deux différents sites métalliques a généré trois différentes distances intermétalliques (Ln1-Ln1 , Ln1-Ln2 et Ln2-Ln2), la connexion entre chaque deux lanthanides est basée sur deux ponts carboxylates du type $\mu_2: \eta^2-\eta^1$, en plus de ces deux ponts, un carboxylate de type $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ et deux autres du même type $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ assurent la connexion entre Ln1-Ln2 et Ln2-Ln2 respectivement (figure 13). En conséquence, la chaîne polymérique 1D dans ces complexes se développe dans l'ordre suivant : $\text{Ln1...Ln1...Ln2...Ln2...Ln1...Ln1}$. Les distances intermétalliques et les angles de liaisons Ln-O-Ln sont résumés dans le tableau 8.

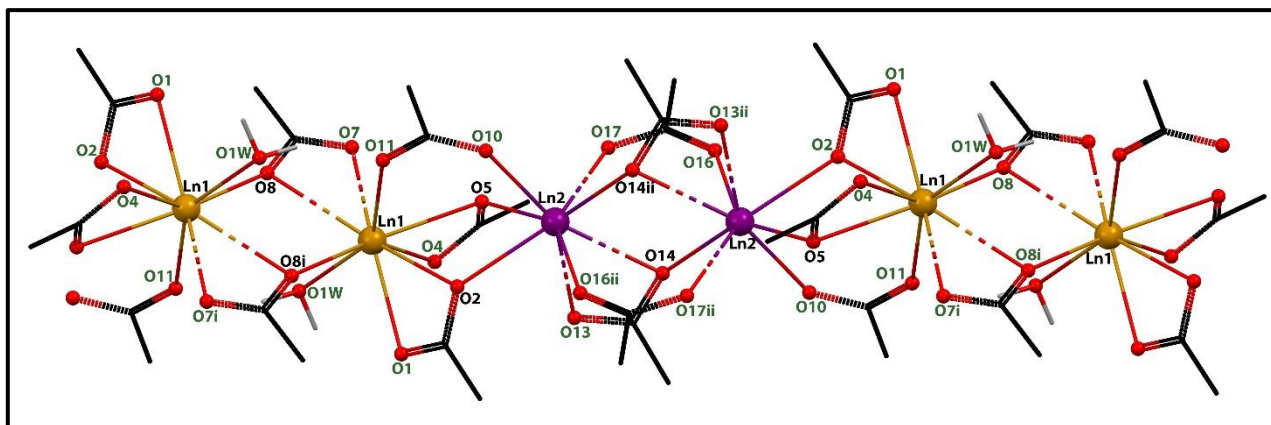


Figure 13 : Modes de coordination des ponts carboxylate des deux différents ions pour les complexes 4-7.

Tableau 8. Distances et angles interatomiques dans les complexes 4-7.

| Composés | Ln1 ³⁺ -Ln1 ³⁺ (Å) | Ln1 ³⁺ -Ln2 ³⁺ (Å) | Ln2 ³⁺ -Ln2 ³⁺ (Å) | La plus courte distance interchain Ln ³⁺ -Ln ³⁺ (Å) |
|----------|--|--|--|---|
| 4 | 3.918(1) | 4.035(1) | 4.136(1) | 14.082(3) |
| 5 | 3.896(3) | 4.002(3) | 4.111(3) | 14.035(3) |
| 6 | 3.883(3) | 3.998(3) | 4.118(3) | 14.095(3) |
| 7 | 3.850(3) | 3.963(3) | 4.102(3) | 14.103(3) |

| Composés | Ln1 ³⁺ -O8-Ln1 ³⁺ (Å) | Ln1 ³⁺ -O5-Ln2 ³⁺ (°) | Ln1 ³⁺ -O2-Ln2 ³⁺ (°) | Ln2 ³⁺ -O14-Ln2 ³⁺ (°) |
|----------|---|---|---|--|
| 4 | 112.3(2) | 111.8(2) | 108.9(2) | 105.8(2) |
| 5 | 112.1 (3) | 112.0 (3) | 109.3(3) | 106.4 (2) |
| 6 | 112.1(3) | 112.9 (3) | 109.0(2) | 106.6 (2) |
| 7 | 111.7(4) | 113.3(4) | 108.8(4) | 106.2(3) |

L'ensemble des longueurs de liaisons et des angles autour des ions Ln³⁺ dans les composés 4-7 sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau 9. Longueurs des liaisons et d'angles autour des ions : Ln1 et Ln2 (Å) au sein des complexes 4-7.

| Distance (Å) | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Ln1-O1 | 2.445 (5) | 2.431 (8) | 2.418 (5) | 2.409 (9) |
| Ln1-O2 | 2.510 (5) | 2.476 (8) | 2.473 (5) | 2.449 (10) |
| Ln1-O4 | 2.469 (5) | 2.469 (8) | 2.441 (5) | 2.420 (10) |
| Ln1-O5 | 2.474 (5) | 2.439 (8) | 2.447 (5) | 2.437 (10) |
| Ln1-O8 | 2.374 (5) | 2.341 (8) | 2.338 (5) | 2.349 (10) |
| Ln1-O11 | 2.403 (3) | 2.385 (8) | 2.395 (5) | 2.371 (9) |
| Ln1-O7 ⁱ | 2.417 (5) | 2.384 (9) | 2.380 (5) | 2.380 (10) |
| Ln1-O8 ⁱ | 2.604 (5) | 2.611 (8) | 2.600 (5) | 2.560 (11) |
| Ln1-O1w | 2.386 (5) | 2.366 (8) | 2.353 (5) | 2.320 (10) |
| Ln2-O2 | 2.452 (5) | 2.430 (8) | 2.438 (5) | 2.425 (10) |
| Ln2-O5 | 2.400 (5) | 2.387 (8) | 2.374 (5) | 2.350 (10) |
| Ln2-O10 | 2.328 (5) | 2.297 (8) | 2.300 (5) | 2.266 (10) |
| Ln2-O14 | 2.366 (4) | 2.347 (8) | 2.342 (5) | 2.319 (9) |

| | | | | |
|--|--|-----------|------------|------------|
| Ln2—O16 | 2.346 (5) | 2.326 (8) | 2.327 (5) | 2.310 (11) |
| Ln2—O13ⁱⁱ | 2.437 (5) | 2.432 (8) | 2.413 (5) | 2.382 (9) |
| Ln2—O14ⁱⁱ | 2.545 (5) | 2.517 (8) | 2.500 (5) | 2.493 (9) |
| Ln2—O17ⁱⁱ | 2.334 (5) | 2.336 (9) | 2.305 (5) | 2.293 (11) |
| Angles (°) | 4 | 5 | 6 | 7 |
| O1—Ln1—O1W | 78.42 (16) | 77.4 (3) | 78.47 (16) | 77.4 (3) |
| O1—Ln1—O4 | 77.47 (16) | 77.7 (3) | 77.53 (16) | 77.0 (3) |
| O1—Ln1—O5 | 96.12 (16) | 96.9 (3) | 96.38 (16) | 97.0 (3) |
| O1—Ln1—O8 | 79.20 (16) | 78.2 (3) | 79.03 (16) | 79.5 (3) |
| O1W—Ln1—O8ⁱ | 69.74 (15) | 70.2 (2) | 69.60 (16) | 69.9 (3) |
| O1W—Ln1—O4 | 74.43 (16) | 74.6 (3) | 74.24 (17) | 74.0 (4) |
| O1W—Ln1—O8 | 79.37 (16) | 78.8 (3) | 79.02 (17) | 78.3 (4) |
| O1W—Ln1—O7ⁱ | 82.99 (16) | 83.7 (3) | 82.57 (16) | 82.9 (3) |
| O5—Ln1—O11 | 80.84 (16) | 80.5 (3) | 80.58 (16) | 80.3 (3) |
| O4—Ln1—O7ⁱ | 76.10 (16) | 76.2 (3) | 75.96 (16) | 76.3 (3) |
| O5—Ln1—O7ⁱ | 77.35 (16) | 77.4 (3) | 77.53 (17) | 77.8 (3) |
| O8—Ln1—O11 | 79.84 (16) | 80.1 (3) | 80.17 (16) | 79.7 (3) |
| O8—Ln1—O8ⁱ | 67.69 (16) | 67.9 (3) | 67.10 (16) | 66.7 (3) |
| O2—Ln1—O4 | 93.28 (16) | 93.7 (3) | 93.76 (16) | 94.0 (3) |
| O7ⁱ—Ln1—O11 | 82.65 (15) | 82.6 (3) | 82.83 (16) | 83.7 (3) |
| O2—Ln1—O5 | 66.49 (16) | 66.6 (3) | 66.53 (16) | 66.8 (3) |
| O2—Ln1—O8 | 90.03 (16) | 89.4 (3) | 90.06 (17) | 90.4 (3) |
| O2—Ln1—O11 | 76.83 (15) | 76.5 (3) | 76.61 (16) | 76.2 (3) |
| O7ⁱ—Ln1—O8ⁱ | 51.53 (16) | 51.8 (3) | 51.95 (16) | 51.4 (3) |
| O8ⁱ—Ln1—O11 | 76.08 (16) | 75.7 (3) | 75.93 (16) | 76.3 (3) |
| O1—Ln1—O2 | 52.80 (12) | 53.5 (3) | 53.10 (16) | 53.4 (3) |
| O5—Ln2—O10 | 81.07 (16) | 81.1 (3) | 81.14 (17) | 81.1 (4) |
| O5—Ln2—O13ⁱⁱ | 80.23 (16) | 80.0 (3) | 80.22 (16) | 80.7 (3) |
| O5—Ln2—O17ⁱⁱ | 75.26 (17) | 75.9 (3) | 75.38 (17) | 74.7 (4) |
| O13ⁱⁱ—Ln2—O16 | 81.96 (16) | 81.3 (3) | 82.23 (16) | 81.9 (3) |
| O13ⁱⁱ—Ln2—O14ⁱⁱ | 52.10 (15) | 53.0 (3) | 52.65 (16) | 52.6 (3) |
| O13ⁱⁱ—Ln2—O17ⁱⁱ | 98.00 (16) | 99.5 (3) | 98.32 (16) | 98.0 (3) |
| O14ⁱⁱ—Ln2—O17ⁱⁱ | 74.25 (15) | 72.8 (3) | 74.69 (16) | 74.7 (3) |
| O10—Ln2—O14 | 82.31 (16) | 82.4 (3) | 82.20 (17) | 81.9 (3) |
| O10—Ln2—O17ⁱⁱ | 98.43 (16) | 97.4 (3) | 97.81 (17) | 98.2 (4) |
| O14—Ln2—O16 | 73.02 (16) | 73.0 (3) | 73.13 (17) | 72.9 (3) |
| O14ⁱⁱ—Ln2—O16 | 73.29 (16) | 72.8 (3) | 73.33 (16) | 73.4 (3) |
| O2—Ln2—O5 | 68.53 (16) | 68.1 (3) | 66.53 (16) | 66.8 (3) |
| O2—Ln2—O13ⁱⁱ | 74.64 (16) | 74.6 (3) | 75.11 (16) | 75.0 (3) |
| O2—Ln2—O10 | 77.97 (16) | 77.7 (3) | 77.82 (16) | 77.8 (3) |
| O2—Ln2—O16 | 76.80 (17) | 77.2 (3) | 76.75 (17) | 76.8 (3) |
| O14—Ln2—O14ⁱⁱ | 74.23 (13) | 73.6 (2) | 73.43 (16) | 73.8 (3) |
| O14—Ln2—O17ⁱⁱ | 73.50 (16) | 72.8 (3) | 73.31 (17) | 74.2 (3) |
| Code de symétrie | (i) 1-x, 1-y, 1-z ; (ii) -x+2, 1-y, 1-z. | | | |

L'analyse de la géométrie de coordination effectuée à l'aide du logiciel SHAPE, ^[36] indique des différences dans les géométries de l'environnement des deux sites Ln^{III} cristallographiquement indépendants (figure 14). Cette analyse a révélé que l'environnement de Ln1(III) se rapproche d'un antiprisme carré capée sphérique (Tableau 10), alors que celui de Ln2(III) est proche d'un dodécaèdre triangulaire (Tableau 11).

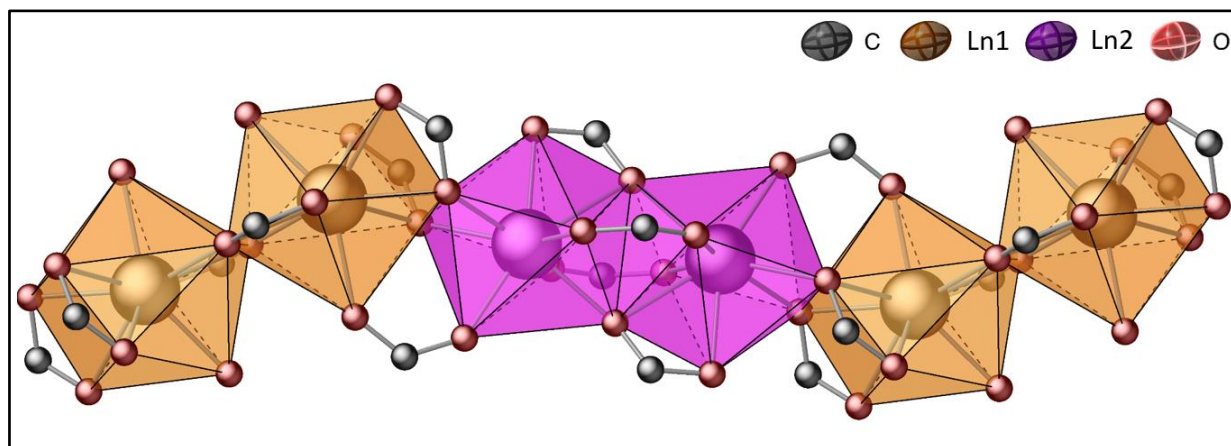


Figure 14 : Représentation des polyèdres des complexes 4-7.

Tableau 10. Analyse SHAPE pour les ions Ln³⁺ nonacoordinés.

| | JJCU | CCU | JCSAPR | CSAPR | JTCTPR | TCTPR |
|----------------|-------|-------|--------|--------------|--------|-------|
| 4 (Gd1) | 9.247 | 8.367 | 2.769 | 2.165 | 4.359 | 3.562 |
| 5 (Tb1) | 9.234 | 8.361 | 2.613 | 2.074 | 4.215 | 3.456 |
| 6 (Dy1) | 9.144 | 8.445 | 2.655 | 2.111 | 4.260 | 3.509 |
| 7 (Er1) | 9.274 | 8.344 | 2.696 | 2.121 | 4.254 | 3.496 |

JJCU : Capped cube

CSAPR : Spherical capped square

CCU : Spherical- relaxed capped JTCTPR : Tricapped trigonal prism

JCSAPR : Capped square antiprism TCTPR : Spherical tricapped trigonal

Tableau 11. Analyse SHAPE pour les ions Ln³⁺ octacoordinés.

| | SAPR | TDD | JGBF | JETBPY | JBTPR | BTPR |
|----------------|-------|--------------|--------|--------|-------|-------|
| 4 (Gd2) | 2.827 | 1.208 | 14.040 | 28.886 | 3.044 | 2.649 |
| 5 (Tb2) | 2.632 | 1.210 | 14.189 | 28.777 | 2.871 | 2.440 |
| 6 (Dy2) | 2.792 | 1.196 | 13.941 | 28.803 | 2.957 | 2.578 |
| 7 (Er2) | 2.787 | 1.185 | 13.774 | 28.863 | 2.948 | 2.597 |

SAPR : Square antiprism

JETBPY: Johnson elongated triangular bipyramid

TDD : Triangular dodecahedron

JBTPR: Johnson Biaugmented trigonal prism

JGBF : Johnson gyrobifastigium

BTPR: Biaugmented trigonal prism

III.4. Liaisons hydrogène dans les complexes 4-7

Les chaînes dans les composés **4-7**, se déploient parallèlement à l'axe "*a*", ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (*bc*) (figure 15), et sont situés à $c/2$. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type [O–H...O] et [C–H...O].

Les chaînes sont interconnectées selon l'axe "*c*" *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C–H...O entre l'atome de carbone du groupement éthyl et l'atome d'oxygène du groupement éthoxy du ligand des chaînes adjacentes, et entre l'atome de carbone de la molécule de DMF et l'atome d'oxygène du groupement éthoxy du ligand des chaînes adjacentes.

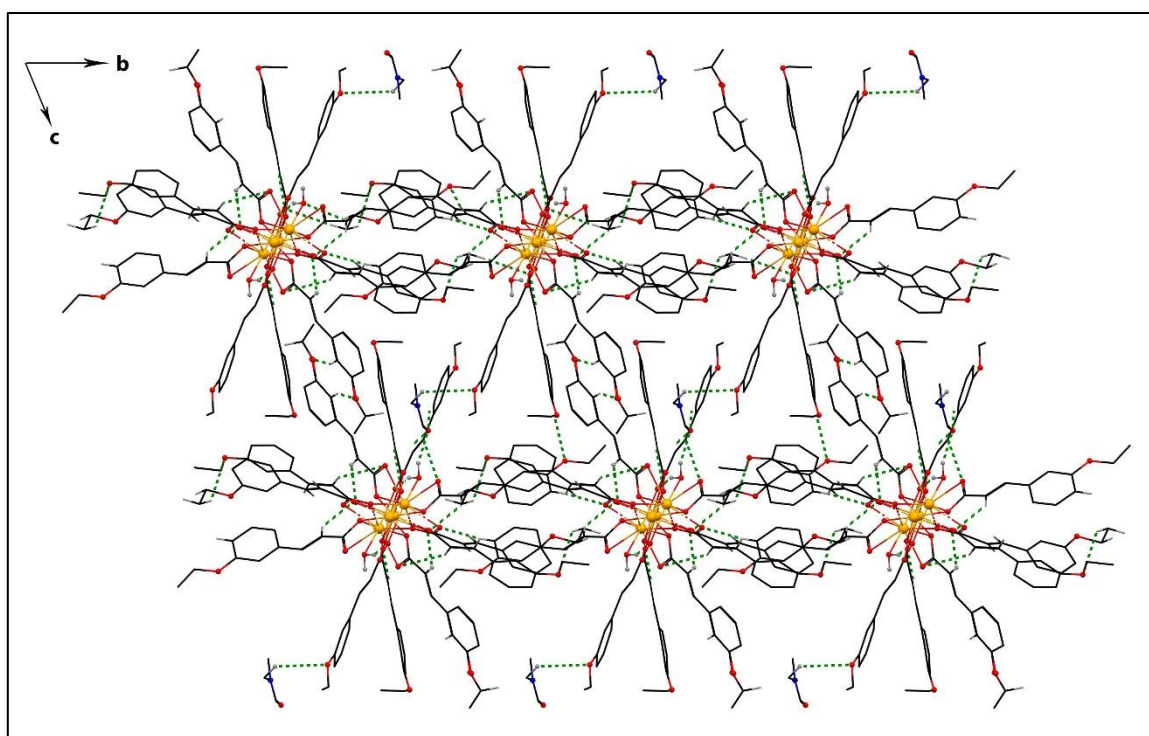


Figure 15 : Représentation des couches des composés **4-7**.

Les chaînes sont interconnectées le long de l'axe *b* *via* des liaisons hydrogène observées entre les atomes de carbone du groupement éthyl et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate de la molécule adjacente, et entre les atomes de carbone du groupement éthyl et les atomes d'oxygène des molécules d'eau formant ainsi un réseau tridimensionnel, L'ensemble des les liaisons hydrogène observé dans les complexes **4-7** sont résumées dans les tableaux 12.

L'empilement cristallin montre que la plus courte distance inter-chaînes $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ des composés **4-7** varie entre 14.035(3) et 14.103(3) Å (Tableau 4).

Des différences sont observées dans l'empilement supramoléculaire des chaînes des composés 4-7 par rapport à la série précédente des composés 1-3, cette série présente un empilement Hexagonal (**HEX**) des ions Ln^{+3} comme le montre la figure 16.

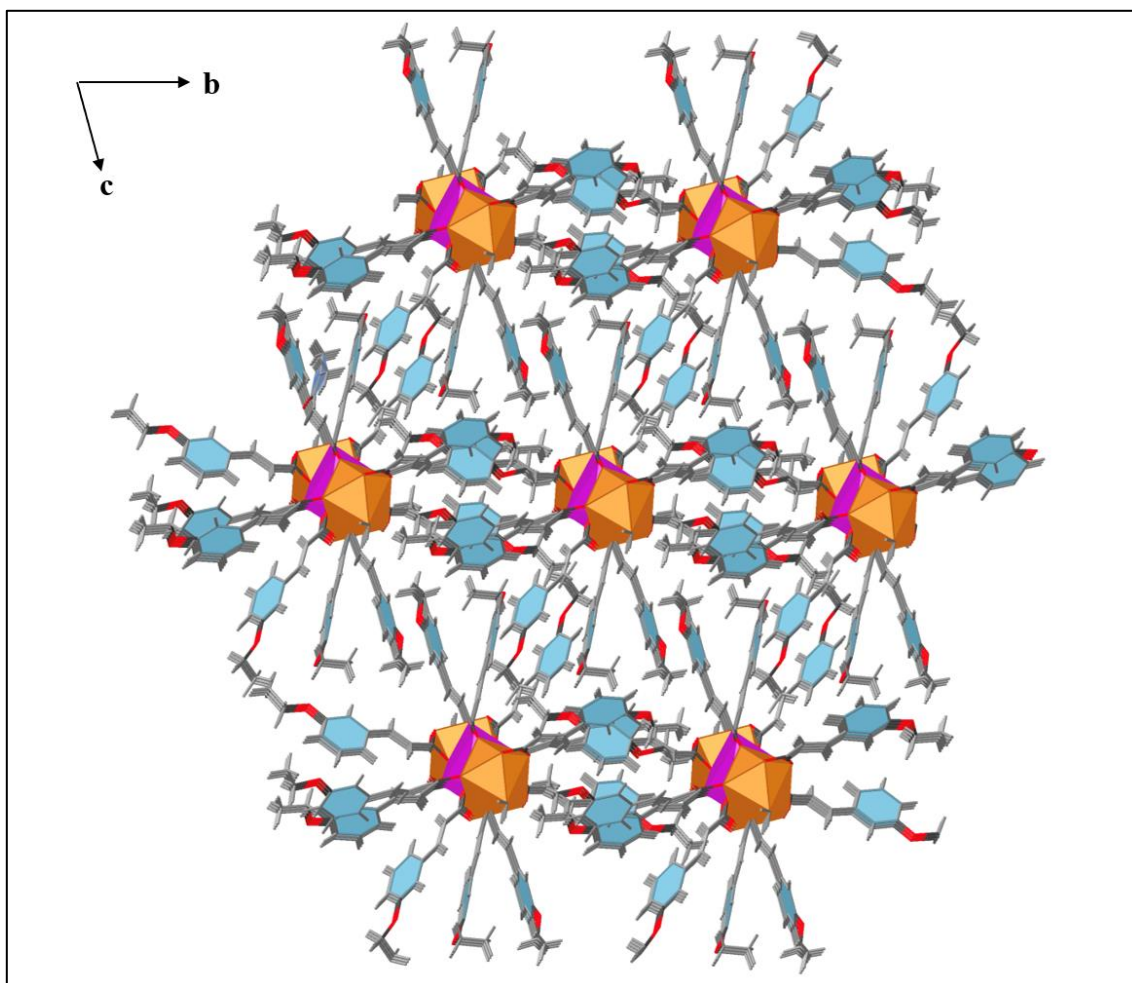


Figure 16 : Vue supramoléculaire des composés 4-7 le long de l'axe *a*, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides.

Tableau 12. Les liaisons hydrogène dans les composés 4-7.

| 4 | | | | |
|------------------------------|---|-----------|------------|------------|
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O11 ^{#1} | 0.8800 | 1.9500 | 2.793 (7) | 156.00 |
| O1W—H1WB...O19 | 0.8700 | 1.8900 | 2.692 (8) | 152.00 |
| C2—H2...O16 | 0.9400 | 2.5300 | 3.291 (8) | 139.00 |
| C13—H13...O17 ^{#2} | 0.9400 | 2.5500 | 3.296 (8) | 137.00 |
| C42—H42...O19 ^{#1} | 0.9400 | 2.5600 | 3.470 (14) | 163.00 |
| C51—H51...O6 ^{#3} | 0.95 | 2.58 | 3.409 (17) | 146 |
| C67—H67...O1 | 0.9400 | 2.5700 | 3.126 (12) | 118.00 |
| C67—H67...O4 | 0.9400 | 2.5300 | 3.370 (12) | 149.00 |
| Code de symétrie | (#1) -x+1, -y+1, -z+1; (#2) -x, -y+1, -z+1, (#3) x, 1+y, z-1. | | | |
| 5 | | | | |
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O19 | 0.9500 | 2.2600 | 2.677 (12) | 160.00 |
| C2—H2...O16 | 0.9500 | 2.5000 | 3.266 (15) | 138.00 |
| C13—H13...O17 ^{#2} | 0.9500 | 2.5700 | 3.319 (15) | 136.00 |
| C42—H42...O19 ^{#1} | 0.9500 | 2.4900 | 3.42 (2) | 168.00 |
| C51—H51...O6 ^{#3} | 0.9500 | 2.5900 | 3.416 (17) | 145.00 |
| C67—H67...O4 | 0.9500 | 2.4200 | 3.293 (18) | 152.00 |
| Code de symétrie | (#1) -x+1, -y+1, -z+1; (#2) -x+2, -y+1, -z+1; (#3) x, y+1, z-1. | | | |
| 6 | | | | |
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O19 | 0.8800 | 1.8900 | 2.698 (8) | 151.00 |
| O1W—H1WB...O11 ^{#1} | 0.8800 | 1.9300 | 2.784 (7) | 166.00 |
| C2—H2...O16 | 0.9500 | 2.4800 | 3.251 (9) | 138.00 |
| C13—H13...O17 ^{#2} | 0.9500 | 2.5300 | 3.276 (9) | 136.00 |
| C42—H42...O19 ^{#1} | 0.9500 | 2.5300 | 3.457 (15) | 165.00 |
| C67—H67...O1 | 0.9500 | 2.5400 | 3.099 (11) | 117.00 |
| C67—H67...O4 | 0.9500 | 2.4600 | 3.307 (11) | 148.00 |
| Code de symétrie | (#1) -x+1, -y+1, -z+1; (#2) -x, -y+1, -z+1. | | | |
| 7 | | | | |
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O8 | 0.9300 | 2.5800 | 2.949 (14) | 131.00 |
| O1W—H1WA...O11 ^{#1} | 0.9300 | 1.8700 | 2.772 (14) | 135.00 |
| O1W—H1WB...O19 | 0.9400 | 1.7900 | 2.710 (17) | 166.00 |
| C2—H2...O16 | 0.9500 | 2.4700 | 3.229 (18) | 137.00 |
| C13—H13...O17 ^{#2} | 0.9500 | 2.4900 | 3.219 (17) | 133.00 |
| C42—H42...O19 ^{#1} | 0.9500 | 2.4900 | 3.42 (3) | 164.00 |
| C67—H67...O1 | 0.9500 | 2.5700 | 3.09 (2) | 115.00 |
| C67—H67...O4 | 0.9500 | 2.4100 | 3.26 (2) | 148.00 |
| Code de symétrie | (#1) -x+1, -y+1, -z+1; (#2) -x+2, -y+1, -z+1; (#3) x, y+1, z-1. | | | |

III.5. Description structurale du composé $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8)

L'analyse cristallographique a révélé que le composé cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique avec une structure très proche à celles des composés 4-7. L'unité asymétrique comprend deux ions lanthanides (Dy1^{III} , Dy2^{III}), six ligands 3-éthoxycinnamique, une molécule d'eau et une molécule de DMSO de solvation qui remplace la molécule de DMF. Les ions Dy^{3+} présentent deux différents nombres de coordination 9 et 8 pour Dy1^{III} et Dy2^{III} respectivement, La sphère de coordination de Dy2^{III} est constituée de huit atomes d'oxygène provenant des groupements carboxylates, alors que pour Dy1^{III} une position supplémentaire est occupée par une molécule d'eau (figure 17).

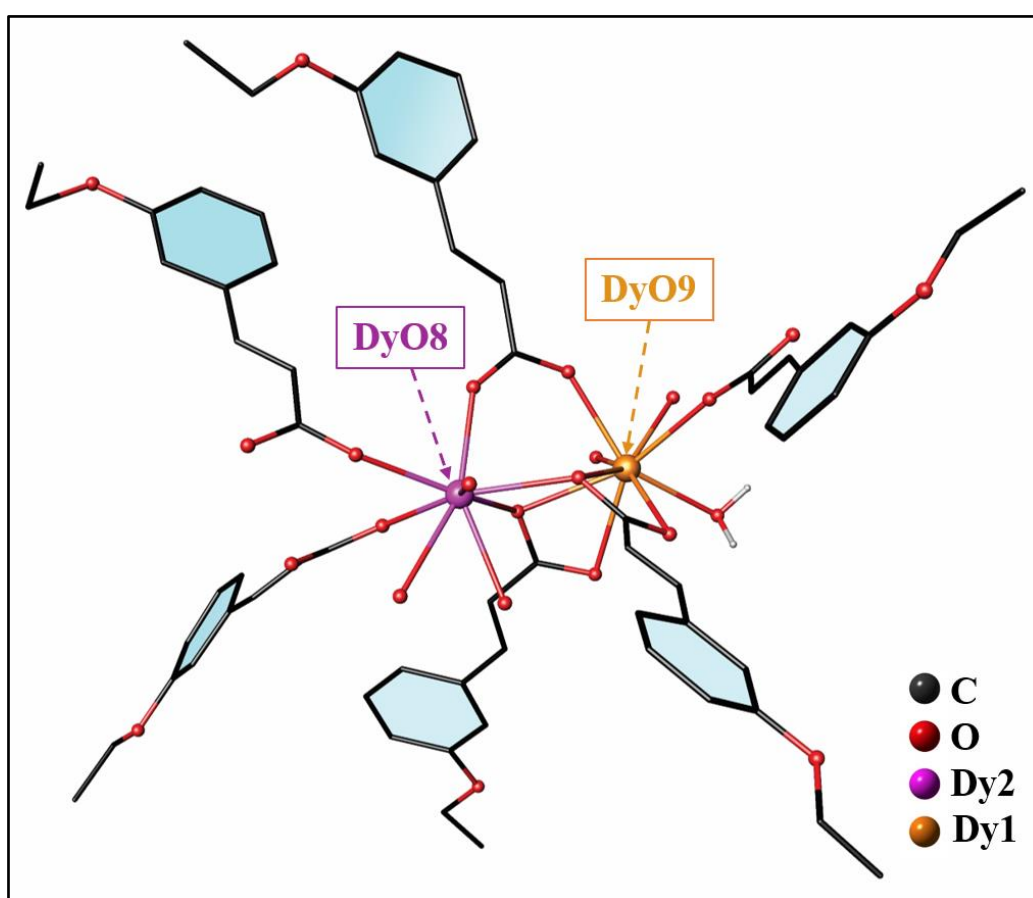


Figure 17 : Représentation du complexe 8.
Les hydrogènes et la molécule de DMSO de solvation ont été omis par souci de clarté.

L'existence de deux différents sites métalliques a généré trois différentes distances intermétalliques (Dy1-Dy1 , Dy1-Dy2 et Dy2-Dy2), la connexion entre Dy1-Dy1 est basée sur deux ponts carboxylates du type $\mu_2: \eta^2-\eta^1$, alors que la connexion entre Dy1-Dy2 et Dy2-Dy2 est assurée par trois ponts carboxylates : un $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ et deux $\mu_2: \eta^2-\eta^1$ pour Dy1-Dy2 , et deux $\mu_2: \eta^2-\eta^1$ et deux $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ pour Dy2-Dy2 (figure 18). Les distances intermétalliques et les angles de liaisons Ln-O-Ln sont résumés dans le tableau 13.

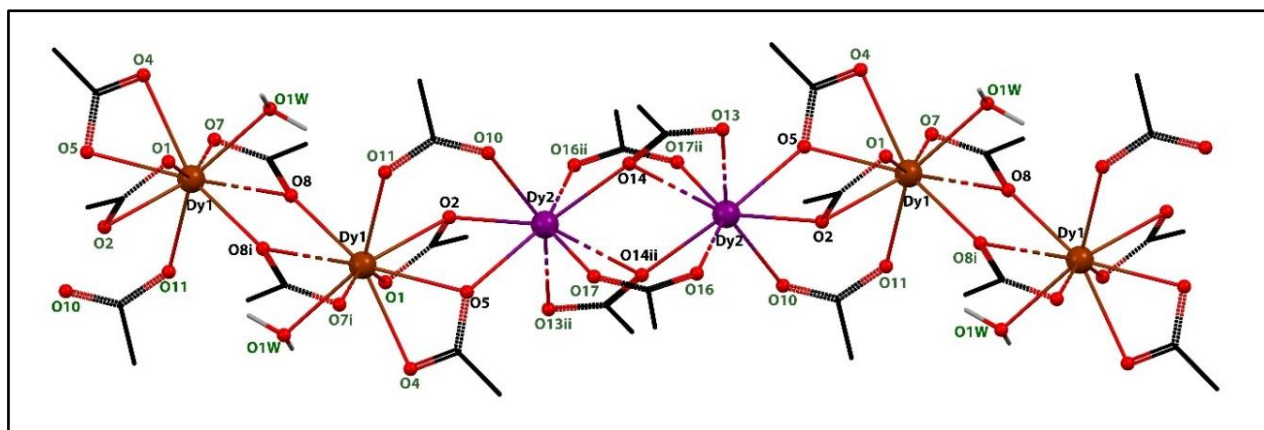


Figure 18 : Modes de coordination des ponts carboxylate des deux différents ions du complexe 8.

Tableau 13. Distances et angles interatomiques dans le complexe 8.

| Composé | Dy1 ³⁺ -Dy1 ³⁺ (Å) | Dy1 ³⁺ -Dy2 ³⁺ (Å) | Dy2 ³⁺ -Dy2 ³⁺ (Å) | La plus courte distance interchain Dy ³⁺ -Dy ³⁺ (Å) |
|---------|--|--|--|---|
| 8 | 3.905(3) | 3.998(3) | 4.126(3) | 13.911(3) |

| Composé | Dy1 ³⁺ -O8-Dy1 ³⁺ (Å) | Dy1 ³⁺ -O5-Dy2 ³⁺ (°) | Dy1 ³⁺ -O2-Dy2 ³⁺ (°) | Dy2 ³⁺ -O14-Dy2 ³⁺ (°) |
|---------|---|---|---|--|
| 8 | 112.6(2) | 109.2(2) | 111.7(2) | 106.0 (2) |

L'ensemble des longueurs de liaisons et des angles autour des Dy³⁺ dans le composé 8 sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 14. Longueurs des liaisons et d'angles autour des ions Ln1 et Ln2 au sein du complexes 8.

| Distance (Å) | 8 | Angle (°) | 8 | Angle (°) | 8 |
|-----------------------|-----------|--------------------------------------|------------|--|-----------|
| Dy1—O1 | 2.406 (6) | O1—Dy1—O1W | 76.1 (2) | O1W—Dy1—O7 ⁱ | 84.4 (2) |
| Dy1—O1W | 2.361 (7) | O1—Dy1—O2 | 53.7 (2) | O1W—Dy1—O8 ⁱ | 70.3 (2) |
| Dy1—O2 | 2.481 (6) | O1—Dy1—O4 | 77.8 (2) | O2—Dy2—O10 | 78.1 (2) |
| Dy1—O4 | 2.443 (7) | O1—Dy1—O5 | 96.9 (2) | O2—Dy2—O16 ⁱⁱ | 76.8 (2) |
| Dy1—O5 | 2.460 (7) | O1—Dy1—O8 | 79.0 (2) | O5—Dy2—O10 | 80.8 (2) |
| Dy1—O8 | 2.369 (6) | O1—Dy1—O11 | 124.9 (2) | O5—Dy2—O17 | 75.8 (2) |
| Dy1—O11 | 2.367 (5) | O7 ⁱ —Dy1—O8 | 118.6 (2) | O5—Dy2—O13 ⁱⁱ | 78.4 (2) |
| Dy1—O7 ⁱ | 2.391 (6) | O8—Dy1—O11 | 79.7 (2) | O5—Dy2—O14 ⁱⁱ | 117.5 (2) |
| Dy1—O8 ⁱ | 2.588 (7) | O1W—Dy1—O2 | 129.8 (2) | O10—Dy2—O14 | 83.3 (2) |
| Dy2—O2 | 2.423 (6) | O1W—Dy1—O4 | 74.2 (2) | O10—Dy2—O17 | 99.3 (2) |
| Dy2—O5 | 2.370 (7) | O1W—Dy1—O5 | 127.2 (2) | O10—Dy2—O16 ⁱⁱ | 101.6 (2) |
| Dy2—O10 | 2.306 (6) | O1W—Dy1—O8 | 78.9 (2) | O14—Dy2—O17 | 72.5 (2) |
| Dy2—O14 | 2.333 (7) | O2—Dy1—O4 | 94.0 (2) | O13 ⁱⁱ —Dy2—O14 | 126.0 (2) |
| Dy2—O17 | 2.310 (6) | O2—Dy1—O5 | 66.5 (2) | O14—Dy2—O14 ⁱⁱ | 74.0 (2) |
| Dy2—O13 ⁱⁱ | 2.387 (6) | O2—Dy1—O8 | 90.0 (2) | O14—Dy2—O16 ⁱⁱ | 73.4 (2) |
| Dy2—O14 ⁱⁱ | 2.554 (7) | O2—Dy1—O11 | 76.17 (19) | O13 ⁱⁱ —Dy2—O14 ⁱⁱ | 52.4 (2) |
| Dy2—O16 ⁱⁱ | 2.331 (6) | O7 ⁱ —Dy1—O11 | 83.0 (2) | O13 ⁱⁱ —Dy2—O16 ⁱⁱ | 83.6 (2) |
| | | O8 ⁱ —Dy1—O11 | 77.0 (2) | O2—Dy2—O5 | 68.8 (2) |
| | | O7 ⁱ —Dy1—O8 ⁱ | 51.4 (2) | O2—Dy2—O10 | 78.1 (2) |
| | | O8—Dy1—O8 ⁱ | 67.4 (2) | O2—Dy2—O13 ⁱⁱ | 74.5 (2) |

| | | | | | |
|--|--|------------------------------|-----------|--|----------|
| | | O4—Dy1—O5 | 53.5 (2) | O2—Dy2—O13ⁱⁱ | 74.5 (2) |
| | | O5—Dy1—O8ⁱ | 126.0 (2) | O2—Dy2—O16ⁱⁱ | 76.8 (2) |
| | | O4—Dy1—O7ⁱ | 76.0 (2) | O5—Dy2—O10 | 80.8 (2) |
| | | O4—Dy1—O8ⁱ | 117.7 (2) | O5—Dy2—O17 | 75.8 (2) |
| | | O5—Dy1—O11 | 80.5 (2) | O14ⁱⁱ—Dy2—O16ⁱⁱ | 72.0 (2) |
| | | O5—Dy1—O7ⁱ | 77.7 (2) | O14ⁱⁱ—Dy2—C45ⁱⁱ | 26.8 (3) |
| | | O5—Dy1—O8ⁱ | 126.0 (2) | O16ⁱ—Dy2—C45ⁱⁱ | 72.2 (2) |
| | | | | O2—Dy2—O5 | 68.8 (2) |
| Code de symétrie (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$. | | | | | |

L'analyse de la géométrie de coordination effectuée à l'aide du logiciel SHAPE, [36] indique des différences dans les géométries de l'environnement des deux sites Dy^{III} cristallographiquement indépendants (figure 19). Cette analyse a révélé que l'environnement de Dy2 se rapproche d'un antiprisme carré capé sphérique, alors que celui de Dy1 est proche d'un dodécaèdre triangulaire (Tableaux 15 et 16).

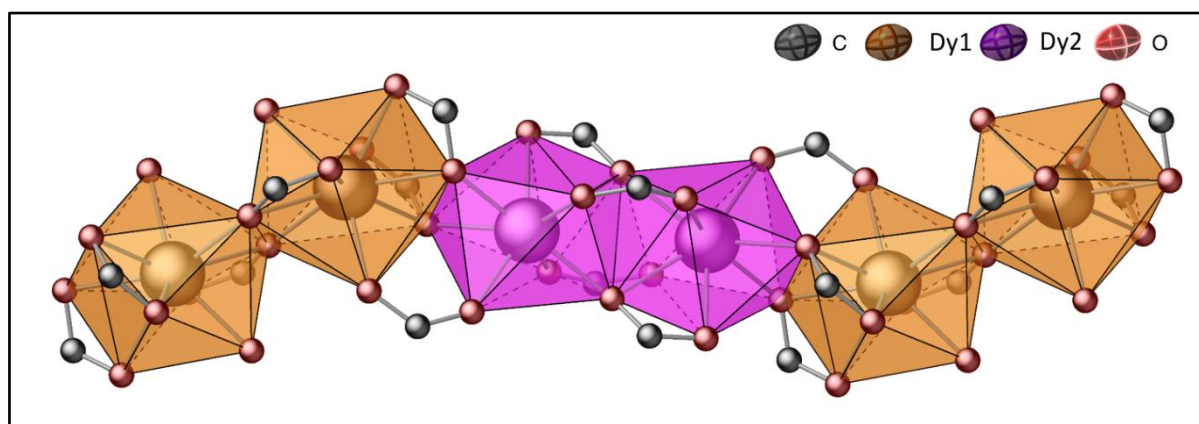


Figure 19 : Représentation des polyèdres du complexe 8.

Tableau 15. Analyse SHAPE pour l'ions Dy₁³⁺ nonacoordinné.

| | JJCU | CCU | JCSAPR | CSAPR | JTCTPR | TCTPR |
|----------------|-------|-------|--------|--------------|--------|-------|
| 8 (Dy1) | 9.518 | 8.060 | 2.781 | 2.192 | 4.360 | 3.592 |

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

Tableau 16. Analyse SHAPE pour l'ions Dy₂³⁺ octacoordinné.

| | SAPR | TDD | JGBF | JETBPY | JBTPR | BTPR |
|----------------|-------|--------------|--------|--------|-------|-------|
| 8 (Dy2) | 2.994 | 1.080 | 14.311 | 28.706 | 3.272 | 2.865 |

SAPR : Square antiprism

JETBPY: Johnson elongated triangular bipyramid Antiprism

TDD : Triangular dodecahedron

JBTPR: Biaugmented trigonal prism

JGBF : Johnson gyrobifastigium

BTPR: Biaugmented trigonal prism

III.6. Liaisons hydrogène dans le complexe **8**

Les chaînes dans le composé **8** se déploient parallèlement à l'axe "*a*", ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (*bc*) (figure 20), et sont situés à $c/2$. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type [O–H...O] et [C–H...O].

La répétition des chaînes dans les deux directions de l'espace (*bc*) est assurée par des liaisons hydrogène modérées et faibles de type [C–H...O] : selon l'axe "*b*" *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires modérées entre l'atome de carbone C66 du groupement éthyl et l'atome d'oxygène O10 du groupement carboxylate du ligand des chaînes adjacentes, et entre l'atome de carbone C18 du ligand et l'atome d'oxygène O7 du groupement carboxylate du ligand des chaînes adjacentes.

Les chaînes sont interconnectées le long de l'axe "*c*" *via* des liaisons hydrogène observées entre l'atome de carbone C55 du groupement éthyl et l'atome d'oxygène O9 des groupements éthoxy de la molécule adjacente, et entre l'atome de carbone C51 du ligand et l'atome d'oxygène O6 du groupement éthoxy de la molécule adjacente, formant ainsi un réseau tridimensionnel. L'ensemble des liaisons hydrogène observé sont résumées dans le tableau 17.

Un empilement supramoléculaire Hexagonal (**HEX**) des ions Ln^{+3} est mis en évidence pour le complexe **8** comme le montre la figure 21.

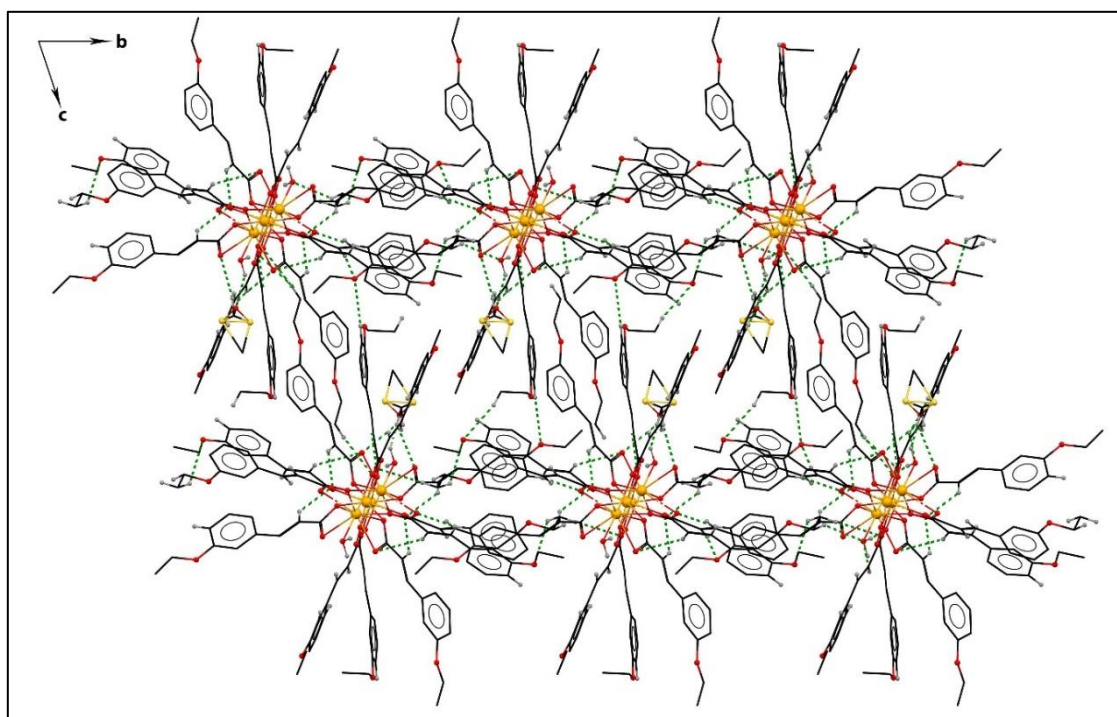


Figure 20 : Représentation des couches du complexe **8**.

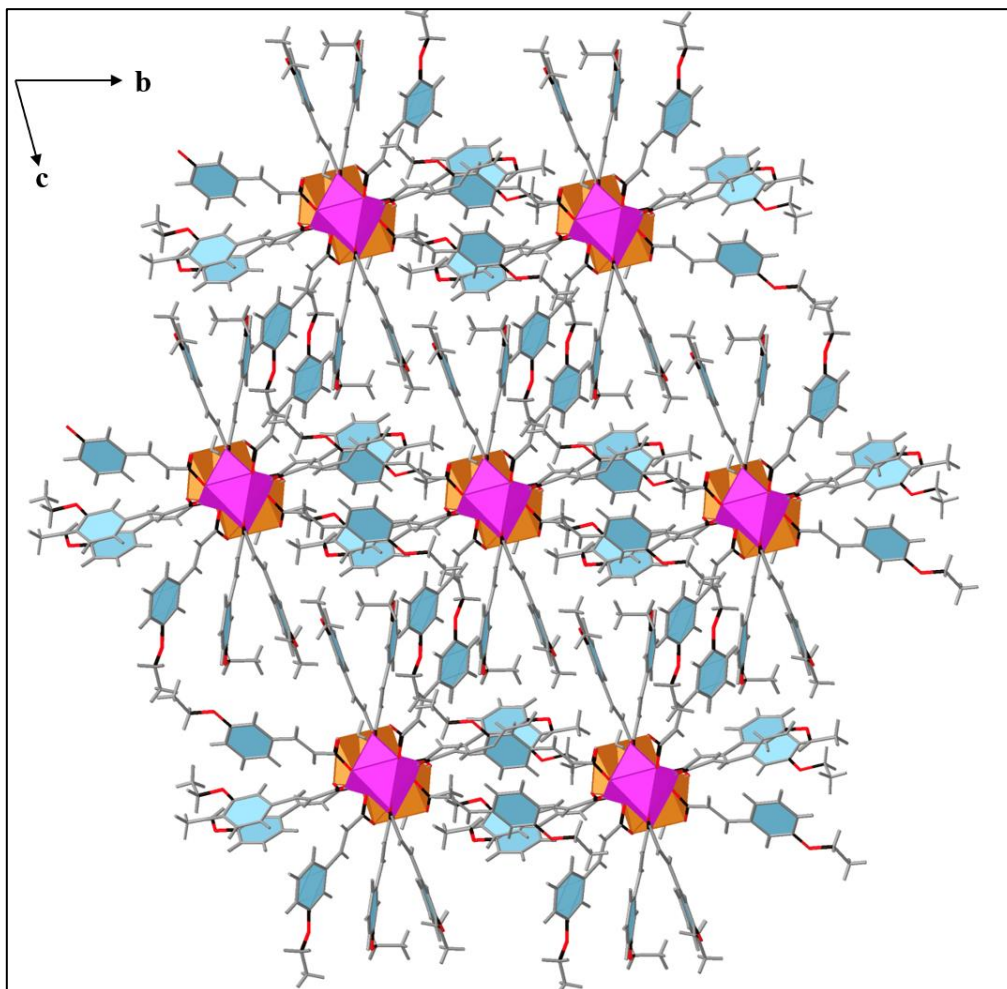


Figure 21 : Vue supramoléculaire du composé **8** le long de l'axe *a*, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides.

Tableau 17. Les liaisons hydrogène dans les composés **8**.

| 8 | | | | |
|------------------------------|--------|-----------|------------|------------|
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O1 | 0.8600 | 2.5900 | 2.939 (10) | 106.00 |
| O1W—H1WB...O11 ^{#1} | 0.8600 | 1.9500 | 2.813 (10) | 175.00 |
| C2—H2...O16 ^{#2} | 0.9300 | 2.5600 | 3.299 (11) | 137.00 |
| C13—H13...O17 | 0.9300 | 2.5100 | 3.249 (12) | 136.00 |
| C42—H42...O19 ^{#1} | 0.9300 | 2.4500 | 3.360 (2) | 167.00 |
| C67—H67D...O4 | 0.9600 | 2.4900 | 3.408 (17) | 160.00 |
| C18—H18...O7 ^{#3} | 0.9300 | 2.7100 | 3.610 (11) | 163.00 |
| C66—H66B...O10 ^{#3} | 0.9600 | 2.7200 | 3.678 (10) | 176.00 |
| C55—H55B...O9 ^{#4} | 0.9600 | 2.7000 | 3.641 (2) | 165.00 |
| C51—H51...O6 ^{#5} | 0.9300 | 2.6100 | 3.509 (10) | 162.00 |

Code de symétrie : (#1) 2-x, 1-y, 1-z; (#2) 1-x, 1-y, 1-z; (#3) -1+x, 1+y, z; (#4) x, -1+y, 1+z; (#5) -1+x, y, 1+z.

III.7. Description structurale du composé $\{[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (9)

L'analyse cristallographique a révélé que le composé cristallise dans le groupe d'espace centro symétrique P-1 du système triclinique avec une structure très proche à celles du composé **8**. L'unité asymétrique comprend deux ions lanthanides (Yb1, Yb2), six ligands 3-éthoxycinnamique, une molécule d'eau et une molécule de DMSO de solvation. Les deux ions Yb^{3+} présentent une coordinence de 8, la sphère de coordination de l'ion Yb1 est constituée de sept oxygènes fournis par trois groupement carboxylates et un oxygène provenant de la molécule d'eau, alors que Yb2 est entouré par huit oxygènes fournis par les groupements carboxylates (figure 22).

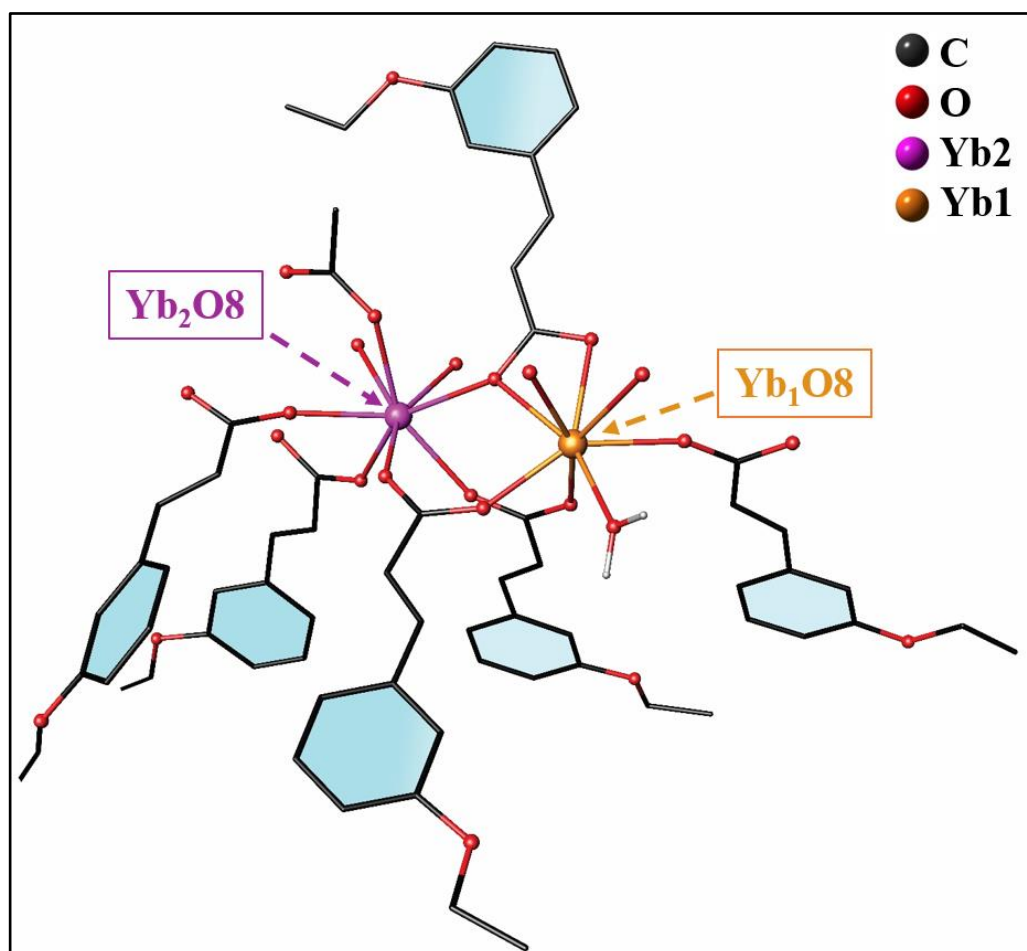


Figure 22 : Représentation du complexe **9**.

Les hydrogènes et la molécule de DMSO de solvation ont été omis par souci de clarté.

La connexion entre Yb1-Yb1 est basée sur deux ponts carboxylates du type $\mu_2: \eta^2-\eta^1$, alors que la connexion entre Yb1-Yb2 et Yb2-Yb2 est assurée par trois ponts carboxylates : un $\mu_2: \eta^2-\eta^1$ et deux $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ pour Dy1-Dy2, et deux $\mu_2: \eta^2-\eta^1$ et un $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ pour Dy2-Dy2 (figure 23). Les distances intermétalliques et les angles de liaisons Ln-O-Ln sont résumés dans le tableau 18.

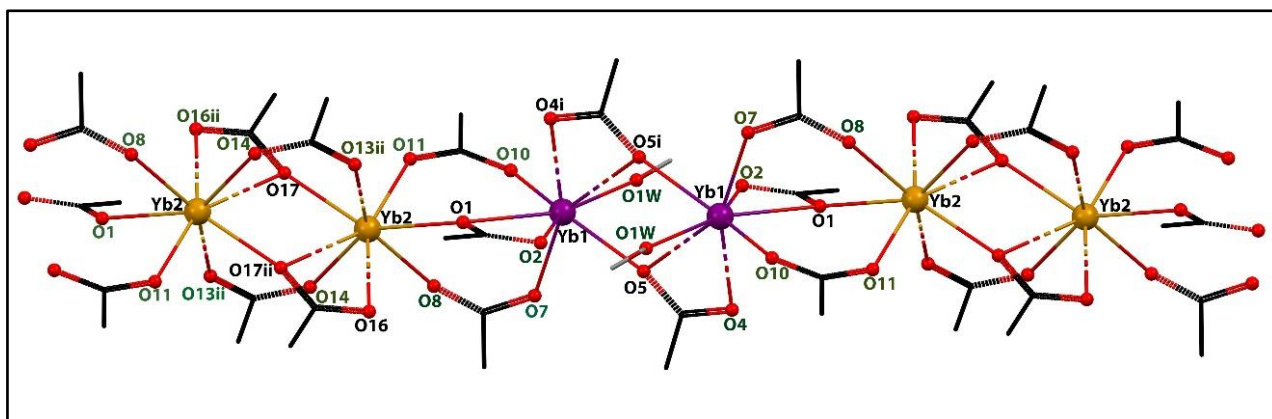


Figure 23 : Modes de coordination des ponts carboxylate des deux différents ions du complexe 9.

Tableau 18. Distances et angles interatomiques dans le complexe 9.

| Composé | Ln1 ³⁺ -Ln1 ³⁺ (Å) | Ln1 ³⁺ -Ln2 ³⁺ (Å) | Ln2 ³⁺ -Ln2 ³⁺ (Å) | La plus courte distance inter-chaine Ln3 ⁺ -Ln3 ⁺ (Å) |
|---------|--|--|--|---|
| 9 | 3.873 (3) | 4.08 (1) | 4.318 (3) | 12.64 (2) |

| Composé | Ln1 ³⁺ -O8-Ln1 ³⁺ (Å) | Ln1 ³⁺ -O1-Ln2 ³⁺ (°) | Ln2 ³⁺ -O17-Ln2 ³⁺ (°) |
|---------|---|---|--|
| 9 | 113.7 (2) | 127.3 (2) | 108.2 (2) |

L'ensemble des longueurs de liaisons et des angles autour des Dy³⁺ dans le composé 9 est rassemblé dans le tableau suivant.

Tableau 19. Longueurs des liaisons et d'angles autour des ions : Yb1 et Yb2 (Å) au sein du complexe 9.

| Distance (Å) | 9 | Angle (°) | 9 | Angle (°) | 9 |
|---|------------|-------------------------|------------|----------------------------|------------|
| Yb1—O1 | 2.419 (5) | O4i—Yb1—O5 | 118.1 (2) | O1W—Yb1—O5 ⁱ | 83.0 (2) |
| Yb1—O1W | 2.302 (5) | O5—Yb1—O5 ⁱ | 66.34 (19) | O1—Yb2—O8 | 84.4 (2) |
| Yb1—O2 | 2.368 (6) | O7—Yb1—O10 | 79.7 (2) | O1—Yb2—O11 | 70.3 (2) |
| Yb1—O5 | 2.299 (7) | O4i—Yb1—O10 | 85.2 (2) | O1—Yb2—O13 ⁱⁱ | 120.00 |
| Yb1—O7 | 2.243 (5) | O5i—Yb1—O10 | 125.9 (2) | O1—Yb2—O16 ⁱⁱ | 76.8 (2) |
| Yb1—O10 | 2.235 (7) | O4i—Yb1—O5 ⁱ | 52.5 (2) | O1—Yb2—O17 ⁱⁱ | 80.8 (2) |
| Yb1—O4 ⁱ | 2.326 (5) | O1—Yb1—O2 | 150.8 (2) | O8—Yb2—O11 | 75.8 (2) |
| Yb1—O5 ⁱ | 2.572 (6) | O1—Yb1—O5 | 136.0 (2) | O8—Yb2—O14 | 78.4 (2) |
| Yb2—O1 | 2.400 (6) | O1—Yb1—O7 | 129.8 (2) | O8—Yb2—O16 ⁱⁱ | 117.5 (2) |
| Yb2—O8 | 2.297 (5) | O1—Yb1—O10 | 74.2 (2) | O8—Yb2—O17 ⁱⁱ | 83.3 (2) |
| Yb2—O11 | 2.256 (6) | O1—Yb1—O4 ⁱ | 127.2 (2) | O11—Yb2—O14 | 99.3 (2) |
| Yb2—O14 | 2.322 (5) | O1—Yb1—O5 ⁱ | 78.9 (2) | O14—Yb2—O17 | 73.85 (19) |
| Yb2—O17 | 2.269 (6) | O1W—Yb1—O5 | 94.0 (2) | O14—Yb2—O16 ⁱⁱ | 88.8 (2) |
| Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 3.8729 (5) | O1W—Yb1—O7 | 66.5 (2) | O14—Yb2—O17 ⁱⁱ | 75.05 (17) |
| Yb2—O13 ⁱⁱ | 2.320 (5) | O1W—Yb1— | 90.0 (2) | O13 ⁱⁱ —Yb2—O17 | 74.7 (2) |
| Yb2—O16 ⁱⁱ | 2.346 (6) | O1W—Yb1— | 76.17 (19) | O16 ⁱⁱ —Yb2—O17 | 124.83 |
| Code de symétrie (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y, -z+1. | | | | | |

L'analyse de la géométrie de coordination effectuée à l'aide du logiciel SHAPE, ^[36] indique des différences dans les géométries de l'environnement des deux sites Yb^{III} cristallographiquement indépendants (figure 24). Cette analyse a confirmé la différence de géométrie entre les deux ions Yb³⁺, l'environnement des ions se rapproche d'un dodécaèdre triangulaire, avec un écart plus prononcé pour Yb1 (tableau 20).

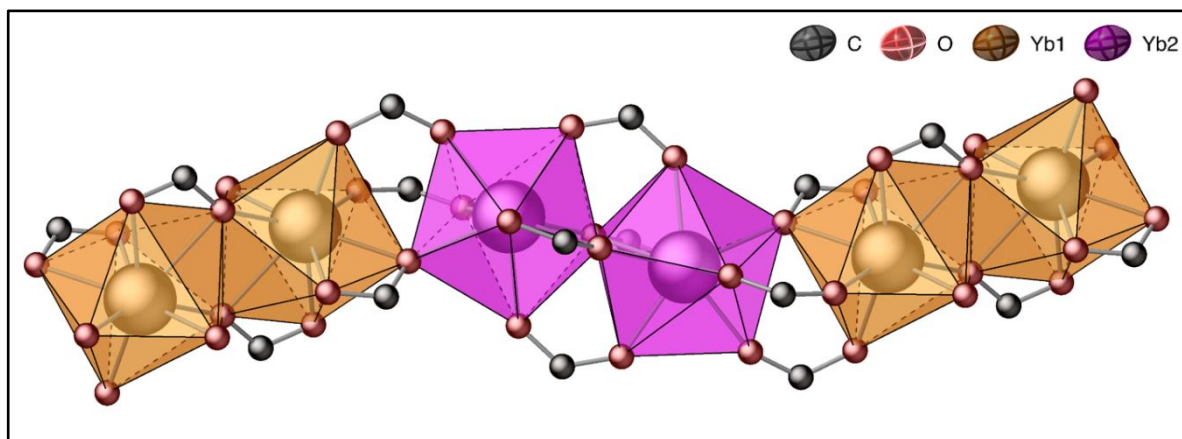


Figure 24 : Représentation des polyèdres du complexe 9.

Tableau 20. Analyse SHAPE pour les ions Ln³⁺ octacoordinés

| | SAPR | TDD | JGBF | JETBPY | JBTPR | BTPR |
|---------|-------|--------------|--------|--------|-------|-------|
| 9 (Yb1) | 3.434 | 1.926 | 13.453 | 28.041 | 3.716 | 3.437 |
| 9 (Yb2) | 2.719 | 1.078 | 13.294 | 28.080 | 2.830 | 2.482 |

SAPR : Square antiprism

TDD : Triangular dodecahedron

JGBF : Johnson gyrobifastigium

JETBPY : Johnson elongated triangular bipyramid Antiprism

JBTPR : Biaugmented trigonal prism

BTPR : Biaugmented trigonal prism

III.8. Liaisons hydrogène dans le complexe 9

Les chaînes dans le composé 9 se déploient parallèlement à l'axe "b", ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (ac) (figure 25), et sont situés à c/2. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type [O–H...O] et [C–H...O].

L'empilement des chaînes dans les deux directions de l'espace (ac) est assuré par des liaisons hydrogène faibles de type [C–H...O] : selon l'axe "a" via des liaisons hydrogène intermoléculaires modérées entre l'atome de carbone C40 du ligand et l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate du ligand des chaînes adjacentes.

Les chaînes sont interconnectées le long de l'axe "c" via les liaisons hydrogène observées entre l'atome de carbone C58 du ligand et l'atome d'oxygène O18 des groupements éthoxy de la molécule adjacente, formant ainsi un réseau tridimensionnel. Un empilement

primitif cubique (**pcu**) légèrement distordu est observé pour ce composé (Figure 26). L'ensemble des liaisons hydrogène observé sont résumées dans le tableau 21.

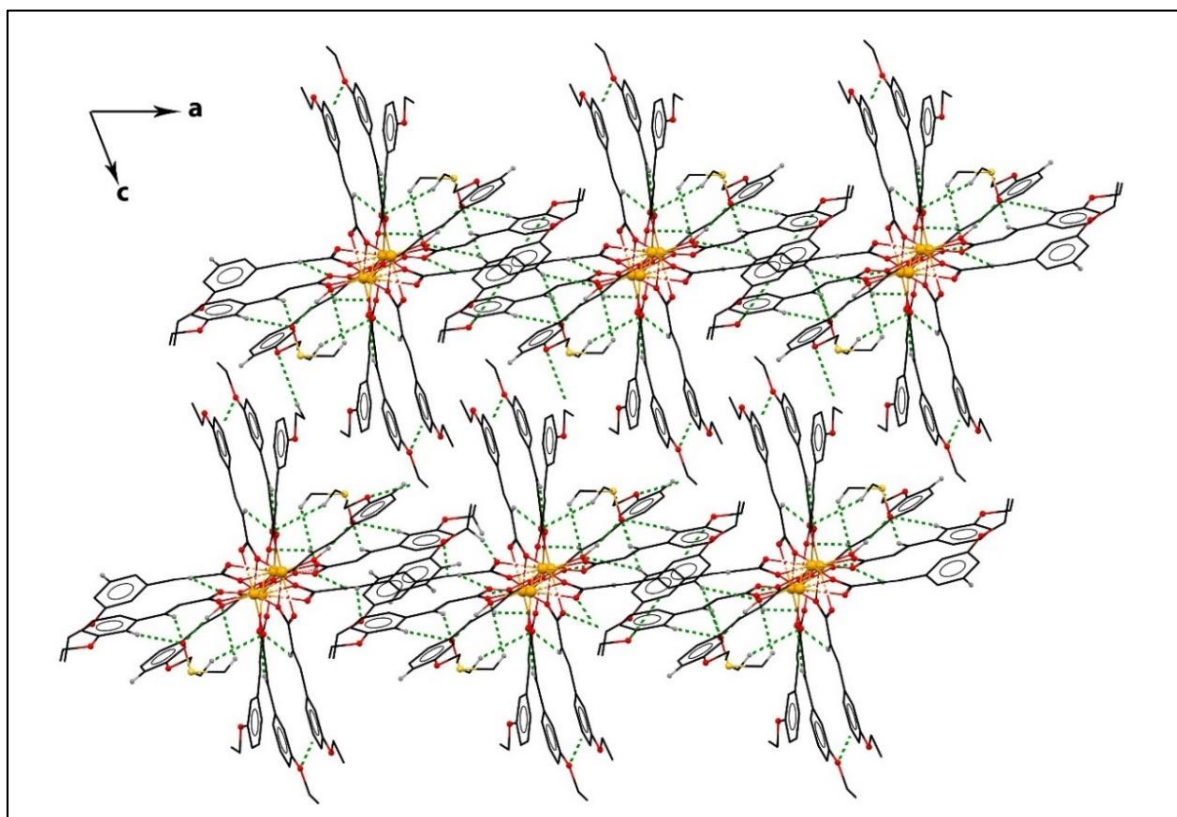


Figure 25 : Représentation des couches du complexe 9.

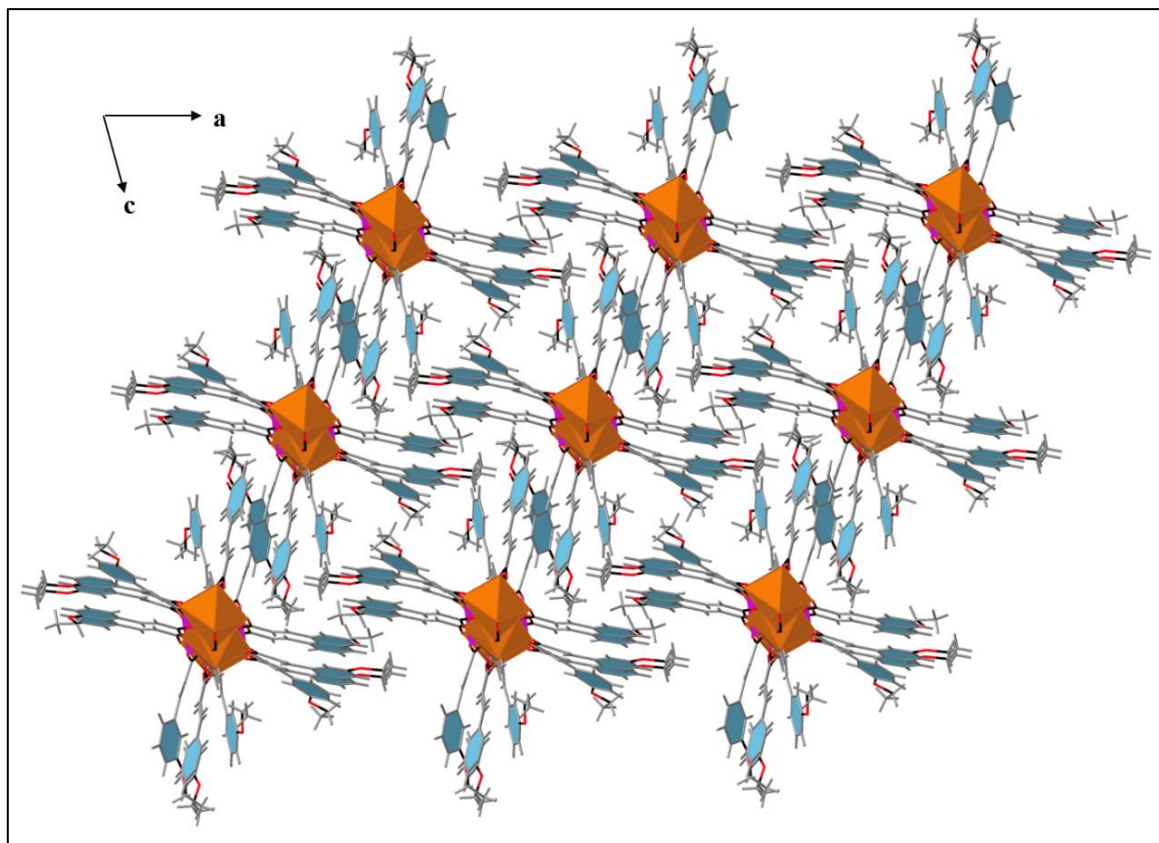


Figure 26 : Vue supramoléculaire du composé **9** le long de l'axe *b*, montrant le type d'empilement des chaînes de lanthanides.

Tableau 21. Les liaisons hydrogène dans le composé **9**.

| 9 | | | | |
|------------------------------|---------------|------------------|------------------|-------------------|
| D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | DH...A (°) |
| O1W—H1WA...O2 ^{#1} | 0.9200 | 1.9800 | 2.711 (8) | 135.00 |
| C2—H2...O13 ^{#2} | 0.9500 | 2.4100 | 3.095 (11) | 128.00 |
| C25—H25...O8 | 0.9500 | 2.4900 | 2.817 (9) | 100.00 |
| C36—H36...O10 | 0.9500 | 2.4800 | 2.827 (12) | 101.00 |
| C19—H19...O9 | 0.9500 | 2.5200 | 3.451 (15) | 165.00 |
| C68—H68B...O15 ^{#3} | 0.9800 | 2.5000 | 2.240 (2) | 132.00 |
| C40—H40...O4 ^{#3} | 0.9500 | 2.6500 | 3.331 (2) | 128.00 |
| C58—H58...O18 ^{#4} | 0.9500 | 2.6300 | 3.434 (8) | 142.00 |

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

IV. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de poudres (PXRD) ont été mesurés en utilisant un diffractomètre Bruker D8 avec une source de cuivre fonctionnant à 1600 W, avec une taille de pas = 0,02 ° et un temps d'exposition = 0,5 s par pas. Des mesures de PXRD ont été utilisées pour vérifier la pureté des produits microcristallins obtenus par une comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles calculés obtenus à partir de données de DRX monocristallin. Les diagrammes de RX sur poudre indiquent clairement la présence de quatre série iso-structurale (**1-3**) (figure 27), (**4-7**) (figure 28), (**8**) (figure 29) et (**9**) (figure 30) et confirme que les complexe **8** et **9** de même formule

chimique présentent deux structures différentes. La superposition des diagrammes de diffraction des rayons X mesurés et simulés (généralisé à partir des résultats des données de diffraction des rayons X sur un monocristal) confirme la pureté de tous les complexes.

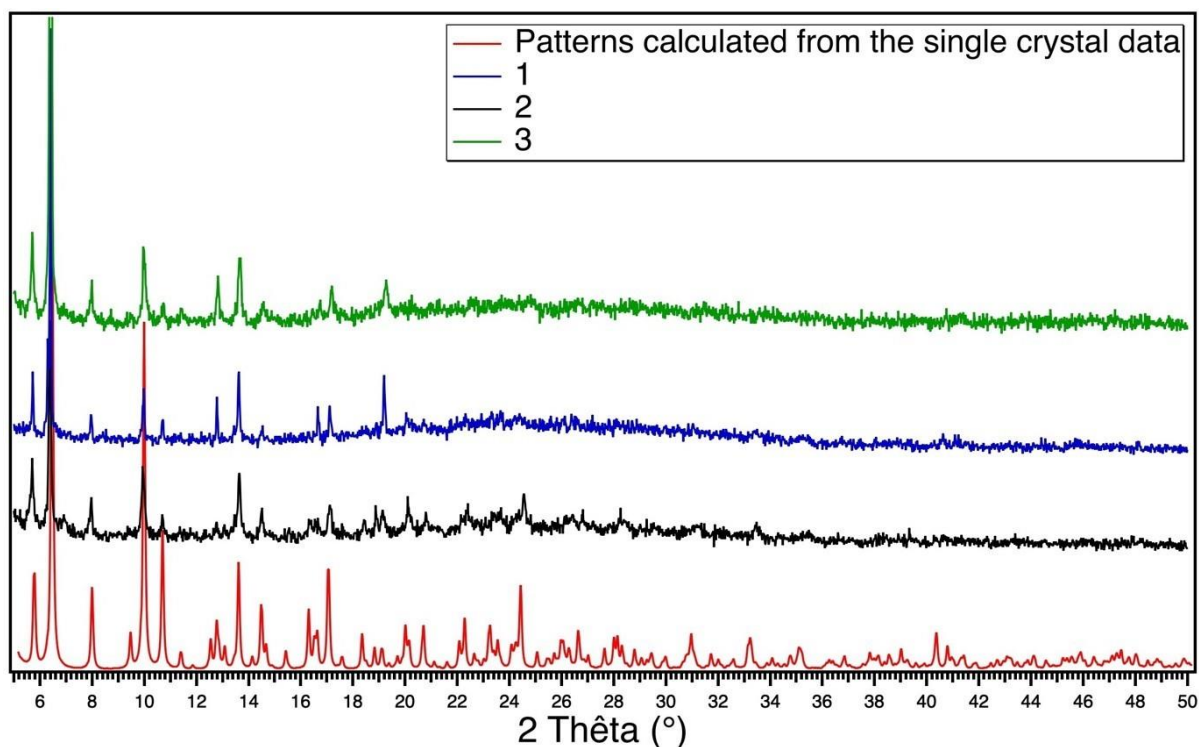


Figure 27 : Diffractogrammes des poudres des produits 1-3.

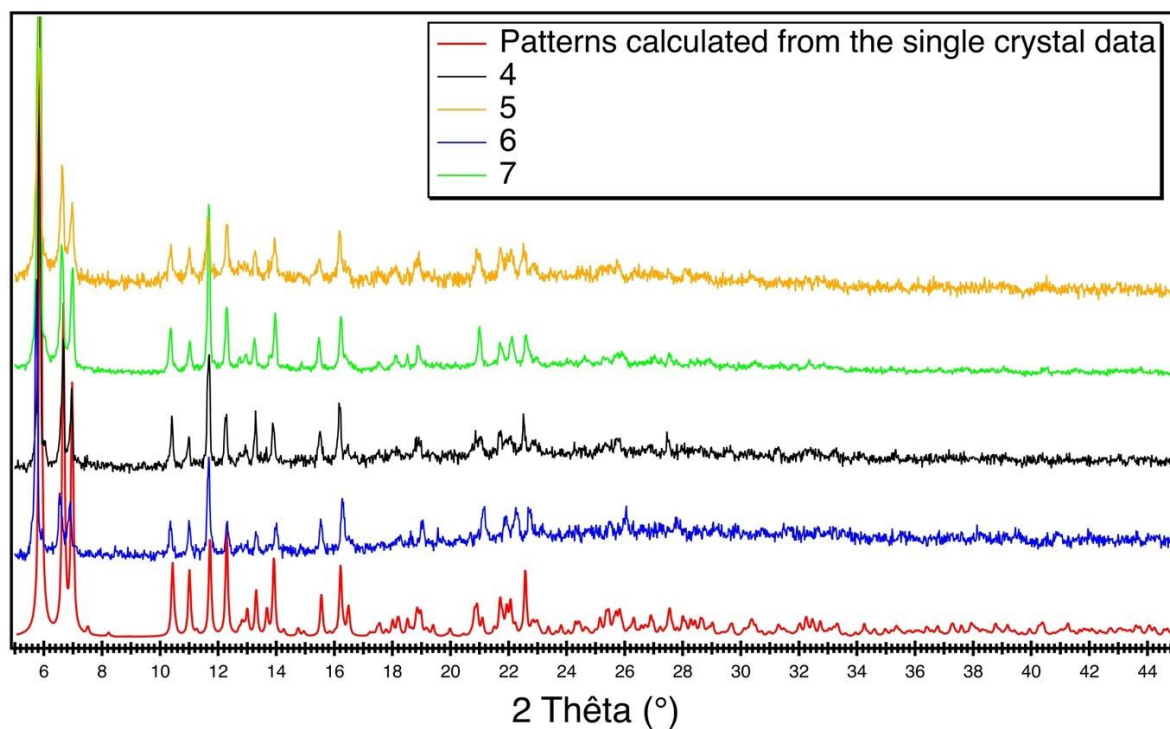


Figure 28 : Diffractogrammes des poudres des produits 4-7.

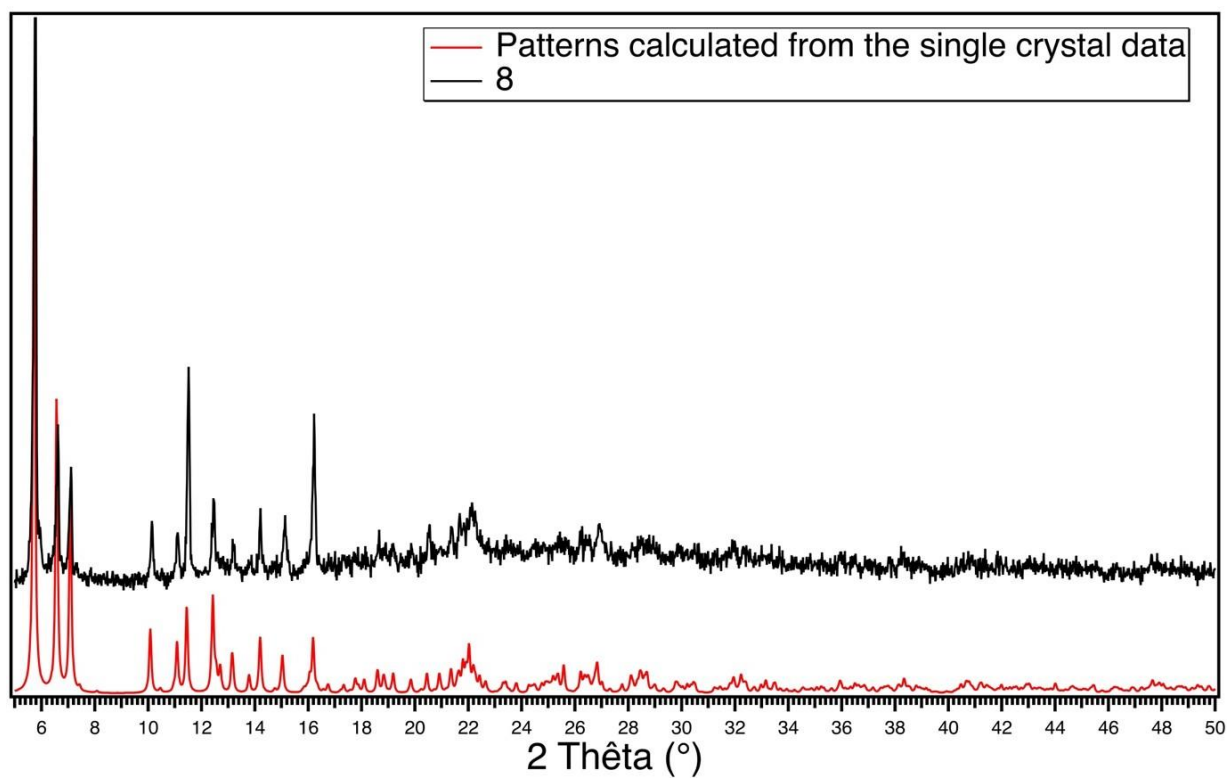


Figure 29 : Diffractogrammes de poudres du produit 8.

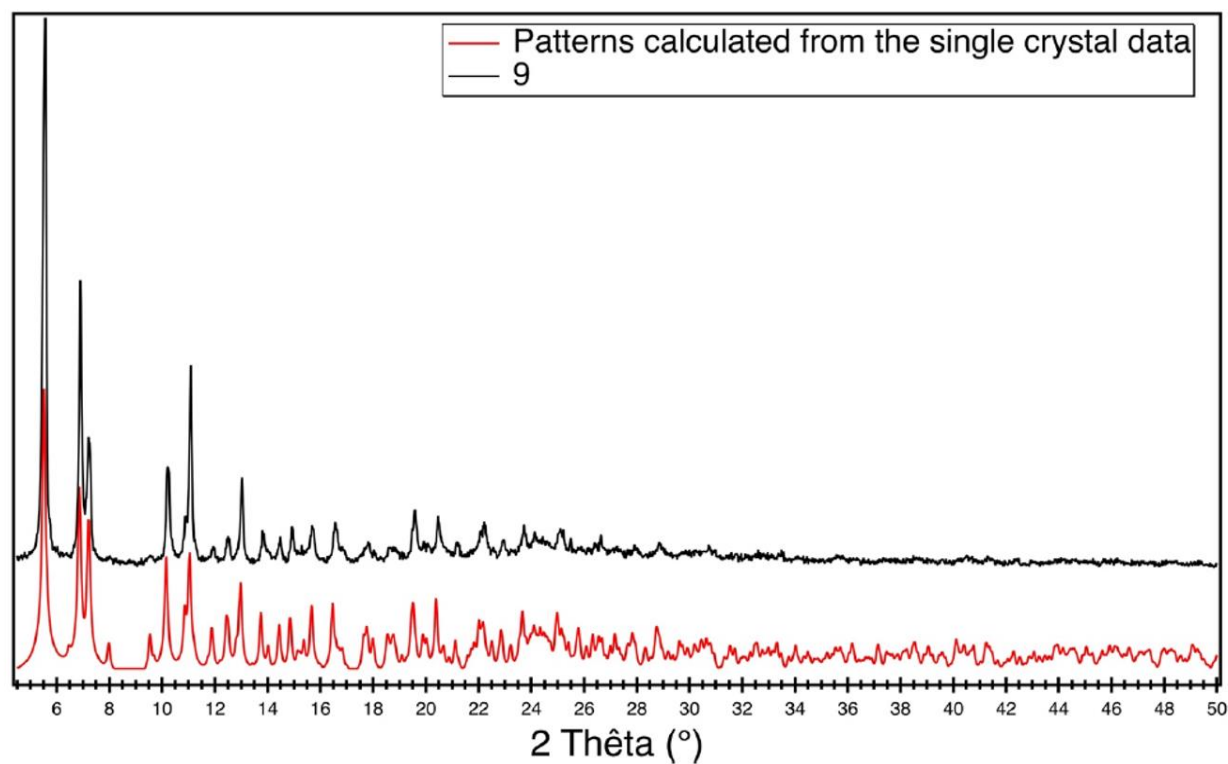


Figure 30 : Diffractogrammes de poudres du produit 9.

V. Propriétés magnétiques

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

Les mesures magnétiques des neuf complexes ont été réalisées sur un magnétomètre SQUID du type MPMS-XL de Quantum Design sur des échantillons poly-cristallins orientés aléatoirement, fonctionnant dans une gamme de température de 1.8 à 300 K et jusqu'à 7 T.

Les variations thermiques des produits de la susceptibilité magnétique χT par la température de ces complexes sont représentées sur la figure 31. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

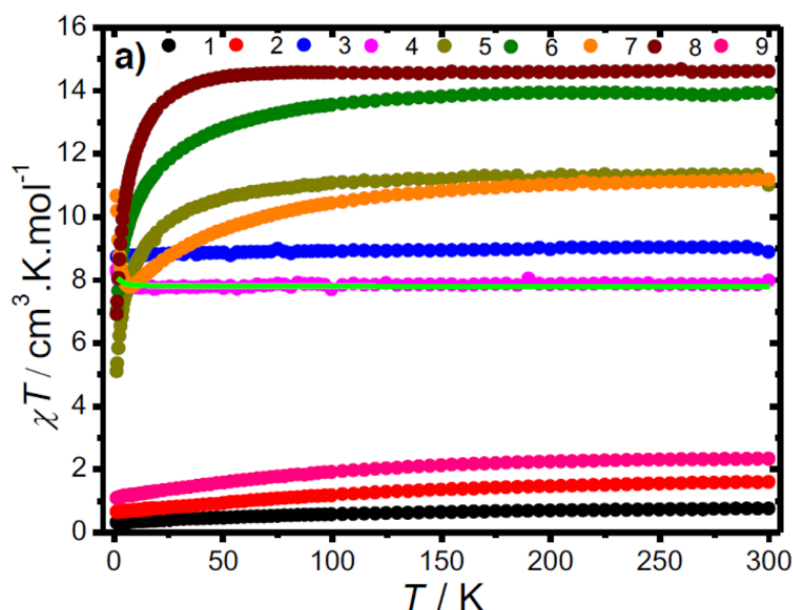


Figure 31 : La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés **1-9**. La ligne verte en trait plein correspond à l'ajustement d'une loi théorique.

À 300 K, les valeurs du produit χT pour les composés **1** (Ce), **2** (Nd), **5** (Tb), **6** (Dy), **7** (Er), **8** (Dy) et **9** (Yb) sont respectivement égales à $0.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $11.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $13.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $11.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $14.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $2.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour simplifier l'analyse, les données magnétiques ont été exprimées en considérant un seul ion lanthanide. Les valeurs χT de la température ambiante pour tous les composés, les valeurs χT de la température ambiante sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues pour les Ln^{3+} isolés en utilisant l'approximation des ions libres (tableau 22).

Au refroidissement, à l'exception du composé **3**, **4** et **7** Les courbes χT par la température de **1** (Ce), **2** (Nd) et **9** (Yb) diminuent lentement et continuellement lorsqu'on abaisse la température jusqu'à un minimum de $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $0.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1.8 K, respectivement. La courbe χT vs T du composé **5** (Dy), **6** (Er) et **8** (Yb) diminue aussi

très lentement jusqu'à $10.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $13.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $14.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 35,65 et 30 K respectivement, puis diminue fortement pour atteindre $6.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le complexe **8**, et moyennement pour atteindre 5.01 et $6.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les complexes **5** et **6** à 1.8 K. cette forme de courbe est attribuée à la dépopulation des sous-niveaux de Stark par effet du champ cristallin, qui peut être associé à des interactions antiferromagnétiques prédominantes entre les ions Ln (III). Pour le composé **7**, la courbe χT par la température diminue lentement et continuellement lorsqu'on abaisse la température jusqu'à un minimum de $14.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 30K puis diminue moyennement pour atteindre $7.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 6K, ce qui indique un comportement antiferromagnétique, L'augmentation notable de χT jusqu'à $10.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ observée à 1.8K suggère des interactions ferromagnétiques.

Puisque l'ion gadolinium ne présente pas de couplage spin-orbite du premier ordre, les composés **3** et **4** pourraient être considérés comme des modèles pour évaluer la force de l'interaction d'échange magnétique entre les centres Ln^{+3} .

Pour le composé **3** (Gd) la valeur du χT reste constante dans toute la plage de température, alors que le composé **4** montre une valeur χT constante en abaissant la température jusqu'à 12 K, puis la courbe augmente légèrement jusqu'à atteindre $8.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1.8K. En utilisant une chaîne infinie de spins classiques $S = 7/2$ dérivé par Fisher, les interactions Gd^{3+} - Gd^{3+} ont été quantifiées à l'aide de l'expression suivante (l'interaction d'échange étant égale à $2J$) :

$$\chi T = \left[\frac{N\beta^2 S(S+1)}{3k} \right] \left[\frac{(1+u)}{1-u} \right] \quad \text{Equation (1)}$$

$$\text{Avec } u = \coth \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right] - \left[\frac{kT}{JS(S+1)} \right]$$

Les meilleurs paramètres d'ajustement obtenus sont égaux à $J = + 0,0039 \pm 0,0006 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 1,989 \pm 0,001$. Malgré la présence de deux sites cristallographiques de gadolinium qui devraient donner des voies d'échange différentes, les données expérimentales pourraient être relativement bien reproduites en utilisant une interaction unique. Cependant, il faut noter que cette constante d'échange peut être sous-estimée en raison de l'éclatement à champ nul (ZFS).^[38]

À titre de comparaison, χT en fonction de T et la courbe de magnétisation pourraient également être ajustées à l'aide d'un modèle dinucléaire simple avec le programme *PHI* donnant des paramètres très proches $J = + 0,0043 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 1,9881 \pm 0,0006$ (figure 31). Bien que le signe des interactions d'échange soit en accord avec d'autres complexes carboxylates de gadolinium dinucléaires ou chaînes de gadolinium présentant un angle de pontage et une distance intermétallique comparables,^[39-42] son ampleur se révèle légèrement plus faible en

comparaison avec les complexes dinucléaires précédemment publiés, avec le 2-méthoxycinnamate [26] et le 2-éthoxycinnamate (chapitre II) qui présentaient une constante d'échange de $J = +0,0107 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ et $J = +0,0198 \pm 0,0009 \text{ cm}^{-1}$, respectivement (par le modèle Hamiltonien de spin $H = -JS_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Gd}}$). Ces différences peuvent être attribuées à la différence des modes de pontage des carboxylates. Malgré une distance intra-chaine $\text{Gd}^{3+} \text{-Gd}^{3+}$ plus petite, les angles de pontage varient de $105,82$ à $112,30^\circ$, ces valeurs plus faibles que ceux observés dans les complexes susmentionnés ($113,1$ et $115,5^\circ$). L'absence d'interactions magnétiques dans le composé **3** peut être liée à la nature différente des ponts carboxylates ainsi que de subtiles différences de distances et d'angles qui modifient le recouvrement entre les orbitales 4f.

Les valeurs de la dépendance au champ de la magnétisation à 1,8 K des composés **1-9** sont indiquées dans le tableau 22.

Tableau 22. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) pour les complexes **1-9**.

| Composés | Ln^{3+} Ground state | Theoretical 300 K χT ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) | Experimental 300K χT ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) | M at 70 kOe 1.8 K ($\mu\beta$) |
|----------|----------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| 1 | $^2F_{5/2}$ | 0.80 | 0.73 | 0.81 |
| 2 | $^4I_{9/2}$ | 1.64 | 1.57 | 1.30 |
| 3 | $^8S_{7/2}$ | 7.88 | 8.85 | 8.01 |
| 4 | $^8S_{7/2}$ | 7.88 | 7.84 | 7.00 |
| 5 | 7F_6 | 11.82 | 11.30 | 5.58 |
| 6 | $^6H_{15/2}$ | 14.17 | 13.89 | 5.79 |
| 7 | $^4I_{15/2}$ | 11.48 | 11.14 | 5.81 |
| 8 | $^6H_{15/2}$ | 14.17 | 14.58 | 7.20 |
| 9 | $^2F_{7/2}$ | 2.57 | 2.30 | 1.69 |

La variation de l'aimantation en fonction du champ des composés **1-9** a été mesurée à $T=1.8 \text{ K}$ (figure 32), Les valeurs obtenues sont de : $0.81 \mu\beta$, $1.30 \mu\beta$, $8.01 \mu\beta$, $7.00 \mu\beta$, $5.58 \mu\beta$, $5.79 \mu\beta$, $5.81 \mu\beta$, $7.20 \mu\beta$ et $1.69 \mu\beta$, pour **1-9** respectivement, à l'exception des valeurs obtenus pour les composés à base de Gd (**3**) et (**4**), qui sont proche des valeurs théoriques attendu dans le cas des ions Gd (III) magnétiquement isotrope, aucun signe de saturation n'est observé pour les composés Ce (**1**), Nd (**2**), Tb (**5**), Dy (**6**), Er (**7**), Dy (**8**) et Yb (**9**) ceci est due à la présence d'anisotropie magnétique dans ces composés.

Toutes ces mesures sous un champ continu (dc) indiquent que des interactions ferromagnétiques pourraient sans doute être mises en évidence pour les composés **4** et **7**. Pour les autres composés, la présence d'interactions anti ou ferromagnétiques est difficile à mettre en évidence en raison de la dépopulation thermique des sous-niveaux de Stark.

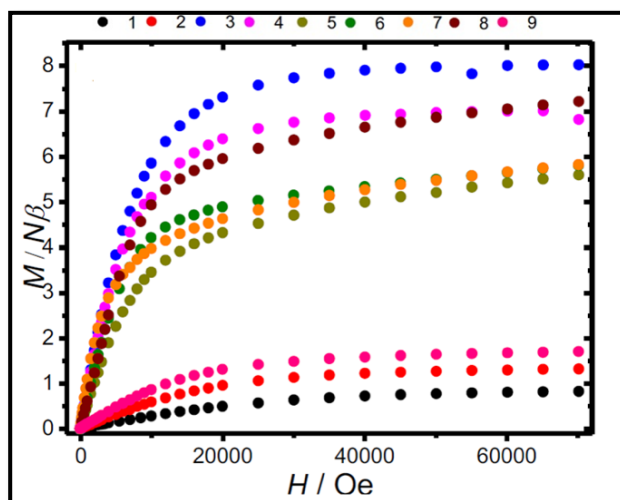


Figure 32 : La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T=1.8$ K pour les composés 1-9.

V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC)

Des mesures à courant alternatif (ac) ont été ensuite effectuées sur tous les composés 1-9 afin d'étudier l'apparition d'une lente relaxation de l'aimantation. A champ nul (dc), aucune composante hors phase n'a pu être mise en évidence pour tous les composés en raison du QTM rapide (figure 31, 32 et 33). Cependant, l'application d'un champ continu statique externe pourrait raccourcir le QTM et révéler à son tour l'apparition d'une lente relaxation. Par conséquent, une dépendance au champ des susceptibilités de courant alternatif a été surveillée à 2 K. Cependant, l'application des champs DC externes révèle la présence d'un maximum dans la composante hors phase pour les composés 2, 4 et 9 (figures 33, 34 et 35).

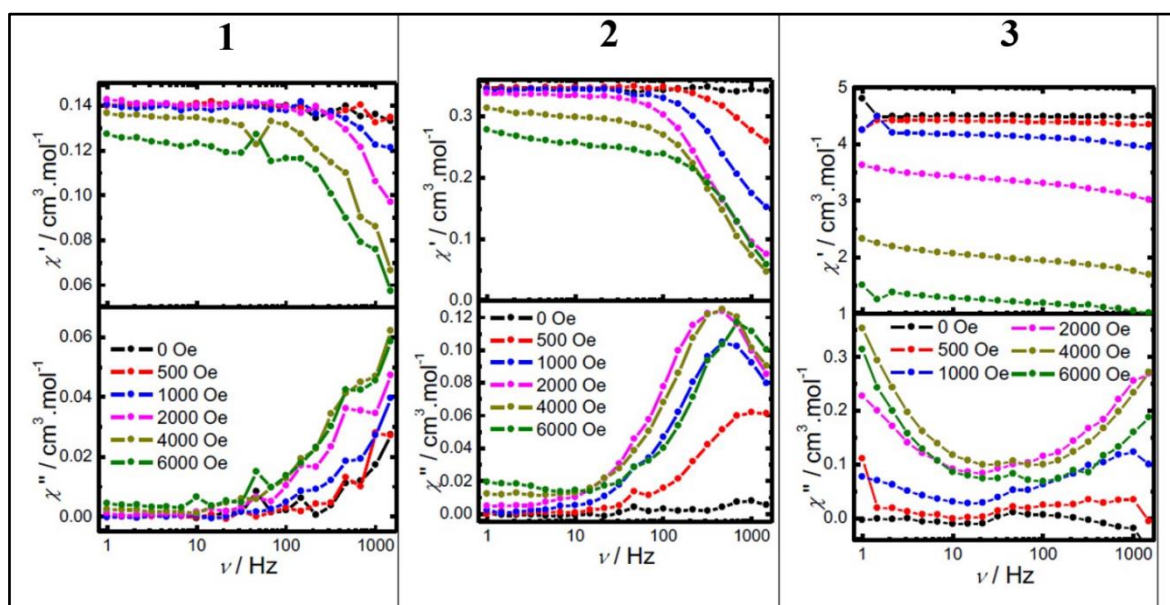


Figure 33 : Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour des composés 1-3 pour divers champs à 2K.

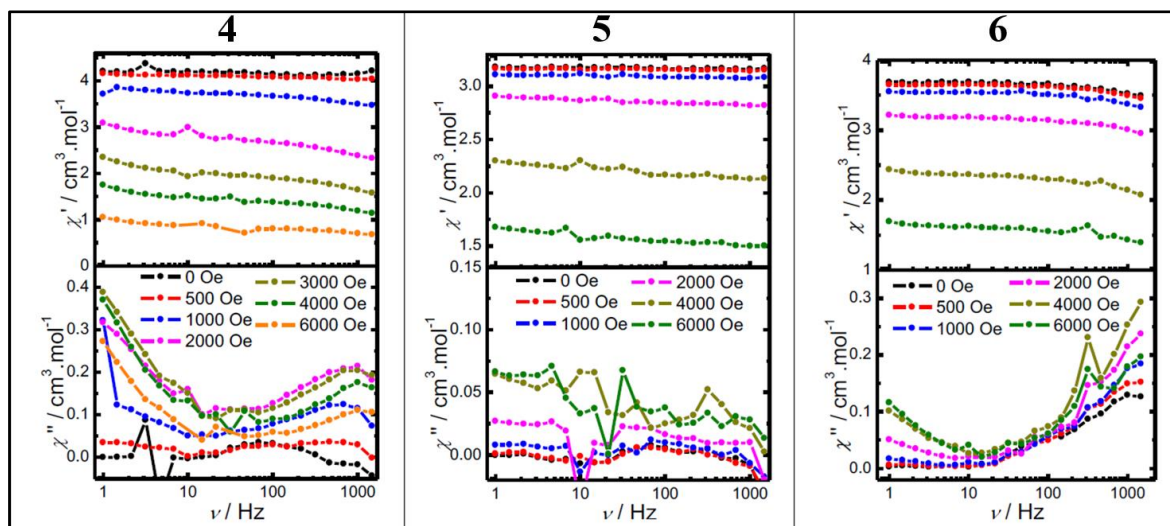


Figure 34 : Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour des composés 4-6 pour divers champs à 2K.

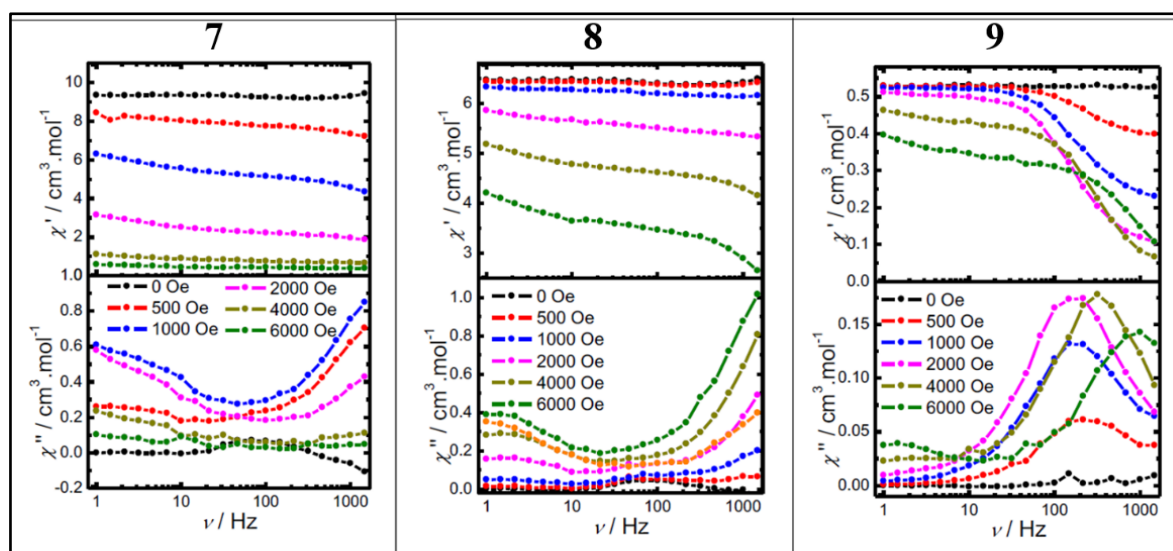


Figure 35 : Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour des composés 7-9 pour divers champs à 2K.

Notamment, le composé **4** présente un comportement complexe avec la présence d'un second processus de relaxation à basses fréquences. D'autre part, les composés **3**, **6**, **7** et **8** présentent également une dépendance de la fréquence sans maximum clair en χ'' , alors que les composés **1** et **5** ne présentent pas de composante hors phase significative.

Pour les composés **2** et **9**, la dépendance au champ du temps de relaxation peut être modélisée avec l'équation suivante :

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

La première composante explique un processus direct (pour les ions Kramers), le second terme représente l'effet tunnel « QTM », tandis que K est la constante qui explique les processus thermiquement activés et Raman (Figure 36, Tableau 23).

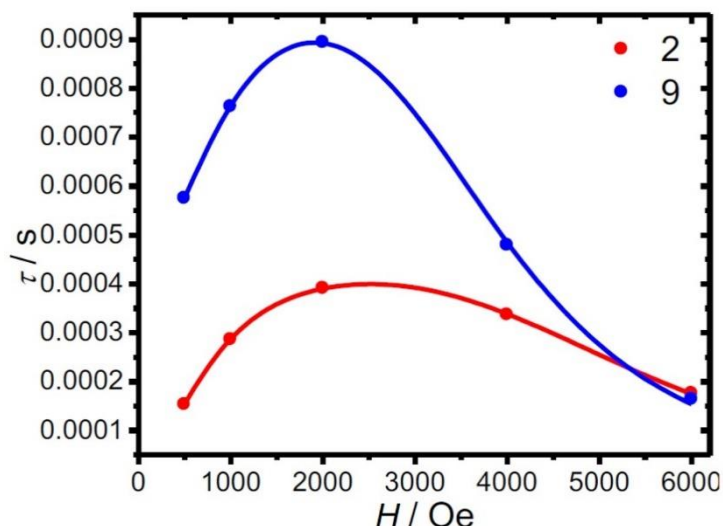


Figure 36 : Dépendance au champ du temps de relaxation τ pour les composés **2** et **9** à 2K.
Les lignes pleines représentent l'ajustement avec l'équation 2.

Tableau 23. Paramètres d'ajustement de la dépendance au champ du temps de relaxation pour les composés **2** et **9** à 2K.

| Composé | D ($s^{-1}K^{-1}Oe^{-4}$) | B_1 (s^{-1}) | B_2 (Oe^{-2}) | K |
|----------|-------------------------------|--------------------|----------------------|---------|
| 2 | 1.3×10^{-12} | 19665.3 | 1.4×10^{-5} | 2177.76 |
| 9 | 2.1×10^{-12} | 1318.7 | 2.5×10^{-6} | 935.13 |

Dans les deux cas, le champ optimal pour lequel le temps de relaxation τ est le plus long est observé à 2000 Oe. Sous ce champ continu, la dépendance à la température et à la fréquence des composants en phase et hors phase de la susceptibilité magnétique a confirmé la relaxation lente induite par le champ de l'aimantation (Figure 37). L'ajustement des courbes Cole-Cole (courbes présentant la variation de χ'' et χ' en fonction de la fréquence) par le modèle de Debye généralisé, abouti à une valeur relativement faible du paramètre α ($<0,12$) indiquant une distribution étroite des temps de relaxation (figure 38).

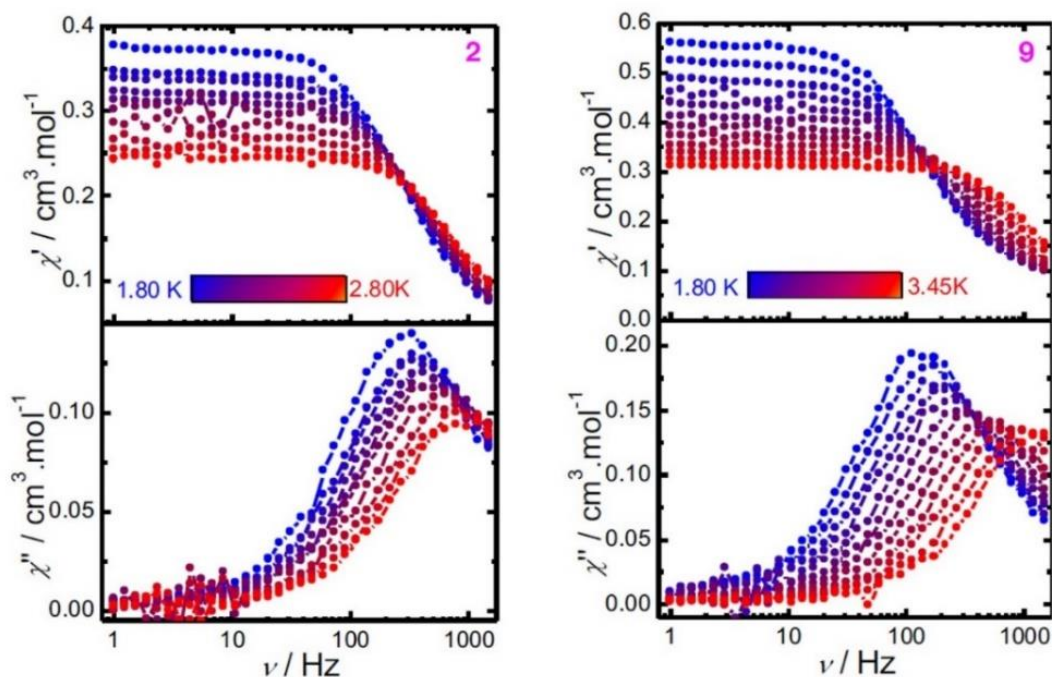


Figure 37 : Dépendance en fréquence de χ' et χ'' pour **2** et **9** sous un champ (*dc*) (2000 Oe).

Dans le but d'étudier la dynamique de relaxation, le temps de relaxation τ a été déterminé à l'aide du programme CC-FIT2 qui permet d'estimer les incertitudes correspondantes à partir de la fonction de distribution sous-jacente. [43]

Les courbes τ en fonction de T ne révèlent aucune partie linéaire claire, soulignant l'absence d'un comportement thermiquement activé (Figure 39). En conséquence, l'ajustement de la dépendance en température du temps de relaxation est réalisé à l'aide du modèle suivant :

$$\tau^{-1} = CT^n + AT \quad \text{Equation (3)}$$

Où la première composante explique un processus Raman à deux phonons tandis que le deuxième terme représente un processus direct.

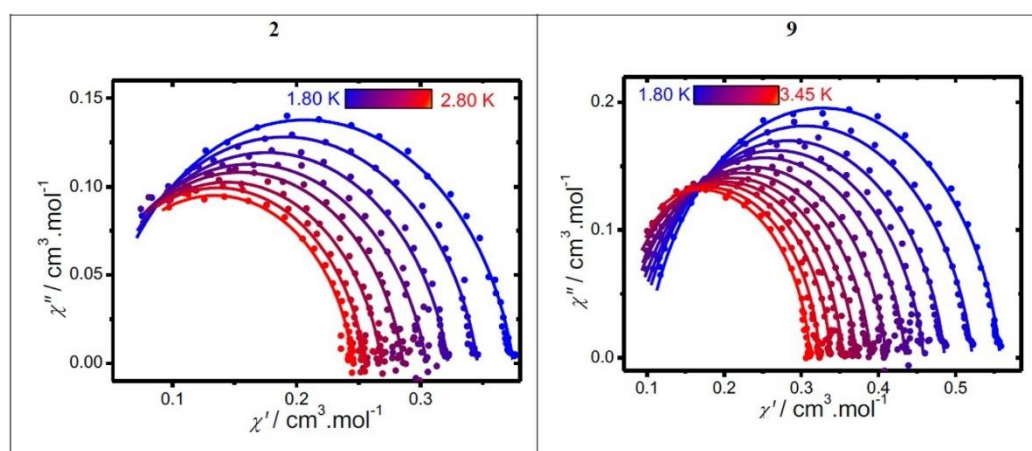


Figure 38 : Tracés Cole-Cole des complexes **2** et **9** sous un champ DC (2000 Oe). Les traits pleins correspondent au meilleur ajustement obtenu avec un modèle de Debye généralisé.

Pour le composé **2**, les données pourraient être ajustées en considérant uniquement le processus Raman (tableau 24). En revanche pour le composé **9**, la relaxation se produit par la combinaison de deux processus Raman et direct.

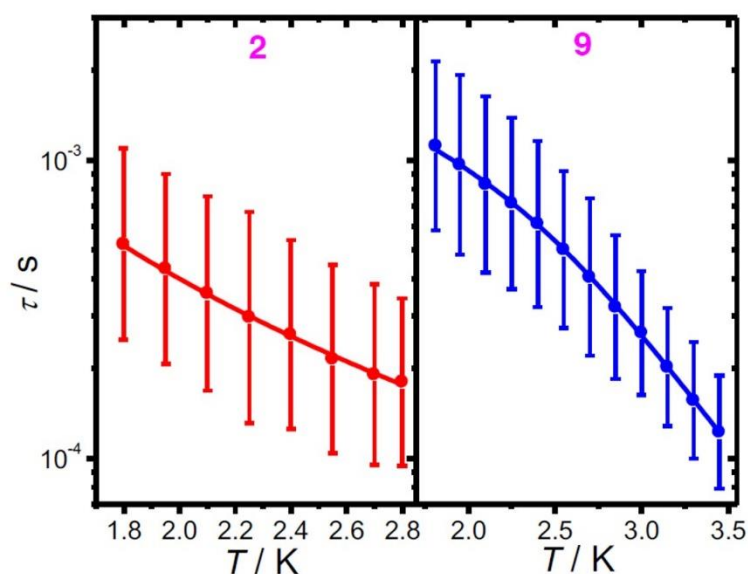


Figure 39 : Dépendance du temps de relaxation τ en fonction de la température, pour les composés **2** et **9**. Les incertitudes ont été déterminées à partir du logiciel CC-FIT2^[43] tandis que les lignes pleines correspondent à l'ajustement.

Tableau 24. Paramètres d'ajustement de la dépendance à la température du temps de relaxation pour **2** et **9** avec l'équation 3 ou 4.

| Composés | N | C (s ⁻¹ .K ⁻ⁿ) | A (s ⁻¹ .K ⁻¹) |
|--------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 2 (2000 Oe) | 2.43 ± 0.06 | 464 ± 27 | - |
| 9 (2000 Oe) | 7.0 ± 0.1 | 1.1 ± 0.2 | 469 ± 12 |

Concernant l'analogie de gadolinium complexe **4**, la présence d'un second processus de relaxation empêche l'ajustement de la dépendance du champ du temps de relaxation. La dépendance en fréquence de la susceptibilité AC mesurée sous un champ de 2000 Oe DC présente un comportement complexe (Figure 40a) avec un processus large à basse fréquence alors que celui à haute fréquence se déplace rapidement hors de la plage de fréquences disponible. Les courbes Cole-Cole ont également confirmé l'existence de deux processus de relaxation (Figure 40b). Malheureusement, il n'a pas été possible de faire un ajustement pertinent de ces courbes, même en utilisant une fonction de Debye généralisé pour les deux processus de relaxation. La dépendance en température des susceptibilités sous ce champ continu (ac) révèle que les signaux hors phase peuvent être observés jusqu'à 18 K (Figure 41).

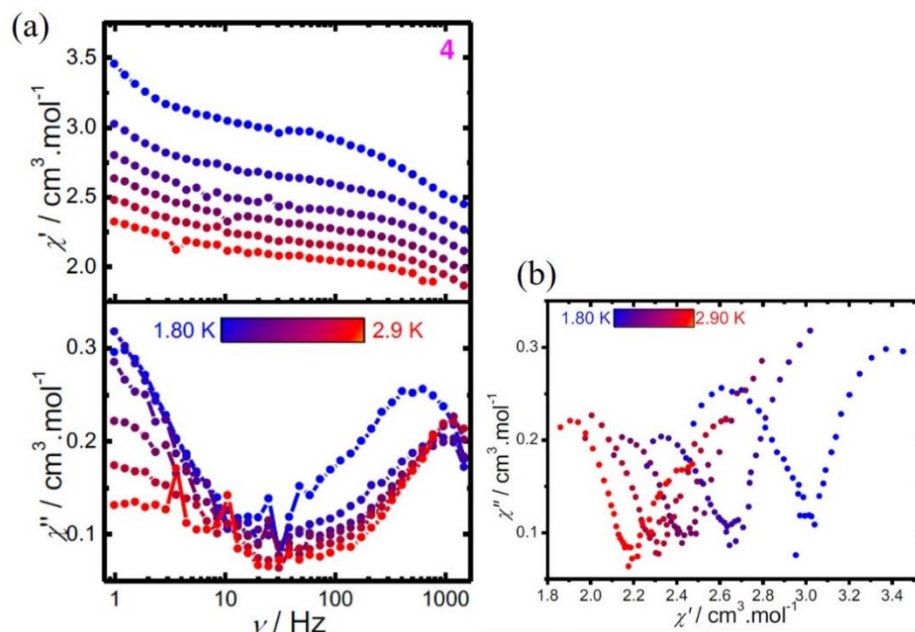


Figure 40 : *a*) Dépendance en fréquence de χ' et χ'' . *b*) Tracés Cole-Cole (Argand) obtenu en utilisant les données de sensibilité à courant alternatif sous un champ (dc) de 2000 Oe pour **4**.

Un tel comportement a été précédemment observé dans des structures étendues à pont carboxylate à base de lanthanide (1-D à 3-D) présentant une lente relaxation induite par le champ de leur aimantation. [44-49] À quelques exceptions près, [49] ce phénomène a été attribué à l'effet phonon-bottleneck résultant du piège des phonons résonnants qui empêche la relaxation du bain de spin au bain thermal. Nous avons également mis en évidence ce tel mécanisme dans les deux complexes dinucléaires de gadolinium avec les deux dérivés de l'acide cinnamique (2-méthoxycinnamate [26] et 2-éthoxycinnamate (chapitre II)).

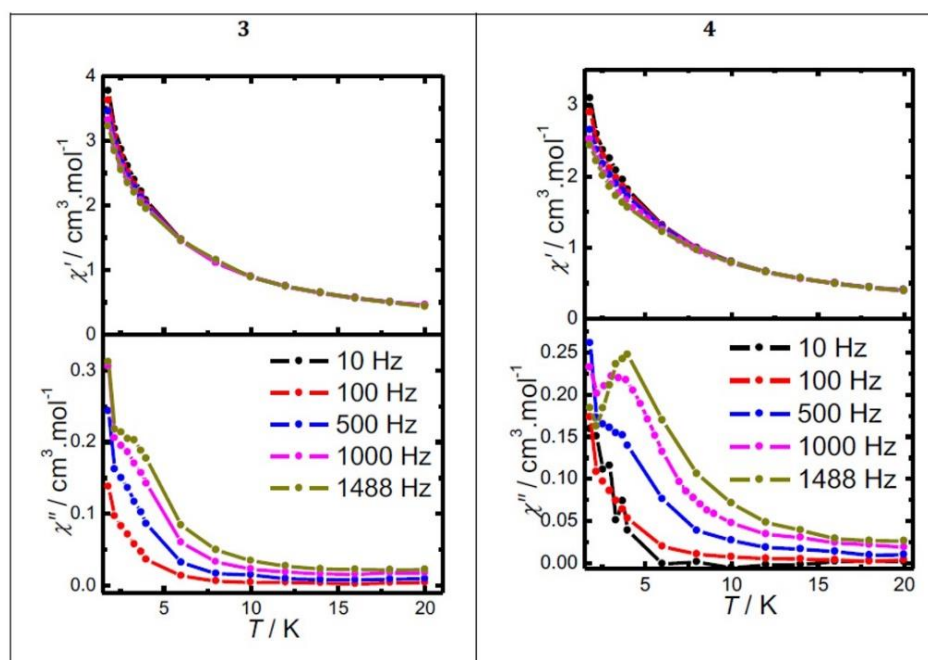


Figure 41 : *Susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température des composés **3** et **4** à 2000 Oe pour différentes fréquences*

Une telle relaxation lente donne généralement lieu à une dépendance de la température du temps de relaxation qui suit une simple dépendance avec $m=2$: [50, 51]

$$\tau^{-1} = AT^m \quad \text{Equation (4)}$$

Une estimation approximative des temps de relaxation pour le composé **4** pourrait être effectuée provisoirement sur la base (Figure 39). L'ajustement avec l'équation 4 donne $A = 1584 \pm 469 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-m}$ et $m = 1,5 \pm 0,3$. Cette valeur est intermédiaire entre un processus direct à un seul spin ($m = 1$) et la relaxation par (phonon-bottleneck relaxation) ($m = 2$). En raison de l'incertitude liée à l'estimation du temps de relaxation dans ce cas, cette analyse reste cependant purement indicative. Cependant la valeur m est proche de celle observée dans le complexe dinucléaire gadolinium basé sur le ligand 2-méthoxycinnamate pour lequel la valeur m a été trouvée égale à $1,47 \pm 0,02$. [26] D'autre part, le composé de gadolinium **3** ne présente qu'une extrémité dans sa dépendance à la température de la susceptibilité hors phase (figure 42). L'absence de maximum empêche cependant une analyse plus détaillée de la dynamique de relaxation. Les résultats des propriétés (dc) ont révélé que le composé **4**, contrairement au composé **3**, ne présente pas d'interactions importantes $\text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$. Cela suggère que cette relaxation lente dans les systèmes isotropes dépend de l'apparition d'interactions d'échange ainsi que de l'organisation structurelle.

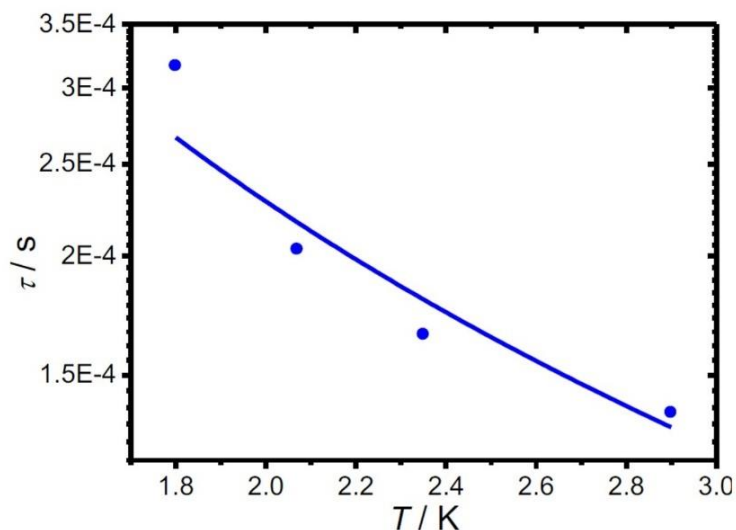


Figure 42 : Dépendance du temps de relaxation en fonction de la température pour le composé **4**. Les lignes continues représentent l'ajustement avec l'équation 4

V.3. Corrélations magnéto-structurales

Les neuf composés unidimensionnels à base de lanthanide étudiés présentent des comportements magnétiques distincts en fonction de la nature du lanthanide et des arrangements structuraux. À l'exception de Tb^{3+} , les ions lanthanides choisis sont tous des ions Kramers bien qu'ils présentent une dépendance angulaire différente de leur densité électronique 4f (oblate contre prolata). Sous un champ (dc) nul, le champ cristallin créé par les ligands carboxylates et les solvants coordonnés n'est pas suffisant pour stabiliser la densité électronique 4f oblate ou prolata, ce qui entraîne l'absence de relaxation lente de l'aimantation sous champ zéro. Le raccourcissement du QTM lors de l'application du champs continu (dc) révèle cependant une relaxation lente de la magnétisation pour les composés **2** et **9** ainsi que pour l'analogue du gadolinium **4**.

Le Nd^{3+} présente une densité électronique prolata 4f qui nécessite un champ cristallin équatorial pour être stabilisé. En général, les ions lanthanides antérieurs (classé en premier) ont une anisotropie magnétique réduite par rapport à leur homologue ultérieur (classé en dernier) tel que Dy^{3+} et Er^{3+} .^[52] Par conséquent, le nombre des SMMs à base de Nd^{3+} est encore limité,^[53-58] et à notre connaissance, il n'y a qu'un seul exemple affichant une relaxation lente à champ nul.^[59] Pour le composé **2**, les ions Nd^{3+} sont séparés d'une distance intermétallique de 4,231 Å. De manière remarquable, une lente relaxation induite par le champ de l'aimantation a également été observée dans les composés à base de Nd^{3+} utilisant le ligand 3-méthoxycinnamate^[26] et 2-éthoxycinnamate (chap II), quelle que soit la dimensionnalité du système (Tableau 25). En revanche, concernant le composé **1** la situation est différente puisque c'est le seul composé à base de cérium qui n'a pas présenté une relaxation lente de sa magnétisation induite par le champ. Ceci peut être attribué à l'influence des différents solvants de coordination (DMSO et H_2O).

D'autre part, l'Ytterbium (III) présente une densité angulaire complexe qui peut être soit prolata, soit oblate, selon la nature du doublet de Kramers.^[60] Il existe maintenant de nombreux exemples de relaxation lente induite par le champ dans les complexes à base d'ytterbium. Il s'est avéré que le composé **9** présente une relaxation lente de l'aimantation induite par le champ, entraînée par un processus de relaxation Raman et direct.

De manière surprenante, l'absence des relaxation lentes pour les composés à base de dysprosium **6** et **8** contraste avec nos systèmes précédemment rapportés basés sur les ligands 2-éthoxy et 3-méthoxycinnamate qui présentent une relaxation lente de l'aimantation induite par un champ et sous champ nul, respectivement (Tableau 25). Cependant, la différence dans le nombre de coordination empêche la comparaison entre les différents systèmes.

L'ion Er^{3+} présente une densité prolata de 4f qui nécessite un champ cristallin équatorial. Malgré l'évidence claire des interactions ferromagnétiques dans le composé **7**, aucune relaxation lente n'a pu être discernée. De tels résultats suggèrent que le champ cristallin dans les composés iso-structuraux **6** et **7**, ne pouvait pas stabiliser non plus la densité électronique prolata et oblate des ions Dy^{3+} et Er^{3+} .

Comme discuté précédemment concernant l'ion isotrope Gd^{3+} , le rôle des interactions d'échanges apparaît particulièrement important pour fournir une relaxation lente induite par le champ de l'aimantation. Par conséquent, alors qu'aucune interaction magnétique n'a pu être observée pour le composé **3**, des interactions ferromagnétiques pourraient ont pu être mises en évidence pour le composé **4**. Ces caractéristiques pourraient avoir un impact sur la dynamique puisque le composé **4** présente un signal hors phase observés jusqu'à 18 K.

Dans un contexte plus général, la comparaison avec les systèmes précédemment rapportés montre que la modulation du substituant du ligand cinnamate pourrait être utilisée pour régler le champ cristallin et la nature le nombre des ponts carboxylate qui affecte directement la dimensionnalité du système ainsi que l'empilement structural.

Tableau 25. Paramètres d'ajustement de la dépendance du temps de relaxation en fonction de la température avec l'équation 3 ou 4.

| Composé | Ligand | Dimension | Relaxation lente | Ref |
|--|--------------------|-----------|------------------|---------------|
| $[\text{Ce}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-méthoxycinnamate | 0D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-méthoxycinnamate | 0D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-méthoxycinnamate | 0D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-méthoxycinnamate | 0D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Ce}(\text{L})_3(\text{DMSO})]_n$ | 3-méthoxycinnamate | 1D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{DMSO})]_n$ | 3-méthoxycinnamate | 1D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{DMSO})]_n$ | 3-méthoxycinnamate | 1D | Champ induit | [26] |
| $[\text{Ce}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-éthoxycinnamate | 0D | Champ induit | (Chapitre II) |
| $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-éthoxycinnamate | 0D | Champ induit | (Chapitre II) |
| $[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-éthoxycinnamate | 0D | Champ induit | (Chapitre II) |
| $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 2-éthoxycinnamate | 0D | À champ nul | (Chapitre II) |
| $[\text{Er}(\text{L})_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]$ | 2-éthoxycinnamate | 0D | / | (Chapitre II) |
| $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})]$ | 2-éthoxycinnamate | 0D | / | (Chapitre II) |
| $\{[\text{Ce}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}\}_n$ (1) | 3-éthoxycinnamate | 1D | / | Ce travail |

| | | | | |
|--|-------------------|----|--------------|------------|
| $\{[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (2) | 3-éthoxycinnamate | 1D | Champ induit | Ce travail |
| $\{[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (3) | 3-éthoxycinnamate | 1D | / | Ce travail |
| $\{[\text{Gd}(\text{L})_3][\text{Gd}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (4) | 3-éthoxycinnamate | 1D | Champ induit | Ce travail |
| $\{[\text{Tb}(\text{L})_3][\text{Tb}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (5) | 3-éthoxycinnamate | 1D | / | Ce travail |
| $\{[\text{Dy}(\text{L})_3][\text{Dy}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (6) | 3-éthoxycinnamate | 1D | / | Ce travail |
| $\{[\text{Er}(\text{L})_3][\text{Dy}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (7) | 3-éthoxycinnamate | 1D | / | Ce travail |
| $\{[\text{Dy}(\text{L})_3][\text{Dy}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8) | 3-éthoxycinnamate | 1D | / | Ce travail |
| $\{[\text{Yb}(\text{L})_3][\text{Yb}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (9) | 3-éthoxycinnamate | 1D | Champ induit | Ce travail |

VI. Conclusion

Synthèses, structures et études magnétiques de neuf nouveaux composés unidimensionnels à base de l'acide 3-éthoxycinnamique et des ions lanthanides ont été rapportés. La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des composés a révélé que sept d'entre eux forment deux séries iso-types, la première est composée de trois complexes de formule : $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ ou (Ln=Ce (**1**), Nd (**2**) et Gd (**3**)), la deuxième série est composée de quatre complexes de formule $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (**4**), Tb (**5**), Dy (**6**) et Er (**7**)). Les deux derniers complexes de même formule $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (Ln= Dy (**8**) et Yb (**9**)) présentent des structures différentes.

Les complexes **1-3** cristallisent dans le groupe d'espace Pbc_a du système orthorhombique alors que les six autres complexes **4-9** cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, ils forment tous des chaînes unidimensionnelles. Les structures diffèrent par la nature des molécules de solvation ainsi que le nombre d'ion présent dans l'unité asymétrique : un seul ion dans les complexes **1-3** et deux ions de coordinance **8** et **9** dans les complexes **4-8**, alors que le complexe **9** admet deux ions cristallographiquement indépendants mais avec une coordinance de 8. La pureté des produits synthétisés est confirmée par la diffraction de rayon X sur poudre.

Les mesures magnétiques réalisés sur tous les composés ont révélé différentes interactions magnétiques entre les centres des lanthanides, des interactions ferromagnétiques ont été mises en évidence pour le système à base de gadolinium **4** et pour le système à base d'erbium **7** alors que pour l'autre complexe à base de gadolinium **3** aucun couplage magnétique significatif n'est observé, ce qui pourrait être justifié par la nature différente des ponts carboxylates et les distances intermétalliques. Alors que tous les autres composés **1, 2, 5, 6, 8** et **9** présentent un comportement antiferromagnétique prédominant.

Aucune relaxation lente de l'aimantation n'a pu être détectée à champ nul. En revanche, une relaxation lente induite par le champ est observée pour les complexes **2, 4** et **9** par un processus Raman pour le complexe **2** et une combinaison du processus Raman et direct pour le complexe **9**. En revanche, le complexe **4** à base de Gd présente une relaxation lente due à un effet phonon-bottleneck. L'absence de relaxation lente des autres ions lanthanides étudiés contraste clairement avec les exemples précédemment rapportés basés sur les dérivés de l'acide cinnamique. Cela implique qu'une légère modification chimique du substituant du ligand pourrait grandement affecter la dynamique magnétique résultante.

VII. Références

- [1] (a) C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clerac, *Struct Bond.* 122,163–206. (2006).
(b) R. Lescouzec, L.M. Toma, J. Vaissermann, et al, *Coord Chem Rev.* 249,2691. (2005).
- [2] L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessolia, et al, *J Mater Chem.* 18,4750–4758. (2008).
- [3] H.L. Sun, Z.M. Wang, S.Gao, *Coord Chem Rev.* 254,1081–1100. (2010).
- [4] (a) T.F. TLiu, D. Fu, S. Gao, et al, *J Am Chem Soc.* 125,13976–13977. (2003).
(b) H.L. Sun, Z.M. Wang, S. Gao. *Chem Eur J.* 15,1757–1764. (2009).
(c) Z.X. Li, Y.F. Zeng, H. Ma, et al, *Chem Commun.* 46, 8540–8542. (2010).
(d) Y.Q. Wang, W.W. Sun, Z.D. Wang, et al, *Chem Commun.* 47,6386–6388. (2011).
(e) X.M. Zhang, Y.Q. Wang, K. Wang, et al, *Chem Commun.* 47,1815–1817. (2011).
- [5] (a) R. Lescouzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, et al, *Angew Chem Int Ed.* 42,1483–1486. (2003).
(b) S. Wang, J.L Zuo, S. Gao, et al, *J Am Chem Soc.* 126,8900–8901. (2004).
(c) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, et al, *J Am Chem Soc.* 127,3090–3099. (2005).
(d) J. F. Guo, X. T. Wang, B. W. Wang, et al, *Chem Eur J.* 16,3524–3535. (2010).
(e) N. Hoshino, Y. Sekine, M. Nihei, et al, *Chem Commun.* 46,6117–6119. (2010).
(f) D. Zhang, L. F. Zhang, Y. Chen, et al, *Chem Commun.* 46,3550–3552. (2010).
(g) T. Liu, Y. J. Zhang, S. Kanegawa, et al, *J Am Chem Soc.* 132,8250–8251. (2010).
- [6] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Martí'-Gastaldo. *J Am Chem Soc.* 130,14987–14989. (2008).
- [7] Y. Z. Zheng, M. L. Tong, W. X. Zhang, et al, *Angew Chem Int Ed.* 45,6310–6314. (2006).
- [8] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, et al, *J Am Chem Soc.* 124,12837–12844. (2002).
- [9] N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, et al, *Inorg Chem.* 43:849–851. (2004).
- [10] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, et al, *Inorg Chem.* 48,807–809. (2009).
- [11] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, et al, *J Am Chem Soc.* 120, 11122–11129. (1998).
- [12] N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, et al, *J Am Chem Soc.* 130, 24–25. (2008).
- [13] H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, et al, *Chem Eur J.* 12,7028–7040. (2006).
- [14] E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, et al, *Adv Mater.* 16, 1597–1600. (2004).
- [15] K. Mitsumoto, M. Ui, M. Nihei, et al, *Cryst Eng Comm.* 12,2697–2699. (2010).
- [16] T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, et al, *J Am Chem Soc.* 127,10150–10151. (2005).
- [17] C. I. Yang, Y. J. Tsai, S. P. Hung, et al, *Chem Commun.* 46, 5716–5718. (2010).
- [18] (a) A. V. Palii, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, et al, *J Phys Chem A.* 110,14003–14012.(2006).
(b) A. V. Palii, O. S. Reu, S. M. Ostrovsky, et al, *J Am Chem Soc.* 130,14729–14738. (2008).
- [19] K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, et al, *J Am Chem Soc.* 130,1619–1627. (2008).
- [20] (a) H. B. Xu, B. W. Wang, F. Pan, et al, *Angew Chem Int Ed.* 46,7388–7392. (2007).
(b) Y. L. Bai, J. Tao, W. Wernsdorfer, et al, *J Am Chem Soc.* 128,16428–16429. (2006).
- [21] J. H. Yoon, J.W. Lee, D.W. Ryu, et al, *Chem Eur J.* 17,3028–3034. (2011).
- [22] (a) L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, et al, *Angew Chem Int Ed.* 44,5817–5821. (2005).
(b) L. Bogani, L. Cavigli, K. Bernot, et al, *J Mater Chem.* 16, 2587–2592. (2006).
- [23] C. I. Yang, P.H. Chuang, K. L. Lu, *Chem Commun.* 47,4445–4447. (2011).
- [24] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* 41, 13556-13567.32. (2012).
- [25] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R.A. Layfield, *Chem. Rev.* 113, 5110-5148. (2013).
- [26] O. Khalfaoui, A. Beghidja, J. Long, et al, *Dalton Trans.* 46, 3943-3952. (2017).
- [27] B. A. Inc., Bruker AXS Inc, Madison, *Wisconsin*, (2015).
- [28] G. M. Sheldrick, A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* 64, 112–122 (2008).
- [29] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, et al. *J Appl Cryst.* 42, 339–341 (2009).

- [30] A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 65, 148. (2009)
- [31] E. Dowty. *ATOMS. S. Software. Kingsport. Tennessee, USA.* (1999).
- [32] C. F. Macrae, P. R. Edgington, et al. *J. Appl. Crystallogr.*, 39, 453. (2006).
- [33] H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, et al, *Cryst. Eng. Comm.* 9, 394-411. (2007).
- [34] S. Alvarez, et al. *Coord. Chem. Rev* 249, 1693. (2005).
- [35] S. Alvarez, *Dalton Trans.* 2209. (2005).
- [36] D. Casanova, M. Llunell, et al. *J. Chem. Eur.* 11, 1479. (2005).
- [37] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, et al, *Am. Chem. Soc.* 127, 1504-1518. (2005).
- [38] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* 113, 5110-5148. (2013).
- [39] S. T. Hatscher, W. Urland, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2862-2864. (2003).
- [40] L. E. Roy, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 568-575. (2006).
- [41] J. P. Costes, J. M. Clemente Juan, F. Dahan, et al, *Dalton Trans.* 1272-1275. (2003).
- [42] F. S. Guo, J.D. Leng, J. L. Liu, et al, *Inorg. Chem.* 51,405-413. (2012).
- [43] D. Reta, N. F. Chilton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 23567-23575. (2019).
- [44] R. J. Holmberg, L. T. A. Ho, L. Ungur, et al, *Dalton Trans.* 44, 20321-20325. (2015).
- [45] L. Sedláková, J. Hanko, A. Orendáčová, et al, *J. Alloys Compd.* 487, 425-429. (2009).
- [46] M. Orendáč, L. Sedláková, E. Čížmár, et al, *Phys. Rev. B.* 81, 214410. (2010).
- [47] A. Rossin, G. Giambastiani, M. Peruzzini, et al, *Inorg. Chem.* 51, 6962-6968. (2012).
- [48] B. Liu, B. Wang, Z. Wang, et al, *Sci. China Chem.* 55, 926-933. (2012).
- [49] P. I. Girginova, L. C. J. Pereira, J.T. Coutinho, et al, *Dalton Trans.* 43, 1897-1905. (2014).
- [50] K. N. Shrivastava, *physica status solidi* 1983, 117,437-458. (1983).
- [51] P. L. Scott, C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* 127, 32-51. (1962).
- [52] F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, et al, *Coord. Chem. Rev.* 346, 150-175. (2017).
- [53] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Dalton Trans.* 41, 13572-13574. (2012).
- [54] J. J. Le Roy, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, et al, *Organometallics.* 34,1415-1418. (2015).
- [55] J. J. Baldoví, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, et al, *Polyhedron.* 66, 39-42. (2013).
- [56] Q. W. Li, R. C. Wan, Y. C. Chen, et al, *Chem. Commun.* 52, 13365-13368. (2016).
- [57] C. Takehara, P.L. Then, Y. Kataoka, et al, *Dalton Trans.* 44, 18276-18283. (2015).
- [58] A. K. Jassal, N. Aliaga-Alcalde, M. Corbella, et al, *Dalton Trans.* 44, 15774-15778. (2015).
- [59] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, et al, *Chem. Commun.* 52,7168-7171. (2016).
- [60] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* 2, 2078-2085. (2011).

Conclusion générale et perspectives

À la fin de ce manuscrit, nous voulons rappeler les points essentiels du travail réalisé, puis donner quelques perspectives de recherche envisageables.

Le travail de thèse qui vient d'être présenté visait à synthétiser de nouveaux complexes coordonnés à des ligands carboxylates présentant une relaxation lente l'aimantation « comportement d'une molécule aimant » en utilisant comme brique moléculaire deux dérivés de l'acide cinnamique : l'acide 2-éthoxycinnamique et l'acide 3-éthoxycinnamique, dans la continuité avec les travaux déjà réalisés au sein de notre équipe avec d'autres dérivés de l'acide cinnamique. Notre stratégie était de changer la position du radical éthoxy sur le cycle benzénique en position ortho ou méta, et essayer d'observer et d'analyser l'influence de ce changement sur la dimensionnalité de la structure cristalline ainsi que sur le comportement magnétique, ensuite essayer de corrélérer la structure avec le comportement magnétique.

Après un premier chapitre introductif, où nous avons défini les aspects théoriques du magnétisme moléculaire et leurs applications sur les molécules-aimants, afin de nous aider à mieux comprendre et interpréter les résultats obtenus. Plusieurs exemples trouvés en littérature ont été décrits dans l'objectif d'illustrer la richesse de la chimie de coordination de ce type de composés.

Dans le deuxième chapitre, Nous avons obtenu une série de six complexes di-nucléaires synthétisés à partir de l'acide 2-éthoxycinnamique noté L^1 avec les formules :

- $[Ln^{III}(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ ($Ln=Ce$ (III) (**1**), Nd (III) (**2**))
- $[Ln^{III}(L^1)_3(DMSO)_x(DMF)_y(H_2O)]_2$ ($Ln=Gd$ (**3**), Dy (**5**) et Er (**6**))
- $[Tb^{III}(L^1)_3(DMF)(H_2O)]_2$ (**4**)

L'étude structurale par la diffraction de RX sur monocristal a révélé que les six complexes cristallisent en trois structures dimériques très similaire, qui diffèrent seulement par la nature du solvant coordonné à l'ion Ln^{+3} (DMSO et/ou DMF), l'unité asymétrique dans tous les complexes est constitué d'un ion Ln^{+3} cristallographiquement indépendant coordonné à trois ligands et une molécule d'eau, la sphère de coordination est complétée par une molécule de DMSO dans le cas des complexes **1** et **2**, par une molécule de DMF pour le complexe **4** et d'un mélange (DMF/DMSO) pour les composés **3**, **5** et **6**. L'étude structurale par la diffraction de RX sur monocristal a révélé que les six complexes cristallisent en trois structures dimériques très similaire, qui diffèrent seulement par la nature du solvant coordonné à l'ion Ln^{+3} (DMSO et/ou DMF), l'unité asymétrique des complexes obtenus est constitué d'un ion Ln^{+3} cristallographiquement indépendant coordonné à trois ligands et une molécule d'eau, la sphère

de coordination est complétée par une molécule de DMSO dans le cas des complexes **1** et **2**, par une molécule de DMF pour le complexe **4** et d'un mélange (DMF/DMSO) pour les composés **3**, **5** et **6**.

L'étude des propriétés magnétiques réalisées sur les six composés a montré que le champ cristallin généré par les ligands pourrait stabiliser la densité 4f des ions oblates (en forme d'obus) du Ln^{3+} . Parmi les six composés étudiés, seul l'analogue de dysprosium **5** présente une relaxation lente de l'aimantation sous un champ nul, ce qui contraste clairement avec le dimère à base de Dy obtenu précédemment avec le ligand 2-méthoxycinnamate, où la dynamique de relaxation est conduite par une combinaison des processus thermiquement activé, Raman et QTM.

D'autre part, une relaxation lente induite sous champ est observée pour les analogues à base de cérium **1** et de néodyme **2** et implique respectivement une relaxation *via* le processus Raman et directe. Enfin, une relaxation lente de l'aimantation induite par un champ externe est observée également pour l'analogue isotrope à base de gadolinium **3**.

Dans le troisième chapitre, nous avons rapporté la synthèse, l'étude structurale et magnétique de neuf nouveaux composés unidimensionnels à base de lanthanides et d'acide 3-éthoxycinnamique noté L^2 . Ces derniers cristallisent en quatre structures différentes avec les formules suivantes :

- $\{[\text{Ln}(L^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$ (**1**), Nd (**2**) et Gd (**3**))
- $\{[\text{Ln}(L^2)_3][\text{Ln}(L^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**4**), Tb (**5**), Dy (**6**) et Er (**7**))
- $\{[\text{Ln}(L^2)_3][\text{Ln}(L^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMSO}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Dy}$ (**8**) et Yb (**9**))

De manière remarquable, l'utilisation du ligand 3-éthoxycinnamate associé à une modulation des paramètres de synthèses offre une diversité structurelle remarquable, puisque quatre structures différentes ont été obtenues. Tous les composés présentent une disposition en chaîne formée par la connexion d'ions lanthanides *via* des ponts carboxylates. Cependant ces structures diffèrent par : le nombre de coordination et le nombre de sites cristallographiques des ions lanthanides, les modes de coordination des ponts carboxylates, ainsi que par la nature des solvants. Les propriétés magnétiques révèlent différentes interactions magnétiques entre les centres des lanthanides. Des interactions ferromagnétiques ont été observés pour les composés à base de gadolinium **4** et d'erbium **7**, alors qu'aucun couplage magnétique significatif n'a été observé pour l'autre composé à base de gadolinium **3**, ce qui pourrait être expliqué par les modes de coordination des ponts carboxylates et les distances intermétalliques $\text{Ln}^{+3} \dots \text{Ln}^{+3}$.

De plus, parmi les neuf composés étudiés, le champ cristallin généré par les ligands et les solvants coordonnés n'a pas pu stabiliser efficacement la densité 4f des ions lanthanides

prolates (en forme disque) ou oblates (en forme obus). Ainsi, aucune relaxation lente de l'aimantation sous champ nul n'a pu être observée.

En revanche, l'application d'un champ de faible montre une relaxation lente pour plusieurs complexes parmi les différentes séries. Par conséquent, les composés à base de néodyme **2**, de gadolinium **4** et d'ytterbium **9** présentent une relaxation lente induite par le champ. Seul un processus Raman opère pour le composé à base de néodyme, alors que pour le composé d'ytterbium la dynamique de relaxation est conduite par le processus Raman et le processus direct. En revanche, le composé à base de gadolinium présente une relaxation très probablement due à l'effet phonon-bottleneck.

L'absence de relaxation lente pour les autres ions lanthanides étudiés contraste clairement avec nos exemples rapportés précédemment avec les complexes à bases du dérivé 3-méthoxycinnamate. Cela implique qu'une légère modification chimique du substituant pourrait affecter la dynamique magnétique résultante. De telles différences pourraient être liées à un mécanisme complexe de spin-phonon à l'état solide, mais offrent des perspectives prometteuses pour comprendre en profondeur les paramètres affectant les processus de relaxation. Les autres composés **(1)**, **(2)**, **(5)**, **(6)**, **(8)** et **(9)** présentent quant à eux un comportement antiferromagnétique prédominant.

De ce fait, les systèmes à base d'ions lanthanides et de ligands cinnamates représentent un exemple intéressant attestant qu'une légère modulation chimique des substituants dans les ligands carboxylates pourrait entraîner une modification impressionnante des propriétés magnétiques. Une telle approche peut être considérée comme une stratégie synthétique intéressante pour régler le champ cristallin dans les complexes 4f et optimiser la relaxation de l'aimantation.

À l'issue de ce travail, nous pouvons envisager quelques perspectives de ce projet : Le changement de la structure survenu en utilisant les deux dérivés de l'acide cinnamique a engendré une variation de la géométrie voire de l'environnement de coordination des ions Ln^{+3} . De fait, comme nous l'avons constaté à travers les différents exemples traités dans cette thèse, la variation de la dimensionnalité au sein des complexes de coordination a un impact sur les propriétés magnétiques, À titre d'exemple et pour rappeler, au sein de la série des polymères formés avec le ligand 3-éthoxycinnamate (chapitre III), l'augmentation de la dimensionnalité semble avoir un effet négatif sur le comportement de molécule-aimant des complexes comparé avec les dimères obtenus avec l'acide 2-éthoxycinnamate. Alors que la situation est inverse avec les complexes rapportés précédemment avec les ligands méthoxycinnamate, ou les propriétés magnétiques des chaînes sont meilleures que celles observées avec les complexes di-

nucléaires. Donc le problème ne semble pas être dans la dimensionnalité en elle-même, mais plutôt dans les modifications géométriques autour de l'ion métallique. Une étude magnéto-structurale plus approfondie est nécessaire pour mieux comprendre les paramètres affectant les processus de relaxation de tels aimants.

Aussi, des tests pour élaborer d'autres complexes hétéro-métalliques avec des métaux mixtes (3d-4f) ou des dilutions avec les ions d'yttrium pourront être envisagés afin d'essayer d'éloigner les ions Ln^{+3} pour améliorer leurs comportements magnétiques.

Enfin, l'acide cinnamique est aussi intéressant dans le domaine de la biologie, car il possède une large gamme d'applications en tant qu'agents antifongiques et antibactériens, des tests biologiques pourront être envisagés.

Annexe : Données cristallographiques

Table S1- Crystal Data and Details of the Structure Determination for :
 $[Ce(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2(1)$

| Crystal data | | |
|-------------------------------------|---|---------------------|
| Formula | C ₃₅ H ₄₁ CeO ₁₁ S | |
| Formula weight | 809.86 | |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 | |
| a ,b, c [Angstrom] | 8.8932 (16) , 15.015 (2), 15.167 (2) | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 65.588 (11), 87.938 (13), 74.661 (13) | |
| V [Ang**3] | 1772.3 (5) | |
| Z | 2 | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.518 | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 10.97 | |
| F(000) | 826 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 200 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.2, 65.1 | |
| Dataset | -10/10; -17/17; -17/15 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 15317, 5728, 0.125 | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 3690 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 5728, 439 | |
| R, wR2, S | 0.067, 0.158, 0.99 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -1.35, 1.21 | |

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for : [Ce(L¹)₃(DMSO)(H₂O)]₂(1)

| | x | y | z | U _{iso} */U _{eq} |
|-----|-------------|-------------|-------------|------------------------------------|
| Ce1 | 0.79819 (8) | 0.54504 (5) | 0.57300 (5) | 0.0297 (2) |
| S1 | 0.6140 (4) | 0.3698 (3) | 0.7672 (2) | 0.0520 (9) |
| O1 | 0.8261 (12) | 0.5948 (7) | 0.7080 (6) | 0.055 (3) |
| O1W | 0.7282 (11) | 0.4468 (7) | 0.4847 (7) | 0.052 (2) |
| O2 | 1.0200 (10) | 0.6006 (7) | 0.6154 (6) | 0.049 (2) |
| O3 | 1.1154 (11) | 0.6358 (8) | 0.9406 (6) | 0.057 (3) |
| O4 | 0.6754 (10) | 0.7344 (6) | 0.4955 (7) | 0.051 (2) |
| O5 | 0.5166 (12) | 0.6413 (6) | 0.5056 (7) | 0.060 (3) |
| O6 | 0.2418 (10) | 1.0315 (6) | 0.3746 (7) | 0.051 (2) |
| O7 | 1.0527 (12) | 0.6220 (7) | 0.2880 (6) | 0.059 (3) |
| O8 | 0.9325 (10) | 0.5941 (5) | 0.4223 (6) | 0.044 (2) |
| O9 | 0.8480 (18) | 0.9252 (8) | 0.0040 (8) | 0.103 (5) |
| O10 | 0.6096 (12) | 0.4662 (6) | 0.6797 (7) | 0.057 (3) |
| C1 | 0.9634 (15) | 0.6060 (9) | 0.6926 (9) | 0.040 (3) |
| C2 | 1.0481 (17) | 0.6212 (9) | 0.7652 (10) | 0.046 (3) |
| C3 | 1.1884 (18) | 0.6279 (8) | 0.7561 (9) | 0.044 (3) |
| C4 | 1.3012 (18) | 0.6327 (9) | 0.8230 (9) | 0.047 (3) |
| C5 | 1.4501 (16) | 0.6341 (9) | 0.7957 (10) | 0.046 (3) |
| C6 | 1.5656 (17) | 0.6338 (10) | 0.8552 (11) | 0.055 (4) |

| | | | | |
|-----|--------------|-------------|--------------|------------|
| C7 | 1.5286 (16) | 0.6346 (12) | 0.9428 (11) | 0.061 (4) |
| C8 | 1.3725 (18) | 0.6365 (12) | 0.9738 (11) | 0.065 (4) |
| C9 | 1.2625 (15) | 0.6365 (10) | 0.9134 (10) | 0.049 (3) |
| C10 | 1.0816 (15) | 0.6301 (12) | 1.0336 (11) | 0.058 (4) |
| C11 | 0.9074 (19) | 0.6356 (13) | 1.0440 (12) | 0.072 (5) |
| C12 | 0.5343 (14) | 0.7301 (8) | 0.4861 (9) | 0.037 (3) |
| C13 | 0.4068 (15) | 0.8202 (9) | 0.4520 (9) | 0.045 (3) |
| C14 | 0.2570 (14) | 0.8217 (8) | 0.4480 (9) | 0.041 (3) |
| C15 | 0.1137 (15) | 0.9038 (9) | 0.4158 (9) | 0.043 (3) |
| C16 | -0.0276 (15) | 0.8782 (9) | 0.4235 (9) | 0.043 (3) |
| C17 | -0.1679 (18) | 0.9509 (12) | 0.3969 (10) | 0.059 (4) |
| C18 | -0.1762 (16) | 1.0519 (10) | 0.3667 (11) | 0.056 (4) |
| C19 | -0.0383 (16) | 1.0801 (11) | 0.3563 (11) | 0.059 (4) |
| C20 | 0.1025 (15) | 1.0082 (10) | 0.3832 (10) | 0.049 (3) |
| C21 | 0.2407 (15) | 1.1364 (8) | 0.3470 (10) | 0.045 (3) |
| C22 | 0.4073 (17) | 1.1342 (10) | 0.3582 (11) | 0.056 (4) |
| C23 | 0.9426 (16) | 0.6531 (9) | 0.3327 (9) | 0.043 (3) |
| C24 | 0.8302 (16) | 0.7515 (8) | 0.2889 (9) | 0.044 (3) |
| C25 | 0.8260 (17) | 0.8141 (10) | 0.1961 (9) | 0.051 (4) |
| C26 | 0.722 (2) | 0.9147 (10) | 0.1440 (10) | 0.067 (4) |
| C27 | 0.601 (2) | 0.9566 (11) | 0.1902 (11) | 0.079 (5) |
| C28 | 0.503 (3) | 1.0520 (14) | 0.1442 (14) | 0.119 (8) |
| C29 | 0.519 (3) | 1.1080 (15) | 0.0473 (15) | 0.135 (9) |
| C30 | 0.633 (3) | 1.0705 (13) | -0.0018 (14) | 0.132 (9) |
| C31 | 0.734 (3) | 0.9705 (11) | 0.0461 (12) | 0.093 (6) |
| C32 | 0.878 (3) | 0.9853 (18) | -0.0940 (13) | 0.106 (8) |
| C33 | 1.003 (4) | 0.916 (2) | -0.1225 (17) | 0.141 (10) |
| C34 | 0.664 (2) | 0.2705 (11) | 0.7268 (12) | 0.078 (5) |
| C35 | 0.4149 (19) | 0.3770 (12) | 0.7832 (14) | 0.083 (6) |

Table S3 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $[\text{Ce}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2(1)$

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Ce1 | 0.0269 (4) | 0.0306 (3) | 0.0309 (3) | -0.0074 (2) | 0.0022 (2) | -0.0125 (2) |
| S1 | 0.057 (2) | 0.0595 (18) | 0.0435 (18) | -0.0272 (17) | 0.0086 (16) | -0.0189 (15) |
| O1 | 0.059 (7) | 0.065 (6) | 0.050 (6) | -0.016 (5) | -0.005 (5) | -0.033 (5) |
| O1W | 0.040 (6) | 0.072 (6) | 0.062 (6) | -0.030 (5) | 0.026 (5) | -0.039 (5) |
| O2 | 0.042 (6) | 0.067 (6) | 0.044 (5) | -0.010 (4) | 0.008 (4) | -0.031 (5) |
| O3 | 0.046 (6) | 0.095 (7) | 0.047 (6) | -0.029 (5) | 0.012 (4) | -0.042 (5) |
| O4 | 0.034 (5) | 0.049 (5) | 0.078 (7) | -0.013 (4) | 0.001 (5) | -0.032 (5) |
| O5 | 0.058 (7) | 0.037 (4) | 0.078 (7) | -0.008 (4) | -0.004 (5) | -0.019 (5) |
| O6 | 0.035 (6) | 0.031 (4) | 0.076 (6) | -0.002 (4) | -0.003 (5) | -0.014 (4) |
| O7 | 0.059 (7) | 0.062 (6) | 0.034 (5) | 0.003 (5) | 0.016 (5) | -0.011 (4) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| O8 | 0.050 (6) | 0.030 (4) | 0.046 (5) | -0.018 (4) | -0.005 (4) | -0.004 (4) |
| O9 | 0.162 (14) | 0.062 (7) | 0.042 (6) | 0.006 (8) | 0.013 (7) | -0.003 (5) |
| O10 | 0.069 (7) | 0.042 (4) | 0.051 (6) | -0.001 (4) | 0.014 (5) | -0.019 (4) |
| C1 | 0.026 (7) | 0.054 (7) | 0.054 (8) | -0.015 (6) | 0.000 (6) | -0.033 (6) |
| C2 | 0.043 (9) | 0.048 (7) | 0.048 (8) | -0.004 (6) | 0.009 (6) | -0.027 (6) |
| C3 | 0.066 (10) | 0.038 (6) | 0.034 (7) | -0.016 (6) | 0.006 (6) | -0.019 (5) |
| C4 | 0.064 (10) | 0.045 (7) | 0.034 (7) | -0.014 (7) | 0.002 (6) | -0.019 (6) |
| C5 | 0.042 (9) | 0.051 (7) | 0.054 (8) | -0.008 (6) | 0.010 (6) | -0.034 (6) |
| C6 | 0.041 (9) | 0.057 (8) | 0.078 (11) | -0.018 (7) | 0.011 (7) | -0.038 (8) |
| C7 | 0.030 (8) | 0.095 (11) | 0.080 (11) | -0.010 (7) | 0.000 (7) | -0.062 (9) |
| C8 | 0.054 (10) | 0.103 (12) | 0.049 (9) | -0.039 (9) | 0.014 (7) | -0.034 (9) |
| C9 | 0.023 (7) | 0.062 (8) | 0.067 (9) | -0.009 (6) | 0.003 (6) | -0.035 (7) |
| C10 | 0.025 (8) | 0.082 (10) | 0.071 (10) | -0.015 (7) | -0.002 (7) | -0.035 (8) |
| C11 | 0.067 (12) | 0.084 (11) | 0.078 (11) | -0.030 (9) | 0.008 (9) | -0.041 (9) |
| C12 | 0.033 (8) | 0.034 (6) | 0.041 (7) | -0.007 (5) | -0.001 (6) | -0.014 (5) |
| C13 | 0.043 (9) | 0.042 (6) | 0.054 (8) | -0.019 (6) | 0.004 (6) | -0.020 (6) |
| C14 | 0.032 (8) | 0.032 (5) | 0.048 (7) | -0.002 (5) | -0.006 (6) | -0.010 (5) |
| C15 | 0.041 (8) | 0.039 (6) | 0.049 (7) | -0.006 (6) | -0.006 (6) | -0.020 (6) |
| C16 | 0.033 (8) | 0.045 (6) | 0.056 (8) | -0.014 (6) | 0.009 (6) | -0.024 (6) |
| C17 | 0.049 (10) | 0.079 (10) | 0.055 (9) | -0.014 (8) | 0.005 (7) | -0.035 (8) |
| C18 | 0.033 (8) | 0.047 (7) | 0.078 (10) | -0.002 (6) | 0.002 (7) | -0.020 (7) |
| C19 | 0.038 (9) | 0.054 (8) | 0.078 (11) | -0.009 (7) | 0.000 (7) | -0.021 (8) |
| C20 | 0.028 (8) | 0.058 (8) | 0.055 (8) | -0.004 (6) | 0.007 (6) | -0.021 (7) |
| C21 | 0.034 (8) | 0.030 (5) | 0.069 (9) | -0.009 (5) | 0.016 (6) | -0.020 (6) |
| C22 | 0.055 (10) | 0.053 (7) | 0.069 (10) | -0.022 (7) | 0.003 (8) | -0.029 (7) |
| C23 | 0.047 (9) | 0.038 (6) | 0.040 (7) | -0.008 (6) | -0.011 (6) | -0.014 (6) |
| C24 | 0.046 (8) | 0.035 (6) | 0.035 (7) | 0.002 (6) | 0.006 (6) | -0.007 (5) |
| C25 | 0.058 (10) | 0.050 (7) | 0.034 (7) | -0.009 (7) | 0.001 (6) | -0.010 (6) |
| C26 | 0.095 (10) | 0.042 (6) | 0.042 (6) | 0.004 (6) | -0.014 (6) | -0.009 (5) |
| C27 | 0.106 (11) | 0.061 (7) | 0.048 (7) | 0.015 (7) | -0.020 (6) | -0.022 (6) |
| C28 | 0.160 (15) | 0.082 (9) | 0.064 (8) | 0.043 (10) | -0.015 (9) | -0.024 (7) |
| C29 | 0.203 (19) | 0.076 (9) | 0.068 (8) | 0.039 (11) | -0.008 (9) | -0.019 (7) |
| C30 | 0.213 (19) | 0.057 (8) | 0.059 (8) | 0.039 (10) | 0.001 (9) | -0.005 (7) |
| C31 | 0.156 (15) | 0.042 (6) | 0.048 (7) | 0.007 (8) | -0.001 (7) | -0.006 (5) |
| C32 | 0.13 (2) | 0.127 (18) | 0.060 (12) | -0.075 (16) | 0.007 (12) | -0.012 (12) |
| C33 | 0.17 (3) | 0.14 (2) | 0.086 (17) | -0.06 (2) | 0.044 (17) | -0.015 (16) |
| C34 | 0.120 (16) | 0.057 (9) | 0.065 (10) | -0.030 (10) | 0.033 (10) | -0.033 (8) |
| C35 | 0.055 (11) | 0.072 (10) | 0.112 (15) | -0.026 (9) | 0.043 (10) | -0.027 (10) |

Table S4- Geometric parameters (Å, °) for : $[Ce(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2(I)$

| | | | |
|---------|-----------|---------|------------|
| Ce1—O1 | 2.492 (8) | C12—C13 | 1.426 (16) |
| Ce1—O1W | 2.557 (9) | C13—H13 | 0.9300 |

| | | | |
|----------------------|------------|----------|------------|
| Ce1—O4 | 2.519 (8) | C13—C14 | 1.330 (17) |
| Ce1—O5 | 2.540 (9) | C14—H14 | 0.9300 |
| Ce1—O7 ⁱ | 2.562 (8) | C14—C15 | 1.448 (16) |
| Ce1—O8 | 2.464 (9) | C15—C16 | 1.396 (18) |
| Ce1—O8 ⁱ | 2.710 (9) | C15—C20 | 1.411 (17) |
| Ce1—O10 | 2.470 (10) | C16—H16 | 0.9300 |
| Ce1—C23 ⁱ | 3.050 (12) | C16—C17 | 1.364 (18) |
| S1—O10 | 1.499 (9) | C17—H17 | 0.9300 |
| S1—C34 | 1.783 (15) | C17—C18 | 1.372 (19) |
| S1—C35 | 1.759 (16) | C18—H18 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.277 (15) | C18—C19 | 1.38 (2) |
| O1W—H1WA | 0.9117 | C19—H19 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.9103 | C19—C20 | 1.363 (18) |
| O2—C1 | 1.282 (15) | C21—H21A | 0.9700 |
| O3—C9 | 1.359 (16) | C21—H21B | 0.9700 |
| O3—C10 | 1.403 (16) | C21—C22 | 1.488 (18) |
| O4—C12 | 1.290 (14) | C22—H22A | 0.9600 |
| O5—C12 | 1.292 (14) | C22—H22B | 0.9600 |
| O6—C20 | 1.362 (16) | C22—H22C | 0.9600 |
| O6—C21 | 1.450 (13) | C23—C24 | 1.441 (16) |
| O7—Ce1 ⁱ | 2.562 (8) | C24—H24 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.268 (16) | C24—C25 | 1.325 (16) |
| O8—Ce1 ⁱ | 2.710 (9) | C25—H25 | 0.9300 |
| O8—C23 | 1.296 (15) | C25—C26 | 1.446 (17) |
| O9—C31 | 1.36 (2) | C26—C27 | 1.41 (2) |
| O9—C32 | 1.44 (2) | C26—C31 | 1.39 (2) |
| C1—C2 | 1.479 (17) | C27—H27 | 0.9300 |
| C2—H2 | 0.9300 | C27—C28 | 1.36 (2) |
| C2—C3 | 1.276 (19) | C28—H28 | 0.9300 |
| C3—H3 | 0.9300 | C28—C29 | 1.39 (3) |
| C3—C4 | 1.488 (17) | C29—H29 | 0.9300 |
| C4—C5 | 1.376 (19) | C29—C30 | 1.38 (3) |
| C4—C9 | 1.422 (19) | C30—H30 | 0.9300 |
| C5—H5 | 0.9300 | C30—C31 | 1.42 (2) |
| C5—C6 | 1.390 (18) | C32—H32A | 0.9700 |
| C6—H6 | 0.9300 | C32—H32B | 0.9700 |
| C6—C7 | 1.36 (2) | C32—C33 | 1.49 (3) |
| C7—H7 | 0.9300 | C33—H33A | 0.9600 |
| C7—C8 | 1.45 (2) | C33—H33B | 0.9600 |
| C8—H8 | 0.9300 | C33—H33C | 0.9600 |
| C8—C9 | 1.364 (18) | C34—H34A | 0.9600 |

| | | | |
|---------------------------------------|-----------|---------------|------------|
| C10—H10A | 0.9700 | C34—H34B | 0.9600 |
| C10—H10B | 0.9700 | C34—H34C | 0.9600 |
| C10—C11 | 1.54 (2) | C35—H35A | 0.9600 |
| C11—H11A | 0.9600 | C35—H35B | 0.9600 |
| C11—H11B | 0.9600 | C35—H35C | 0.9600 |
| C11—H11C | 0.9600 | | |
| O1—Ce1—O1W | 158.8 (3) | H11B—C11—H11C | 109.5 |
| O1—Ce1—O4 | 77.4 (3) | O4—C12—O5 | 116.5 (10) |
| O1—Ce1—O5 | 102.0 (3) | O4—C12—C13 | 120.8 (10) |
| O1—Ce1—O7 ⁱ | 76.3 (3) | O5—C12—C13 | 122.6 (11) |
| O1—Ce1—O8 ⁱ | 107.7 (3) | C12—C13—H13 | 117.7 |
| O1—Ce1—C23 ⁱ | 92.7 (3) | C14—C13—C12 | 124.6 (11) |
| O1W—Ce1—O7 ⁱ | 90.5 (3) | C14—C13—H13 | 117.7 |
| O1W—Ce1—O8 ⁱ | 74.1 (3) | C13—C14—H14 | 113.7 |
| O1W—Ce1—C23 ⁱ | 80.7 (3) | C13—C14—C15 | 132.6 (11) |
| O4—Ce1—O1W | 115.4 (3) | C15—C14—H14 | 113.7 |
| O4—Ce1—O5 | 51.4 (3) | C16—C15—C14 | 117.8 (11) |
| O4—Ce1—O7 ⁱ | 153.6 (3) | C16—C15—C20 | 116.2 (11) |
| O4—Ce1—O8 ⁱ | 140.1 (3) | C20—C15—C14 | 125.8 (12) |
| O4—Ce1—C23 ⁱ | 157.4 (3) | C15—C16—H16 | 119.3 |
| O5—Ce1—O1W | 76.6 (3) | C17—C16—C15 | 121.5 (12) |
| O5—Ce1—O7 ⁱ | 138.2 (3) | C17—C16—H16 | 119.3 |
| O5—Ce1—O8 ⁱ | 149.9 (3) | C16—C17—H17 | 119.3 |
| O5—Ce1—C23 ⁱ | 151.1 (3) | C16—C17—C18 | 121.3 (14) |
| O7 ⁱ —Ce1—O8 ⁱ | 49.2 (3) | C18—C17—H17 | 119.3 |
| O7 ⁱ —Ce1—C23 ⁱ | 24.2 (3) | C17—C18—H18 | 120.7 |
| O8—Ce1—O1 | 125.5 (3) | C17—C18—C19 | 118.6 (13) |
| O8—Ce1—O1W | 75.1 (3) | C19—C18—H18 | 120.7 |
| O8—Ce1—O4 | 79.3 (3) | C18—C19—H19 | 119.8 |
| O8—Ce1—O5 | 100.5 (3) | C20—C19—C18 | 120.4 (14) |
| O8—Ce1—O7 ⁱ | 114.5 (3) | C20—C19—H19 | 119.8 |
| O8—Ce1—O8 ⁱ | 65.5 (3) | O6—C20—C15 | 115.2 (11) |
| O8—Ce1—O10 | 153.7 (3) | C19—C20—O6 | 123.0 (13) |
| O8—Ce1—C23 ⁱ | 90.6 (3) | C19—C20—C15 | 121.7 (13) |
| O8 ⁱ —Ce1—C23 ⁱ | 25.1 (3) | O6—C21—H21A | 110.7 |
| O10—Ce1—O1 | 80.7 (3) | O6—C21—H21B | 110.7 |
| O10—Ce1—O1W | 79.2 (3) | O6—C21—C22 | 105.5 (10) |
| O10—Ce1—O4 | 107.5 (3) | O3—C10—H10A | 110.1 |
| O10—Ce1—O5 | 67.9 (3) | C22—C21—H21A | 110.7 |
| O10—Ce1—O7 ⁱ | 70.7 (3) | C22—C21—H21B | 110.7 |
| O10—Ce1—O8 ⁱ | 112.4 (3) | C21—C22—H22A | 109.5 |

| | | | |
|--------------------------|------------|--------------|------------|
| O10—Ce1—C23 ⁱ | 90.6 (3) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O10—S1—C34 | 106.2 (6) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O10—S1—C35 | 103.3 (7) | O3—C10—C11 | 108.2 (11) |
| C35—S1—C34 | 99.5 (9) | C11—C10—H10A | 110.1 |
| C1—O1—Ce1 | 96.5 (7) | S1—C35—H35C | 109.5 |
| Ce1—O1W—H1WA | 112.1 | O7—C23—O8 | 118.2 (11) |
| Ce1—O1W—H1WB | 112.0 | O7—C23—C24 | 123.0 (12) |
| O3—C10—H10B | 110.1 | O8—C23—C24 | 118.7 (13) |
| C9—O3—C10 | 118.7 (10) | C23—C24—H24 | 118.6 |
| C12—O4—Ce1 | 96.2 (6) | C25—C24—C23 | 122.8 (13) |
| C12—O5—Ce1 | 95.1 (7) | C25—C24—H24 | 118.6 |
| C20—O6—C21 | 118.6 (9) | C24—C25—H25 | 115.9 |
| C23—O7—Ce1 ⁱ | 100.0 (7) | C24—C25—C26 | 128.2 (14) |
| Ce1—O8—Ce1 ⁱ | 114.5 (3) | C26—C25—H25 | 115.9 |
| C23—O8—Ce1 | 153.1 (8) | C27—C26—C25 | 120.9 (13) |
| C23—O8—Ce1 ⁱ | 92.3 (8) | C31—C26—C25 | 120.6 (15) |
| C31—O9—C32 | 117.9 (15) | C31—C26—C27 | 118.4 (14) |
| S1—O10—Ce1 | 137.5 (6) | C26—C27—H27 | 118.7 |
| O1—C1—O2 | 116.9 (10) | C28—C27—C26 | 122.6 (17) |
| O1—C1—C2 | 118.6 (12) | C28—C27—H27 | 118.7 |
| O2—C1—C2 | 124.4 (12) | C27—C28—H28 | 120.9 |
| C1—C2—H2 | 119.3 | C27—C28—C29 | 118 (2) |
| C3—C2—C1 | 121.5 (13) | C29—C28—H28 | 120.9 |
| C3—C2—H2 | 119.3 | C28—C29—H29 | 119.2 |
| C2—C3—H3 | 114.4 | C30—C29—C28 | 121.6 (18) |
| C2—C3—C4 | 131.2 (14) | C30—C29—H29 | 119.2 |
| C4—C3—H3 | 114.4 | C29—C30—H30 | 120.1 |
| C5—C4—C3 | 118.3 (12) | C29—C30—C31 | 119.9 (18) |
| C5—C4—C9 | 118.4 (12) | C31—C30—H30 | 120.1 |
| C9—C4—C3 | 123.2 (14) | O9—C31—C26 | 116.1 (13) |
| C4—C5—H5 | 118.7 | O9—C31—C30 | 124.7 (16) |
| C4—C5—C6 | 122.5 (13) | C26—C31—C30 | 119.1 (18) |
| C6—C5—H5 | 118.7 | O9—C32—H32A | 110.5 |
| C5—C6—H6 | 120.7 | O9—C32—H32B | 110.5 |
| C7—C6—C5 | 118.6 (14) | O9—C32—C33 | 106.3 (18) |
| C7—C6—H6 | 120.7 | S1—C34—H34A | 109.5 |
| C6—C7—H7 | 119.4 | C33—C32—H32A | 110.5 |
| C6—C7—C8 | 121.2 (13) | C33—C32—H32B | 110.5 |
| C8—C7—H7 | 119.4 | C32—C33—H33A | 109.5 |
| C7—C8—H8 | 120.8 | C32—C33—H33B | 109.5 |
| C9—C8—C7 | 118.4 (14) | C32—C33—H33C | 109.5 |

| | | | |
|--------------|------------|--------------|-------|
| C9—C8—H8 | 120.8 | S1—C34—H34B | 109.5 |
| O3—C9—C4 | 118.8 (12) | C10—C11—H11C | 109.5 |
| O3—C9—C8 | 120.4 (13) | C10—C11—H11B | 109.5 |
| C8—C9—C4 | 120.8 (14) | C10—C11—H11A | 109.5 |
| S1—C35—H35B | 109.5 | C11—C10—H10B | 110.1 |
| S1—C35—H35A | 109.5 | S1—C34—H34C | 109.5 |
| S1—C35—H35B | 109.5 | S1—C35—H35A | 109.5 |
| C11—C10—H10A | 110.1 | S1—C35—H35C | 109.5 |

Symmetry code: (i) -x+2, -y+1, -z+1.

Table S5 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
 $[Nd(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2 (2)$.

| Crystal data | | | |
|-------------------------------------|---|---------------------|--|
| Formula | C ₃₅ H ₄₁ NdO ₁₁ S | | |
| Formula weight | 813.98 | | |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 | | |
| a, b, c [Angstrom] | 8.8882 (6), 15.1063 (9), 15.1815 (9) | | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 65.367 (4), 87.895 (4), 74.296 (4) | | |
| V [Ang**3] | 1777.0 (2) | | |
| Z | 2 | | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.521 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 12.19 | | |
| F(000) | 830 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.20 × 0.10 × 0.02 | | |
| Data Collection | | | |
| Temperature (K) | 300 | | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54178$ | |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.2, 62.4 | | |
| Dataset | -10/10; -16/17; -17/17 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 13764, 5405, 0.065 | | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 4336 | | |
| Refinement | | | |
| Nref, Npar | 5405, 439 | | |
| R, wR2, S | 0.051, 0.174, 1.09 | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -1.02, 0.91 | | |

Table S6 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for : $[Nd(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2 (2)$.

| | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} |
|-----|-------------|-------------|--------------|--------------------|
| Nd1 | 0.79967 (5) | 0.54476 (3) | 0.57234 (3) | 0.02428 (19) |
| S1 | 0.6159 (3) | 0.3742 (2) | 0.76608 (18) | 0.0498 (7) |
| O1 | 0.8238 (8) | 0.5929 (6) | 0.7074 (5) | 0.0479 (19) |
| O1W | 0.7372 (8) | 0.4443 (5) | 0.4878 (5) | 0.0428 (17) |
| O2 | 1.0190 (7) | 0.6000 (5) | 0.6146 (5) | 0.0389 (16) |
| O3 | 1.1117 (9) | 0.6343 (7) | 0.9394 (6) | 0.058 (2) |
| O4 | 0.6784 (8) | 0.7304 (5) | 0.4979 (5) | 0.0430 (17) |
| O5 | 0.5219 (8) | 0.6400 (5) | 0.5016 (6) | 0.049 (2) |
| O6 | 0.2458 (8) | 1.0280 (5) | 0.3752 (6) | 0.0497 (19) |
| O7 | 1.0528 (9) | 0.6191 (5) | 0.2902 (5) | 0.0506 (19) |

| | | | | |
|-----|--------------|-------------|--------------|-------------|
| O8 | 0.9318 (8) | 0.5916 (5) | 0.4232 (4) | 0.0394 (16) |
| O9 | 0.8450 (15) | 0.9240 (7) | 0.0051 (6) | 0.106 (4) |
| O10 | 0.6113 (8) | 0.4678 (5) | 0.6764 (5) | 0.0485 (18) |
| C1 | 0.9582 (12) | 0.6047 (7) | 0.6904 (7) | 0.034 (2) |
| C2 | 1.0414 (14) | 0.6211 (8) | 0.7623 (7) | 0.047 (3) |
| C3 | 1.1840 (12) | 0.6287 (7) | 0.7544 (7) | 0.038 (2) |
| C4 | 1.2919 (13) | 0.6350 (7) | 0.8213 (7) | 0.039 (2) |
| C5 | 1.4439 (13) | 0.6346 (9) | 0.7944 (8) | 0.050 (3) |
| C6 | 1.5588 (14) | 0.6355 (10) | 0.8517 (9) | 0.059 (3) |
| C7 | 1.5213 (16) | 0.6359 (11) | 0.9405 (10) | 0.072 (4) |
| C8 | 1.3726 (15) | 0.6374 (10) | 0.9711 (9) | 0.062 (3) |
| C9 | 1.2580 (13) | 0.6353 (9) | 0.9133 (8) | 0.049 (3) |
| C10 | 1.0787 (14) | 0.6300 (11) | 1.0337 (9) | 0.059 (3) |
| C11 | 0.9099 (15) | 0.6315 (12) | 1.0416 (11) | 0.077 (4) |
| C12 | 0.5392 (10) | 0.7247 (8) | 0.4866 (7) | 0.034 (2) |
| C13 | 0.4110 (12) | 0.8187 (8) | 0.4514 (8) | 0.043 (3) |
| C14 | 0.2608 (12) | 0.8198 (8) | 0.4456 (8) | 0.042 (2) |
| C15 | 0.1156 (11) | 0.9015 (8) | 0.4160 (8) | 0.043 (3) |
| C16 | -0.0265 (12) | 0.8769 (9) | 0.4224 (9) | 0.050 (3) |
| C17 | -0.1704 (13) | 0.9491 (10) | 0.3970 (10) | 0.061 (3) |
| C18 | -0.1759 (13) | 1.0481 (9) | 0.3685 (9) | 0.059 (3) |
| C19 | -0.0342 (13) | 1.0773 (8) | 0.3574 (9) | 0.054 (3) |
| C20 | 0.1071 (12) | 1.0064 (7) | 0.3822 (8) | 0.042 (2) |
| C21 | 0.2409 (13) | 1.1325 (7) | 0.3481 (9) | 0.051 (3) |
| C22 | 0.4062 (14) | 1.1337 (9) | 0.3613 (9) | 0.058 (3) |
| C23 | 0.9436 (11) | 0.6486 (7) | 0.3361 (6) | 0.034 (2) |
| C24 | 0.8309 (11) | 0.7486 (7) | 0.2892 (6) | 0.037 (2) |
| C25 | 0.8267 (14) | 0.8092 (7) | 0.1977 (8) | 0.050 (3) |
| C26 | 0.7177 (16) | 0.9126 (8) | 0.1471 (8) | 0.063 (3) |
| C27 | 0.6073 (19) | 0.9565 (10) | 0.1886 (10) | 0.087 (5) |
| C28 | 0.503 (2) | 1.0521 (12) | 0.1418 (12) | 0.115 (7) |
| C29 | 0.517 (3) | 1.1095 (13) | 0.0460 (13) | 0.130 (8) |
| C30 | 0.634 (2) | 1.0681 (11) | 0.0010 (12) | 0.119 (7) |
| C31 | 0.732 (2) | 0.9710 (10) | 0.0466 (10) | 0.090 (5) |
| C32 | 0.880 (2) | 0.9827 (13) | -0.0945 (11) | 0.110 (6) |
| C33 | 1.003 (3) | 0.9172 (17) | -0.1196 (13) | 0.132 (8) |
| C34 | 0.666 (2) | 0.2726 (10) | 0.7299 (11) | 0.093 (5) |
| C35 | 0.4158 (17) | 0.3794 (11) | 0.7814 (11) | 0.088 (5) |

Table S7- Atomic displacement parameters (\AA^2) for $:[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (2).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|---------------|--------------|-------------|
| Nd1 | 0.0193 (3) | 0.0266 (3) | 0.0257 (3) | -0.00523 (19) | 0.00348 (17) | -0.0107 (2) |

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| S1 | 0.0558 (18) | 0.0582 (17) | 0.0350 (14) | -0.0225 (14) | 0.0086 (12) | -0.0158 (12) |
| O1 | 0.033 (4) | 0.079 (5) | 0.057 (5) | -0.025 (4) | 0.012 (3) | -0.048 (4) |
| O1W | 0.031 (4) | 0.053 (4) | 0.061 (5) | -0.022 (3) | 0.012 (3) | -0.034 (4) |
| O2 | 0.028 (4) | 0.053 (4) | 0.043 (4) | -0.011 (3) | 0.009 (3) | -0.028 (3) |
| O3 | 0.038 (5) | 0.102 (6) | 0.057 (5) | -0.028 (4) | 0.012 (4) | -0.051 (5) |
| O4 | 0.027 (4) | 0.041 (4) | 0.064 (5) | -0.011 (3) | 0.005 (3) | -0.024 (3) |
| O5 | 0.039 (4) | 0.027 (4) | 0.085 (6) | -0.012 (3) | -0.010 (4) | -0.024 (4) |
| O6 | 0.022 (4) | 0.034 (4) | 0.084 (6) | -0.005 (3) | 0.005 (3) | -0.018 (4) |
| O7 | 0.050 (5) | 0.048 (4) | 0.035 (4) | 0.002 (4) | 0.012 (3) | -0.010 (3) |
| O8 | 0.041 (4) | 0.040 (4) | 0.029 (4) | -0.009 (3) | 0.003 (3) | -0.009 (3) |
| O9 | 0.149 (11) | 0.065 (6) | 0.040 (5) | 0.003 (6) | 0.013 (6) | 0.017 (5) |
| O10 | 0.041 (4) | 0.046 (4) | 0.051 (4) | -0.017 (3) | 0.014 (3) | -0.012 (3) |
| C1 | 0.038 (6) | 0.026 (5) | 0.048 (6) | -0.007 (4) | -0.004 (5) | -0.024 (4) |
| C2 | 0.061 (8) | 0.045 (6) | 0.032 (5) | -0.015 (6) | 0.004 (5) | -0.014 (5) |
| C3 | 0.034 (6) | 0.042 (6) | 0.037 (5) | -0.016 (5) | 0.007 (4) | -0.012 (5) |
| C4 | 0.057 (7) | 0.027 (5) | 0.040 (6) | -0.019 (5) | 0.000 (5) | -0.017 (4) |
| C5 | 0.043 (7) | 0.064 (7) | 0.051 (7) | -0.022 (6) | 0.018 (5) | -0.031 (6) |
| C6 | 0.043 (7) | 0.073 (8) | 0.080 (9) | -0.020 (6) | 0.023 (6) | -0.049 (7) |
| C7 | 0.053 (8) | 0.108 (11) | 0.078 (9) | -0.045 (8) | 0.016 (7) | -0.050 (9) |
| C8 | 0.058 (8) | 0.096 (10) | 0.053 (7) | -0.037 (7) | 0.007 (6) | -0.041 (7) |
| C9 | 0.042 (7) | 0.059 (7) | 0.051 (7) | -0.009 (5) | 0.004 (5) | -0.032 (6) |
| C10 | 0.053 (8) | 0.080 (9) | 0.063 (8) | -0.018 (7) | 0.012 (6) | -0.049 (7) |
| C11 | 0.045 (8) | 0.102 (11) | 0.098 (11) | -0.017 (8) | 0.018 (7) | -0.059 (9) |
| C12 | 0.018 (5) | 0.053 (6) | 0.036 (5) | -0.006 (4) | 0.005 (4) | -0.026 (5) |
| C13 | 0.038 (6) | 0.032 (5) | 0.057 (7) | 0.000 (5) | -0.003 (5) | -0.021 (5) |
| C14 | 0.029 (6) | 0.034 (5) | 0.058 (7) | -0.005 (4) | 0.007 (5) | -0.016 (5) |
| C15 | 0.018 (5) | 0.049 (6) | 0.056 (7) | -0.006 (5) | 0.004 (4) | -0.020 (5) |
| C16 | 0.035 (7) | 0.047 (6) | 0.074 (8) | -0.010 (5) | 0.001 (5) | -0.033 (6) |
| C17 | 0.022 (6) | 0.075 (9) | 0.098 (10) | -0.012 (6) | 0.004 (6) | -0.049 (8) |
| C18 | 0.025 (6) | 0.060 (8) | 0.082 (9) | 0.002 (5) | -0.008 (6) | -0.027 (7) |
| C19 | 0.031 (6) | 0.035 (6) | 0.086 (9) | -0.002 (5) | 0.005 (6) | -0.021 (6) |
| C20 | 0.030 (6) | 0.035 (5) | 0.050 (6) | -0.002 (5) | 0.007 (4) | -0.014 (5) |
| C21 | 0.043 (7) | 0.029 (5) | 0.068 (8) | -0.008 (5) | 0.008 (5) | -0.008 (5) |
| C22 | 0.055 (8) | 0.061 (8) | 0.064 (8) | -0.029 (6) | 0.021 (6) | -0.026 (6) |
| C23 | 0.035 (6) | 0.037 (5) | 0.017 (5) | -0.005 (4) | -0.003 (4) | -0.003 (4) |
| C24 | 0.036 (6) | 0.036 (5) | 0.021 (5) | -0.003 (4) | -0.005 (4) | 0.002 (4) |
| C25 | 0.067 (8) | 0.025 (5) | 0.055 (7) | -0.007 (5) | 0.001 (6) | -0.018 (5) |
| C26 | 0.086 (8) | 0.030 (5) | 0.050 (5) | 0.013 (5) | -0.020 (5) | -0.012 (4) |
| C27 | 0.107 (10) | 0.064 (7) | 0.057 (6) | 0.034 (6) | -0.024 (6) | -0.025 (5) |
| C28 | 0.129 (12) | 0.083 (8) | 0.083 (7) | 0.049 (8) | -0.020 (7) | -0.034 (6) |
| C29 | 0.161 (15) | 0.080 (9) | 0.076 (7) | 0.056 (9) | -0.021 (8) | -0.016 (7) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C30 | 0.166 (14) | 0.055 (7) | 0.068 (8) | 0.033 (8) | -0.012 (8) | 0.001 (6) |
| C31 | 0.121 (11) | 0.054 (6) | 0.054 (6) | 0.014 (7) | -0.012 (6) | -0.008 (5) |
| C32 | 0.122 (17) | 0.094 (13) | 0.065 (11) | -0.015 (12) | -0.003 (10) | 0.006 (9) |
| C33 | 0.13 (2) | 0.15 (2) | 0.069 (12) | -0.027 (16) | 0.032 (12) | -0.019 (12) |
| C34 | 0.145 (17) | 0.056 (8) | 0.081 (10) | -0.036 (10) | 0.039 (10) | -0.029 (8) |
| C35 | 0.080 (11) | 0.086 (10) | 0.101 (12) | -0.058 (9) | 0.045 (9) | -0.022 (9) |

Table S8 - Geometric parameters (Å, °) for: $[Nd(L^1)_3(DMSO)(H_2O)]_2 (2)$.

| | | | |
|----------------------|------------|----------|------------|
| Nd1—O1 | 2.478 (6) | C11—H11C | 0.9600 |
| Nd1—O1W | 2.528 (6) | C12—C13 | 1.462 (14) |
| Nd1—O2 | 2.515 (6) | C13—H13 | 0.9300 |
| Nd1—O4 | 2.473 (7) | C13—C14 | 1.335 (14) |
| Nd1—O5 | 2.510 (7) | C14—H14 | 0.9300 |
| Nd1—O7 ⁱ | 2.518 (7) | C14—C15 | 1.453 (14) |
| Nd1—O8 | 2.434 (6) | C15—C16 | 1.399 (14) |
| Nd1—O8 ⁱ | 2.680 (7) | C15—C20 | 1.427 (14) |
| Nd1—O10 | 2.445 (7) | C16—H16 | 0.9300 |
| Nd1—C23 ⁱ | 2.984 (9) | C16—C17 | 1.380 (15) |
| S1—O10 | 1.491 (7) | C17—H17 | 0.9300 |
| S1—C34 | 1.782 (14) | C17—C18 | 1.360 (17) |
| S1—C35 | 1.770 (14) | C18—H18 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.256 (12) | C18—C19 | 1.426 (16) |
| O1W—H1WA | 0.8501 | C19—H19 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.8502 | C19—C20 | 1.356 (14) |
| O2—C1 | 1.275 (11) | C21—H21A | 0.9700 |
| O3—C9 | 1.347 (13) | C21—H21B | 0.9700 |
| O3—C10 | 1.429 (13) | C21—C22 | 1.496 (15) |
| O4—C12 | 1.286 (11) | C22—H22A | 0.9600 |
| O5—C12 | 1.254 (11) | C22—H22B | 0.9600 |
| O6—C20 | 1.349 (12) | C22—H22C | 0.9600 |
| O6—C21 | 1.443 (12) | C23—C24 | 1.460 (13) |
| O7—Nd1 ⁱ | 2.518 (7) | C24—H24 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.264 (11) | C24—C25 | 1.301 (14) |
| O8—Nd1 ⁱ | 2.680 (7) | C25—H25 | 0.9300 |
| O8—C23 | 1.261 (10) | C25—C26 | 1.485 (14) |
| O9—C31 | 1.361 (18) | C26—C27 | 1.324 (18) |
| O9—C32 | 1.471 (17) | C26—C31 | 1.430 (18) |
| C1—C2 | 1.477 (14) | C27—H27 | 0.9300 |
| C2—H2 | 0.9300 | C27—C28 | 1.384 (18) |
| C2—C3 | 1.300 (14) | C28—H28 | 0.9300 |
| C3—H3 | 0.9300 | C28—C29 | 1.37 (2) |
| C3—C4 | 1.471 (14) | C29—H29 | 0.9300 |
| C4—C5 | 1.396 (15) | C29—C30 | 1.37 (2) |
| C4—C9 | 1.420 (14) | C30—H30 | 0.9300 |
| C5—H5 | 0.9300 | C30—C31 | 1.378 (19) |
| C5—C6 | 1.372 (16) | C32—H32A | 0.9700 |
| C6—H6 | 0.9300 | C32—H32B | 0.9700 |
| C6—C7 | 1.380 (17) | C32—C33 | 1.42 (2) |
| C7—H7 | 0.9300 | C33—H33A | 0.9600 |
| C7—C8 | 1.383 (17) | C33—H33B | 0.9600 |

| | | | |
|---------------------------------------|------------|--------------|------------|
| C8—H8 | 0.9300 | C33—H33C | 0.9600 |
| C8—C9 | 1.384 (15) | C34—H34A | 0.9600 |
| C10—H10A | 0.9700 | C34—H34B | 0.9600 |
| C10—H10B | 0.9700 | C34—H34C | 0.9600 |
| C10—C11 | 1.496 (16) | C35—H35A | 0.9600 |
| C11—H11A | 0.9600 | C35—H35B | 0.9600 |
| C11—H11B | 0.9600 | C35—H35C | 0.9600 |
| O1—Nd1—O1W | 157.6 (2) | C10—C11—H11A | 109.5 |
| O1—Nd1—O2 | 52.1 (2) | C10—C11—H11B | 109.5 |
| O1—Nd1—O5 | 102.8 (2) | C10—C11—H11C | 109.5 |
| O1—Nd1—O7 ⁱ | 76.0 (3) | S1—C34—H34A | 109.5 |
| O1—Nd1—O8 ⁱ | 108.1 (2) | S1—C34—H34B | 109.5 |
| O1—Nd1—C23 ⁱ | 93.1 (3) | S1—C34—H34C | 109.5 |
| O1W—Nd1—O8 ⁱ | 72.9 (2) | O4—C12—C13 | 117.9 (9) |
| O1W—Nd1—C23 ⁱ | 79.1 (2) | O5—C12—O4 | 118.4 (9) |
| O2—Nd1—O1W | 142.7 (2) | O5—C12—C13 | 123.6 (9) |
| O2—Nd1—O7 ⁱ | 80.3 (2) | C12—C13—H13 | 118.8 |
| O2—Nd1—O8 ⁱ | 73.1 (2) | C14—C13—C12 | 122.5 (10) |
| O2—Nd1—C23 ⁱ | 76.7 (2) | C14—C13—H13 | 118.8 |
| O4—Nd1—O1 | 76.7 (2) | C13—C14—H14 | 113.8 |
| O4—Nd1—O1W | 117.6 (2) | C13—C14—C15 | 132.4 (10) |
| O4—Nd1—O2 | 80.7 (2) | C15—C14—H14 | 113.8 |
| O4—Nd1—O5 | 51.9 (2) | C16—C15—C14 | 118.5 (10) |
| O4—Nd1—O7 ⁱ | 152.6 (3) | C16—C15—C20 | 117.1 (9) |
| O4—Nd1—O8 ⁱ | 139.9 (2) | C20—C15—C14 | 124.3 (9) |
| O4—Nd1—C23 ⁱ | 156.8 (3) | C15—C16—H16 | 118.6 |
| O5—Nd1—O1W | 77.2 (2) | C17—C16—C15 | 122.8 (11) |
| O5—Nd1—O2 | 132.0 (2) | C17—C16—H16 | 118.6 |
| O5—Nd1—O7 ⁱ | 138.8 (2) | C16—C17—H17 | 120.5 |
| O5—Nd1—O8 ⁱ | 148.9 (2) | C18—C17—C16 | 119.1 (11) |
| O5—Nd1—C23 ⁱ | 151.2 (2) | C18—C17—H17 | 120.5 |
| O7 ⁱ —Nd1—O1W | 89.2 (2) | C17—C18—H18 | 120.0 |
| O7 ⁱ —Nd1—O8 ⁱ | 49.7 (2) | C17—C18—C19 | 120.1 (11) |
| O7 ⁱ —Nd1—C23 ⁱ | 24.8 (2) | C19—C18—H18 | 120.0 |
| O8—Nd1—O1 | 126.8 (2) | C18—C19—H19 | 119.7 |
| O8—Nd1—O1W | 74.6 (2) | C20—C19—C18 | 120.6 (11) |
| O8—Nd1—O2 | 77.4 (2) | C20—C19—H19 | 119.7 |
| O8—Nd1—O4 | 80.2 (2) | O6—C20—C15 | 115.8 (8) |
| O8—Nd1—O5 | 99.2 (2) | O6—C20—C19 | 124.0 (10) |
| O8—Nd1—O7 ⁱ | 114.5 (2) | C19—C20—C15 | 120.2 (10) |
| O8—Nd1—O8 ⁱ | 65.0 (2) | O6—C21—H21A | 110.4 |
| O8—Nd1—O10 | 152.6 (3) | O6—C21—H21B | 110.4 |
| O8—Nd1—C23 ⁱ | 89.9 (2) | O6—C21—C22 | 106.5 (9) |
| O8 ⁱ —Nd1—C23 ⁱ | 25.0 (2) | O3—C10—H10A | 110.7 |
| O10—Nd1—O1 | 80.4 (2) | C22—C21—H21A | 110.4 |
| O10—Nd1—O1W | 78.8 (2) | C22—C21—H21B | 110.4 |
| O10—Nd1—O2 | 129.4 (2) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O10—Nd1—O4 | 107.0 (2) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O10—Nd1—O5 | 68.2 (2) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O10—Nd1—O7 ⁱ | 71.1 (2) | S1—C35—H35A | 109.5 |
| O10—Nd1—O8 ⁱ | 113.1 (2) | S1—C35—H35B | 109.5 |
| O10—Nd1—C23 ⁱ | 91.4 (2) | S1—C35—H35C | 109.5 |

| | | | |
|-------------------------|------------|--------------|------------|
| O10—S1—C34 | 105.9 (6) | O7—C23—C24 | 120.5 (8) |
| O10—S1—C35 | 103.9 (6) | O8—C23—O7 | 120.1 (8) |
| C35—S1—C34 | 97.8 (8) | O8—C23—C24 | 119.4 (9) |
| C1—O1—Nd1 | 94.9 (6) | C23—C24—H24 | 118.2 |
| Nd1—O1W—H1WA | 109.3 | C25—C24—C23 | 123.6 (10) |
| Nd1—O1W—H1WB | 109.3 | C25—C24—H24 | 118.2 |
| C7—C8—C9 | 120.0 (12) | C24—C25—H25 | 117.1 |
| C1—O2—Nd1 | 92.7 (5) | C24—C25—C26 | 125.8 (11) |
| C9—O3—C10 | 117.2 (9) | C26—C25—H25 | 117.1 |
| C12—O4—Nd1 | 94.9 (6) | C27—C26—C25 | 124.6 (12) |
| C12—O5—Nd1 | 94.0 (5) | C27—C26—C31 | 116.6 (11) |
| C20—O6—C21 | 117.0 (8) | C31—C26—C25 | 118.8 (12) |
| C23—O7—Nd1 ⁱ | 98.7 (5) | C26—C27—H27 | 117.5 |
| Nd1—O8—Nd1 ⁱ | 115.0 (2) | C26—C27—C28 | 125.1 (15) |
| C23—O8—Nd1 ⁱ | 91.2 (6) | C28—C27—H27 | 117.5 |
| C23—O8—Nd1 | 153.8 (6) | C27—C28—H28 | 120.5 |
| C31—O9—C32 | 118.9 (12) | C29—C28—C27 | 118.9 (16) |
| S1—O10—Nd1 | 137.4 (4) | C29—C28—H28 | 120.5 |
| O1—C1—O2 | 119.9 (8) | C28—C29—H29 | 121.1 |
| O1—C1—C2 | 117.5 (9) | C28—C29—C30 | 117.8 (14) |
| O2—C1—C2 | 122.5 (9) | C30—C29—H29 | 121.1 |
| C1—C2—H2 | 118.8 | C29—C30—H30 | 118.5 |
| C3—C2—C1 | 122.4 (10) | C29—C30—C31 | 123.0 (16) |
| C3—C2—H2 | 118.8 | C31—C30—H30 | 118.5 |
| C2—C3—H3 | 114.5 | O9—C31—C26 | 115.6 (11) |
| C2—C3—C4 | 131.0 (10) | O9—C31—C30 | 126.0 (14) |
| C4—C3—H3 | 114.5 | C30—C31—C26 | 118.5 (15) |
| C5—C4—C3 | 117.0 (9) | O9—C32—H32A | 110.2 |
| C5—C4—C9 | 117.2 (10) | O9—C32—H32B | 110.2 |
| C9—C4—C3 | 125.7 (10) | O3—C10—C11 | 105.3 (10) |
| C4—C5—H5 | 118.3 | C33—C32—O9 | 107.7 (14) |
| C6—C5—C4 | 123.3 (11) | C33—C32—H32A | 110.2 |
| C6—C5—H5 | 118.3 | C33—C32—H32B | 110.2 |
| C5—C6—H6 | 121.1 | C32—C33—H33A | 109.5 |
| C5—C6—C7 | 117.8 (12) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| C7—C6—H6 | 121.1 | C32—C33—H33C | 109.5 |
| C6—C7—H7 | 119.1 | C11—C10—H10A | 110.7 |
| C6—C7—C8 | 121.8 (12) | C11—C10—H10B | 110.7 |
| C8—C7—H7 | 119.1 | O3—C10—H10B | 110.7 |
| C7—C8—H8 | 120.0 | C9—C8—H8 | 120.0 |

Symmetry code: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Table S9- *Crystal Data and Details of the Structure Determination of*
 $[Gd(L^1)_3(DMSO)_{0.65}(DMF)_{0.35}(H_2O)_2]_2 (3)$.

| Crystal data | |
|-----------------------------|--|
| Formula | C _{35.35} H _{40.3} GdN _{0.35} O ₁₁ S _{0.65} |
| Formula weight | 824.17 |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 |
| a, b, c [Angstrom] | 8.544 (7), 14.813 (14), 16.466 (16) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 110.47 (3), 103.78 (2), 95.51 (3) |
| V [Ang**3] | 1859 (3) |
| Z | 2 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.472 |

| | | |
|---|-----------------------|---------------------|
| Mu(MoKa) [/mm] | 12.35 | |
| F(000) | 834 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 200 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.0, 65.8 | |
| Dataset | -9/10; -17/17; -19/18 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 21020, 6176, 0.085 | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 4997 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 6176, 467 | |
| R, wR2, S | 0.050, 0.140, 0.99 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³] | -0.82, 1.06 | |

Table S10 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for : [Gd(L¹)₃(DMSO)_{0.65}(DMF)_{0.35}(H₂O)]₂ (3).

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq} | Occ. (<1) |
|-----|-------------|-------------|-------------|---|-----------|
| Gd1 | 0.63195 (4) | 0.90903 (3) | 0.42244 (3) | 0.02415 (14) | |
| S1 | 0.9325 (5) | 0.7640 (3) | 0.4647 (2) | 0.0487 (8) | 0.65 |
| O1 | 0.6698 (6) | 0.7931 (4) | 0.2795 (3) | 0.0416 (13) | |
| O1W | 0.8246 (6) | 1.0496 (4) | 0.5381 (3) | 0.0379 (12) | |
| O2 | 0.8590 (6) | 0.9282 (3) | 0.3613 (3) | 0.0328 (11) | |
| O3 | 0.7752 (7) | 0.5824 (4) | -0.0131 (4) | 0.0488 (14) | |
| O4 | 0.4994 (6) | 0.7440 (4) | 0.4028 (4) | 0.0429 (13) | |
| O5 | 0.3387 (5) | 0.8341 (3) | 0.3553 (3) | 0.0313 (10) | |
| O6 | 0.2834 (8) | 0.4076 (4) | 0.3318 (5) | 0.0647 (18) | |
| O7 | 0.4713 (6) | 1.0102 (4) | 0.6846 (4) | 0.0401 (12) | |
| O8 | 0.5241 (6) | 0.9490 (3) | 0.5545 (3) | 0.0311 (11) | |
| O9 | 0.7895 (7) | 0.8773 (4) | 0.9039 (4) | 0.0532 (15) | |
| O10 | 0.8393 (6) | 0.8420 (4) | 0.4976 (4) | 0.0415 (12) | |
| N1 | 0.993 (3) | 0.7288 (18) | 0.5188 (15) | 0.053 (6) | 0.35 |
| C1 | 0.8056 (8) | 0.8454 (5) | 0.2934 (5) | 0.0313 (15) | |
| C2 | 0.9148 (9) | 0.8163 (5) | 0.2326 (5) | 0.0342 (16) | |
| C3 | 0.8795 (9) | 0.7345 (5) | 0.1586 (5) | 0.0325 (15) | |
| C4 | 0.9920 (9) | 0.7071 (5) | 0.1010 (5) | 0.0328 (16) | |
| C5 | 1.1549 (10) | 0.7580 (7) | 0.1314 (5) | 0.0436 (19) | |
| C6 | 1.2591 (12) | 0.7368 (8) | 0.0780 (7) | 0.060 (2) | |
| C7 | 1.1999 (13) | 0.6616 (7) | -0.0082 (6) | 0.059 (3) | |
| C8 | 1.0406 (11) | 0.6103 (7) | -0.0397 (6) | 0.048 (2) | |
| C9 | 0.9363 (10) | 0.6304 (6) | 0.0140 (5) | 0.0397 (18) | |
| C10 | 0.7123 (12) | 0.5073 (7) | -0.1044 (6) | 0.058 (2) | |
| C11 | 0.5382 (12) | 0.4621 (7) | -0.1180 (7) | 0.070 (3) | |
| C12 | 0.3589 (8) | 0.7528 (5) | 0.3642 (4) | 0.0277 (14) | |
| C13 | 0.2132 (9) | 0.6724 (5) | 0.3284 (5) | 0.0343 (16) | |
| C14 | 0.2259 (9) | 0.5854 (5) | 0.3353 (5) | 0.0364 (17) | |

| | | | | | |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|------|
| C15 | 0.0860 (10) | 0.5014 (6) | 0.3022 (5) | 0.0409 (18) | |
| C16 | -0.0782 (10) | 0.5062 (6) | 0.2729 (5) | 0.0427 (19) | |
| C17 | -0.2048 (11) | 0.4280 (7) | 0.2450 (6) | 0.052 (2) | |
| C18 | -0.1657 (12) | 0.3365 (7) | 0.2421 (6) | 0.057 (2) | |
| C19 | -0.0027 (11) | 0.3266 (6) | 0.2678 (6) | 0.052 (2) | |
| C20 | 0.1233 (11) | 0.4101 (6) | 0.3011 (6) | 0.0445 (19) | |
| C21 | 0.3334 (14) | 0.3170 (7) | 0.3262 (9) | 0.075 (3) | |
| C22 | 0.5117 (16) | 0.3380 (12) | 0.3804 (12) | 0.121 (6) | |
| C23 | 0.5604 (8) | 0.9650 (5) | 0.6390 (5) | 0.0303 (15) | |
| C24 | 0.7107 (9) | 0.9385 (5) | 0.6817 (5) | 0.0389 (17) | |
| C25 | 0.7593 (10) | 0.9499 (5) | 0.7690 (5) | 0.0390 (17) | |
| C26 | 0.9213 (10) | 0.9349 (6) | 0.8156 (5) | 0.0423 (18) | |
| C27 | 1.0621 (11) | 0.9541 (6) | 0.7911 (6) | 0.054 (2) | |
| C28 | 1.2138 (14) | 0.9443 (8) | 0.8379 (8) | 0.073 (3) | |
| C29 | 1.2291 (13) | 0.9158 (8) | 0.9091 (8) | 0.069 (3) | |
| C31 | 0.9336 (12) | 0.9010 (6) | 0.8860 (6) | 0.050 (2) | |
| C32 | 0.7941 (12) | 0.8287 (7) | 0.9657 (6) | 0.058 (2) | |
| C33 | 0.6234 (17) | 0.7943 (10) | 0.9634 (10) | 0.100 (4) | |
| C36 | 0.857 (4) | 0.7546 (18) | 0.4858 (19) | 0.052 (8) | 0.35 |
| C35 | 1.1275 (13) | 0.7937 (9) | 0.5641 (8) | 0.073 (3) | |
| C37 | 1.005 (3) | 0.6277 (19) | 0.5072 (18) | 0.056 (7) | 0.35 |
| C34 | 0.825 (3) | 0.6560 (11) | 0.4675 (13) | 0.079 (5) | 0.65 |

Table S11- Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $[\text{Gd}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_{0.65}(\text{DMF})_{0.35}(\text{H}_2\text{O})]_2 (3)$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Gd1 | 0.0198 (2) | 0.0260 (2) | 0.0246 (2) | 0.00555 (13) | 0.00684 (13) | 0.00693 (15) |
| S1 | 0.063 (2) | 0.054 (2) | 0.0433 (19) | 0.0327 (17) | 0.0241 (17) | 0.0243 (16) |
| O1 | 0.035 (3) | 0.038 (3) | 0.039 (3) | 0.001 (2) | 0.015 (2) | -0.002 (2) |
| O1W | 0.035 (3) | 0.033 (3) | 0.040 (3) | 0.010 (2) | 0.016 (2) | 0.004 (2) |
| O2 | 0.035 (3) | 0.033 (3) | 0.027 (3) | 0.007 (2) | 0.011 (2) | 0.005 (2) |
| O3 | 0.055 (4) | 0.048 (3) | 0.031 (3) | 0.017 (3) | 0.007 (3) | 0.003 (2) |
| O4 | 0.039 (3) | 0.036 (3) | 0.054 (3) | 0.006 (2) | 0.009 (3) | 0.021 (3) |
| O5 | 0.033 (3) | 0.021 (2) | 0.034 (3) | 0.0039 (18) | 0.007 (2) | 0.006 (2) |
| O6 | 0.057 (4) | 0.038 (3) | 0.094 (5) | 0.011 (3) | 0.008 (4) | 0.030 (3) |
| O7 | 0.046 (3) | 0.043 (3) | 0.043 (3) | 0.024 (2) | 0.025 (3) | 0.019 (3) |
| O8 | 0.037 (3) | 0.030 (3) | 0.031 (3) | 0.005 (2) | 0.013 (2) | 0.016 (2) |
| O9 | 0.057 (4) | 0.059 (4) | 0.048 (3) | 0.018 (3) | 0.004 (3) | 0.031 (3) |
| O10 | 0.038 (3) | 0.042 (3) | 0.047 (3) | 0.020 (2) | 0.011 (2) | 0.018 (3) |
| N1 | 0.071 (15) | 0.078 (16) | 0.054 (13) | 0.059 (14) | 0.044 (12) | 0.048 (12) |
| C1 | 0.028 (4) | 0.041 (4) | 0.026 (4) | 0.018 (3) | 0.008 (3) | 0.012 (3) |
| C2 | 0.038 (4) | 0.032 (4) | 0.030 (4) | 0.009 (3) | 0.015 (3) | 0.004 (3) |
| C3 | 0.037 (4) | 0.037 (4) | 0.025 (4) | 0.015 (3) | 0.011 (3) | 0.012 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C4 | 0.044 (4) | 0.035 (4) | 0.025 (4) | 0.017 (3) | 0.014 (3) | 0.013 (3) |
| C5 | 0.049 (5) | 0.062 (5) | 0.033 (4) | 0.026 (4) | 0.022 (4) | 0.024 (4) |
| C6 | 0.066 (6) | 0.070 (7) | 0.064 (6) | 0.024 (5) | 0.041 (5) | 0.034 (5) |
| C7 | 0.082 (7) | 0.070 (7) | 0.044 (5) | 0.039 (5) | 0.041 (5) | 0.023 (5) |
| C8 | 0.065 (6) | 0.053 (5) | 0.031 (4) | 0.028 (4) | 0.021 (4) | 0.011 (4) |
| C9 | 0.053 (5) | 0.041 (4) | 0.032 (4) | 0.027 (4) | 0.012 (4) | 0.017 (3) |
| C10 | 0.071 (6) | 0.050 (6) | 0.034 (5) | 0.015 (4) | 0.001 (4) | 0.001 (4) |
| C11 | 0.070 (7) | 0.056 (6) | 0.054 (6) | 0.021 (5) | -0.001 (5) | -0.004 (5) |
| C12 | 0.040 (4) | 0.015 (3) | 0.025 (3) | 0.010 (3) | 0.014 (3) | 0.000 (3) |
| C13 | 0.034 (4) | 0.027 (4) | 0.039 (4) | 0.004 (3) | 0.007 (3) | 0.012 (3) |
| C14 | 0.034 (4) | 0.033 (4) | 0.037 (4) | 0.004 (3) | 0.008 (3) | 0.011 (3) |
| C15 | 0.056 (5) | 0.033 (4) | 0.031 (4) | -0.002 (3) | 0.013 (4) | 0.012 (3) |
| C16 | 0.048 (5) | 0.036 (4) | 0.037 (4) | -0.003 (3) | 0.010 (4) | 0.010 (3) |
| C17 | 0.043 (5) | 0.053 (6) | 0.056 (5) | -0.004 (4) | 0.009 (4) | 0.024 (4) |
| C18 | 0.060 (6) | 0.043 (5) | 0.055 (5) | -0.011 (4) | 0.011 (4) | 0.013 (4) |
| C19 | 0.067 (6) | 0.029 (4) | 0.055 (5) | -0.001 (4) | 0.014 (4) | 0.013 (4) |
| C20 | 0.058 (5) | 0.033 (4) | 0.044 (5) | 0.007 (4) | 0.015 (4) | 0.018 (4) |
| C21 | 0.086 (8) | 0.045 (6) | 0.106 (9) | 0.025 (5) | 0.031 (7) | 0.039 (6) |
| C22 | 0.076 (9) | 0.125 (13) | 0.197 (18) | 0.050 (9) | 0.041 (10) | 0.094 (13) |
| C23 | 0.026 (3) | 0.030 (4) | 0.039 (4) | 0.003 (3) | 0.003 (3) | 0.022 (3) |
| C24 | 0.045 (4) | 0.032 (4) | 0.046 (5) | 0.019 (3) | 0.010 (4) | 0.023 (4) |
| C25 | 0.050 (5) | 0.034 (4) | 0.040 (4) | 0.011 (3) | 0.012 (4) | 0.022 (4) |
| C26 | 0.049 (5) | 0.033 (4) | 0.038 (4) | 0.015 (3) | 0.002 (4) | 0.011 (3) |
| C27 | 0.060 (6) | 0.041 (5) | 0.058 (6) | 0.020 (4) | 0.010 (4) | 0.017 (4) |
| C28 | 0.069 (7) | 0.061 (7) | 0.082 (8) | 0.025 (5) | 0.016 (6) | 0.022 (6) |
| C29 | 0.055 (6) | 0.069 (7) | 0.076 (7) | 0.035 (5) | -0.001 (5) | 0.027 (6) |
| C30 | 0.073 (7) | 0.059 (6) | 0.057 (6) | 0.039 (5) | 0.004 (5) | 0.022 (5) |
| C31 | 0.073 (6) | 0.030 (4) | 0.039 (5) | 0.018 (4) | 0.001 (4) | 0.012 (4) |
| C32 | 0.078 (7) | 0.057 (6) | 0.047 (5) | 0.018 (5) | 0.011 (5) | 0.034 (5) |
| C33 | 0.109 (10) | 0.108 (10) | 0.112 (11) | 0.021 (8) | 0.027 (8) | 0.081 (9) |
| C36 | 0.08 (2) | 0.030 (14) | 0.059 (18) | 0.008 (13) | 0.050 (17) | 0.014 (12) |
| C35 | 0.054 (6) | 0.108 (9) | 0.087 (8) | 0.039 (6) | 0.022 (6) | 0.065 (7) |
| C37 | 0.074 (14) | 0.054 (13) | 0.055 (13) | 0.046 (11) | 0.035 (11) | 0.018 (10) |
| C34 | 0.123 (16) | 0.033 (8) | 0.089 (13) | 0.026 (9) | 0.053 (12) | 0.015 (8) |

Table S12 - Geometric parameters (Å, °) for : $[Gd(L^1)_3(DMSO)_{0.65}(DMF)_{0.35}(H_2O)]_2 (3)$.

| | | | |
|---------------------|-----------|-------|------------|
| Gd1—O1 | 2.497 (5) | C1—C2 | 1.511 (9) |
| Gd1—O1W | 2.397 (5) | C2—C3 | 1.329 (10) |
| Gd1—O2 | 2.426 (5) | C3—C4 | 1.493 (9) |
| Gd1—O4 | 2.471 (5) | C4—C5 | 1.400 (11) |
| Gd1—O5 | 2.454 (5) | C4—C9 | 1.415 (10) |
| Gd1—O7 ⁱ | 2.501 (5) | C5—C6 | 1.377 (11) |
| Gd1—O8 | 2.468 (5) | C6—C7 | 1.399 (13) |

| | | | |
|--------------------------|-------------|-------------------------|------------|
| Gd1—O8 ⁱ | 2.563 (5) | C7—C8 | 1.374 (13) |
| Gd1—O10 | 2.410 (5) | C8—C9 | 1.380 (11) |
| Gd1—C23 ⁱ | 2.885 (7) | C10—C11 | 1.502 (14) |
| S1—O10 | 1.486 (6) | C12—C13 | 1.480 (9) |
| S1—C35 | 1.925 (11) | C13—C14 | 1.345 (10) |
| S1—C34 | 1.785 (16) | C14—C15 | 1.484 (10) |
| O1—C1 | 1.255 (9) | C15—C16 | 1.388 (12) |
| O2—C1 | 1.284 (8) | C15—C20 | 1.414 (11) |
| O3—C9 | 1.378 (10) | C16—C17 | 1.369 (11) |
| O3—C10 | 1.455 (9) | C17—C18 | 1.415 (13) |
| O4—C12 | 1.260 (9) | C18—C19 | 1.394 (13) |
| O5—C12 | 1.285 (8) | C19—C20 | 1.407 (11) |
| O6—C20 | 1.350 (11) | C21—C22 | 1.511 (17) |
| O6—C21 | 1.426 (11) | C23—C24 | 1.469 (10) |
| O7—Gd1 ⁱ | 2.501 (5) | C24—C25 | 1.342 (11) |
| O7—C23 | 1.269 (9) | C25—C26 | 1.492 (11) |
| O8—Gd1 ⁱ | 2.563 (5) | C26—C27 | 1.391 (12) |
| O8—C23 | 1.279 (8) | C26—C31 | 1.404 (11) |
| O9—C31 | 1.374 (11) | C27—C28 | 1.391 (14) |
| O9—C32 | 1.434 (9) | C28—C29 | 1.362 (15) |
| O10—C36 | 1.27 (3) | C29—C30 | 1.422 (16) |
| N1—C36 | 1.31 (4) | C30—C31 | 1.403 (12) |
| N1—C35 | 1.30 (3) | C32—C33 | 1.485 (15) |
| N1—C37 | 1.46 (3) | | |
| O1—Gd1—O7 ⁱ | 78.95 (19) | C23—O8—Gd1 ⁱ | 91.0 (4) |
| O1—Gd1—O8 ⁱ | 129.11 (17) | C31—O9—C32 | 117.7 (7) |
| O1—Gd1—C23 ⁱ | 102.8 (2) | S1—O10—Gd1 | 133.5 (3) |
| O1W—Gd1—O1 | 128.00 (16) | C36—O10—Gd1 | 132.7 (15) |
| O1W—Gd1—O2 | 75.14 (17) | C36—N1—C37 | 124 (3) |
| O1W—Gd1—O4 | 138.73 (19) | C35—N1—C36 | 121 (2) |
| O1W—Gd1—O5 | 143.85 (16) | C35—N1—C37 | 115 (2) |
| O1W—Gd1—O7 ⁱ | 97.2 (2) | O1—C1—O2 | 121.0 (6) |
| O1W—Gd1—O8 | 74.96 (17) | O1—C1—C2 | 122.9 (6) |
| O1W—Gd1—O8 ⁱ | 74.70 (17) | O2—C1—C2 | 116.1 (6) |
| O1W—Gd1—O10 | 75.15 (19) | C3—C2—C1 | 124.9 (7) |
| O1W—Gd1—C23 ⁱ | 90.6 (2) | C2—C3—C4 | 123.4 (7) |
| O2—Gd1—O1 | 53.33 (16) | C5—C4—C3 | 120.6 (7) |
| O2—Gd1—O4 | 120.37 (17) | C5—C4—C9 | 118.3 (7) |
| O2—Gd1—O5 | 134.33 (17) | C9—C4—C3 | 121.1 (7) |
| O2—Gd1—O7 ⁱ | 76.61 (17) | C6—C5—C4 | 121.7 (8) |
| O2—Gd1—O8 | 148.99 (16) | C5—C6—C7 | 118.7 (9) |
| O2—Gd1—O8 ⁱ | 113.91 (16) | C8—C7—C6 | 120.8 (8) |
| O2—Gd1—C23 ⁱ | 99.14 (18) | C7—C8—C9 | 120.7 (8) |
| O4—Gd1—O1 | 74.36 (18) | O3—C9—C4 | 116.3 (6) |
| O4—Gd1—O7 ⁱ | 122.82 (18) | O3—C9—C8 | 123.9 (7) |
| O4—Gd1—O8 ⁱ | 121.18 (17) | C8—C9—C4 | 119.7 (8) |
| O4—Gd1—C23 ⁱ | 120.43 (19) | O3—C10—C11 | 108.3 (8) |
| O5—Gd1—O1 | 86.06 (16) | O4—C12—O5 | 119.8 (6) |
| O5—Gd1—O4 | 53.11 (16) | O4—C12—C13 | 122.3 (6) |
| O5—Gd1—O7 ⁱ | 75.69 (17) | O5—C12—C13 | 117.9 (6) |
| O5—Gd1—O8 | 76.41 (16) | C14—C13—C12 | 120.9 (7) |
| O5—Gd1—O8 ⁱ | 73.51 (16) | C13—C14—C15 | 124.4 (7) |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|-------------|------------|
| O5—Gd1—C23 ⁱ | 67.32 (18) | C16—C15—C14 | 124.8 (7) |
| O7 ⁱ —Gd1—O8 ⁱ | 51.23 (15) | C16—C15—C20 | 117.8 (7) |
| O7 ⁱ —Gd1—C23 ⁱ | 26.03 (18) | C20—C15—C14 | 117.4 (8) |
| O8—Gd1—O1 | 153.10 (17) | C17—C16—C15 | 123.4 (8) |
| O8—Gd1—O4 | 78.79 (17) | C16—C17—C18 | 118.2 (9) |
| O8—Gd1—O7 ⁱ | 115.25 (16) | C19—C18—C17 | 120.8 (8) |
| O8—Gd1—O8 ⁱ | 65.17 (17) | C18—C19—C20 | 119.1 (8) |
| O8—Gd1—C23 ⁱ | 89.22 (19) | O6—C20—C15 | 116.9 (7) |
| O8 ⁱ —Gd1—C23 ⁱ | 26.32 (18) | O6—C20—C19 | 122.6 (8) |
| O10—Gd1—O1 | 85.13 (19) | C19—C20—C15 | 120.5 (8) |
| O10—Gd1—O2 | 75.87 (18) | O6—C21—C22 | 109.1 (9) |
| O10—Gd1—O4 | 72.97 (19) | O7—C23—O8 | 118.5 (6) |
| O10—Gd1—O5 | 125.73 (18) | O7—C23—C24 | 121.9 (7) |
| O10—Gd1—O7 ⁱ | 152.47 (17) | O8—C23—C24 | 119.4 (7) |
| O10—Gd1—O8 | 88.71 (18) | C25—C24—C23 | 124.7 (7) |
| O10—Gd1—O8 ⁱ | 144.24 (17) | C24—C25—C26 | 124.8 (8) |
| O10—Gd1—C23 ⁱ | 165.69 (19) | C27—C26—C25 | 121.6 (7) |
| O10—S1—C35 | 104.8 (5) | C27—C26—C31 | 118.7 (8) |
| O10—S1—C34 | 105.4 (6) | C31—C26—C25 | 119.7 (8) |
| C34—S1—C35 | 100.3 (8) | C26—C27—C28 | 120.9 (9) |
| C1—O1—Gd1 | 91.5 (4) | C29—C28—C27 | 121.1 (11) |
| C1—O2—Gd1 | 94.0 (4) | C28—C29—C30 | 119.6 (9) |
| C9—O3—C10 | 117.3 (6) | C31—C30—C29 | 119.3 (10) |
| C12—O4—Gd1 | 93.4 (4) | O9—C31—C26 | 116.5 (8) |
| C12—O5—Gd1 | 93.6 (4) | O9—C31—C30 | 123.2 (8) |
| C20—O6—C21 | 120.6 (7) | C30—C31—C26 | 120.4 (9) |
| C23—O7—Gd1 ⁱ | 94.1 (4) | O9—C32—C33 | 109.2 (8) |
| Gd1—O8—Gd1 ⁱ | 114.83 (17) | O10—C36—N1 | 125 (3) |
| C23—O8—Gd1 | 144.2 (4) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Table S13- Crystal Data and Details of the Structure Determination for : $[Tb(L^1)_3(DMF)(H_2O)]_2(4)$.

| Crystal data | |
|-------------------------------------|---|
| Formula | C ₃₆ H ₄₂ NO ₁₁ Tb |
| Formula weight | 823.62 |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 |
| a ,b, c [Angstrom] | 9.0353 (3), 15.2780 (6), 15.3738 (6) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 60.453 (2), 74.399 (2), 89.018 (2) |
| V [Ang**3] | 1761.24 (12) |
| Z | 2 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.553 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 10.39 |
| F(000) | 836 |
| Data Collection | |
| Temperature (K) | 200 |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka $\lambda = 1.54178$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.4, 64.7 |
| Dataset | -10/10; -17/17; -18/17 |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 33016, 5799, 0.064 |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 5399 |
| Refinement | |
| Nref, Npar | 5799, 504 |
| R, wR2, S | 0.033, 0.101, 1.10 |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -0.75, 0.85 |

Table S14 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[Tb(L^1)_3(DMF)(H_2O)_2]_2(4)$.

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U_{iso}^*/U_{eq} | Occ. (<1) |
|------|--------------|--------------|-------------|--------------------|------------|
| Tb1 | 0.21271 (2) | 0.96847 (2) | 0.43698 (2) | 0.01741 (10) | |
| O1 | 0.3647 (3) | 0.9868 (3) | 0.2738 (2) | 0.0349 (7) | |
| O1W | 0.2726 (3) | 1.0542 (2) | 0.5234 (2) | 0.0241 (6) | |
| O2 | 0.4996 (3) | 0.9979 (2) | 0.3675 (2) | 0.0268 (6) | |
| O3 | 0.8112 (3) | 1.1189 (2) | -0.0226 (2) | 0.0300 (6) | |
| O4 | 0.1619 (3) | 0.8041 (2) | 0.4518 (3) | 0.0313 (7) | |
| O5 | 0.0142 (3) | 0.9187 (2) | 0.3828 (2) | 0.0231 (6) | |
| O6 | -0.0891 (3) | 0.5923 (2) | 0.3686 (3) | 0.0343 (7) | |
| O7 | -0.2456 (3) | 0.8500 (2) | 0.7009 (2) | 0.0322 (7) | |
| O8 | -0.0205 (3) | 0.90876 (18) | 0.5816 (2) | 0.0218 (6) | |
| O9 | -0.3398 (7) | 0.4739 (4) | 0.9052 (5) | 0.097 (2) | |
| O10 | 0.3010 (3) | 0.8484 (2) | 0.5785 (2) | 0.0303 (6) | |
| N1 | 0.4464 (4) | 0.7294 (3) | 0.6567 (3) | 0.0310 (8) | |
| C1 | 0.4933 (4) | 1.0064 (3) | 0.2821 (3) | 0.0215 (8) | |
| C2 | 0.6335 (5) | 1.0386 (3) | 0.1903 (3) | 0.0272 (9) | |
| C3 | 0.7741 (5) | 1.0630 (3) | 0.1901 (3) | 0.0262 (8) | |
| C4 | 0.9240 (4) | 1.0928 (3) | 0.1086 (3) | 0.0239 (8) | |
| C5 | 1.0570 (5) | 1.0952 (3) | 0.1373 (4) | 0.0319 (10) | |
| C6 | 1.2051 (5) | 1.1185 (3) | 0.0677 (4) | 0.0405 (12) | |
| C7 | 1.2206 (5) | 1.1413 (4) | -0.0332 (4) | 0.0389 (11) | |
| C8 | 1.0902 (5) | 1.1411 (3) | -0.0651 (4) | 0.0342 (10) | |
| C9 | 0.9433 (5) | 1.1176 (3) | 0.0051 (3) | 0.0263 (9) | |
| C10 | 0.8253 (6) | 1.1401 (4) | -0.1263 (4) | 0.0343 (10) | |
| C11 | 0.6661 (6) | 1.1274 (4) | -0.1322 (4) | 0.0446 (12) | |
| C12 | 0.0538 (4) | 0.8305 (3) | 0.4109 (3) | 0.0213 (8) | |
| C13 | -0.0304 (5) | 0.7560 (3) | 0.3992 (3) | 0.0258 (8) | |
| C14 | -0.1585 (5) | 0.7749 (3) | 0.3690 (3) | 0.0260 (8) | |
| C15 | -0.2653 (5) | 0.7091 (3) | 0.3614 (3) | 0.0257 (8) | |
| C16 | -0.4111 (5) | 0.7392 (4) | 0.3535 (4) | 0.0333 (10) | |
| C17 | -0.5233 (6) | 0.6789 (4) | 0.3522 (4) | 0.0416 (11) | |
| C18 | -0.4897 (6) | 0.5894 (4) | 0.3563 (5) | 0.0424 (12) | |
| C19 | -0.3444 (6) | 0.5589 (4) | 0.3603 (5) | 0.0409 (11) | |
| C20 | -0.2332 (5) | 0.6179 (3) | 0.3640 (3) | 0.0277 (9) | |
| C21 | -0.0459 (6) | 0.5051 (4) | 0.3605 (5) | 0.0432 (12) | |
| C22 | 0.1219 (6) | 0.5025 (4) | 0.3563 (5) | 0.0472 (13) | |
| C23 | -0.1132 (4) | 0.8352 (3) | 0.6641 (3) | 0.0213 (8) | |
| C24 | -0.0577 (5) | 0.7359 (3) | 0.7133 (4) | 0.0293 (9) | |
| C25 | -0.1456 (5) | 0.6531 (3) | 0.7972 (4) | 0.0321 (9) | |
| C26 | -0.0901 (6) | 0.5559 (3) | 0.8497 (4) | 0.0362 (10) | |
| C27 | 0.0633 (7) | 0.5514 (4) | 0.8490 (5) | 0.0506 (13) | |
| C28 | 0.1169 (10) | 0.4597 (5) | 0.8985 (6) | 0.0732 (19) | |
| C29 | 0.0150 (12) | 0.3709 (4) | 0.9519 (6) | 0.080 (2) | |
| C30 | -0.1391 (12) | 0.3724 (4) | 0.9558 (6) | 0.079 (2) | |
| C31 | -0.1932 (9) | 0.4645 (4) | 0.9055 (5) | 0.0601 (16) | |
| C32A | -0.402 (2) | 0.3603 (15) | 0.9521 (16) | 0.065 (3) | 0.367 (10) |
| C32B | -0.4766 (14) | 0.3982 (9) | 0.9722 (9) | 0.065 (3) | 0.633 (10) |
| C33A | -0.556 (3) | 0.375 (2) | 0.947 (2) | 0.090 (4) | 0.367 (10) |
| C33B | -0.4794 (17) | 0.3510 (13) | 0.9108 (13) | 0.090 (4) | 0.633 (10) |
| C34 | 0.3919 (5) | 0.7867 (3) | 0.5791 (4) | 0.0300 (9) | |
| C35 | 0.4102 (6) | 0.7377 (4) | 0.7505 (4) | 0.0400 (11) | |
| C36 | 0.5654 (7) | 0.6665 (5) | 0.6459 (5) | 0.0547 (14) | |

Table S15 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(4)$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Tb1 | 0.01690 (14) | 0.01883 (14) | 0.01498 (15) | 0.00346 (8) | -0.00468 (9) | -0.00755 (10) |
| O1 | 0.0257 (15) | 0.0556 (19) | 0.0297 (18) | -0.0027 (13) | -0.0027 (12) | -0.0289 (16) |
| O1W | 0.0244 (13) | 0.0309 (14) | 0.0242 (15) | 0.0091 (11) | -0.0106 (11) | -0.0177 (12) |
| O2 | 0.0195 (13) | 0.0410 (16) | 0.0193 (16) | 0.0055 (11) | -0.0045 (11) | -0.0156 (13) |
| O3 | 0.0279 (14) | 0.0425 (17) | 0.0158 (15) | 0.0034 (12) | -0.0044 (11) | -0.0131 (13) |
| O4 | 0.0350 (16) | 0.0286 (15) | 0.0383 (19) | 0.0100 (12) | -0.0170 (14) | -0.0199 (14) |
| O5 | 0.0243 (13) | 0.0229 (13) | 0.0257 (15) | 0.0043 (10) | -0.0088 (11) | -0.0142 (12) |
| O6 | 0.0337 (16) | 0.0358 (16) | 0.053 (2) | 0.0125 (13) | -0.0210 (14) | -0.0330 (16) |
| O7 | 0.0230 (15) | 0.0295 (15) | 0.0252 (16) | 0.0034 (11) | -0.0014 (12) | -0.0030 (12) |
| O8 | 0.0243 (14) | 0.0159 (12) | 0.0191 (15) | 0.0039 (10) | -0.0051 (11) | -0.0052 (11) |
| O9 | 0.080 (4) | 0.060 (3) | 0.096 (4) | -0.043 (3) | -0.019 (3) | -0.001 (3) |
| O10 | 0.0281 (15) | 0.0282 (14) | 0.0294 (17) | 0.0058 (12) | -0.0111 (12) | -0.0096 (13) |
| N1 | 0.0318 (18) | 0.0242 (17) | 0.030 (2) | 0.0064 (14) | -0.0120 (15) | -0.0076 (15) |
| C1 | 0.024 (2) | 0.0210 (18) | 0.019 (2) | 0.0038 (14) | -0.0047 (15) | -0.0104 (16) |
| C2 | 0.030 (2) | 0.028 (2) | 0.022 (2) | 0.0017 (16) | -0.0038 (17) | -0.0126 (18) |
| C3 | 0.031 (2) | 0.0240 (19) | 0.019 (2) | 0.0076 (16) | -0.0073 (17) | -0.0086 (16) |
| C4 | 0.0244 (19) | 0.0160 (17) | 0.019 (2) | 0.0012 (14) | -0.0029 (15) | -0.0021 (15) |
| C5 | 0.032 (2) | 0.024 (2) | 0.032 (3) | 0.0034 (16) | -0.0143 (19) | -0.0061 (18) |
| C6 | 0.025 (2) | 0.031 (2) | 0.048 (3) | 0.0002 (17) | -0.011 (2) | -0.007 (2) |
| C7 | 0.024 (2) | 0.037 (2) | 0.038 (3) | -0.0005 (17) | 0.0024 (18) | -0.012 (2) |
| C8 | 0.028 (2) | 0.034 (2) | 0.028 (2) | 0.0009 (17) | 0.0033 (18) | -0.0127 (19) |
| C9 | 0.0223 (19) | 0.0187 (18) | 0.028 (2) | 0.0000 (14) | -0.0023 (16) | -0.0070 (16) |
| C10 | 0.044 (3) | 0.036 (2) | 0.021 (2) | 0.007 (2) | -0.0080 (19) | -0.014 (2) |
| C11 | 0.050 (3) | 0.059 (3) | 0.035 (3) | 0.015 (2) | -0.023 (2) | -0.026 (3) |
| C12 | 0.0200 (18) | 0.0252 (19) | 0.019 (2) | 0.0052 (14) | -0.0043 (15) | -0.0121 (16) |
| C13 | 0.036 (2) | 0.020 (2) | 0.021 (2) | 0.0058 (16) | -0.0084 (17) | -0.0099 (17) |
| C14 | 0.031 (2) | 0.0235 (19) | 0.026 (2) | 0.0049 (16) | -0.0068 (17) | -0.0154 (17) |
| C15 | 0.029 (2) | 0.026 (2) | 0.020 (2) | 0.0024 (16) | -0.0079 (16) | -0.0100 (17) |
| C16 | 0.035 (2) | 0.037 (2) | 0.027 (2) | 0.0087 (18) | -0.0121 (18) | -0.015 (2) |
| C17 | 0.035 (2) | 0.049 (3) | 0.043 (3) | 0.014 (2) | -0.021 (2) | -0.021 (2) |
| C18 | 0.038 (3) | 0.045 (3) | 0.053 (3) | -0.001 (2) | -0.023 (2) | -0.027 (3) |
| C19 | 0.036 (3) | 0.042 (3) | 0.056 (3) | 0.005 (2) | -0.016 (2) | -0.032 (2) |
| C20 | 0.027 (2) | 0.034 (2) | 0.029 (2) | 0.0067 (17) | -0.0126 (17) | -0.0191 (19) |
| C21 | 0.047 (3) | 0.042 (3) | 0.064 (4) | 0.018 (2) | -0.024 (2) | -0.040 (3) |
| C22 | 0.044 (3) | 0.056 (3) | 0.062 (4) | 0.023 (2) | -0.024 (3) | -0.041 (3) |
| C23 | 0.0227 (19) | 0.0261 (19) | 0.012 (2) | 0.0034 (15) | -0.0040 (15) | -0.0079 (16) |
| C24 | 0.034 (2) | 0.0193 (19) | 0.025 (2) | 0.0014 (16) | -0.0080 (18) | -0.0049 (17) |
| C25 | 0.035 (2) | 0.026 (2) | 0.029 (2) | -0.0017 (17) | -0.0049 (18) | -0.0110 (19) |
| C26 | 0.054 (3) | 0.0186 (19) | 0.029 (2) | -0.0031 (17) | -0.0085 (19) | -0.0083 (18) |
| C27 | 0.068 (3) | 0.028 (2) | 0.050 (3) | 0.009 (2) | -0.025 (3) | -0.012 (2) |
| C28 | 0.112 (5) | 0.044 (3) | 0.066 (4) | 0.032 (3) | -0.046 (4) | -0.020 (3) |
| C29 | 0.154 (6) | 0.025 (3) | 0.054 (4) | 0.020 (3) | -0.036 (4) | -0.011 (3) |
| C30 | 0.135 (6) | 0.023 (3) | 0.063 (4) | -0.004 (3) | -0.032 (4) | -0.008 (3) |
| C31 | 0.096 (4) | 0.023 (2) | 0.039 (3) | -0.015 (2) | -0.008 (3) | -0.005 (2) |
| C32A | 0.065 (7) | 0.061 (6) | 0.051 (6) | -0.019 (5) | 0.000 (5) | -0.022 (4) |
| C32B | 0.065 (7) | 0.061 (6) | 0.051 (6) | -0.019 (5) | 0.000 (5) | -0.022 (4) |
| C33A | 0.078 (9) | 0.112 (10) | 0.104 (11) | 0.006 (7) | -0.029 (8) | -0.071 (8) |
| C33B | 0.078 (9) | 0.112 (10) | 0.104 (11) | 0.006 (7) | -0.029 (8) | -0.071 (8) |
| C34 | 0.025 (2) | 0.032 (2) | 0.026 (2) | 0.0021 (17) | -0.0033 (17) | -0.0112 (19) |
| C35 | 0.050 (3) | 0.036 (2) | 0.036 (3) | 0.004 (2) | -0.023 (2) | -0.015 (2) |
| C36 | 0.055 (3) | 0.053 (3) | 0.060 (4) | 0.033 (3) | -0.026 (3) | -0.028 (3) |

Table S16 - Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for : $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(4)$.

| | | | |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Tb1—O1 | 2.393 (3) | C13—C14 | 1.336 (6) |
| Tb1—O1W | 2.428 (3) | C14—H14 | 0.9500 |

| | | | |
|-------------------------|-------------|-------------|------------|
| Tb1—O2 | 2.478 (3) | C14—C15 | 1.473 (6) |
| Tb1—O4 | 2.448 (3) | C15—C16 | 1.404 (6) |
| Tb1—O5 | 2.442 (3) | C15—C20 | 1.401 (6) |
| Tb1—O7 ⁱ | 2.483 (3) | C16—H16 | 1.09 (5) |
| Tb1—O8 | 2.400 (3) | C16—C17 | 1.393 (7) |
| Tb1—O8 ⁱ | 2.499 (2) | C17—H17 | 0.9500 |
| Tb1—O10 | 2.384 (3) | C17—C18 | 1.369 (8) |
| Tb1—C23 ⁱ | 2.878 (4) | C18—H18 | 0.86 (6) |
| O1—C1 | 1.259 (5) | C18—C19 | 1.392 (7) |
| O1W—H1WA | 0.8840 | C19—H19 | 0.90 (5) |
| O1W—H1WB | 0.8834 | C19—C20 | 1.394 (6) |
| O2—C1 | 1.270 (5) | C21—H21A | 0.9900 |
| O3—C9 | 1.368 (5) | C21—H21B | 0.9900 |
| O3—C10 | 1.430 (6) | C21—C22 | 1.501 (7) |
| O4—C12 | 1.257 (5) | C22—H22A | 0.9800 |
| O5—C12 | 1.274 (5) | C22—H22B | 0.9800 |
| O6—C20 | 1.363 (5) | C22—H22C | 0.9800 |
| O6—C21 | 1.435 (5) | C23—C24 | 1.473 (6) |
| O7—Tb1 ⁱ | 2.483 (3) | C24—H24 | 0.98 (6) |
| O7—C23 | 1.248 (5) | C24—C25 | 1.330 (6) |
| O8—Tb1 ⁱ | 2.499 (2) | C25—H25 | 0.97 (6) |
| O8—C23 | 1.276 (5) | C25—C26 | 1.456 (7) |
| O9—C31 | 1.331 (10) | C26—C27 | 1.383 (8) |
| O9—C32A | 1.559 (19) | C26—C31 | 1.410 (7) |
| O9—C32B | 1.455 (11) | C27—H27 | 0.9500 |
| O10—C34 | 1.237 (5) | C27—C28 | 1.377 (8) |
| N1—C34 | 1.304 (6) | C28—H28 | 0.9500 |
| N1—C35 | 1.458 (6) | C28—C29 | 1.378 (11) |
| N1—C36 | 1.461 (6) | C29—H29 | 0.9500 |
| C1—C2 | 1.488 (6) | C29—C30 | 1.378 (13) |
| C2—H2 | 0.94 (5) | C30—H30 | 0.9500 |
| C2—C3 | 1.329 (6) | C30—C31 | 1.387 (10) |
| C3—H3 | 0.96 (5) | C32A—H32A | 0.9900 |
| C3—C4 | 1.469 (6) | C32A—H32B | 0.9900 |
| C4—C5 | 1.393 (6) | C32A—C33A | 1.42 (4) |
| C4—C9 | 1.400 (6) | C32B—H32C | 0.9900 |
| C5—H5 | 0.95 (6) | C32B—H32D | 0.9900 |
| C5—C6 | 1.390 (7) | C32B—C33B | 1.448 (19) |
| C6—H6 | 0.9500 | C33A—H33A | 0.9800 |
| C6—C7 | 1.378 (8) | C33A—H33B | 0.9800 |
| C7—H7 | 0.9500 | C33A—H33C | 0.9800 |
| C7—C8 | 1.392 (7) | C33B—H33D | 0.9800 |
| C8—H8 | 0.9500 | C33B—H33E | 0.9800 |
| C8—C9 | 1.386 (6) | C33B—H33F | 0.9800 |
| C10—H10A | 0.94 (6) | C34—H34 | 1.06 (6) |
| C10—H10B | 1.01 (8) | C35—H35A | 0.9800 |
| C10—C11 | 1.487 (7) | C35—H35B | 0.9800 |
| C11—H11A | 0.9800 | C35—H35C | 0.9800 |
| C11—H11B | 0.9800 | C36—H36A | 0.9800 |
| C11—H11C | 0.9800 | C36—H36B | 0.9800 |
| C12—C13 | 1.487 (6) | C36—H36C | 0.9800 |
| C13—H13 | 0.88 (5) | | |
| O1—Tb1—O1W | 127.02 (10) | O4—C12—C13 | 118.8 (3) |
| O1—Tb1—O2 | 53.31 (10) | O5—C12—C13 | 120.7 (3) |
| O1—Tb1—O4 | 74.50 (11) | C12—C13—H13 | 116 (3) |
| O1—Tb1—O5 | 79.01 (10) | C14—C13—C12 | 121.5 (4) |
| O1—Tb1—O7 ⁱ | 71.70 (11) | C14—C13—H13 | 122 (3) |
| O1—Tb1—O8 ⁱ | 113.68 (10) | C13—C14—H14 | 114.9 |
| O1—Tb1—O8 | 152.20 (10) | C13—C14—C15 | 130.1 (4) |
| O1—Tb1—C23 ⁱ | 92.69 (11) | C15—C14—H14 | 114.9 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|-----------|
| O1W—Tb1—O2 | 80.34 (9) | C16—C15—C14 | 117.2 (4) |
| O1W—Tb1—O4 | 145.47 (10) | C20—C15—C14 | 124.7 (4) |
| O1W—Tb1—O5 | 146.01 (9) | C20—C15—C16 | 118.1 (4) |
| O1W—Tb1—O7 ⁱ | 78.02 (10) | C15—C16—H16 | 115 (3) |
| O1W—Tb1—O8 ⁱ | 75.71 (9) | C17—C16—C15 | 121.3 (4) |
| O1W—Tb1—C23 ⁱ | 75.07 (10) | C17—C16—H16 | 124 (3) |
| O2—Tb1—O7 ⁱ | 81.48 (9) | C16—C17—H17 | 120.3 |
| O2—Tb1—O8 ⁱ | 130.69 (9) | C18—C17—C16 | 119.4 (4) |
| O2—Tb1—C23 ⁱ | 105.84 (10) | C18—C17—H17 | 120.3 |
| O4—Tb1—O2 | 99.60 (10) | C17—C18—H18 | 125 (4) |
| O4—Tb1—O7 ⁱ | 136.41 (11) | C17—C18—C19 | 120.9 (5) |
| O4—Tb1—O8 ⁱ | 124.08 (9) | C19—C18—H18 | 114 (4) |
| O4—Tb1—C23 ⁱ | 135.96 (11) | C18—C19—H19 | 115 (3) |
| O5—Tb1—O2 | 131.37 (9) | C18—C19—C20 | 119.8 (5) |
| O5—Tb1—O4 | 53.40 (9) | C20—C19—H19 | 125 (3) |
| O5—Tb1—O7 ⁱ | 93.32 (10) | O6—C20—C15 | 116.7 (4) |
| O5—Tb1—O8 ⁱ | 73.27 (9) | O6—C20—C19 | 122.9 (4) |
| O5—Tb1—C23 ⁱ | 83.07 (10) | C19—C20—C15 | 120.4 (4) |
| O7 ⁱ —Tb1—O8 ⁱ | 51.84 (9) | O6—C21—H21A | 110.5 |
| O7 ⁱ —Tb1—C23 ⁱ | 25.58 (10) | O6—C21—H21B | 110.5 |
| O8—Tb1—O1W | 80.41 (9) | O6—C21—C22 | 106.4 (4) |
| O8—Tb1—O2 | 150.48 (9) | O3—C10—C11 | 107.6 (4) |
| O8—Tb1—O4 | 84.11 (10) | C22—C21—H21A | 110.5 |
| O8—Tb1—O5 | 73.98 (9) | C22—C21—H21B | 110.5 |
| O8—Tb1—O7 ⁱ | 115.88 (9) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O8—Tb1—O8 ⁱ | 64.50 (10) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O8 ⁱ —Tb1—C23 ⁱ | 26.26 (10) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O8—Tb1—C23 ⁱ | 90.49 (9) | C11—C10—H10A | 104 (4) |
| O10—Tb1—O1 | 111.41 (11) | C11—C10—H10B | 108 (4) |
| O10—Tb1—O1W | 72.65 (10) | N1—C36—H36B | 109.5 |
| O10—Tb1—O2 | 74.49 (10) | O7—C23—O8 | 119.2 (3) |
| O10—Tb1—O4 | 74.11 (10) | O7—C23—C24 | 122.5 (4) |
| O10—Tb1—O5 | 122.10 (9) | O8—C23—C24 | 118.2 (3) |
| O10—Tb1—O7 ⁱ | 144.58 (10) | C23—C24—H24 | 119 (3) |
| O10—Tb1—O8 ⁱ | 134.48 (10) | C25—C24—C23 | 123.5 (4) |
| O10—Tb1—O8 | 78.52 (9) | C25—C24—H24 | 117 (3) |
| O10—Tb1—C23 ⁱ | 147.18 (11) | C24—C25—H25 | 118 (3) |
| C1—O1—Tb1 | 95.3 (2) | C24—C25—C26 | 124.1 (4) |
| Tb1—O1W—H1WA | 111.1 | C26—C25—H25 | 118 (3) |
| Tb1—O1W—H1WB | 111.0 | C27—C26—C25 | 120.9 (4) |
| O4—C12—O5 | 120.5 (3) | C27—C26—C31 | 118.6 (5) |
| C1—O2—Tb1 | 91.1 (2) | C31—C26—C25 | 120.5 (5) |
| C9—O3—C10 | 118.8 (3) | C26—C27—H27 | 119.3 |
| C12—O4—Tb1 | 93.2 (2) | C28—C27—C26 | 121.3 (6) |
| C12—O5—Tb1 | 93.0 (2) | C28—C27—H27 | 119.3 |
| C20—O6—C21 | 118.4 (3) | C27—C28—H28 | 120.3 |
| C23—O7—Tb1 ⁱ | 95.2 (2) | C29—C28—C27 | 119.4 (8) |
| Tb1—O8—Tb1 ⁱ | 115.50 (10) | C29—C28—H28 | 120.3 |
| C23—O8—Tb1 ⁱ | 93.7 (2) | C28—C29—H29 | 119.5 |
| C23—O8—Tb1 | 149.6 (2) | C28—C29—C30 | 121.1 (6) |
| C31—O9—C32A | 99.1 (10) | C30—C29—H29 | 119.5 |
| C31—O9—C32B | 128.3 (7) | C29—C30—H30 | 120.2 |
| C34—O10—Tb1 | 128.3 (3) | C29—C30—C31 | 119.7 (6) |
| C34—N1—C35 | 121.4 (4) | C31—C30—H30 | 120.2 |
| C34—N1—C36 | 120.9 (4) | O9—C31—C26 | 115.9 (6) |
| C35—N1—C36 | 117.0 (4) | O9—C31—C30 | 124.2 (6) |
| O1—C1—O2 | 119.6 (3) | C30—C31—C26 | 119.9 (7) |
| O1—C1—C2 | 117.9 (4) | O9—C32A—H32A | 112.4 |
| O2—C1—C2 | 122.4 (4) | O9—C32A—H32B | 112.4 |
| C1—C2—H2 | 112 (3) | O4—C12—O5 | 120.5 (3) |

| | | | |
|-------------|-----------|----------------|------------|
| C3—C2—C1 | 122.8 (4) | C33A—C32A—O9 | 97.0 (18) |
| C3—C2—H2 | 125 (3) | C33A—C32A—H32A | 112.4 |
| C2—C3—H3 | 120 (3) | C33A—C32A—H32B | 112.4 |
| C2—C3—C4 | 129.9 (4) | O9—C32B—H32C | 111.7 |
| C4—C3—H3 | 109 (3) | O9—C32B—H32D | 111.7 |
| C5—C4—C3 | 117.1 (4) | N1—C36—H36C | 109.5 |
| C5—C4—C9 | 117.8 (4) | C33B—C32B—O9 | 100.6 (10) |
| C9—C4—C3 | 125.1 (4) | C33B—C32B—H32C | 111.7 |
| C4—C5—H5 | 113 (3) | C33B—C32B—H32D | 111.7 |
| C6—C5—C4 | 122.1 (5) | C32A—C33A—H33A | 109.5 |
| C6—C5—H5 | 125 (3) | C32A—C33A—H33B | 109.5 |
| C5—C6—H6 | 120.6 | C32A—C33A—H33C | 109.5 |
| C7—C6—C5 | 118.8 (4) | C10—C11—H11A | 109.5 |
| C7—C6—H6 | 120.6 | C10—C11—H11B | 109.5 |
| C6—C7—H7 | 119.7 | C10—C11—H11C | 109.5 |
| C6—C7—C8 | 120.6 (4) | C32B—C33B—H33D | 109.5 |
| C8—C7—H7 | 119.7 | C32B—C33B—H33E | 109.5 |
| C7—C8—H8 | 120.1 | C32B—C33B—H33F | 109.5 |
| C9—C8—C7 | 119.9 (5) | O10—C34—N1 | 125.0 (4) |
| C9—C8—H8 | 120.1 | O10—C34—H34 | 123 (3) |
| O3—C9—C4 | 116.9 (3) | N1—C34—H34 | 112 (3) |
| O3—C9—C8 | 122.4 (4) | N1—C35—H35A | 109.5 |
| C8—C9—C4 | 120.7 (4) | N1—C35—H35B | 109.5 |
| O3—C10—H10A | 116 (4) | N1—C35—H35C | 109.5 |
| O3—C10—H10B | 122 (4) | N1—C36—H36A | 109.5 |

Symmetry code: (i) -x, -y+2, -z+1.

Table S17- Crystal Data and Details of the Structure Determination for :
 $[Dy(L^1)_3(DMSO)_{0.32}(DMF)_{0.68}(H_2O)]_2 (5)$.

| Crystal data | |
|-------------------------------------|---|
| Formula | C _{35.68} H _{41.68} DyN _{0.68} O ₁₁ S _{0.32} |
| Formula weight | 828.81 |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 |
| a, b, c [Angstrom] | 8.3946 (2), 14.6797 (4), 16.3326 (5) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 110.372 (1), 103.423 (2), 95.963 (2) |
| V [Ang**3] | 1797.20 (9) |
| Z | 2 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.532 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 11.80 |
| F(000) | 839 |
| Data Collection | |
| Temperature (K) | 200 |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka $\lambda = 1.54178$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.0, 65.7 |
| Dataset | -9/9; -17/17; -19/19 |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 19985, 5984, 0.048 |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 5451 |
| Refinement | |
| Nref, Npar | 6176, 467 |
| R, wR2, S | 0.033, 0.109, 1.05 |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -0.74, 0.56 |

Table S18 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[Dy(L^1)_3(DMSO)_{0.32}(DMF)_{0.68}(H_2O)]_2 (5)$.

| | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} | Occ. (<1) |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------------|-----------|
| Dy1 | 0.63032 (3) | 0.90972 (2) | 0.42230 (2) | 0.01393 (11) | |
| S1 | 0.9304 (7) | 0.7634 (3) | 0.4633 (3) | 0.0303 (9) | 0.32 |
| O1 | 0.6673 (4) | 0.7936 (2) | 0.2809 (2) | 0.0257 (7) | |

| | | | | | |
|-----|-------------|-------------|--------------|-------------|------|
| O1W | 0.8241 (4) | 1.0485 (2) | 0.5365 (2) | 0.0205 (6) | |
| O2 | 0.8587 (4) | 0.9295 (2) | 0.36140 (19) | 0.0191 (6) | |
| O3 | 0.7751 (5) | 0.5819 (3) | -0.0121 (2) | 0.0328 (8) | |
| O4 | 0.4959 (4) | 0.7452 (2) | 0.4046 (2) | 0.0267 (7) | |
| O5 | 0.3361 (4) | 0.8366 (2) | 0.3559 (2) | 0.0185 (6) | |
| O6 | 0.2780 (5) | 0.4066 (3) | 0.3279 (3) | 0.0386 (9) | |
| O7 | 0.4705 (4) | 1.0104 (2) | 0.6839 (2) | 0.0223 (7) | |
| O8 | 0.5238 (4) | 0.9484 (2) | 0.55242 (19) | 0.0177 (6) | |
| O9 | 0.7926 (5) | 0.8761 (3) | 0.9026 (2) | 0.0327 (8) | |
| O10 | 0.8388 (4) | 0.8421 (2) | 0.4947 (2) | 0.0251 (7) | |
| N1 | 0.9877 (8) | 0.7285 (5) | 0.5184 (4) | 0.0311 (14) | 0.68 |
| C1 | 0.8036 (5) | 0.8455 (3) | 0.2936 (3) | 0.0186 (9) | |
| C2 | 0.9138 (6) | 0.8162 (3) | 0.2338 (3) | 0.0223 (9) | |
| C3 | 0.8788 (6) | 0.7338 (3) | 0.1592 (3) | 0.0202 (9) | |
| C4 | 0.9930 (6) | 0.7081 (3) | 0.1026 (3) | 0.0227 (9) | |
| C5 | 1.1593 (6) | 0.7597 (4) | 0.1325 (3) | 0.0291 (11) | |
| C6 | 1.2645 (8) | 0.7393 (4) | 0.0790 (4) | 0.0377 (12) | |
| C7 | 1.2085 (7) | 0.6642 (4) | -0.0071 (4) | 0.0373 (13) | |
| C8 | 1.0470 (7) | 0.6102 (4) | -0.0392 (3) | 0.0331 (12) | |
| C9 | 0.9382 (6) | 0.6298 (4) | 0.0149 (3) | 0.0229 (9) | |
| C10 | 0.7151 (8) | 0.5065 (4) | -0.1029 (3) | 0.0372 (13) | |
| C11 | 0.5366 (7) | 0.4616 (5) | -0.1155 (4) | 0.0443 (14) | |
| C12 | 0.3557 (5) | 0.7539 (3) | 0.3647 (3) | 0.0177 (9) | |
| C13 | 0.2071 (6) | 0.6737 (3) | 0.3287 (3) | 0.0249 (10) | |
| C14 | 0.2180 (6) | 0.5858 (3) | 0.3323 (3) | 0.0223 (9) | |
| C15 | 0.0797 (6) | 0.4997 (3) | 0.2991 (3) | 0.0241 (10) | |
| C16 | -0.0879 (6) | 0.5068 (4) | 0.2709 (3) | 0.0286 (10) | |
| C17 | -0.2151 (7) | 0.4245 (4) | 0.2420 (4) | 0.0346 (12) | |
| C18 | -0.1787 (7) | 0.3349 (4) | 0.2376 (4) | 0.0342 (12) | |
| C19 | -0.0148 (7) | 0.3248 (4) | 0.2633 (4) | 0.0329 (11) | |
| C20 | 0.1149 (7) | 0.4079 (4) | 0.2967 (3) | 0.0282 (10) | |
| C21 | 0.3251 (8) | 0.3158 (5) | 0.3300 (5) | 0.0482 (15) | |
| C22 | 0.5035 (10) | 0.3424 (6) | 0.3863 (7) | 0.074 (2) | |
| C23 | 0.5608 (5) | 0.9649 (3) | 0.6382 (3) | 0.0171 (9) | |
| C24 | 0.7124 (6) | 0.9388 (3) | 0.6808 (3) | 0.0231 (10) | |
| C25 | 0.7610 (6) | 0.9509 (3) | 0.7680 (3) | 0.0222 (9) | |
| C26 | 0.9230 (6) | 0.9359 (3) | 0.8139 (3) | 0.0260 (10) | |
| C27 | 1.0672 (7) | 0.9572 (4) | 0.7887 (4) | 0.0317 (11) | |
| C28 | 1.2217 (7) | 0.9492 (4) | 0.8351 (4) | 0.0439 (14) | |
| C29 | 1.2363 (8) | 0.9210 (5) | 0.9087 (4) | 0.0440 (15) | |
| C30 | 1.0954 (7) | 0.8972 (4) | 0.9327 (4) | 0.0361 (12) | |
| C31 | 0.9385 (6) | 0.9029 (4) | 0.8862 (3) | 0.0276 (10) | |
| C32 | 0.8003 (7) | 0.8273 (4) | 0.9651 (4) | 0.0379 (13) | |
| C33 | 0.6244 (9) | 0.7908 (6) | 0.9619 (6) | 0.064 (2) | |
| C36 | 0.8509 (12) | 0.7534 (6) | 0.4806 (5) | 0.0259 (16) | 0.68 |
| C35 | 1.1307 (8) | 0.7983 (5) | 0.5700 (5) | 0.0494 (16) | |
| C37 | 0.9949 (13) | 0.6262 (6) | 0.5055 (6) | 0.040 (2) | 0.68 |
| C34 | 0.827 (3) | 0.6552 (12) | 0.4675 (14) | 0.044 (4) | 0.32 |

Table S19 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_{0.32}(\text{DMF})_{0.68}(\text{H}_2\text{O})]_2$ (5).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Dy1 | 0.01092 (15) | 0.01598 (15) | 0.01379 (14) | 0.00359 (10) | 0.00323 (9) | 0.00440 (10) |
| S1 | 0.034 (2) | 0.039 (2) | 0.029 (2) | 0.017 (2) | 0.0140 (19) | 0.0193 (18) |
| O1 | 0.0234 (17) | 0.0224 (16) | 0.0205 (15) | -0.0018 (14) | 0.0088 (13) | -0.0043 (13) |
| O1W | 0.0124 (14) | 0.0226 (16) | 0.0217 (15) | 0.0045 (12) | 0.0050 (12) | 0.0026 (13) |
| O2 | 0.0140 (14) | 0.0195 (15) | 0.0182 (15) | 0.0034 (12) | 0.0043 (12) | 0.0010 (13) |
| O3 | 0.037 (2) | 0.0330 (19) | 0.0179 (16) | 0.0102 (16) | 0.0051 (14) | -0.0018 (14) |
| O4 | 0.0180 (16) | 0.0249 (17) | 0.0378 (18) | 0.0046 (13) | 0.0026 (14) | 0.0160 (15) |
| O5 | 0.0163 (15) | 0.0163 (15) | 0.0216 (15) | 0.0042 (12) | 0.0044 (12) | 0.0060 (12) |

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| O6 | 0.030 (2) | 0.0260 (19) | 0.062 (3) | 0.0079 (16) | 0.0097 (18) | 0.0204 (18) |
| O7 | 0.0228 (16) | 0.0275 (17) | 0.0253 (16) | 0.0117 (14) | 0.0119 (13) | 0.0156 (14) |
| O8 | 0.0177 (14) | 0.0210 (15) | 0.0155 (14) | 0.0037 (12) | 0.0044 (12) | 0.0088 (12) |
| O9 | 0.040 (2) | 0.0342 (19) | 0.0255 (17) | 0.0094 (16) | 0.0005 (15) | 0.0189 (15) |
| O10 | 0.0184 (16) | 0.0277 (18) | 0.0307 (17) | 0.0089 (14) | 0.0041 (13) | 0.0138 (14) |
| N1 | 0.037 (4) | 0.033 (3) | 0.033 (3) | 0.025 (3) | 0.015 (3) | 0.017 (3) |
| C1 | 0.017 (2) | 0.023 (2) | 0.017 (2) | 0.0095 (18) | 0.0039 (17) | 0.0073 (18) |
| C2 | 0.021 (2) | 0.024 (2) | 0.024 (2) | 0.0070 (19) | 0.0106 (18) | 0.0075 (19) |
| C3 | 0.024 (2) | 0.023 (2) | 0.013 (2) | 0.0089 (19) | 0.0062 (17) | 0.0060 (17) |
| C4 | 0.031 (2) | 0.028 (2) | 0.015 (2) | 0.014 (2) | 0.0101 (19) | 0.0109 (19) |
| C5 | 0.033 (3) | 0.034 (3) | 0.021 (2) | 0.011 (2) | 0.009 (2) | 0.009 (2) |
| C6 | 0.040 (3) | 0.047 (3) | 0.039 (3) | 0.021 (3) | 0.023 (3) | 0.021 (3) |
| C7 | 0.045 (3) | 0.054 (3) | 0.030 (3) | 0.027 (3) | 0.026 (2) | 0.022 (3) |
| C8 | 0.045 (3) | 0.039 (3) | 0.017 (2) | 0.018 (3) | 0.012 (2) | 0.008 (2) |
| C9 | 0.029 (2) | 0.028 (2) | 0.016 (2) | 0.013 (2) | 0.0073 (18) | 0.0113 (18) |
| C10 | 0.053 (3) | 0.035 (3) | 0.015 (2) | 0.012 (3) | 0.005 (2) | 0.001 (2) |
| C11 | 0.038 (3) | 0.041 (3) | 0.031 (3) | 0.011 (3) | -0.005 (2) | -0.004 (2) |
| C12 | 0.020 (2) | 0.017 (2) | 0.0146 (19) | 0.0050 (17) | 0.0059 (17) | 0.0032 (16) |
| C13 | 0.022 (2) | 0.021 (2) | 0.029 (2) | -0.0031 (19) | 0.0013 (19) | 0.012 (2) |
| C14 | 0.019 (2) | 0.021 (2) | 0.025 (2) | 0.0039 (18) | 0.0067 (18) | 0.0069 (19) |
| C15 | 0.029 (2) | 0.021 (2) | 0.018 (2) | 0.000 (2) | 0.0052 (19) | 0.0053 (18) |
| C16 | 0.031 (3) | 0.025 (2) | 0.027 (2) | 0.004 (2) | 0.005 (2) | 0.009 (2) |
| C17 | 0.029 (3) | 0.037 (3) | 0.034 (3) | -0.002 (2) | 0.001 (2) | 0.016 (2) |
| C18 | 0.035 (3) | 0.024 (3) | 0.032 (3) | -0.012 (2) | 0.003 (2) | 0.007 (2) |
| C19 | 0.043 (3) | 0.018 (2) | 0.037 (3) | 0.005 (2) | 0.011 (2) | 0.011 (2) |
| C20 | 0.035 (3) | 0.021 (2) | 0.028 (2) | 0.005 (2) | 0.008 (2) | 0.010 (2) |
| C21 | 0.045 (4) | 0.043 (3) | 0.068 (4) | 0.022 (3) | 0.014 (3) | 0.031 (3) |
| C22 | 0.053 (4) | 0.067 (5) | 0.115 (7) | 0.023 (4) | 0.009 (4) | 0.058 (5) |
| C23 | 0.020 (2) | 0.015 (2) | 0.020 (2) | 0.0006 (17) | 0.0075 (17) | 0.0109 (17) |
| C24 | 0.032 (3) | 0.021 (2) | 0.021 (2) | 0.012 (2) | 0.0077 (19) | 0.0126 (18) |
| C25 | 0.026 (2) | 0.018 (2) | 0.024 (2) | 0.0047 (18) | 0.0090 (19) | 0.0086 (18) |
| C26 | 0.033 (3) | 0.019 (2) | 0.021 (2) | 0.009 (2) | 0.001 (2) | 0.0054 (18) |
| C27 | 0.031 (3) | 0.034 (3) | 0.032 (3) | 0.013 (2) | 0.005 (2) | 0.015 (2) |
| C28 | 0.030 (3) | 0.039 (3) | 0.054 (4) | 0.016 (3) | 0.006 (3) | 0.010 (3) |
| C29 | 0.036 (3) | 0.045 (3) | 0.042 (3) | 0.021 (3) | -0.005 (3) | 0.013 (3) |
| C30 | 0.040 (3) | 0.038 (3) | 0.027 (3) | 0.019 (2) | -0.001 (2) | 0.013 (2) |
| C31 | 0.033 (3) | 0.022 (2) | 0.022 (2) | 0.009 (2) | 0.000 (2) | 0.0062 (19) |
| C32 | 0.048 (3) | 0.043 (3) | 0.033 (3) | 0.016 (3) | 0.007 (2) | 0.028 (3) |
| C33 | 0.050 (4) | 0.076 (5) | 0.077 (5) | 0.007 (4) | 0.007 (4) | 0.052 (4) |
| C36 | 0.029 (4) | 0.028 (4) | 0.027 (4) | 0.010 (3) | 0.010 (4) | 0.016 (3) |
| C35 | 0.044 (4) | 0.067 (4) | 0.065 (4) | 0.034 (3) | 0.026 (3) | 0.046 (4) |
| C37 | 0.061 (6) | 0.040 (5) | 0.031 (4) | 0.031 (4) | 0.017 (4) | 0.019 (4) |
| C34 | 0.054 (12) | 0.019 (8) | 0.057 (11) | 0.012 (8) | 0.015 (9) | 0.011 (8) |

Table S20 - Geometric parameters (Å, °) for : $[Dy(L^1)_3(DMSO)_{0.32}(DMF)_{0.68}(H_2O)]_2 (5)$.

| | | | |
|----------------------|------------|---------|-----------|
| Dy1—O1 | 2.457 (3) | C13—H13 | 0.9300 |
| Dy1—O1W | 2.353 (3) | C13—C14 | 1.325 (7) |
| Dy1—O2 | 2.391 (3) | C14—H14 | 0.9300 |
| Dy1—O4 | 2.446 (3) | C14—C15 | 1.471 (7) |
| Dy1—O5 | 2.413 (3) | C15—C16 | 1.402 (7) |
| Dy1—O7 ⁱ | 2.459 (3) | C15—C20 | 1.399 (7) |
| Dy1—O8 | 2.405 (3) | C16—H16 | 0.9300 |
| Dy1—O8 ⁱ | 2.529 (3) | C16—C17 | 1.387 (7) |
| Dy1—O10 | 2.380 (3) | C17—H17 | 0.9300 |
| Dy1—C23 ⁱ | 2.843 (4) | C17—C18 | 1.363 (8) |
| S1—O10 | 1.464 (6) | C18—H18 | 0.9300 |
| S1—C35 | 1.991 (8) | C18—C19 | 1.381 (8) |
| S1—C34 | 1.760 (19) | C19—H19 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.238 (6) | C19—C20 | 1.398 (7) |

| | | | |
|--------------------------|-------------|-------------|------------|
| O1W—H1WA | 0.8624 | C21—H21A | 0.9700 |
| O1W—H1WB | 0.8630 | C21—H21B | 0.9700 |
| O2—C1 | 1.286 (5) | C21—C22 | 1.493 (10) |
| O3—C9 | 1.366 (6) | C22—H22A | 0.9600 |
| O3—C10 | 1.440 (6) | C22—H22B | 0.9600 |
| O4—C12 | 1.248 (6) | C22—H22C | 0.9600 |
| O5—C12 | 1.294 (5) | C23—C24 | 1.458 (6) |
| O6—C20 | 1.350 (7) | C24—H24 | 0.9300 |
| O6—C21 | 1.438 (7) | C24—C25 | 1.328 (7) |
| O7—Dy1 ⁱ | 2.459 (3) | C25—H25 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.264 (6) | C25—C26 | 1.472 (7) |
| O8—Dy1 ⁱ | 2.529 (3) | C26—C27 | 1.405 (8) |
| O8—C23 | 1.291 (5) | C26—C31 | 1.409 (7) |
| O9—C31 | 1.361 (7) | C27—H27 | 0.9300 |
| O9—C32 | 1.431 (6) | C27—C28 | 1.381 (8) |
| O10—C36 | 1.260 (8) | C28—H28 | 0.9300 |
| N1—C36 | 1.323 (11) | C28—C29 | 1.385 (9) |
| N1—C35 | 1.369 (10) | C29—H29 | 0.9300 |
| N1—C37 | 1.452 (10) | C29—C30 | 1.377 (9) |
| C1—C2 | 1.484 (6) | C30—H30 | 0.9300 |
| C2—H2 | 0.9300 | C30—C31 | 1.386 (7) |
| C2—C3 | 1.329 (7) | C32—H32A | 0.9700 |
| C3—H3 | 0.9300 | C32—H32B | 0.9700 |
| C3—C4 | 1.470 (6) | C32—C33 | 1.500 (9) |
| C4—C5 | 1.403 (7) | C33—H33A | 0.9600 |
| C4—C9 | 1.422 (6) | C33—H33B | 0.9600 |
| C5—H5 | 0.9300 | C33—H33C | 0.9600 |
| C5—C6 | 1.365 (7) | C36—H36 | 0.9300 |
| C6—H6 | 0.9300 | C35—H35A | 0.9600 |
| C6—C7 | 1.386 (8) | C35—H35B | 0.9600 |
| C7—H7 | 0.9300 | C35—H35C | 0.9600 |
| C7—C8 | 1.377 (8) | C35—H35D | 0.9600 |
| C8—H8 | 0.9300 | C35—H35E | 0.9600 |
| C8—C9 | 1.396 (7) | C35—H35F | 0.9600 |
| C10—H10A | 0.9700 | C37—H37A | 0.9600 |
| C10—H10B | 0.9700 | C37—H37B | 0.9600 |
| C10—C11 | 1.510 (9) | C37—H37C | 0.9600 |
| C11—H11A | 0.9600 | C34—H34A | 0.9600 |
| C11—H11B | 0.9600 | C34—H34B | 0.9600 |
| C11—H11C | 0.9600 | C34—H34C | 0.9600 |
| C12—C13 | 1.469 (6) | | |
| O1—Dy1—O7 ⁱ | 79.10 (11) | O4—C12—O5 | 120.1 (4) |
| O1—Dy1—O8 ⁱ | 130.14 (10) | O4—C12—C13 | 122.5 (4) |
| O1—Dy1—C23 ⁱ | 103.16 (12) | O5—C12—C13 | 117.4 (4) |
| O1W—Dy1—O1 | 128.15 (10) | C12—C13—H13 | 119.5 |
| O1W—Dy1—O2 | 74.93 (10) | C14—C13—C12 | 121.0 (4) |
| O1W—Dy1—O4 | 138.02 (11) | C14—C13—H13 | 119.5 |
| O1W—Dy1—O5 | 143.77 (10) | C13—C14—H14 | 116.8 |
| O1W—Dy1—O7 ⁱ | 97.47 (11) | C13—C14—C15 | 126.5 (4) |
| O1W—Dy1—O8 | 74.96 (10) | C15—C14—H14 | 116.8 |
| O1W—Dy1—O8 ⁱ | 74.49 (10) | C16—C15—C14 | 122.1 (4) |
| O1W—Dy1—O10 | 75.21 (11) | C20—C15—C14 | 119.5 (5) |
| O1W—Dy1—C23 ⁱ | 90.87 (11) | C20—C15—C16 | 118.5 (4) |
| O2—Dy1—O1 | 53.80 (10) | C15—C16—H16 | 119.8 |
| O2—Dy1—O4 | 120.85 (11) | C17—C16—C15 | 120.4 (5) |
| O2—Dy1—O5 | 134.26 (10) | C17—C16—H16 | 119.8 |
| O2—Dy1—O7 ⁱ | 76.28 (10) | C16—C17—H17 | 119.7 |
| O2—Dy1—O8 | 148.78 (10) | C18—C17—C16 | 120.5 (5) |
| O2—Dy1—O8 ⁱ | 114.05 (10) | C18—C17—H17 | 119.7 |
| O2—Dy1—C23 ⁱ | 99.04 (11) | C17—C18—H18 | 119.7 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|-----------|
| O4—Dy1—O1 | 74.42 (11) | C17—C18—C19 | 120.6 (5) |
| O4—Dy1—O7 ⁱ | 123.29 (11) | C19—C18—H18 | 119.7 |
| O4—Dy1—O8 ⁱ | 121.07 (10) | C18—C19—H19 | 120.1 |
| O4—Dy1—C23 ⁱ | 120.66 (11) | C18—C19—C20 | 119.8 (5) |
| O5—Dy1—O1 | 86.00 (10) | C20—C19—H19 | 120.1 |
| O5—Dy1—O4 | 53.91 (10) | O6—C20—C15 | 115.7 (4) |
| O5—Dy1—O7 ⁱ | 75.28 (10) | O6—C20—C19 | 124.2 (4) |
| O5—Dy1—O8 ⁱ | 73.30 (10) | C19—C20—C15 | 120.1 (5) |
| O5—Dy1—C23 ⁱ | 66.76 (11) | O6—C21—H21A | 110.4 |
| O7 ⁱ —Dy1—O8 ⁱ | 52.17 (10) | O6—C21—H21B | 110.4 |
| O7 ⁱ —Dy1—C23 ⁱ | 26.33 (11) | O6—C21—C22 | 106.8 (5) |
| O8—Dy1—O1 | 152.55 (11) | O3—C9—C8 | 124.5 (4) |
| O8—Dy1—O4 | 78.17 (11) | C8—C9—C4 | 119.7 (5) |
| O8—Dy1—O5 | 76.65 (10) | C22—C21—H21A | 110.4 |
| O8—Dy1—O7 ⁱ | 115.81 (10) | C22—C21—H21B | 110.4 |
| O8—Dy1—O8 ⁱ | 64.83 (11) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O8 ⁱ —Dy1—C23 ⁱ | 26.99 (11) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O8—Dy1—C23 ⁱ | 89.48 (11) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O10—Dy1—O1 | 84.07 (11) | O3—C10—H10A | 110.4 |
| O10—Dy1—O2 | 75.22 (11) | O3—C10—H10B | 110.4 |
| O10—Dy1—O4 | 72.79 (11) | O7—C23—O8 | 118.3 (4) |
| O10—Dy1—O5 | 126.49 (10) | O7—C23—C24 | 122.1 (4) |
| O10—Dy1—O7 ⁱ | 151.50 (11) | O8—C23—C24 | 119.3 (4) |
| O10—Dy1—O8 ⁱ | 144.26 (10) | C23—C24—H24 | 117.8 |
| O10—Dy1—O8 | 89.28 (10) | C25—C24—C23 | 124.4 (4) |
| O10—Dy1—C23 ⁱ | 165.85 (12) | C25—C24—H24 | 117.8 |
| O10—S1—C35 | 102.9 (3) | C24—C25—H25 | 117.7 |
| O10—S1—C34 | 107.7 (7) | C24—C25—C26 | 124.6 (4) |
| C34—S1—C35 | 99.1 (7) | C26—C25—H25 | 117.7 |
| C1—O1—Dy1 | 91.7 (2) | C27—C26—C25 | 120.8 (4) |
| Dy1—O1W—H1WA | 110.3 | C27—C26—C31 | 118.4 (5) |
| Dy1—O1W—H1WB | 110.0 | C31—C26—C25 | 120.8 (5) |
| O3—C10—C11 | 106.6 (4) | C26—C27—H27 | 119.4 |
| C1—O2—Dy1 | 93.5 (3) | C28—C27—C26 | 121.2 (5) |
| C9—O3—C10 | 116.4 (4) | C28—C27—H27 | 119.4 |
| C12—O4—Dy1 | 92.7 (3) | C27—C28—H28 | 120.1 |
| C12—O5—Dy1 | 93.1 (2) | C27—C28—C29 | 119.8 (6) |
| C20—O6—C21 | 119.4 (4) | C29—C28—H28 | 120.1 |
| C23—O7—Dy1 ⁱ | 94.1 (2) | C28—C29—H29 | 120.1 |
| Dy1—O8—Dy1 ⁱ | 115.17 (11) | C30—C29—C28 | 119.7 (5) |
| C23—O8—Dy1 ⁱ | 90.2 (2) | C30—C29—H29 | 120.1 |
| C23—O8—Dy1 | 144.4 (3) | C29—C30—H30 | 119.2 |
| C31—O9—C32 | 116.9 (4) | C29—C30—C31 | 121.6 (5) |
| S1—O10—Dy1 | 135.2 (2) | C31—C30—H30 | 119.2 |
| C36—O10—Dy1 | 131.0 (4) | O9—C31—C26 | 115.6 (4) |
| C36—N1—C35 | 121.2 (6) | O9—C31—C30 | 125.2 (5) |
| C36—N1—C37 | 121.9 (8) | C30—C31—C26 | 119.3 (5) |
| C35—N1—C37 | 116.9 (6) | O9—C32—H32A | 110.1 |
| O1—C1—O2 | 120.8 (4) | O9—C32—H32B | 110.1 |
| O1—C1—C2 | 123.4 (4) | O9—C32—C33 | 107.8 (5) |
| O2—C1—C2 | 115.8 (4) | N1—C37—H37C | 109.5 |
| C1—C2—H2 | 117.3 | C33—C32—H32A | 110.1 |
| C3—C2—C1 | 125.4 (4) | C33—C32—H32B | 110.1 |
| C3—C2—H2 | 117.3 | C32—C33—H33A | 109.5 |
| C2—C3—H3 | 118.4 | C32—C33—H33B | 109.5 |
| C2—C3—C4 | 123.1 (4) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| C4—C3—H3 | 118.4 | S1—C34—H34A | 109.5 |
| C5—C4—C3 | 121.6 (4) | S1—C34—H34B | 109.5 |
| C5—C4—C9 | 117.5 (4) | S1—C34—H34C | 109.5 |
| C9—C4—C3 | 120.9 (4) | O10—C36—N1 | 123.0 (8) |

| | | | |
|----------|-----------|--------------|-------|
| C4—C5—H5 | 118.9 | O10—C36—H36 | 118.5 |
| C6—C5—C4 | 122.1 (5) | N1—C36—H36 | 118.5 |
| C6—C5—H5 | 118.9 | S1—C35—H35A | 109.5 |
| C5—C6—H6 | 120.1 | S1—C35—H35B | 109.5 |
| C5—C6—C7 | 119.8 (6) | S1—C35—H35C | 109.5 |
| C7—C6—H6 | 120.1 | N1—C35—H35D | 109.5 |
| C6—C7—H7 | 119.8 | N1—C35—H35E | 109.5 |
| C8—C7—C6 | 120.4 (5) | N1—C35—H35F | 109.5 |
| C8—C7—H7 | 119.8 | C11—C10—H10A | 110.4 |
| C7—C8—H8 | 119.8 | C11—C10—H10B | 110.4 |
| C7—C8—C9 | 120.5 (5) | C10—C11—H11A | 109.5 |
| C9—C8—H8 | 119.8 | C10—C11—H11B | 109.5 |
| O3—C9—C4 | 115.8 (4) | C10—C11—H11C | 109.5 |
| O3—C9—C8 | 124.5 (4) | N1—C37—H37A | 109.5 |
| C8—C9—C4 | 119.7 (5) | N1—C37—H37B | 109.5 |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Table S21- Crystal Data and Details of the Structure Determination for :
 $[Er(L^1)_3(DMSO)_{0.4}(DMF)_{0.6}(H_2O)]_2 (6)$.

| Crystal data | | |
|-------------------------------------|---|---------------------|
| Formula | C _{35.6} H _{39.8} ErN _{0.6} O ₁₁ S _{0.4} | |
| Formula weight | 832.16 | |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 | |
| a ,b, c [Angstrom] | 8.432 (5), 14.743 (9), 16.443 (11) | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 110.89 (2), 103.676 (16), 95.403 (14) | |
| V [Ang**3] | 1819 (2) | |
| Z | 2 | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.519 | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 4.99 | |
| F(000) | 840 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 200 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.0, 65.9 | |
| Dataset | -9/9; -17/17; -18/19 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 20588, 6156, 0.065 | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 5451 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 6156, 467 | |
| R, wR2, S | 0.044, 0.133, 1.02 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -0.94, 1.00 | |

Table S22 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[Er(L^1)_3(DMSO)_{0.4}(DMF)_{0.6}(H_2O)]_2 (6)$.

| | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} | Occ. (<1) |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------------|-----------|
| Er1 | 0.63152 (3) | 0.91025 (2) | 0.42282 (2) | 0.02384 (13) | |
| S1 | 0.9304 (6) | 0.7651 (3) | 0.4632 (3) | 0.0360 (9) | 0.4 |
| O1 | 0.6658 (5) | 0.7950 (3) | 0.2818 (3) | 0.0423 (10) | |
| O1W | 0.8214 (4) | 1.0488 (3) | 0.5358 (3) | 0.0329 (8) | |
| O2 | 0.8599 (4) | 0.9302 (3) | 0.3634 (3) | 0.0301 (8) | |
| O3 | 0.7744 (6) | 0.5822 (3) | -0.0122 (3) | 0.0468 (11) | |
| O4 | 0.5005 (5) | 0.7469 (3) | 0.4040 (3) | 0.0378 (9) | |
| O5 | 0.3406 (4) | 0.8371 (2) | 0.3543 (3) | 0.0284 (8) | |
| O6 | 0.2848 (6) | 0.4095 (3) | 0.3313 (4) | 0.0585 (14) | |

| | | | | | |
|-----|--------------|------------|-------------|-------------|-----|
| O7 | 0.4668 (5) | 1.0092 (3) | 0.6815 (3) | 0.0364 (9) | |
| O8 | 0.5251 (4) | 0.9478 (3) | 0.5509 (3) | 0.0304 (8) | |
| O9 | 0.7896 (6) | 0.8757 (3) | 0.9008 (3) | 0.0481 (11) | |
| O10 | 0.8390 (5) | 0.8436 (3) | 0.4944 (3) | 0.0399 (10) | |
| N1 | 0.9901 (13) | 0.7304 (7) | 0.5187 (7) | 0.048 (2) | 0.6 |
| C1 | 0.8033 (6) | 0.8460 (4) | 0.2942 (4) | 0.0277 (11) | |
| C2 | 0.9110 (7) | 0.8167 (4) | 0.2341 (4) | 0.0356 (13) | |
| C3 | 0.8779 (7) | 0.7354 (4) | 0.1593 (4) | 0.0333 (12) | |
| C4 | 0.9904 (8) | 0.7089 (4) | 0.1029 (4) | 0.0364 (13) | |
| C5 | 1.1556 (8) | 0.7608 (5) | 0.1324 (4) | 0.0409 (14) | |
| C6 | 1.2606 (9) | 0.7402 (6) | 0.0789 (5) | 0.0525 (17) | |
| C7 | 1.2030 (10) | 0.6644 (6) | -0.0069 (5) | 0.0557 (18) | |
| C8 | 1.0445 (9) | 0.6112 (5) | -0.0389 (5) | 0.0503 (17) | |
| C9 | 0.9349 (8) | 0.6318 (4) | 0.0151 (4) | 0.0375 (13) | |
| C10 | 0.7127 (10) | 0.5057 (5) | -0.1027 (5) | 0.0542 (17) | |
| C11 | 0.5355 (10) | 0.4599 (6) | -0.1167 (6) | 0.066 (2) | |
| C12 | 0.3597 (7) | 0.7555 (4) | 0.3647 (4) | 0.0289 (11) | |
| C13 | 0.2127 (7) | 0.6756 (4) | 0.3283 (4) | 0.0374 (13) | |
| C14 | 0.2230 (7) | 0.5875 (4) | 0.3330 (4) | 0.0341 (12) | |
| C15 | 0.0861 (8) | 0.5020 (4) | 0.3000 (4) | 0.0359 (13) | |
| C16 | -0.0803 (8) | 0.5088 (4) | 0.2716 (5) | 0.0414 (14) | |
| C17 | -0.2083 (9) | 0.4279 (5) | 0.2432 (5) | 0.0513 (17) | |
| C18 | -0.1709 (9) | 0.3387 (5) | 0.2405 (5) | 0.0545 (18) | |
| C19 | -0.0061 (10) | 0.3286 (5) | 0.2671 (5) | 0.0512 (17) | |
| C20 | 0.1211 (8) | 0.4107 (4) | 0.2997 (5) | 0.0398 (14) | |
| C21 | 0.3339 (11) | 0.3200 (6) | 0.3318 (7) | 0.073 (3) | |
| C22 | 0.5075 (12) | 0.3433 (8) | 0.3845 (10) | 0.103 (4) | |
| C23 | 0.5585 (7) | 0.9643 (4) | 0.6366 (4) | 0.0273 (11) | |
| C24 | 0.7098 (7) | 0.9377 (4) | 0.6801 (4) | 0.0353 (13) | |
| C25 | 0.7565 (8) | 0.9493 (4) | 0.7664 (4) | 0.0356 (13) | |
| C26 | 0.9203 (8) | 0.9345 (4) | 0.8127 (4) | 0.0402 (14) | |
| C27 | 1.0625 (9) | 0.9553 (5) | 0.7895 (5) | 0.0500 (16) | |
| C28 | 1.2170 (10) | 0.9471 (6) | 0.8338 (6) | 0.0601 (19) | |
| C29 | 1.2302 (10) | 0.9193 (6) | 0.9073 (6) | 0.064 (2) | |
| C30 | 1.0917 (10) | 0.8958 (5) | 0.9318 (5) | 0.0573 (19) | |
| C31 | 0.9338 (8) | 0.9021 (4) | 0.8844 (5) | 0.0449 (15) | |
| C32 | 0.7947 (10) | 0.8271 (6) | 0.9645 (6) | 0.060 (2) | |
| C33 | 0.6235 (12) | 0.7928 (8) | 0.9610 (8) | 0.090 (3) | |
| C36 | 0.8533 (16) | 0.7568 (8) | 0.4792 (8) | 0.038 (2) | 0.6 |
| C35 | 1.1276 (9) | 0.7987 (6) | 0.5678 (7) | 0.064 (2) | |
| C37 | 0.9926 (19) | 0.6273 (9) | 0.5046 (10) | 0.061 (3) | 0.6 |

C34 0.818 (2) 0.6574 (13) 0.4671 (18) 0.066 (6) 0.4

Table S23 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for: $[\text{Er}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_{0.4}(\text{DMF})_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (6).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Er1 | 0.01612 (18) | 0.02635 (17) | 0.0269 (2) | 0.00570 (11) | 0.00486 (12) | 0.00839 (13) |
| S1 | 0.034 (2) | 0.045 (2) | 0.042 (2) | 0.0241 (17) | 0.0195 (19) | 0.0225 (18) |
| O1 | 0.039 (2) | 0.038 (2) | 0.041 (3) | -0.0004 (17) | 0.016 (2) | 0.0038 (18) |
| O1W | 0.0211 (18) | 0.0355 (19) | 0.038 (2) | 0.0095 (15) | 0.0093 (16) | 0.0082 (17) |
| O2 | 0.0207 (18) | 0.0331 (18) | 0.030 (2) | 0.0080 (14) | 0.0067 (16) | 0.0050 (16) |
| O3 | 0.048 (3) | 0.046 (2) | 0.031 (2) | 0.014 (2) | 0.006 (2) | 0.0003 (19) |
| O4 | 0.023 (2) | 0.038 (2) | 0.050 (3) | 0.0104 (16) | 0.0033 (18) | 0.0172 (19) |
| O5 | 0.0221 (18) | 0.0231 (16) | 0.036 (2) | 0.0068 (13) | 0.0046 (16) | 0.0083 (15) |
| O6 | 0.047 (3) | 0.039 (2) | 0.086 (4) | 0.008 (2) | 0.007 (3) | 0.028 (3) |
| O7 | 0.031 (2) | 0.046 (2) | 0.041 (2) | 0.0168 (17) | 0.0156 (18) | 0.0217 (19) |
| O8 | 0.0232 (19) | 0.0321 (18) | 0.034 (2) | 0.0026 (14) | 0.0034 (16) | 0.0144 (17) |
| O9 | 0.054 (3) | 0.053 (2) | 0.043 (3) | 0.020 (2) | 0.004 (2) | 0.028 (2) |
| O10 | 0.033 (2) | 0.041 (2) | 0.047 (3) | 0.0158 (17) | 0.0081 (19) | 0.0188 (19) |
| N1 | 0.058 (6) | 0.054 (5) | 0.041 (6) | 0.027 (5) | 0.021 (5) | 0.021 (5) |
| C1 | 0.024 (3) | 0.033 (3) | 0.028 (3) | 0.011 (2) | 0.011 (2) | 0.011 (2) |
| C2 | 0.029 (3) | 0.035 (3) | 0.038 (4) | 0.007 (2) | 0.009 (3) | 0.009 (3) |
| C3 | 0.034 (3) | 0.035 (3) | 0.030 (3) | 0.012 (2) | 0.010 (2) | 0.010 (2) |
| C4 | 0.042 (3) | 0.039 (3) | 0.033 (3) | 0.019 (3) | 0.012 (3) | 0.017 (3) |
| C5 | 0.043 (4) | 0.048 (3) | 0.033 (3) | 0.019 (3) | 0.018 (3) | 0.010 (3) |
| C6 | 0.043 (4) | 0.068 (4) | 0.053 (5) | 0.016 (3) | 0.019 (3) | 0.026 (4) |
| C7 | 0.064 (5) | 0.072 (5) | 0.051 (5) | 0.033 (4) | 0.034 (4) | 0.030 (4) |
| C8 | 0.064 (5) | 0.056 (4) | 0.034 (4) | 0.031 (3) | 0.021 (3) | 0.012 (3) |
| C9 | 0.042 (3) | 0.042 (3) | 0.033 (3) | 0.021 (3) | 0.011 (3) | 0.017 (3) |
| C10 | 0.064 (5) | 0.051 (4) | 0.034 (4) | 0.019 (3) | 0.005 (3) | 0.005 (3) |
| C11 | 0.057 (5) | 0.062 (4) | 0.051 (5) | 0.010 (4) | -0.006 (4) | 0.003 (4) |
| C12 | 0.025 (3) | 0.026 (2) | 0.031 (3) | 0.005 (2) | 0.006 (2) | 0.007 (2) |
| C13 | 0.031 (3) | 0.032 (3) | 0.047 (4) | 0.002 (2) | 0.007 (3) | 0.017 (3) |
| C14 | 0.031 (3) | 0.034 (3) | 0.036 (3) | 0.007 (2) | 0.009 (2) | 0.013 (2) |
| C15 | 0.040 (3) | 0.031 (3) | 0.034 (3) | 0.005 (2) | 0.012 (3) | 0.010 (2) |
| C16 | 0.045 (4) | 0.039 (3) | 0.041 (4) | 0.004 (3) | 0.012 (3) | 0.018 (3) |
| C17 | 0.037 (4) | 0.053 (4) | 0.056 (5) | -0.001 (3) | 0.005 (3) | 0.019 (3) |
| C18 | 0.052 (4) | 0.047 (4) | 0.056 (5) | -0.011 (3) | 0.010 (3) | 0.019 (3) |
| C19 | 0.067 (5) | 0.034 (3) | 0.051 (4) | 0.000 (3) | 0.019 (4) | 0.017 (3) |
| C20 | 0.035 (3) | 0.040 (3) | 0.047 (4) | 0.008 (2) | 0.011 (3) | 0.021 (3) |
| C21 | 0.066 (5) | 0.056 (4) | 0.098 (7) | 0.029 (4) | 0.015 (5) | 0.034 (5) |
| C22 | 0.063 (6) | 0.094 (7) | 0.157 (12) | 0.035 (5) | 0.012 (7) | 0.063 (8) |
| C23 | 0.029 (3) | 0.027 (2) | 0.031 (3) | 0.005 (2) | 0.007 (2) | 0.019 (2) |
| C24 | 0.031 (3) | 0.038 (3) | 0.041 (4) | 0.018 (2) | 0.010 (3) | 0.016 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|
| C25 | 0.043 (3) | 0.031 (3) | 0.036 (4) | 0.012 (2) | 0.007 (3) | 0.017 (2) |
| C26 | 0.045 (4) | 0.033 (3) | 0.035 (3) | 0.018 (2) | 0.001 (3) | 0.010 (3) |
| C27 | 0.053 (4) | 0.047 (3) | 0.052 (4) | 0.017 (3) | 0.013 (3) | 0.020 (3) |
| C28 | 0.047 (4) | 0.060 (4) | 0.067 (6) | 0.017 (3) | 0.014 (4) | 0.018 (4) |
| C29 | 0.046 (4) | 0.067 (5) | 0.063 (5) | 0.030 (4) | -0.005 (4) | 0.015 (4) |
| C30 | 0.063 (5) | 0.052 (4) | 0.046 (4) | 0.026 (3) | -0.005 (4) | 0.016 (3) |
| C31 | 0.047 (4) | 0.036 (3) | 0.042 (4) | 0.015 (3) | -0.002 (3) | 0.011 (3) |
| C32 | 0.073 (5) | 0.065 (4) | 0.057 (5) | 0.020 (4) | 0.013 (4) | 0.042 (4) |
| C33 | 0.077 (6) | 0.097 (7) | 0.113 (9) | 0.014 (5) | 0.008 (6) | 0.074 (7) |
| C36 | 0.031 (6) | 0.048 (6) | 0.035 (6) | 0.003 (5) | 0.008 (5) | 0.020 (5) |
| C35 | 0.038 (4) | 0.086 (5) | 0.094 (7) | 0.031 (4) | 0.024 (4) | 0.058 (5) |
| C37 | 0.074 (9) | 0.066 (7) | 0.063 (9) | 0.040 (7) | 0.026 (7) | 0.037 (7) |
| C34 | 0.055 (12) | 0.048 (9) | 0.111 (19) | 0.028 (9) | 0.026 (12) | 0.045 (11) |

Table S24 - Geometric parameters (Å, °) for : $[Er(L^1)_3(DMSO)_{0.4}(DMF)_{0.6}(H_2O)_2]_2 (6)$.

| | | | |
|----------------------|------------|----------|------------|
| Er1—O1 | 2.439 (4) | C11—H11C | 0.9600 |
| Er1—O1W | 2.336 (4) | C12—C13 | 1.467 (7) |
| Er1—O2 | 2.396 (4) | C13—H13 | 0.9300 |
| Er1—O4 | 2.434 (4) | C13—C14 | 1.339 (8) |
| Er1—O5 | 2.404 (4) | C14—H14 | 0.9300 |
| Er1—O7 ⁱ | 2.451 (4) | C14—C15 | 1.469 (8) |
| Er1—O8 | 2.388 (4) | C15—C16 | 1.395 (9) |
| Er1—O8 ⁱ | 2.541 (4) | C15—C20 | 1.404 (8) |
| Er1—O10 | 2.363 (4) | C16—H16 | 0.9300 |
| Er1—C23 ⁱ | 2.837 (5) | C16—C17 | 1.388 (9) |
| S1—O10 | 1.459 (5) | C17—H17 | 0.9300 |
| S1—C35 | 1.963 (10) | C17—C18 | 1.369 (10) |
| S1—C34 | 1.800 (18) | C18—H18 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.251 (7) | C18—C19 | 1.394 (11) |
| O1W—H1WA | 0.8760 | C19—H19 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.8766 | C19—C20 | 1.387 (9) |
| O2—C1 | 1.298 (7) | C21—H21A | 0.9700 |
| O3—C9 | 1.363 (8) | C21—H21B | 0.9700 |
| O3—C10 | 1.445 (8) | C21—C22 | 1.451 (13) |
| O4—C12 | 1.252 (7) | C22—H22A | 0.9600 |
| O5—C12 | 1.293 (6) | C22—H22B | 0.9600 |
| O6—C20 | 1.359 (8) | C22—H22C | 0.9600 |
| O6—C21 | 1.422 (8) | C23—C24 | 1.469 (8) |
| O7—Er1 ⁱ | 2.451 (4) | C24—H24 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.264 (7) | C24—C25 | 1.323 (9) |
| O8—Er1 ⁱ | 2.541 (4) | C25—H25 | 0.9300 |
| O8—C23 | 1.296 (7) | C25—C26 | 1.487 (8) |
| O9—C31 | 1.358 (9) | C26—C27 | 1.381 (10) |
| O9—C32 | 1.461 (8) | C26—C31 | 1.407 (9) |
| O10—C36 | 1.236 (11) | C27—H27 | 0.9300 |
| N1—C36 | 1.347 (15) | C27—C28 | 1.374 (10) |
| N1—C35 | 1.330 (13) | C28—H28 | 0.9300 |
| N1—C37 | 1.457 (15) | C28—C29 | 1.393 (12) |
| C1—C2 | 1.478 (8) | C29—H29 | 0.9300 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|------------|
| C2—H2 | 0.9300 | C29—C30 | 1.375 (13) |
| C2—C3 | 1.323 (8) | C30—H30 | 0.9300 |
| C3—H3 | 0.9300 | C30—C31 | 1.404 (9) |
| C3—C4 | 1.462 (8) | C32—H32A | 0.9700 |
| C4—C5 | 1.406 (9) | C32—H32B | 0.9700 |
| C4—C9 | 1.417 (9) | C32—C33 | 1.464 (12) |
| C5—H5 | 0.9300 | C33—H33A | 0.9600 |
| C5—C6 | 1.371 (9) | C33—H33B | 0.9600 |
| C6—H6 | 0.9300 | C33—H33C | 0.9600 |
| C6—C7 | 1.387 (11) | C36—H36 | 0.9300 |
| C7—H7 | 0.9300 | C35—H35A | 0.9600 |
| C7—C8 | 1.362 (11) | C35—H35B | 0.9600 |
| C8—H8 | 0.9300 | C35—H35C | 0.9600 |
| C8—C9 | 1.407 (9) | C37—H37A | 0.9600 |
| C10—H10A | 0.9700 | C37—H37B | 0.9600 |
| C10—H10B | 0.9700 | C37—H37C | 0.9600 |
| C10—C11 | 1.509 (11) | C34—H34A | 0.9600 |
| C11—H11A | 0.9600 | C34—H34B | 0.9600 |
| C11—H11B | 0.9600 | C34—H34C | 0.9600 |
| O1—Er1—O7 ⁱ | 78.80 (15) | O4—C12—O5 | 119.7 (5) |
| O1—Er1—O8 ⁱ | 129.83 (15) | O4—C12—C13 | 122.6 (5) |
| O1—Er1—C23 ⁱ | 102.68 (17) | O5—C12—C13 | 117.7 (5) |
| O1W—Er1—O1 | 128.53 (13) | C12—C13—H13 | 119.3 |
| O1W—Er1—O2 | 74.51 (13) | C14—C13—C12 | 121.5 (6) |
| O1W—Er1—O4 | 138.60 (15) | C14—C13—H13 | 119.3 |
| O1W—Er1—O5 | 144.11 (12) | C13—C14—H14 | 116.6 |
| O1W—Er1—O7 ⁱ | 96.32 (15) | C13—C14—C15 | 126.9 (6) |
| O1W—Er1—O8 | 75.56 (13) | C15—C14—H14 | 116.6 |
| O1W—Er1—O8 ⁱ | 74.18 (13) | C16—C15—C14 | 122.2 (5) |
| O1W—Er1—O10 | 75.62 (14) | C16—C15—C20 | 118.0 (5) |
| O1W—Er1—C23 ⁱ | 90.11 (15) | C20—C15—C14 | 119.7 (6) |
| O2—Er1—O1 | 54.43 (13) | C15—C16—H16 | 119.3 |
| O2—Er1—O4 | 120.82 (13) | C17—C16—C15 | 121.4 (6) |
| O2—Er1—O5 | 133.83 (14) | C17—C16—H16 | 119.3 |
| O2—Er1—O7 ⁱ | 76.01 (13) | C16—C17—H17 | 120.2 |
| O2—Er1—O8 ⁱ | 114.37 (12) | C18—C17—C16 | 119.5 (7) |
| O2—Er1—C23 ⁱ | 98.94 (14) | C18—C17—H17 | 120.2 |
| O4—Er1—O1 | 74.22 (15) | C17—C18—H18 | 119.6 |
| O4—Er1—O7 ⁱ | 123.93 (14) | C17—C18—C19 | 120.8 (6) |
| O4—Er1—O8 ⁱ | 120.93 (12) | C19—C18—H18 | 119.6 |
| O4—Er1—C23 ⁱ | 121.04 (14) | C18—C19—H19 | 120.2 |
| O5—Er1—O1 | 84.81 (14) | C20—C19—C18 | 119.5 (6) |
| O5—Er1—O4 | 54.14 (12) | C20—C19—H19 | 120.2 |
| O5—Er1—O7 ⁱ | 75.47 (13) | O6—C20—C15 | 115.4 (5) |
| O5—Er1—O8 ⁱ | 73.35 (12) | O6—C20—C19 | 124.1 (6) |
| O5—Er1—C23 ⁱ | 66.91 (13) | C19—C20—C15 | 120.6 (6) |
| O7 ⁱ —Er1—O8 ⁱ | 52.43 (13) | O6—C21—H21A | 110.0 |
| O7 ⁱ —Er1—C23 ⁱ | 26.38 (14) | O6—C21—H21B | 110.0 |
| O8—Er1—O1 | 152.05 (13) | O6—C21—C22 | 108.3 (7) |
| O8—Er1—O2 | 148.81 (13) | C22—C21—H21A | 110.0 |
| O8—Er1—O4 | 77.93 (14) | C22—C21—H21B | 110.0 |
| O8—Er1—O5 | 77.08 (13) | C21—C22—H22A | 109.5 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|-----------|
| O8—Er1—O7 ⁱ | 116.06 (13) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O8—Er1—O8 ⁱ | 64.71 (14) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O8—Er1—C23 ⁱ | 89.69 (14) | C11—C10—H10A | 110.0 |
| O8 ⁱ —Er1—C23 ⁱ | 27.19 (15) | C11—C10—H10B | 110.0 |
| O10—Er1—O1 | 84.71 (16) | O7—C23—O8 | 119.1 (5) |
| O10—Er1—O2 | 75.03 (14) | O7—C23—C24 | 122.0 (5) |
| O10—Er1—O4 | 72.79 (14) | O8—C23—C24 | 118.7 (5) |
| O10—Er1—O5 | 126.77 (13) | C23—C24—H24 | 117.7 |
| O10—Er1—O7 ⁱ | 151.04 (14) | C25—C24—C23 | 124.7 (6) |
| O10—Er1—O8 | 89.25 (14) | C25—C24—H24 | 117.7 |
| O10—Er1—O8 ⁱ | 144.08 (14) | C24—C25—H25 | 118.0 |
| O10—Er1—C23 ⁱ | 165.49 (15) | C24—C25—C26 | 124.1 (6) |
| O10—S1—C35 | 103.3 (4) | C26—C25—H25 | 118.0 |
| O10—S1—C34 | 105.3 (7) | C27—C26—C25 | 121.7 (6) |
| C34—S1—C35 | 100.4 (8) | C27—C26—C31 | 118.5 (6) |
| C1—O1—Er1 | 92.2 (3) | C31—C26—C25 | 119.7 (6) |
| Er1—O1W—H1WA | 110.8 | C26—C27—H27 | 118.4 |
| Er1—O1W—H1WB | 110.6 | C28—C27—C26 | 123.1 (7) |
| C7—C6—H6 | 120.5 | C28—C27—H27 | 118.4 |
| C1—O2—Er1 | 92.9 (3) | C27—C28—H28 | 121.1 |
| C9—O3—C10 | 117.7 (5) | C27—C28—C29 | 117.9 (7) |
| C12—O4—Er1 | 92.9 (3) | C29—C28—H28 | 121.1 |
| C12—O5—Er1 | 93.2 (3) | C28—C29—H29 | 119.5 |
| C20—O6—C21 | 119.8 (5) | C30—C29—C28 | 121.0 (7) |
| C23—O7—Er1 ⁱ | 94.1 (3) | C30—C29—H29 | 119.5 |
| Er1—O8—Er1 ⁱ | 115.29 (14) | C29—C30—H30 | 119.8 |
| C23—O8—Er1 | 145.6 (3) | C29—C30—C31 | 120.4 (8) |
| C23—O8—Er1 ⁱ | 89.2 (3) | C31—C30—H30 | 119.8 |
| C31—O9—C32 | 118.3 (5) | O9—C31—C26 | 116.6 (6) |
| S1—O10—Er1 | 135.2 (3) | O9—C31—C30 | 124.4 (7) |
| C36—O10—Er1 | 131.0 (6) | C30—C31—C26 | 118.9 (7) |
| C36—N1—C37 | 121.0 (11) | O9—C32—H32A | 110.0 |
| C35—N1—C36 | 119.5 (9) | O9—C32—H32B | 110.0 |
| C35—N1—C37 | 119.3 (10) | O9—C32—C33 | 108.4 (7) |
| O1—C1—O2 | 120.3 (5) | N1—C37—H37B | 109.5 |
| O1—C1—C2 | 123.9 (5) | N1—C37—H37C | 109.5 |
| O2—C1—C2 | 115.8 (4) | N1—C37—H37A | 109.5 |
| C1—C2—H2 | 116.8 | S1—C34—H34A | 109.5 |
| C3—C2—C1 | 126.3 (5) | S1—C34—H34B | 109.5 |
| C3—C2—H2 | 116.8 | S1—C34—H34C | 109.5 |
| C2—C3—H3 | 117.9 | O3—C9—C4 | 116.6 (5) |
| C2—C3—C4 | 124.2 (5) | O3—C9—C8 | 124.0 (6) |
| C4—C3—H3 | 117.9 | C8—C9—C4 | 119.5 (6) |
| C5—C4—C3 | 121.4 (6) | O3—C10—H10A | 110.0 |
| C5—C4—C9 | 117.5 (5) | O3—C10—H10B | 110.0 |
| C9—C4—C3 | 121.0 (6) | O3—C10—C11 | 108.3 (6) |
| C4—C5—H5 | 118.8 | C8—C7—C6 | 121.3 (6) |
| C6—C5—C4 | 122.3 (6) | C8—C7—H7 | 119.4 |
| C6—C5—H5 | 118.8 | C7—C8—H8 | 119.8 |
| C5—C6—H6 | 120.5 | C7—C8—C9 | 120.5 (7) |
| C5—C6—C7 | 119.0 (7) | C9—C8—H8 | 119.8 |
| | | C6—C7—H7 | 119.4 |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$.**Table S25** - Crystal Data and Details of the Structure Determination for : $\{[\text{Ce}(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n (1)$.

| Crystal data | |
|-------------------------------------|--|
| Formula | $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{NCeO}_{11}$ |
| Formula weight | 804.82 |
| Crystal System, Space group | Orthorhombic, Pbca |
| a ,b, c [Angstrom] | 28.10 (3), 8.090 (8), 38.02 (5) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90, 90, 90 |
| V [Ang**3] | 8643 (16) |
| Z | 8 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.237 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 8.56 |
| F(000) | 3288 |
| Crystal Size [mm] | $0.13 \times 0.09 \times 0.04$ |
| Data Collection | |
| Temperature (K) | 200 |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.3, 64.7 |
| Dataset | -32/32; -9/9; -41/43 |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 69563, 7210, 0.162 |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 5253 |
| Refinement | |
| Nref, Npar | 7210, 418 |
| R, wR2, S | 0.065, 0.176, 1.02 |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.002, 0.000 |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -2.08, 1.41 |
| Nref, Npar | 7210, 418 |

Table S26 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[\text{Ce}(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n (1)$.

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|--------------|-------------|--------------|----------------------------------|
| Ce1 | 0.27428 (2) | 0.02647 (4) | 0.29790 (2) | 0.01882 (16) |
| O1 | 0.3016 (2) | 0.1063 (7) | 0.36036 (15) | 0.0398 (14) |
| O1W | 0.34498 (19) | -0.1615 (7) | 0.30257 (17) | 0.0429 (15) |
| O2 | 0.24867 (18) | 0.2805 (7) | 0.33782 (13) | 0.0287 (12) |
| O3 | 0.3864 (3) | 0.3449 (10) | 0.53537 (19) | 0.072 (2) |
| O4 | 0.2024 (2) | 0.4575 (7) | 0.23366 (14) | 0.0343 (13) |
| O5 | 0.24098 (17) | 0.2544 (7) | 0.26038 (14) | 0.0320 (13) |
| O6 | 0.0984 (3) | 0.1576 (11) | 0.06812 (18) | 0.075 (2) |
| O7 | 0.31690 (16) | 0.5074 (6) | 0.29936 (15) | 0.0276 (9) |

| | | | | |
|-----|--------------|--------------|--------------|-------------|
| O8 | 0.33817 (16) | 0.2361 (6) | 0.29113 (15) | 0.0276 (9) |
| O9 | 0.5672 (3) | 0.7176 (16) | 0.3107 (3) | 0.115 (3) |
| C1 | 0.2764 (3) | 0.2343 (9) | 0.36319 (19) | 0.0264 (16) |
| C2 | 0.2765 (3) | 0.3339 (10) | 0.3966 (2) | 0.0326 (18) |
| C3 | 0.3050 (3) | 0.2946 (11) | 0.4234 (2) | 0.039 (2) |
| C4 | 0.3078 (3) | 0.3740 (11) | 0.4587 (2) | 0.042 (2) |
| C5 | 0.3443 (4) | 0.3242 (13) | 0.4818 (2) | 0.051 (2) |
| C6 | 0.3490 (4) | 0.4021 (13) | 0.5150 (2) | 0.051 (3) |
| C7 | 0.3180 (4) | 0.5250 (14) | 0.5252 (2) | 0.058 (3) |
| C8 | 0.2811 (4) | 0.5746 (16) | 0.5023 (3) | 0.067 (3) |
| C9 | 0.2762 (4) | 0.4995 (14) | 0.4696 (3) | 0.059 (3) |
| C10 | 0.3906 (5) | 0.4110 (18) | 0.5707 (3) | 0.077 (4) |
| C11 | 0.4364 (7) | 0.329 (3) | 0.5860 (5) | 0.132 (7) |
| C12 | 0.2209 (2) | 0.3134 (9) | 0.23286 (19) | 0.0246 (16) |
| C13 | 0.2210 (3) | 0.2159 (10) | 0.1997 (2) | 0.0316 (18) |
| C14 | 0.1927 (3) | 0.2567 (10) | 0.1726 (2) | 0.0319 (18) |
| C15 | 0.1883 (3) | 0.1707 (11) | 0.1382 (2) | 0.040 (2) |
| C16 | 0.1477 (4) | 0.2009 (12) | 0.1175 (2) | 0.045 (2) |
| C17 | 0.1401 (4) | 0.1199 (13) | 0.0850 (2) | 0.052 (3) |
| C18 | 0.1748 (5) | 0.0102 (15) | 0.0724 (3) | 0.067 (3) |
| C19 | 0.2162 (5) | -0.0226 (17) | 0.0936 (3) | 0.077 (4) |
| C20 | 0.2229 (4) | 0.0554 (13) | 0.1254 (3) | 0.054 (3) |
| C21 | 0.0910 (6) | 0.1017 (19) | 0.0321 (3) | 0.092 (5) |
| C22 | 0.0439 (7) | 0.174 (3) | 0.0201 (4) | 0.153 (9) |
| C23 | 0.3473 (2) | 0.3887 (10) | 0.2964 (2) | 0.0245 (16) |
| C24 | 0.3992 (3) | 0.4399 (10) | 0.2979 (2) | 0.0348 (14) |
| C25 | 0.4347 (3) | 0.3375 (10) | 0.2899 (2) | 0.0348 (14) |
| C26 | 0.4861 (3) | 0.3783 (12) | 0.2897 (2) | 0.039 (2) |
| C27 | 0.5041 (3) | 0.5284 (13) | 0.3024 (3) | 0.051 (2) |
| C28 | 0.5525 (5) | 0.567 (3) | 0.2989 (5) | 0.115 (3) |
| C29 | 0.5839 (4) | 0.453 (2) | 0.2828 (4) | 0.078 (3) |
| C30 | 0.5659 (4) | 0.305 (2) | 0.2709 (4) | 0.084 (4) |
| C31 | 0.5181 (3) | 0.2661 (16) | 0.2744 (3) | 0.061 (3) |
| C32 | 0.6155 (4) | 0.784 (2) | 0.3017 (4) | 0.115 (3) |
| C33 | 0.6423 (5) | 0.765 (2) | 0.3316 (4) | 0.115 (3) |
| O10 | 0.4320 (3) | -0.1052 (12) | 0.3301 (3) | 0.083 (3) |
| N1 | 0.4653 (4) | 0.1015 (15) | 0.3627 (3) | 0.077 (3) |
| C34 | 0.4295 (5) | 0.028 (2) | 0.3484 (4) | 0.086 (4) |
| C35 | 0.5145 (6) | 0.049 (3) | 0.3593 (5) | 0.135 (8) |
| C36 | 0.4569 (9) | 0.256 (3) | 0.3830 (5) | 0.165 (9) |

Table S27 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for: $\{[\text{Ce}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n (I)$

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| Ce1 | 0.0177 (2) | 0.0111 (2) | 0.0276 (3) | 0.00008 (14) | -0.00037 (16) | -0.00241 (15) |
| O1 | 0.056 (4) | 0.024 (3) | 0.039 (3) | 0.006 (3) | -0.016 (3) | 0.000 (3) |
| O1W | 0.032 (3) | 0.023 (3) | 0.074 (5) | -0.006 (2) | -0.008 (3) | 0.000 (3) |
| O2 | 0.028 (3) | 0.031 (3) | 0.026 (3) | 0.006 (2) | -0.003 (2) | -0.003 (2) |
| O3 | 0.100 (6) | 0.066 (5) | 0.050 (4) | 0.014 (4) | -0.035 (4) | -0.007 (4) |
| O4 | 0.047 (3) | 0.021 (3) | 0.035 (3) | -0.002 (3) | -0.008 (3) | 0.001 (2) |
| O5 | 0.032 (3) | 0.031 (3) | 0.033 (3) | 0.007 (2) | -0.006 (2) | -0.005 (2) |
| O6 | 0.098 (6) | 0.089 (6) | 0.036 (4) | -0.002 (5) | -0.024 (4) | -0.017 (4) |
| O7 | 0.0171 (17) | 0.0061 (18) | 0.060 (3) | 0.0024 (13) | 0.0024 (16) | -0.0046 (16) |
| O8 | 0.0171 (17) | 0.0061 (18) | 0.060 (3) | 0.0024 (13) | 0.0024 (16) | -0.0046 (16) |
| O9 | 0.048 (3) | 0.139 (6) | 0.158 (7) | -0.019 (3) | 0.000 (3) | -0.027 (5) |
| C1 | 0.043 (4) | 0.011 (4) | 0.025 (4) | -0.008 (3) | -0.001 (4) | 0.000 (3) |
| C2 | 0.040 (4) | 0.031 (5) | 0.027 (4) | -0.003 (4) | -0.001 (4) | 0.001 (3) |
| C3 | 0.054 (5) | 0.025 (5) | 0.037 (5) | 0.001 (4) | -0.008 (4) | 0.003 (4) |
| C4 | 0.063 (6) | 0.033 (5) | 0.031 (5) | 0.000 (4) | -0.006 (4) | -0.002 (4) |
| C5 | 0.065 (6) | 0.047 (6) | 0.040 (6) | -0.006 (5) | -0.014 (5) | -0.004 (4) |
| C6 | 0.074 (7) | 0.047 (6) | 0.033 (5) | -0.008 (5) | -0.013 (5) | -0.001 (4) |
| C7 | 0.094 (8) | 0.056 (7) | 0.025 (5) | -0.003 (6) | -0.010 (5) | -0.016 (4) |
| C8 | 0.090 (8) | 0.072 (8) | 0.039 (6) | 0.029 (7) | -0.003 (6) | -0.016 (5) |
| C9 | 0.078 (7) | 0.065 (7) | 0.034 (5) | 0.010 (6) | -0.016 (5) | -0.016 (5) |
| C10 | 0.107 (10) | 0.086 (9) | 0.039 (6) | 0.004 (8) | -0.032 (6) | -0.007 (6) |
| C11 | 0.151 (16) | 0.143 (17) | 0.104 (13) | 0.014 (13) | -0.079 (12) | -0.008 (12) |
| C12 | 0.027 (4) | 0.024 (4) | 0.023 (4) | -0.005 (3) | -0.003 (3) | -0.002 (3) |
| C13 | 0.042 (5) | 0.026 (5) | 0.027 (4) | 0.000 (3) | -0.011 (4) | -0.001 (3) |
| C14 | 0.043 (4) | 0.016 (4) | 0.038 (5) | 0.003 (3) | -0.003 (4) | 0.004 (3) |
| C15 | 0.060 (6) | 0.030 (5) | 0.029 (5) | -0.006 (4) | -0.005 (4) | 0.000 (4) |
| C16 | 0.063 (6) | 0.040 (6) | 0.030 (5) | -0.002 (4) | -0.014 (4) | -0.002 (4) |
| C17 | 0.075 (7) | 0.051 (6) | 0.030 (5) | -0.007 (5) | -0.013 (5) | 0.003 (4) |
| C18 | 0.097 (9) | 0.063 (8) | 0.040 (6) | -0.012 (7) | 0.002 (6) | -0.016 (5) |
| C19 | 0.095 (9) | 0.086 (10) | 0.051 (7) | 0.001 (7) | 0.013 (6) | -0.024 (6) |
| C20 | 0.072 (7) | 0.049 (6) | 0.040 (6) | 0.017 (5) | 0.004 (5) | -0.006 (4) |
| C21 | 0.148 (13) | 0.090 (11) | 0.038 (7) | -0.020 (9) | -0.044 (8) | -0.012 (6) |
| C22 | 0.138 (16) | 0.25 (3) | 0.069 (11) | 0.024 (17) | -0.057 (11) | -0.028 (13) |
| C23 | 0.013 (3) | 0.029 (4) | 0.032 (4) | -0.001 (3) | 0.002 (3) | 0.005 (3) |
| C24 | 0.028 (3) | 0.017 (3) | 0.060 (4) | -0.004 (2) | 0.000 (3) | -0.002 (3) |
| C25 | 0.028 (3) | 0.017 (3) | 0.060 (4) | -0.004 (2) | 0.000 (3) | -0.002 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| C26 | 0.024 (4) | 0.054 (5) | 0.040 (5) | 0.006 (3) | 0.001 (3) | -0.002 (4) |
| C27 | 0.027 (4) | 0.059 (5) | 0.066 (6) | 0.000 (3) | 0.000 (4) | -0.006 (4) |
| C28 | 0.048 (3) | 0.139 (6) | 0.158 (7) | -0.019 (3) | 0.000 (3) | -0.027 (5) |
| C29 | 0.034 (5) | 0.122 (8) | 0.079 (8) | 0.007 (4) | -0.002 (5) | 0.003 (6) |
| C30 | 0.034 (4) | 0.119 (8) | 0.100 (9) | 0.019 (4) | 0.008 (5) | -0.017 (7) |
| C31 | 0.037 (4) | 0.082 (6) | 0.065 (7) | 0.020 (4) | 0.005 (4) | -0.024 (5) |
| C32 | 0.048 (3) | 0.139 (6) | 0.158 (7) | -0.019 (3) | 0.000 (3) | -0.027 (5) |
| C33 | 0.048 (3) | 0.139 (6) | 0.158 (7) | -0.019 (3) | 0.000 (3) | -0.027 (5) |
| O10 | 0.058 (5) | 0.076 (6) | 0.115 (7) | -0.009 (4) | -0.036 (5) | -0.018 (6) |
| N1 | 0.078 (7) | 0.082 (8) | 0.071 (7) | -0.019 (6) | -0.025 (6) | -0.006 (6) |
| C34 | 0.074 (9) | 0.085 (11) | 0.100 (11) | -0.002 (8) | -0.016 (8) | 0.029 (9) |
| C35 | 0.104 (13) | 0.16 (2) | 0.142 (17) | 0.003 (12) | -0.038 (12) | 0.049 (14) |
| C36 | 0.23 (3) | 0.15 (2) | 0.114 (16) | 0.001 (19) | -0.033 (16) | -0.014 (14) |

Table S28- Geometric parameters (Å, °) for : {[Ce(L²)₃(H₂O)].DMF}_n (I)

| | | | |
|----------------------|------------|----------|------------|
| Ce1—O1 | 2.578 (6) | C13—H13 | 0.9500 |
| Ce1—O1W | 2.508 (6) | C13—C14 | 1.343 (11) |
| Ce1—O2 | 2.654 (5) | C14—H14 | 0.9500 |
| Ce1—O2 ⁱ | 2.584 (6) | C14—C15 | 1.484 (12) |
| Ce1—O4 ⁱ | 2.590 (6) | C15—C16 | 1.409 (12) |
| Ce1—O5 ⁱ | 2.658 (6) | C15—C20 | 1.432 (13) |
| Ce1—O5 | 2.512 (6) | C16—H16 | 0.9500 |
| Ce1—O7 ⁱ | 2.567 (5) | C16—C17 | 1.413 (13) |
| Ce1—O8 | 2.483 (5) | C17—C18 | 1.403 (16) |
| Ce1—C1 | 2.999 (8) | C18—H18 | 0.9500 |
| Ce1—C12 ⁱ | 3.017 (8) | C18—C19 | 1.439 (18) |
| O1—C1 | 1.259 (9) | C19—H19 | 0.9500 |
| O1W—H1WA | 0.8811 | C19—C20 | 1.379 (15) |
| O1W—H1WB | 0.8811 | C20—H20 | 0.9500 |
| O2—Ce1 ⁱⁱ | 2.584 (6) | C21—H21A | 0.9900 |
| O2—C1 | 1.295 (9) | C21—H21B | 0.9900 |
| O3—C6 | 1.384 (12) | C21—C22 | 1.51 (2) |
| O3—C10 | 1.452 (13) | C22—H22A | 0.9800 |
| O4—Ce1 ⁱⁱ | 2.590 (6) | C22—H22B | 0.9800 |
| O4—C12 | 1.278 (9) | C22—H22C | 0.9800 |
| O5—Ce1 ⁱⁱ | 2.658 (6) | C23—C24 | 1.516 (10) |
| O5—C12 | 1.281 (9) | C24—H24 | 0.9500 |
| O6—C17 | 1.373 (13) | C24—C25 | 1.332 (11) |
| O6—C21 | 1.459 (12) | C25—H25 | 0.9500 |
| O7—Ce1 ⁱⁱ | 2.567 (5) | C25—C26 | 1.482 (11) |
| O7—C23 | 1.290 (9) | C26—C27 | 1.401 (14) |

| | | | |
|--------------------------|-------------|---------------------------|------------|
| O8—C23 | 1.277 (9) | C26—C31 | 1.405 (13) |
| O9—C28 | 1.36 (2) | C27—H27 | 0.9500 |
| O9—C32 | 1.499 (12) | C27—C28 | 1.402 (16) |
| C1—C2 | 1.505 (11) | C28—C29 | 1.41 (2) |
| C2—H2 | 0.9500 | C29—H29 | 0.9500 |
| C2—C3 | 1.335 (11) | C29—C30 | 1.38 (2) |
| C3—H3 | 0.9500 | C30—H30 | 0.9500 |
| C3—C4 | 1.489 (12) | C30—C31 | 1.386 (15) |
| C4—C5 | 1.407 (13) | C31—H31 | 0.9500 |
| C4—C9 | 1.412 (14) | C32—H32A | 0.9900 |
| C5—H5 | 0.9500 | C32—H32B | 0.9900 |
| C5—C6 | 1.419 (13) | C32—C33 | 1.373 (15) |
| C6—C7 | 1.377 (15) | C33—H33A | 0.9800 |
| C7—H7 | 0.9500 | C33—H33B | 0.9800 |
| C7—C8 | 1.411 (15) | C33—H33C | 0.9800 |
| C8—H8 | 0.9500 | O10—C34 | 1.284 (18) |
| C8—C9 | 1.391 (14) | N1—C34 | 1.291 (17) |
| C9—H9 | 0.9500 | N1—C35 | 1.45 (2) |
| C10—H10A | 0.9900 | N1—C36 | 1.49 (2) |
| C10—H10B | 0.9900 | C34—H34 | 0.9500 |
| C10—C11 | 1.559 (19) | C35—H35A | 0.9800 |
| C11—H11A | 0.9800 | C35—H35B | 0.9800 |
| C11—H11B | 0.9800 | C35—H35C | 0.9800 |
| C11—H11C | 0.9800 | C36—H36A | 0.9800 |
| C12—Ce1 ⁱⁱ | 3.017 (8) | C36—H36B | 0.9800 |
| C12—C13 | 1.488 (10) | C36—H36C | 0.9800 |
| <hr/> | | | |
| O1—Ce1—O2 ⁱ | 74.11 (18) | C11—C10—H10B | 110.8 |
| O1—Ce1—O2 | 50.20 (17) | C10—C11—H11A | 109.5 |
| O1—Ce1—O4 ⁱ | 147.9 (2) | C10—C11—H11B | 109.5 |
| O1—Ce1—O5 ⁱ | 138.59 (18) | C10—C11—H11C | 109.5 |
| O1—Ce1—C1 | 24.64 (19) | N1—C36—H36A | 109.5 |
| O1—Ce1—C12 ⁱ | 152.25 (19) | N1—C36—H36B | 109.5 |
| O1W—Ce1—O1 | 81.4 (2) | N1—C36—H36C | 109.5 |
| O1W—Ce1—O2 ⁱ | 71.89 (19) | O4—C12—Ce1 ⁱⁱ | 58.5 (4) |
| O1W—Ce1—O2 | 130.07 (18) | O4—C12—O5 | 120.0 (7) |
| O1W—Ce1—O4 ⁱ | 74.66 (19) | O4—C12—C13 | 120.3 (7) |
| O1W—Ce1—O5 ⁱ | 70.35 (18) | O5—C12—Ce1 ⁱⁱ | 61.6 (4) |
| O1W—Ce1—O5 | 141.29 (19) | O5—C12—C13 | 119.7 (7) |
| O1W—Ce1—O7 ⁱ | 138.81 (17) | C13—C12—Ce1 ⁱⁱ | 176.2 (5) |
| O1W—Ce1—C1 | 105.4 (2) | C12—C13—H13 | 119.3 |
| O1W—Ce1—C12 ⁱ | 71.1 (2) | C14—C13—C12 | 121.3 (8) |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|------------|
| O2 ⁱ —Ce1—O2 | 101.12 (17) | C14—C13—H13 | 119.3 |
| O2 ⁱ —Ce1—O4 ⁱ | 116.82 (17) | C13—C14—H14 | 116.3 |
| O2—Ce1—O5 ⁱ | 154.75 (16) | C13—C14—C15 | 127.5 (8) |
| O2 ⁱ —Ce1—O5 ⁱ | 68.73 (18) | C15—C14—H14 | 116.3 |
| O2 ⁱ —Ce1—C1 | 87.16 (19) | C16—C15—C14 | 118.5 (8) |
| O2—Ce1—C1 | 25.56 (18) | C16—C15—C20 | 118.2 (8) |
| O2 ⁱ —Ce1—C12 ⁱ | 93.0 (2) | C20—C15—C14 | 123.3 (8) |
| O2—Ce1—C12 ⁱ | 157.37 (18) | C15—C16—H16 | 119.0 |
| O4 ⁱ —Ce1—O2 | 140.77 (17) | C15—C16—C17 | 122.0 (9) |
| O4 ⁱ —Ce1—O5 ⁱ | 49.94 (17) | C17—C16—H16 | 119.0 |
| O4 ⁱ —Ce1—C1 | 153.69 (19) | O6—C17—C16 | 115.8 (10) |
| O4 ⁱ —Ce1—C12 ⁱ | 24.89 (19) | O6—C17—C18 | 125.0 (9) |
| O5—Ce1—O1 | 116.74 (18) | C18—C17—C16 | 119.2 (10) |
| O5—Ce1—O2 ⁱ | 143.68 (17) | C17—C18—H18 | 120.5 |
| O5—Ce1—O2 | 69.83 (18) | C17—C18—C19 | 119.0 (10) |
| O5—Ce1—O4 ⁱ | 73.56 (18) | C19—C18—H18 | 120.5 |
| O5—Ce1—O5 ⁱ | 104.07 (19) | C18—C19—H19 | 119.4 |
| O5—Ce1—O7 ⁱ | 71.62 (17) | C20—C19—C18 | 121.2 (12) |
| O5—Ce1—C1 | 93.8 (2) | C20—C19—H19 | 119.4 |
| O5 ⁱ —Ce1—C1 | 155.76 (18) | C15—C20—H20 | 119.9 |
| O5 ⁱ —Ce1—C12 ⁱ | 25.07 (18) | C19—C20—C15 | 120.2 (11) |
| O5—Ce1—C12 ⁱ | 88.3 (2) | C19—C20—H20 | 119.9 |
| O7 ⁱ —Ce1—O1 | 106.97 (19) | O6—C21—H21A | 110.4 |
| O7 ⁱ —Ce1—O2 | 76.33 (16) | O6—C21—H21B | 110.4 |
| O7 ⁱ —Ce1—O2 ⁱ | 72.06 (16) | O6—C21—C22 | 106.7 (13) |
| O7 ⁱ —Ce1—O4 ⁱ | 105.10 (18) | C9—C8—C7 | 120.0 (10) |
| O7 ⁱ —Ce1—O5 ⁱ | 78.51 (15) | C22—C21—H21A | 110.4 |
| O7 ⁱ —Ce1—C1 | 92.03 (19) | C22—C21—H21B | 110.4 |
| O7 ⁱ —Ce1—C12 ⁱ | 91.59 (18) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O8—Ce1—O1 | 73.11 (19) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O8—Ce1—O1W | 81.30 (18) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O8—Ce1—O2 ⁱ | 140.11 (17) | C4—C9—H9 | 119.6 |
| O8—Ce1—O2 | 74.12 (17) | C8—C9—C4 | 120.9 (10) |
| O8—Ce1—O4 ⁱ | 82.30 (18) | C8—C9—H9 | 119.6 |
| O8—Ce1—O5 | 73.08 (18) | O7—C23—C24 | 115.5 (7) |
| O8—Ce1—O5 ⁱ | 128.81 (16) | O8—C23—O7 | 126.9 (6) |
| O8—Ce1—O7 ⁱ | 139.89 (15) | O8—C23—C24 | 117.6 (6) |
| O8—Ce1—C1 | 71.86 (19) | C23—C24—H24 | 118.6 |
| O8—Ce1—C12 ⁱ | 105.85 (19) | C25—C24—C23 | 122.8 (7) |
| C1—Ce1—C12 ⁱ | 176.2 (2) | C25—C24—H24 | 118.6 |
| C1—O1—Ce1 | 96.8 (4) | C24—C25—H25 | 116.8 |

| | | | |
|---------------------------|------------|--------------|------------|
| Ce1—O1W—H1WA | 110.8 | C24—C25—C26 | 126.4 (8) |
| Ce1—O1W—H1WB | 110.6 | C26—C25—H25 | 116.8 |
| C9—C8—H8 | 120.0 | C27—C26—C25 | 122.9 (8) |
| Ce1 ⁱⁱ —O2—Ce1 | 109.2 (2) | C27—C26—C31 | 118.2 (8) |
| C1—O2—Ce1 ⁱⁱ | 144.1 (5) | C31—C26—C25 | 118.8 (9) |
| C1—O2—Ce1 | 92.3 (4) | C26—C27—H27 | 119.7 |
| C6—O3—C10 | 117.2 (9) | C26—C27—C28 | 120.6 (11) |
| C12—O4—Ce1 ⁱⁱ | 96.6 (4) | C28—C27—H27 | 119.7 |
| Ce1—O5—Ce1 ⁱⁱ | 111.3 (2) | O9—C28—C27 | 117.4 (14) |
| C12—O5—Ce1 ⁱⁱ | 93.4 (4) | O9—C28—C29 | 122.3 (12) |
| C12—O5—Ce1 | 154.3 (5) | C27—C28—C29 | 120.3 (15) |
| C17—O6—C21 | 119.6 (10) | C28—C29—H29 | 120.7 |
| C23—O7—Ce1 ⁱⁱ | 134.7 (4) | C30—C29—C28 | 118.7 (11) |
| C23—O8—Ce1 | 142.2 (4) | C30—C29—H29 | 120.7 |
| C28—O9—C32 | 121.3 (12) | C29—C30—H30 | 119.3 |
| O1—C1—Ce1 | 58.6 (4) | C29—C30—C31 | 121.4 (12) |
| O1—C1—O2 | 120.8 (7) | C31—C30—H30 | 119.3 |
| O1—C1—C2 | 120.8 (7) | C26—C31—H31 | 119.6 |
| O2—C1—Ce1 | 62.2 (4) | C30—C31—C26 | 120.9 (12) |
| O2—C1—C2 | 118.4 (7) | C30—C31—H31 | 119.6 |
| C2—C1—Ce1 | 178.0 (5) | O9—C32—H32A | 110.7 |
| C1—C2—H2 | 119.4 | O9—C32—H32B | 110.7 |
| C3—C2—C1 | 121.2 (8) | C11—C10—H10A | 110.8 |
| C3—C2—H2 | 119.4 | C33—C32—O9 | 105.4 (12) |
| C2—C3—H3 | 116.0 | C33—C32—H32A | 110.7 |
| C2—C3—C4 | 128.1 (8) | C33—C32—H32B | 110.7 |
| C4—C3—H3 | 116.0 | C32—C33—H33A | 109.5 |
| C5—C4—C3 | 118.5 (9) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| C5—C4—C9 | 118.8 (9) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| C9—C4—C3 | 122.7 (8) | O3—C10—H10A | 110.8 |
| C4—C5—H5 | 120.1 | O3—C10—H10B | 110.8 |
| C4—C5—C6 | 119.8 (10) | O3—C10—C11 | 104.9 (11) |
| C6—C5—H5 | 120.1 | C34—N1—C35 | 124.7 (15) |
| O3—C6—C5 | 114.8 (10) | C34—N1—C36 | 118.8 (15) |
| C7—C6—O3 | 124.5 (9) | C35—N1—C36 | 116.4 (15) |
| C7—C6—C5 | 120.7 (9) | O10—C34—N1 | 124.8 (14) |
| C6—C7—H7 | 120.1 | O10—C34—H34 | 117.6 |
| C6—C7—C8 | 119.8 (9) | N1—C34—H34 | 117.6 |
| C8—C7—H7 | 120.1 | N1—C35—H35A | 109.5 |
| C7—C8—H8 | 120.0 | N1—C35—H35B | 109.5 |
| | | N1—C35—H35C | 109.5 |

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y-1/2, z$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, z$.

Table S29- Crystal Data and Details of the Structure Determination for : $\{[\text{Nd}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n$ (2).

| Crystal data | | | |
|-------------------------------------|--|---------------------|--|
| Formula | $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{NNdO}_{11}$ | | |
| Formula weight | 808.94 | | |
| Crystal System, Space group | Orthorhombic, Pbcn | | |
| a ,b, c [Angstrom] | 27.7099 (9), 7.9384 (3), 37.5471 (15) | | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90, 90, 90 | | |
| V [Ang**3] | 8259.3 (5) | | |
| Z | 8 | | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.301 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 10.03 | | |
| F(000) | 3304 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 | | |
| Data Collection | | | |
| Temperature (K) | 250 | | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54184$ | |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.4, 62.4 | | |
| Dataset | -31/28; -9/8; -39/40 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 51016, 6361, 0.120 | | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 4572 | | |
| Refinement | | | |
| Nref, Npar | 6361, 434 | | |
| R, wR2, S | 0.065, 0.163, 1.03 | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -2.23, 1.20 | | |

Table S30 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[\text{Nd}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n$ (2).

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|--------------|-------------|--------------|----------------------------------|
| Nd1 | 0.27387 (2) | 0.52799 (5) | 0.29765 (2) | 0.02676 (17) |
| O1 | 0.3004 (2) | 0.6036 (7) | 0.35908 (16) | 0.0433 (15) |
| O1W | 0.3440 (2) | 0.3423 (7) | 0.30262 (18) | 0.0487 (17) |
| O2 | 0.24832 (19) | 0.7801 (7) | 0.33695 (15) | 0.0334 (13) |
| O3 | 0.3861 (3) | 0.8382 (10) | 0.5339 (2) | 0.080 (2) |
| O4 | 0.2028 (2) | 0.9603 (7) | 0.23455 (16) | 0.0400 (14) |
| O5 | 0.24114 (18) | 0.7576 (7) | 0.26108 (17) | 0.0371 (14) |
| O6 | 0.0987 (3) | 0.6644 (11) | 0.0688 (2) | 0.084 (3) |
| O7 | 0.31560 (19) | 1.0048 (6) | 0.29949 (18) | 0.0405 (15) |
| O8 | 0.33721 (19) | 0.7353 (7) | 0.29103 (17) | 0.0394 (15) |
| O9 | 0.5671 (3) | 1.2173 (15) | 0.3118 (3) | 0.134 (3) |
| C1 | 0.2760 (3) | 0.7333 (10) | 0.3620 (2) | 0.035 (2) |
| C2 | 0.2766 (3) | 0.8291 (11) | 0.3958 (3) | 0.045 (2) |
| C3 | 0.3052 (4) | 0.7898 (13) | 0.4230 (3) | 0.047 (2) |

| | | | | |
|-----|------------|-------------|------------|-----------|
| C4 | 0.3074 (4) | 0.8704 (12) | 0.4577 (3) | 0.048 (3) |
| C5 | 0.3441 (4) | 0.8192 (13) | 0.4804 (3) | 0.055 (3) |
| C6 | 0.3486 (4) | 0.8947 (14) | 0.5139 (3) | 0.065 (3) |
| C7 | 0.3173 (5) | 1.0185 (14) | 0.5246 (3) | 0.069 (3) |
| C8 | 0.2806 (5) | 1.0689 (16) | 0.5013 (3) | 0.077 (4) |
| C9 | 0.2761 (4) | 0.9934 (14) | 0.4682 (3) | 0.068 (3) |
| C10 | 0.3920 (5) | 0.9046 (18) | 0.5689 (4) | 0.094 (4) |
| C11 | 0.4365 (6) | 0.829 (3) | 0.5845 (5) | 0.146 (8) |
| C12 | 0.2211 (3) | 0.8171 (9) | 0.2338 (2) | 0.033 (2) |
| C13 | 0.2206 (3) | 0.7199 (12) | 0.2008 (3) | 0.045 (2) |
| C14 | 0.1929 (3) | 0.7597 (11) | 0.1728 (3) | 0.042 (2) |
| C15 | 0.1886 (4) | 0.6755 (12) | 0.1390 (3) | 0.048 (2) |
| C16 | 0.1477 (4) | 0.7074 (12) | 0.1184 (3) | 0.053 (3) |
| C17 | 0.1410 (5) | 0.6275 (14) | 0.0857 (3) | 0.064 (3) |
| C18 | 0.1750 (5) | 0.5185 (16) | 0.0732 (3) | 0.080 (4) |
| C19 | 0.2161 (5) | 0.4875 (15) | 0.0936 (4) | 0.083 (4) |
| C20 | 0.2229 (4) | 0.5628 (14) | 0.1259 (3) | 0.071 (3) |
| C21 | 0.0910 (6) | 0.605 (2) | 0.0330 (4) | 0.098 (5) |
| C22 | 0.0434 (6) | 0.670 (3) | 0.0218 (5) | 0.151 (8) |
| C23 | 0.3459 (3) | 0.8887 (10) | 0.2960 (2) | 0.033 (2) |
| C24 | 0.3980 (3) | 0.9403 (10) | 0.2979 (3) | 0.045 (2) |
| C25 | 0.4334 (3) | 0.8386 (12) | 0.2903 (3) | 0.045 (2) |
| C26 | 0.4851 (3) | 0.8792 (13) | 0.2898 (3) | 0.048 (2) |
| C27 | 0.5035 (3) | 1.0283 (14) | 0.3032 (3) | 0.060 (3) |
| C28 | 0.5523 (5) | 1.065 (3) | 0.2994 (6) | 0.134 (3) |
| C29 | 0.5832 (4) | 0.954 (2) | 0.2822 (4) | 0.088 (4) |
| C30 | 0.5653 (4) | 0.806 (2) | 0.2704 (4) | 0.098 (4) |
| C31 | 0.5170 (4) | 0.7647 (17) | 0.2742 (4) | 0.078 (4) |
| C32 | 0.6140 (4) | 1.289 (2) | 0.3026 (5) | 0.134 (3) |
| C33 | 0.6419 (5) | 1.268 (2) | 0.3327 (5) | 0.134 (3) |
| O10 | 0.4310 (3) | 0.3948 (12) | 0.3303 (3) | 0.100 (3) |
| N1 | 0.4645 (4) | 0.5999 (16) | 0.3624 (3) | 0.106 (4) |
| C34 | 0.4292 (6) | 0.527 (2) | 0.3482 (5) | 0.112 (5) |
| C35 | 0.5137 (6) | 0.550 (3) | 0.3598 (6) | 0.153 (7) |
| C36 | 0.4566 (8) | 0.752 (3) | 0.3830 (6) | 0.178 (8) |

Table S31 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $\{[\text{Nd}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n (2)$

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| Nd1 | 0.0241 (3) | 0.0203 (2) | 0.0359 (3) | -0.00005 (18) | -0.0003 (2) | -0.00270 (18) |
| O1 | 0.057 (4) | 0.034 (3) | 0.039 (4) | 0.008 (3) | -0.012 (3) | -0.001 (3) |
| O1W | 0.040 (4) | 0.028 (3) | 0.078 (5) | 0.001 (3) | -0.006 (3) | 0.005 (3) |
| O2 | 0.032 (3) | 0.040 (3) | 0.028 (4) | -0.001 (3) | -0.002 (3) | 0.000 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| O3 | 0.101 (6) | 0.089 (6) | 0.050 (6) | 0.010 (5) | -0.033 (4) | -0.011 (4) |
| O4 | 0.049 (4) | 0.035 (3) | 0.036 (4) | 0.000 (3) | -0.012 (3) | -0.005 (3) |
| O5 | 0.032 (3) | 0.040 (3) | 0.039 (4) | 0.009 (3) | -0.005 (3) | -0.001 (3) |
| O6 | 0.100 (6) | 0.102 (6) | 0.049 (6) | -0.006 (5) | -0.031 (5) | -0.013 (4) |
| O7 | 0.027 (3) | 0.016 (3) | 0.078 (5) | 0.005 (2) | 0.001 (3) | 0.001 (3) |
| O8 | 0.028 (3) | 0.026 (3) | 0.064 (5) | 0.002 (2) | 0.003 (3) | -0.005 (3) |
| O9 | 0.052 (3) | 0.161 (6) | 0.189 (8) | -0.025 (4) | 0.001 (4) | -0.042 (6) |
| C1 | 0.050 (5) | 0.021 (4) | 0.035 (6) | -0.010 (4) | -0.002 (5) | -0.002 (4) |
| C2 | 0.061 (6) | 0.036 (5) | 0.036 (6) | 0.004 (5) | -0.004 (5) | 0.000 (4) |
| C3 | 0.056 (7) | 0.040 (6) | 0.045 (7) | 0.004 (5) | -0.005 (5) | 0.001 (5) |
| C4 | 0.068 (7) | 0.045 (6) | 0.031 (6) | 0.003 (5) | 0.002 (5) | -0.002 (4) |
| C5 | 0.068 (7) | 0.057 (6) | 0.040 (7) | 0.009 (5) | -0.017 (5) | -0.003 (5) |
| C6 | 0.082 (8) | 0.063 (7) | 0.050 (8) | -0.003 (6) | -0.017 (6) | 0.015 (6) |
| C7 | 0.105 (10) | 0.074 (8) | 0.028 (7) | 0.008 (7) | -0.005 (6) | -0.013 (5) |
| C8 | 0.100 (10) | 0.081 (9) | 0.048 (8) | 0.018 (7) | -0.006 (7) | -0.022 (6) |
| C9 | 0.081 (8) | 0.079 (8) | 0.044 (8) | 0.015 (7) | -0.009 (6) | -0.007 (6) |
| C10 | 0.126 (12) | 0.094 (10) | 0.062 (10) | 0.001 (9) | -0.042 (8) | -0.010 (8) |
| C11 | 0.148 (15) | 0.193 (19) | 0.098 (14) | 0.022 (14) | -0.081 (12) | 0.002 (13) |
| C12 | 0.034 (5) | 0.020 (4) | 0.044 (6) | -0.003 (4) | 0.000 (4) | -0.005 (4) |
| C13 | 0.048 (6) | 0.043 (5) | 0.045 (7) | 0.009 (4) | -0.012 (5) | -0.006 (4) |
| C14 | 0.056 (6) | 0.035 (5) | 0.036 (6) | -0.001 (4) | -0.001 (5) | -0.002 (4) |
| C15 | 0.061 (7) | 0.046 (6) | 0.037 (6) | -0.006 (5) | -0.008 (5) | -0.001 (5) |
| C16 | 0.069 (7) | 0.048 (6) | 0.043 (7) | -0.001 (5) | -0.010 (5) | -0.008 (5) |
| C17 | 0.083 (8) | 0.064 (7) | 0.045 (8) | -0.007 (6) | -0.015 (6) | -0.002 (6) |
| C18 | 0.118 (11) | 0.077 (9) | 0.047 (8) | -0.005 (8) | -0.011 (8) | -0.019 (6) |
| C19 | 0.116 (11) | 0.062 (8) | 0.071 (10) | 0.019 (7) | 0.012 (8) | -0.026 (7) |
| C20 | 0.093 (9) | 0.064 (7) | 0.056 (8) | 0.014 (7) | -0.004 (6) | -0.012 (6) |
| C21 | 0.137 (13) | 0.109 (11) | 0.047 (9) | -0.025 (10) | -0.026 (8) | -0.008 (8) |
| C22 | 0.136 (15) | 0.24 (2) | 0.078 (14) | -0.001 (15) | -0.053 (11) | -0.027 (13) |
| C23 | 0.021 (4) | 0.034 (5) | 0.046 (6) | 0.010 (4) | 0.001 (4) | 0.000 (4) |
| C24 | 0.038 (5) | 0.022 (5) | 0.076 (8) | -0.003 (4) | -0.009 (5) | 0.001 (4) |
| C25 | 0.040 (5) | 0.037 (5) | 0.057 (7) | 0.002 (4) | -0.001 (4) | -0.003 (4) |
| C26 | 0.029 (4) | 0.066 (5) | 0.049 (6) | 0.001 (4) | 0.000 (4) | -0.001 (4) |
| C27 | 0.034 (4) | 0.070 (6) | 0.078 (8) | 0.000 (4) | -0.003 (4) | -0.009 (5) |
| C28 | 0.052 (3) | 0.161 (6) | 0.189 (8) | -0.025 (4) | 0.001 (4) | -0.042 (6) |
| C29 | 0.038 (5) | 0.136 (8) | 0.089 (9) | -0.002 (5) | -0.002 (5) | 0.007 (7) |
| C30 | 0.041 (5) | 0.139 (9) | 0.113 (11) | 0.010 (5) | 0.010 (6) | -0.014 (8) |
| C31 | 0.041 (5) | 0.096 (7) | 0.097 (10) | 0.015 (5) | 0.006 (5) | -0.030 (6) |
| C32 | 0.052 (3) | 0.161 (6) | 0.189 (8) | -0.025 (4) | 0.001 (4) | -0.042 (6) |
| C33 | 0.052 (3) | 0.161 (6) | 0.189 (8) | -0.025 (4) | 0.001 (4) | -0.042 (6) |
| O10 | 0.079 (6) | 0.088 (7) | 0.133 (9) | -0.006 (5) | -0.026 (6) | -0.034 (6) |
| N1 | 0.091 (7) | 0.118 (9) | 0.111 (10) | -0.016 (7) | -0.036 (7) | 0.020 (7) |
| C34 | 0.098 (9) | 0.128 (11) | 0.111 (12) | -0.018 (8) | -0.032 (8) | 0.032 (9) |
| C35 | 0.107 (8) | 0.183 (16) | 0.171 (18) | 0.004 (9) | -0.034 (9) | 0.025 (13) |
| C36 | 0.185 (16) | 0.164 (13) | 0.185 (19) | 0.001 (11) | -0.028 (13) | -0.022 (13) |

Table S32- Geometric parameters (Å, °) for : {[Nd(L²)₃(H₂O)].DMF}_n (2)

| | | | |
|---------------------|-----------|---------|------------|
| Nd1—O1 | 2.494 (6) | C13—H13 | 0.9300 |
| Nd1—O1W | 2.446 (6) | C13—C14 | 1.338 (12) |
| Nd1—O2 | 2.585 (5) | C14—H14 | 0.9300 |
| Nd1—O2 ⁱ | 2.536 (6) | C14—C15 | 1.439 (13) |

| | | | |
|-------------------------|-------------|--------------|------------|
| Nd1—O4 ⁱ | 2.514 (6) | C15—C16 | 1.395 (13) |
| Nd1—O5 | 2.456 (6) | C15—C20 | 1.396 (14) |
| Nd1—O5 ⁱ | 2.582 (6) | C16—H16 | 0.9300 |
| Nd1—O7 ⁱ | 2.487 (5) | C16—C17 | 1.395 (14) |
| Nd1—O8 | 2.419 (5) | C17—C18 | 1.361 (17) |
| Nd1—C1 | 2.914 (8) | C18—H18 | 0.9300 |
| Nd1—C12 ⁱ | 2.926 (8) | C18—C19 | 1.395 (18) |
| O1—C1 | 1.236 (10) | C19—H19 | 0.9300 |
| O1W—H1WA | 0.9447 | C19—C20 | 1.364 (17) |
| O1W—H1WB | 0.9410 | C20—H20 | 0.9300 |
| O2—Nd1 ⁱⁱ | 2.536 (6) | C21—H21A | 0.9700 |
| O2—C1 | 1.268 (10) | C21—H21B | 0.9700 |
| O3—C6 | 1.360 (12) | C21—C22 | 1.47 (2) |
| O3—C10 | 1.425 (14) | C22—H22A | 0.9600 |
| O4—Nd1 ⁱⁱ | 2.514 (6) | C22—H22B | 0.9600 |
| O4—C12 | 1.245 (9) | C22—H22C | 0.9600 |
| O5—Nd1 ⁱⁱ | 2.582 (6) | C23—C24 | 1.501 (12) |
| O5—C12 | 1.256 (10) | C24—H24 | 0.9300 |
| O6—C17 | 1.363 (13) | C24—C25 | 1.303 (12) |
| O6—C21 | 1.442 (14) | C25—H25 | 0.9300 |
| O7—Nd1 ⁱⁱ | 2.487 (5) | C25—C26 | 1.468 (12) |
| O7—C23 | 1.254 (9) | C26—C27 | 1.383 (14) |
| O8—C23 | 1.256 (10) | C26—C31 | 1.398 (14) |
| O9—C28 | 1.36 (2) | C27—H27 | 0.9300 |
| O9—C32 | 1.460 (11) | C27—C28 | 1.392 (17) |
| C1—C2 | 1.481 (12) | C28—C29 | 1.39 (2) |
| C2—H2 | 0.9300 | C29—H29 | 0.9300 |
| C2—C3 | 1.328 (13) | C29—C30 | 1.352 (19) |
| C3—H3 | 0.87 (8) | C30—H30 | 0.9300 |
| C3—C4 | 1.453 (14) | C30—C31 | 1.385 (15) |
| C4—C5 | 1.388 (13) | C31—H31 | 0.9300 |
| C4—C9 | 1.364 (14) | C32—H32A | 0.9700 |
| C5—H5 | 0.9300 | C32—H32B | 0.9700 |
| C5—C6 | 1.398 (15) | C32—C33 | 1.378 (15) |
| C6—C7 | 1.371 (16) | C33—H33A | 0.9600 |
| C7—H7 | 0.9300 | C33—H33B | 0.9600 |
| C7—C8 | 1.400 (16) | C33—H33C | 0.9600 |
| C8—H8 | 0.9300 | O10—C34 | 1.249 (19) |
| C8—C9 | 1.386 (16) | N1—C34 | 1.255 (18) |
| C9—H9 | 0.9300 | N1—C35 | 1.422 (16) |
| C10—H10A | 0.9700 | N1—C36 | 1.451 (17) |
| C10—H10B | 0.9700 | C34—H34 | 0.9300 |
| C10—C11 | 1.492 (18) | C35—H35A | 0.9600 |
| C11—H11A | 0.9600 | C35—H35B | 0.9600 |
| C11—H11B | 0.9600 | C35—H35C | 0.9600 |
| C11—H11C | 0.9600 | C36—H36A | 0.9600 |
| O1—Nd1—O2 | 50.69 (18) | C11—C10—H10B | 110.1 |
| O1—Nd1—O2 ⁱ | 73.74 (19) | C10—C11—H11A | 109.5 |
| O1—Nd1—O4 ⁱ | 147.9 (2) | C10—C11—H11B | 109.5 |
| O1—Nd1—O5 ⁱ | 137.69 (19) | C10—C11—H11C | 109.5 |
| O1—Nd1—C1 | 24.9 (2) | N1—C36—H36A | 109.5 |
| O1—Nd1—C12 ⁱ | 151.8 (2) | N1—C36—H36B | 109.5 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|---------------------------|------------|
| O1W—Nd1—O1 | 80.8 (2) | N1—C36—H36C | 109.5 |
| O1W—Nd1—O2 ⁱ | 71.36 (19) | O4—C12—Nd1 ⁱⁱ | 58.6 (4) |
| O1W—Nd1—O2 | 129.8 (2) | O4—C12—O5 | 120.4 (8) |
| O1W—Nd1—O4 ⁱ | 74.9 (2) | O4—C12—C13 | 119.7 (8) |
| O1W—Nd1—O5 | 141.6 (2) | O5—C12—Nd1 ⁱⁱ | 61.8 (4) |
| O1W—Nd1—O5 ⁱ | 70.58 (19) | O5—C12—C13 | 119.9 (7) |
| O1W—Nd1—O7 ⁱ | 138.17 (18) | C13—C12—Nd1 ⁱⁱ | 176.3 (6) |
| O1W—Nd1—C1 | 105.0 (2) | C12—C13—H13 | 118.4 |
| O1W—Nd1—C12 ⁱ | 71.3 (2) | C14—C13—C12 | 123.2 (8) |
| O2 ⁱ —Nd1—O2 | 101.66 (18) | C14—C13—H13 | 118.4 |
| O2 ⁱ —Nd1—O5 ⁱ | 67.98 (18) | C13—C14—H14 | 115.5 |
| O2—Nd1—C1 | 25.8 (2) | C13—C14—C15 | 129.0 (9) |
| O2 ⁱ —Nd1—C1 | 87.5 (2) | C15—C14—H14 | 115.5 |
| O2 ⁱ —Nd1—C12 ⁱ | 92.5 (2) | C16—C15—C14 | 118.2 (9) |
| O2—Nd1—C12 ⁱ | 157.4 (2) | C16—C15—C20 | 118.2 (10) |
| O4 ⁱ —Nd1—O2 | 140.70 (18) | C20—C15—C14 | 123.6 (9) |
| O4 ⁱ —Nd1—O2 ⁱ | 116.42 (18) | C15—C16—H16 | 119.5 |
| O4 ⁱ —Nd1—O5 ⁱ | 50.39 (19) | C15—C16—C17 | 121.0 (10) |
| O4 ⁱ —Nd1—C1 | 153.6 (2) | C17—C16—H16 | 119.5 |
| O4 ⁱ —Nd1—C12 ⁱ | 25.0 (2) | O6—C17—C16 | 115.2 (11) |
| O5—Nd1—O1 | 116.57 (19) | C18—C17—O6 | 124.8 (11) |
| O5—Nd1—O2 | 69.11 (19) | C18—C17—C16 | 119.9 (11) |
| O5—Nd1—O2 ⁱ | 144.29 (18) | C17—C18—H18 | 120.4 |
| O5 ⁱ —Nd1—O2 | 154.55 (17) | C17—C18—C19 | 119.3 (11) |
| O5—Nd1—O4 ⁱ | 74.14 (19) | C19—C18—H18 | 120.4 |
| O5—Nd1—O5 ⁱ | 105.1 (2) | C18—C19—H19 | 119.2 |
| O5—Nd1—O7 ⁱ | 72.68 (18) | C20—C19—C18 | 121.5 (12) |
| O5—Nd1—C1 | 93.2 (2) | C20—C19—H19 | 119.2 |
| O5 ⁱ —Nd1—C1 | 155.3 (2) | C15—C20—H20 | 120.0 |
| O5—Nd1—C12 ⁱ | 89.1 (2) | C19—C20—C15 | 120.1 (12) |
| O5 ⁱ —Nd1—C12 ⁱ | 25.38 (19) | C19—C20—H20 | 120.0 |
| O7 ⁱ —Nd1—O1 | 106.6 (2) | O6—C21—H21A | 110.4 |
| O7 ⁱ —Nd1—O2 | 76.61 (17) | O6—C21—H21B | 110.4 |
| O7 ⁱ —Nd1—O2 ⁱ | 71.62 (17) | O6—C21—C22 | 106.6 (13) |
| O7 ⁱ —Nd1—O4 ⁱ | 105.5 (2) | C9—C8—C7 | 120.2 (11) |
| O7 ⁱ —Nd1—O5 ⁱ | 78.03 (17) | C22—C21—H21A | 110.4 |
| O7 ⁱ —Nd1—C1 | 92.2 (2) | C22—C21—H21B | 110.4 |
| O7 ⁱ —Nd1—C12 ⁱ | 91.6 (2) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O8—Nd1—O1 | 73.6 (2) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O8—Nd1—O1W | 80.88 (19) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O8—Nd1—O2 ⁱ | 139.81 (19) | O3—C10—H10A | 110.1 |
| O8—Nd1—O2 | 74.38 (18) | O3—C10—H10B | 110.1 |
| O8—Nd1—O4 ⁱ | 82.1 (2) | O3—C10—C11 | 108.0 (13) |
| O8—Nd1—O5 ⁱ | 128.90 (18) | O7—C23—O8 | 126.8 (7) |
| O8—Nd1—O5 | 72.87 (18) | O7—C23—C24 | 116.0 (7) |
| O8—Nd1—O7 ⁱ | 140.94 (16) | O8—C23—C24 | 117.2 (7) |
| O8—Nd1—C1 | 72.0 (2) | C23—C24—H24 | 118.5 |
| O8—Nd1—C12 ⁱ | 105.7 (2) | C25—C24—C23 | 123.0 (8) |
| C1—Nd1—C12 ⁱ | 176.0 (2) | C25—C24—H24 | 118.5 |
| C1—O1—Nd1 | 96.9 (5) | C24—C25—H25 | 116.5 |
| Nd1—O1W—H1WA | 113.7 | C24—C25—C26 | 127.0 (9) |
| Nd1—O1W—H1WB | 113.2 | C26—C25—H25 | 116.5 |

| | | | |
|---------------------------|------------|--------------|------------|
| C11—C10—H10A | 110.1 | C27—C26—C25 | 122.9 (9) |
| Nd1 ⁱⁱ —O2—Nd1 | 109.6 (2) | C27—C26—C31 | 118.4 (9) |
| C1—O2—Nd1 ⁱⁱ | 143.6 (5) | C31—C26—C25 | 118.6 (9) |
| C1—O2—Nd1 | 91.8 (5) | C26—C27—H27 | 119.9 |
| C6—O3—C10 | 118.3 (10) | C26—C27—C28 | 120.1 (12) |
| C12—O4—Nd1 ⁱⁱ | 96.4 (5) | C28—C27—H27 | 119.9 |
| Nd1—O5—Nd1 ⁱⁱ | 112.3 (2) | O9—C28—C27 | 116.5 (15) |
| C12—O5—Nd1 ⁱⁱ | 92.8 (5) | O9—C28—C29 | 122.6 (13) |
| C12—O5—Nd1 | 153.9 (5) | C29—C28—C27 | 120.8 (16) |
| C17—O6—C21 | 119.4 (11) | C28—C29—H29 | 120.7 |
| C23—O7—Nd1 ⁱⁱ | 136.0 (5) | C30—C29—C28 | 118.6 (13) |
| C23—O8—Nd1 | 141.7 (5) | C30—C29—H29 | 120.7 |
| C28—O9—C32 | 122.1 (13) | C29—C30—H30 | 119.1 |
| O1—C1—Nd1 | 58.2 (4) | C29—C30—C31 | 121.8 (13) |
| O1—C1—O2 | 120.6 (8) | C31—C30—H30 | 119.1 |
| O1—C1—C2 | 119.8 (8) | C26—C31—H31 | 120.0 |
| O2—C1—Nd1 | 62.5 (4) | C30—C31—C26 | 120.1 (12) |
| O2—C1—C2 | 119.5 (8) | C30—C31—H31 | 120.0 |
| C2—C1—Nd1 | 176.9 (6) | O9—C32—H32A | 110.7 |
| C1—C2—H2 | 118.5 | O9—C32—H32B | 110.7 |
| C3—C2—C1 | 123.0 (9) | C9—C8—H8 | 119.9 |
| C3—C2—H2 | 118.5 | C33—C32—O9 | 105.1 (13) |
| C2—C3—H3 | 113 (6) | C33—C32—H32A | 110.7 |
| C2—C3—C4 | 127.5 (10) | C33—C32—H32B | 110.7 |
| C4—C3—H3 | 120 (6) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| C5—C4—C3 | 116.9 (9) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| C9—C4—C3 | 123.2 (10) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| C9—C4—C5 | 119.8 (10) | C4—C9—C8 | 120.8 (11) |
| C4—C5—H5 | 120.3 | C4—C9—H9 | 119.6 |
| C4—C5—C6 | 119.5 (10) | C8—C9—H9 | 119.6 |
| C6—C5—H5 | 120.3 | C34—N1—C35 | 126.1 (17) |
| O3—C6—C5 | 115.1 (11) | C34—N1—C36 | 119.5 (17) |
| O3—C6—C7 | 123.8 (11) | C35—N1—C36 | 114.4 (16) |
| C7—C6—C5 | 121.1 (10) | O10—C34—N1 | 125.8 (18) |
| C6—C7—H7 | 120.7 | O10—C34—H34 | 117.1 |
| C6—C7—C8 | 118.6 (10) | N1—C34—H34 | 117.1 |
| C8—C7—H7 | 120.7 | N1—C35—H35A | 109.5 |
| C7—C8—H8 | 119.9 | N1—C35—H35B | 109.5 |
| | | N1—C35—H35C | 109.5 |

Table S33- Crystal Data and Details of the Structure Determination for : {[Gd(L²)₃(H₂O)].DMF}_n (3).

| Crystal data | |
|-----------------------------|--|
| Formula | C ₃₆ H ₄₂ NGdO ₁₁ · |
| Formula weight | 821.95 |
| Crystal System, Space group | Orthorhombic, Pbc _a |
| a, b, c [Angstrom] | 27.6337 (14), 7.8463 (4), 37.555 (2) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90, 90, 90 |
| V [Ang**3] | 8142.7 (7) |
| Z | 8 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.341 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 10.98 |
| F(000) | 3336 |

| | | |
|--|----------------------|---------------------|
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 250 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu K α | $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 4.0, 65.4 | |
| Dataset | -32/32; -8/8; -36/44 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 63670, 6862, 0.205 | |
| Observed data [$I > 2.0 \sigma(I)$] | 4964 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 6862, 388 | |
| R, wR2, S | 0.094, 0.234, 1.04 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -2.57, 2.29 | |

Table S34 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n (3)$.

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|-------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| Gd1 | 0.22634 (2) | 0.47124 (7) | 0.70299 (2) | 0.0183 (2) |
| O1 | 0.2028 (3) | 0.5357 (11) | 0.7650 (2) | 0.0338 (19) |
| O1W | 0.1570 (3) | 0.6497 (12) | 0.6986 (3) | 0.039 (2) |
| O2 | 0.2417 (2) | 0.7411 (9) | 0.7384 (2) | 0.0220 (16) |
| O3 | 0.0982 (4) | 0.8345 (16) | 0.9306 (3) | 0.066 (3) |
| O4 | 0.1995 (3) | 0.4003 (11) | 0.6428 (2) | 0.033 (2) |
| O5 | 0.2523 (3) | 0.2206 (9) | 0.66534 (19) | 0.0228 (16) |
| O6 | 0.1144 (4) | 0.1634 (16) | 0.4670 (3) | 0.065 (3) |
| O7 | 0.3139 (2) | 0.4940 (9) | 0.7012 (2) | 0.0270 (12) |
| O8 | 0.3363 (2) | 0.7665 (9) | 0.7094 (2) | 0.0270 (12) |
| O9 | 0.5660 (4) | 0.270 (2) | 0.6900 (5) | 0.109 (4) |
| C1 | 0.2213 (4) | 0.6836 (14) | 0.7662 (3) | 0.024 (2) |
| C2 | 0.2200 (5) | 0.7810 (16) | 0.7997 (3) | 0.0323 (16) |
| C3 | 0.1925 (5) | 0.7398 (16) | 0.8266 (3) | 0.0323 (16) |
| C4 | 0.1879 (5) | 0.8209 (16) | 0.8617 (3) | 0.0323 (16) |
| C5 | 0.1462 (5) | 0.7953 (17) | 0.8816 (3) | 0.040 (3) |
| C6 | 0.1405 (6) | 0.8727 (18) | 0.9144 (4) | 0.048 (3) |
| C7 | 0.1747 (7) | 0.980 (2) | 0.9267 (4) | 0.067 (5) |
| C8 | 0.2154 (7) | 1.012 (2) | 0.9064 (4) | 0.063 (4) |
| C9 | 0.2226 (6) | 0.9379 (17) | 0.8743 (4) | 0.044 (3) |
| C10 | 0.0908 (7) | 0.888 (3) | 0.9668 (4) | 0.074 (6) |
| C11 | 0.0423 (9) | 0.828 (4) | 0.9781 (6) | 0.122 (10) |
| C12 | 0.2254 (5) | 0.2683 (15) | 0.6392 (3) | 0.0328 (19) |
| C13 | 0.2242 (5) | 0.1721 (15) | 0.6060 (3) | 0.0328 (19) |
| C14 | 0.1955 (5) | 0.2097 (15) | 0.5781 (3) | 0.0323 (19) |
| C15 | 0.1929 (5) | 0.1287 (15) | 0.5440 (3) | 0.0323 (19) |
| C16 | 0.1554 (5) | 0.1837 (18) | 0.5201 (3) | 0.039 (3) |
| C17 | 0.1521 (6) | 0.1008 (17) | 0.4873 (4) | 0.043 (3) |
| C18 | 0.1835 (6) | -0.0187 (19) | 0.4763 (4) | 0.049 (4) |
| C19 | 0.2206 (7) | -0.069 (2) | 0.4999 (4) | 0.064 (5) |
| C20 | 0.2255 (6) | 0.0074 (17) | 0.5327 (4) | 0.045 (3) |
| C21 | 0.1092 (7) | 0.094 (3) | 0.4320 (4) | 0.072 (6) |
| C22 | 0.0642 (9) | 0.179 (3) | 0.4164 (6) | 0.111 (9) |
| C23 | 0.3450 (4) | 0.6126 (14) | 0.7050 (4) | 0.0270 (12) |
| C24 | 0.3970 (4) | 0.5605 (15) | 0.7026 (4) | 0.031 (3) |
| C25 | 0.4330 (4) | 0.6598 (16) | 0.7103 (3) | 0.029 (3) |
| C26 | 0.4835 (4) | 0.6182 (18) | 0.7101 (3) | 0.035 (3) |
| C27 | 0.5030 (4) | 0.467 (2) | 0.6976 (4) | 0.046 (4) |
| C28 | 0.5516 (7) | 0.423 (4) | 0.7015 (8) | 0.109 (4) |
| C29 | 0.5836 (5) | 0.540 (3) | 0.7171 (5) | 0.062 (5) |

| | | | | |
|-----|------------|-------------|------------|-----------|
| C30 | 0.5647 (5) | 0.692 (2) | 0.7285 (4) | 0.059 (5) |
| C31 | 0.5176 (5) | 0.732 (2) | 0.7253 (4) | 0.047 (4) |
| C32 | 0.6116 (6) | 0.199 (3) | 0.6977 (6) | 0.109 (4) |
| C33 | 0.6410 (7) | 0.241 (3) | 0.6661 (6) | 0.109 (4) |
| O10 | 0.4300 (4) | 1.0954 (17) | 0.6705 (4) | 0.074 (4) |
| N1 | 0.4641 (6) | 0.895 (2) | 0.6375 (4) | 0.080 (4) |
| C34 | 0.4270 (8) | 0.963 (3) | 0.6510 (5) | 0.082 (5) |
| C35 | 0.5127 (8) | 0.955 (3) | 0.6413 (7) | 0.108 (5) |
| C36 | 0.4589 (9) | 0.742 (3) | 0.6163 (6) | 0.108 (5) |

Table S35 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $\{[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})].\text{DMF}\}_n (3)$

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| Gd1 | 0.0179 (3) | 0.0089 (4) | 0.0281 (3) | -0.0004 (2) | -0.0005 (3) | -0.0023 (3) |
| O1 | 0.046 (5) | 0.019 (4) | 0.036 (5) | -0.006 (3) | 0.011 (4) | -0.010 (3) |
| O1W | 0.023 (4) | 0.045 (6) | 0.049 (6) | 0.000 (4) | -0.003 (4) | -0.003 (4) |
| O2 | 0.027 (4) | 0.012 (4) | 0.027 (3) | -0.003 (3) | 0.000 (3) | 0.001 (3) |
| O3 | 0.084 (8) | 0.072 (9) | 0.042 (6) | 0.003 (7) | 0.020 (6) | -0.013 (6) |
| O4 | 0.045 (5) | 0.024 (5) | 0.030 (5) | 0.007 (4) | -0.013 (4) | -0.009 (4) |
| O5 | 0.030 (4) | 0.009 (4) | 0.030 (4) | 0.001 (3) | -0.002 (3) | 0.001 (3) |
| O6 | 0.085 (8) | 0.072 (9) | 0.037 (6) | 0.015 (7) | -0.024 (6) | -0.012 (5) |
| O7 | 0.018 (2) | 0.007 (3) | 0.056 (3) | -0.0019 (17) | 0.001 (2) | -0.001 (2) |
| O8 | 0.018 (2) | 0.007 (3) | 0.056 (3) | -0.0019 (17) | 0.001 (2) | -0.001 (2) |
| O9 | 0.051 (5) | 0.108 (9) | 0.168 (11) | 0.019 (5) | 0.004 (6) | -0.037 (8) |
| C1 | 0.035 (6) | 0.008 (4) | 0.029 (4) | 0.000 (4) | 0.001 (4) | -0.001 (3) |
| C2 | 0.048 (4) | 0.016 (4) | 0.033 (3) | 0.000 (3) | 0.004 (3) | -0.007 (3) |
| C3 | 0.048 (4) | 0.016 (4) | 0.033 (3) | 0.000 (3) | 0.004 (3) | -0.007 (3) |
| C4 | 0.048 (4) | 0.016 (4) | 0.033 (3) | 0.000 (3) | 0.004 (3) | -0.007 (3) |
| C5 | 0.057 (6) | 0.025 (7) | 0.037 (6) | -0.006 (5) | 0.008 (4) | -0.006 (5) |
| C6 | 0.078 (8) | 0.027 (7) | 0.037 (6) | 0.001 (6) | 0.009 (5) | -0.010 (5) |
| C7 | 0.096 (8) | 0.057 (10) | 0.047 (7) | -0.018 (7) | 0.008 (6) | -0.022 (7) |
| C8 | 0.093 (9) | 0.048 (9) | 0.047 (6) | -0.019 (7) | 0.004 (6) | -0.012 (6) |
| C9 | 0.071 (7) | 0.023 (7) | 0.038 (5) | -0.012 (5) | -0.006 (5) | 0.000 (5) |
| C10 | 0.103 (15) | 0.071 (14) | 0.047 (10) | 0.038 (11) | 0.029 (10) | 0.006 (9) |
| C11 | 0.115 (19) | 0.18 (3) | 0.076 (16) | 0.012 (19) | 0.052 (15) | -0.021 (17) |
| C12 | 0.059 (5) | 0.008 (4) | 0.032 (4) | 0.002 (4) | 0.000 (4) | -0.003 (3) |
| C13 | 0.059 (5) | 0.008 (4) | 0.032 (4) | 0.002 (4) | 0.000 (4) | -0.003 (3) |
| C14 | 0.058 (5) | 0.007 (4) | 0.031 (4) | -0.004 (3) | -0.003 (3) | -0.003 (3) |
| C15 | 0.058 (5) | 0.007 (4) | 0.031 (4) | -0.004 (3) | -0.003 (3) | -0.003 (3) |
| C16 | 0.059 (6) | 0.029 (7) | 0.028 (5) | 0.002 (5) | -0.008 (4) | -0.007 (4) |
| C17 | 0.076 (8) | 0.018 (6) | 0.033 (5) | -0.004 (5) | -0.008 (5) | -0.008 (4) |
| C18 | 0.083 (8) | 0.033 (8) | 0.032 (6) | 0.008 (6) | -0.011 (5) | -0.013 (5) |
| C19 | 0.092 (9) | 0.054 (9) | 0.047 (6) | 0.026 (8) | -0.016 (6) | -0.021 (6) |
| C20 | 0.076 (7) | 0.020 (6) | 0.039 (6) | 0.007 (5) | -0.008 (5) | -0.004 (4) |
| C21 | 0.102 (14) | 0.064 (13) | 0.050 (10) | 0.010 (11) | -0.042 (10) | 0.002 (9) |
| C22 | 0.16 (2) | 0.101 (19) | 0.071 (14) | 0.002 (17) | -0.069 (15) | 0.009 (13) |
| C23 | 0.018 (2) | 0.007 (3) | 0.056 (3) | -0.0019 (17) | 0.001 (2) | -0.001 (2) |
| C24 | 0.026 (6) | 0.009 (7) | 0.059 (8) | 0.006 (4) | -0.002 (6) | -0.006 (6) |
| C25 | 0.030 (6) | 0.019 (7) | 0.038 (7) | -0.006 (5) | -0.004 (5) | 0.001 (5) |
| C26 | 0.033 (7) | 0.036 (8) | 0.035 (7) | -0.009 (6) | -0.001 (5) | -0.010 (6) |
| C27 | 0.017 (6) | 0.056 (10) | 0.064 (10) | -0.003 (6) | -0.003 (6) | -0.014 (8) |
| C28 | 0.051 (5) | 0.108 (9) | 0.168 (11) | 0.019 (5) | 0.004 (6) | -0.037 (8) |
| C29 | 0.019 (6) | 0.095 (15) | 0.072 (11) | -0.008 (8) | -0.006 (7) | 0.014 (10) |
| C30 | 0.033 (8) | 0.079 (13) | 0.067 (11) | -0.019 (8) | -0.013 (7) | -0.030 (10) |
| C31 | 0.036 (7) | 0.046 (10) | 0.058 (9) | -0.022 (6) | -0.006 (6) | -0.027 (7) |
| C32 | 0.051 (5) | 0.108 (9) | 0.168 (11) | 0.019 (5) | 0.004 (6) | -0.037 (8) |
| C33 | 0.051 (5) | 0.108 (9) | 0.168 (11) | 0.019 (5) | 0.004 (6) | -0.037 (8) |
| O10 | 0.047 (6) | 0.069 (8) | 0.107 (9) | 0.004 (5) | 0.030 (6) | -0.006 (6) |
| N1 | 0.082 (7) | 0.079 (9) | 0.080 (9) | 0.012 (7) | 0.023 (7) | 0.004 (7) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|------------|------------|-----------|-----------|------------|
| C34 | 0.085 (8) | 0.069 (9) | 0.092 (11) | 0.004 (7) | 0.026 (7) | 0.005 (8) |
| C35 | 0.097 (8) | 0.104 (10) | 0.123 (12) | 0.004 (7) | 0.025 (8) | -0.013 (9) |
| C36 | 0.097 (8) | 0.104 (10) | 0.123 (12) | 0.004 (7) | 0.025 (8) | -0.013 (9) |

Table S36- Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for : $\{[\text{Gd}(\text{L}^2)].\text{DMF}\}_n$ (3)

| | | | |
|-------------------------|------------|-------------|------------|
| Gd1—O1 | 2.469 (8) | C14—H14 | 0.9500 |
| Gd1—O1W | 2.380 (8) | C14—C15 | 1.434 (16) |
| Gd1—O2 | 2.535 (7) | C15—C16 | 1.436 (18) |
| Gd1—O2 ⁱ | 2.409 (7) | C15—C20 | 1.375 (19) |
| Gd1—O4 | 2.444 (8) | C16—H16 | 0.9500 |
| Gd1—O5 ⁱⁱ | 2.485 (7) | C16—C17 | 1.399 (17) |
| Gd1—O5 | 2.526 (7) | C17—C18 | 1.34 (2) |
| Gd1—O7 | 2.427 (7) | C18—H18 | 0.9500 |
| Gd1—O8 ⁱ | 2.373 (7) | C18—C19 | 1.41 (2) |
| O1—C1 | 1.268 (14) | C19—H19 | 0.9500 |
| O1W—H1WA | 0.9025 | C19—C20 | 1.379 (19) |
| O1W—H1WB | 0.9066 | C20—H20 | 0.9500 |
| O2—Gd1 ⁱⁱ | 2.410 (7) | C21—H21A | 0.9900 |
| O2—C1 | 1.272 (13) | C21—H21B | 0.9900 |
| O3—C6 | 1.352 (18) | C21—C22 | 1.52 (3) |
| O3—C10 | 1.438 (18) | C22—H22A | 0.9800 |
| O4—C12 | 1.267 (14) | C22—H22B | 0.9800 |
| O5—Gd1 ⁱ | 2.485 (7) | C22—H22C | 0.9800 |
| O5—C12 | 1.286 (14) | C23—C24 | 1.494 (15) |
| O6—C17 | 1.381 (17) | C24—H24 | 0.9500 |
| O6—C21 | 1.428 (19) | C24—C25 | 1.298 (16) |
| O7—C23 | 1.276 (13) | C25—H25 | 0.9500 |
| O8—Gd1 ⁱⁱ | 2.373 (7) | C25—C26 | 1.432 (17) |
| O8—C23 | 1.243 (14) | C26—C27 | 1.39 (2) |
| O9—C28 | 1.34 (3) | C26—C31 | 1.418 (17) |
| O9—C32 | 1.404 (15) | C27—H27 | 0.9500 |
| C1—C2 | 1.470 (16) | C27—C28 | 1.39 (2) |
| C2—H2 | 0.9500 | C28—C29 | 1.40 (3) |
| C2—C3 | 1.308 (17) | C29—H29 | 0.9500 |
| C3—H3 | 0.9500 | C29—C30 | 1.37 (2) |
| C3—C4 | 1.467 (16) | C30—H30 | 0.9500 |
| C4—C5 | 1.388 (18) | C30—C31 | 1.34 (2) |
| C4—C9 | 1.411 (18) | C31—H31 | 0.9500 |
| C5—H5 | 0.9500 | C32—H32A | 0.9900 |
| C5—C6 | 1.384 (18) | C32—H32B | 0.9900 |
| C6—C7 | 1.35 (2) | C32—C33 | 1.476 (17) |
| C7—H7 | 0.9500 | C33—H33A | 0.9800 |
| C7—C8 | 1.38 (2) | C33—H33B | 0.9800 |
| C8—H8 | 0.9500 | C33—H33C | 0.9800 |
| C8—C9 | 1.35 (2) | O10—C34 | 1.28 (2) |
| C9—H9 | 0.9500 | N1—C34 | 1.26 (2) |
| C10—H10A | 0.9900 | N1—C35 | 1.43 (2) |
| C10—H10B | 0.9900 | N1—C36 | 1.45 (2) |
| C10—C11 | 1.48 (3) | C34—H34 | 0.9500 |
| C11—H11A | 0.9800 | C35—H35A | 0.9800 |
| C11—H11B | 0.9800 | C35—H35B | 0.9800 |
| C11—H11C | 0.9800 | C35—H35C | 0.9800 |
| C12—C13 | 1.456 (16) | C36—H36A | 0.9800 |
| C13—H13 | 0.9500 | C36—H36B | 0.9800 |
| C13—C14 | 1.347 (17) | C36—H36C | 0.9800 |
| O1—Gd1—O2 | 51.6 (3) | C12—C13—H13 | 117.8 |
| O1—Gd1—O5 | 139.6 (3) | C14—C13—C12 | 124.4 (12) |
| O1—Gd1—O5 ⁱⁱ | 116.0 (3) | C14—C13—H13 | 117.8 |

| | | | |
|---------------------------------------|------------|--------------|------------|
| O1W—Gd1—O1 | 74.5 (3) | C13—C14—H14 | 115.6 |
| O1W—Gd1—O2 ⁱ | 140.8 (3) | C13—C14—C15 | 128.9 (12) |
| O1W—Gd1—O2 | 71.3 (3) | C15—C14—H14 | 115.6 |
| O1W—Gd1—O4 | 79.9 (3) | C14—C15—C16 | 117.3 (12) |
| O1W—Gd1—O5 | 130.4 (3) | C20—C15—C14 | 123.3 (12) |
| O1W—Gd1—O5 ⁱⁱ | 71.9 (3) | C20—C15—C16 | 119.3 (12) |
| O1W—Gd1—O7 | 139.3 (3) | C15—C16—H16 | 121.4 |
| O2 ⁱ —Gd1—O1 | 74.4 (3) | C17—C16—C15 | 117.2 (13) |
| O2 ⁱ —Gd1—O2 | 106.0 (2) | C17—C16—H16 | 121.4 |
| O2 ⁱ —Gd1—O4 | 116.8 (3) | O6—C17—C16 | 111.8 (13) |
| O2 ⁱ —Gd1—O5 ⁱⁱ | 144.7 (2) | C18—C17—O6 | 124.6 (12) |
| O2 ⁱ —Gd1—O5 | 67.7 (2) | C18—C17—C16 | 123.5 (14) |
| O2 ⁱ —Gd1—O7 | 72.8 (2) | C17—C18—H18 | 120.8 |
| O4—Gd1—O1 | 147.0 (3) | C17—C18—C19 | 118.4 (13) |
| O4—Gd1—O2 | 136.5 (3) | C19—C18—H18 | 120.8 |
| O4—Gd1—O5 | 52.5 (3) | C18—C19—H19 | 119.7 |
| O4—Gd1—O5 ⁱⁱ | 74.1 (3) | C20—C19—C18 | 120.6 (15) |
| O5 ⁱⁱ —Gd1—O2 | 66.5 (2) | C20—C19—H19 | 119.7 |
| O5—Gd1—O2 | 153.6 (2) | C15—C20—C19 | 120.8 (14) |
| O5 ⁱⁱ —Gd1—O5 | 103.1 (2) | C15—C20—H20 | 119.6 |
| O7—Gd1—O1 | 105.8 (3) | C19—C20—H20 | 119.6 |
| O7—Gd1—O2 | 77.6 (2) | O6—C21—H21A | 110.6 |
| O7—Gd1—O4 | 107.1 (3) | O6—C21—H21B | 110.6 |
| O7—Gd1—O5 | 76.1 (3) | O6—C21—C22 | 105.7 (16) |
| O7—Gd1—O5 ⁱⁱ | 71.9 (3) | O3—C10—C11 | 107.8 (18) |
| O8 ⁱ —Gd1—O1 | 81.4 (3) | C22—C21—H21A | 110.6 |
| O8 ⁱ —Gd1—O1W | 79.5 (3) | C22—C21—H21B | 110.6 |
| O8 ⁱ —Gd1—O2 ⁱ | 72.8 (2) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O8 ⁱ —Gd1—O2 | 129.4 (2) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O8 ⁱ —Gd1—O4 | 73.7 (3) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O8 ⁱ —Gd1—O5 ⁱⁱ | 139.8 (3) | O4—C12—O5 | 118.8 (10) |
| O8 ⁱ —Gd1—O5 | 74.7 (3) | O4—C12—C13 | 120.1 (11) |
| O8 ⁱ —Gd1—O7 | 141.2 (2) | O5—C12—C13 | 121.1 (11) |
| C1—O1—Gd1 | 96.7 (7) | O7—C23—C24 | 116.2 (10) |
| Gd1—O1W—H1WA | 111.3 | O8—C23—O7 | 126.3 (10) |
| Gd1—O1W—H1WB | 112.4 | O8—C23—C24 | 117.5 (10) |
| C8—C9—H9 | 120.7 | C23—C24—H24 | 118.0 |
| Gd1 ⁱⁱ —O2—Gd1 | 113.5 (3) | C25—C24—C23 | 124.1 (11) |
| C1—O2—Gd1 | 93.5 (6) | C25—C24—H24 | 118.0 |
| C1—O2—Gd1 ⁱⁱ | 151.9 (7) | C24—C25—H25 | 116.2 |
| C6—O3—C10 | 118.9 (14) | C24—C25—C26 | 127.6 (12) |
| C12—O4—Gd1 | 96.5 (7) | C26—C25—H25 | 116.2 |
| Gd1 ⁱ —O5—Gd1 | 111.2 (3) | C27—C26—C25 | 125.2 (11) |
| C1—O2—Gd1 | 93.5 (6) | C25—C24—H24 | 118.0 |
| C1—O2—Gd1 ⁱⁱ | 151.9 (7) | C24—C25—H25 | 116.2 |
| C6—O3—C10 | 118.9 (14) | C24—C25—C26 | 127.6 (12) |
| C12—O4—Gd1 | 96.5 (7) | C26—C25—H25 | 116.2 |
| Gd1 ⁱ —O5—Gd1 | 111.2 (3) | C27—C26—C25 | 125.2 (11) |
| C12—O5—Gd1 ⁱ | 143.2 (7) | C27—C26—C31 | 114.6 (12) |
| C12—O5—Gd1 | 92.2 (7) | C31—C26—C25 | 120.1 (12) |
| C17—O6—C21 | 116.6 (12) | C26—C27—H27 | 118.3 |
| C23—O7—Gd1 | 136.3 (7) | C26—C27—C28 | 123.4 (16) |
| C23—O8—Gd1 ⁱⁱ | 141.9 (7) | C28—C27—H27 | 118.3 |
| C28—O9—C32 | 123.6 (19) | O9—C28—C27 | 118 (2) |
| O1—C1—O2 | 118.1 (10) | O9—C28—C29 | 122.4 (18) |
| O1—C1—C2 | 119.9 (10) | C27—C28—C29 | 119 (2) |
| O2—C1—C2 | 122.0 (10) | C28—C29—H29 | 121.3 |
| C1—C2—H2 | 118.4 | C30—C29—C28 | 117.4 (15) |
| C3—C2—C1 | 123.2 (12) | C30—C29—H29 | 121.3 |
| C3—C2—H2 | 118.4 | C29—C30—H30 | 118.5 |

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| C2—C3—H3 | 115.2 | C31—C30—C29 | 123.0 (14) |
| C2—C3—C4 | 129.6 (12) | C31—C30—H30 | 118.5 |
| C4—C3—H3 | 115.2 | C26—C31—H31 | 118.9 |
| C5—C4—C3 | 119.5 (12) | C30—C31—C26 | 122.1 (15) |
| C5—C4—C9 | 118.5 (12) | C30—C31—H31 | 118.9 |
| C9—C4—C3 | 121.7 (12) | O9—C32—H32A | 111.0 |
| C4—C5—H5 | 119.6 | O9—C32—H32B | 111.0 |
| C6—C5—C4 | 120.7 (14) | O9—C32—C33 | 104.0 (17) |
| C6—C5—H5 | 119.6 | O10—C34—H34 | 119.2 |
| O3—C6—C5 | 113.6 (14) | C33—C32—H32A | 111.0 |
| C7—C6—O3 | 126.4 (14) | C33—C32—H32B | 111.0 |
| C7—C6—C5 | 120.0 (15) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| C6—C7—H7 | 120.2 | C32—C33—H33B | 109.5 |
| C6—C7—C8 | 119.6 (15) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| C8—C7—H7 | 120.2 | N1—C36—H36A | 109.5 |
| C7—C8—H8 | 118.8 | N1—C36—H36B | 109.5 |
| C9—C8—C7 | 122.4 (16) | N1—C36—H36C | 109.5 |
| C9—C8—H8 | 118.8 | C34—N1—C35 | 126 (2) |
| C4—C9—H9 | 120.7 | C34—N1—C36 | 119.4 (19) |
| C8—C9—C4 | 118.6 (15) | C35—N1—C36 | 114.9 (18) |
| O3—C10—H10A | 110.1 | N1—C34—O10 | 122 (2) |
| O3—C10—H10B | 110.1 | N1—C34—H34 | 119.2 |
| C11—C10—H10A | 110.1 | N1—C35—H35A | 109.5 |
| C11—C10—H10B | 110.1 | N1—C35—H35B | 109.5 |
| C10—C11—H11A | 109.5 | N1—C35—H35C | 109.5 |
| C10—C11—H11B | 109.5 | C10—C11—H11C | 109.5 |

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y+1/2, z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, z$.

Table S37- Crystal Data and Details of the Structure Determination for :
 $\{[Gd(L^2)_3][Gd(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (4).

| Crystal data | | |
|-------------------------------------|--|---------------------|
| Formula | C ₆₉ H ₇₅ Gd ₂ NO ₂₀ | |
| Formula weight | 1552.80 | |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 | |
| a, b, c [Angstrom] | 15.4533 (6), 15.7179 (6), 16.9333 (7) | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 63.949 (2)°, 76.151 (2)°, γ = 67.055 (2)° | |
| V [Ang**3] | 3391.2 (2) | |
| Z | 2 | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.521 | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 13.12 | |
| F(000) | 1568 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 250 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | λ = 1.54184 |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.9, 65.1 | |
| Dataset | -17/18; -18/18; -19/19 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 28495, 11166, 0.054 | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 9340 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 11166, 831 | |
| R, wR2, S | 0.051, 0.152, 1.04 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -1.37, 2.39 | |

Table S38 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[Gd(L^2)_3][Gd(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (4).

| x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} | Occ. (<1) |
|---|---|---|--------------------|-----------|
|---|---|---|--------------------|-----------|

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Gd1 | 0.36635 (2) | 0.56784 (2) | 0.45606 (2) | 0.01891 (12) |
| Gd2 | 0.12325 (2) | 0.50987 (2) | 0.49738 (2) | 0.01761 (11) |
| O1 | 0.3677 (3) | 0.5560 (3) | 0.3165 (3) | 0.0347 (10) |
| O1W | 0.4637 (3) | 0.6654 (3) | 0.3601 (3) | 0.0309 (9) |
| O2 | 0.2849 (3) | 0.4742 (3) | 0.4283 (3) | 0.0250 (9) |
| O4 | 0.2567 (3) | 0.7332 (3) | 0.3732 (3) | 0.0352 (10) |
| O5 | 0.1928 (3) | 0.6287 (3) | 0.4836 (3) | 0.0264 (9) |
| O6 | -0.0467 (3) | 1.2500 (3) | 0.2985 (3) | 0.0427 (12) |
| O7 | 0.6566 (3) | 0.3343 (3) | 0.4589 (3) | 0.0364 (10) |
| O8 | 0.5127 (3) | 0.4395 (3) | 0.4553 (3) | 0.0281 (9) |
| O9 | 0.7260 (4) | -0.0420 (3) | 0.2872 (3) | 0.0476 (12) |
| O10 | 0.2116 (3) | 0.4148 (3) | 0.6195 (3) | 0.0322 (10) |
| O11 | 0.3491 (3) | 0.4416 (3) | 0.5995 (3) | 0.0279 (9) |
| O12 | 0.1552 (8) | 0.0180 (7) | 1.0408 (6) | 0.132 (2) |
| O13 | -0.1097 (3) | 0.3854 (3) | 0.6591 (3) | 0.0317 (10) |
| O14 | 0.0175 (3) | 0.4241 (3) | 0.5909 (3) | 0.0259 (9) |
| O15 | -0.1503 (7) | 0.2951 (9) | 1.1315 (5) | 0.139 (3) |
| O16 | 0.1377 (3) | 0.3859 (3) | 0.4488 (3) | 0.0276 (9) |
| O17 | -0.0046 (3) | 0.3785 (3) | 0.4469 (3) | 0.0315 (10) |
| O18 | 0.4818 (4) | -0.0805 (4) | 0.4269 (4) | 0.0555 (14) |
| C1 | 0.3165 (4) | 0.5007 (4) | 0.3465 (4) | 0.0248 (12) |
| C2 | 0.2944 (4) | 0.4630 (5) | 0.2908 (4) | 0.0302 (14) |
| C3 | 0.3344 (5) | 0.4760 (5) | 0.2099 (4) | 0.0342 (15) |
| C4 | 0.3198 (6) | 0.4424 (6) | 0.1479 (5) | 0.0498 (19) |
| C5 | 0.3707 (7) | 0.4586 (6) | 0.0676 (5) | 0.063 (2) |
| C6 | 0.3568 (11) | 0.4278 (9) | 0.0069 (7) | 0.103 (5) |
| C7 | 0.2966 (14) | 0.3755 (12) | 0.0295 (9) | 0.141 (7) |
| C8 | 0.2448 (13) | 0.3599 (12) | 0.1109 (9) | 0.139 (7) |
| C9 | 0.2550 (9) | 0.3927 (10) | 0.1698 (7) | 0.096 (4) |
| C12 | 0.1858 (4) | 0.7187 (4) | 0.4244 (4) | 0.0242 (12) |
| C13 | 0.0979 (4) | 0.7989 (4) | 0.4260 (4) | 0.0333 (14) |
| C14 | 0.0883 (5) | 0.8950 (5) | 0.3793 (4) | 0.0347 (15) |
| C15 | 0.0062 (4) | 0.9801 (5) | 0.3874 (4) | 0.0320 (14) |
| C16 | 0.0093 (5) | 1.0763 (5) | 0.3371 (4) | 0.0345 (15) |
| C17 | -0.0612 (5) | 1.1601 (4) | 0.3481 (4) | 0.0320 (14) |
| C18 | -0.1359 (5) | 1.1468 (5) | 0.4098 (4) | 0.0349 (15) |
| C19 | -0.1399 (5) | 1.0506 (5) | 0.4588 (5) | 0.0401 (16) |
| C20 | -0.0704 (5) | 0.9681 (5) | 0.4494 (5) | 0.0386 (16) |
| C21 | -0.1201 (6) | 1.3377 (5) | 0.3065 (5) | 0.051 (2) |
| C22 | -0.0910 (8) | 1.4275 (6) | 0.2428 (6) | 0.072 (3) |
| C23 | 0.5754 (4) | 0.3658 (4) | 0.4373 (4) | 0.0277 (13) |
| C24 | 0.5484 (4) | 0.3237 (5) | 0.3875 (4) | 0.0322 (14) |
| C25 | 0.6025 (4) | 0.2372 (5) | 0.3825 (4) | 0.0329 (14) |
| C26 | 0.5895 (5) | 0.1852 (5) | 0.3344 (4) | 0.0347 (15) |
| C27 | 0.6617 (5) | 0.0959 (5) | 0.3370 (4) | 0.0342 (14) |
| C28 | 0.6575 (5) | 0.0435 (5) | 0.2908 (4) | 0.0361 (15) |
| C29 | 0.5803 (5) | 0.0799 (5) | 0.2418 (5) | 0.0428 (17) |
| C30 | 0.5084 (5) | 0.1660 (6) | 0.2418 (5) | 0.0504 (19) |
| C31 | 0.5137 (5) | 0.2198 (5) | 0.2874 (5) | 0.0476 (19) |
| C32 | 0.8070 (6) | -0.0784 (5) | 0.3340 (6) | 0.0499 (19) |
| C33 | 0.8723 (6) | -0.1727 (6) | 0.3228 (7) | 0.070 (3) |
| C34 | 0.2896 (4) | 0.3966 (4) | 0.6444 (4) | 0.0259 (13) |
| C35 | 0.3136 (5) | 0.3171 (5) | 0.7330 (4) | 0.0336 (14) |
| C36 | 0.2677 (5) | 0.2549 (5) | 0.7808 (4) | 0.0420 (16) |
| C37 | 0.2853 (6) | 0.1776 (6) | 0.8707 (5) | 0.0512 (18) |
| C38 | 0.2176 (7) | 0.1305 (7) | 0.9163 (6) | 0.068 (2) |
| C39 | 0.2275 (13) | 0.0633 (12) | 1.0036 (10) | 0.132 (2) |
| C40 | 0.3018 (10) | 0.0414 (8) | 1.0475 (7) | 0.098 (3) |
| C41 | 0.3718 (10) | 0.0874 (9) | 1.0017 (7) | 0.106 (4) |
| C42 | 0.3617 (7) | 0.1568 (7) | 0.9138 (6) | 0.072 (3) |

| | | | | | |
|------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------|
| C43 | 0.1296 (11) | -0.0151 (11) | 1.1229 (9) | 0.132 (2) | |
| C44 | 0.0398 (11) | -0.0400 (11) | 1.1314 (9) | 0.132 (2) | |
| C45 | -0.0340 (4) | 0.3950 (4) | 0.6620 (3) | 0.0223 (12) | |
| C46 | -0.0034 (5) | 0.3793 (5) | 0.7440 (4) | 0.0337 (14) | |
| C47 | -0.0574 (5) | 0.3592 (6) | 0.8201 (4) | 0.0425 (17) | |
| C48 | -0.0349 (11) | 0.3416 (15) | 0.9058 (7) | 0.139 (3) | |
| C49 | -0.1011 (10) | 0.3242 (14) | 0.9767 (7) | 0.139 (3) | |
| C50 | -0.0827 (10) | 0.3023 (15) | 1.0610 (7) | 0.139 (3) | |
| C51 | 0.0019 (9) | 0.3016 (10) | 1.0737 (6) | 0.093 (4) | |
| C52 | 0.0625 (8) | 0.3281 (10) | 1.0031 (6) | 0.092 (4) | |
| C53 | 0.0444 (7) | 0.3489 (8) | 0.9189 (5) | 0.067 (3) | |
| C54 | -0.2442 (12) | 0.2781 (12) | 1.1308 (12) | 0.138 (5) | |
| C55 | -0.1877 (11) | 0.1777 (11) | 1.1393 (11) | 0.144 (5) | |
| C56 | 0.0853 (4) | 0.3505 (4) | 0.4338 (4) | 0.0242 (12) | |
| C57 | 0.1289 (4) | 0.2703 (5) | 0.3988 (4) | 0.0323 (14) | |
| C58 | 0.2189 (4) | 0.2173 (5) | 0.4025 (4) | 0.0331 (14) | |
| C59 | 0.2676 (4) | 0.1325 (5) | 0.3750 (4) | 0.0342 (15) | |
| C60 | 0.3524 (5) | 0.0642 (5) | 0.4092 (5) | 0.0388 (16) | |
| C61 | 0.3999 (5) | -0.0188 (5) | 0.3874 (5) | 0.0461 (18) | |
| C62 | 0.3619 (5) | -0.0321 (6) | 0.3285 (6) | 0.054 (2) | |
| C63 | 0.2791 (6) | 0.0370 (7) | 0.2932 (6) | 0.062 (2) | |
| C64 | 0.2309 (5) | 0.1192 (6) | 0.3155 (6) | 0.051 (2) | |
| C65 | 0.5368 (5) | -0.1644 (5) | 0.4034 (6) | 0.052 (2) | |
| C66 | 0.6216 (6) | -0.2129 (6) | 0.4553 (6) | 0.061 (2) | |
| O3B | 0.438 (2) | 0.4471 (18) | -0.0726 (11) | 0.094 (7) | 0.51 (4) |
| C10B | 0.426 (2) | 0.432 (3) | -0.148 (2) | 0.143 (17) | 0.51 (4) |
| C11B | 0.343 (2) | 0.509 (3) | -0.199 (3) | 0.112 (13) | 0.51 (4) |
| O3A | 0.385 (2) | 0.4519 (14) | -0.0695 (10) | 0.066 (6) | 0.49 (4) |
| C10A | 0.353 (2) | 0.4391 (18) | -0.1358 (11) | 0.059 (9) | 0.49 (4) |
| C11A | 0.404 (2) | 0.489 (2) | -0.2204 (15) | 0.079 (10) | 0.49 (4) |
| O19 | 0.4381 (5) | 0.7762 (6) | 0.1879 (4) | 0.080 (2) | |
| N1 | 0.3557 (7) | 0.7756 (7) | 0.0971 (7) | 0.092 (3) | |
| C67 | 0.3730 (8) | 0.7641 (7) | 0.1721 (7) | 0.077 (3) | |
| C68 | 0.4193 (11) | 0.8012 (12) | 0.0200 (8) | 0.129 (6) | |
| C69 | 0.2734 (10) | 0.7576 (11) | 0.0884 (11) | 0.132 (6) | |

Table S39 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $[[\text{Gd}(\text{L}^2)_3][\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}]_n$ (4).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Gd1 | 0.01399 (19) | 0.01876 (19) | 0.0241 (2) | -0.00567 (13) | -0.00197 (13) | -0.00787 (14) |
| Gd2 | 0.01326 (18) | 0.01845 (18) | 0.02117 (18) | -0.00610 (12) | -0.00076 (12) | -0.00723 (13) |
| O1 | 0.038 (3) | 0.043 (3) | 0.029 (2) | -0.024 (2) | 0.0008 (19) | -0.012 (2) |
| O1W | 0.025 (2) | 0.030 (2) | 0.034 (2) | -0.0122 (18) | -0.0078 (18) | -0.0045 (19) |
| O2 | 0.022 (2) | 0.030 (2) | 0.025 (2) | -0.0109 (17) | 0.0031 (16) | -0.0132 (18) |
| O4 | 0.031 (2) | 0.029 (2) | 0.035 (2) | -0.0090 (18) | -0.0014 (19) | -0.0043 (19) |
| O5 | 0.021 (2) | 0.0176 (19) | 0.038 (2) | -0.0027 (16) | -0.0096 (17) | -0.0085 (18) |
| O6 | 0.055 (3) | 0.017 (2) | 0.047 (3) | -0.007 (2) | -0.005 (2) | -0.008 (2) |
| O7 | 0.023 (2) | 0.038 (2) | 0.055 (3) | 0.0003 (19) | -0.011 (2) | -0.029 (2) |
| O8 | 0.026 (2) | 0.022 (2) | 0.036 (2) | -0.0029 (17) | -0.0048 (18) | -0.0141 (18) |
| O9 | 0.055 (3) | 0.038 (3) | 0.058 (3) | -0.009 (2) | -0.008 (2) | -0.030 (2) |
| O10 | 0.024 (2) | 0.042 (3) | 0.029 (2) | -0.0125 (19) | -0.0038 (18) | -0.010 (2) |
| O11 | 0.024 (2) | 0.037 (2) | 0.023 (2) | -0.0151 (18) | -0.0019 (16) | -0.0076 (18) |
| O12 | 0.160 (6) | 0.120 (5) | 0.089 (4) | -0.083 (4) | 0.018 (3) | 0.001 (3) |
| O13 | 0.024 (2) | 0.044 (3) | 0.030 (2) | -0.0217 (19) | 0.0028 (17) | -0.0093 (19) |
| O14 | 0.019 (2) | 0.032 (2) | 0.026 (2) | -0.0108 (17) | -0.0010 (17) | -0.0081 (17) |
| O15 | 0.130 (4) | 0.289 (9) | 0.044 (3) | -0.137 (5) | 0.023 (3) | -0.061 (4) |
| O16 | 0.020 (2) | 0.026 (2) | 0.042 (2) | -0.0118 (17) | 0.0036 (17) | -0.0169 (19) |
| O17 | 0.015 (2) | 0.032 (2) | 0.057 (3) | -0.0089 (17) | 0.0036 (18) | -0.028 (2) |
| O18 | 0.038 (3) | 0.042 (3) | 0.088 (4) | 0.003 (2) | -0.009 (3) | -0.039 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|-----------|--------------|--------------|------------|
| C1 | 0.018 (3) | 0.031 (3) | 0.027 (3) | -0.004 (2) | -0.006 (2) | -0.013 (3) |
| C2 | 0.026 (3) | 0.042 (4) | 0.033 (3) | -0.018 (3) | 0.001 (3) | -0.019 (3) |
| C3 | 0.035 (4) | 0.044 (4) | 0.028 (3) | -0.015 (3) | -0.009 (3) | -0.014 (3) |
| C4 | 0.069 (5) | 0.053 (5) | 0.036 (4) | -0.018 (4) | -0.012 (4) | -0.023 (4) |
| C5 | 0.095 (7) | 0.063 (5) | 0.037 (5) | -0.021 (5) | -0.009 (4) | -0.027 (4) |
| C6 | 0.187 (14) | 0.079 (8) | 0.042 (6) | -0.032 (8) | -0.018 (7) | -0.028 (5) |
| C7 | 0.27 (2) | 0.147 (13) | 0.077 (9) | -0.117 (14) | -0.038 (11) | -0.051 (9) |
| C8 | 0.245 (19) | 0.166 (14) | 0.091 (9) | -0.139 (14) | -0.039 (11) | -0.049 (9) |
| C9 | 0.143 (11) | 0.144 (11) | 0.055 (6) | -0.099 (9) | -0.008 (6) | -0.042 (6) |
| C12 | 0.019 (3) | 0.029 (3) | 0.028 (3) | -0.007 (2) | -0.008 (2) | -0.011 (3) |
| C13 | 0.021 (3) | 0.026 (3) | 0.045 (4) | -0.004 (2) | -0.006 (3) | -0.009 (3) |
| C14 | 0.029 (4) | 0.031 (3) | 0.040 (4) | -0.010 (3) | -0.004 (3) | -0.010 (3) |
| C15 | 0.028 (3) | 0.029 (3) | 0.036 (3) | -0.004 (3) | -0.012 (3) | -0.009 (3) |
| C16 | 0.034 (4) | 0.029 (3) | 0.034 (4) | -0.008 (3) | 0.000 (3) | -0.010 (3) |
| C17 | 0.038 (4) | 0.018 (3) | 0.037 (4) | -0.006 (3) | -0.016 (3) | -0.004 (3) |
| C18 | 0.034 (4) | 0.027 (3) | 0.038 (4) | 0.000 (3) | -0.010 (3) | -0.012 (3) |
| C19 | 0.028 (4) | 0.036 (4) | 0.054 (4) | -0.006 (3) | -0.002 (3) | -0.018 (3) |
| C20 | 0.031 (4) | 0.031 (4) | 0.045 (4) | -0.009 (3) | -0.007 (3) | -0.006 (3) |
| C21 | 0.058 (5) | 0.022 (3) | 0.056 (5) | -0.003 (3) | -0.006 (4) | -0.010 (3) |
| C22 | 0.103 (8) | 0.030 (4) | 0.073 (6) | -0.018 (5) | -0.003 (5) | -0.016 (4) |
| C23 | 0.026 (3) | 0.030 (3) | 0.031 (3) | -0.009 (3) | 0.000 (3) | -0.017 (3) |
| C24 | 0.020 (3) | 0.033 (3) | 0.050 (4) | -0.001 (3) | -0.012 (3) | -0.024 (3) |
| C25 | 0.024 (3) | 0.034 (3) | 0.045 (4) | -0.008 (3) | -0.011 (3) | -0.017 (3) |
| C26 | 0.034 (4) | 0.034 (3) | 0.043 (4) | -0.009 (3) | -0.006 (3) | -0.021 (3) |
| C27 | 0.036 (4) | 0.030 (3) | 0.039 (4) | -0.009 (3) | -0.006 (3) | -0.015 (3) |
| C28 | 0.044 (4) | 0.029 (3) | 0.043 (4) | -0.012 (3) | -0.005 (3) | -0.020 (3) |
| C29 | 0.055 (5) | 0.043 (4) | 0.044 (4) | -0.016 (3) | -0.006 (3) | -0.028 (3) |
| C30 | 0.042 (4) | 0.058 (5) | 0.069 (5) | -0.016 (4) | -0.018 (4) | -0.033 (4) |
| C31 | 0.038 (4) | 0.041 (4) | 0.069 (5) | -0.001 (3) | -0.013 (4) | -0.032 (4) |
| C32 | 0.054 (5) | 0.033 (4) | 0.064 (5) | -0.011 (3) | -0.008 (4) | -0.021 (4) |
| C33 | 0.059 (6) | 0.046 (5) | 0.104 (8) | 0.002 (4) | -0.019 (5) | -0.039 (5) |
| C34 | 0.027 (3) | 0.024 (3) | 0.025 (3) | -0.005 (2) | -0.005 (2) | -0.010 (2) |
| C35 | 0.033 (4) | 0.038 (4) | 0.026 (3) | -0.015 (3) | -0.006 (3) | -0.004 (3) |
| C36 | 0.041 (4) | 0.042 (4) | 0.034 (4) | -0.018 (3) | -0.015 (3) | 0.003 (3) |
| C37 | 0.050 (4) | 0.045 (4) | 0.039 (4) | -0.018 (3) | -0.007 (3) | 0.005 (3) |
| C38 | 0.065 (5) | 0.059 (5) | 0.059 (5) | -0.035 (4) | 0.002 (4) | 0.004 (4) |
| C39 | 0.160 (6) | 0.120 (5) | 0.089 (4) | -0.083 (4) | 0.018 (3) | 0.001 (3) |
| C40 | 0.143 (8) | 0.069 (6) | 0.056 (5) | -0.051 (6) | 0.003 (5) | 0.005 (5) |
| C41 | 0.120 (8) | 0.105 (8) | 0.056 (5) | -0.047 (7) | -0.039 (5) | 0.026 (5) |
| C42 | 0.070 (5) | 0.072 (6) | 0.053 (4) | -0.039 (5) | -0.023 (4) | 0.017 (4) |
| C43 | 0.160 (6) | 0.120 (5) | 0.089 (4) | -0.083 (4) | 0.018 (3) | 0.001 (3) |
| C44 | 0.160 (6) | 0.120 (5) | 0.089 (4) | -0.083 (4) | 0.018 (3) | 0.001 (3) |
| C45 | 0.017 (3) | 0.023 (3) | 0.019 (3) | -0.006 (2) | -0.004 (2) | -0.002 (2) |
| C46 | 0.033 (4) | 0.042 (4) | 0.025 (3) | -0.014 (3) | -0.006 (3) | -0.008 (3) |
| C47 | 0.043 (4) | 0.061 (5) | 0.026 (3) | -0.031 (4) | -0.002 (3) | -0.008 (3) |
| C48 | 0.130 (4) | 0.289 (9) | 0.044 (3) | -0.137 (5) | 0.023 (3) | -0.061 (4) |
| C49 | 0.130 (4) | 0.289 (9) | 0.044 (3) | -0.137 (5) | 0.023 (3) | -0.061 (4) |
| C50 | 0.130 (4) | 0.289 (9) | 0.044 (3) | -0.137 (5) | 0.023 (3) | -0.061 (4) |
| C51 | 0.119 (7) | 0.150 (11) | 0.039 (4) | -0.077 (7) | -0.008 (4) | -0.031 (5) |
| C52 | 0.101 (7) | 0.154 (11) | 0.048 (4) | -0.077 (7) | -0.008 (4) | -0.032 (5) |
| C53 | 0.078 (5) | 0.105 (7) | 0.038 (4) | -0.055 (5) | 0.001 (4) | -0.027 (4) |
| C54 | 0.138 (5) | 0.138 (5) | 0.137 (5) | -0.0448 (19) | -0.0108 (11) | -0.053 (2) |
| C55 | 0.144 (6) | 0.144 (5) | 0.143 (6) | -0.048 (2) | -0.010 (2) | -0.054 (3) |
| C56 | 0.021 (3) | 0.021 (3) | 0.028 (3) | -0.005 (2) | -0.001 (2) | -0.010 (2) |
| C57 | 0.028 (3) | 0.031 (3) | 0.046 (4) | -0.013 (3) | 0.004 (3) | -0.022 (3) |
| C58 | 0.028 (3) | 0.033 (3) | 0.047 (4) | -0.012 (3) | 0.004 (3) | -0.024 (3) |
| C59 | 0.029 (3) | 0.031 (3) | 0.046 (4) | -0.010 (3) | 0.004 (3) | -0.021 (3) |
| C60 | 0.031 (4) | 0.036 (4) | 0.052 (4) | -0.010 (3) | 0.006 (3) | -0.026 (3) |
| C61 | 0.042 (4) | 0.037 (4) | 0.067 (5) | -0.012 (3) | 0.003 (4) | -0.032 (4) |
| C62 | 0.037 (4) | 0.053 (5) | 0.078 (6) | 0.002 (4) | -0.001 (4) | -0.046 (5) |

| | | | | | | |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C63 | 0.056 (5) | 0.065 (6) | 0.086 (6) | -0.006 (4) | -0.015 (5) | -0.054 (5) |
| C64 | 0.035 (4) | 0.053 (5) | 0.079 (6) | 0.000 (3) | -0.011 (4) | -0.046 (4) |
| C65 | 0.049 (5) | 0.037 (4) | 0.074 (6) | -0.002 (3) | -0.005 (4) | -0.035 (4) |
| C66 | 0.052 (5) | 0.038 (4) | 0.083 (6) | -0.003 (4) | -0.008 (4) | -0.026 (4) |
| O3B | 0.099 (16) | 0.192 (18) | 0.051 (8) | -0.101 (15) | 0.045 (10) | -0.079 (10) |
| C10B | 0.07 (2) | 0.31 (5) | 0.12 (3) | -0.05 (2) | 0.014 (17) | -0.16 (3) |
| C11B | 0.08 (2) | 0.10 (2) | 0.15 (4) | -0.022 (19) | -0.03 (2) | -0.03 (2) |
| O3A | 0.091 (16) | 0.113 (12) | 0.033 (7) | -0.067 (11) | 0.021 (8) | -0.045 (7) |
| C10A | 0.09 (2) | 0.081 (16) | 0.018 (9) | -0.047 (13) | 0.003 (9) | -0.014 (9) |
| C11A | 0.11 (2) | 0.12 (2) | 0.035 (13) | -0.06 (2) | -0.003 (13) | -0.027 (12) |
| O19 | 0.072 (4) | 0.110 (6) | 0.043 (3) | -0.048 (4) | -0.016 (3) | 0.006 (3) |
| N1 | 0.104 (8) | 0.092 (7) | 0.084 (7) | -0.038 (6) | -0.035 (6) | -0.020 (5) |
| C67 | 0.081 (7) | 0.069 (6) | 0.064 (6) | -0.034 (5) | -0.038 (5) | 0.014 (5) |
| C68 | 0.155 (14) | 0.168 (15) | 0.060 (8) | -0.063 (12) | -0.019 (8) | -0.026 (8) |
| C69 | 0.130 (13) | 0.112 (11) | 0.179 (15) | -0.047 (10) | -0.065 (11) | -0.044 (10) |

Table S40- Geometric parameters (Å, °) for : $\{[Gd(L^2)_3][Gd(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (4).

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Gd1—O1 | 2.445 (4) | C29—H29 | 0.9300 |
| Gd1—O1W | 2.386 (4) | C29—C30 | 1.377 (10) |
| Gd1—O2 | 2.511 (4) | C30—H30 | 0.9300 |
| Gd1—O4 | 2.469 (4) | C30—C31 | 1.405 (10) |
| Gd1—O5 | 2.474 (4) | C31—H31 | 0.9300 |
| Gd1—O7 ⁱ | 2.417 (4) | C32—H32A | 0.9700 |
| Gd1—O8 | 2.373 (4) | C32—H32B | 0.9700 |
| Gd1—O8 ⁱ | 2.604 (4) | C32—C33 | 1.496 (10) |
| Gd1—O11 | 2.403 (4) | C33—H33A | 0.9600 |
| Gd1—C1 | 2.860 (6) | C33—H33B | 0.9600 |
| Gd1—C12 | 2.853 (6) | C33—H33C | 0.9600 |
| Gd1—C23 ⁱ | 2.885 (6) | C34—C35 | 1.486 (8) |
| Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 3.9178 (6) | C35—H35 | 0.9300 |
| Gd2—O2 | 2.452 (4) | C35—C36 | 1.298 (9) |
| Gd2—O5 | 2.400 (4) | C36—H36 | 0.9300 |
| Gd2—O10 | 2.329 (4) | C36—C37 | 1.477 (9) |
| Gd2—O13 ⁱⁱ | 2.437 (4) | C37—C38 | 1.399 (11) |
| Gd2—O14 | 2.367 (4) | C37—C42 | 1.391 (12) |
| Gd2—O14 ⁱⁱ | 2.544 (4) | C38—H38 | 0.9300 |
| Gd2—O16 | 2.346 (4) | C38—C39 | 1.391 (16) |
| Gd2—O17 ⁱⁱ | 2.334 (4) | C39—C40 | 1.366 (19) |
| Gd2—C45 ⁱⁱ | 2.838 (5) | C40—H40 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.263 (7) | C40—C41 | 1.418 (17) |
| O1W—H1WA | 0.8762 | C41—H41 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.8699 | C41—C42 | 1.408 (12) |
| O2—C1 | 1.287 (7) | C42—H42 | 0.9300 |
| O4—C12 | 1.253 (7) | C43—H43A | 0.9700 |
| O5—C12 | 1.306 (7) | C43—H43B | 0.9700 |
| O6—C17 | 1.366 (7) | C43—C44 | 1.542 (18) |
| O6—C21 | 1.442 (8) | C44—H44A | 0.9600 |
| O7—Gd1 ⁱ | 2.417 (4) | C44—H44B | 0.9600 |
| O7—C23 | 1.237 (7) | C44—H44C | 0.9600 |
| O8—Gd1 ⁱ | 2.604 (4) | C45—Gd2 ⁱⁱ | 2.838 (5) |
| O8—C23 | 1.292 (7) | C45—C46 | 1.460 (8) |
| O9—C28 | 1.364 (8) | C46—H46 | 0.9300 |
| O9—C32 | 1.429 (9) | C46—C47 | 1.338 (9) |

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------|------------|
| O10—C34 | 1.256 (7) | C47—H47 | 0.9300 |
| O11—C34 | 1.276 (7) | C47—C48 | 1.455 (13) |
| O12—C39 | 1.429 (16) | C48—C49 | 1.379 (15) |
| O12—C43 | 1.273 (14) | C48—C53 | 1.351 (15) |
| O13—Gd2 ⁱⁱ | 2.437 (4) | C49—H49 | 0.9300 |
| O13—C45 | 1.253 (7) | C49—C50 | 1.387 (15) |
| O14—Gd2 ⁱⁱ | 2.544 (4) | C50—C51 | 1.371 (15) |
| O14—C45 | 1.278 (6) | C51—H51 | 0.9300 |
| O15—C50 | 1.381 (13) | C51—C52 | 1.345 (14) |
| O15—C54 | 1.578 (17) | C52—H52 | 0.9300 |
| O16—C56 | 1.266 (7) | C52—C53 | 1.388 (12) |
| O17—Gd2 ⁱⁱ | 2.334 (4) | C53—H53 | 0.9300 |
| O17—C56 | 1.278 (7) | C54—H54A | 0.9700 |
| O18—C61 | 1.366 (9) | C54—H54B | 0.9700 |
| O18—C65 | 1.430 (8) | C54—C55 | 1.434 (15) |
| C1—C2 | 1.470 (8) | C55—H55A | 0.9600 |
| C2—H2 | 0.9300 | C55—H55B | 0.9600 |
| C2—C3 | 1.323 (9) | C55—H55C | 0.9600 |
| C3—H3 | 0.9300 | C56—C57 | 1.481 (8) |
| C3—C4 | 1.458 (9) | C57—H57 | 0.9300 |
| C4—C5 | 1.369 (11) | C57—C58 | 1.314 (9) |
| C4—C9 | 1.388 (13) | C58—H58 | 0.9300 |
| C5—H5 | 0.9300 | C58—C59 | 1.469 (8) |
| C5—C6 | 1.398 (13) | C59—C60 | 1.387 (9) |
| C6—C7 | 1.356 (19) | C59—C64 | 1.389 (10) |
| C6—O3B | 1.62 (3) | C60—H60 | 0.9300 |
| C6—O3A | 1.20 (2) | C60—C61 | 1.387 (9) |
| C7—H7 | 0.9300 | C61—C62 | 1.395 (11) |
| C7—C8 | 1.39 (2) | C62—H62 | 0.9300 |
| C8—H8 | 0.9300 | C62—C63 | 1.373 (11) |
| C8—C9 | 1.370 (14) | C63—H63 | 0.9300 |
| C9—H9 | 0.9300 | C63—C64 | 1.382 (10) |
| C12—C13 | 1.453 (8) | C64—H64 | 0.9300 |
| C13—H13 | 0.9300 | C65—H65A | 0.9700 |
| C13—C14 | 1.328 (9) | C65—H65B | 0.9700 |
| C14—H14 | 0.9300 | C65—C66 | 1.501 (11) |
| C14—C15 | 1.473 (9) | C66—H66A | 0.9600 |
| C15—C16 | 1.386 (9) | C66—H66B | 0.9600 |
| C15—C20 | 1.394 (9) | C66—H66C | 0.9600 |
| C16—H16 | 0.9300 | O3B—C10B | 1.47 (3) |
| C16—C17 | 1.398 (9) | C10B—H10C | 0.9700 |
| C17—C18 | 1.373 (9) | C10B—H10D | 0.9700 |
| C18—H18 | 0.9300 | C10B—C11B | 1.50 (5) |
| C18—C19 | 1.388 (9) | C11B—H11D | 0.9600 |
| C19—H19 | 0.9300 | C11B—H11E | 0.9600 |
| C19—C20 | 1.368 (9) | C11B—H11F | 0.9600 |
| C20—H20 | 0.9300 | O3A—C10A | 1.44 (2) |
| C21—H21A | 0.9700 | C10A—H10A | 0.9700 |
| C21—H21B | 0.9700 | C10A—H10B | 0.9700 |
| C21—C22 | 1.511 (11) | C10A—C11A | 1.50 (3) |
| C22—H22A | 0.9600 | C11A—H11A | 0.9600 |
| C22—H22B | 0.9600 | C11A—H11B | 0.9600 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------------------|------------|
| C22—H22C | 0.9600 | C11A—H11C | 0.9600 |
| C23—Gd1 ⁱ | 2.885 (6) | O19—C67 | 1.202 (11) |
| C23—C24 | 1.482 (8) | N1—C67 | 1.281 (13) |
| C24—H24 | 0.9300 | N1—C68 | 1.437 (15) |
| C24—C25 | 1.316 (8) | N1—C69 | 1.458 (14) |
| C25—H25 | 0.9300 | C67—H67 | 0.9300 |
| C25—C26 | 1.471 (8) | C68—H68A | 0.9600 |
| C26—C27 | 1.402 (9) | C68—H68B | 0.9600 |
| C26—C31 | 1.367 (10) | C68—H68C | 0.9600 |
| C27—H27 | 0.9300 | C69—H69A | 0.9600 |
| C27—C28 | 1.389 (9) | C69—H69B | 0.9600 |
| C28—C29 | 1.400 (10) | C69—H69C | 0.9600 |
| O1—Gd1—O2 | 52.78 (13) | C22—C21—H21A | 110.3 |
| O1—Gd1—O4 | 77.47 (15) | C22—C21—H21B | 110.3 |
| O1—Gd1—O5 | 96.10 (14) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O1—Gd1—O8 ⁱ | 137.24 (13) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O1—Gd1—C1 | 26.06 (15) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O1—Gd1—C12 | 88.78 (15) | O19—C67—N1 | 127.2 (11) |
| O1—Gd1—C23 ⁱ | 152.01 (16) | O19—C67—H67 | 116.4 |
| O1W—Gd1—O1 | 78.41 (14) | C15—C16—C17 | 121.8 (6) |
| O1W—Gd1—O2 | 131.19 (13) | O7—C23—Gd1 ⁱ | 55.8 (3) |
| O1W—Gd1—O4 | 74.43 (14) | O7—C23—O8 | 120.0 (5) |
| O1W—Gd1—O5 | 126.66 (13) | O7—C23—C24 | 121.5 (5) |
| O1W—Gd1—O7 ⁱ | 83.01 (15) | O8—C23—Gd1 ⁱ | 64.5 (3) |
| O1W—Gd1—O8 ⁱ | 69.74 (14) | O8—C23—C24 | 118.4 (5) |
| O1W—Gd1—O11 | 144.73 (14) | C24—C23—Gd1 ⁱ | 175.6 (4) |
| O1W—Gd1—C1 | 104.47 (16) | C23—C24—H24 | 119.6 |
| O1W—Gd1—C12 | 99.54 (15) | C25—C24—C23 | 120.7 (6) |
| O1W—Gd1—C23 ⁱ | 73.63 (16) | C25—C24—H24 | 119.6 |
| O2—Gd1—O8 ⁱ | 147.44 (13) | C24—C25—H25 | 115.7 |
| O2—Gd1—C1 | 26.72 (15) | C24—C25—C26 | 128.7 (6) |
| O2—Gd1—C12 | 81.63 (14) | C26—C25—H25 | 115.7 |
| O2—Gd1—C23 ⁱ | 155.14 (15) | C27—C26—C25 | 116.1 (6) |
| O4—Gd1—O2 | 93.26 (14) | C31—C26—C25 | 124.1 (6) |
| O4—Gd1—O5 | 52.91 (13) | C31—C26—C27 | 119.8 (6) |
| O4—Gd1—O8 ⁱ | 118.38 (13) | C26—C27—H27 | 119.8 |
| O4—Gd1—C1 | 84.91 (15) | C28—C27—C26 | 120.3 (6) |
| O4—Gd1—C12 | 25.97 (15) | C28—C27—H27 | 119.8 |
| O4—Gd1—C23 ⁱ | 95.97 (16) | O9—C28—C27 | 124.3 (6) |
| O5—Gd1—O2 | 66.48 (12) | O9—C28—C29 | 116.0 (5) |
| O5—Gd1—O8 ⁱ | 125.67 (12) | C27—C28—C29 | 119.7 (6) |
| O5—Gd1—C1 | 80.91 (14) | C28—C29—H29 | 120.2 |
| O5—Gd1—C12 | 27.20 (14) | C30—C29—C28 | 119.6 (6) |
| O5—Gd1—C23 ⁱ | 101.45 (15) | C30—C29—H29 | 120.2 |
| O7 ⁱ —Gd1—O1 | 150.92 (15) | C29—C30—H30 | 119.7 |
| O7 ⁱ —Gd1—O2 | 140.57 (14) | C29—C30—C31 | 120.6 (7) |
| O7 ⁱ —Gd1—O4 | 76.10 (15) | C31—C30—H30 | 119.7 |
| O7 ⁱ —Gd1—O5 | 77.34 (13) | C26—C31—C30 | 120.0 (6) |
| O7 ⁱ —Gd1—O8 ⁱ | 51.56 (13) | C26—C31—H31 | 120.0 |
| O7 ⁱ —Gd1—C1 | 157.01 (15) | C30—C31—H31 | 120.0 |
| O7 ⁱ —Gd1—C12 | 72.39 (14) | O9—C32—H32A | 110.0 |
| O7 ⁱ —Gd1—C23 ⁱ | 25.05 (15) | O9—C32—H32B | 110.0 |

| | | | |
|--|--------------|---------------------------|------------|
| O8—Gd1—O1 | 79.22 (14) | O9—C32—C33 | 108.5 (6) |
| O8—Gd1—O1W | 79.36 (14) | C17—C16—H16 | 119.1 |
| O8—Gd1—O2 | 90.05 (13) | C33—C32—H32A | 110.0 |
| O8—Gd1—O4 | 147.79 (14) | C33—C32—H32B | 110.0 |
| O8—Gd1—O5 | 152.47 (13) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| O8—Gd1—O7 ⁱ | 119.11 (14) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| O8—Gd1—O8 ⁱ | 67.66 (14) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| O8—Gd1—O11 | 79.86 (14) | C67—N1—C68 | 121.1 (11) |
| O8 ⁱ —Gd1—C1 | 151.44 (14) | C67—N1—C69 | 120.8 (12) |
| O8—Gd1—C1 | 83.82 (14) | C68—N1—C69 | 117.9 (11) |
| O8—Gd1—C12 | 167.94 (14) | O10—C34—O11 | 124.9 (5) |
| O8 ⁱ —Gd1—C12 | 123.45 (14) | O10—C34—C35 | 117.4 (5) |
| O8—Gd1—C23 ⁱ | 94.26 (15) | O11—C34—C35 | 117.7 (5) |
| O8 ⁱ —Gd1—C23 ⁱ | 26.60 (14) | C34—C35—H35 | 117.5 |
| O11—Gd1—O1 | 124.75 (14) | C36—C35—C34 | 125.0 (6) |
| O11—Gd1—O2 | 76.82 (13) | C36—C35—H35 | 117.5 |
| O11—Gd1—O4 | 132.04 (14) | C35—C36—H36 | 116.2 |
| O11—Gd1—O5 | 80.84 (13) | C35—C36—C37 | 127.6 (7) |
| O11—Gd1—O7 ⁱ | 82.64 (15) | C37—C36—H36 | 116.2 |
| O11—Gd1—O8 ⁱ | 76.09 (13) | C38—C37—C36 | 118.0 (7) |
| O11—Gd1—C1 | 101.25 (15) | C42—C37—C36 | 122.5 (7) |
| O11—Gd1—C12 | 106.48 (15) | C42—C37—C38 | 119.2 (8) |
| O11—Gd1—C23 ⁱ | 79.87 (15) | C37—C38—H38 | 120.1 |
| C1—Gd1—C23 ⁱ | 177.55 (16) | C39—C38—C37 | 119.9 (11) |
| C12—Gd1—C1 | 84.85 (15) | C39—C38—H38 | 120.1 |
| C12—Gd1—C23 ⁱ | 96.95 (16) | C38—C39—O12 | 113.8 (14) |
| Gd2 ⁱⁱ —Gd2—Gd1 | 170.974 (14) | C40—C39—O12 | 124.0 (12) |
| O2—Gd2—Gd1 | 36.10 (9) | C40—C39—C38 | 122.1 (12) |
| O2—Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 142.89 (9) | C39—C40—H40 | 120.7 |
| O2—Gd2—O14 ⁱⁱ | 121.19 (12) | C39—C40—C41 | 118.6 (11) |
| O2—Gd2—C45 ⁱⁱ | 95.79 (14) | C41—C40—H40 | 120.7 |
| O5—Gd2—Gd1 | 34.71 (9) | C40—C41—H41 | 120.1 |
| O5—Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 140.50 (9) | C42—C41—C40 | 119.8 (11) |
| O5—Gd2—O2 | 68.55 (13) | C42—C41—H41 | 120.1 |
| O5—Gd2—O13 ⁱⁱ | 80.19 (14) | C37—C42—C41 | 120.4 (9) |
| O5—Gd2—O14 ⁱⁱ | 117.20 (13) | C37—C42—H42 | 119.8 |
| O5—Gd2—C45 ⁱⁱ | 102.03 (15) | C41—C42—H42 | 119.8 |
| O10—Gd2—Gd1 | 67.87 (10) | O12—C43—H43A | 110.5 |
| O10—Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 121.01 (10) | O12—C43—H43B | 110.5 |
| O10—Gd2—O2 | 77.97 (14) | O12—C43—C44 | 106.2 (13) |
| O10—Gd2—O5 | 81.06 (14) | C18—C17—C16 | 119.1 (6) |
| O10—Gd2—O13 ⁱⁱ | 150.97 (14) | C44—C43—H43A | 110.5 |
| O10—Gd2—O14 | 82.34 (14) | C44—C43—H43B | 110.5 |
| O10—Gd2—O14 ⁱⁱ | 156.54 (13) | C43—C44—H44A | 109.5 |
| O10—Gd2—O16 | 101.01 (15) | C43—C44—H44B | 109.5 |
| O10—Gd2—O17 ⁱⁱ | 98.43 (15) | C43—C44—H44C | 109.5 |
| O10—Gd2—C45 ⁱⁱ | 171.60 (15) | N1—C68—H68A | 109.5 |
| O13 ⁱⁱ —Gd2—Gd1 | 84.20 (9) | N1—C68—H68B | 109.5 |
| O13 ⁱⁱ —Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 87.20 (9) | N1—C68—H68C | 109.5 |
| O13 ⁱⁱ —Gd2—O2 | 74.63 (13) | O13—C45—Gd2 ⁱⁱ | 58.8 (3) |
| O13 ⁱⁱ —Gd2—O14 ⁱⁱ | 52.11 (13) | O13—C45—O14 | 119.9 (5) |
| O13 ⁱⁱ —Gd2—C45 ⁱⁱ | 26.07 (15) | O13—C45—C46 | 122.5 (5) |

| | | | |
|--|-------------|---------------------------|------------|
| O14 ⁱⁱ —Gd2—Gd1 | 135.53 (9) | O14—C45—Gd2 ⁱⁱ | 63.7 (3) |
| O14—Gd2—Gd1 | 150.19 (9) | O14—C45—C46 | 117.6 (5) |
| O14 ⁱⁱ —Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 35.54 (9) | C46—C45—Gd2 ⁱⁱ | 161.0 (4) |
| O14—Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 38.68 (9) | C45—C46—H46 | 119.1 |
| O14—Gd2—O2 | 139.76 (13) | C47—C46—C45 | 121.8 (6) |
| O14—Gd2—O5 | 141.81 (13) | C47—C46—H46 | 119.1 |
| O14—Gd2—O13 ⁱⁱ | 125.41 (13) | C46—C47—H47 | 116.4 |
| O14—Gd2—O14 ⁱⁱ | 74.22 (14) | C46—C47—C48 | 127.1 (8) |
| O14—Gd2—C45 ⁱⁱ | 99.35 (15) | C48—C47—H47 | 116.4 |
| O14 ⁱⁱ —Gd2—C45 ⁱⁱ | 26.76 (14) | C49—C48—C47 | 118.5 (11) |
| O16—Gd2—Gd1 | 112.63 (9) | C53—C48—C47 | 123.6 (9) |
| O16—Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 68.70 (9) | C53—C48—C49 | 117.7 (10) |
| O16—Gd2—O2 | 76.77 (13) | C48—C49—H49 | 119.2 |
| O16—Gd2—O5 | 144.08 (13) | C48—C49—C50 | 121.6 (12) |
| O16—Gd2—O13 ⁱⁱ | 81.96 (14) | C50—C49—H49 | 119.2 |
| O16—Gd2—O14 ⁱⁱ | 73.29 (13) | O15—C50—C49 | 123.1 (12) |
| O16—Gd2—O14 | 73.02 (13) | C51—C50—O15 | 117.0 (9) |
| O16—Gd2—C45 ⁱⁱ | 71.85 (15) | C51—C50—C49 | 119.2 (11) |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—Gd1 | 108.83 (9) | C50—C51—H51 | 120.6 |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 69.63 (9) | C52—C51—C50 | 118.8 (9) |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—O2 | 143.77 (13) | C52—C51—H51 | 120.6 |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—O5 | 75.27 (13) | C51—C52—H52 | 119.1 |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—O13 ⁱⁱ | 97.99 (15) | C51—C52—C53 | 121.7 (10) |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—O14 ⁱⁱ | 74.24 (14) | C53—C52—H52 | 119.1 |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—O14 | 73.49 (14) | C48—C53—C52 | 120.4 (9) |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—O16 | 138.29 (13) | C48—C53—H53 | 119.8 |
| O17 ⁱⁱ —Gd2—C45 ⁱⁱ | 89.93 (16) | C52—C53—H53 | 119.8 |
| C45 ⁱⁱ —Gd2—Gd1 | 110.27 (11) | O15—C54—H54A | 114.1 |
| C45 ⁱⁱ —Gd2—Gd2 ⁱⁱ | 61.21 (11) | O15—C54—H54B | 114.1 |
| C1—O1—Gd1 | 95.6 (3) | C18—C19—H19 | 119.0 |
| Gd1—O1W—H1WA | 110.7 | C55—C54—O15 | 87.3 (12) |
| Gd1—O1W—H1WB | 108.4 | C55—C54—H54A | 114.1 |
| N1—C67—H67 | 116.4 | C55—C54—H54B | 114.1 |
| Gd2—O2—Gd1 | 108.79 (14) | C54—C55—H55A | 109.5 |
| C1—O2—Gd1 | 91.9 (3) | C54—C55—H55B | 109.5 |
| C1—O2—Gd2 | 130.9 (3) | C54—C55—H55C | 109.5 |
| C12—O4—Gd1 | 94.4 (3) | C17—C18—H18 | 120.5 |
| Gd2—O5—Gd1 | 111.76 (14) | C17—C18—C19 | 119.1 (6) |
| C12—O5—Gd1 | 92.8 (3) | C19—C18—H18 | 120.5 |
| C12—O5—Gd2 | 131.0 (3) | O16—C56—O17 | 124.8 (5) |
| C17—O6—C21 | 116.8 (5) | O16—C56—C57 | 119.2 (5) |
| C23—O7—Gd1 ⁱ | 99.1 (3) | O17—C56—C57 | 116.0 (5) |
| Gd1—O8—Gd1 ⁱ | 112.34 (14) | C56—C57—H57 | 118.8 |
| C23—O8—Gd1 | 158.8 (4) | C58—C57—C56 | 122.5 (6) |
| C23—O8—Gd1 ⁱ | 88.9 (3) | C58—C57—H57 | 118.8 |
| C28—O9—C32 | 117.0 (5) | C57—C58—H58 | 116.7 |
| C34—O10—Gd2 | 141.5 (4) | C57—C58—C59 | 126.7 (6) |
| C34—O11—Gd1 | 138.0 (4) | C59—C58—H58 | 116.7 |
| C43—O12—C39 | 123.9 (13) | C60—C59—C58 | 119.1 (6) |
| C45—O13—Gd2 ⁱⁱ | 95.1 (3) | C60—C59—C64 | 119.4 (6) |
| Gd2—O14—Gd2 ⁱⁱ | 105.78 (14) | C64—C59—C58 | 121.6 (6) |
| C45—O14—Gd2 | 154.4 (4) | C59—C60—H60 | 119.3 |

| | | | |
|---------------------------|------------|----------------|------------|
| C45—O14—Gd2 ⁱⁱ | 89.5 (3) | C61—C60—C59 | 121.4 (7) |
| C50—O15—C54 | 122.0 (10) | C61—C60—H60 | 119.3 |
| C56—O16—Gd2 | 139.0 (3) | O18—C61—C60 | 115.2 (7) |
| C56—O17—Gd2 ⁱⁱ | 137.7 (4) | O18—C61—C62 | 126.1 (6) |
| C61—O18—C65 | 117.9 (6) | C60—C61—C62 | 118.7 (7) |
| O1—C1—Gd1 | 58.3 (3) | C61—C62—H62 | 120.2 |
| O1—C1—O2 | 119.6 (5) | C63—C62—C61 | 119.6 (7) |
| O1—C1—C2 | 121.4 (5) | C63—C62—H62 | 120.2 |
| O2—C1—Gd1 | 61.3 (3) | C62—C63—H63 | 119.1 |
| O2—C1—C2 | 118.9 (5) | C62—C63—C64 | 121.9 (8) |
| C2—C1—Gd1 | 177.8 (4) | C64—C63—H63 | 119.1 |
| C1—C2—H2 | 118.9 | C59—C64—H64 | 120.5 |
| C3—C2—C1 | 122.2 (6) | C63—C64—C59 | 119.0 (7) |
| C3—C2—H2 | 118.9 | C63—C64—H64 | 120.5 |
| C2—C3—H3 | 116.0 | O18—C65—H65A | 110.9 |
| C2—C3—C4 | 128.0 (7) | O18—C65—H65B | 110.9 |
| C4—C3—H3 | 116.0 | O18—C65—C66 | 104.1 (6) |
| C5—C4—C3 | 120.2 (8) | C66—C65—H65A | 110.9 |
| C5—C4—C9 | 119.2 (8) | C66—C65—H65B | 110.9 |
| C9—C4—C3 | 120.6 (7) | C65—C66—H66A | 109.5 |
| C4—C5—H5 | 119.5 | C65—C66—H66B | 109.5 |
| C4—C5—C6 | 121.0 (10) | C65—C66—H66C | 109.5 |
| C6—C5—H5 | 119.5 | C20—C19—C18 | 122.1 (7) |
| C5—C6—O3B | 105.7 (14) | C20—C19—H19 | 119.0 |
| C7—C6—C5 | 120.0 (11) | C19—C20—C15 | 119.7 (6) |
| C7—C6—O3B | 133.1 (12) | C19—C20—H20 | 120.1 |
| O3A—C6—C5 | 126.6 (17) | C10B—O3B—C6 | 113 (2) |
| O3A—C6—C7 | 112.9 (16) | O3B—C10B—H10C | 108.6 |
| C6—C7—H7 | 120.7 | O3B—C10B—H10D | 108.6 |
| C6—C7—C8 | 118.6 (10) | O3B—C10B—C11B | 115 (3) |
| C8—C7—H7 | 120.7 | O6—C17—C18 | 124.8 (6) |
| C7—C8—H8 | 119.0 | C11B—C10B—H10C | 108.6 |
| C9—C8—C7 | 122.1 (13) | C11B—C10B—H10D | 108.6 |
| C9—C8—H8 | 119.0 | C10B—C11B—H11D | 109.5 |
| C4—C9—H9 | 120.5 | C10B—C11B—H11E | 109.5 |
| C8—C9—C4 | 119.0 (11) | C10B—C11B—H11F | 109.5 |
| C8—C9—H9 | 120.5 | O6—C21—H21A | 110.3 |
| O4—C12—Gd1 | 59.7 (3) | O6—C21—H21B | 110.3 |
| O4—C12—O5 | 118.8 (5) | O6—C21—C22 | 107.2 (6) |
| O4—C12—C13 | 123.2 (5) | C6—O3A—C10A | 126 (2) |
| O5—C12—Gd1 | 60.0 (3) | O3A—C10A—H10A | 110.8 |
| O5—C12—C13 | 117.9 (5) | O3A—C10A—H10B | 110.8 |
| C13—C12—Gd1 | 166.1 (4) | O3A—C10A—C11A | 104.7 (17) |
| C12—C13—H13 | 118.6 | C15—C20—H20 | 120.1 |
| C14—C13—C12 | 122.9 (6) | C11A—C10A—H10A | 110.8 |
| C14—C13—H13 | 118.6 | C11A—C10A—H10B | 110.8 |
| C13—C14—H14 | 117.2 | C10A—C11A—H11A | 109.5 |
| C13—C14—C15 | 125.6 (6) | C10A—C11A—H11B | 109.5 |
| C15—C14—H14 | 117.2 | C10A—C11A—H11C | 109.5 |
| C16—C15—C14 | 118.5 (6) | N1—C69—H69A | 109.5 |
| C16—C15—C20 | 118.2 (6) | N1—C69—H69B | 109.5 |
| C20—C15—C14 | 123.0 (6) | N1—C69—H69C | 109.5 |

| | | | |
|--|-------|------------|-----------|
| C15—C16—H16 | 119.1 | O6—C17—C16 | 115.9 (6) |
| Symmetry codes: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1. | | | |

Table S41- Geometric parameters (Å, °) for : $\{[Gd(L^2)_3][Gd(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (4).

| Crystal data | | | |
|-------------------------------------|--|---------------------|--|
| Formula | C ₆₉ H ₇₅ Tb ₂ NO ₂₀ | | |
| Formula weight | 1556.14 | | |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 | | |
| a, b, c [Angstrom] | 15.3364 (6), 15.6491 (5), 16.8190 (6) | | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 63.884 (2)°, 76.242 (2)°, $\gamma = 67.313$ (2)° | | |
| V [Ang**3] | 3332.7 (2) | | |
| Z | 2 | | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.551 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 10.92 | | |
| F(000) | 1572 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 | | |
| Data Collection | | | |
| Temperature (K) | 200 | | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54184$ | |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.9, 65.1 | | |
| Dataset | -17/17; -18/18; -19/19 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 34335, 11143, 0.110 | | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 7776 | | |
| Refinement | | | |
| Nref, Npar | 11143, 802 | | |
| R, wR2, S | 0.082, 0.243, 1.03 | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 2.209, 0.000 | | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -1.56, 3.70 | | |

Table S42- Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[Tb(L^2)_3][Tb(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (5).

| | x | y | z | U _{iso} */U _{eq} |
|-----|-------------|-------------|--------------|------------------------------------|
| Tb1 | 0.63360 (4) | 0.43188 (4) | 0.54394 (4) | 0.0167 (2) |
| Tb2 | 0.87646 (4) | 0.49024 (4) | 0.50247 (3) | 0.0164 (2) |
| O1 | 0.6313 (5) | 0.4436 (6) | 0.6837 (5) | 0.0285 (17) |
| O1W | 0.5354 (5) | 0.3360 (5) | 0.6409 (5) | 0.0263 (16) |
| O2 | 0.7150 (5) | 0.5254 (5) | 0.5704 (5) | 0.0223 (15) |
| O3 | 0.5798 (14) | 0.5496 (11) | 1.0745 (8) | 0.109 (3) |
| O4 | 0.7430 (5) | 0.2662 (5) | 0.6271 (5) | 0.0247 (16) |
| O5 | 0.8059 (5) | 0.3721 (5) | 0.5155 (4) | 0.0222 (15) |
| O6 | 1.0457 (6) | -0.2512 (5) | 0.7020 (5) | 0.0311 (18) |
| O7 | 0.3444 (5) | 0.6647 (6) | 0.5406 (5) | 0.0289 (17) |
| O8 | 0.4891 (5) | 0.5595 (5) | 0.5456 (5) | 0.0216 (15) |
| O9 | 0.2751 (6) | 1.0443 (6) | 0.7124 (6) | 0.037 (2) |
| O10 | 0.7890 (5) | 0.5857 (6) | 0.3809 (4) | 0.0252 (16) |
| O11 | 0.6506 (4) | 0.5590 (5) | 0.4001 (5) | 0.0242 (16) |
| O12 | 0.8490 (13) | 0.9832 (11) | -0.0440 (11) | 0.122 (5) |
| O13 | 1.1116 (5) | 0.6147 (5) | 0.3408 (4) | 0.0213 (15) |
| O14 | 0.9827 (5) | 0.5762 (5) | 0.4102 (4) | 0.0202 (15) |

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|--------------|-------------|
| O15 | 1.1547 (15) | 0.701 (2) | -0.1325 (10) | 0.154 (9) |
| O16 | 0.8637 (5) | 0.6115 (5) | 0.5529 (5) | 0.0211 (15) |
| O17 | 1.0047 (5) | 0.6184 (6) | 0.5569 (5) | 0.0275 (17) |
| O18 | 0.5184 (6) | 1.0806 (6) | 0.5719 (6) | 0.039 (2) |
| C1 | 0.6838 (7) | 0.4976 (7) | 0.6543 (7) | 0.020 (2) |
| C2 | 0.7049 (8) | 0.5371 (9) | 0.7090 (7) | 0.029 (3) |
| H2 | 0.7478 | 0.5746 | 0.6853 | 0.035* |
| C3 | 0.6654 (9) | 0.5215 (9) | 0.7910 (7) | 0.031 (3) |
| C4 | 0.6764 (11) | 0.5570 (10) | 0.8541 (8) | 0.047 (3) |
| C5 | 0.6272 (12) | 0.5396 (10) | 0.9360 (9) | 0.054 (3) |
| C6 | 0.635 (2) | 0.5725 (17) | 0.9954 (12) | 0.109 (3) |
| C7 | 0.696 (2) | 0.6231 (17) | 0.9746 (12) | 0.109 (3) |
| C8 | 0.746 (2) | 0.6447 (17) | 0.8939 (12) | 0.109 (3) |
| C9 | 0.7405 (15) | 0.6114 (14) | 0.8330 (11) | 0.071 (5) |
| C10 | 0.583 (2) | 0.5729 (15) | 1.1440 (12) | 0.109 (3) |
| C11 | 0.6460 (19) | 0.4917 (15) | 1.2079 (12) | 0.109 (3) |
| C12 | 0.8144 (7) | 0.2829 (8) | 0.5739 (6) | 0.023 (2) |
| C13 | 0.9020 (8) | 0.2009 (8) | 0.5736 (8) | 0.025 (2) |
| C14 | 0.9125 (8) | 0.1051 (8) | 0.6214 (7) | 0.025 (2) |
| C15 | 0.9935 (8) | 0.0182 (8) | 0.6137 (7) | 0.026 (2) |
| C16 | 0.9896 (8) | -0.0774 (8) | 0.6644 (7) | 0.028 (2) |
| C17 | 1.0590 (8) | -0.1606 (7) | 0.6524 (7) | 0.024 (2) |
| C18 | 1.1366 (8) | -0.1477 (8) | 0.5905 (7) | 0.027 (2) |
| C19 | 1.1414 (8) | -0.0501 (9) | 0.5399 (7) | 0.030 (2) |
| C20 | 1.0712 (8) | 0.0314 (8) | 0.5514 (7) | 0.029 (2) |
| C21 | 1.1196 (10) | -0.3387 (9) | 0.6957 (8) | 0.040 (3) |
| C22 | 1.0916 (11) | -0.4303 (9) | 0.7596 (9) | 0.048 (3) |
| C23 | 0.4255 (8) | 0.6340 (8) | 0.5650 (6) | 0.021 (2) |
| C24 | 0.4526 (8) | 0.6764 (9) | 0.6127 (8) | 0.030 (3) |
| C25 | 0.3990 (8) | 0.7634 (9) | 0.6173 (8) | 0.031 (3) |
| C26 | 0.4115 (8) | 0.8157 (8) | 0.6657 (7) | 0.026 (2) |
| C27 | 0.3412 (8) | 0.9045 (9) | 0.6630 (7) | 0.029 (2) |
| C28 | 0.3448 (8) | 0.9567 (8) | 0.7095 (8) | 0.032 (3) |
| C29 | 0.4218 (9) | 0.9212 (9) | 0.7587 (8) | 0.033 (3) |
| C30 | 0.4935 (9) | 0.8332 (9) | 0.7593 (9) | 0.041 (3) |
| C31 | 0.4885 (8) | 0.7804 (9) | 0.7137 (8) | 0.034 (3) |
| C32 | 0.1953 (9) | 1.0793 (9) | 0.6656 (9) | 0.035 (3) |
| C33 | 0.1283 (10) | 1.1748 (10) | 0.6765 (12) | 0.054 (4) |
| C34 | 0.7100 (8) | 0.6049 (8) | 0.3551 (7) | 0.025 (2) |
| C35 | 0.6837 (8) | 0.6834 (9) | 0.2657 (8) | 0.034 (3) |
| C36 | 0.7316 (9) | 0.7473 (9) | 0.2168 (8) | 0.035 (3) |

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|--------------|------------|
| C37 | 0.7130 (9) | 0.8245 (10) | 0.1267 (8) | 0.039 (3) |
| C38 | 0.7821 (11) | 0.8729 (10) | 0.0797 (10) | 0.053 (4) |
| C39 | 0.7739 (15) | 0.9396 (12) | -0.0083 (12) | 0.079 (5) |
| C40 | 0.6951 (17) | 0.9593 (13) | -0.0496 (11) | 0.080 (6) |
| C41 | 0.6284 (17) | 0.9120 (15) | -0.0038 (11) | 0.084 (6) |
| C42 | 0.6357 (11) | 0.8469 (11) | 0.0854 (9) | 0.053 (4) |
| C43 | 0.877 (2) | 1.013 (3) | -0.1326 (13) | 0.152 (9) |
| C44 | 0.963 (2) | 1.043 (2) | -0.136 (2) | 0.153 (11) |
| C45 | 1.0340 (7) | 0.6058 (7) | 0.3378 (7) | 0.023 (2) |
| C46 | 1.0036 (8) | 0.6211 (8) | 0.2573 (7) | 0.022 (2) |
| C47 | 1.0584 (9) | 0.6392 (10) | 0.1799 (7) | 0.034 (3) |
| C48 | 1.0369 (10) | 0.6560 (10) | 0.0945 (8) | 0.041 (3) |
| C49 | 1.1056 (14) | 0.6725 (18) | 0.0244 (11) | 0.084 (6) |
| C50 | 1.0844 (18) | 0.695 (2) | -0.0625 (10) | 0.100 (8) |
| C51 | 0.9972 (15) | 0.6993 (16) | -0.0767 (10) | 0.076 (6) |
| C52 | 0.9350 (15) | 0.6756 (15) | -0.0057 (10) | 0.073 (5) |
| C53 | 0.9526 (11) | 0.6559 (12) | 0.0773 (9) | 0.053 (4) |
| C54 | 1.2365 (18) | 0.727 (2) | -0.1340 (16) | 0.122 (7) |
| C55 | 1.196 (2) | 0.823 (2) | -0.1375 (15) | 0.122 (7) |
| C56 | 0.9161 (7) | 0.6470 (7) | 0.5671 (6) | 0.016 (2) |
| C57 | 0.8714 (7) | 0.7285 (8) | 0.6036 (7) | 0.022 (2) |
| C58 | 0.7811 (8) | 0.7804 (8) | 0.5995 (7) | 0.027 (2) |
| C59 | 0.7317 (8) | 0.8666 (8) | 0.6258 (8) | 0.029 (2) |
| C60 | 0.6464 (8) | 0.9351 (10) | 0.5910 (8) | 0.035 (3) |
| C61 | 0.6002 (9) | 1.0194 (9) | 0.6117 (8) | 0.036 (3) |
| C62 | 0.6368 (9) | 1.0340 (10) | 0.6703 (9) | 0.041 (3) |
| C63 | 0.7209 (10) | 0.9638 (10) | 0.7074 (10) | 0.045 (3) |
| C64 | 0.7690 (9) | 0.8790 (9) | 0.6870 (9) | 0.040 (3) |
| C65 | 0.4648 (9) | 1.1654 (10) | 0.5946 (9) | 0.042 (3) |
| C66 | 0.3759 (10) | 1.2164 (9) | 0.5424 (9) | 0.043 (3) |
| O19 | 0.5607 (8) | 0.2247 (9) | 0.8135 (6) | 0.064 (3) |
| N1 | 0.6448 (11) | 0.2258 (13) | 0.9019 (9) | 0.092 (5) |
| C67 | 0.6289 (11) | 0.2356 (12) | 0.8254 (10) | 0.068 (4) |
| C68 | 0.5839 (16) | 0.1968 (19) | 0.9829 (11) | 0.099 (7) |
| C69 | 0.7294 (15) | 0.2414 (18) | 0.9103 (16) | 0.105 (7) |

Table S43 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $\{[Tb(L^2)_3][Tb(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (5).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Tb1 | 0.0119 (3) | 0.0179 (3) | 0.0213 (3) | -0.0033 (2) | -0.0014 (2) | -0.0098 (3) |
| Tb2 | 0.0128 (3) | 0.0182 (3) | 0.0198 (3) | -0.0040 (2) | -0.0007 (2) | -0.0099 (2) |
| O1 | 0.032 (4) | 0.036 (4) | 0.020 (4) | -0.014 (4) | 0.006 (3) | -0.015 (3) |
| O1W | 0.027 (4) | 0.026 (4) | 0.022 (4) | -0.011 (3) | -0.008 (3) | -0.001 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| O2 | 0.012 (4) | 0.026 (4) | 0.028 (4) | -0.001 (3) | 0.002 (3) | -0.017 (3) |
| O3 | 0.215 (10) | 0.095 (6) | 0.046 (3) | -0.066 (6) | -0.020 (5) | -0.033 (4) |
| O4 | 0.016 (4) | 0.019 (4) | 0.030 (4) | 0.000 (3) | -0.005 (3) | -0.005 (3) |
| O5 | 0.024 (4) | 0.021 (4) | 0.023 (4) | -0.010 (3) | 0.006 (3) | -0.011 (3) |
| O6 | 0.038 (5) | 0.016 (4) | 0.032 (4) | -0.003 (3) | -0.001 (3) | -0.009 (3) |
| O7 | 0.021 (4) | 0.032 (4) | 0.041 (4) | -0.001 (3) | -0.004 (3) | -0.027 (4) |
| O8 | 0.015 (4) | 0.017 (3) | 0.029 (4) | 0.001 (3) | -0.002 (3) | -0.012 (3) |
| O9 | 0.045 (5) | 0.029 (4) | 0.046 (5) | -0.003 (4) | -0.015 (4) | -0.024 (4) |
| O10 | 0.020 (4) | 0.039 (4) | 0.018 (3) | -0.015 (3) | 0.003 (3) | -0.009 (3) |
| O11 | 0.002 (3) | 0.028 (4) | 0.037 (4) | -0.004 (3) | 0.002 (3) | -0.009 (3) |
| O12 | 0.145 (11) | 0.062 (8) | 0.110 (10) | -0.052 (8) | 0.048 (8) | -0.002 (7) |
| O13 | 0.007 (3) | 0.027 (4) | 0.026 (4) | -0.001 (3) | -0.003 (3) | -0.010 (3) |
| O14 | 0.012 (4) | 0.021 (3) | 0.021 (3) | 0.000 (3) | 0.000 (3) | -0.008 (3) |
| O15 | 0.161 (18) | 0.29 (3) | 0.057 (9) | -0.13 (2) | 0.047 (10) | -0.088 (13) |
| O16 | 0.014 (4) | 0.023 (4) | 0.031 (4) | -0.006 (3) | -0.003 (3) | -0.014 (3) |
| O17 | 0.022 (4) | 0.034 (4) | 0.037 (4) | -0.009 (3) | 0.004 (3) | -0.027 (4) |
| O18 | 0.027 (5) | 0.031 (4) | 0.064 (6) | 0.001 (4) | -0.010 (4) | -0.030 (4) |
| C1 | 0.021 (6) | 0.016 (5) | 0.024 (5) | -0.001 (4) | -0.012 (4) | -0.007 (4) |
| C2 | 0.035 (7) | 0.037 (6) | 0.029 (6) | -0.018 (5) | 0.007 (5) | -0.024 (5) |
| C3 | 0.038 (7) | 0.031 (6) | 0.022 (6) | -0.004 (5) | -0.010 (5) | -0.013 (5) |
| C4 | 0.070 (8) | 0.044 (7) | 0.030 (5) | -0.008 (6) | -0.018 (5) | -0.019 (5) |
| C5 | 0.086 (9) | 0.043 (7) | 0.029 (5) | -0.007 (7) | -0.009 (5) | -0.020 (5) |
| C6 | 0.215 (10) | 0.095 (6) | 0.046 (3) | -0.066 (6) | -0.020 (5) | -0.033 (4) |
| C7 | 0.215 (10) | 0.095 (6) | 0.046 (3) | -0.066 (6) | -0.020 (5) | -0.033 (4) |
| C8 | 0.215 (10) | 0.095 (6) | 0.046 (3) | -0.066 (6) | -0.020 (5) | -0.033 (4) |
| C9 | 0.110 (11) | 0.089 (11) | 0.042 (6) | -0.051 (10) | -0.009 (6) | -0.030 (7) |
| C10 | 0.215 (10) | 0.095 (6) | 0.046 (3) | -0.066 (6) | -0.020 (5) | -0.033 (4) |
| C11 | 0.215 (10) | 0.095 (6) | 0.046 (3) | -0.066 (6) | -0.020 (5) | -0.033 (4) |
| C12 | 0.021 (6) | 0.031 (6) | 0.016 (5) | -0.002 (5) | 0.000 (4) | -0.014 (5) |
| C13 | 0.016 (6) | 0.027 (6) | 0.041 (6) | -0.008 (5) | -0.002 (4) | -0.020 (5) |
| C14 | 0.018 (6) | 0.022 (6) | 0.031 (6) | -0.003 (5) | 0.000 (4) | -0.011 (5) |
| C15 | 0.024 (6) | 0.022 (5) | 0.030 (6) | 0.001 (5) | -0.014 (4) | -0.009 (5) |
| C16 | 0.031 (6) | 0.026 (6) | 0.031 (6) | -0.007 (5) | -0.009 (5) | -0.013 (5) |
| C17 | 0.033 (6) | 0.017 (5) | 0.021 (5) | -0.007 (5) | -0.008 (4) | -0.005 (4) |
| C18 | 0.021 (6) | 0.025 (5) | 0.032 (6) | 0.001 (5) | -0.009 (4) | -0.012 (5) |
| C19 | 0.023 (6) | 0.032 (6) | 0.029 (6) | -0.002 (5) | -0.002 (5) | -0.012 (5) |
| C20 | 0.028 (6) | 0.028 (6) | 0.032 (6) | -0.009 (5) | -0.002 (5) | -0.013 (5) |
| C21 | 0.062 (9) | 0.030 (6) | 0.033 (6) | -0.006 (6) | -0.007 (6) | -0.021 (5) |
| C22 | 0.067 (10) | 0.022 (6) | 0.045 (8) | -0.011 (6) | -0.007 (7) | -0.006 (6) |
| C23 | 0.025 (6) | 0.022 (5) | 0.016 (5) | -0.010 (5) | 0.000 (4) | -0.005 (4) |
| C24 | 0.017 (6) | 0.044 (7) | 0.040 (6) | -0.006 (5) | 0.000 (5) | -0.029 (6) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C25 | 0.020 (6) | 0.032 (6) | 0.036 (6) | 0.000 (5) | -0.007 (5) | -0.015 (5) |
| C26 | 0.028 (6) | 0.023 (5) | 0.024 (5) | -0.006 (5) | 0.003 (4) | -0.011 (5) |
| C27 | 0.022 (6) | 0.035 (6) | 0.027 (6) | -0.007 (5) | -0.001 (4) | -0.014 (5) |
| C28 | 0.027 (6) | 0.029 (6) | 0.046 (7) | -0.008 (5) | -0.006 (5) | -0.020 (5) |
| C29 | 0.045 (8) | 0.029 (6) | 0.033 (6) | -0.011 (6) | -0.008 (5) | -0.018 (5) |
| C30 | 0.036 (7) | 0.036 (7) | 0.049 (8) | -0.005 (6) | -0.018 (6) | -0.015 (6) |
| C31 | 0.026 (6) | 0.040 (7) | 0.048 (7) | -0.005 (5) | -0.011 (5) | -0.027 (6) |
| C32 | 0.033 (7) | 0.029 (6) | 0.047 (7) | -0.001 (5) | -0.008 (5) | -0.024 (6) |
| C33 | 0.036 (8) | 0.037 (7) | 0.089 (11) | 0.002 (6) | -0.024 (8) | -0.026 (8) |
| C34 | 0.033 (7) | 0.032 (6) | 0.021 (5) | -0.009 (5) | -0.001 (4) | -0.021 (5) |
| C35 | 0.023 (6) | 0.046 (7) | 0.032 (6) | -0.011 (5) | -0.002 (5) | -0.017 (6) |
| C36 | 0.027 (6) | 0.038 (7) | 0.037 (7) | -0.012 (5) | -0.008 (5) | -0.009 (5) |
| C37 | 0.040 (8) | 0.037 (7) | 0.034 (7) | -0.017 (6) | -0.007 (5) | -0.001 (5) |
| C38 | 0.048 (9) | 0.042 (8) | 0.046 (8) | -0.018 (7) | -0.003 (7) | 0.004 (7) |
| C39 | 0.098 (11) | 0.034 (8) | 0.055 (9) | -0.016 (8) | 0.027 (8) | 0.006 (7) |
| C40 | 0.118 (18) | 0.055 (10) | 0.030 (8) | -0.018 (11) | -0.002 (9) | 0.004 (7) |
| C41 | 0.119 (18) | 0.081 (13) | 0.046 (10) | -0.042 (13) | -0.042 (11) | 0.007 (9) |
| C42 | 0.060 (10) | 0.048 (8) | 0.037 (7) | -0.029 (7) | -0.016 (7) | 0.011 (6) |
| C43 | 0.156 (17) | 0.143 (19) | 0.116 (11) | -0.078 (15) | 0.043 (10) | -0.015 (10) |
| C44 | 0.148 (18) | 0.15 (2) | 0.132 (19) | -0.092 (19) | 0.059 (15) | -0.033 (18) |
| C45 | 0.016 (6) | 0.017 (5) | 0.024 (5) | 0.001 (4) | -0.011 (4) | 0.000 (4) |
| C46 | 0.024 (6) | 0.024 (5) | 0.022 (5) | -0.018 (5) | -0.001 (4) | -0.004 (4) |
| C47 | 0.028 (6) | 0.055 (8) | 0.018 (5) | -0.021 (6) | 0.006 (4) | -0.012 (5) |
| C48 | 0.057 (9) | 0.043 (7) | 0.019 (6) | -0.019 (7) | -0.005 (5) | -0.006 (5) |
| C49 | 0.072 (13) | 0.16 (2) | 0.043 (9) | -0.058 (13) | 0.013 (8) | -0.046 (11) |
| C50 | 0.14 (2) | 0.17 (2) | 0.018 (7) | -0.105 (19) | 0.018 (9) | -0.029 (10) |
| C51 | 0.107 (16) | 0.117 (16) | 0.030 (8) | -0.064 (13) | 0.004 (8) | -0.030 (9) |
| C52 | 0.089 (14) | 0.104 (14) | 0.042 (9) | -0.045 (12) | -0.015 (9) | -0.025 (9) |
| C53 | 0.062 (10) | 0.081 (11) | 0.026 (7) | -0.042 (9) | 0.001 (6) | -0.016 (7) |
| C54 | 0.136 (18) | 0.124 (16) | 0.066 (9) | -0.041 (15) | 0.041 (10) | -0.027 (12) |
| C55 | 0.136 (18) | 0.124 (16) | 0.066 (9) | -0.041 (15) | 0.041 (10) | -0.027 (12) |
| C56 | 0.016 (6) | 0.012 (4) | 0.014 (4) | -0.001 (4) | 0.005 (4) | -0.006 (4) |
| C57 | 0.014 (6) | 0.028 (6) | 0.033 (6) | -0.010 (5) | 0.003 (4) | -0.019 (5) |
| C58 | 0.022 (6) | 0.029 (6) | 0.032 (6) | -0.010 (5) | 0.003 (4) | -0.015 (5) |
| C59 | 0.021 (6) | 0.031 (6) | 0.035 (6) | -0.003 (5) | -0.006 (5) | -0.016 (5) |
| C60 | 0.026 (7) | 0.047 (7) | 0.039 (7) | -0.009 (6) | 0.005 (5) | -0.027 (6) |
| C61 | 0.032 (7) | 0.027 (6) | 0.046 (7) | -0.008 (5) | 0.001 (5) | -0.017 (5) |
| C62 | 0.038 (8) | 0.037 (7) | 0.053 (8) | -0.001 (6) | -0.006 (6) | -0.028 (6) |
| C63 | 0.037 (8) | 0.045 (8) | 0.058 (8) | -0.001 (6) | -0.008 (6) | -0.034 (7) |
| C64 | 0.037 (7) | 0.032 (7) | 0.059 (8) | 0.003 (6) | -0.016 (6) | -0.031 (6) |
| C65 | 0.038 (8) | 0.038 (7) | 0.048 (8) | 0.004 (6) | -0.005 (6) | -0.028 (6) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C66 | 0.047 (8) | 0.021 (6) | 0.058 (8) | -0.003 (6) | -0.007 (6) | -0.020 (6) |
| O19 | 0.062 (6) | 0.085 (8) | 0.036 (5) | -0.045 (6) | -0.007 (4) | 0.003 (5) |
| N1 | 0.116 (10) | 0.125 (13) | 0.064 (6) | -0.072 (10) | -0.002 (6) | -0.036 (7) |
| C67 | 0.064 (8) | 0.083 (11) | 0.057 (7) | -0.039 (8) | -0.004 (6) | -0.016 (7) |
| C68 | 0.114 (14) | 0.134 (19) | 0.057 (8) | -0.067 (14) | -0.005 (8) | -0.024 (9) |
| C69 | 0.117 (12) | 0.098 (16) | 0.110 (14) | -0.054 (12) | -0.030 (10) | -0.022 (12) |

Table S44- Geometric parameters (Å, °) for : $\{[Gd(L^2)_3][Gd(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ (5).

| | | | |
|-----------------------|-------------|----------|------------|
| Tb1—O1 | 2.428 (7) | C24—H24 | 0.9500 |
| Tb1—O1W | 2.367 (7) | C24—C25 | 1.318 (16) |
| Tb1—O2 | 2.479 (7) | C25—H25 | 0.9500 |
| Tb1—O4 | 2.462 (7) | C25—C26 | 1.467 (16) |
| Tb1—O5 | 2.444 (7) | C26—C27 | 1.381 (16) |
| Tb1—O7 ⁱ | 2.385 (7) | C26—C31 | 1.381 (16) |
| Tb1—O8 | 2.347 (7) | C27—H27 | 0.9500 |
| Tb1—O8 ⁱ | 2.607 (7) | C27—C28 | 1.380 (16) |
| Tb1—O11 | 2.396 (7) | C28—C29 | 1.392 (17) |
| Tb1—C23 ⁱ | 2.900 (10) | C29—H29 | 0.9500 |
| Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 3.8962 (11) | C29—C30 | 1.389 (18) |
| Tb2—O2 | 2.429 (7) | C30—H30 | 0.9500 |
| Tb2—O5 | 2.390 (7) | C30—C31 | 1.383 (17) |
| Tb2—O10 | 2.298 (7) | C31—H31 | 0.9500 |
| Tb2—O13 ⁱⁱ | 2.422 (7) | C32—H32A | 0.9900 |
| Tb2—O14 | 2.350 (7) | C32—H32B | 0.9900 |
| Tb2—O14 ⁱⁱ | 2.517 (7) | C32—C33 | 1.512 (18) |
| Tb2—O16 | 2.326 (7) | C33—H33A | 0.9800 |
| Tb2—O17 ⁱⁱ | 2.334 (7) | C33—H33B | 0.9800 |
| Tb2—C45 ⁱⁱ | 2.823 (10) | C33—H33C | 0.9800 |
| O1—C1 | 1.254 (12) | C34—C35 | 1.488 (16) |
| O1W—H1WA | 0.9582 | C35—H35 | 0.9500 |
| O1W—H1WB | 1.0857 | C35—C36 | 1.331 (16) |
| O2—C1 | 1.307 (12) | C36—H36 | 0.9500 |
| O3—C6 | 1.38 (3) | C36—C37 | 1.471 (17) |
| O3—C10 | 1.386 (19) | C37—C38 | 1.421 (18) |
| O4—C12 | 1.272 (13) | C37—C42 | 1.367 (19) |
| O5—C12 | 1.281 (13) | C38—H38 | 0.9500 |
| O6—C17 | 1.359 (12) | C38—C39 | 1.39 (2) |
| O6—C21 | 1.431 (14) | C39—C40 | 1.40 (3) |
| O7—Tb1 ⁱ | 2.385 (7) | C40—H40 | 0.9500 |
| O7—C23 | 1.247 (13) | C40—C41 | 1.38 (3) |
| O8—Tb1 ⁱ | 2.608 (7) | C41—H41 | 0.9500 |
| O8—C23 | 1.312 (12) | C41—C42 | 1.40 (2) |

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| O9—C28 | 1.388 (14) | C42—H42 | 0.9500 |
| O9—C32 | 1.407 (15) | C43—H43A | 0.9900 |
| O10—C34 | 1.265 (13) | C43—H43B | 0.9900 |
| O11—C34 | 1.271 (13) | C43—C44 | 1.54 (4) |
| O12—C39 | 1.44 (2) | C44—H44A | 0.9800 |
| O12—C43 | 1.364 (13) | C44—H44B | 0.9800 |
| O13—Tb2 ⁱⁱ | 2.422 (7) | C44—H44C | 0.9800 |
| O13—C45 | 1.265 (12) | C45—Tb2 ⁱⁱ | 2.823 (10) |
| O14—Tb2 ⁱⁱ | 2.517 (7) | C45—C46 | 1.428 (14) |
| O14—C45 | 1.283 (12) | C46—H46 | 0.9500 |
| O15—C50 | 1.39 (2) | C46—C47 | 1.349 (15) |
| O15—C54 | 1.454 (18) | C47—H47 | 0.9500 |
| O16—C56 | 1.250 (12) | C47—C48 | 1.438 (16) |
| O17—Tb2 ⁱⁱ | 2.334 (7) | C48—C49 | 1.39 (2) |
| O17—C56 | 1.251 (12) | C48—C53 | 1.39 (2) |
| O18—C61 | 1.359 (15) | C49—H49 | 0.9500 |
| O18—C65 | 1.427 (14) | C49—C50 | 1.43 (2) |
| C1—C2 | 1.461 (14) | C50—C51 | 1.38 (3) |
| C2—H2 | 0.9500 | C51—H51 | 0.9500 |
| C2—C3 | 1.322 (15) | C51—C52 | 1.35 (2) |
| C3—H3 | 0.9500 | C52—H52 | 0.9500 |
| C3—C4 | 1.464 (16) | C52—C53 | 1.36 (2) |
| C4—C5 | 1.37 (2) | C53—H53 | 0.9500 |
| C4—C9 | 1.43 (2) | C54—H54A | 0.9900 |
| C5—H5 | 0.9500 | C54—H54B | 0.9900 |
| C5—C6 | 1.35 (2) | C54—C55 | 1.37 (3) |
| C6—C7 | 1.35 (3) | C55—H55A | 0.9800 |
| C7—H7 | 0.9500 | C55—H55B | 0.9800 |
| C7—C8 | 1.36 (3) | C55—H55C | 0.9800 |
| C8—H8 | 0.9500 | C56—C57 | 1.513 (13) |
| C8—C9 | 1.37 (2) | C57—H57 | 0.9500 |
| C9—H9 | 0.9500 | C57—C58 | 1.307 (15) |
| C10—H10A | 0.9900 | C58—H58 | 0.9500 |
| C10—H10B | 0.9900 | C58—C59 | 1.471 (15) |
| C10—C11 | 1.429 (17) | C59—C60 | 1.390 (17) |
| C11—H11A | 0.9800 | C59—C64 | 1.402 (16) |
| C11—H11B | 0.9800 | C60—H60 | 0.9500 |
| C11—H11C | 0.9800 | C60—C61 | 1.389 (17) |
| C12—C13 | 1.458 (15) | C61—C62 | 1.378 (18) |
| C13—H13 | 0.9500 | C62—H62 | 0.9500 |
| C13—C14 | 1.317 (15) | C62—C63 | 1.396 (19) |

| | | | |
|--------------------------|------------|--------------------------|------------|
| C14—H14 | 0.9500 | C63—H63 | 0.9500 |
| C14—C15 | 1.478 (15) | C63—C64 | 1.397 (17) |
| C15—C16 | 1.374 (15) | C64—H64 | 0.9500 |
| C15—C20 | 1.402 (16) | C65—H65A | 0.9900 |
| C16—H16 | 0.9500 | C65—H65B | 0.9900 |
| C16—C17 | 1.389 (16) | C65—C66 | 1.541 (19) |
| C17—C18 | 1.397 (16) | C66—H66A | 0.9800 |
| C18—H18 | 0.9500 | C66—H66B | 0.9800 |
| C18—C19 | 1.405 (16) | C66—H66C | 0.9800 |
| C19—H19 | 0.9500 | O19—C67 | 1.196 (14) |
| C19—C20 | 1.372 (16) | N1—C67 | 1.298 (14) |
| C20—H20 | 0.9500 | N1—C68 | 1.453 (13) |
| C21—H21A | 0.9900 | N1—C69 | 1.458 (13) |
| C21—H21B | 0.9900 | C67—H67 | 0.9500 |
| C21—C22 | 1.515 (17) | C68—H68A | 0.9800 |
| C22—H22A | 0.9800 | C68—H68B | 0.9800 |
| C22—H22B | 0.9800 | C68—H68C | 0.9800 |
| C22—H22C | 0.9800 | C69—H69A | 0.9800 |
| C23—Tb1 ⁱ | 2.900 (10) | C69—H69B | 0.9800 |
| C23—C24 | 1.448 (15) | C69—H69C | 0.9800 |
| O1—Tb1—O2 | 53.4 (2) | C22—C21—H21A | 110.1 |
| O1—Tb1—O4 | 77.8 (3) | C22—C21—H21B | 110.0 |
| O1—Tb1—O5 | 96.9 (2) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O1—Tb1—O8 ⁱ | 136.7 (2) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O1—Tb1—C23 ⁱ | 152.0 (3) | C21—C22—H22C | 109.4 |
| O1W—Tb1—O1 | 77.5 (2) | N1—C68—H68A | 109.9 |
| O1W—Tb1—O2 | 130.9 (2) | N1—C68—H68B | 109.0 |
| O1W—Tb1—O4 | 74.6 (2) | N1—C68—H68C | 109.6 |
| O1W—Tb1—O5 | 127.2 (2) | O7—C23—Tb1 ⁱ | 53.7 (5) |
| O1W—Tb1—O7 ⁱ | 83.7 (3) | O7—C23—O8 | 117.6 (9) |
| O1W—Tb1—O8 ⁱ | 70.2 (2) | O7—C23—C24 | 123.5 (10) |
| O1W—Tb1—O11 | 144.9 (2) | O8—C23—Tb1 ⁱ | 64.0 (5) |
| O1W—Tb1—C23 ⁱ | 74.6 (3) | O8—C23—C24 | 119.0 (9) |
| O2—Tb1—O8 ⁱ | 146.8 (2) | C24—C23—Tb1 ⁱ | 174.5 (8) |
| O2—Tb1—C23 ⁱ | 154.4 (2) | C23—C24—H24 | 119.4 |
| O4—Tb1—O2 | 93.7 (2) | C25—C24—C23 | 121.2 (11) |
| O4—Tb1—O8 ⁱ | 118.6 (2) | C25—C24—H24 | 119.4 |
| O4—Tb1—C23 ⁱ | 96.0 (3) | C24—C25—H25 | 115.4 |
| O5—Tb1—O2 | 66.6 (2) | C24—C25—C26 | 129.2 (11) |
| O5—Tb1—O4 | 53.2 (2) | C26—C25—H25 | 115.4 |
| O5—Tb1—O8 ⁱ | 125.5 (2) | C27—C26—C25 | 117.1 (10) |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|------------|
| O5—Tb1—C23 ⁱ | 101.0 (3) | C27—C26—C31 | 119.2 (10) |
| O7 ⁱ —Tb1—O1 | 151.0 (3) | C31—C26—C25 | 123.6 (10) |
| O7 ⁱ —Tb1—O2 | 140.5 (2) | C26—C27—H27 | 119.3 |
| O7 ⁱ —Tb1—O4 | 76.0 (3) | C26—C27—C28 | 121.3 (11) |
| O7 ⁱ —Tb1—O5 | 77.2 (2) | C28—C27—H27 | 119.4 |
| O7 ⁱ —Tb1—O8 ⁱ | 51.8 (2) | C27—C28—O9 | 124.4 (10) |
| O7 ⁱ —Tb1—O11 | 82.9 (3) | C27—C28—C29 | 119.8 (11) |
| O7 ⁱ —Tb1—C23 ⁱ | 24.9 (3) | C29—C28—O9 | 115.8 (10) |
| O8—Tb1—O1 | 78.3 (3) | C28—C29—H29 | 120.7 |
| O8—Tb1—O1W | 79.1 (3) | C28—C29—C30 | 118.6 (10) |
| O8—Tb1—O2 | 89.4 (2) | C30—C29—H29 | 120.7 |
| O8—Tb1—O4 | 147.6 (2) | C29—C30—H30 | 119.4 |
| O8—Tb1—O5 | 152.0 (2) | C31—C30—C29 | 121.2 (11) |
| O8—Tb1—O7 ⁱ | 119.7 (2) | C31—C30—H30 | 119.4 |
| O8—Tb1—O8 ⁱ | 68.0 (3) | C26—C31—H31 | 120.1 |
| O8—Tb1—O11 | 79.7 (2) | C30—C31—C26 | 119.8 (11) |
| O8—Tb1—C23 ⁱ | 94.9 (3) | C30—C31—H31 | 120.1 |
| O8 ⁱ —Tb1—C23 ⁱ | 26.9 (3) | O9—C32—H32A | 110.0 |
| O11—Tb1—O1 | 124.7 (3) | O9—C32—H32B | 110.0 |
| O11—Tb1—O2 | 76.3 (2) | O9—C32—C33 | 108.5 (10) |
| O11—Tb1—O4 | 132.3 (2) | O19—C67—N1 | 123.4 (15) |
| O11—Tb1—O5 | 80.7 (2) | C33—C32—H32A | 110.0 |
| O11—Tb1—O8 ⁱ | 76.0 (2) | C33—C32—H32B | 110.0 |
| O11—Tb1—C23 ⁱ | 79.7 (3) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| O2—Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 143.29 (16) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| O2—Tb2—O13 ⁱⁱ | 74.5 (2) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| O2—Tb2—O14 ⁱⁱ | 122.0 (2) | C17—C18—H18 | 120.5 |
| O2—Tb2—C45 ⁱⁱ | 96.2 (3) | C19—C18—C17 | 119.1 (10) |
| O5—Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 140.63 (17) | C19—C18—H18 | 120.5 |
| O5—Tb2—O2 | 68.3 (2) | O10—C34—O11 | 124.2 (10) |
| O5—Tb2—O13 ⁱⁱ | 80.1 (2) | O10—C34—C35 | 119.6 (10) |
| O5—Tb2—O14 ⁱⁱ | 117.3 (2) | O11—C34—C35 | 116.2 (10) |
| O5—Tb2—C45 ⁱⁱ | 102.1 (3) | C34—C35—H35 | 118.6 |
| O10—Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 120.74 (17) | C36—C35—C34 | 122.8 (11) |
| O10—Tb2—O2 | 77.7 (2) | C36—C35—H35 | 118.6 |
| O10—Tb2—O5 | 81.2 (2) | C35—C36—H36 | 116.7 |
| O10—Tb2—O13 ⁱⁱ | 150.7 (2) | C35—C36—C37 | 126.4 (11) |
| O10—Tb2—O14 | 82.4 (2) | C37—C36—H36 | 116.8 |
| O10—Tb2—O14 ⁱⁱ | 156.1 (2) | C38—C37—C36 | 117.5 (12) |
| O10—Tb2—O16 | 101.4 (3) | C42—C37—C36 | 123.0 (11) |
| O10—Tb2—O17 ⁱⁱ | 97.6 (3) | C42—C37—C38 | 119.4 (12) |

| | | | |
|--|------------|---------------------------|------------|
| O10—Tb2—C45 ⁱⁱ | 171.5 (3) | C37—C38—H38 | 119.5 |
| O13 ⁱⁱ —Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 87.67 (15) | C39—C38—C37 | 120.9 (16) |
| O13 ⁱⁱ —Tb2—O14 ⁱⁱ | 52.8 (2) | C39—C38—H38 | 119.6 |
| O13 ⁱⁱ —Tb2—C45 ⁱⁱ | 26.5 (3) | C38—C39—O12 | 113 (2) |
| O14 ⁱⁱ —Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 35.38 (15) | C38—C39—C40 | 118.5 (16) |
| O14—Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 38.32 (16) | C40—C39—O12 | 128.4 (16) |
| O14—Tb2—O2 | 139.6 (2) | C39—C40—H40 | 119.8 |
| O14—Tb2—O5 | 142.2 (2) | C41—C40—C39 | 120.4 (15) |
| O14—Tb2—O13 ⁱⁱ | 125.4 (2) | C41—C40—H40 | 119.8 |
| O14—Tb2—O14 ⁱⁱ | 73.7 (2) | C40—C41—H41 | 119.6 |
| O14 ⁱⁱ —Tb2—C45 ⁱⁱ | 27.0 (3) | C40—C41—C42 | 120.9 (18) |
| O14—Tb2—C45 ⁱⁱ | 99.0 (3) | C42—C41—H41 | 119.6 |
| O16—Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 68.42 (16) | C37—C42—C41 | 119.8 (15) |
| O16—Tb2—O2 | 77.2 (2) | C37—C42—H42 | 120.0 |
| O16—Tb2—O5 | 144.0 (2) | C41—C42—H42 | 120.1 |
| O16—Tb2—O13 ⁱⁱ | 81.4 (2) | O12—C43—H43A | 111.6 |
| O16—Tb2—O14 | 72.8 (2) | O12—C43—H43B | 111.6 |
| O16—Tb2—O14 ⁱⁱ | 72.9 (2) | O12—C43—C44 | 101 (2) |
| O16—Tb2—O17 ⁱⁱ | 137.8 (2) | O19—C67—H67 | 118.3 |
| O16—Tb2—C45 ⁱⁱ | 71.2 (3) | C44—C43—H43A | 111.8 |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 69.46 (17) | C44—C43—H43B | 111.6 |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—O2 | 144.1 (2) | C43—C44—H44A | 109.3 |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—O5 | 75.9 (2) | C43—C44—H44B | 109.5 |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—O13 ⁱⁱ | 99.5 (2) | C43—C44—H44C | 109.5 |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—O14 ⁱⁱ | 74.5 (2) | C18—C19—H19 | 119.7 |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—O14 | 72.8 (2) | C20—C19—C18 | 120.5 (11) |
| O17 ⁱⁱ —Tb2—C45 ⁱⁱ | 90.8 (3) | C20—C19—H19 | 119.7 |
| C45 ⁱⁱ —Tb2—Tb2 ⁱⁱ | 61.2 (2) | O13—C45—Tb2 ⁱⁱ | 58.8 (5) |
| C1—O1—Tb1 | 95.6 (6) | O13—C45—O14 | 119.4 (9) |
| Tb1—O1W—H1WA | 107.1 | O13—C45—C46 | 122.5 (9) |
| Tb1—O1W—H1WB | 136.7 | O14—C45—Tb2 ⁱⁱ | 63.1 (5) |
| O6—C17—C18 | 123.7 (10) | O14—C45—C46 | 118.0 (9) |
| Tb2—O2—Tb1 | 109.3 (3) | C46—C45—Tb2 ⁱⁱ | 160.6 (7) |
| C1—O2—Tb1 | 91.9 (5) | C45—C46—H46 | 118.8 |
| C1—O2—Tb2 | 129.9 (6) | C47—C46—C45 | 122.5 (10) |
| C6—O3—C10 | 124.0 (19) | C47—C46—H46 | 118.8 |
| C12—O4—Tb1 | 93.1 (6) | C46—C47—H47 | 115.9 |
| Tb2—O5—Tb1 | 111.8 (3) | C46—C47—C48 | 128.2 (11) |
| C12—O5—Tb1 | 93.7 (6) | C48—C47—H47 | 115.9 |
| C12—O5—Tb2 | 129.9 (6) | C49—C48—C47 | 117.5 (13) |
| C17—O6—C21 | 117.6 (9) | C49—C48—C53 | 117.6 (12) |

| | | | |
|---------------------------|------------|---------------|------------|
| C23—O7—Tb1 ⁱ | 101.3 (6) | C53—C48—C47 | 124.9 (12) |
| Tb1—O8—Tb1 ⁱ | 112.0 (3) | C48—C49—H49 | 120.5 |
| C23—O8—Tb1 ⁱ | 89.1 (6) | C48—C49—C50 | 118.9 (17) |
| C23—O8—Tb1 | 158.9 (6) | C50—C49—H49 | 120.6 |
| C28—O9—C32 | 116.5 (8) | O15—C50—C49 | 121 (2) |
| C34—O10—Tb2 | 141.6 (7) | C51—C50—O15 | 118.0 (15) |
| C34—O11—Tb1 | 138.2 (7) | C51—C50—C49 | 120.9 (16) |
| C43—O12—C39 | 120 (2) | C50—C51—H51 | 120.9 |
| C45—O13—Tb2 ⁱⁱ | 94.7 (6) | C52—C51—C50 | 118.2 (15) |
| Tb2—O14—Tb2 ⁱⁱ | 106.3 (2) | C52—C51—H51 | 120.9 |
| C45—O14—Tb2 ⁱⁱ | 89.9 (5) | C51—C52—H52 | 119.1 |
| C45—O14—Tb2 | 153.4 (7) | C51—C52—C53 | 121.9 (17) |
| C50—O15—C54 | 121.6 (17) | C53—C52—H52 | 119.1 |
| C56—O16—Tb2 | 139.3 (6) | C48—C53—H53 | 118.9 |
| C56—O17—Tb2 ⁱⁱ | 136.9 (6) | C52—C53—C48 | 122.2 (14) |
| C61—O18—C65 | 117.3 (9) | C52—C53—H53 | 118.9 |
| O1—C1—O2 | 119.1 (9) | O15—C54—H54A | 111.4 |
| O1—C1—C2 | 122.0 (10) | O15—C54—H54B | 111.2 |
| O2—C1—C2 | 118.7 (9) | H54A—C54—H54B | 109.2 |
| C1—C2—H2 | 119.5 | C55—C54—O15 | 102 (2) |
| C3—C2—C1 | 121.0 (11) | C55—C54—H54A | 111.5 |
| C3—C2—H2 | 119.5 | C55—C54—H54B | 111.3 |
| C2—C3—H3 | 115.8 | C54—C55—H55A | 109.5 |
| C2—C3—C4 | 128.5 (12) | C54—C55—H55B | 109.3 |
| C4—C3—H3 | 115.7 | C54—C55—H55C | 109.7 |
| C5—C4—C3 | 122.5 (14) | N1—C69—H69A | 109.5 |
| C5—C4—C9 | 116.5 (13) | N1—C69—H69B | 109.1 |
| C9—C4—C3 | 120.9 (13) | N1—C69—H69C | 109.9 |
| C4—C5—H5 | 118.0 | O16—C56—O17 | 125.6 (8) |
| C6—C5—C4 | 124.0 (19) | O16—C56—C57 | 119.0 (8) |
| C6—C5—H5 | 118.0 | O17—C56—C57 | 115.4 (8) |
| C5—C6—O3 | 117 (2) | C56—C57—H57 | 119.2 |
| C5—C6—C7 | 119 (2) | C58—C57—C56 | 121.6 (9) |
| C7—C6—O3 | 124.3 (17) | C58—C57—H57 | 119.2 |
| C6—C7—H7 | 119.8 | C57—C58—H58 | 116.8 |
| C8—C7—C6 | 120.5 (19) | C57—C58—C59 | 126.4 (10) |
| C8—C7—H7 | 119.7 | C59—C58—H58 | 116.8 |
| C7—C8—H8 | 119.1 | C60—C59—C58 | 119.7 (10) |
| C7—C8—C9 | 122 (2) | C60—C59—C64 | 119.8 (11) |
| C9—C8—H8 | 119.1 | C64—C59—C58 | 120.5 (10) |
| C4—C9—H9 | 120.8 | C59—C60—H60 | 119.5 |

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| C8—C9—C4 | 118.3 (18) | C59—C60—C61 | 120.9 (11) |
| C8—C9—H9 | 120.8 | C61—C60—H60 | 119.5 |
| O3—C10—H10A | 109.1 | O18—C61—C60 | 114.6 (11) |
| O3—C10—H10B | 109.0 | O18—C61—C62 | 125.3 (11) |
| O3—C10—C11 | 112.3 (17) | C62—C61—C60 | 120.1 (12) |
| N1—C67—H67 | 118.3 | C61—C62—H62 | 120.4 |
| C11—C10—H10A | 109.4 | C61—C62—C63 | 119.1 (11) |
| C11—C10—H10B | 109.0 | C63—C62—H62 | 120.4 |
| C10—C11—H11A | 109.4 | C62—C63—H63 | 119.1 |
| C10—C11—H11B | 109.3 | C64—C63—C62 | 121.8 (12) |
| C10—C11—H11C | 109.7 | C64—C63—H63 | 119.1 |
| C15—C20—H20 | 119.9 | C59—C64—H64 | 120.9 |
| C19—C20—C15 | 120.3 (10) | C63—C64—C59 | 118.1 (12) |
| C19—C20—H20 | 119.9 | C63—C64—H64 | 120.9 |
| O4—C12—O5 | 118.9 (9) | O18—C65—H65A | 110.8 |
| O4—C12—C13 | 120.9 (10) | O18—C65—H65B | 110.7 |
| O5—C12—C13 | 120.1 (9) | O18—C65—C66 | 104.9 (10) |
| C12—C13—H13 | 117.8 | C16—C17—C18 | 119.5 (10) |
| C14—C13—C12 | 124.5 (10) | C66—C65—H65A | 110.8 |
| C14—C13—H13 | 117.8 | C66—C65—H65B | 110.8 |
| C13—C14—H14 | 116.6 | C65—C66—H66A | 109.4 |
| C13—C14—C15 | 126.9 (10) | C65—C66—H66B | 109.5 |
| C15—C14—H14 | 116.5 | C65—C66—H66C | 109.5 |
| C16—C15—C14 | 119.3 (10) | O6—C21—H21A | 110.0 |
| C16—C15—C20 | 119.2 (10) | O6—C21—H21B | 110.0 |
| C20—C15—C14 | 121.3 (10) | O6—C21—C22 | 108.3 (11) |
| C15—C16—H16 | 119.3 | C67—N1—C68 | 123.9 (14) |
| C15—C16—C17 | 121.3 (11) | C67—N1—C69 | 119.8 (15) |
| C17—C16—H16 | 119.4 | C68—N1—C69 | 116.2 (16) |
| O6—C17—C16 | 116.7 (10) | | |

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Table S45- *Crystal Data and Details of the Structure Determination for :*
 $\{[Dy(L^2)_3][Dy(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ (6).

| Crystal data | |
|-----------------------------|--|
| Formula | C ₆₉ H ₇₅ Dy ₂ NO ₂₀ |
| Formula weight | 1563.30 |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 |
| a, b, c [Angstrom] | 15.3289 (5), 15.7047 (5), 16.8776 (6) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 63.895 (2)°, 75.960 (2)°, $\gamma = 67.285$ (2)° |
| V [Ang**3] | 3352.6 (2) |
| Z | 2 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.549 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 12.40 |

| | | |
|---|------------------------|---------------------|
| F(000) | 1576 | |
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 200 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu K α | $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 3.1, 50.4 | |
| Dataset | -15/15; -15/15; -16/16 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 23797, 6984, 0.065 | |
| Observed data [I > 2.0 σ (I)] | 5848 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 6984, 802 | |
| R, wR2, S | 0.049, 0.144, 1.08 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.019, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å ³] | -1.09, 1.24 | |

Table S46 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non hydrogen atoms for: {[Dy(L²)₃][Dy(L²)₃(H₂O)]·DMF}_n (6).

| | x | y | z | <i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq} |
|-----|-------------|-------------|-------------|---|
| Dy1 | 0.36629 (3) | 0.56772 (3) | 0.45612 (3) | 0.0177 (2) |
| Dy2 | 0.12299 (3) | 0.51063 (3) | 0.49666 (3) | 0.0164 (2) |
| O1 | 0.3687 (4) | 0.5574 (4) | 0.3169 (4) | 0.0303 (13) |
| O1W | 0.4639 (4) | 0.6641 (4) | 0.3620 (3) | 0.0259 (12) |
| O2 | 0.2856 (3) | 0.4756 (4) | 0.4283 (3) | 0.0209 (12) |
| O3 | 0.4210 (11) | 0.4491 (8) | -0.0722 (6) | 0.137 (4) |
| O4 | 0.2589 (4) | 0.7316 (4) | 0.3740 (3) | 0.0293 (13) |
| O5 | 0.1936 (3) | 0.6272 (4) | 0.4838 (3) | 0.0212 (12) |
| O6 | -0.0443 (4) | 1.2489 (4) | 0.2980 (4) | 0.0361 (14) |
| O7 | 0.6562 (4) | 0.3366 (4) | 0.4593 (4) | 0.0312 (13) |
| O8 | 0.5114 (4) | 0.4419 (4) | 0.4544 (3) | 0.0228 (12) |
| O9 | 0.7241 (4) | -0.0421 (4) | 0.2895 (4) | 0.0438 (16) |
| O10 | 0.2094 (4) | 0.4154 (4) | 0.6182 (3) | 0.0291 (13) |
| O11 | 0.3477 (4) | 0.4414 (4) | 0.5994 (3) | 0.0271 (13) |
| O12 | 0.1491 (11) | 0.0159 (9) | 1.0389 (8) | 0.151 (4) |
| O13 | -0.1102 (4) | 0.3842 (4) | 0.6587 (3) | 0.0235 (12) |
| O14 | 0.0167 (3) | 0.4253 (3) | 0.5891 (3) | 0.0200 (12) |
| O15 | -0.1475 (9) | 0.2908 (13) | 1.1349 (6) | 0.159 (4) |
| O16 | 0.1383 (4) | 0.3878 (4) | 0.4475 (3) | 0.0225 (12) |
| O17 | -0.0050 (4) | 0.3809 (4) | 0.4455 (4) | 0.0317 (14) |
| O18 | 0.4811 (4) | -0.0800 (4) | 0.4272 (4) | 0.0455 (16) |
| C1 | 0.3169 (5) | 0.5029 (5) | 0.3455 (5) | 0.0197 (18) |
| C2 | 0.2943 (6) | 0.4657 (6) | 0.2905 (5) | 0.029 (2) |
| C3 | 0.3361 (6) | 0.4807 (6) | 0.2077 (5) | 0.032 (2) |
| C4 | 0.3216 (7) | 0.4453 (7) | 0.1460 (6) | 0.045 (2) |
| C5 | 0.3747 (8) | 0.4611 (8) | 0.0654 (6) | 0.056 (3) |

| | | | | |
|-----|-------------|--------------|-------------|-------------|
| C6 | 0.3653 (11) | 0.4295 (9) | 0.0056 (7) | 0.080 (4) |
| C7 | 0.3030 (15) | 0.3789 (13) | 0.0249 (10) | 0.116 (6) |
| H7 | 0.2962 | 0.3573 | -0.0159 | 0.139* |
| C8 | 0.2506 (15) | 0.3603 (14) | 0.1053 (10) | 0.130 (8) |
| C9 | 0.2575 (11) | 0.3940 (11) | 0.1657 (8) | 0.086 (4) |
| C10 | 0.4152 (15) | 0.4286 (12) | -0.1422 (9) | 0.137 (4) |
| C11 | 0.3556 (14) | 0.5059 (12) | -0.2051 (9) | 0.137 (4) |
| C12 | 0.1879 (5) | 0.7169 (5) | 0.4253 (5) | 0.0194 (18) |
| C13 | 0.0984 (6) | 0.7976 (6) | 0.4269 (6) | 0.030 (2) |
| C14 | 0.0889 (6) | 0.8934 (6) | 0.3800 (5) | 0.0255 (19) |
| C15 | 0.0070 (6) | 0.9791 (5) | 0.3879 (5) | 0.028 (2) |
| C16 | 0.0109 (6) | 1.0759 (6) | 0.3366 (5) | 0.031 (2) |
| C17 | -0.0601 (6) | 1.1585 (6) | 0.3487 (5) | 0.027 (2) |
| C18 | -0.1358 (6) | 1.1461 (6) | 0.4098 (5) | 0.029 (2) |
| C19 | -0.1413 (6) | 1.0495 (6) | 0.4606 (6) | 0.035 (2) |
| C20 | -0.0697 (6) | 0.9677 (6) | 0.4500 (6) | 0.031 (2) |
| C21 | -0.1175 (8) | 1.3362 (6) | 0.3065 (6) | 0.049 (3) |
| C22 | -0.0895 (9) | 1.4264 (7) | 0.2427 (7) | 0.067 (3) |
| C23 | 0.5746 (6) | 0.3691 (6) | 0.4349 (5) | 0.0229 (19) |
| C24 | 0.5482 (6) | 0.3259 (6) | 0.3863 (6) | 0.033 (2) |
| C25 | 0.6028 (6) | 0.2394 (6) | 0.3815 (5) | 0.032 (2) |
| C26 | 0.5890 (6) | 0.1865 (6) | 0.3342 (6) | 0.030 (2) |
| C27 | 0.6608 (6) | 0.0965 (6) | 0.3376 (5) | 0.032 (2) |
| C28 | 0.6558 (6) | 0.0444 (6) | 0.2913 (5) | 0.032 (2) |
| C29 | 0.5803 (7) | 0.0801 (6) | 0.2427 (6) | 0.038 (2) |
| C30 | 0.5081 (8) | 0.1685 (7) | 0.2408 (7) | 0.050 (3) |
| C31 | 0.5137 (6) | 0.2218 (7) | 0.2852 (6) | 0.037 (2) |
| C32 | 0.8051 (7) | -0.0792 (7) | 0.3374 (7) | 0.044 (2) |
| C33 | 0.8700 (7) | -0.1742 (7) | 0.3268 (8) | 0.056 (3) |
| C34 | 0.2883 (6) | 0.3961 (6) | 0.6442 (5) | 0.0215 (18) |
| C35 | 0.3126 (6) | 0.3176 (6) | 0.7326 (5) | 0.029 (2) |
| C36 | 0.2673 (6) | 0.2531 (6) | 0.7799 (5) | 0.036 (2) |
| C37 | 0.2845 (7) | 0.1762 (7) | 0.8695 (6) | 0.044 (2) |
| C38 | 0.2164 (8) | 0.1274 (7) | 0.9143 (7) | 0.058 (3) |
| C39 | 0.2223 (9) | 0.0605 (8) | 1.0028 (8) | 0.068 (3) |
| C40 | 0.2980 (12) | 0.0414 (9) | 1.0453 (8) | 0.090 (4) |
| C41 | 0.3657 (11) | 0.0887 (10) | 1.0003 (9) | 0.091 (5) |
| C42 | 0.3604 (9) | 0.1550 (8) | 0.9131 (7) | 0.068 (3) |
| C43 | 0.1235 (16) | -0.0154 (15) | 1.1233 (11) | 0.151 (4) |
| C44 | 0.0381 (16) | -0.0484 (14) | 1.1389 (11) | 0.151 (4) |
| C45 | -0.0344 (6) | 0.3955 (5) | 0.6603 (5) | 0.0225 (19) |

| | | | | |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|
| C46 | -0.0022 (6) | 0.3778 (6) | 0.7441 (5) | 0.028 (2) |
| C47 | -0.0552 (7) | 0.3572 (7) | 0.8201 (6) | 0.041 (2) |
| C48 | -0.0335 (7) | 0.3403 (8) | 0.9066 (6) | 0.046 (2) |
| C49 | -0.0988 (11) | 0.3181 (14) | 0.9775 (7) | 0.114 (6) |
| C50 | -0.0753 (14) | 0.297 (2) | 1.0609 (9) | 0.159 (4) |
| C51 | 0.0072 (14) | 0.2985 (19) | 1.0734 (9) | 0.159 (4) |
| C52 | 0.0670 (10) | 0.3241 (11) | 1.0023 (7) | 0.081 (4) |
| C53 | 0.0478 (7) | 0.3463 (8) | 0.9180 (6) | 0.053 (3) |
| C54 | -0.2352 (14) | 0.2734 (18) | 1.1336 (11) | 0.140 (8) |
| C55 | -0.1848 (16) | 0.1757 (16) | 1.1388 (12) | 0.152 (8) |
| C56 | 0.0856 (5) | 0.3532 (5) | 0.4336 (5) | 0.0209 (18) |
| C57 | 0.1288 (6) | 0.2731 (6) | 0.3979 (5) | 0.030 (2) |
| C58 | 0.2193 (6) | 0.2195 (6) | 0.4021 (5) | 0.028 (2) |
| C59 | 0.2676 (6) | 0.1352 (6) | 0.3735 (6) | 0.031 (2) |
| C60 | 0.3527 (6) | 0.0663 (6) | 0.4083 (6) | 0.034 (2) |
| C61 | 0.3986 (6) | -0.0157 (6) | 0.3859 (6) | 0.039 (2) |
| C62 | 0.3616 (7) | -0.0291 (8) | 0.3273 (7) | 0.051 (3) |
| C63 | 0.2794 (7) | 0.0389 (8) | 0.2929 (7) | 0.054 (3) |
| C64 | 0.2317 (7) | 0.1236 (7) | 0.3135 (7) | 0.045 (3) |
| C65 | 0.5355 (7) | -0.1645 (6) | 0.4035 (7) | 0.046 (3) |
| C66 | 0.6188 (7) | -0.2153 (7) | 0.4557 (7) | 0.054 (3) |
| O19 | 0.4391 (6) | 0.7786 (6) | 0.1900 (4) | 0.067 (2) |
| N1 | 0.3555 (8) | 0.7777 (7) | 0.0966 (7) | 0.074 (3) |
| C67 | 0.3720 (8) | 0.7655 (7) | 0.1737 (7) | 0.055 (3) |
| C68 | 0.4170 (12) | 0.8054 (13) | 0.0192 (9) | 0.112 (6) |
| C69 | 0.2759 (12) | 0.7577 (11) | 0.0854 (12) | 0.116 (6) |

Table S47 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (6).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Dy1 | 0.0131 (3) | 0.0186 (3) | 0.0216 (3) | -0.0043 (2) | -0.0017 (2) | -0.0085 (2) |
| Dy2 | 0.0123 (3) | 0.0180 (3) | 0.0193 (3) | -0.0042 (2) | -0.0010 (2) | -0.0083 (2) |
| O1 | 0.029 (3) | 0.037 (3) | 0.036 (3) | -0.018 (3) | 0.000 (3) | -0.019 (3) |
| O1W | 0.013 (3) | 0.031 (3) | 0.028 (3) | -0.007 (2) | -0.008 (2) | -0.004 (2) |
| O2 | 0.017 (3) | 0.030 (3) | 0.017 (3) | -0.005 (2) | -0.001 (2) | -0.012 (2) |
| O3 | 0.260 (12) | 0.133 (7) | 0.046 (4) | -0.083 (8) | -0.008 (5) | -0.042 (4) |
| O4 | 0.023 (3) | 0.027 (3) | 0.028 (3) | -0.008 (3) | -0.002 (3) | -0.003 (3) |
| O5 | 0.010 (3) | 0.017 (3) | 0.039 (3) | -0.004 (2) | -0.004 (2) | -0.011 (3) |
| O6 | 0.044 (4) | 0.017 (3) | 0.040 (3) | -0.006 (3) | -0.003 (3) | -0.009 (3) |
| O7 | 0.014 (3) | 0.041 (3) | 0.048 (4) | -0.001 (3) | -0.011 (3) | -0.028 (3) |
| O8 | 0.018 (3) | 0.027 (3) | 0.027 (3) | -0.008 (3) | -0.003 (2) | -0.013 (3) |
| O9 | 0.053 (4) | 0.032 (3) | 0.055 (4) | -0.002 (3) | -0.016 (3) | -0.027 (3) |
| O10 | 0.020 (3) | 0.037 (3) | 0.029 (3) | -0.008 (3) | -0.004 (3) | -0.012 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| O11 | 0.023 (3) | 0.034 (3) | 0.020 (3) | -0.011 (3) | -0.001 (3) | -0.006 (2) |
| O12 | 0.201 (10) | 0.135 (7) | 0.101 (6) | -0.115 (7) | 0.059 (6) | -0.016 (5) |
| O13 | 0.010 (3) | 0.032 (3) | 0.027 (3) | -0.010 (2) | -0.006 (2) | -0.005 (2) |
| O14 | 0.019 (3) | 0.023 (3) | 0.014 (3) | -0.008 (2) | 0.002 (3) | -0.005 (2) |
| O15 | 0.154 (7) | 0.345 (13) | 0.042 (3) | -0.174 (9) | 0.028 (4) | -0.067 (5) |
| O16 | 0.016 (3) | 0.024 (3) | 0.033 (3) | -0.011 (2) | 0.004 (2) | -0.015 (2) |
| O17 | 0.019 (4) | 0.040 (3) | 0.050 (4) | -0.013 (3) | 0.014 (3) | -0.034 (3) |
| O18 | 0.036 (4) | 0.037 (4) | 0.066 (4) | 0.001 (3) | -0.001 (3) | -0.034 (3) |
| C1 | 0.012 (4) | 0.021 (4) | 0.026 (5) | 0.006 (4) | -0.009 (4) | -0.015 (4) |
| C2 | 0.024 (5) | 0.046 (5) | 0.027 (5) | -0.017 (4) | 0.003 (4) | -0.021 (4) |
| C3 | 0.037 (5) | 0.039 (5) | 0.031 (5) | -0.011 (4) | -0.008 (4) | -0.020 (4) |
| C4 | 0.055 (7) | 0.050 (6) | 0.038 (6) | -0.018 (5) | -0.006 (5) | -0.021 (5) |
| C5 | 0.086 (8) | 0.065 (7) | 0.025 (6) | -0.026 (6) | 0.001 (6) | -0.027 (5) |
| C6 | 0.145 (14) | 0.073 (8) | 0.024 (7) | -0.028 (9) | -0.015 (7) | -0.022 (6) |
| C7 | 0.21 (2) | 0.139 (14) | 0.058 (10) | -0.097 (14) | -0.011 (11) | -0.055 (9) |
| C8 | 0.23 (2) | 0.183 (17) | 0.065 (10) | -0.150 (17) | -0.012 (12) | -0.053 (10) |
| C9 | 0.116 (12) | 0.137 (12) | 0.053 (7) | -0.088 (10) | 0.013 (7) | -0.049 (8) |
| C10 | 0.260 (12) | 0.133 (7) | 0.046 (4) | -0.083 (8) | -0.008 (5) | -0.042 (4) |
| C11 | 0.260 (12) | 0.133 (7) | 0.046 (4) | -0.083 (8) | -0.008 (5) | -0.042 (4) |
| C12 | 0.018 (5) | 0.025 (5) | 0.021 (4) | -0.009 (4) | -0.005 (4) | -0.011 (4) |
| C13 | 0.014 (5) | 0.027 (5) | 0.049 (5) | -0.004 (4) | -0.008 (4) | -0.016 (4) |
| C14 | 0.019 (5) | 0.018 (5) | 0.029 (5) | -0.001 (4) | -0.004 (4) | -0.004 (4) |
| C15 | 0.029 (5) | 0.017 (5) | 0.032 (5) | -0.008 (4) | -0.006 (4) | -0.004 (4) |
| C16 | 0.027 (5) | 0.041 (6) | 0.029 (5) | -0.014 (4) | 0.000 (4) | -0.016 (4) |
| C17 | 0.035 (6) | 0.023 (5) | 0.027 (5) | -0.006 (4) | -0.012 (4) | -0.010 (4) |
| C18 | 0.024 (5) | 0.028 (5) | 0.030 (5) | 0.005 (4) | -0.010 (4) | -0.014 (4) |
| C19 | 0.021 (5) | 0.040 (6) | 0.042 (6) | -0.009 (4) | 0.002 (4) | -0.019 (5) |
| C20 | 0.023 (5) | 0.025 (5) | 0.040 (5) | -0.006 (4) | -0.007 (4) | -0.007 (4) |
| C21 | 0.071 (7) | 0.024 (5) | 0.051 (6) | -0.004 (5) | -0.016 (5) | -0.017 (5) |
| C22 | 0.103 (10) | 0.020 (5) | 0.066 (7) | -0.013 (5) | -0.007 (7) | -0.012 (5) |
| C23 | 0.029 (6) | 0.024 (5) | 0.022 (4) | -0.013 (4) | 0.006 (4) | -0.015 (4) |
| C24 | 0.020 (5) | 0.037 (5) | 0.039 (5) | 0.005 (4) | -0.007 (4) | -0.023 (4) |
| C25 | 0.029 (5) | 0.039 (5) | 0.033 (5) | -0.007 (4) | -0.008 (4) | -0.019 (4) |
| C26 | 0.029 (5) | 0.025 (5) | 0.041 (5) | -0.002 (4) | -0.002 (4) | -0.024 (4) |
| C27 | 0.035 (5) | 0.032 (5) | 0.032 (5) | -0.007 (4) | -0.009 (4) | -0.015 (4) |
| C28 | 0.039 (6) | 0.023 (5) | 0.033 (5) | -0.009 (4) | -0.004 (4) | -0.012 (4) |
| C29 | 0.050 (6) | 0.036 (5) | 0.040 (5) | -0.009 (5) | -0.007 (5) | -0.028 (4) |
| C30 | 0.056 (7) | 0.052 (6) | 0.058 (7) | -0.019 (6) | -0.024 (5) | -0.024 (5) |
| C31 | 0.028 (5) | 0.039 (5) | 0.054 (6) | -0.004 (4) | -0.012 (5) | -0.027 (5) |
| C32 | 0.046 (6) | 0.033 (5) | 0.052 (6) | -0.002 (5) | -0.011 (5) | -0.021 (5) |
| C33 | 0.042 (6) | 0.046 (6) | 0.086 (8) | 0.000 (5) | -0.011 (6) | -0.039 (6) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C34 | 0.012 (5) | 0.031 (5) | 0.022 (5) | -0.005 (4) | 0.009 (4) | -0.017 (4) |
| C35 | 0.020 (5) | 0.043 (5) | 0.026 (5) | -0.015 (4) | -0.003 (4) | -0.009 (4) |
| C36 | 0.030 (5) | 0.046 (6) | 0.028 (5) | -0.019 (5) | -0.006 (4) | -0.003 (5) |
| C37 | 0.049 (6) | 0.038 (5) | 0.030 (5) | -0.021 (5) | -0.007 (5) | 0.007 (4) |
| C38 | 0.064 (8) | 0.050 (6) | 0.044 (7) | -0.026 (6) | -0.008 (6) | 0.004 (5) |
| C39 | 0.072 (9) | 0.055 (7) | 0.055 (8) | -0.021 (6) | -0.006 (7) | -0.002 (6) |
| C40 | 0.132 (14) | 0.069 (9) | 0.040 (7) | -0.047 (9) | -0.004 (8) | 0.015 (6) |
| C41 | 0.090 (11) | 0.096 (10) | 0.080 (10) | -0.041 (9) | -0.046 (9) | 0.003 (8) |
| C42 | 0.076 (9) | 0.069 (8) | 0.036 (6) | -0.037 (6) | -0.027 (6) | 0.023 (6) |
| C43 | 0.201 (10) | 0.135 (7) | 0.101 (6) | -0.115 (7) | 0.059 (6) | -0.016 (5) |
| C44 | 0.201 (10) | 0.135 (7) | 0.101 (6) | -0.115 (7) | 0.059 (6) | -0.016 (5) |
| C45 | 0.023 (5) | 0.016 (4) | 0.016 (5) | 0.002 (4) | 0.001 (4) | -0.004 (3) |
| C46 | 0.027 (5) | 0.034 (5) | 0.023 (5) | -0.009 (4) | -0.004 (4) | -0.010 (4) |
| C47 | 0.033 (5) | 0.061 (6) | 0.032 (6) | -0.023 (5) | -0.002 (5) | -0.013 (5) |
| C48 | 0.050 (5) | 0.074 (7) | 0.017 (4) | -0.034 (5) | 0.002 (4) | -0.011 (4) |
| C49 | 0.106 (8) | 0.249 (19) | 0.033 (5) | -0.123 (11) | 0.022 (5) | -0.052 (7) |
| C50 | 0.154 (7) | 0.345 (13) | 0.042 (3) | -0.174 (9) | 0.028 (4) | -0.067 (5) |
| C51 | 0.154 (7) | 0.345 (13) | 0.042 (3) | -0.174 (9) | 0.028 (4) | -0.067 (5) |
| C52 | 0.085 (8) | 0.142 (11) | 0.040 (5) | -0.067 (8) | -0.005 (4) | -0.030 (5) |
| C53 | 0.055 (6) | 0.093 (8) | 0.028 (4) | -0.042 (5) | 0.004 (4) | -0.026 (5) |
| C54 | 0.18 (2) | 0.18 (2) | 0.070 (11) | -0.094 (17) | 0.054 (12) | -0.059 (13) |
| C55 | 0.17 (2) | 0.140 (17) | 0.096 (13) | -0.073 (16) | 0.050 (13) | -0.015 (13) |
| C56 | 0.015 (5) | 0.021 (4) | 0.020 (4) | -0.005 (4) | 0.005 (4) | -0.006 (3) |
| C57 | 0.032 (6) | 0.033 (5) | 0.034 (5) | -0.017 (4) | 0.004 (4) | -0.019 (4) |
| C58 | 0.017 (5) | 0.034 (5) | 0.034 (5) | -0.009 (4) | 0.000 (4) | -0.015 (4) |
| C59 | 0.021 (5) | 0.041 (5) | 0.041 (5) | -0.008 (4) | -0.001 (4) | -0.026 (4) |
| C60 | 0.027 (5) | 0.037 (5) | 0.044 (5) | -0.014 (5) | 0.007 (4) | -0.025 (4) |
| C61 | 0.025 (5) | 0.033 (5) | 0.058 (6) | -0.003 (4) | 0.001 (5) | -0.023 (5) |
| C62 | 0.038 (6) | 0.056 (7) | 0.073 (7) | -0.008 (5) | 0.008 (6) | -0.050 (6) |
| C63 | 0.048 (7) | 0.062 (7) | 0.072 (7) | -0.004 (6) | -0.017 (6) | -0.049 (6) |
| C64 | 0.026 (5) | 0.038 (6) | 0.066 (7) | 0.010 (4) | -0.009 (5) | -0.030 (5) |
| C65 | 0.039 (6) | 0.032 (5) | 0.062 (7) | 0.002 (5) | -0.004 (5) | -0.026 (5) |
| C66 | 0.053 (7) | 0.036 (6) | 0.067 (7) | -0.006 (5) | 0.005 (6) | -0.026 (5) |
| O19 | 0.068 (5) | 0.093 (6) | 0.037 (4) | -0.046 (5) | -0.014 (4) | -0.001 (4) |
| N1 | 0.086 (8) | 0.069 (6) | 0.055 (7) | -0.026 (6) | -0.030 (6) | 0.000 (5) |
| C67 | 0.061 (8) | 0.051 (6) | 0.027 (6) | -0.012 (6) | -0.012 (5) | 0.009 (5) |
| C68 | 0.104 (12) | 0.162 (16) | 0.055 (9) | -0.035 (11) | -0.018 (9) | -0.029 (9) |
| C69 | 0.133 (15) | 0.098 (11) | 0.141 (15) | -0.052 (10) | -0.062 (12) | -0.027 (10) |

Table S48- Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for : $\{[Dy(L^2)_3][Dy(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ (6).

| | | | |
|---------|-----------|---------|------------|
| Dy1—O1 | 2.417 (5) | C24—H24 | 0.9300 |
| Dy1—O1W | 2.352 (5) | C24—C25 | 1.320 (11) |

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Dy1—O2 | 2.470 (5) | C25—H25 | 0.9300 |
| Dy1—O4 | 2.440 (5) | C25—C26 | 1.475 (11) |
| Dy1—O5 | 2.444 (5) | C26—C27 | 1.404 (11) |
| Dy1—O7 ⁱ | 2.381 (5) | C26—C31 | 1.374 (12) |
| Dy1—O8 | 2.341 (5) | C27—H27 | 0.9300 |
| Dy1—O8 ⁱ | 2.603 (5) | C27—C28 | 1.387 (11) |
| Dy1—O11 | 2.397 (5) | C28—C29 | 1.372 (12) |
| Dy1—C23 ⁱ | 2.880 (7) | C29—H29 | 0.9300 |
| Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 3.8825 (8) | C29—C30 | 1.394 (13) |
| Dy2—O2 | 2.440 (5) | C30—H30 | 0.9300 |
| Dy2—O5 | 2.375 (5) | C30—C31 | 1.382 (12) |
| Dy2—O10 | 2.300 (5) | C31—H31 | 0.9300 |
| Dy2—O13 ⁱⁱ | 2.414 (5) | C32—H32A | 0.9700 |
| Dy2—O14 | 2.345 (5) | C32—H32B | 0.9700 |
| Dy2—O14 ⁱⁱ | 2.501 (5) | C32—C33 | 1.500 (12) |
| Dy2—O16 | 2.329 (5) | C33—H33A | 0.9600 |
| Dy2—O17 ⁱⁱ | 2.313 (5) | C33—H33B | 0.9600 |
| Dy2—C45 ⁱⁱ | 2.792 (8) | C33—H33C | 0.9600 |
| O1—C1 | 1.253 (9) | C34—C35 | 1.476 (11) |
| O1W—H1WA | 0.8787 | C35—H35 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.8773 | C35—C36 | 1.307 (12) |
| O2—C1 | 1.293 (9) | C36—H36 | 0.9300 |
| O3—C6 | 1.361 (17) | C36—C37 | 1.468 (12) |
| O3—C10 | 1.384 (15) | C37—C38 | 1.404 (14) |
| O4—C12 | 1.245 (9) | C37—C42 | 1.381 (14) |
| O5—C12 | 1.300 (9) | C38—H38 | 0.9300 |
| O6—C17 | 1.380 (10) | C38—C39 | 1.399 (15) |
| O6—C21 | 1.438 (11) | C39—C40 | 1.376 (18) |
| O7—Dy1 ⁱ | 2.381 (5) | C40—H40 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.251 (9) | C40—C41 | 1.386 (19) |
| O8—Dy1 ⁱ | 2.602 (5) | C41—H41 | 0.9300 |
| O8—C23 | 1.294 (9) | C41—C42 | 1.378 (16) |
| O9—C28 | 1.366 (10) | C42—H42 | 0.9300 |
| O9—C32 | 1.431 (11) | C43—H43A | 0.9700 |
| O10—C34 | 1.267 (9) | C43—H43B | 0.9700 |
| O11—C34 | 1.264 (9) | C43—C44 | 1.51 (3) |
| O12—C39 | 1.422 (17) | C44—H44A | 0.9600 |
| O12—C43 | 1.299 (19) | C44—H44B | 0.9600 |
| O13—Dy2 ⁱⁱ | 2.414 (5) | C44—H44C | 0.9600 |
| O13—C45 | 1.250 (9) | C45—Dy2 ⁱⁱ | 2.792 (8) |
| O14—Dy2 ⁱⁱ | 2.501 (5) | C45—C46 | 1.486 (11) |

| | | | |
|-----------------------|------------|----------|------------|
| O14—C45 | 1.268 (9) | C46—H46 | 0.9300 |
| O15—C50 | 1.450 (19) | C46—C47 | 1.320 (12) |
| O15—C54 | 1.477 (16) | C47—H47 | 0.9300 |
| O16—C56 | 1.243 (9) | C47—C48 | 1.464 (12) |
| O17—Dy ²ⁱⁱ | 2.313 (5) | C48—C49 | 1.370 (15) |
| O17—C56 | 1.279 (9) | C48—C53 | 1.350 (14) |
| O18—C61 | 1.388 (11) | C49—H49 | 0.9300 |
| O18—C65 | 1.437 (10) | C49—C50 | 1.401 (18) |
| C1—C2 | 1.455 (11) | C50—C51 | 1.34 (2) |
| C2—H2 | 0.9300 | C51—H51 | 0.9300 |
| C2—C3 | 1.346 (12) | C51—C52 | 1.330 (18) |
| C3—H3 | 0.9300 | C52—H52 | 0.9300 |
| C3—C4 | 1.469 (12) | C52—C53 | 1.385 (14) |
| C4—C5 | 1.377 (14) | C53—H53 | 0.9300 |
| C4—C9 | 1.394 (15) | C54—H54A | 0.9700 |
| C5—H5 | 0.9300 | C54—H54B | 0.9700 |
| C5—C6 | 1.361 (15) | C54—C55 | 1.40 (2) |
| C6—C7 | 1.36 (2) | C55—H55A | 0.9600 |
| C7—H7 | 0.9300 | C55—H55B | 0.9600 |
| C7—C8 | 1.37 (2) | C55—H55C | 0.9600 |
| C8—H8 | 0.9300 | C56—C57 | 1.489 (11) |
| C8—C9 | 1.378 (17) | C57—H57 | 0.9300 |
| C9—H9 | 0.9300 | C57—C58 | 1.316 (11) |
| C10—H10A | 0.9700 | C58—H58 | 0.9300 |
| C10—H10B | 0.9700 | C58—C59 | 1.472 (11) |
| C10—C11 | 1.384 (16) | C59—C60 | 1.393 (12) |
| C11—H11A | 0.9600 | C59—C64 | 1.367 (12) |
| C11—H11B | 0.9600 | C60—H60 | 0.9300 |
| C11—H11C | 0.9600 | C60—C61 | 1.377 (12) |
| C12—C13 | 1.469 (11) | C61—C62 | 1.375 (13) |
| C13—H13 | 0.9300 | C62—H62 | 0.9300 |
| C13—C14 | 1.323 (11) | C62—C63 | 1.354 (14) |
| C14—H14 | 0.9300 | C63—H63 | 0.9300 |
| C14—C15 | 1.475 (11) | C63—C64 | 1.399 (13) |
| C15—C16 | 1.398 (12) | C64—H64 | 0.9300 |
| C15—C20 | 1.383 (12) | C65—H65A | 0.9700 |
| C16—H16 | 0.9300 | C65—H65B | 0.9700 |
| C16—C17 | 1.393 (12) | C65—C66 | 1.478 (14) |
| C17—C18 | 1.366 (12) | C66—H66A | 0.9600 |
| C18—H18 | 0.9300 | C66—H66B | 0.9600 |
| C18—C19 | 1.402 (12) | C66—H66C | 0.9600 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------------------|------------|
| C19—H19 | 0.9300 | O19—C67 | 1.235 (13) |
| C19—C20 | 1.380 (12) | N1—C67 | 1.304 (14) |
| C20—H20 | 0.9300 | N1—C68 | 1.414 (17) |
| C21—H21A | 0.9700 | N1—C69 | 1.443 (17) |
| C21—H21B | 0.9700 | C67—H67 | 0.9300 |
| C21—C22 | 1.501 (14) | C68—H68A | 0.9600 |
| C22—H22A | 0.9600 | C68—H68B | 0.9600 |
| C22—H22B | 0.9600 | C68—H68C | 0.9600 |
| C22—H22C | 0.9600 | C69—H69A | 0.9600 |
| C23—Dy1 ⁱ | 2.880 (7) | C69—H69B | 0.9600 |
| C23—C24 | 1.469 (11) | C69—H69C | 0.9600 |
| O1—Dy1—O2 | 53.15 (17) | C22—C21—H21A | 110.1 |
| O1—Dy1—O4 | 77.42 (17) | C22—C21—H21B | 110.1 |
| O1—Dy1—O5 | 96.39 (17) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O1—Dy1—O8 ⁱ | 136.78 (17) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O1—Dy1—C23 ⁱ | 152.1 (2) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O1W—Dy1—O1 | 78.32 (18) | O6—C21—H21A | 110.1 |
| O1W—Dy1—O2 | 131.46 (17) | O6—C21—H21B | 110.1 |
| O1W—Dy1—O4 | 74.16 (18) | O6—C21—C22 | 108.0 (9) |
| O1W—Dy1—O5 | 126.87 (17) | O7—C23—Dy1 ⁱ | 54.4 (3) |
| O1W—Dy1—O7 ⁱ | 82.71 (19) | O7—C23—O8 | 118.9 (6) |
| O1W—Dy1—O8 ⁱ | 69.72 (16) | O7—C23—C24 | 121.9 (7) |
| O1W—Dy1—O11 | 144.66 (18) | O8—C23—Dy1 ⁱ | 64.6 (4) |
| O1W—Dy1—C23 ⁱ | 73.81 (19) | O8—C23—C24 | 119.2 (7) |
| O2—Dy1—O8 ⁱ | 146.81 (16) | C24—C23—Dy1 ⁱ | 173.9 (6) |
| O2—Dy1—C23 ⁱ | 154.64 (19) | C23—C24—H24 | 119.5 |
| O4—Dy1—O2 | 93.70 (17) | C25—C24—C23 | 121.0 (8) |
| O4—Dy1—O5 | 53.42 (18) | C25—C24—H24 | 119.5 |
| O4—Dy1—O8 ⁱ | 118.65 (16) | C24—C25—H25 | 115.8 |
| O4—Dy1—C23 ⁱ | 96.4 (2) | C24—C25—C26 | 128.4 (8) |
| O5—Dy1—O2 | 66.53 (16) | C26—C25—H25 | 115.8 |
| O5—Dy1—O8 ⁱ | 125.93 (16) | C27—C26—C25 | 116.2 (7) |
| O5—Dy1—C23 ⁱ | 101.60 (19) | C31—C26—C25 | 124.3 (7) |
| O7 ⁱ —Dy1—O1 | 150.70 (19) | C31—C26—C27 | 119.4 (7) |
| O7 ⁱ —Dy1—O2 | 140.73 (18) | C26—C27—H27 | 120.0 |
| O7 ⁱ —Dy1—O4 | 76.02 (18) | C28—C27—C26 | 120.0 (8) |
| O7 ⁱ —Dy1—O5 | 77.45 (17) | C28—C27—H27 | 120.0 |
| O7 ⁱ —Dy1—O8 ⁱ | 51.94 (16) | O9—C28—C27 | 123.5 (8) |
| O7 ⁱ —Dy1—O11 | 82.76 (18) | O9—C28—C29 | 116.3 (7) |
| O7 ⁱ —Dy1—C23 ⁱ | 25.3 (2) | C29—C28—C27 | 120.3 (7) |
| O8—Dy1—O1 | 78.97 (17) | C28—C29—H29 | 120.2 |

| | | | |
|--|-------------|--------------|------------|
| O8—Dy1—O1W | 79.13 (17) | C28—C29—C30 | 119.6 (8) |
| O8—Dy1—O2 | 89.97 (16) | C30—C29—H29 | 120.2 |
| O8—Dy1—O4 | 147.28 (18) | C29—C30—H30 | 119.8 |
| O8—Dy1—O5 | 152.51 (16) | C31—C30—C29 | 120.4 (9) |
| O8—Dy1—O7 ⁱ | 119.12 (17) | C31—C30—H30 | 119.8 |
| O8—Dy1—O8 ⁱ | 67.25 (18) | C26—C31—C30 | 120.3 (8) |
| O8—Dy1—O11 | 80.18 (17) | C26—C31—H31 | 119.8 |
| O8 ⁱ —Dy1—C23 ⁱ | 26.69 (19) | C30—C31—H31 | 119.8 |
| O8—Dy1—C23 ⁱ | 93.9 (2) | O9—C32—H32A | 110.0 |
| O11—Dy1—O1 | 124.95 (18) | O9—C32—H32B | 110.0 |
| O11—Dy1—O2 | 76.60 (17) | O9—C32—C33 | 108.4 (7) |
| O11—Dy1—O4 | 132.25 (19) | C17—C18—C19 | 119.4 (7) |
| O11—Dy1—O5 | 80.58 (18) | C33—C32—H32A | 110.0 |
| O11—Dy1—O8 ⁱ | 75.95 (17) | C33—C32—H32B | 110.0 |
| O11—Dy1—C23 ⁱ | 79.40 (19) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| O2—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 143.37 (11) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| O2—Dy2—O14 ⁱⁱ | 122.02 (16) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| O2—Dy2—C45 ⁱⁱ | 96.4 (2) | N1—C69—H69A | 109.5 |
| O5—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 141.07 (11) | N1—C69—H69B | 109.5 |
| O5—Dy2—O2 | 68.07 (16) | N1—C69—H69C | 109.5 |
| O5—Dy2—O13 ⁱⁱ | 80.10 (17) | O10—C34—C35 | 118.8 (7) |
| O5—Dy2—O14 ⁱⁱ | 117.97 (16) | O11—C34—O10 | 123.8 (7) |
| O5—Dy2—C45 ⁱⁱ | 102.5 (2) | O11—C34—C35 | 117.4 (7) |
| O10—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 120.06 (14) | C34—C35—H35 | 117.8 |
| O10—Dy2—O2 | 77.98 (18) | C36—C35—C34 | 124.4 (8) |
| O10—Dy2—O5 | 81.28 (18) | C36—C35—H35 | 117.8 |
| O10—Dy2—O13 ⁱⁱ | 151.38 (18) | C35—C36—H36 | 116.2 |
| O10—Dy2—O14 ⁱⁱ | 155.45 (18) | C35—C36—C37 | 127.5 (8) |
| O10—Dy2—O14 | 81.92 (18) | C37—C36—H36 | 116.2 |
| O10—Dy2—O16 | 100.46 (18) | C38—C37—C36 | 117.6 (9) |
| O10—Dy2—O17 ⁱⁱ | 97.73 (19) | C42—C37—C36 | 123.0 (9) |
| O10—Dy2—C45 ⁱⁱ | 171.62 (19) | C42—C37—C38 | 119.2 (9) |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 87.74 (12) | C37—C38—H38 | 119.3 |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—O2 | 74.98 (16) | C39—C38—C37 | 121.3 (10) |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—O14 ⁱⁱ | 52.77 (16) | C39—C38—H38 | 119.3 |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—C45 ⁱⁱ | 26.5 (2) | C38—C39—O12 | 114.9 (12) |
| O14—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 38.15 (11) | C40—C39—O12 | 126.5 (12) |
| O14 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 35.39 (11) | C40—C39—C38 | 118.5 (12) |
| O14—Dy2—O2 | 139.76 (16) | C39—C40—H40 | 120.1 |
| O14—Dy2—O5 | 141.98 (16) | C41—C40—C39 | 119.8 (11) |
| O14—Dy2—O13 ⁱⁱ | 125.45 (17) | C41—C40—H40 | 120.1 |

| | | | |
|--|-------------|---------------------------|------------|
| O14—Dy2—O14 ⁱⁱ | 73.54 (18) | C40—C41—H41 | 118.9 |
| O14 ⁱⁱ —Dy2—C45 ⁱⁱ | 27.0 (2) | C42—C41—C40 | 122.2 (12) |
| O14—Dy2—C45 ⁱⁱ | 98.9 (2) | C42—C41—H41 | 118.9 |
| O16—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 69.05 (12) | C37—C42—H42 | 120.5 |
| O16—Dy2—O2 | 76.69 (16) | C41—C42—C37 | 119.0 (11) |
| O16—Dy2—O5 | 143.60 (17) | C41—C42—H42 | 120.5 |
| O16—Dy2—O13 ⁱⁱ | 82.35 (17) | O12—C43—H43A | 110.1 |
| O16—Dy2—O14 | 73.17 (17) | O12—C43—H43B | 110.1 |
| O16—Dy2—O14 ⁱⁱ | 73.52 (16) | O12—C43—C44 | 108.1 (18) |
| O16—Dy2—C45 ⁱⁱ | 71.99 (19) | O19—C67—N1 | 126.5 (11) |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 69.73 (13) | C44—C43—H43A | 110.1 |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—O2 | 143.74 (17) | C44—C43—H43B | 110.1 |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—O5 | 75.68 (17) | C43—C44—H44A | 109.5 |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—O13 ⁱⁱ | 98.50 (18) | C43—C44—H44B | 109.5 |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—O14 ⁱⁱ | 74.58 (17) | C43—C44—H44C | 109.5 |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—O14 | 73.13 (17) | C18—C19—H19 | 120.0 |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—O16 | 138.70 (17) | C20—C19—C18 | 120.1 (8) |
| O17 ⁱⁱ —Dy2—C45 ⁱⁱ | 90.5 (2) | C20—C19—H19 | 120.0 |
| C45 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 61.31 (18) | O13—C45—Dy2 ⁱⁱ | 59.6 (4) |
| C1—O1—Dy1 | 96.0 (4) | O13—C45—O14 | 120.5 (7) |
| Dy1—O1W—H1WA | 110.9 | O13—C45—C46 | 121.9 (7) |
| Dy1—O1W—H1WB | 110.6 | O14—C45—Dy2 ⁱⁱ | 63.6 (4) |
| C19—C18—H18 | 120.3 | O14—C45—C46 | 117.6 (8) |
| Dy2—O2—Dy1 | 109.04 (18) | C46—C45—Dy2 ⁱⁱ | 161.8 (5) |
| C1—O2—Dy1 | 92.5 (4) | C45—C46—H46 | 118.9 |
| C1—O2—Dy2 | 129.9 (4) | C47—C46—C45 | 122.2 (8) |
| C6—O3—C10 | 124.6 (14) | C47—C46—H46 | 118.9 |
| C12—O4—Dy1 | 93.9 (4) | C46—C47—H47 | 116.0 |
| Dy2—O5—Dy1 | 112.13 (18) | C46—C47—C48 | 128.0 (9) |
| C12—O5—Dy1 | 92.2 (4) | C48—C47—H47 | 116.0 |
| C12—O5—Dy2 | 131.3 (4) | C49—C48—C47 | 118.0 (9) |
| C17—O6—C21 | 116.3 (7) | C53—C48—C47 | 122.1 (9) |
| C23—O7—Dy1 ⁱ | 100.3 (4) | C53—C48—C49 | 119.9 (9) |
| Dy1—O8—Dy1 ⁱ | 112.75 (18) | C48—C49—H49 | 121.2 |
| C23—O8—Dy1 ⁱ | 88.7 (4) | C48—C49—C50 | 117.6 (12) |
| C23—O8—Dy1 | 158.5 (5) | C50—C49—H49 | 121.2 |
| C28—O9—C32 | 117.4 (6) | C49—C50—O15 | 119.8 (15) |
| C34—O10—Dy2 | 141.6 (5) | C51—C50—O15 | 116.4 (12) |
| C34—O11—Dy1 | 138.6 (5) | C51—C50—C49 | 122.9 (14) |
| C43—O12—C39 | 121.1 (16) | C50—C51—H51 | 121.3 |
| C45—O13—Dy2 ⁱⁱ | 93.8 (4) | C52—C51—C50 | 117.5 (13) |

| | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|------------|
| Dy2—O14—Dy2 ⁱⁱ | 106.46 (18) | C52—C51—H51 | 121.3 |
| C45—O14—Dy2 ⁱⁱ | 89.4 (4) | C51—C52—H52 | 118.8 |
| C45—O14—Dy2 | 154.2 (5) | C51—C52—C53 | 122.5 (12) |
| C50—O15—C54 | 121.0 (11) | C53—C52—H52 | 118.8 |
| C56—O16—Dy2 | 138.0 (5) | C48—C53—C52 | 119.6 (10) |
| C56—O17—Dy2 ⁱⁱ | 136.7 (5) | C48—C53—H53 | 120.2 |
| C61—O18—C65 | 117.8 (7) | C52—C53—H53 | 120.2 |
| O1—C1—O2 | 118.4 (6) | O15—C54—H54A | 113.3 |
| O1—C1—C2 | 122.7 (7) | O15—C54—H54B | 113.3 |
| O2—C1—C2 | 118.9 (7) | O6—C17—C16 | 114.7 (8) |
| C1—C2—H2 | 119.7 | C55—C54—O15 | 91.9 (17) |
| C3—C2—C1 | 120.6 (8) | C55—C54—H54A | 113.3 |
| C3—C2—H2 | 119.7 | C55—C54—H54B | 113.3 |
| C2—C3—H3 | 116.9 | C54—C55—H55A | 109.5 |
| C2—C3—C4 | 126.3 (9) | C54—C55—H55B | 109.5 |
| C4—C3—H3 | 116.9 | C54—C55—H55C | 109.5 |
| C5—C4—C3 | 119.2 (9) | O6—C17—C16 | 114.7 (8) |
| C5—C4—C9 | 117.7 (9) | C18—C17—O6 | 124.8 (7) |
| C9—C4—C3 | 123.1 (9) | C18—C17—C16 | 120.4 (7) |
| C4—C5—H5 | 118.9 | O16—C56—O17 | 126.4 (7) |
| C6—C5—C4 | 122.2 (12) | O16—C56—C57 | 119.1 (7) |
| C6—C5—H5 | 118.9 | O17—C56—C57 | 114.6 (7) |
| O3—C6—C5 | 117.5 (14) | C56—C57—H57 | 119.0 |
| C7—C6—O3 | 122.2 (11) | C58—C57—C56 | 122.0 (7) |
| C7—C6—C5 | 120.3 (12) | C58—C57—H57 | 119.0 |
| C6—C7—H7 | 120.6 | C57—C58—H58 | 116.9 |
| C6—C7—C8 | 118.8 (11) | C57—C58—C59 | 126.2 (7) |
| C8—C7—H7 | 120.6 | C59—C58—H58 | 116.9 |
| C7—C8—H8 | 119.2 | C60—C59—C58 | 118.5 (7) |
| C9—C8—C7 | 121.7 (14) | C64—C59—C58 | 121.9 (7) |
| C9—C8—H8 | 119.2 | C64—C59—C60 | 119.6 (7) |
| C4—C9—H9 | 120.3 | C59—C60—H60 | 119.7 |
| C8—C9—C4 | 119.4 (12) | C61—C60—C59 | 120.6 (8) |
| C8—C9—H9 | 120.3 | C61—C60—H60 | 119.7 |
| O3—C10—H10A | 108.4 | C60—C61—O18 | 114.7 (8) |
| O3—C10—H10B | 108.4 | C60—C61—C62 | 120.0 (8) |
| C19—C18—H18 | 120.3 | C62—C61—O18 | 125.3 (8) |
| C11—C10—O3 | 115.4 (14) | C61—C62—H62 | 120.5 |
| C11—C10—H10A | 108.4 | C63—C62—C61 | 119.1 (8) |
| C11—C10—H10B | 108.4 | C63—C62—H62 | 120.5 |
| C10—C11—H11A | 109.5 | C62—C63—H63 | 118.9 |

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|------------|
| C10—C11—H11B | 109.5 | C62—C63—C64 | 122.3 (9) |
| C10—C11—H11C | 109.5 | C64—C63—H63 | 118.9 |
| C15—C20—H20 | 119.4 | C59—C64—C63 | 118.4 (8) |
| C19—C20—C15 | 121.2 (8) | C59—C64—H64 | 120.8 |
| C19—C20—H20 | 119.4 | C63—C64—H64 | 120.8 |
| O4—C12—O5 | 119.2 (7) | O18—C65—H65A | 110.8 |
| O4—C12—C13 | 123.1 (7) | O18—C65—H65B | 110.8 |
| O5—C12—C13 | 117.6 (7) | O18—C65—C66 | 104.7 (7) |
| C12—C13—H13 | 118.5 | N1—C67—H67 | 116.7 |
| C14—C13—C12 | 122.9 (8) | C66—C65—H65A | 110.8 |
| C14—C13—H13 | 118.5 | C66—C65—H65B | 110.8 |
| C13—C14—H14 | 116.9 | C65—C66—H66A | 109.5 |
| C13—C14—C15 | 126.2 (8) | C65—C66—H66B | 109.5 |
| C15—C14—H14 | 116.9 | C65—C66—H66C | 109.5 |
| C16—C15—C14 | 118.8 (8) | C17—C18—H18 | 120.3 |
| C20—C15—C14 | 122.7 (7) | C17—C18—C19 | 119.4 (7) |
| C20—C15—C16 | 118.2 (7) | C19—C18—H18 | 120.3 |
| C15—C16—H16 | 119.6 | C67—N1—C68 | 122.6 (11) |
| C17—C16—C15 | 120.7 (8) | C67—N1—C69 | 122.0 (12) |
| C17—C16—H16 | 119.6 | C68—N1—C69 | 115.3 (12) |
| C18—C17—O6 | 124.8 (7) | O19—C67—H67 | 116.7 |
| C18—C17—C16 | 120.4 (7) | N1—C68—H68A | 109.5 |
| C17—C18—H18 | 120.3 | N1—C68—H68B | 109.5 |

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

Table S49- Crystal Data and Details of the Structure Determination for :
 $\{[Er(L^2)_3][Er(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n (7)$.

| Crystal data | |
|----------------------------------|---------------------------|
| Formula | $C_{69}H_{75}Er_2NO_{20}$ |
| Formula weight | 1572.82 |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 |
| a, b, c [Angstrom] | 15.208, 15.687, 16.855 |
| alpha, beta, gamma [deg] | 64.19°, 76.06°, 67.55° |
| V [Ang**3] | 3332.3 |
| Z | 2 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.568 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 5.16 |
| F(000) | 1584 |
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 |
| Data Collection | |
| Temperature (K) | 200 |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.9°, 61.2 |
| Dataset | -16/17; -17/17; -19/19 |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 30709, 10006, 0.063 |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 8114 |
| Refinement | |
| Nref, Npar | 10006, 790 |

| | |
|---|--------------------|
| R, wR2, S | 0.091, 0.261, 1.09 |
| Max. and Av. Shift/Error | 1.774, 0.000 |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å ³] | -1.33, 2.48 |

Table S50 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[Er(L^2)_3][Er(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ (7).

| | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} |
|-----|--------------|-------------|--------------|--------------------|
| Er1 | 0.36616 (5) | 0.56729 (6) | 0.45628 (5) | 0.0200 (2) |
| Er2 | 0.12292 (5) | 0.51062 (5) | 0.49672 (5) | 0.0180 (2) |
| O1 | 0.3693 (7) | 0.5569 (7) | 0.3172 (6) | 0.029 (2) |
| O1W | 0.4651 (7) | 0.6599 (7) | 0.3621 (6) | 0.028 (2) |
| O2 | 0.2861 (6) | 0.4758 (7) | 0.4283 (6) | 0.023 (2) |
| O3 | 0.4236 (15) | 0.4473 (15) | -0.0719 (14) | 0.099 (3) |
| O4 | 0.2612 (7) | 0.7296 (7) | 0.3737 (6) | 0.029 (2) |
| O5 | 0.1928 (6) | 0.6259 (7) | 0.4849 (6) | 0.023 (2) |
| O6 | -0.0442 (8) | 1.2483 (7) | 0.2974 (7) | 0.038 (3) |
| O7 | 0.6544 (7) | 0.3363 (7) | 0.4599 (7) | 0.030 (2) |
| O8 | 0.5130 (7) | 0.4413 (7) | 0.4555 (6) | 0.030 (2) |
| O9 | 0.7248 (8) | -0.0441 (8) | 0.2901 (8) | 0.041 (3) |
| O10 | 0.2090 (6) | 0.4175 (7) | 0.6156 (6) | 0.025 (2) |
| O11 | 0.3468 (7) | 0.4423 (6) | 0.5969 (6) | 0.023 (2) |
| O12 | 0.1526 (16) | 0.0164 (16) | 1.0372 (12) | 0.110 (4) |
| O13 | -0.1099 (6) | 0.3867 (7) | 0.6557 (7) | 0.029 (2) |
| O14 | 0.0176 (6) | 0.4254 (6) | 0.5884 (5) | 0.0188 (19) |
| O15 | -0.153 (2) | 0.298 (3) | 1.129 (2) | 0.190 (12) |
| O16 | 0.1371 (6) | 0.3892 (7) | 0.4477 (7) | 0.029 (2) |
| O17 | -0.0067 (6) | 0.3806 (7) | 0.4464 (7) | 0.027 (2) |
| O18 | 0.4809 (8) | -0.0779 (9) | 0.4250 (9) | 0.050 (3) |
| C1 | 0.3175 (10) | 0.5005 (11) | 0.3468 (9) | 0.026 (3) |
| C2 | 0.2936 (10) | 0.4657 (11) | 0.2910 (10) | 0.029 (3) |
| C3 | 0.3369 (11) | 0.4792 (12) | 0.2082 (10) | 0.034 (3) |
| C4 | 0.3199 (14) | 0.4453 (14) | 0.1482 (13) | 0.054 (4) |
| C5 | 0.3733 (16) | 0.4606 (16) | 0.0669 (14) | 0.064 (4) |
| C6 | 0.361 (2) | 0.430 (2) | 0.006 (2) | 0.099 (3) |
| C7 | 0.302 (2) | 0.379 (2) | 0.024 (2) | 0.099 (5) |
| C8 | 0.253 (2) | 0.357 (2) | 0.107 (2) | 0.095 (5) |
| C9 | 0.254 (2) | 0.395 (2) | 0.1685 (18) | 0.085 (7) |
| C10 | 0.415 (2) | 0.434 (2) | -0.147 (2) | 0.099 (3) |
| C11 | 0.353 (2) | 0.507 (2) | -0.201 (2) | 0.099 (3) |
| C12 | 0.1865 (9) | 0.7127 (10) | 0.4306 (9) | 0.022 (2) |
| C13 | 0.0977 (9) | 0.7953 (10) | 0.4296 (9) | 0.022 (2) |
| C14 | 0.0913 (11) | 0.8911 (11) | 0.3796 (10) | 0.030 (3) |
| C15 | 0.0079 (10) | 0.9765 (11) | 0.3878 (10) | 0.029 (3) |
| C16 | 0.0125 (10) | 1.0736 (11) | 0.3369 (10) | 0.030 (3) |
| C17 | -0.0593 (10) | 1.1584 (10) | 0.3471 (10) | 0.027 (3) |
| C18 | -0.1362 (11) | 1.1447 (11) | 0.4113 (11) | 0.036 (4) |
| C19 | -0.1401 (9) | 1.0482 (11) | 0.4615 (10) | 0.030 (3) |
| C20 | -0.0694 (10) | 0.9653 (10) | 0.4510 (11) | 0.033 (4) |
| C21 | -0.1176 (15) | 1.3357 (12) | 0.3056 (13) | 0.051 (5) |
| C22 | -0.0890 (16) | 1.4247 (14) | 0.2428 (14) | 0.062 (6) |
| C23 | 0.5731 (10) | 0.3679 (11) | 0.4354 (10) | 0.029 (3) |
| C24 | 0.5489 (10) | 0.3252 (11) | 0.3871 (10) | 0.030 (3) |
| C25 | 0.6029 (11) | 0.2376 (11) | 0.3817 (10) | 0.029 (3) |
| C26 | 0.5906 (10) | 0.1865 (11) | 0.3345 (10) | 0.030 (3) |
| C27 | 0.6611 (10) | 0.0958 (11) | 0.3373 (10) | 0.029 (3) |
| C28 | 0.6549 (11) | 0.0446 (11) | 0.2907 (10) | 0.032 (3) |
| C29 | 0.5782 (13) | 0.0807 (12) | 0.2425 (12) | 0.043 (4) |
| C30 | 0.5091 (12) | 0.1698 (15) | 0.2395 (13) | 0.049 (5) |

| | | | | |
|-----|--------------|--------------|-------------|------------|
| C31 | 0.5116 (13) | 0.2224 (13) | 0.2846 (12) | 0.043 (4) |
| C32 | 0.8048 (12) | -0.0766 (12) | 0.3361 (12) | 0.042 (4) |
| C33 | 0.8720 (15) | -0.1737 (14) | 0.3251 (16) | 0.062 (6) |
| C34 | 0.2883 (9) | 0.3969 (10) | 0.6431 (9) | 0.024 (3) |
| C35 | 0.3124 (10) | 0.3203 (11) | 0.7310 (10) | 0.031 (3) |
| C36 | 0.2666 (11) | 0.2538 (12) | 0.7789 (10) | 0.041 (4) |
| C37 | 0.2809 (13) | 0.1789 (13) | 0.8673 (11) | 0.045 (4) |
| C38 | 0.2168 (15) | 0.1287 (15) | 0.9138 (14) | 0.060 (5) |
| C39 | 0.226 (3) | 0.061 (3) | 1.000 (2) | 0.110 (4) |
| C40 | 0.299 (2) | 0.0445 (19) | 1.0424 (17) | 0.088 (7) |
| C41 | 0.364 (2) | 0.093 (2) | 0.9988 (17) | 0.107 (10) |
| C42 | 0.3608 (17) | 0.1566 (17) | 0.9118 (14) | 0.071 (6) |
| C43 | 0.126 (2) | -0.015 (3) | 1.1227 (18) | 0.110 (4) |
| C44 | 0.037 (2) | -0.048 (2) | 1.1368 (19) | 0.110 (4) |
| C45 | -0.0346 (9) | 0.3977 (11) | 0.6586 (9) | 0.027 (3) |
| C46 | -0.0026 (10) | 0.3807 (10) | 0.7423 (9) | 0.026 (3) |
| C47 | -0.0563 (13) | 0.3582 (14) | 0.8186 (10) | 0.044 (4) |
| C48 | -0.0331 (14) | 0.3412 (15) | 0.9036 (10) | 0.046 (4) |
| C49 | -0.100 (2) | 0.318 (3) | 0.9779 (14) | 0.136 (13) |
| C50 | -0.078 (2) | 0.297 (3) | 1.0627 (13) | 0.142 (13) |
| C51 | 0.005 (2) | 0.298 (2) | 1.0732 (13) | 0.087 (9) |
| C52 | 0.0710 (18) | 0.325 (2) | 1.0005 (14) | 0.087 (9) |
| C53 | 0.0471 (15) | 0.3474 (16) | 0.9200 (12) | 0.057 (5) |
| C54 | -0.236 (2) | 0.279 (3) | 1.132 (3) | 0.139 (12) |
| C55 | -0.183 (3) | 0.175 (2) | 1.139 (3) | 0.133 (13) |
| C56 | 0.0836 (9) | 0.3544 (10) | 0.4337 (10) | 0.026 (2) |
| C57 | 0.1263 (9) | 0.2739 (10) | 0.3968 (10) | 0.026 (2) |
| C58 | 0.2205 (11) | 0.2223 (11) | 0.4012 (11) | 0.033 (3) |
| C59 | 0.2693 (10) | 0.1341 (12) | 0.3736 (11) | 0.033 (3) |
| C60 | 0.3527 (10) | 0.0677 (11) | 0.4084 (11) | 0.034 (3) |
| C61 | 0.3987 (13) | -0.0199 (13) | 0.3883 (13) | 0.048 (4) |
| C62 | 0.3623 (13) | -0.0324 (15) | 0.3290 (14) | 0.055 (5) |
| C63 | 0.2802 (13) | 0.0417 (16) | 0.2870 (15) | 0.059 (5) |
| C64 | 0.2315 (12) | 0.1232 (14) | 0.3125 (13) | 0.049 (5) |
| C65 | 0.5355 (12) | -0.1646 (13) | 0.4037 (12) | 0.045 (4) |
| C66 | 0.6198 (12) | -0.2149 (14) | 0.4531 (14) | 0.053 (5) |
| O19 | 0.4384 (11) | 0.7782 (13) | 0.1913 (9) | 0.077 (5) |
| N1 | 0.3572 (15) | 0.7747 (18) | 0.0970 (14) | 0.081 (6) |
| C67 | 0.3714 (16) | 0.7658 (17) | 0.1759 (13) | 0.065 (6) |
| H67 | 0.3260 | 0.7488 | 0.2227 | 0.079* |
| C68 | 0.419 (2) | 0.806 (3) | 0.0183 (17) | 0.111 (11) |
| C69 | 0.275 (2) | 0.756 (2) | 0.089 (2) | 0.116 (12) |

Table S51 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $\{[\text{Er}(\text{L}^2)_3][\text{Er}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (7).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Er1 | 0.0141 (4) | 0.0221 (4) | 0.0254 (4) | -0.0046 (3) | -0.0015 (3) | -0.0117 (3) |
| Er2 | 0.0123 (4) | 0.0191 (4) | 0.0227 (4) | -0.0043 (3) | -0.0014 (3) | -0.0089 (3) |
| O1 | 0.032 (5) | 0.035 (6) | 0.028 (5) | -0.018 (5) | 0.005 (4) | -0.015 (4) |
| O1W | 0.021 (5) | 0.024 (5) | 0.034 (5) | -0.007 (4) | 0.000 (4) | -0.007 (4) |
| O2 | 0.010 (4) | 0.027 (5) | 0.032 (5) | 0.000 (4) | 0.000 (4) | -0.018 (4) |
| O3 | 0.100 (4) | 0.099 (3) | 0.098 (3) | -0.0311 (15) | -0.0089 (10) | -0.0388 (16) |
| O4 | 0.025 (5) | 0.021 (5) | 0.036 (5) | -0.005 (4) | -0.001 (4) | -0.008 (4) |
| O5 | 0.005 (4) | 0.024 (5) | 0.035 (5) | -0.010 (4) | 0.000 (4) | -0.006 (4) |
| O6 | 0.045 (7) | 0.015 (5) | 0.045 (6) | -0.003 (5) | -0.001 (5) | -0.010 (5) |
| O7 | 0.025 (4) | 0.034 (5) | 0.036 (5) | -0.009 (4) | -0.007 (4) | -0.016 (4) |
| O8 | 0.043 (5) | 0.019 (4) | 0.026 (5) | -0.004 (4) | -0.004 (4) | -0.011 (4) |
| O9 | 0.050 (7) | 0.031 (6) | 0.051 (7) | -0.007 (5) | -0.010 (5) | -0.027 (5) |
| O10 | 0.015 (5) | 0.036 (5) | 0.021 (5) | -0.010 (4) | -0.001 (4) | -0.007 (4) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| O11 | 0.026 (5) | 0.020 (5) | 0.024 (5) | -0.007 (4) | -0.004 (4) | -0.008 (4) |
| O12 | 0.129 (10) | 0.111 (9) | 0.072 (6) | -0.068 (8) | 0.004 (6) | 0.000 (6) |
| O13 | 0.016 (5) | 0.030 (5) | 0.038 (6) | -0.006 (4) | -0.003 (4) | -0.012 (4) |
| O14 | 0.013 (4) | 0.025 (5) | 0.015 (4) | -0.009 (4) | -0.003 (3) | -0.001 (4) |
| O15 | 0.190 (12) | 0.190 (12) | 0.190 (12) | -0.060 (4) | -0.0171 (15) | -0.073 (5) |
| O16 | 0.014 (5) | 0.037 (6) | 0.043 (6) | -0.006 (4) | 0.003 (4) | -0.026 (5) |
| O17 | 0.014 (5) | 0.033 (5) | 0.051 (6) | -0.006 (4) | -0.001 (4) | -0.034 (5) |
| O18 | 0.039 (7) | 0.037 (6) | 0.078 (9) | 0.005 (5) | -0.014 (6) | -0.035 (6) |
| C1 | 0.023 (7) | 0.029 (8) | 0.029 (8) | -0.004 (6) | -0.005 (6) | -0.014 (6) |
| C2 | 0.016 (7) | 0.035 (8) | 0.041 (8) | -0.006 (6) | -0.005 (6) | -0.018 (7) |
| C3 | 0.032 (8) | 0.037 (9) | 0.038 (9) | -0.014 (7) | 0.004 (7) | -0.020 (7) |
| C4 | 0.049 (9) | 0.045 (9) | 0.056 (7) | -0.006 (7) | -0.010 (6) | -0.013 (7) |
| C5 | 0.061 (10) | 0.055 (10) | 0.058 (7) | -0.012 (8) | -0.003 (6) | -0.012 (7) |
| C6 | 0.100 (4) | 0.099 (3) | 0.098 (3) | -0.0311 (15) | -0.0089 (10) | -0.0388 (16) |
| C7 | 0.099 (5) | 0.099 (5) | 0.098 (5) | -0.0313 (19) | -0.0089 (11) | -0.038 (2) |
| C8 | 0.096 (5) | 0.096 (5) | 0.095 (5) | -0.031 (2) | -0.0089 (11) | -0.037 (2) |
| C9 | 0.090 (13) | 0.100 (16) | 0.079 (9) | -0.053 (13) | 0.005 (9) | -0.034 (10) |
| C10 | 0.100 (4) | 0.099 (3) | 0.098 (3) | -0.0311 (15) | -0.0089 (10) | -0.0388 (16) |
| C11 | 0.100 (4) | 0.099 (3) | 0.098 (3) | -0.0311 (15) | -0.0089 (10) | -0.0388 (16) |
| C12 | 0.011 (4) | 0.028 (5) | 0.032 (5) | -0.001 (4) | -0.007 (4) | -0.017 (4) |
| C13 | 0.011 (4) | 0.028 (5) | 0.032 (5) | -0.001 (4) | -0.007 (4) | -0.017 (4) |
| C14 | 0.030 (8) | 0.026 (8) | 0.033 (8) | -0.012 (6) | -0.003 (6) | -0.008 (6) |
| C15 | 0.018 (7) | 0.025 (7) | 0.044 (9) | -0.006 (6) | -0.004 (6) | -0.012 (7) |
| C16 | 0.027 (8) | 0.027 (8) | 0.030 (8) | -0.006 (6) | -0.004 (6) | -0.008 (6) |
| C17 | 0.023 (7) | 0.022 (7) | 0.037 (8) | -0.005 (6) | -0.007 (6) | -0.012 (6) |
| C18 | 0.032 (8) | 0.026 (8) | 0.045 (9) | -0.002 (7) | -0.016 (7) | -0.009 (7) |
| C19 | 0.003 (6) | 0.042 (9) | 0.043 (9) | 0.000 (6) | -0.002 (6) | -0.021 (7) |
| C20 | 0.029 (8) | 0.017 (7) | 0.050 (9) | -0.003 (6) | -0.021 (7) | -0.005 (7) |
| C21 | 0.063 (12) | 0.032 (9) | 0.063 (12) | -0.009 (9) | -0.010 (10) | -0.025 (9) |
| C22 | 0.076 (15) | 0.037 (10) | 0.060 (12) | -0.012 (10) | -0.001 (11) | -0.015 (9) |
| C23 | 0.025 (5) | 0.031 (6) | 0.038 (7) | -0.014 (4) | -0.002 (4) | -0.016 (5) |
| C24 | 0.016 (6) | 0.036 (7) | 0.044 (8) | -0.003 (6) | -0.004 (6) | -0.025 (7) |
| C25 | 0.034 (8) | 0.030 (8) | 0.033 (8) | -0.013 (7) | -0.009 (6) | -0.014 (6) |
| C26 | 0.022 (7) | 0.029 (8) | 0.043 (9) | -0.006 (6) | -0.001 (6) | -0.019 (7) |
| C27 | 0.022 (7) | 0.030 (8) | 0.037 (8) | -0.006 (6) | -0.003 (6) | -0.016 (7) |
| C28 | 0.044 (9) | 0.022 (7) | 0.038 (8) | -0.014 (7) | -0.005 (7) | -0.016 (6) |
| C29 | 0.053 (11) | 0.039 (9) | 0.050 (10) | -0.014 (8) | -0.015 (8) | -0.024 (8) |
| C30 | 0.030 (9) | 0.064 (12) | 0.063 (12) | -0.009 (9) | -0.012 (8) | -0.034 (10) |
| C31 | 0.043 (10) | 0.035 (9) | 0.058 (11) | -0.002 (8) | -0.020 (8) | -0.025 (8) |
| C32 | 0.038 (9) | 0.032 (9) | 0.048 (10) | 0.001 (7) | -0.017 (8) | -0.012 (8) |
| C33 | 0.064 (13) | 0.035 (10) | 0.090 (16) | -0.002 (9) | -0.017 (12) | -0.035 (11) |
| C34 | 0.017 (7) | 0.030 (8) | 0.033 (8) | 0.002 (6) | -0.003 (6) | -0.026 (6) |
| C35 | 0.018 (7) | 0.040 (9) | 0.034 (8) | -0.007 (6) | -0.009 (6) | -0.012 (7) |
| C36 | 0.026 (8) | 0.042 (9) | 0.031 (8) | -0.017 (7) | -0.008 (6) | 0.016 (7) |
| C37 | 0.044 (8) | 0.043 (8) | 0.041 (7) | -0.016 (7) | -0.004 (6) | -0.008 (6) |
| C38 | 0.059 (9) | 0.059 (10) | 0.057 (7) | -0.033 (8) | 0.009 (6) | -0.014 (7) |
| C39 | 0.129 (10) | 0.111 (9) | 0.072 (6) | -0.068 (8) | 0.004 (6) | 0.000 (6) |
| C40 | 0.117 (13) | 0.064 (13) | 0.066 (9) | -0.043 (11) | -0.006 (8) | -0.001 (9) |
| C41 | 0.127 (15) | 0.109 (19) | 0.066 (9) | -0.066 (15) | -0.036 (9) | 0.023 (10) |
| C42 | 0.071 (10) | 0.070 (13) | 0.062 (9) | -0.041 (10) | -0.028 (8) | 0.011 (8) |
| C43 | 0.129 (10) | 0.111 (9) | 0.072 (6) | -0.068 (8) | 0.004 (6) | 0.000 (6) |
| C44 | 0.129 (10) | 0.111 (9) | 0.072 (6) | -0.068 (8) | 0.004 (6) | 0.000 (6) |
| C45 | 0.010 (7) | 0.037 (8) | 0.027 (8) | 0.007 (6) | -0.003 (6) | -0.020 (6) |
| C46 | 0.024 (7) | 0.025 (7) | 0.023 (7) | 0.000 (6) | -0.012 (6) | -0.005 (6) |
| C47 | 0.044 (10) | 0.071 (12) | 0.026 (8) | -0.034 (9) | -0.001 (7) | -0.013 (8) |
| C48 | 0.056 (11) | 0.073 (13) | 0.020 (8) | -0.036 (10) | -0.002 (7) | -0.013 (8) |
| C49 | 0.13 (2) | 0.31 (4) | 0.027 (10) | -0.16 (3) | 0.027 (12) | -0.047 (17) |
| C50 | 0.14 (2) | 0.33 (4) | 0.017 (10) | -0.17 (3) | 0.033 (12) | -0.052 (16) |
| C51 | 0.11 (2) | 0.16 (3) | 0.027 (10) | -0.08 (2) | 0.011 (11) | -0.038 (13) |
| C52 | 0.073 (16) | 0.17 (3) | 0.050 (13) | -0.072 (18) | 0.005 (11) | -0.046 (16) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| C53 | 0.061 (13) | 0.081 (15) | 0.042 (10) | -0.045 (12) | 0.008 (9) | -0.020 (10) |
| C54 | 0.139 (12) | 0.139 (12) | 0.139 (12) | -0.044 (4) | -0.0123 (15) | -0.053 (5) |
| C55 | 0.133 (13) | 0.133 (13) | 0.133 (13) | -0.042 (4) | -0.012 (2) | -0.051 (5) |
| C56 | 0.011 (5) | 0.027 (5) | 0.045 (6) | -0.003 (4) | 0.001 (4) | -0.024 (5) |
| C57 | 0.011 (5) | 0.027 (5) | 0.045 (6) | -0.003 (4) | 0.001 (4) | -0.024 (5) |
| C58 | 0.032 (8) | 0.027 (8) | 0.049 (9) | -0.011 (7) | -0.002 (7) | -0.022 (7) |
| C59 | 0.018 (7) | 0.038 (9) | 0.044 (9) | -0.007 (6) | 0.008 (6) | -0.023 (7) |
| C60 | 0.023 (8) | 0.029 (8) | 0.046 (9) | -0.004 (6) | 0.002 (7) | -0.017 (7) |
| C61 | 0.041 (10) | 0.040 (10) | 0.069 (12) | -0.005 (8) | -0.002 (9) | -0.037 (9) |
| C62 | 0.042 (11) | 0.056 (12) | 0.070 (13) | 0.000 (9) | 0.001 (9) | -0.044 (11) |
| C63 | 0.040 (10) | 0.078 (14) | 0.083 (15) | -0.009 (10) | -0.008 (10) | -0.058 (13) |
| C64 | 0.032 (9) | 0.058 (12) | 0.074 (13) | -0.005 (8) | -0.007 (9) | -0.045 (10) |
| C65 | 0.039 (10) | 0.048 (10) | 0.052 (10) | -0.014 (8) | 0.010 (8) | -0.031 (9) |
| C66 | 0.028 (9) | 0.044 (10) | 0.076 (13) | 0.012 (8) | 0.000 (9) | -0.037 (10) |
| O19 | 0.066 (10) | 0.109 (13) | 0.044 (8) | -0.052 (10) | -0.017 (7) | 0.008 (8) |
| N1 | 0.067 (13) | 0.108 (17) | 0.075 (14) | -0.022 (12) | -0.015 (11) | -0.041 (12) |
| C67 | 0.065 (14) | 0.069 (14) | 0.043 (11) | -0.028 (12) | -0.008 (10) | 0.002 (10) |
| C68 | 0.11 (2) | 0.16 (3) | 0.060 (16) | -0.03 (2) | -0.016 (16) | -0.043 (19) |
| C69 | 0.12 (3) | 0.10 (2) | 0.15 (3) | -0.04 (2) | -0.08 (2) | -0.03 (2) |

Table S52- Geometric parameters (Å, °) for : $\{[Er(L^2)_3][Er(L^2)_3(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ (7).

| | | | |
|-----------------------|-------------|----------|----------|
| Er1—O1 | 2.408 (9) | C23—C24 | 1.43 (2) |
| Er1—O1W | 2.326 (9) | C24—H24 | 0.9300 |
| Er1—H1WB | 2.4381 | C24—C25 | 1.34 (2) |
| Er1—O2 | 2.443 (9) | C25—H25 | 0.9300 |
| Er1—O4 | 2.418 (9) | C25—C26 | 1.43 (2) |
| Er1—O5 | 2.439 (8) | C26—C27 | 1.41 (2) |
| Er1—O7 ⁱ | 2.381 (10) | C26—C31 | 1.42 (2) |
| Er1—O8 | 2.351 (10) | C27—H27 | 0.9300 |
| Er1—O8 ⁱ | 2.561 (10) | C27—C28 | 1.38 (2) |
| Er1—O11 | 2.368 (9) | C28—C29 | 1.38 (2) |
| Er1—C1 | 2.826 (14) | C29—H29 | 0.9300 |
| Er1—C12 | 2.794 (12) | C29—C30 | 1.38 (2) |
| Er1—C23 ⁱ | 2.892 (14) | C30—H30 | 0.9300 |
| Er2—Er2 ⁱⁱ | 3.8499 (14) | C30—C31 | 1.36 (2) |
| Er2—O2 | 2.433 (8) | C31—H31 | 0.9300 |
| Er2—O5 | 2.343 (9) | C32—H32A | 0.9700 |
| Er2—O10 | 2.262 (9) | C32—H32B | 0.9700 |
| Er2—O13 ⁱⁱ | 2.374 (10) | C32—C33 | 1.54 (2) |
| Er2—O14 ⁱⁱ | 2.493 (8) | C33—H33A | 0.9600 |
| Er2—O14 | 2.321 (8) | C33—H33B | 0.9600 |
| Er2—O16 | 2.309 (9) | C33—H33C | 0.9600 |
| Er2—O17 ⁱⁱ | 2.293 (9) | C34—C35 | 1.47 (2) |
| Er2—C45 ⁱⁱ | 2.768 (13) | C35—H35 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.269 (17) | C35—C36 | 1.33 (2) |
| O1W—H1WA | 1.0231 | C36—H36 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.9174 | C36—C37 | 1.44 (2) |
| O2—C1 | 1.277 (17) | C37—C38 | 1.37 (3) |
| O3—C6 | 1.41 (4) | C37—C42 | 1.43 (3) |
| O3—C10 | 1.41 (3) | C38—H38 | 0.9300 |
| O4—C12 | 1.328 (17) | C38—C39 | 1.37 (3) |
| O5—C12 | 1.247 (17) | C39—C40 | 1.35 (4) |
| O6—C17 | 1.368 (18) | C40—H40 | 0.9300 |
| O6—C21 | 1.44 (2) | C40—C41 | 1.36 (4) |
| O7—Er1 ⁱ | 2.381 (10) | C41—H41 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.243 (17) | C41—C42 | 1.37 (3) |
| O8—Er1 ⁱ | 2.561 (10) | C42—H42 | 0.9300 |
| O8—C23 | 1.290 (17) | C43—H43A | 0.9700 |

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| O9—C28 | 1.394 (18) | C43—H43B | 0.9700 |
| O9—C32 | 1.406 (19) | C43—C44 | 1.54 (4) |
| O10—C34 | 1.271 (16) | C44—H44A | 0.9600 |
| O11—C34 | 1.254 (17) | C44—H44B | 0.9600 |
| O12—C39 | 1.41 (4) | C44—H44C | 0.9600 |
| O12—C43 | 1.32 (3) | C45—Er ²ⁱⁱ | 2.768 (13) |
| O13—Er ²ⁱⁱ | 2.374 (10) | C45—C46 | 1.484 (19) |
| O13—C45 | 1.236 (17) | C46—H46 | 0.9300 |
| O14—Er ²ⁱⁱ | 2.493 (8) | C46—C47 | 1.33 (2) |
| O14—C45 | 1.257 (17) | C47—H47 | 0.9300 |
| O15—C50 | 1.396 (14) | C47—C48 | 1.44 (2) |
| O15—C54 | 1.388 (19) | C48—C49 | 1.42 (3) |
| O16—C56 | 1.248 (17) | C48—C53 | 1.36 (3) |
| O17—Er ²ⁱⁱ | 2.293 (9) | C49—H49 | 0.9300 |
| O17—C56 | 1.266 (16) | C49—C50 | 1.41 (3) |
| O18—C61 | 1.34 (2) | C50—C51 | 1.34 (3) |
| O18—C65 | 1.444 (19) | C51—H51 | 0.9300 |
| C1—C2 | 1.44 (2) | C51—C52 | 1.40 (3) |
| C2—H2 | 0.9300 | C52—H52 | 0.9300 |
| C2—C3 | 1.35 (2) | C52—C53 | 1.35 (3) |
| C3—H3 | 0.9300 | C53—H53 | 0.9300 |
| C3—C4 | 1.44 (3) | C54—H54A | 0.9700 |
| C4—C5 | 1.39 (3) | C54—H54B | 0.9700 |
| C4—C9 | 1.39 (3) | C54—C55 | 1.484 (14) |
| C5—H5 | 0.9300 | C55—H55A | 0.9757 |
| C5—C6 | 1.38 (4) | C55—H55B | 0.9753 |
| C6—C7 | 1.31 (4) | C55—H55C | 0.9760 |
| C7—H7 | 0.9300 | C56—C57 | 1.506 (18) |
| C7—C8 | 1.38 (4) | C57—H57 | 0.9300 |
| C8—H8 | 0.9300 | C57—C58 | 1.35 (2) |
| C8—C9 | 1.42 (4) | C58—H58 | 0.9300 |
| C9—H9 | 0.9300 | C58—C59 | 1.51 (2) |
| C10—H10A | 0.9700 | C59—C60 | 1.36 (2) |
| C10—H10B | 0.9700 | C59—C64 | 1.39 (2) |
| C10—C11 | 1.31 (4) | C60—H60 | 0.9300 |
| C11—H11A | 0.9600 | C60—C61 | 1.43 (2) |
| C11—H11B | 0.9600 | C61—C62 | 1.36 (3) |
| C11—H11C | 0.9600 | C62—H62 | 0.9300 |
| C12—C13 | 1.469 (18) | C62—C63 | 1.42 (3) |
| C13—H13 | 0.9300 | C63—H63 | 0.9300 |
| C13—C14 | 1.34 (2) | C63—C64 | 1.40 (3) |
| C14—H14 | 0.9300 | C64—H64 | 0.9300 |
| C14—C15 | 1.48 (2) | C65—H65A | 0.9700 |
| C15—C16 | 1.41 (2) | C65—H65B | 0.9700 |
| C15—C20 | 1.39 (2) | C65—C66 | 1.46 (3) |
| C16—H16 | 0.9300 | C66—H66A | 0.9600 |
| C16—C17 | 1.41 (2) | C66—H66B | 0.9600 |
| C17—C18 | 1.40 (2) | C66—H66C | 0.9600 |
| C18—H18 | 0.9300 | O19—C67 | 1.21 (3) |
| C18—C19 | 1.39 (2) | N1—C67 | 1.34 (3) |
| C19—H19 | 0.9300 | N1—C68 | 1.44 (3) |
| C19—C20 | 1.39 (2) | N1—C69 | 1.43 (3) |
| C20—H20 | 0.9300 | C67—H67 | 0.9300 |
| C21—H21A | 0.9700 | C68—H68A | 0.9600 |
| C21—H21B | 0.9700 | C68—H68B | 0.9600 |
| C21—C22 | 1.49 (3) | C68—H68C | 0.9600 |
| C22—H22A | 0.9600 | C69—H69A | 0.9600 |
| C22—H22B | 0.9600 | C69—H69B | 0.9600 |
| C22—H22C | 0.9600 | C69—H69C | 0.9600 |
| C23—Er ¹ⁱ | 2.892 (14) | | |

| | | | |
|---------------------------------------|-----------|--------------------------|------------|
| O1—Er1—H1WB | 77.9 | C20—C15—C16 | 118.1 (13) |
| O1—Er1—O2 | 53.3 (3) | C15—C16—H16 | 119.1 |
| O1—Er1—O4 | 77.1 (3) | C15—C16—C17 | 121.9 (14) |
| O1—Er1—O5 | 96.9 (3) | C17—C16—H16 | 119.1 |
| O1—Er1—O8 ⁱ | 136.6 (3) | O6—C17—C16 | 116.5 (13) |
| O1—Er1—C1 | 26.5 (4) | O6—C17—C18 | 124.5 (13) |
| O1—Er1—C12 | 90.3 (4) | C18—C17—C16 | 118.8 (13) |
| O1—Er1—C23 ⁱ | 151.3 (4) | C17—C18—H18 | 120.5 |
| O1W—Er1—O1 | 77.1 (3) | C19—C18—C17 | 118.9 (14) |
| O1W—Er1—H1WB | 22.0 | C19—C18—H18 | 120.6 |
| O1W—Er1—O2 | 130.4 (3) | C18—C19—H19 | 119.0 |
| O1W—Er1—O4 | 74.0 (3) | C20—C19—C18 | 122.0 (14) |
| O1W—Er1—O5 | 127.8 (3) | C20—C19—H19 | 119.0 |
| O1W—Er1—O7 ⁱ | 83.1 (3) | C15—C20—H20 | 119.8 |
| O1W—Er1—O8 ⁱ | 70.1 (3) | C19—C20—C15 | 120.4 (14) |
| O1W—Er1—O8 | 78.3 (3) | C19—C20—H20 | 119.8 |
| O1W—Er1—O11 | 145.1 (3) | O6—C21—H21A | 110.1 |
| O1W—Er1—C1 | 103.6 (4) | O6—C21—H21B | 110.1 |
| O1W—Er1—C12 | 101.4 (4) | O6—C21—C22 | 108.1 (16) |
| O1W—Er1—C23 ⁱ | 74.2 (4) | O19—C67—N1 | 125 (2) |
| O2—Er1—H1WB | 126.2 | C22—C21—H21A | 110.1 |
| O2—Er1—O8 ⁱ | 146.8 (3) | C22—C21—H21B | 110.1 |
| O2—Er1—C1 | 26.8 (4) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O2—Er1—C12 | 82.1 (3) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O2—Er1—C23 ⁱ | 155.2 (4) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O4—Er1—H1WB | 95.7 | C15—C14—H14 | 118.3 |
| O4—Er1—O2 | 94.1 (3) | C16—C15—C14 | 118.2 (13) |
| O4—Er1—O5 | 54.4 (3) | C20—C15—C14 | 123.2 (13) |
| O4—Er1—O8 ⁱ | 118.3 (3) | O7—C23—Er1 ⁱ | 53.9 (7) |
| O4—Er1—C1 | 85.4 (4) | O7—C23—O8 | 116.0 (13) |
| O4—Er1—C12 | 28.4 (4) | O7—C23—C24 | 121.4 (13) |
| O4—Er1—C23 ⁱ | 96.2 (4) | O8—C23—Er1 ⁱ | 62.3 (7) |
| O5—Er1—H1WB | 149.9 | O8—C23—C24 | 122.6 (13) |
| O5—Er1—O2 | 66.8 (3) | C24—C23—Er1 ⁱ | 173.9 (11) |
| O5—Er1—O8 ⁱ | 125.6 (3) | C23—C24—H24 | 118.7 |
| O5—Er1—C1 | 81.5 (4) | C25—C24—C23 | 122.7 (13) |
| O5—Er1—C12 | 26.5 (4) | C25—C24—H24 | 118.7 |
| O5—Er1—C23 ⁱ | 101.7 (4) | C24—C25—H25 | 115.2 |
| O7 ⁱ —Er1—O1 | 150.3 (3) | C24—C25—C26 | 129.6 (14) |
| O7 ⁱ —Er1—H1WB | 91.9 | C26—C25—H25 | 115.2 |
| O7 ⁱ —Er1—O2 | 141.7 (3) | C27—C26—C25 | 117.9 (13) |
| O7 ⁱ —Er1—O4 | 76.2 (3) | C27—C26—C31 | 118.1 (14) |
| O7 ⁱ —Er1—O5 | 78.0 (3) | C31—C26—C25 | 123.9 (14) |
| O7 ⁱ —Er1—O8 ⁱ | 51.3 (3) | C26—C27—H27 | 119.7 |
| O7 ⁱ —Er1—C1 | 158.0 (4) | C28—C27—C26 | 120.7 (14) |
| O7 ⁱ —Er1—C12 | 71.9 (4) | C28—C27—H27 | 119.7 |
| O7 ⁱ —Er1—C23 ⁱ | 24.9 (4) | C27—C28—O9 | 122.2 (14) |
| O8—Er1—O1 | 79.4 (3) | C29—C28—O9 | 117.6 (13) |
| O8 ⁱ —Er1—H1WB | 61.1 | C29—C28—C27 | 120.3 (14) |
| O8—Er1—H1WB | 56.5 | C28—C29—H29 | 120.5 |
| O8—Er1—O2 | 90.2 (3) | C28—C29—C30 | 119.1 (15) |
| O8—Er1—O4 | 146.9 (3) | C30—C29—H29 | 120.5 |
| O8—Er1—O5 | 152.5 (3) | C29—C30—H30 | 118.6 |
| O8—Er1—O7 ⁱ | 118.2 (3) | C31—C30—C29 | 122.8 (16) |
| O8—Er1—O8 ⁱ | 66.9 (4) | C31—C30—H30 | 118.6 |
| O8—Er1—O11 | 79.8 (3) | C26—C31—H31 | 120.5 |
| O8 ⁱ —Er1—C1 | 150.7 (3) | C30—C31—C26 | 119.0 (15) |
| O8—Er1—C1 | 83.9 (4) | C30—C31—H31 | 120.5 |
| O8—Er1—C12 | 169.6 (4) | O9—C32—H32A | 110.3 |
| O8 ⁱ —Er1—C12 | 123.0 (3) | O9—C32—H32B | 110.3 |

| | | | |
|--|------------|---------------------------|------------|
| O8—Er1—C23 ⁱ | 93.3 (4) | O9—C32—C33 | 107.0 (14) |
| O8 ⁱ —Er1—C23 ⁱ | 26.5 (4) | C69—N1—C68 | 118 (2) |
| O11—Er1—O1 | 124.6 (3) | C33—C32—H32A | 110.3 |
| O11—Er1—H1WB | 127.4 | C33—C32—H32B | 110.3 |
| O11—Er1—O2 | 76.1 (3) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| O11—Er1—O4 | 133.0 (3) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| O11—Er1—O5 | 80.2 (3) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| O11—Er1—O7 ⁱ | 83.8 (3) | N1—C69—H69A | 109.5 |
| O11—Er1—O8 ⁱ | 76.5 (3) | N1—C69—H69B | 109.5 |
| O11—Er1—C1 | 100.6 (4) | N1—C69—H69C | 109.5 |
| O11—Er1—C12 | 105.0 (4) | O10—C34—C35 | 120.3 (13) |
| O11—Er1—C23 ⁱ | 80.4 (4) | O11—C34—O10 | 121.2 (13) |
| C1—Er1—H1WB | 102.1 | O11—C34—C35 | 118.5 (12) |
| C1—Er1—C23 ⁱ | 176.8 (4) | C34—C35—H35 | 117.9 |
| C12—Er1—H1WB | 123.4 | C36—C35—C34 | 124.1 (13) |
| C12—Er1—C1 | 86.1 (4) | C36—C35—H35 | 117.9 |
| C12—Er1—C23 ⁱ | 96.6 (4) | C35—C36—H36 | 115.6 |
| C23 ⁱ —Er1—H1WB | 75.0 | C35—C36—C37 | 128.8 (16) |
| O2—Er2—Er2 ⁱⁱ | 143.3 (2) | C37—C36—H36 | 115.6 |
| O2—Er2—O14 ⁱⁱ | 122.1 (3) | C38—C37—C36 | 121.6 (17) |
| O2—Er2—C45 ⁱⁱ | 96.4 (3) | C38—C37—C42 | 116.8 (18) |
| O5—Er2—Er2 ⁱⁱ | 140.8 (2) | C42—C37—C36 | 121.6 (16) |
| O5—Er2—O2 | 68.4 (3) | C37—C38—H38 | 118.5 |
| O5—Er2—O13 ⁱⁱ | 80.5 (3) | C39—C38—C37 | 123 (2) |
| O5—Er2—O14 ⁱⁱ | 117.7 (3) | C39—C38—H38 | 118.5 |
| O5—Er2—C45 ⁱⁱ | 102.8 (4) | C38—C39—O12 | 115 (3) |
| O10—Er2—Er2 ⁱⁱ | 120.3 (2) | C40—C39—O12 | 125 (3) |
| O10—Er2—O2 | 77.7 (3) | C40—C39—C38 | 120 (3) |
| O10—Er2—O5 | 81.2 (3) | C39—C40—H40 | 120.4 |
| O10—Er2—O13 ⁱⁱ | 151.3 (3) | C41—C40—C39 | 119 (3) |
| O10—Er2—O14 | 81.9 (3) | C41—C40—H40 | 120.4 |
| O10—Er2—O14 ⁱⁱ | 155.7 (3) | C40—C41—H41 | 118.6 |
| O10—Er2—O16 | 100.5 (4) | C40—C41—C42 | 123 (3) |
| O10—Er2—O17 ⁱⁱ | 98.0 (3) | C42—C41—H41 | 118.6 |
| O10—Er2—C45 ⁱⁱ | 171.3 (4) | C37—C42—H42 | 120.9 |
| O13 ⁱⁱ —Er2—Er2 ⁱⁱ | 87.4 (2) | C41—C42—C37 | 118 (2) |
| O13 ⁱⁱ —Er2—O2 | 75.2 (3) | C41—C42—H42 | 120.8 |
| O13 ⁱⁱ —Er2—O14 ⁱⁱ | 52.5 (3) | O12—C43—H43A | 110.2 |
| O13 ⁱⁱ —Er2—C45 ⁱⁱ | 26.4 (4) | O12—C43—H43B | 110.2 |
| O14 ⁱⁱ —Er2—Er2 ⁱⁱ | 35.39 (19) | O12—C43—C44 | 108 (3) |
| O14—Er2—Er2 ⁱⁱ | 38.5 (2) | O5—C12—Er1 | 60.7 (6) |
| O14—Er2—O2 | 139.4 (3) | C44—C43—H43A | 110.1 |
| O14—Er2—O5 | 141.8 (3) | C44—C43—H43B | 110.2 |
| O14—Er2—O13 ⁱⁱ | 125.4 (3) | C43—C44—H44A | 109.5 |
| O14—Er2—O14 ⁱⁱ | 73.9 (3) | C43—C44—H44B | 109.5 |
| O14—Er2—C45 ⁱⁱ | 99.0 (4) | C43—C44—H44C | 109.5 |
| O14 ⁱⁱ —Er2—C45 ⁱⁱ | 27.0 (3) | C13—C12—Er1 | 168.0 (9) |
| O16—Er2—Er2 ⁱⁱ | 68.8 (2) | C12—C13—H13 | 118.8 |
| O16—Er2—O2 | 76.8 (3) | C14—C13—C12 | 122.4 (13) |
| O16—Er2—O5 | 144.1 (3) | O13—C45—Er2 ⁱⁱ | 58.7 (7) |
| O16—Er2—O13 ⁱⁱ | 82.2 (4) | O13—C45—O14 | 119.8 (12) |
| O16—Er2—O14 | 72.9 (3) | O13—C45—C46 | 122.6 (13) |
| O16—Er2—O14 ⁱⁱ | 73.6 (3) | O14—C45—Er2 ⁱⁱ | 64.2 (7) |
| O16—Er2—C45 ⁱⁱ | 71.6 (4) | O14—C45—C46 | 117.6 (12) |
| O17 ⁱⁱ —Er2—Er2 ⁱⁱ | 70.4 (2) | C46—C45—Er2 ⁱⁱ | 161.8 (10) |
| O17 ⁱⁱ —Er2—O2 | 143.0 (3) | C45—C46—H46 | 119.1 |
| O17 ⁱⁱ —Er2—O5 | 74.6 (3) | C47—C46—C45 | 121.7 (14) |
| O17 ⁱⁱ —Er2—O13 ⁱⁱ | 98.1 (3) | C47—C46—H46 | 119.1 |
| O17 ⁱⁱ —Er2—O14 ⁱⁱ | 74.6 (3) | C46—C47—H47 | 116.7 |
| O17 ⁱⁱ —Er2—O14 | 74.2 (3) | C46—C47—C48 | 126.5 (16) |

| | | | |
|--|------------|--------------|------------|
| O17 ⁱⁱ —Er2—O16 | 139.1 (3) | C48—C47—H47 | 116.7 |
| O17 ⁱⁱ —Er2—C45 ⁱⁱ | 90.6 (4) | C49—C48—C47 | 118.2 (17) |
| C45 ⁱⁱ —Er2—Er2 ⁱⁱ | 61.1 (3) | C53—C48—C47 | 126.3 (16) |
| C1—O1—Er1 | 95.4 (8) | C53—C48—C49 | 115.5 (17) |
| Er1—O1W—H1WA | 158.0 | C48—C49—H49 | 120.0 |
| Er1—O1W—H1WB | 85.9 | C50—C49—C48 | 120 (2) |
| O19—C67—H67 | 117.3 | C50—C49—H49 | 120.0 |
| Er2—O2—Er1 | 108.7 (3) | O15—C50—C49 | 118 (3) |
| C1—O2—Er1 | 93.5 (8) | C51—C50—O15 | 120 (2) |
| C1—O2—Er2 | 130.2 (8) | C51—C50—C49 | 120 (2) |
| C10—O3—C6 | 124 (2) | C50—C51—H51 | 119.5 |
| C12—O4—Er1 | 91.7 (7) | C50—C51—C52 | 121.0 (19) |
| Er2—O5—Er1 | 111.9 (4) | C52—C51—H51 | 119.5 |
| C12—O5—Er1 | 92.8 (7) | C51—C52—H52 | 121.3 |
| C12—O5—Er2 | 132.1 (8) | C53—C52—C51 | 117 (2) |
| C17—O6—C21 | 117.2 (13) | C53—C52—H52 | 121.3 |
| C23—O7—Er1 ⁱ | 101.2 (9) | C48—C53—H53 | 117.1 |
| Er1—O8—Er1 ⁱ | 113.1 (4) | C52—C53—C48 | 125.8 (19) |
| C23—O8—Er1 | 155.6 (9) | C52—C53—H53 | 117.1 |
| C23—O8—Er1 ⁱ | 91.2 (8) | O15—C54—H54A | 113.0 |
| C28—O9—C32 | 116.4 (11) | O15—C54—H54B | 113.2 |
| C34—O10—Er2 | 143.1 (9) | O15—C54—C55 | 93 (3) |
| C34—O11—Er1 | 140.4 (9) | O4—C12—Er1 | 59.9 (6) |
| C43—O12—C39 | 123 (3) | C55—C54—H54A | 113.3 |
| C45—O13—Er2 ⁱⁱ | 94.9 (9) | C55—C54—H54B | 113.0 |
| Er2—O14—Er2 ⁱⁱ | 106.1 (3) | C54—C55—H55A | 111.1 |
| C45—O14—Er2 ⁱⁱ | 88.8 (7) | C54—C55—H55B | 110.8 |
| C45—O14—Er2 | 153.8 (9) | C54—C55—H55C | 111.3 |
| C54—O15—C50 | 125 (3) | C14—C13—H13 | 118.8 |
| C56—O16—Er2 | 138.1 (8) | C13—C14—H14 | 118.3 |
| C56—O17—Er2 ⁱⁱ | 135.9 (8) | C13—C14—C15 | 123.3 (14) |
| C61—O18—C65 | 118.0 (14) | O16—C56—O17 | 126.6 (12) |
| O1—C1—Er1 | 58.0 (7) | O16—C56—C57 | 119.5 (11) |
| O1—C1—O2 | 117.7 (12) | O17—C56—C57 | 113.9 (11) |
| O1—C1—C2 | 121.9 (13) | C56—C57—H57 | 120.4 |
| O2—C1—Er1 | 59.7 (7) | C58—C57—C56 | 119.1 (13) |
| O2—C1—C2 | 120.4 (13) | C58—C57—H57 | 120.4 |
| C2—C1—Er1 | 179.5 (11) | C57—C58—H58 | 118.2 |
| C1—C2—H2 | 119.4 | C57—C58—C59 | 123.6 (13) |
| C3—C2—C1 | 121.1 (14) | C59—C58—H58 | 118.2 |
| C3—C2—H2 | 119.4 | C60—C59—C58 | 117.8 (14) |
| C2—C3—H3 | 117.2 | C60—C59—C64 | 121.2 (15) |
| C2—C3—C4 | 125.5 (16) | C64—C59—C58 | 120.9 (14) |
| C4—C3—H3 | 117.2 | C59—C60—H60 | 120.0 |
| C5—C4—C3 | 118.8 (19) | C59—C60—C61 | 119.9 (16) |
| C5—C4—C9 | 118 (2) | C61—C60—H60 | 120.0 |
| C9—C4—C3 | 123 (2) | O18—C61—C60 | 114.1 (15) |
| C4—C5—H5 | 119.1 | O18—C61—C62 | 126.1 (15) |
| C6—C5—C4 | 122 (2) | C62—C61—C60 | 119.5 (17) |
| C6—C5—H5 | 119.0 | C61—C62—H62 | 120.0 |
| C5—C6—O3 | 115 (3) | C61—C62—C63 | 120.1 (17) |
| C7—C6—O3 | 123 (3) | C63—C62—H62 | 120.0 |
| C7—C6—C5 | 122 (3) | C62—C63—H63 | 120.1 |
| C6—C7—H7 | 121.0 | C64—C63—C62 | 119.7 (17) |
| C6—C7—C8 | 118 (3) | C64—C63—H63 | 120.1 |
| C8—C7—H7 | 121.0 | C59—C64—C63 | 119.2 (17) |
| C7—C8—H8 | 118.5 | C59—C64—H64 | 120.4 |
| C7—C8—C9 | 123 (3) | C63—C64—H64 | 120.4 |
| C9—C8—H8 | 118.5 | O18—C65—H65A | 110.4 |
| C4—C9—C8 | 117 (3) | O18—C65—H65B | 110.4 |

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| C4—C9—H9 | 121.6 | O18—C65—C66 | 106.8 (14) |
| C8—C9—H9 | 121.6 | N1—C67—H67 | 117.3 |
| O3—C10—H10A | 108.2 | C66—C65—H65A | 110.4 |
| O3—C10—H10B | 108.2 | C66—C65—H65B | 110.4 |
| O4—C12—C13 | 120.3 (12) | C65—C66—H66A | 109.5 |
| C11—C10—O3 | 116 (3) | C65—C66—H66B | 109.5 |
| C11—C10—H10A | 108.2 | C65—C66—H66C | 109.5 |
| C11—C10—H10B | 108.2 | O5—C12—O4 | 119.1 (11) |
| C10—C11—H11A | 109.5 | O5—C12—C13 | 120.6 (12) |
| C10—C11—H11B | 109.5 | C67—N1—C68 | 123 (2) |
| C10—C11—H11C | 109.5 | C67—N1—C69 | 119 (2) |
| N1—C68—H68A | 109.5 | N1—C68—H68C | 109.5 |
| N1—C68—H68B | 109.5 | | |

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

Table S53- *Crystal Data and Details of the Structure Determination for :*
 $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8).

| Crystal data | | |
|-------------------------------------|---|---------------------|
| Formula | $\text{C}_{68}\text{H}_{73}\text{Dy}_2\text{SO}_{20}$ | |
| Formula weight | 1567.32 | |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 | |
| a, b, c [Angstrom] | 15.3751 (7), 15.4985 (6), 16.8771 (6) | |
| alpha, beta, gamma [deg] | 66.780 (2)°, 76.820 (2)°, 67.434 (2)° | |
| V [Ang**3] | 3399.0 (2) | |
| Z | 2 | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.531 | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 12.51 | |
| F(000) | 1578 | |
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 | |
| Data Collection | | |
| Temperature (K) | 300 | |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka | $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.9°, 62.4° | |
| Dataset | -17/16; -17/17; -19/19 | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 33988, 10466, 0.130 | |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 6516 | |
| Refinement | | |
| Nref, Npar | 10466, 779 | |
| R, wR2, S | 0.091, 0.261, 1.09 | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.006, 0.000 | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | -1.02, 0.99 | |

Table S54 - *Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non hydrogen atoms for:* $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8).

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|-----|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|-----------|
| Dy1 | 0.86604 (3) | 0.56463 (3) | 0.45853 (3) | 0.02253 (15) | |
| Dy2 | 0.62328 (3) | 0.50861 (3) | 0.50047 (3) | 0.02098 (15) | |
| O1W | 0.9638 (5) | 0.6543 (4) | 0.3607 (4) | 0.0402 (16) | |
| O1 | 0.8690 (4) | 0.5431 (4) | 0.3243 (4) | 0.0357 (15) | |
| O2 | 0.7845 (4) | 0.4675 (4) | 0.4347 (3) | 0.0218 (12) | |
| O3 | 0.8766 (8) | 0.4624 (8) | -0.0711 (5) | 0.098 (3) | |
| O4 | 0.7589 (5) | 0.7252 (4) | 0.3777 (4) | 0.0391 (15) | |
| O5 | 0.6930 (4) | 0.6268 (4) | 0.4868 (4) | 0.0269 (10) | |
| O6 | 0.4565 (5) | 1.2425 (4) | 0.2948 (4) | 0.0459 (18) | |
| O7 | 1.1549 (4) | 0.3311 (4) | 0.4604 (4) | 0.0378 (16) | |
| O8 | 1.0120 (4) | 0.4348 (4) | 0.4584 (4) | 0.0304 (14) | |
| O9 | 1.2361 (6) | -0.0494 (5) | 0.2778 (5) | 0.059 (2) | |

| | | | | |
|-----|-------------|--------------|-------------|-------------|
| O10 | 0.7086 (4) | 0.4226 (4) | 0.6201 (4) | 0.0304 (13) |
| O11 | 0.8479 (4) | 0.4481 (4) | 0.5978 (3) | 0.0266 (12) |
| O12 | 0.6859 (10) | 0.0292 (10) | 1.0472 (8) | 0.141 (5) |
| O13 | 0.3861 (4) | 0.3941 (4) | 0.6496 (4) | 0.0327 (14) |
| O14 | 0.5144 (4) | 0.4322 (4) | 0.5898 (4) | 0.0281 (14) |
| O15 | 0.3339 (10) | 0.2716 (11) | 1.1243 (6) | 0.143 (4) |
| O16 | 0.3631 (4) | 0.6193 (4) | 0.5462 (4) | 0.0321 (14) |
| O17 | 0.5033 (4) | 0.6254 (4) | 0.5509 (4) | 0.0347 (15) |
| O18 | 0.0147 (6) | 1.0857 (5) | 0.5735 (5) | 0.064 (2) |
| C1 | 0.8174 (6) | 0.4877 (7) | 0.3538 (6) | 0.0291 (14) |
| C2 | 0.7951 (6) | 0.4500 (6) | 0.2973 (5) | 0.0291 (14) |
| C3 | 0.8329 (7) | 0.4617 (7) | 0.2188 (5) | 0.036 (2) |
| C4 | 0.8131 (8) | 0.4286 (7) | 0.1565 (6) | 0.044 (3) |
| C5 | 0.8542 (9) | 0.4555 (8) | 0.0720 (6) | 0.055 (3) |
| C6 | 0.8353 (11) | 0.4281 (10) | 0.0095 (7) | 0.072 (4) |
| C7 | 0.7825 (16) | 0.3689 (13) | 0.0340 (9) | 0.124 (8) |
| C8 | 0.7429 (16) | 0.3389 (15) | 0.1178 (9) | 0.139 (9) |
| C9 | 0.7561 (12) | 0.3701 (11) | 0.1777 (8) | 0.090 (5) |
| C10 | 0.8392 (12) | 0.4642 (12) | -0.1419 (8) | 0.090 (5) |
| C11 | 0.8783 (12) | 0.5204 (11) | -0.2227 (8) | 0.088 (5) |
| C12 | 0.6874 (6) | 0.7132 (6) | 0.4291 (6) | 0.0269 (10) |
| C13 | 0.5995 (6) | 0.7939 (6) | 0.4301 (6) | 0.0329 (19) |
| C14 | 0.5897 (6) | 0.8887 (6) | 0.3804 (6) | 0.032 (2) |
| C15 | 0.5074 (7) | 0.9764 (6) | 0.3860 (6) | 0.034 (2) |
| C16 | 0.5118 (7) | 1.0710 (6) | 0.3349 (6) | 0.037 (2) |
| C17 | 0.4417 (8) | 1.1545 (6) | 0.3456 (6) | 0.038 (2) |
| C18 | 0.3651 (7) | 1.1466 (7) | 0.4068 (6) | 0.039 (2) |
| C19 | 0.3594 (7) | 1.0527 (7) | 0.4576 (7) | 0.045 (3) |
| C20 | 0.4323 (7) | 0.9681 (6) | 0.4467 (6) | 0.040 (2) |
| C21 | 0.3844 (9) | 1.3317 (7) | 0.3041 (7) | 0.060 (3) |
| C22 | 0.4155 (12) | 1.4189 (8) | 0.2451 (9) | 0.088 (5) |
| C23 | 1.0729 (7) | 0.3599 (6) | 0.4403 (5) | 0.028 (2) |
| C24 | 1.0477 (7) | 0.3138 (7) | 0.3928 (6) | 0.040 (2) |
| C25 | 1.1040 (7) | 0.2297 (7) | 0.3837 (6) | 0.037 (2) |
| C26 | 1.0917 (7) | 0.1742 (6) | 0.3346 (6) | 0.037 (2) |
| C27 | 1.1668 (7) | 0.0877 (7) | 0.3322 (6) | 0.042 (2) |
| C28 | 1.1627 (9) | 0.0353 (7) | 0.2846 (7) | 0.052 (3) |
| C29 | 1.0851 (9) | 0.0671 (8) | 0.2392 (7) | 0.056 (3) |
| C30 | 1.0128 (8) | 0.1506 (8) | 0.2432 (8) | 0.057 (3) |
| C31 | 1.0154 (8) | 0.2052 (8) | 0.2890 (7) | 0.053 (3) |
| C32 | 1.3154 (9) | -0.0812 (8) | 0.3226 (9) | 0.068 (4) |
| C33 | 1.3884 (10) | -0.1703 (9) | 0.3033 (11) | 0.095 (5) |
| C34 | 0.7860 (6) | 0.4061 (6) | 0.6423 (5) | 0.0256 (16) |
| C35 | 0.8148 (7) | 0.3307 (6) | 0.7282 (6) | 0.0349 (18) |
| C36 | 0.7675 (7) | 0.2692 (7) | 0.7793 (6) | 0.042 (2) |
| C37 | 0.7875 (8) | 0.1961 (7) | 0.8638 (7) | 0.049 (2) |
| C38 | 0.7254 (10) | 0.1472 (9) | 0.9150 (8) | 0.078 (4) |
| C39 | 0.7412 (15) | 0.0804 (15) | 0.9963 (13) | 0.141 (5) |
| C40 | 0.8188 (15) | 0.0638 (13) | 1.0307 (10) | 0.120 (7) |
| C41 | 0.8882 (14) | 0.1072 (12) | 0.9847 (10) | 0.117 (7) |
| C42 | 0.8688 (11) | 0.1743 (10) | 0.9013 (9) | 0.090 (5) |
| C43 | 0.6012 (17) | 0.0526 (16) | 1.0311 (14) | 0.142 (8) |
| C44 | 0.5483 (15) | -0.0144 (16) | 1.1117 (15) | 0.167 (10) |
| C45 | 0.4607 (7) | 0.4042 (6) | 0.6573 (5) | 0.027 (2) |
| C46 | 0.4859 (7) | 0.3874 (6) | 0.7415 (5) | 0.032 (2) |
| C47 | 0.4302 (9) | 0.3668 (7) | 0.8119 (6) | 0.052 (3) |
| C48 | 0.4466 (10) | 0.3507 (9) | 0.9024 (6) | 0.060 (3) |
| C49 | 0.3812 (15) | 0.3216 (17) | 0.9676 (9) | 0.143 (4) |
| C50 | 0.3959 (17) | 0.2987 (18) | 1.0520 (10) | 0.143 (4) |
| C51 | 0.4738 (14) | 0.3037 (12) | 1.0696 (9) | 0.100 (4) |

| | | | | | |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| C52 | 0.5401 (13) | 0.3350 (13) | 1.0052 (8) | 0.105 (5) | |
| C53 | 0.5263 (11) | 0.3577 (11) | 0.9201 (8) | 0.083 (4) | |
| C54 | 0.2394 (18) | 0.2618 (16) | 1.1113 (16) | 0.164 (6) | |
| C55 | 0.2885 (17) | 0.1625 (16) | 1.1070 (15) | 0.164 (6) | |
| C56 | 0.4156 (6) | 0.6543 (6) | 0.5603 (5) | 0.026 (2) | |
| C57 | 0.3694 (6) | 0.7378 (6) | 0.5961 (6) | 0.033 (2) | |
| C58 | 0.2808 (7) | 0.7907 (6) | 0.5920 (6) | 0.039 (2) | |
| C59 | 0.2308 (7) | 0.8767 (7) | 0.6214 (6) | 0.039 (2) | |
| C60 | 0.1450 (7) | 0.9429 (7) | 0.5875 (7) | 0.045 (3) | |
| C61 | 0.0979 (8) | 1.0279 (7) | 0.6110 (7) | 0.049 (3) | |
| C62 | 0.1341 (9) | 1.0440 (8) | 0.6677 (8) | 0.060 (3) | |
| C63 | 0.2166 (9) | 0.9762 (9) | 0.7045 (8) | 0.067 (4) | |
| C64 | 0.2661 (8) | 0.8937 (7) | 0.6804 (7) | 0.048 (3) | |
| C65 | -0.0420 (9) | 1.1705 (8) | 0.5985 (8) | 0.062 (3) | |
| C66 | -0.1298 (10) | 1.2127 (9) | 0.5521 (9) | 0.074 (4) | |
| O19 | 0.9488 (8) | 0.7398 (8) | 0.1901 (6) | 0.1017 (15) | |
| C67 | 0.7824 (12) | 0.7578 (12) | 0.1632 (10) | 0.1017 (15) | |
| C68 | 0.9203 (12) | 0.7760 (12) | 0.0317 (9) | 0.1017 (15) | |
| S1B | 0.8649 (19) | 0.8104 (19) | 0.1451 (14) | 0.1017 (15) | 0.185 (6) |
| S1A | 0.9048 (4) | 0.7040 (4) | 0.1406 (3) | 0.1017 (15) | 0.815 (6) |

Table S55 -Atomic displacement parameters (\AA^2) for : $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|--------------|-------------|--------------|
| Dy1 | 0.0156 (3) | 0.0264 (3) | 0.0288 (3) | -0.0071 (2) | -0.0021 (2) | -0.0126 (2) |
| Dy2 | 0.0145 (3) | 0.0253 (3) | 0.0261 (3) | -0.0071 (2) | -0.0024 (2) | -0.0109 (2) |
| O1 | 0.034 (4) | 0.051 (4) | 0.030 (3) | -0.025 (3) | 0.004 (3) | -0.016 (3) |
| O1W | 0.029 (4) | 0.047 (4) | 0.040 (4) | -0.010 (3) | -0.004 (3) | -0.012 (3) |
| O2 | 0.011 (3) | 0.040 (3) | 0.020 (3) | -0.011 (2) | 0.000 (2) | -0.013 (2) |
| O3 | 0.143 (10) | 0.152 (9) | 0.037 (5) | -0.089 (8) | 0.016 (5) | -0.044 (5) |
| O4 | 0.034 (4) | 0.028 (3) | 0.047 (3) | -0.010 (3) | -0.001 (3) | -0.006 (3) |
| O5 | 0.015 (2) | 0.025 (2) | 0.041 (2) | -0.0089 (18) | -0.006 (2) | -0.0072 (18) |
| O6 | 0.056 (5) | 0.021 (3) | 0.051 (4) | -0.004 (3) | -0.007 (3) | -0.010 (3) |
| O7 | 0.017 (4) | 0.046 (4) | 0.068 (4) | -0.004 (3) | -0.009 (3) | -0.040 (3) |
| O8 | 0.022 (4) | 0.033 (3) | 0.043 (4) | -0.007 (3) | 0.002 (3) | -0.024 (3) |
| O9 | 0.067 (6) | 0.050 (4) | 0.072 (5) | -0.001 (4) | -0.019 (4) | -0.043 (4) |
| O10 | 0.018 (3) | 0.039 (3) | 0.032 (3) | -0.013 (3) | -0.007 (3) | -0.004 (3) |
| O11 | 0.016 (3) | 0.037 (3) | 0.029 (3) | -0.012 (2) | -0.002 (2) | -0.010 (2) |
| O12 | 0.107 (9) | 0.136 (9) | 0.112 (8) | -0.063 (7) | -0.018 (7) | 0.053 (7) |
| O13 | 0.012 (3) | 0.048 (4) | 0.038 (3) | -0.018 (3) | -0.005 (3) | -0.005 (3) |
| O14 | 0.012 (3) | 0.032 (3) | 0.031 (3) | -0.006 (3) | -0.001 (3) | -0.004 (3) |
| O15 | 0.153 (7) | 0.246 (11) | 0.041 (4) | -0.105 (7) | 0.011 (4) | -0.035 (5) |
| O16 | 0.020 (4) | 0.038 (3) | 0.051 (4) | -0.021 (3) | 0.007 (3) | -0.023 (3) |
| O17 | 0.022 (4) | 0.040 (3) | 0.050 (4) | -0.007 (3) | 0.003 (3) | -0.029 (3) |
| O18 | 0.054 (6) | 0.043 (4) | 0.094 (6) | 0.010 (4) | -0.017 (5) | -0.041 (4) |
| C1 | 0.011 (3) | 0.049 (4) | 0.035 (4) | -0.011 (3) | -0.005 (3) | -0.019 (3) |
| C2 | 0.011 (3) | 0.049 (4) | 0.035 (4) | -0.011 (3) | -0.005 (3) | -0.019 (3) |
| C3 | 0.035 (6) | 0.052 (6) | 0.029 (5) | -0.018 (5) | 0.001 (4) | -0.020 (4) |
| C4 | 0.058 (8) | 0.057 (6) | 0.032 (5) | -0.027 (5) | -0.005 (5) | -0.021 (5) |
| C5 | 0.069 (9) | 0.079 (8) | 0.039 (6) | -0.037 (7) | -0.002 (6) | -0.031 (6) |
| C6 | 0.104 (12) | 0.092 (9) | 0.037 (6) | -0.047 (9) | 0.007 (7) | -0.031 (6) |
| C7 | 0.24 (2) | 0.155 (15) | 0.052 (9) | -0.137 (17) | 0.013 (11) | -0.048 (10) |
| C8 | 0.26 (3) | 0.203 (18) | 0.058 (9) | -0.194 (19) | 0.014 (12) | -0.050 (11) |
| C9 | 0.152 (16) | 0.137 (12) | 0.039 (7) | -0.108 (12) | 0.020 (8) | -0.044 (8) |
| C10 | 0.121 (14) | 0.128 (12) | 0.049 (8) | -0.066 (11) | -0.013 (8) | -0.032 (8) |
| C11 | 0.120 (14) | 0.110 (11) | 0.044 (7) | -0.062 (10) | -0.003 (8) | -0.016 (7) |
| C12 | 0.015 (2) | 0.025 (2) | 0.041 (2) | -0.0089 (18) | -0.006 (2) | -0.0072 (18) |
| C13 | 0.013 (4) | 0.034 (4) | 0.047 (4) | -0.007 (3) | -0.002 (3) | -0.011 (3) |
| C14 | 0.019 (5) | 0.030 (4) | 0.045 (5) | -0.005 (3) | 0.002 (4) | -0.017 (4) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| C15 | 0.033 (6) | 0.026 (5) | 0.038 (5) | -0.007 (4) | -0.005 (4) | -0.008 (4) |
| C16 | 0.032 (6) | 0.029 (5) | 0.046 (6) | -0.010 (4) | -0.001 (5) | -0.008 (4) |
| C17 | 0.049 (7) | 0.029 (5) | 0.038 (5) | -0.009 (5) | -0.014 (5) | -0.012 (4) |
| C18 | 0.044 (7) | 0.032 (5) | 0.042 (6) | -0.004 (4) | -0.005 (5) | -0.021 (4) |
| C19 | 0.033 (6) | 0.040 (6) | 0.055 (6) | -0.006 (5) | 0.001 (5) | -0.019 (5) |
| C20 | 0.038 (6) | 0.025 (5) | 0.041 (5) | 0.004 (4) | -0.008 (5) | -0.007 (4) |
| C21 | 0.086 (10) | 0.024 (5) | 0.058 (7) | -0.011 (5) | -0.003 (7) | -0.009 (5) |
| C22 | 0.119 (13) | 0.032 (6) | 0.097 (10) | -0.024 (7) | -0.001 (9) | -0.011 (6) |
| C23 | 0.025 (6) | 0.024 (4) | 0.033 (5) | -0.013 (4) | 0.014 (4) | -0.010 (4) |
| C24 | 0.031 (6) | 0.055 (6) | 0.042 (6) | -0.004 (5) | -0.011 (4) | -0.032 (5) |
| C25 | 0.030 (6) | 0.048 (6) | 0.045 (6) | -0.006 (4) | -0.008 (4) | -0.034 (5) |
| C26 | 0.038 (6) | 0.036 (5) | 0.043 (5) | -0.013 (4) | -0.007 (5) | -0.018 (4) |
| C27 | 0.040 (7) | 0.039 (5) | 0.052 (6) | -0.010 (5) | -0.011 (5) | -0.020 (5) |
| C28 | 0.072 (9) | 0.035 (5) | 0.052 (6) | -0.012 (5) | -0.008 (6) | -0.022 (5) |
| C29 | 0.065 (9) | 0.046 (6) | 0.068 (7) | -0.010 (6) | -0.018 (6) | -0.033 (6) |
| C30 | 0.044 (8) | 0.068 (7) | 0.073 (8) | -0.007 (6) | -0.021 (6) | -0.041 (6) |
| C31 | 0.043 (7) | 0.060 (7) | 0.064 (7) | -0.002 (5) | -0.016 (6) | -0.039 (6) |
| C32 | 0.063 (9) | 0.049 (7) | 0.099 (10) | 0.008 (6) | -0.034 (8) | -0.045 (7) |
| C33 | 0.080 (11) | 0.067 (8) | 0.150 (14) | 0.021 (7) | -0.054 (10) | -0.069 (9) |
| C34 | 0.019 (3) | 0.036 (3) | 0.027 (3) | -0.012 (3) | -0.005 (3) | -0.011 (3) |
| C35 | 0.029 (4) | 0.047 (4) | 0.032 (4) | -0.017 (3) | -0.012 (3) | -0.007 (3) |
| C36 | 0.035 (4) | 0.049 (4) | 0.036 (4) | -0.018 (4) | -0.016 (3) | 0.004 (3) |
| C37 | 0.038 (5) | 0.050 (5) | 0.044 (5) | -0.016 (4) | -0.018 (4) | 0.007 (4) |
| C38 | 0.074 (10) | 0.080 (9) | 0.054 (7) | -0.037 (8) | -0.005 (7) | 0.015 (7) |
| C39 | 0.107 (9) | 0.136 (9) | 0.112 (8) | -0.063 (7) | -0.018 (7) | 0.053 (7) |
| C40 | 0.135 (18) | 0.109 (13) | 0.069 (10) | -0.049 (13) | -0.020 (11) | 0.033 (9) |
| C41 | 0.139 (17) | 0.124 (13) | 0.095 (12) | -0.084 (13) | -0.079 (12) | 0.034 (10) |
| C42 | 0.098 (12) | 0.081 (9) | 0.072 (9) | -0.052 (9) | -0.045 (8) | 0.036 (7) |
| C43 | 0.125 (19) | 0.133 (16) | 0.144 (18) | -0.076 (15) | -0.025 (15) | 0.018 (13) |
| C44 | 0.101 (17) | 0.155 (19) | 0.20 (2) | -0.060 (15) | 0.016 (16) | -0.018 (17) |
| C45 | 0.029 (6) | 0.022 (4) | 0.030 (5) | -0.014 (4) | 0.007 (4) | -0.007 (4) |
| C46 | 0.045 (6) | 0.030 (5) | 0.015 (4) | -0.012 (4) | -0.007 (4) | 0.001 (4) |
| C47 | 0.072 (9) | 0.055 (6) | 0.023 (5) | -0.023 (6) | -0.014 (5) | -0.002 (5) |
| C48 | 0.085 (7) | 0.071 (7) | 0.025 (4) | -0.021 (6) | -0.009 (4) | -0.019 (5) |
| C49 | 0.153 (7) | 0.246 (11) | 0.041 (4) | -0.105 (7) | 0.011 (4) | -0.035 (5) |
| C50 | 0.153 (7) | 0.246 (11) | 0.041 (4) | -0.105 (7) | 0.011 (4) | -0.035 (5) |
| C51 | 0.136 (10) | 0.117 (11) | 0.043 (6) | -0.045 (9) | -0.008 (6) | -0.021 (7) |
| C52 | 0.133 (11) | 0.166 (15) | 0.042 (5) | -0.076 (10) | -0.018 (6) | -0.029 (7) |
| C53 | 0.104 (9) | 0.118 (11) | 0.039 (5) | -0.050 (8) | -0.012 (5) | -0.022 (6) |
| C54 | 0.164 (6) | 0.164 (6) | 0.164 (6) | -0.054 (2) | -0.0145 (11) | -0.056 (2) |
| C55 | 0.164 (6) | 0.164 (6) | 0.164 (6) | -0.054 (2) | -0.0145 (11) | -0.056 (2) |
| C56 | 0.022 (6) | 0.027 (4) | 0.035 (5) | -0.015 (4) | 0.018 (4) | -0.021 (4) |
| C57 | 0.020 (6) | 0.038 (5) | 0.045 (5) | -0.018 (4) | 0.011 (4) | -0.017 (4) |
| C58 | 0.038 (7) | 0.040 (5) | 0.050 (6) | -0.020 (5) | 0.006 (5) | -0.025 (5) |
| C59 | 0.030 (6) | 0.039 (5) | 0.057 (6) | -0.016 (4) | 0.014 (5) | -0.030 (5) |
| C60 | 0.037 (7) | 0.038 (5) | 0.055 (6) | -0.003 (5) | 0.001 (5) | -0.025 (5) |
| C61 | 0.036 (7) | 0.038 (6) | 0.076 (8) | -0.008 (5) | 0.007 (6) | -0.034 (6) |
| C62 | 0.054 (8) | 0.050 (7) | 0.093 (9) | -0.010 (6) | 0.007 (7) | -0.055 (7) |
| C63 | 0.059 (9) | 0.075 (8) | 0.084 (9) | -0.014 (7) | -0.009 (7) | -0.052 (7) |
| C64 | 0.038 (7) | 0.047 (6) | 0.063 (7) | 0.001 (5) | -0.009 (5) | -0.037 (5) |
| C65 | 0.061 (9) | 0.041 (6) | 0.077 (8) | -0.005 (6) | 0.003 (7) | -0.030 (6) |
| C66 | 0.076 (10) | 0.059 (8) | 0.083 (9) | 0.003 (7) | -0.019 (8) | -0.038 (7) |
| O19 | 0.109 (4) | 0.124 (3) | 0.073 (2) | -0.067 (3) | -0.028 (2) | 0.004 (2) |
| C67 | 0.109 (4) | 0.124 (3) | 0.073 (2) | -0.067 (3) | -0.028 (2) | 0.004 (2) |
| C68 | 0.109 (4) | 0.124 (3) | 0.073 (2) | -0.067 (3) | -0.028 (2) | 0.004 (2) |
| S1B | 0.109 (4) | 0.124 (3) | 0.073 (2) | -0.067 (3) | -0.028 (2) | 0.004 (2) |
| S1A | 0.109 (4) | 0.124 (3) | 0.073 (2) | -0.067 (3) | -0.028 (2) | 0.004 (2) |

Table S56- Geometric parameters (Å, °) for : $\{[Dy(L^2)_3][Dy(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMSO\}_n$ (8).

| | | | |
|-----------------------|-------------|-----------------------|------------|
| Dy1—O1 | 2.405 (6) | C25—C26 | 1.490 (12) |
| Dy1—O1W | 2.361 (6) | C26—C27 | 1.403 (13) |
| Dy1—O2 | 2.481 (5) | C26—C31 | 1.373 (14) |
| Dy1—O4 | 2.443 (6) | C27—H27 | 0.9300 |
| Dy1—O5 | 2.460 (6) | C27—C28 | 1.373 (13) |
| Dy1—O7 ⁱ | 2.394 (5) | C28—C29 | 1.386 (16) |
| Dy1—O8 | 2.371 (5) | C29—H29 | 0.9300 |
| Dy1—O8 ⁱ | 2.589 (6) | C29—C30 | 1.358 (14) |
| Dy1—O11 | 2.367 (5) | C30—H30 | 0.9300 |
| Dy1—C23 ⁱ | 2.883 (9) | C30—C31 | 1.369 (14) |
| Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 3.9052 (10) | C31—H31 | 0.9300 |
| Dy2—O2 | 2.423 (5) | C32—H32 | 0.9300 |
| Dy2—O5 | 2.371 (5) | C32—C33 | 1.507 (15) |
| Dy2—O10 | 2.307 (6) | C33—H33A | 0.9600 |
| Dy2—O13 ⁱⁱ | 2.387 (6) | C33—H33B | 0.9600 |
| Dy2—O14 ⁱⁱ | 2.554 (6) | C33—H33C | 0.9600 |
| Dy2—O14 | 2.332 (6) | C34—C35 | 1.491 (11) |
| Dy2—O16 ⁱⁱ | 2.331 (5) | C35—H35 | 0.9300 |
| Dy2—O17 | 2.311 (5) | C35—C36 | 1.333 (13) |
| Dy2—C45 ⁱⁱ | 2.824 (9) | C36—H36 | 0.9300 |
| O1—C1 | 1.273 (10) | C36—C37 | 1.439 (13) |
| O1W—H1WA | 0.8634 | C37—C38 | 1.377 (16) |
| O1W—H1WB | 0.8630 | C37—C42 | 1.395 (17) |
| O2—C1 | 1.300 (10) | C38—H38 | 0.9300 |
| O3—C6 | 1.353 (14) | C38—C39 | 1.36 (2) |
| O3—C10 | 1.425 (15) | C39—C40 | 1.34 (3) |
| O4—C12 | 1.261 (10) | C40—H40 | 0.9300 |
| O5—C12 | 1.292 (9) | C40—C41 | 1.40 (2) |
| O6—C17 | 1.369 (11) | C41—H41 | 0.9300 |
| O6—C21 | 1.442 (11) | C41—C42 | 1.396 (17) |
| O7—Dy1 ⁱ | 2.394 (5) | C42—H42 | 0.9300 |
| O7—C23 | 1.245 (11) | C43—H43A | 0.9700 |
| O8—Dy1 ⁱ | 2.589 (6) | C43—H43B | 0.9700 |
| O8—C23 | 1.277 (9) | C43—C44 | 1.62 (2) |
| O9—C28 | 1.390 (12) | C44—H44A | 0.9600 |
| O9—C32 | 1.403 (14) | C44—H44B | 0.9600 |
| O10—C34 | 1.230 (10) | C44—H44C | 0.9600 |
| O11—C34 | 1.288 (10) | C45—Dy2 ⁱⁱ | 2.824 (9) |
| O12—C39 | 1.32 (2) | C45—C46 | 1.456 (12) |
| O12—C43 | 1.27 (2) | C46—H46 | 0.9300 |
| O13—Dy2 ⁱⁱ | 2.387 (6) | C46—C47 | 1.302 (13) |
| O13—C45 | 1.256 (11) | C47—H47 | 0.9300 |
| O14—Dy2 ⁱⁱ | 2.554 (6) | C47—C48 | 1.512 (13) |
| O14—C45 | 1.275 (9) | C48—C49 | 1.37 (2) |
| O15—C50 | 1.39 (2) | C48—C53 | 1.379 (19) |
| O15—C54 | 1.59 (3) | C49—H49 | 0.9300 |
| O16—Dy2 ⁱⁱ | 2.331 (5) | C49—C50 | 1.38 (2) |
| O16—C56 | 1.235 (10) | C50—C51 | 1.34 (2) |
| O17—C56 | 1.242 (10) | C51—H51 | 0.9300 |
| O18—C61 | 1.371 (13) | C51—C52 | 1.38 (2) |
| O18—C65 | 1.434 (11) | C52—H52 | 0.9300 |
| C1—C2 | 1.453 (12) | C52—C53 | 1.384 (16) |
| C2—H2 | 0.9300 | C53—H53 | 0.9300 |
| C2—C3 | 1.290 (12) | C54—H54A | 0.9700 |
| C3—H3 | 0.9300 | C54—H54B | 0.9700 |
| C3—C4 | 1.467 (12) | C54—C55 | 1.454 (16) |
| C4—C5 | 1.390 (14) | C55—H55A | 0.9600 |
| C4—C9 | 1.387 (16) | C55—H55B | 0.9600 |

| | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------------|------------|
| C5—H5 | 0.9300 | C55—H55C | 0.9600 |
| C5—C6 | 1.402 (15) | C56—C57 | 1.505 (11) |
| C6—C7 | 1.34 (2) | C57—H57 | 0.9300 |
| C7—H7 | 0.9300 | C57—C58 | 1.294 (13) |
| C7—C8 | 1.376 (19) | C58—H58 | 0.9300 |
| C8—H8 | 0.9300 | C58—C59 | 1.475 (12) |
| C8—C9 | 1.362 (16) | C59—C60 | 1.401 (14) |
| C9—H9 | 0.9300 | C59—C64 | 1.384 (14) |
| C10—H10A | 0.9700 | C60—H60 | 0.9300 |
| C10—H10B | 0.9700 | C60—C61 | 1.403 (12) |
| C10—C11 | 1.439 (17) | C61—C62 | 1.350 (16) |
| C11—H11A | 0.9600 | C62—H62 | 0.9300 |
| C11—H11B | 0.9600 | C62—C63 | 1.386 (16) |
| C11—H11C | 0.9600 | C63—H63 | 0.9300 |
| C12—C13 | 1.448 (11) | C63—C64 | 1.380 (14) |
| C13—H13 | 0.9300 | C64—H64 | 0.9300 |
| C13—C14 | 1.342 (12) | C65—H65A | 0.9700 |
| C14—H14 | 0.9300 | C65—H65B | 0.9700 |
| C14—C15 | 1.479 (12) | C65—C66 | 1.506 (17) |
| C15—C16 | 1.396 (12) | C66—H66A | 0.9600 |
| C15—C20 | 1.367 (13) | C66—H66B | 0.9600 |
| C16—H16 | 0.9300 | C66—H66C | 0.9600 |
| C16—C17 | 1.377 (12) | O19—S1B | 1.47 (3) |
| C17—C18 | 1.387 (14) | O19—S1A | 1.541 (11) |
| C18—H18 | 0.9300 | C67—H67D | 0.9600 |
| C18—C19 | 1.393 (13) | C67—H67E | 0.9600 |
| C19—H19 | 0.9300 | C67—H67F | 0.9600 |
| C19—C20 | 1.406 (12) | C67—H67A | 0.9600 |
| C20—H20 | 0.9300 | C67—H67B | 0.9600 |
| C21—H21A | 0.9700 | C67—H67C | 0.9600 |
| C21—H21B | 0.9700 | C67—S1B | 1.67 (3) |
| C21—C22 | 1.506 (16) | C67—S1A | 1.762 (18) |
| C22—H22A | 0.9600 | C68—H68D | 0.9600 |
| C22—H22B | 0.9600 | C68—H68E | 0.9600 |
| C22—H22C | 0.9600 | C68—H68F | 0.9600 |
| C23—Dy1 ⁱ | 2.883 (9) | C68—H68A | 0.9600 |
| C23—C24 | 1.453 (13) | C68—H68B | 0.9600 |
| C24—H24 | 0.9300 | C68—H68C | 0.9600 |
| C24—C25 | 1.304 (12) | C68—S1B | 2.09 (3) |
| C25—H25 | 0.9300 | C68—S1A | 1.752 (14) |
| <hr/> | | | |
| O1—Dy1—O2 | 53.72 (18) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O1—Dy1—O4 | 77.9 (2) | C19—C18—H18 | 120.4 |
| O1—Dy1—O5 | 96.9 (2) | C18—C19—H19 | 120.4 |
| O1—Dy1—O8 ⁱ | 136.02 (19) | C18—C19—C20 | 119.2 (9) |
| O1—Dy1—C23 ⁱ | 150.8 (2) | O7—C23—Dy1 ⁱ | 54.9 (4) |
| O1W—Dy1—O1 | 76.1 (2) | O7—C23—O8 | 118.4 (8) |
| O1W—Dy1—O2 | 129.8 (2) | O7—C23—C24 | 121.2 (8) |
| O1W—Dy1—O4 | 74.2 (2) | O8—C23—Dy1 ⁱ | 63.9 (5) |
| O1W—Dy1—O5 | 127.2 (2) | O8—C23—C24 | 120.3 (9) |
| O1W—Dy1—O7 ⁱ | 84.4 (2) | C24—C23—Dy1 ⁱ | 175.2 (7) |
| O1W—Dy1—O8 | 78.9 (2) | C23—C24—H24 | 119.3 |
| O1W—Dy1—O8 ⁱ | 70.3 (2) | C25—C24—C23 | 121.3 (9) |
| O1W—Dy1—O11 | 145.9 (2) | C25—C24—H24 | 119.3 |
| O1W—Dy1—C23 ⁱ | 74.7 (2) | C24—C25—H25 | 115.7 |
| O2—Dy1—O8 ⁱ | 147.60 (17) | C24—C25—C26 | 128.6 (9) |
| O2—Dy1—C23 ⁱ | 155.4 (2) | C26—C25—H25 | 115.7 |
| O4—Dy1—O2 | 94.0 (2) | C27—C26—C25 | 116.1 (9) |
| O4—Dy1—O5 | 53.43 (19) | C31—C26—C25 | 124.5 (9) |
| O4—Dy1—O8 ⁱ | 117.6 (2) | C31—C26—C27 | 119.4 (9) |
| O4—Dy1—C23 ⁱ | 95.7 (2) | C26—C27—H27 | 120.3 |

| | | | |
|--|-------------|---------------|------------|
| O5—Dy1—O2 | 66.46 (17) | C28—C27—C26 | 119.5 (10) |
| O5—Dy1—O8 ⁱ | 125.95 (18) | C28—C27—H27 | 120.3 |
| O5—Dy1—C23 ⁱ | 101.9 (2) | C27—C28—O9 | 122.1 (11) |
| O7 ⁱ —Dy1—O1 | 150.8 (2) | C27—C28—C29 | 120.6 (10) |
| O7 ⁱ —Dy1—O2 | 140.8 (2) | C29—C28—O9 | 117.3 (9) |
| O7 ⁱ —Dy1—O4 | 76.0 (2) | C28—C29—H29 | 120.6 |
| O7 ⁱ —Dy1—O5 | 77.6 (2) | C30—C29—C28 | 118.9 (10) |
| O7 ⁱ —Dy1—O8 ⁱ | 51.37 (19) | C30—C29—H29 | 120.6 |
| O7 ⁱ —Dy1—C23 ⁱ | 25.2 (2) | C29—C30—H30 | 119.0 |
| O8—Dy1—O1 | 79.0 (2) | C29—C30—C31 | 121.9 (11) |
| O8—Dy1—O2 | 89.98 (18) | C31—C30—H30 | 119.0 |
| O8—Dy1—O4 | 147.9 (2) | C26—C31—H31 | 120.1 |
| O8—Dy1—O5 | 152.24 (19) | C30—C31—C26 | 119.8 (10) |
| O8—Dy1—O7 ⁱ | 118.7 (2) | C30—C31—H31 | 120.1 |
| O8—Dy1—O8 ⁱ | 67.5 (2) | O9—C32—H32 | 125.4 |
| O8—Dy1—C23 ⁱ | 93.8 (2) | O9—C32—C33 | 109.3 (10) |
| O8 ⁱ —Dy1—C23 ⁱ | 26.3 (2) | C33—C32—H32 | 125.4 |
| O11—Dy1—O1 | 124.91 (19) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| O11—Dy1—O2 | 76.21 (18) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| O11—Dy1—O4 | 132.2 (2) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| O11—Dy1—O5 | 80.50 (18) | C20—C19—H19 | 120.4 |
| O11—Dy1—O7 ⁱ | 82.9 (2) | C15—C20—C19 | 121.3 (9) |
| O11—Dy1—O8 ⁱ | 77.01 (19) | C15—C20—H20 | 119.4 |
| O11—Dy1—O8 | 79.70 (19) | O10—C34—O11 | 126.3 (8) |
| O11—Dy1—C23 ⁱ | 80.5 (2) | O10—C34—C35 | 119.5 (8) |
| O2—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 142.06 (12) | O11—C34—C35 | 114.2 (8) |
| O2—Dy2—O14 ⁱⁱ | 119.99 (17) | C34—C35—H35 | 118.0 |
| O2—Dy2—C45 ⁱⁱ | 95.1 (2) | C36—C35—C34 | 124.0 (9) |
| O5—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 140.23 (13) | C36—C35—H35 | 118.0 |
| O5—Dy2—O2 | 68.77 (18) | C35—C36—H36 | 115.8 |
| O5—Dy2—O13 ⁱⁱ | 78.5 (2) | C35—C36—C37 | 128.4 (10) |
| O5—Dy2—O14 ⁱⁱ | 117.48 (18) | C37—C36—H36 | 115.8 |
| O5—Dy2—C45 ⁱⁱ | 101.0 (2) | C38—C37—C36 | 122.4 (11) |
| O10—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 122.21 (15) | C38—C37—C42 | 115.4 (10) |
| O10—Dy2—O2 | 78.06 (19) | C42—C37—C36 | 122.1 (10) |
| O10—Dy2—O5 | 80.8 (2) | C37—C38—H38 | 118.2 |
| O10—Dy2—O13 ⁱⁱ | 150.1 (2) | C39—C38—C37 | 123.5 (15) |
| O10—Dy2—O14 | 83.3 (2) | C39—C38—H38 | 118.2 |
| O10—Dy2—O14 ⁱⁱ | 157.24 (19) | O12—C39—C38 | 126 (2) |
| O10—Dy2—O16 ⁱⁱ | 101.6 (2) | O12—C39—C40 | 114.8 (17) |
| O10—Dy2—O17 | 99.3 (2) | C40—C39—C38 | 119.0 (17) |
| O10—Dy2—C45 ⁱⁱ | 171.8 (2) | C39—C40—H40 | 118.6 |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 87.20 (14) | C39—C40—C41 | 122.8 (15) |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—O2 | 74.52 (19) | C41—C40—H40 | 118.6 |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—O14 ⁱⁱ | 52.36 (19) | C40—C41—H41 | 122.2 |
| O13 ⁱⁱ —Dy2—C45 ⁱⁱ | 26.2 (2) | C42—C41—C40 | 115.6 (15) |
| O14—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 38.94 (14) | C42—C41—H41 | 122.2 |
| O14 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 35.03 (12) | C37—C42—C41 | 123.4 (13) |
| O14—Dy2—O2 | 140.64 (18) | C37—C42—H42 | 118.3 |
| O14—Dy2—O5 | 141.4 (2) | C41—C42—H42 | 118.3 |
| O14—Dy2—O13 ⁱⁱ | 125.9 (2) | O12—C43—H43A | 109.9 |
| O14—Dy2—O14 ⁱⁱ | 74.0 (2) | O12—C43—H43B | 109.9 |
| O14—Dy2—C45 ⁱⁱ | 99.8 (2) | O12—C43—C44 | 108.9 (17) |
| O14 ⁱⁱ —Dy2—C45 ⁱⁱ | 26.8 (2) | H43A—C43—H43B | 108.3 |
| O16 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 68.15 (15) | C44—C43—H43A | 109.9 |
| O16 ⁱⁱ —Dy2—O2 | 76.83 (19) | C44—C43—H43B | 109.9 |
| O16 ⁱⁱ —Dy2—O5 | 144.3 (2) | C43—C44—H44A | 109.5 |
| O16 ⁱⁱ —Dy2—O13 ⁱⁱ | 83.5 (2) | C43—C44—H44B | 109.5 |
| O16 ⁱⁱ —Dy2—O14 ⁱⁱ | 72.0 (2) | C43—C44—H44C | 109.5 |
| O16 ⁱⁱ —Dy2—O14 | 73.4 (2) | S1B—C68—H68A | 109.5 |

| | | | |
|--|-------------|---------------------------|------------|
| O16 ⁱⁱ —Dy2—C45 ⁱⁱ | 72.2 (2) | S1B—C68—H68B | 109.5 |
| O17—Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 69.11 (16) | S1B—C68—H68C | 109.5 |
| O17—Dy2—O2 | 144.4 (2) | O13—C45—Dy2 ⁱⁱ | 57.1 (4) |
| O17—Dy2—O5 | 75.8 (2) | O13—C45—O14 | 119.4 (8) |
| O17—Dy2—O13 ⁱⁱ | 96.2 (2) | O13—C45—C46 | 121.5 (8) |
| O17—Dy2—O14 ⁱⁱ | 74.3 (2) | O14—C45—Dy2 ⁱⁱ | 64.7 (4) |
| O17—Dy2—O14 | 72.5 (2) | O14—C45—C46 | 119.1 (8) |
| O17—Dy2—O16 ⁱⁱ | 137.2 (2) | C46—C45—Dy2 ⁱⁱ | 162.9 (6) |
| O17—Dy2—C45 ⁱⁱ | 88.9 (2) | C45—C46—H46 | 119.0 |
| C45 ⁱⁱ —Dy2—Dy2 ⁱⁱ | 61.16 (18) | C47—C46—C45 | 122.0 (10) |
| C1—O1—Dy1 | 96.1 (5) | C47—C46—H46 | 119.0 |
| Dy1—O1W—H1WA | 110.1 | C46—C47—H47 | 116.4 |
| Dy1—O1W—H1WB | 109.9 | C46—C47—C48 | 127.3 (12) |
| C45—O14—Dy2 ⁱⁱ | 88.5 (5) | C48—C47—H47 | 116.4 |
| Dy2—O2—Dy1 | 109.21 (19) | C49—C48—C47 | 116.6 (14) |
| C1—O2—Dy1 | 91.9 (5) | C49—C48—C53 | 121.1 (12) |
| C1—O2—Dy2 | 130.7 (5) | C53—C48—C47 | 122.2 (11) |
| C6—O3—C10 | 118.0 (12) | C48—C49—H49 | 120.4 |
| C12—O4—Dy1 | 93.8 (5) | C48—C49—C50 | 119.3 (19) |
| Dy2—O5—Dy1 | 111.7 (2) | C50—C49—H49 | 120.4 |
| C12—O5—Dy1 | 92.2 (5) | C49—C50—O15 | 125 (2) |
| C12—O5—Dy2 | 131.1 (5) | C51—C50—O15 | 114.7 (15) |
| C17—O6—C21 | 116.5 (8) | C51—C50—C49 | 119.8 (18) |
| C23—O7—Dy1 ⁱ | 100.0 (5) | C50—C51—H51 | 118.8 |
| Dy1—O8—Dy1 ⁱ | 112.5 (2) | C50—C51—C52 | 122.3 (14) |
| C23—O8—Dy1 | 157.7 (6) | C52—C51—H51 | 118.8 |
| C23—O8—Dy1 ⁱ | 89.8 (5) | C51—C52—H52 | 120.9 |
| C28—O9—C32 | 117.6 (8) | C51—C52—C53 | 118.3 (16) |
| C34—O10—Dy2 | 140.2 (5) | C53—C52—H52 | 120.9 |
| C34—O11—Dy1 | 137.3 (5) | C48—C53—C52 | 119.2 (14) |
| C43—O12—C39 | 121.2 (16) | C48—C53—H53 | 120.4 |
| C45—O13—Dy2 ⁱⁱ | 96.7 (5) | C52—C53—H53 | 120.4 |
| Dy2—O14—Dy2 ⁱⁱ | 106.0 (2) | O15—C54—H54A | 113.2 |
| C45—O14—Dy2 | 158.2 (6) | O15—C54—H54B | 113.2 |
| C50—O15—C54 | 119.1 (15) | C55—C54—O15 | 92.2 (18) |
| C56—O16—Dy2 ⁱⁱ | 138.3 (5) | C55—C54—H54A | 113.2 |
| C56—O17—Dy2 | 137.4 (5) | C55—C54—H54B | 113.2 |
| C61—O18—C65 | 117.4 (9) | C54—C55—H55A | 109.5 |
| O1—C1—O2 | 118.3 (7) | C54—C55—H55B | 109.5 |
| O1—C1—C2 | 120.3 (8) | C54—C55—H55C | 109.5 |
| O2—C1—C2 | 121.4 (8) | O6—C21—H21A | 110.1 |
| C1—C2—H2 | 118.5 | O6—C21—H21B | 110.1 |
| C3—C2—C1 | 122.9 (9) | O6—C21—C22 | 108.0 (10) |
| C3—C2—H2 | 118.5 | O16—C56—O17 | 126.9 (7) |
| C2—C3—H3 | 116.6 | O16—C56—C57 | 117.2 (8) |
| C2—C3—C4 | 126.7 (10) | O17—C56—C57 | 115.9 (8) |
| C4—C3—H3 | 116.6 | C56—C57—H57 | 118.3 |
| C5—C4—C3 | 118.8 (9) | C58—C57—C56 | 123.3 (9) |
| C9—C4—C3 | 123.5 (9) | C58—C57—H57 | 118.3 |
| C9—C4—C5 | 117.7 (9) | C57—C58—H58 | 116.5 |
| C4—C5—H5 | 119.5 | C57—C58—C59 | 126.9 (10) |
| C4—C5—C6 | 121.0 (11) | C59—C58—H58 | 116.5 |
| C6—C5—H5 | 119.5 | C60—C59—C58 | 117.9 (9) |
| O3—C6—C5 | 115.1 (12) | C64—C59—C58 | 122.2 (9) |
| C7—C6—O3 | 126.0 (12) | C64—C59—C60 | 119.8 (8) |
| C7—C6—C5 | 118.8 (12) | C59—C60—H60 | 120.3 |
| C6—C7—H7 | 119.3 | C59—C60—C61 | 119.4 (10) |
| C6—C7—C8 | 121.5 (13) | C61—C60—H60 | 120.3 |
| C8—C7—H7 | 119.3 | O18—C61—C60 | 113.3 (10) |
| C7—C8—H8 | 120.0 | C62—C61—O18 | 126.8 (9) |

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| C9—C8—C7 | 120.1 (14) | C62—C61—C60 | 119.9 (10) |
| C9—C8—H8 | 120.0 | C61—C62—H62 | 119.6 |
| C4—C9—H9 | 119.6 | C61—C62—C63 | 120.7 (9) |
| C8—C9—C4 | 120.8 (12) | C63—C62—H62 | 119.6 |
| C8—C9—H9 | 119.6 | C62—C63—H63 | 119.7 |
| O3—C10—H10A | 109.6 | C64—C63—C62 | 120.6 (11) |
| O3—C10—H10B | 109.6 | C64—C63—H63 | 119.7 |
| O3—C10—C11 | 110.3 (12) | C59—C64—H64 | 120.3 |
| O19—S1B—C67 | 111.3 (15) | C63—C64—C59 | 119.4 (10) |
| C11—C10—H10A | 109.6 | C63—C64—H64 | 120.3 |
| C11—C10—H10B | 109.6 | O18—C65—H65A | 110.9 |
| C10—C11—H11A | 109.5 | O18—C65—H65B | 110.9 |
| C10—C11—H11B | 109.5 | O18—C65—C66 | 104.3 (10) |
| C10—C11—H11C | 109.5 | O19—S1B—C68 | 92.6 (15) |
| S1A—C68—H68D | 109.5 | C66—C65—H65A | 110.9 |
| S1A—C68—H68E | 109.5 | C66—C65—H65B | 110.9 |
| S1A—C68—H68F | 109.5 | C65—C66—H66A | 109.5 |
| O4—C12—O5 | 119.4 (7) | C65—C66—H66B | 109.5 |
| O4—C12—C13 | 122.9 (7) | C65—C66—H66C | 109.5 |
| O5—C12—C13 | 117.6 (8) | C22—C21—H21A | 110.1 |
| C12—C13—H13 | 118.7 | C22—C21—H21B | 110.1 |
| C14—C13—C12 | 122.6 (8) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| C14—C13—H13 | 118.7 | C21—C22—H22B | 109.5 |
| C13—C14—H14 | 117.1 | C67—S1B—C68 | 91.2 (14) |
| C13—C14—C15 | 125.8 (8) | O19—S1A—C67 | 103.1 (8) |
| C15—C14—H14 | 117.1 | O19—S1A—C68 | 104.8 (7) |
| C16—C15—C14 | 118.7 (9) | C68—S1A—C67 | 100.7 (8) |
| C20—C15—C14 | 121.8 (8) | C19—C20—H20 | 119.4 |
| C20—C15—C16 | 119.0 (8) | S1B—C67—H67A | 109.5 |
| C15—C16—H16 | 119.8 | S1B—C67—H67B | 109.5 |
| C17—C16—C15 | 120.4 (9) | S1B—C67—H67C | 109.5 |
| C17—C16—H16 | 119.8 | S1A—C67—H67D | 109.5 |
| O6—C17—C16 | 114.9 (9) | S1A—C67—H67E | 109.5 |
| O6—C17—C18 | 124.2 (8) | S1A—C67—H67F | 109.5 |
| C16—C17—C18 | 120.9 (8) | C17—C18—C19 | 119.2 (8) |
| C17—C18—H18 | 120.4 | | |

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Table S57- Crystal Data and Details of the Structure Determination for :
 $\{[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (9).

| Crystal data | |
|-----------------------------|---|
| Formula | $\text{C}_{68}\text{H}_{73}\text{Yb}_2\text{SO}_{20}$ |
| Formula weight | 1589.41 |
| Crystal System, Space group | Triclinic, P-1 |
| a, b, c [Angstrom] | 15.1635 (5), 15.9039 (7), 17.9778 (6) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 95.956 (2)°, 110.721 (1)°, 115.585 (1)° |
| V [Ang**3] | 3484.2 (2) |
| Z | 2 |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.515 |
| Mu(MoKa) [/mm] | 5.70 |
| F(000) | 1596 |
| Crystal Size [mm] | 0.13 × 0.09 × 0.04 |
| Data Collection | |
| Temperature (K) | 300 |
| Radiation [Angstrom] | Cu Ka $\lambda = 1.54184$ |
| Theta Min-Max [Deg] | 2.8°, 65.1° |
| Dataset | -17/17; -18/18; -21/21 |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 34256, 11472, 0.044 |

| | |
|--|--------------------|
| Observed data [$I > 2.0 \sigma(I)$] | 9657 |
| Refinement | |
| Nref, Npar | 11472, 817 |
| R, wR2, S | 0.070, 0.218, 1.03 |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.000 |
| Min. and Max. Resd. Dens. [$e/\text{Å}^3$] | -1.54, 3.94 |

Table S58 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non hydrogen atoms for: $\{[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (9).

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| Yb1 | 0.57152 (2) | 0.41815 (2) | 0.53412 (2) | 0.02111 (16) |
| Yb2 | 0.54393 (2) | 0.13677 (2) | 0.53665 (2) | 0.02239 (16) |
| O1 | 0.4732 (4) | 0.2412 (3) | 0.4919 (3) | 0.0278 (7) |
| O1W | 0.7137 (4) | 0.5748 (3) | 0.5712 (3) | 0.0318 (11) |
| O2 | 0.3796 (4) | 0.3142 (3) | 0.4696 (3) | 0.0278 (7) |
| O3 | -0.0301 (6) | -0.2296 (4) | 0.2317 (4) | 0.0606 (17) |
| O4 | 0.4648 (4) | 0.6210 (4) | 0.6057 (3) | 0.0355 (11) |
| O5 | 0.5066 (4) | 0.5108 (4) | 0.5769 (3) | 0.0295 (10) |
| O6 | 0.5848 (7) | 0.7786 (5) | 1.0412 (4) | 0.071 (2) |
| O7 | 0.6123 (4) | 0.4027 (3) | 0.6628 (3) | 0.0331 (10) |
| O8 | 0.6233 (4) | 0.2656 (4) | 0.6540 (3) | 0.0351 (11) |
| O9 | 0.7298 (7) | 0.4520 (5) | 1.0901 (4) | 0.0654 (19) |
| O10 | 0.7157 (4) | 0.3993 (3) | 0.5571 (3) | 0.0297 (10) |
| O11 | 0.6915 (4) | 0.2484 (3) | 0.5272 (3) | 0.0331 (10) |
| O12 | 1.2750 (5) | 0.7921 (4) | 0.6954 (5) | 0.0585 (17) |
| O13 | 0.5671 (4) | -0.0693 (3) | 0.6061 (3) | 0.0343 (11) |
| O14 | 0.6197 (4) | 0.0916 (3) | 0.6507 (3) | 0.0332 (11) |
| O15 | 0.8717 (7) | -0.1921 (6) | 0.9565 (4) | 0.067 (2) |
| O16 | 0.6129 (4) | -0.0840 (3) | 0.4418 (3) | 0.0326 (11) |
| O17 | 0.5971 (4) | 0.0367 (3) | 0.4914 (3) | 0.0295 (10) |
| O18 | 1.2274 (5) | 0.1674 (5) | 0.6246 (5) | 0.069 (2) |
| C1 | 0.3795 (5) | 0.2350 (5) | 0.4581 (4) | 0.0259 (13) |
| C2 | 0.2764 (5) | 0.1402 (5) | 0.4060 (5) | 0.0308 (15) |
| C3 | 0.1752 (6) | 0.1283 (5) | 0.3690 (5) | 0.0353 (16) |
| C4 | 0.0714 (6) | 0.0346 (6) | 0.3172 (5) | 0.0403 (18) |
| C5 | 0.0729 (6) | -0.0521 (6) | 0.2990 (5) | 0.0412 (17) |
| C6 | -0.0253 (7) | -0.1424 (6) | 0.2511 (5) | 0.051 (2) |
| C7 | -0.1235 (7) | -0.1458 (7) | 0.2226 (6) | 0.060 (2) |
| C8 | -0.1285 (7) | -0.0621 (8) | 0.2388 (6) | 0.064 (3) |
| C9 | -0.0291 (7) | 0.0308 (7) | 0.2871 (6) | 0.053 (2) |
| C10 | 0.0758 (9) | -0.2295 (6) | 0.2659 (6) | 0.063 (3) |
| C11 | 0.0505 (12) | -0.3321 (8) | 0.2411 (7) | 0.084 (4) |
| C12 | 0.5006 (5) | 0.5656 (5) | 0.6295 (4) | 0.0267 (13) |
| C13 | 0.5342 (6) | 0.5616 (5) | 0.7161 (4) | 0.0345 (15) |
| C14 | 0.5399 (6) | 0.6244 (6) | 0.7732 (4) | 0.0363 (16) |
| C15 | 0.5688 (7) | 0.6315 (6) | 0.8619 (5) | 0.0420 (17) |
| C16 | 0.5652 (7) | 0.7033 (6) | 0.9078 (5) | 0.0456 (18) |
| C17 | 0.5878 (8) | 0.7117 (7) | 0.9912 (5) | 0.052 (2) |
| C18 | 0.6131 (8) | 0.6471 (7) | 1.0272 (5) | 0.057 (2) |
| C19 | 0.6169 (9) | 0.5753 (8) | 0.9817 (6) | 0.062 (3) |
| C20 | 0.5951 (8) | 0.5672 (7) | 0.8994 (5) | 0.052 (2) |
| C21 | 0.5551 (13) | 0.8430 (10) | 1.0044 (7) | 0.087 (4) |
| C22 | 0.5577 (19) | 0.9099 (14) | 1.0726 (10) | 0.146 (9) |
| C23 | 0.6331 (6) | 0.3410 (5) | 0.6940 (4) | 0.0308 (14) |
| C24 | 0.6741 (7) | 0.3629 (6) | 0.7862 (5) | 0.0421 (18) |
| C25 | 0.6927 (8) | 0.3013 (7) | 0.8273 (5) | 0.048 (2) |
| C26 | 0.7194 (9) | 0.3110 (7) | 0.9160 (5) | 0.057 (2) |
| C27 | 0.7166 (8) | 0.3789 (7) | 0.9669 (5) | 0.054 (2) |

| | | | | |
|-----|-------------|--------------|--------------|-------------|
| C28 | 0.7379 (9) | 0.3827 (7) | 1.0490 (5) | 0.054 (2) |
| C29 | 0.7662 (11) | 0.3174 (9) | 1.0839 (6) | 0.071 (3) |
| C30 | 0.7696 (15) | 0.2487 (11) | 1.0345 (7) | 0.107 (6) |
| C31 | 0.7480 (14) | 0.2458 (10) | 0.9505 (6) | 0.094 (5) |
| C32 | 0.7448 (9) | 0.4588 (7) | 1.1741 (5) | 0.054 (2) |
| C33 | 0.7287 (9) | 0.5417 (8) | 1.2008 (6) | 0.060 (2) |
| C34 | 0.7489 (5) | 0.3410 (5) | 0.5487 (4) | 0.0249 (13) |
| C35 | 0.8683 (6) | 0.3854 (5) | 0.5668 (4) | 0.0327 (15) |
| C36 | 0.9391 (6) | 0.4828 (5) | 0.5953 (4) | 0.0308 (14) |
| C37 | 1.0549 (6) | 0.5341 (5) | 0.6145 (4) | 0.0323 (14) |
| C38 | 1.1146 (6) | 0.6366 (5) | 0.6472 (5) | 0.0361 (15) |
| C39 | 1.2250 (6) | 0.6906 (5) | 0.6625 (5) | 0.0368 (16) |
| C40 | 1.2770 (6) | 0.6448 (6) | 0.6457 (4) | 0.0369 (16) |
| C41 | 1.2185 (6) | 0.5422 (6) | 0.6145 (5) | 0.0381 (16) |
| C42 | 1.1086 (6) | 0.4873 (6) | 0.5988 (5) | 0.0361 (16) |
| C43 | 1.3836 (7) | 0.8542 (6) | 0.7048 (6) | 0.056 (2) |
| C44 | 1.4129 (10) | 0.9578 (7) | 0.7392 (8) | 0.079 (4) |
| C45 | 0.6150 (6) | 0.0119 (6) | 0.6615 (4) | 0.0323 (15) |
| C46 | 0.6796 (6) | 0.0198 (5) | 0.7513 (4) | 0.0368 (16) |
| C47 | 0.6906 (6) | -0.0528 (5) | 0.7738 (4) | 0.0355 (15) |
| C48 | 0.7527 (7) | -0.0516 (6) | 0.8611 (5) | 0.0442 (19) |
| C49 | 0.7837 (7) | -0.1200 (6) | 0.8724 (5) | 0.0410 (18) |
| C50 | 0.8440 (8) | -0.1216 (6) | 0.9531 (5) | 0.0474 (19) |
| C51 | 0.8693 (9) | -0.0533 (8) | 1.0234 (5) | 0.064 (3) |
| C52 | 0.8367 (14) | 0.0136 (9) | 1.0117 (7) | 0.092 (5) |
| C53 | 0.7801 (12) | 0.0170 (8) | 0.9328 (6) | 0.076 (4) |
| C54 | 0.9236 (13) | -0.2017 (11) | 1.0383 (7) | 0.089 (4) |
| C55 | 0.944 (2) | -0.2852 (16) | 1.0209 (9) | 0.154 (10) |
| C56 | 0.6525 (6) | 0.0071 (5) | 0.4696 (4) | 0.0296 (14) |
| C57 | 0.7615 (6) | 0.0814 (5) | 0.4797 (5) | 0.0354 (15) |
| C58 | 0.8383 (6) | 0.0576 (5) | 0.4860 (5) | 0.0381 (16) |
| C59 | 0.9503 (7) | 0.1289 (6) | 0.5022 (5) | 0.0390 (16) |
| C60 | 1.0391 (7) | 0.1172 (6) | 0.5526 (6) | 0.0434 (18) |
| C61 | 1.1477 (6) | 0.1853 (6) | 0.5740 (5) | 0.0424 (18) |
| C62 | 1.1700 (7) | 0.2650 (6) | 0.5416 (6) | 0.051 (2) |
| C63 | 1.0826 (8) | 0.2745 (7) | 0.4912 (7) | 0.055 (2) |
| C64 | 0.9742 (7) | 0.2092 (6) | 0.4704 (6) | 0.0461 (19) |
| C65 | 1.3404 (9) | 0.2447 (13) | 0.6665 (9) | 0.119 (4) |
| C66 | 1.3989 (10) | 0.2301 (14) | 0.7409 (10) | 0.119 (4) |
| S1 | 0.9511 (2) | 0.6891 (2) | 0.77962 (17) | 0.0756 (8) |
| O19 | 0.9276 (5) | 0.6788 (5) | 0.6892 (4) | 0.0572 (17) |
| C67 | 0.9241 (14) | 0.5712 (11) | 0.7919 (10) | 0.106 (5) |
| C68 | 0.8280 (16) | 0.6801 (15) | 0.7815 (13) | 0.135 (6) |

Table S59 - Atomic displacement parameters (\AA^2) for $:[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}_n$ (9).

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Yb1 | 0.0261 (2) | 0.0184 (2) | 0.0252 (2) | 0.01428 (18) | 0.01327 (17) | 0.00926 (15) |
| Yb2 | 0.0287 (2) | 0.0190 (2) | 0.0281 (2) | 0.01580 (18) | 0.01571 (17) | 0.01051 (16) |
| O1 | 0.0305 (17) | 0.0156 (15) | 0.0340 (17) | 0.0097 (13) | 0.0137 (14) | 0.0069 (13) |
| O1W | 0.030 (2) | 0.018 (2) | 0.046 (3) | 0.013 (2) | 0.013 (2) | 0.011 (2) |
| O2 | 0.0305 (17) | 0.0156 (15) | 0.0340 (17) | 0.0097 (13) | 0.0137 (14) | 0.0069 (13) |
| O3 | 0.056 (4) | 0.033 (3) | 0.057 (4) | 0.006 (3) | 0.015 (3) | 0.001 (3) |
| O4 | 0.051 (3) | 0.045 (3) | 0.035 (3) | 0.038 (3) | 0.027 (2) | 0.018 (2) |
| O5 | 0.041 (3) | 0.031 (2) | 0.027 (2) | 0.026 (2) | 0.015 (2) | 0.0103 (19) |
| O6 | 0.106 (5) | 0.074 (5) | 0.047 (4) | 0.050 (4) | 0.045 (4) | 0.007 (3) |
| O7 | 0.050 (3) | 0.030 (2) | 0.030 (2) | 0.028 (2) | 0.017 (2) | 0.0124 (19) |
| O8 | 0.057 (3) | 0.030 (3) | 0.029 (2) | 0.032 (2) | 0.017 (2) | 0.009 (2) |
| O9 | 0.110 (6) | 0.076 (5) | 0.040 (3) | 0.064 (4) | 0.039 (4) | 0.030 (3) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| O10 | 0.033 (2) | 0.028 (2) | 0.040 (3) | 0.022 (2) | 0.019 (2) | 0.0134 (19) |
| O11 | 0.039 (3) | 0.021 (2) | 0.045 (3) | 0.014 (2) | 0.026 (2) | 0.011 (2) |
| O12 | 0.048 (3) | 0.037 (3) | 0.088 (5) | 0.011 (3) | 0.043 (3) | 0.006 (3) |
| O13 | 0.047 (3) | 0.024 (2) | 0.038 (3) | 0.022 (2) | 0.020 (2) | 0.010 (2) |
| O14 | 0.047 (3) | 0.028 (2) | 0.030 (2) | 0.026 (2) | 0.014 (2) | 0.0108 (19) |
| O15 | 0.104 (5) | 0.091 (5) | 0.045 (3) | 0.081 (5) | 0.028 (3) | 0.037 (3) |
| O16 | 0.039 (3) | 0.026 (2) | 0.050 (3) | 0.021 (2) | 0.031 (2) | 0.014 (2) |
| O17 | 0.034 (3) | 0.025 (2) | 0.037 (3) | 0.018 (2) | 0.020 (2) | 0.008 (2) |
| O18 | 0.033 (3) | 0.062 (4) | 0.099 (5) | 0.021 (3) | 0.022 (3) | 0.021 (4) |
| C1 | 0.024 (3) | 0.028 (3) | 0.029 (3) | 0.014 (3) | 0.013 (3) | 0.012 (3) |
| C2 | 0.025 (3) | 0.014 (3) | 0.048 (4) | 0.008 (3) | 0.013 (3) | 0.007 (3) |
| C3 | 0.033 (4) | 0.029 (4) | 0.042 (4) | 0.015 (3) | 0.014 (3) | 0.011 (3) |
| C4 | 0.025 (4) | 0.040 (4) | 0.041 (4) | 0.010 (3) | 0.009 (3) | 0.007 (3) |
| C5 | 0.026 (4) | 0.039 (4) | 0.044 (4) | 0.010 (3) | 0.010 (3) | 0.008 (3) |
| C6 | 0.048 (5) | 0.041 (4) | 0.044 (4) | 0.008 (4) | 0.020 (4) | 0.009 (4) |
| C7 | 0.036 (5) | 0.049 (5) | 0.059 (5) | 0.007 (4) | 0.008 (4) | 0.001 (4) |
| C8 | 0.024 (4) | 0.085 (7) | 0.061 (6) | 0.021 (5) | 0.006 (4) | 0.013 (5) |
| C9 | 0.033 (4) | 0.057 (5) | 0.064 (6) | 0.021 (4) | 0.019 (4) | 0.018 (4) |
| C10 | 0.071 (6) | 0.031 (4) | 0.061 (6) | 0.014 (4) | 0.020 (5) | 0.005 (4) |
| C11 | 0.119 (10) | 0.058 (6) | 0.055 (6) | 0.043 (7) | 0.020 (6) | 0.016 (5) |
| C12 | 0.034 (3) | 0.027 (3) | 0.028 (3) | 0.018 (3) | 0.020 (3) | 0.014 (3) |
| C13 | 0.046 (4) | 0.038 (4) | 0.033 (4) | 0.030 (3) | 0.018 (3) | 0.016 (3) |
| C14 | 0.048 (4) | 0.043 (4) | 0.031 (3) | 0.032 (4) | 0.019 (3) | 0.014 (3) |
| C15 | 0.052 (5) | 0.050 (5) | 0.034 (4) | 0.032 (4) | 0.022 (3) | 0.012 (3) |
| C16 | 0.061 (5) | 0.049 (5) | 0.037 (4) | 0.031 (4) | 0.029 (4) | 0.010 (3) |
| C17 | 0.062 (5) | 0.051 (5) | 0.039 (4) | 0.022 (4) | 0.028 (4) | 0.004 (4) |
| C18 | 0.069 (6) | 0.066 (6) | 0.032 (4) | 0.030 (5) | 0.025 (4) | 0.012 (4) |
| C19 | 0.089 (7) | 0.066 (6) | 0.040 (5) | 0.046 (6) | 0.026 (5) | 0.022 (4) |
| C20 | 0.077 (6) | 0.062 (5) | 0.033 (4) | 0.047 (5) | 0.024 (4) | 0.019 (4) |
| C21 | 0.128 (11) | 0.086 (8) | 0.054 (6) | 0.066 (9) | 0.037 (7) | 0.002 (6) |
| C22 | 0.24 (2) | 0.150 (16) | 0.083 (10) | 0.144 (18) | 0.059 (13) | -0.004 (10) |
| C23 | 0.039 (4) | 0.031 (3) | 0.032 (3) | 0.020 (3) | 0.022 (3) | 0.013 (3) |
| C24 | 0.064 (5) | 0.042 (4) | 0.033 (4) | 0.037 (4) | 0.021 (3) | 0.013 (3) |
| C25 | 0.072 (6) | 0.052 (5) | 0.039 (4) | 0.047 (5) | 0.023 (4) | 0.017 (4) |
| C26 | 0.098 (7) | 0.057 (5) | 0.036 (4) | 0.058 (6) | 0.026 (4) | 0.024 (4) |
| C27 | 0.081 (6) | 0.066 (6) | 0.040 (4) | 0.053 (5) | 0.027 (4) | 0.029 (4) |
| C28 | 0.083 (6) | 0.060 (5) | 0.035 (4) | 0.046 (5) | 0.025 (4) | 0.023 (4) |
| C29 | 0.123 (9) | 0.089 (8) | 0.032 (4) | 0.079 (8) | 0.030 (5) | 0.029 (5) |
| C30 | 0.204 (17) | 0.119 (11) | 0.048 (6) | 0.131 (13) | 0.039 (8) | 0.038 (7) |
| C31 | 0.188 (15) | 0.103 (9) | 0.040 (5) | 0.117 (11) | 0.041 (7) | 0.033 (6) |
| C32 | 0.075 (6) | 0.061 (5) | 0.035 (4) | 0.037 (5) | 0.028 (4) | 0.023 (4) |
| C33 | 0.088 (7) | 0.075 (6) | 0.039 (4) | 0.050 (6) | 0.035 (5) | 0.023 (4) |
| C34 | 0.025 (3) | 0.027 (3) | 0.026 (3) | 0.014 (3) | 0.012 (2) | 0.012 (3) |
| C35 | 0.032 (4) | 0.039 (4) | 0.043 (4) | 0.024 (3) | 0.024 (3) | 0.018 (3) |
| C36 | 0.035 (4) | 0.036 (4) | 0.039 (4) | 0.025 (3) | 0.023 (3) | 0.021 (3) |
| C37 | 0.034 (4) | 0.035 (4) | 0.038 (4) | 0.020 (3) | 0.021 (3) | 0.017 (3) |
| C38 | 0.035 (4) | 0.035 (4) | 0.044 (4) | 0.019 (3) | 0.022 (3) | 0.011 (3) |
| C39 | 0.037 (4) | 0.030 (4) | 0.038 (4) | 0.011 (3) | 0.020 (3) | 0.007 (3) |
| C40 | 0.027 (3) | 0.053 (5) | 0.036 (4) | 0.021 (3) | 0.018 (3) | 0.016 (3) |
| C41 | 0.037 (4) | 0.048 (4) | 0.044 (4) | 0.029 (4) | 0.023 (3) | 0.021 (3) |
| C42 | 0.041 (4) | 0.043 (4) | 0.041 (4) | 0.030 (4) | 0.021 (3) | 0.019 (3) |
| C43 | 0.048 (5) | 0.040 (5) | 0.058 (5) | 0.001 (4) | 0.032 (4) | 0.001 (4) |
| C44 | 0.076 (7) | 0.043 (5) | 0.094 (8) | 0.002 (5) | 0.057 (7) | -0.010 (5) |
| C45 | 0.042 (4) | 0.042 (4) | 0.035 (4) | 0.031 (4) | 0.024 (3) | 0.023 (3) |
| C46 | 0.047 (4) | 0.035 (4) | 0.034 (4) | 0.027 (3) | 0.015 (3) | 0.009 (3) |
| C47 | 0.046 (4) | 0.034 (4) | 0.032 (4) | 0.023 (3) | 0.018 (3) | 0.012 (3) |
| C48 | 0.066 (5) | 0.043 (4) | 0.034 (4) | 0.036 (4) | 0.021 (4) | 0.019 (3) |
| C49 | 0.054 (5) | 0.039 (4) | 0.025 (3) | 0.028 (4) | 0.008 (3) | 0.005 (3) |
| C50 | 0.064 (5) | 0.047 (5) | 0.043 (4) | 0.037 (4) | 0.023 (4) | 0.020 (4) |
| C51 | 0.089 (7) | 0.064 (6) | 0.027 (4) | 0.041 (6) | 0.012 (4) | 0.012 (4) |

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| C52 | 0.173 (14) | 0.072 (7) | 0.046 (6) | 0.078 (9) | 0.042 (7) | 0.025 (5) |
| C53 | 0.143 (11) | 0.068 (6) | 0.047 (5) | 0.081 (8) | 0.036 (6) | 0.025 (5) |
| C54 | 0.131 (11) | 0.133 (11) | 0.049 (6) | 0.104 (10) | 0.035 (6) | 0.051 (7) |
| C55 | 0.30 (3) | 0.22 (2) | 0.079 (9) | 0.23 (2) | 0.086 (13) | 0.090 (12) |
| C56 | 0.036 (4) | 0.031 (3) | 0.038 (4) | 0.023 (3) | 0.023 (3) | 0.020 (3) |
| C57 | 0.039 (4) | 0.025 (3) | 0.053 (4) | 0.018 (3) | 0.028 (3) | 0.018 (3) |
| C58 | 0.043 (4) | 0.029 (3) | 0.055 (4) | 0.021 (3) | 0.030 (3) | 0.015 (3) |
| C59 | 0.048 (4) | 0.035 (4) | 0.053 (4) | 0.025 (4) | 0.036 (4) | 0.016 (3) |
| C60 | 0.042 (4) | 0.031 (4) | 0.064 (5) | 0.021 (4) | 0.027 (4) | 0.015 (4) |
| C61 | 0.037 (4) | 0.037 (4) | 0.056 (5) | 0.019 (3) | 0.024 (4) | 0.009 (4) |
| C62 | 0.048 (5) | 0.041 (4) | 0.075 (6) | 0.022 (4) | 0.042 (4) | 0.010 (4) |
| C63 | 0.068 (6) | 0.045 (5) | 0.087 (7) | 0.033 (5) | 0.062 (5) | 0.031 (5) |
| C64 | 0.051 (5) | 0.038 (4) | 0.066 (5) | 0.024 (4) | 0.040 (4) | 0.020 (4) |
| C65 | 0.043 (4) | 0.153 (10) | 0.110 (8) | 0.015 (6) | 0.025 (4) | 0.044 (7) |
| C66 | 0.043 (4) | 0.153 (10) | 0.110 (8) | 0.015 (6) | 0.025 (4) | 0.044 (7) |
| S1 | 0.0679 (16) | 0.0737 (17) | 0.0585 (15) | 0.0434 (14) | -0.0014 (12) | -0.0072 (13) |
| O19 | 0.036 (3) | 0.053 (4) | 0.066 (4) | 0.020 (3) | 0.013 (3) | 0.003 (3) |
| C67 | 0.124 (12) | 0.098 (11) | 0.086 (9) | 0.045 (10) | 0.046 (9) | 0.039 (8) |
| C68 | 0.136 (7) | 0.137 (7) | 0.135 (7) | 0.070 (4) | 0.062 (3) | 0.038 (3) |

Table S60- Geometric parameters (Å, °) for : $\{[Yb(L^2)_3][Yb(L^2)_3(H_2O)] \cdot DMSO\}_n$ (9).

| | | | |
|-----------------------|------------|----------|------------|
| Yb1—Yb1 ⁱ | 4.0798 (6) | C23—C24 | 1.489 (10) |
| Yb1—O1 | 2.419 (4) | C24—H24 | 0.9500 |
| Yb1—O1W | 2.302 (5) | C24—C25 | 1.352 (11) |
| Yb1—O2 | 2.367 (5) | C25—H25 | 0.9500 |
| Yb1—O4 ⁱ | 2.326 (5) | C25—C26 | 1.473 (12) |
| Yb1—O5 | 2.299 (5) | C26—C27 | 1.366 (13) |
| Yb1—O5 ⁱ | 2.572 (5) | C26—C31 | 1.407 (13) |
| Yb1—O7 | 2.243 (5) | C27—H27 | 0.9500 |
| Yb1—O10 | 2.234 (4) | C27—C28 | 1.384 (12) |
| Yb1—C12 ⁱ | 2.836 (6) | C28—C29 | 1.409 (12) |
| Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 3.8730 (6) | C29—H29 | 0.9500 |
| Yb2—O1 | 2.400 (4) | C29—C30 | 1.365 (16) |
| Yb2—O8 | 2.297 (5) | C30—H30 | 0.9500 |
| Yb2—O11 | 2.256 (5) | C30—C31 | 1.419 (15) |
| Yb2—O13 ⁱⁱ | 2.320 (5) | C31—H31 | 0.9500 |
| Yb2—O14 | 2.322 (5) | C32—H32A | 0.9900 |
| Yb2—O16 ⁱⁱ | 2.346 (5) | C32—H32B | 0.9900 |
| Yb2—O17 | 2.268 (5) | C32—C33 | 1.502 (13) |
| Yb2—O17 ⁱⁱ | 2.508 (5) | C33—H33A | 0.9800 |
| Yb2—C56 ⁱⁱ | 2.819 (7) | C33—H33B | 0.9800 |
| O1—C1 | 1.285 (8) | C33—H33C | 0.9800 |
| O1W—H1WA | 0.9209 | C34—C35 | 1.521 (9) |
| O1W—H1WB | 0.9526 | C35—H35 | 0.9500 |
| O2—C1 | 1.256 (8) | C35—C36 | 1.351 (10) |
| O3—C6 | 1.359 (12) | C36—H36 | 0.9500 |
| O3—C10 | 1.502 (13) | C36—C37 | 1.465 (10) |
| O4—Yb1 ⁱ | 2.326 (5) | C37—C38 | 1.404 (10) |
| O4—C12 | 1.257 (8) | C37—C42 | 1.392 (10) |
| O5—Yb1 ⁱ | 2.572 (5) | C38—H38 | 0.9500 |
| O5—C12 | 1.273 (8) | C38—C39 | 1.414 (11) |
| O6—C17 | 1.345 (11) | C39—C40 | 1.365 (11) |
| O6—C21 | 1.421 (15) | C40—H40 | 0.9500 |

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| O7—C23 | 1.279 (8) | C40—C41 | 1.403 (11) |
| O8—C23 | 1.251 (8) | C41—H41 | 0.9500 |
| O9—C28 | 1.337 (11) | C41—C42 | 1.406 (11) |
| O9—C32 | 1.430 (10) | C42—H42 | 0.9500 |
| O10—C34 | 1.251 (8) | C43—H43A | 0.9900 |
| O11—C34 | 1.270 (8) | C43—H43B | 0.9900 |
| O12—C39 | 1.399 (9) | C43—C44 | 1.502 (13) |
| O12—C43 | 1.441 (10) | C44—H44A | 0.9800 |
| O13—Yb ²ⁱⁱ | 2.320 (5) | C44—H44B | 0.9800 |
| O13—C45 | 1.265 (9) | C44—H44C | 0.9800 |
| O14—C45 | 1.277 (9) | C45—C46 | 1.521 (10) |
| O15—C50 | 1.358 (10) | C46—H46 | 0.9500 |
| O15—C54 | 1.461 (11) | C46—C47 | 1.319 (10) |
| O16—Yb ²ⁱⁱ | 2.346 (5) | C47—H47 | 0.9500 |
| O16—C56 | 1.264 (9) | C47—C48 | 1.512 (10) |
| O17—Yb ²ⁱⁱ | 2.508 (5) | C48—C49 | 1.365 (11) |
| O17—C56 | 1.273 (8) | C48—C53 | 1.402 (13) |
| O18—C61 | 1.394 (11) | C49—H49 | 0.9500 |
| O18—C65 | 1.445 (12) | C49—C50 | 1.424 (11) |
| C1—C2 | 1.493 (9) | C50—C51 | 1.392 (13) |
| C2—H2 | 0.9500 | C51—H51 | 0.9500 |
| C2—C3 | 1.354 (10) | C51—C52 | 1.358 (16) |
| C3—H3 | 0.9500 | C52—H52 | 0.9500 |
| C3—C4 | 1.489 (10) | C52—C53 | 1.395 (15) |
| C4—C5 | 1.396 (12) | C53—H53 | 0.9500 |
| C4—C9 | 1.395 (12) | C54—H54A | 0.9900 |
| C5—H5 | 0.9500 | C54—H54B | 0.9900 |
| C5—C6 | 1.417 (11) | C54—C55 | 1.519 (18) |
| C6—C7 | 1.366 (14) | C55—H55A | 0.9800 |
| C7—H7 | 0.9500 | C55—H55B | 0.9800 |
| C7—C8 | 1.374 (15) | C55—H55C | 0.9800 |
| C8—H8 | 0.9500 | C56—Yb ²ⁱⁱ | 2.819 (7) |
| C8—C9 | 1.446 (14) | C56—C57 | 1.489 (10) |
| C9—H9 | 0.9500 | C57—H57 | 0.9500 |
| C10—H10A | 0.9900 | C57—C58 | 1.344 (10) |
| C10—H10B | 0.9900 | C58—H58 | 0.9500 |
| C10—C11 | 1.481 (14) | C58—C59 | 1.475 (11) |
| C11—H11A | 0.9800 | C59—C60 | 1.433 (12) |
| C11—H11B | 0.9800 | C59—C64 | 1.409 (11) |
| C11—H11C | 0.9800 | C60—H60 | 0.9500 |
| C12—Yb ¹ⁱ | 2.836 (6) | C60—C61 | 1.399 (12) |
| C12—C13 | 1.474 (9) | C61—C62 | 1.408 (12) |
| C13—H13 | 0.9500 | C62—H62 | 0.9500 |
| C13—C14 | 1.307 (10) | C62—C63 | 1.397 (14) |
| C14—H14 | 0.9500 | C63—H63 | 0.9500 |
| C14—C15 | 1.474 (10) | C63—C64 | 1.390 (13) |
| C15—C16 | 1.370 (11) | C64—H64 | 0.9500 |
| C15—C20 | 1.402 (12) | C65—H65A | 0.9900 |
| C16—H16 | 0.9500 | C65—H65B | 0.9900 |
| C16—C17 | 1.393 (12) | C65—C66 | 1.426 (15) |
| C17—C18 | 1.387 (14) | C66—H66A | 0.9800 |
| C18—H18 | 0.9500 | C66—H66B | 0.9800 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--------------|------------|
| C18—C19 | 1.369 (14) | C66—H66C | 0.9800 |
| C19—H19 | 0.9500 | S1—O19 | 1.510 (8) |
| C19—C20 | 1.376 (12) | S1—C67 | 1.794 (15) |
| C20—H20 | 0.9500 | S1—C68 | 1.82 (2) |
| C21—H21A | 0.9900 | C67—H67A | 0.9800 |
| C21—H21B | 0.9900 | C67—H67B | 0.9800 |
| C21—C22 | 1.515 (16) | C67—H67C | 0.9800 |
| C22—H22A | 0.9800 | C68—H68A | 0.9800 |
| C22—H22B | 0.9800 | C68—H68B | 0.9800 |
| C22—H22C | 0.9800 | C68—H68C | 0.9800 |
| O1—Yb1—Yb1 ⁱ | 123.89 (11) | O6—C21—H21A | 110.5 |
| O1—Yb1—O5 ⁱ | 113.46 (15) | O6—C21—H21B | 110.5 |
| O1—Yb1—C12 ⁱ | 95.97 (17) | O6—C21—C22 | 106.2 (11) |
| O1W—Yb1—Yb1 ⁱ | 74.62 (12) | C20—C19—H19 | 120.2 |
| O1W—Yb1—O1 | 158.70 (17) | C22—C21—H21A | 110.5 |
| O1W—Yb1—O2 | 145.82 (16) | C22—C21—H21B | 110.5 |
| O1W—Yb1—O4 ⁱ | 95.38 (19) | C21—C22—H22A | 109.5 |
| O1W—Yb1—O5 ⁱ | 76.38 (17) | C21—C22—H22B | 109.5 |
| O1W—Yb1—C12 ⁱ | 85.54 (19) | C21—C22—H22C | 109.5 |
| O2—Yb1—Yb1 ⁱ | 71.25 (11) | C15—C20—H20 | 119.7 |
| O2—Yb1—O1 | 53.48 (15) | C19—C20—C15 | 120.5 (9) |
| O2—Yb1—O5 ⁱ | 73.57 (16) | C19—C20—H20 | 119.7 |
| O2—Yb1—C12 ⁱ | 74.81 (17) | O7—C23—C24 | 116.2 (6) |
| O4 ⁱ —Yb1—Yb1 ⁱ | 83.16 (11) | O8—C23—O7 | 125.6 (6) |
| O4 ⁱ —Yb1—O1 | 78.20 (17) | O8—C23—C24 | 118.2 (6) |
| O4 ⁱ —Yb1—O2 | 78.99 (18) | C23—C24—H24 | 118.6 |
| O4 ⁱ —Yb1—O5 ⁱ | 52.50 (16) | C25—C24—C23 | 122.8 (7) |
| O4 ⁱ —Yb1—C12 ⁱ | 25.84 (18) | C25—C24—H24 | 118.6 |
| O5—Yb1—Yb1 ⁱ | 35.27 (11) | C24—C25—H25 | 116.8 |
| O5 ⁱ —Yb1—Yb1 ⁱ | 31.06 (10) | C24—C25—C26 | 126.3 (8) |
| O5—Yb1—O1 | 122.98 (17) | C26—C25—H25 | 116.8 |
| O5—Yb1—O1W | 78.04 (18) | C27—C26—C25 | 123.9 (7) |
| O5—Yb1—O2 | 75.27 (17) | C27—C26—C31 | 117.7 (8) |
| O5—Yb1—O4 ⁱ | 118.02 (16) | C31—C26—C25 | 118.4 (8) |
| O5—Yb1—O5 ⁱ | 66.33 (19) | C26—C27—H27 | 119.0 |
| O5—Yb1—C12 ⁱ | 92.61 (17) | C26—C27—C28 | 122.0 (8) |
| O5 ⁱ —Yb1—C12 ⁱ | 26.66 (17) | C28—C27—H27 | 119.0 |
| O7—Yb1—Yb1 ⁱ | 118.42 (12) | O9—C28—C27 | 114.7 (8) |
| O7—Yb1—O1 | 83.11 (16) | O9—C28—C29 | 124.6 (8) |
| O7—Yb1—O1W | 97.41 (18) | C27—C28—C29 | 120.6 (9) |
| O7—Yb1—O2 | 100.19 (18) | C28—C29—H29 | 120.6 |
| O7—Yb1—O4 ⁱ | 157.22 (17) | C30—C29—C28 | 118.7 (9) |
| O7—Yb1—O5 ⁱ | 149.48 (16) | C30—C29—H29 | 120.6 |
| O7—Yb1—O5 | 83.16 (17) | C29—C30—H30 | 120.0 |
| O7—Yb1—C12 ⁱ | 174.19 (19) | C29—C30—C31 | 120.1 (10) |
| O10—Yb1—Yb1 ⁱ | 147.08 (12) | C31—C30—H30 | 120.0 |
| O10—Yb1—O1 | 83.26 (16) | C26—C31—C30 | 120.9 (10) |
| O10—Yb1—O1W | 75.94 (17) | C26—C31—H31 | 119.6 |
| O10—Yb1—O2 | 136.00 (16) | C30—C31—H31 | 119.6 |
| O10—Yb1—O4 ⁱ | 85.26 (17) | O9—C32—H32A | 110.6 |
| O10—Yb1—O5 ⁱ | 125.90 (16) | O9—C32—H32B | 110.6 |
| O10—Yb1—O5 | 146.51 (17) | O9—C32—C33 | 105.5 (7) |

| | | | |
|--|-------------|--------------|-----------|
| O10—Yb1—O7 | 79.69 (18) | C18—C19—C20 | 119.5 (9) |
| O10—Yb1—C12 ⁱ | 105.93 (18) | C33—C32—H32A | 110.6 |
| C12 ⁱ —Yb1—Yb1 ⁱ | 57.47 (13) | C33—C32—H32B | 110.6 |
| O1—Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 137.12 (11) | C32—C33—H33A | 109.5 |
| O1—Yb2—O17 ⁱⁱ | 115.27 (15) | C32—C33—H33B | 109.5 |
| O1—Yb2—C56 ⁱⁱ | 94.24 (17) | C32—C33—H33C | 109.5 |
| O8—Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 142.63 (12) | S1—C68—H68A | 109.5 |
| O8—Yb2—O1 | 74.72 (16) | S1—C68—H68B | 109.5 |
| O8—Yb2—O13 ⁱⁱ | 146.87 (16) | S1—C68—H68C | 109.5 |
| O8—Yb2—O14 | 72.70 (16) | O10—C34—O11 | 125.3 (6) |
| O8—Yb2—O16 ⁱⁱ | 84.79 (18) | O10—C34—C35 | 116.9 (6) |
| O8—Yb2—O17 ⁱⁱ | 126.69 (18) | O11—C34—C35 | 117.8 (6) |
| O8—Yb2—C56 ⁱⁱ | 106.9 (2) | C34—C35—H35 | 118.4 |
| O11—Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 118.18 (12) | C36—C35—C34 | 123.2 (6) |
| O11—Yb2—O1 | 83.10 (16) | C36—C35—H35 | 118.4 |
| O11—Yb2—O8 | 77.55 (19) | C35—C36—H36 | 115.9 |
| O11—Yb2—O13 ⁱⁱ | 95.76 (18) | C35—C36—C37 | 128.2 (6) |
| O11—Yb2—O14 | 103.05 (18) | C37—C36—H36 | 115.9 |
| O11—Yb2—O16 ⁱⁱ | 154.54 (16) | C38—C37—C36 | 118.5 (6) |
| O11—Yb2—O17 ⁱⁱ | 151.57 (16) | C42—C37—C36 | 123.7 (7) |
| O11—Yb2—O17 | 80.45 (17) | C42—C37—C38 | 117.8 (7) |
| O11—Yb2—C56 ⁱⁱ | 174.04 (19) | C37—C38—H38 | 119.4 |
| O13 ⁱⁱ —Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 69.04 (11) | C37—C38—C39 | 121.2 (7) |
| O13 ⁱⁱ —Yb2—O1 | 72.27 (16) | C39—C38—H38 | 119.4 |
| O13 ⁱⁱ —Yb2—O14 | 139.78 (16) | O12—C39—C38 | 115.4 (7) |
| O13 ⁱⁱ —Yb2—O16 ⁱⁱ | 89.04 (18) | C40—C39—O12 | 123.6 (7) |
| O13 ⁱⁱ —Yb2—O17 ⁱⁱ | 71.69 (17) | C40—C39—C38 | 121.0 (7) |
| O13 ⁱⁱ —Yb2—C56 ⁱⁱ | 78.34 (19) | C39—C40—H40 | 121.0 |
| O14—Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 70.74 (12) | C39—C40—C41 | 118.1 (7) |
| O14—Yb2—O1 | 144.52 (16) | C41—C40—H40 | 121.0 |
| O14—Yb2—O16 ⁱⁱ | 88.77 (18) | C40—C41—H41 | 119.2 |
| O14—Yb2—O17 ⁱⁱ | 75.07 (17) | C40—C41—C42 | 121.7 (7) |
| O14—Yb2—C56 ⁱⁱ | 82.21 (19) | C42—C41—H41 | 119.2 |
| O16 ⁱⁱ —Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 86.90 (11) | C37—C42—C41 | 120.2 (7) |
| O16 ⁱⁱ —Yb2—O1 | 74.57 (16) | C37—C42—H42 | 119.9 |
| O16 ⁱⁱ —Yb2—O17 ⁱⁱ | 53.13 (16) | C41—C42—H42 | 119.9 |
| O16 ⁱⁱ —Yb2—C56 ⁱⁱ | 26.34 (18) | O12—C43—H43A | 110.4 |
| O17—Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 37.94 (13) | O12—C43—H43B | 110.4 |
| O17 ⁱⁱ —Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 33.79 (11) | O12—C43—C44 | 106.8 (8) |
| O17—Yb2—O1 | 141.18 (17) | C18—C17—C16 | 119.9 (8) |
| O17—Yb2—O8 | 134.13 (18) | C44—C43—H43A | 110.4 |
| O17—Yb2—O13 ⁱⁱ | 74.72 (17) | C44—C43—H43B | 110.4 |
| O17—Yb2—O14 | 73.84 (17) | C43—C44—H44A | 109.5 |
| O17—Yb2—O16 ⁱⁱ | 124.81 (17) | C43—C44—H44B | 109.5 |
| O17—Yb2—O17 ⁱⁱ | 71.7 (2) | C43—C44—H44C | 109.5 |
| O17—Yb2—C56 ⁱⁱ | 98.57 (19) | C17—C18—H18 | 119.6 |
| O17 ⁱⁱ —Yb2—C56 ⁱⁱ | 26.83 (18) | C19—C18—C17 | 120.7 (8) |
| C56 ⁱⁱ —Yb2—Yb2 ⁱⁱ | 60.63 (14) | C19—C18—H18 | 119.6 |
| Yb2—O1—Yb1 | 127.3 (2) | O13—C45—O14 | 127.2 (6) |
| C1—O1—Yb1 | 93.3 (4) | O13—C45—C46 | 118.1 (6) |
| C1—O1—Yb2 | 137.7 (4) | O14—C45—C46 | 114.6 (7) |
| Yb1—O1W—H1WA | 119.4 | C45—C46—H46 | 118.3 |

| | | | |
|---------------------------|-------------|---------------------------|------------|
| Yb1—O1W—H1WB | 137.0 | C47—C46—C45 | 123.4 (7) |
| O6—C17—C18 | 115.9 (8) | C47—C46—H46 | 118.3 |
| C1—O2—Yb1 | 96.6 (4) | C46—C47—H47 | 116.5 |
| C6—O3—C10 | 117.1 (7) | C46—C47—C48 | 127.0 (7) |
| C12—O4—Yb1 ⁱ | 100.4 (4) | C48—C47—H47 | 116.5 |
| Yb1—O5—Yb1 ⁱ | 113.67 (19) | C49—C48—C47 | 119.9 (7) |
| C12—O5—Yb1 | 155.8 (4) | C49—C48—C53 | 117.3 (7) |
| C12—O5—Yb1 ⁱ | 88.3 (4) | C53—C48—C47 | 122.8 (7) |
| C17—O6—C21 | 116.5 (8) | C48—C49—H49 | 118.8 |
| C23—O7—Yb1 | 131.5 (4) | C48—C49—C50 | 122.5 (7) |
| C23—O8—Yb2 | 153.1 (5) | C50—C49—H49 | 118.8 |
| C28—O9—C32 | 119.1 (7) | O15—C50—C49 | 117.2 (8) |
| C34—O10—Yb1 | 146.7 (4) | O15—C50—C51 | 123.7 (8) |
| C34—O11—Yb2 | 137.4 (4) | C51—C50—C49 | 119.1 (8) |
| C39—O12—C43 | 119.5 (7) | C50—C51—H51 | 121.0 |
| C45—O13—Yb2 ⁱⁱ | 138.1 (4) | C52—C51—C50 | 118.1 (8) |
| C45—O14—Yb2 | 134.8 (5) | C52—C51—H51 | 121.0 |
| C50—O15—C54 | 118.1 (8) | C51—C52—H52 | 118.5 |
| C56—O16—Yb2 ⁱⁱ | 98.2 (4) | C51—C52—C53 | 123.0 (10) |
| Yb2—O17—Yb2 ⁱⁱ | 108.26 (19) | C53—C52—H52 | 118.5 |
| C56—O17—Yb2 | 161.4 (5) | C48—C53—H53 | 120.0 |
| C56—O17—Yb2 ⁱⁱ | 90.3 (4) | C52—C53—C48 | 119.9 (9) |
| C61—O18—C65 | 120.0 (9) | C52—C53—H53 | 120.0 |
| O1—C1—C2 | 122.7 (6) | O15—C54—H54A | 110.7 |
| O2—C1—O1 | 115.9 (6) | O15—C54—H54B | 110.7 |
| O2—C1—C2 | 121.3 (6) | O15—C54—C55 | 105.2 (10) |
| C1—C2—H2 | 117.1 | C18—C19—H19 | 120.2 |
| C3—C2—C1 | 125.8 (6) | C55—C54—H54A | 110.7 |
| C3—C2—H2 | 117.1 | C55—C54—H54B | 110.7 |
| C2—C3—H3 | 116.7 | C54—C55—H55A | 109.5 |
| C2—C3—C4 | 126.7 (7) | C54—C55—H55B | 109.5 |
| C4—C3—H3 | 116.7 | C54—C55—H55C | 109.5 |
| C5—C4—C3 | 120.1 (7) | S1—C67—H67A | 109.5 |
| C9—C4—C3 | 121.3 (8) | S1—C67—H67B | 109.5 |
| C9—C4—C5 | 118.6 (8) | S1—C67—H67C | 109.5 |
| C4—C5—H5 | 119.5 | O16—C56—Yb2 ⁱⁱ | 55.5 (3) |
| C4—C5—C6 | 120.9 (8) | O16—C56—O17 | 118.1 (6) |
| C6—C5—H5 | 119.5 | O16—C56—C57 | 123.4 (6) |
| O3—C6—C5 | 124.2 (8) | O17—C56—Yb2 ⁱⁱ | 62.8 (4) |
| O3—C6—C7 | 115.6 (8) | O17—C56—C57 | 118.5 (6) |
| C7—C6—C5 | 120.2 (9) | C57—C56—Yb2 ⁱⁱ | 174.9 (5) |
| C6—C7—H7 | 119.7 | C56—C57—H57 | 119.6 |
| C6—C7—C8 | 120.7 (8) | C58—C57—C56 | 120.8 (6) |
| C8—C7—H7 | 119.7 | C58—C57—H57 | 119.6 |
| C7—C8—H8 | 120.1 | C57—C58—H58 | 118.2 |
| C7—C8—C9 | 119.9 (8) | C57—C58—C59 | 123.7 (7) |
| C9—C8—H8 | 120.1 | C59—C58—H58 | 118.2 |
| C4—C9—C8 | 119.7 (9) | C60—C59—C58 | 119.3 (7) |
| C4—C9—H9 | 120.1 | C64—C59—C58 | 122.5 (7) |
| C8—C9—H9 | 120.1 | C64—C59—C60 | 118.2 (8) |
| O3—C10—H10A | 110.1 | C59—C60—H60 | 119.0 |
| O3—C10—H10B | 110.1 | C61—C60—C59 | 122.0 (8) |

| | | | |
|--------------------------|-----------|--------------|------------|
| O6—C17—C16 | 124.3 (9) | C61—C60—H60 | 119.0 |
| C11—C10—O3 | 107.8 (9) | O18—C61—C60 | 117.0 (8) |
| C11—C10—H10A | 110.1 | O18—C61—C62 | 124.0 (8) |
| C11—C10—H10B | 110.1 | C60—C61—C62 | 119.0 (8) |
| C10—C11—H11A | 109.5 | C61—C62—H62 | 120.8 |
| C10—C11—H11B | 109.5 | C63—C62—C61 | 118.5 (8) |
| C10—C11—H11C | 109.5 | C63—C62—H62 | 120.8 |
| O19—S1—C67 | 105.9 (6) | C62—C63—H63 | 118.1 |
| O19—S1—C68 | 102.9 (7) | C64—C63—C62 | 123.8 (8) |
| C67—S1—C68 | 95.9 (9) | C64—C63—H63 | 118.1 |
| O4—C12—Yb1 ⁱ | 53.8 (3) | C59—C64—H64 | 120.7 |
| O4—C12—O5 | 118.8 (6) | C63—C64—C59 | 118.5 (8) |
| O4—C12—C13 | 121.8 (6) | C63—C64—H64 | 120.7 |
| O5—C12—Yb1 ⁱ | 65.0 (3) | O18—C65—H65A | 109.4 |
| O5—C12—C13 | 119.4 (6) | O18—C65—H65B | 109.4 |
| C13—C12—Yb1 ⁱ | 175.5 (5) | C66—C65—O18 | 111.1 (12) |
| C12—C13—H13 | 119.8 | C66—C65—H65A | 109.4 |
| C14—C13—C12 | 120.3 (6) | C66—C65—H65B | 109.4 |
| C14—C13—H13 | 119.8 | C65—C66—H66A | 109.5 |
| C13—C14—H14 | 115.6 | C65—C66—H66B | 109.5 |
| C13—C14—C15 | 128.9 (7) | C65—C66—H66C | 109.5 |
| C15—C14—H14 | 115.6 | C15—C16—H16 | 120.2 |
| C16—C15—C14 | 116.8 (7) | C15—C16—C17 | 119.7 (8) |
| C16—C15—C20 | 119.7 (8) | C17—C16—H16 | 120.2 |
| C20—C15—C14 | 123.4 (7) | | |

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$.

Publication internationale

Cite this: *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 13647

Synthesis, structure and magnetic investigations of dinuclear lanthanide complexes based on 2-ethoxycinnamate†

Amina Zouzou, ^a Adel Beghidja, ^{*a} Jérôme Long, ^{*b} Chahrazed Beghidja, ^a Felipe Gándara, ^c Yannick Guari ^b and Joulia Larionova ^b

A series of dinuclear lanthanide complexes incorporating the 2-ethoxycinnamate ligand have been synthesized and characterized using elemental analyses, infra-red spectroscopy, X-ray diffraction and magnetic measurements. Depending on the nature of the lanthanide ion, three different isostructural series of respective formulas, $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**1**), Nd (**2**)), $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**3**), Dy (**5**) and Er (**6**)) and $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**4**) have been obtained. Investigations of their magnetic properties reveal a genuine single-molecule magnet behaviour observed for the dysprosium based compound **5**, while a field-induced slow relaxation of the magnetization is found for compounds **1**, **2** and **3**.

Received 24th July 2018,
Accepted 4th September 2018

DOI: 10.1039/c8dt03020k

rsc.li/dalton

Introduction

Thanks to their tremendous optical¹ and magnetic properties,² lanthanide ions have been widely used in the design of molecular architectures. In this sense, slow relaxation of the magnetization in lanthanide-based Single-Molecule Magnets (SMM) continues to fascinate the molecular magnetism community since the discovery of such features in a mononuclear phthalocyanine terbium complex nearly fifteen years ago.³ Such functional molecular systems are often referred to as potential candidates for technological applications spanning from quantum computing to high-density data storage.^{2,4} Recent progress in the field of lanthanide SMM has led to systems exhibiting magnetic bistability a few kelvins below liquid nitrogen boiling temperature, confirming their great potentiality.^{5,6}

The superparamagnet-like behaviour observed in such coordination complexes arises from the existence of an anisotropic barrier, Δ , which is intimately related to the electronic Stark sub-level structure of the lanthanide ion. Apart from the

nature of the lanthanide ion (Kramers/non Kramers), the crystal-field splitting strongly depends on the coordination environment imposed by the surrounding ligands. This will in turn determine the utmost anisotropic barrier that could be reached through relaxation from the first excited state (Orbach process) or higher excited states.^{7,8} Yet, this scenario is frequently compromised by the presence of other spin–lattice relaxation processes (Raman or direct), as well as by the Quantum Tunnelling of Magnetization (QTM), which involves direct transition within the ground state doublet. Consequently, important efforts have been recently made to deeply understand the parameters affecting the relaxation dynamics in order to ultimately optimize the SMM.⁷

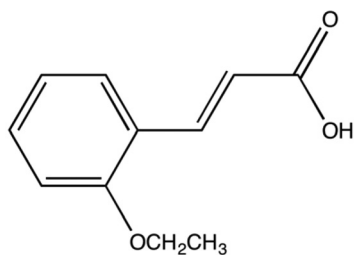
For instance, QTM appears to depend on various parameters such as deviation from high symmetry, dipolar interactions, hyperfine coupling or magnetic interactions.⁹ With this in mind, one important challenge consists of understanding the influence of a paramagnetic center situated in close proximity to the lanthanide ion. On the one hand, dipolar interactions increase the QTM by providing a transverse magnetic field that enhances the relaxation. On the other hand, the effect of exchange interactions appears more intricate to comprehend. Unlike transition metal based SMM for which the anisotropy barrier presents a multilevel character,¹⁰ the single-ion anisotropy clearly dominates in rare-earth SMM due to the weak exchange interactions between the Ln^{3+} ions. Despite this, these latter could variously modify the magnetic relaxation.¹¹ For instance, an increase of the QTM resulting in a decrease of the effective anisotropic barrier has been observed in polynuclear systems with respect to comparable mononuclear complexes or polynuclear compounds magneti-

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université frères Mentouri Constantine, Route Aïn elbey, 25000 Constantine, Algeria. E-mail: a_beghidja@yahoo.fr

^bInstitut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, Ingénierie Moléculaire et Nano-Objets, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France. E-mail: jerome.long@umontpellier.fr

^cDepartamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, The Materials Science Factory, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco 28049, Madrid, Spain

†Electronic supplementary information (ESI) available: Additional crystallographic magnetic characterizations. CCDC 1850945–1850950. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt03020k



Scheme 1 Schematic representation of 2-ethoxy-cinnamic acid (L).

cally diluted.¹² Such an effect has been ascribed to the non-equivalence of the lanthanide sites, which induces local transverse magnetic moments that improve the relaxation.^{12,13} Conversely, numerous studies on exchange biased systems have also reported a decrease of the QTM,^{14–16} the most striking example being a radical dinitrogen dinuclear lanthanide complex showing a magnetic coercivity up to 14 K.¹⁷

In this sense, dinuclear lanthanide complexes represent the simplest case to study and determine the influence of the magnetic interactions between the 4f ions.^{11,18} Apart from the aforementioned dinitrogen radical Ln₂ complexes,^{17,19} various bridging motifs including phenoxides,¹⁴ halides,²⁰ sulfurs,²¹ arsenic/selenium,²² arenes^{23,24} or indigo²⁵ have been utilized. Besides, carboxylate-based²⁶ dinuclear complexes constitute also interesting examples to gain additional insights.^{27–31} In this line of thought, we have recently reported a series of lanthanide dinuclear complexes based on the 2-methoxy-cinnamic acid derivative.³² Remarkably, a field-induced slow relaxation that originates from Raman and direct processes has been observed for all the investigated complexes containing lanthanide ions (Ce³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ and Dy³⁺). Following this, we report in this article the synthesis, structures and magnetic investigations of a series of new dinuclear complexes based on a different carboxylic acid derivative, namely 2-ethoxy-cinnamic acid (Scheme 1). The change in the nature of the substituent may impact both the coordination environment around the lanthanide sites (symmetry) as well on the packing arrangement. Besides, direct comparison between the two cinnamate systems could be used to evaluate the influence of the coordination environment and exchange interactions. Hence, we show that despite being based on a similar dinuclear core, the slight substituent change results in a dramatic modification of the magnetic behavior through a subtle alteration of the coordination geometry.

Results and discussion

Synthesis and crystal structures

The dinuclear complexes of the respective formulas [Ln(L)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (Ln = Ce(1), Nd(2)), [Ln(L)₃(DMSO)_x(DMF)_y(H₂O)]₂ (Ln = Gd(3), Dy(5) and Er(6)) and [Tb(L)₃(DMF)(H₂O)]₂ (4) were obtained by the reaction between 2-ethoxy-cinnamic acid (L) (3 eq.) and Ln(NO₃)₃·6H₂O (1 eq.) in a H₂O/

DMSO (1/1) mixture of compounds (1 and 2), DMF/DMSO for compounds 3, 5 and 6 and DMF for compound 4. The pH of the solution was adjusted to 6 with a NaOH solution. Colorless crystals of the six complexes were obtained by slow evaporation of the reaction mixture at room temperature after a few days.

Single crystal X-ray diffraction analyses showed that compounds 1–6 crystallize in the triclinic space group *P* $\bar{1}$ (Table S1†). Although being constituted by a similar dinuclear core, the compounds differ by the nature of the coordinated solvates giving three different isostructural series. For all compounds, the asymmetric unit consists of one crystallographically independent Ln³⁺ ion and three deprotonated L[−] ligands. The two Ln³⁺ ions are connected by six oxygens belonging to carboxylate moieties giving a centrosymmetric dinuclear unit. One water molecule and one coordinated solvate (DMSO for 1–2, disordered DMSO/DMF with a different occupancy rate for 3, 5, and 6 and DMF for 4) complete the coordination sphere to give a coordination number of nine (Fig. 1, Fig. S1

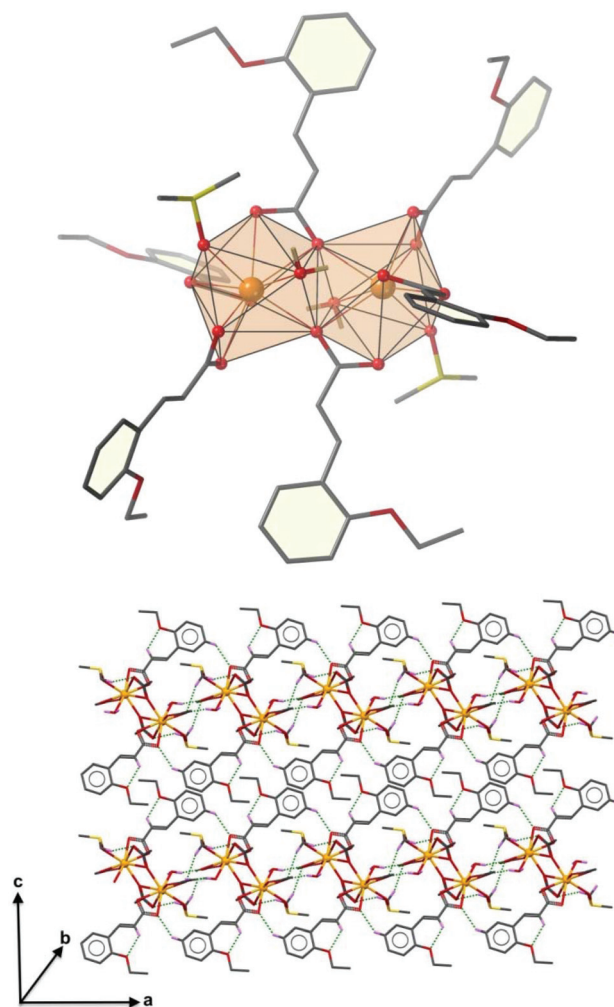


Fig. 1 Top: Molecular structure of 1. Color code: orange, Ce; yellow, S; red, O; grey, C (hydrogen atoms have been omitted for clarity). Bottom: Packing arrangement of 1. H appears in purple and the hydrogen bonding is indicated by green dashed lines.

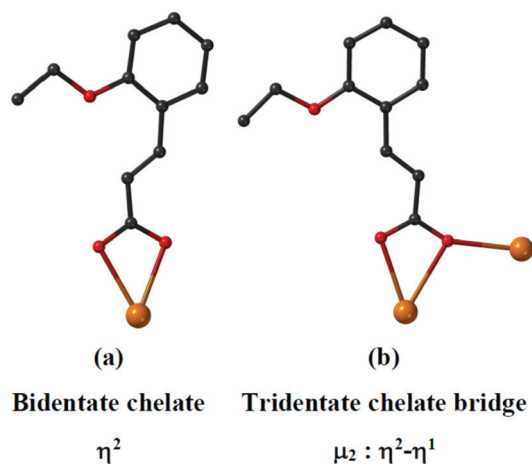


Fig. 2 Coordination modes for different forms of L^- in 1–6.

and S2†). The structures are reminiscent of those obtained previously with the 2-methoxycinnamate ligand.³² For the sake of clarity, only the molecular structure of complex 1 will be described in detail (Fig. 1). The carboxylate groups adopt two different coordination modes with the lanthanide ions: bidentate η^2 chelating and $\mu_2:\eta^2-\eta^1$ chelating bridging modes (Fig. 2, left), as frequently observed in other lanthanide-based carboxylate compounds.²⁶

Hence, the two Ce^{3+} ions are connected by two chelating-bridging tridentate ligands to form a centrosymmetric dimeric unit with an intermetallic $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ distance of 4.353(1) Å (Table 1). The Ce–O distances of the bidentate η^2 coordination mode of carboxylates range from 2.492(1) to 2.562(7) Å, while long (2.711(8) Å) and short (2.464(9) Å) distances involve the $\mu_2:\eta^2-\eta^1$ carboxylate moiety (Table S2†). The $Ce^{3+}-O-Ce^{3+}$ bridging angle of 114.5(3)° is slightly larger than that of the 2-methoxycinnamate congener (113.0(1)°).

The coordination geometry of all compounds was analyzed quantitatively using the SHAPE software³³ and is found to be intermediate between a spherical capped square antiprism and a spherical tricapped trigonal prism (Table S3†). The crystal packing of 1 is shown in Fig. 1 (bottom). Both intra- and intermolecular hydrogen bonding interactions involving the coordinated water molecules and carboxylate oxygens are detected, which gives rise to the formation of a supramolecular chain of dinuclear complexes propagating along the *a* crystal-

lographic axis. The shortest intermolecular $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ distance in the crystal packing is found to be 6.479(2) Å (Table 1).

Along the lanthanide series, significant changes of the coordination polyhedron, which tends to adopt a spherical capped square geometry, are observed. In addition, while the $Ln^{3+}-O-Ln^{3+}$ bridging angle remains close to 115°, a decrease of the intermetallic distance reflecting the evolution of the Ln^{3+} ionic radius could be noticed (Table 1). According to the structural refinement, the coordinated solvate DMF/DMSO occupies the same position in compounds 3, 5 and 6 with different occupancy rates of 0.35/0.65, 0.68/0.32 and 0.60/0.40, respectively. Noticeably, the crystal packing between the three different isostructural series shows slight differences (Fig. S1 and S2†).

The single-phase character of all compounds was confirmed by their powder X-ray diffraction patterns (Fig. S3†).

Magnetic properties

The static and dynamic magnetic properties of all the obtained complexes were investigated. With the exception of the terbium analogue 4, all the other lanthanide ions used in this study are Kramers ions. However, they present a different angular dependence of their 4f electronic density. Hence, the Ce^{3+} , Nd^{3+} and Dy^{3+} ions exhibit an oblate electronic density, while Er^{3+} shows a prolate one.³⁴ On the other hand, the isotropic Gd^{3+} analogue could be seen as a model to evaluate the strength of the magnetic interactions.

DC magnetic properties

The static magnetic properties of compounds 1–6 were investigated using a SQUID MPMS-XL magnetometer working in the 1.8–300 K temperature range and up to 7 T. For all compounds, the room temperature χT values are in good accordance with the theoretical ones expected for two isolated Ln^{3+} ions using the free-ion approximation (Table 2). Apart from 3, the compounds exhibit a negative deviation of χT upon cooling, reflecting the thermal depopulation of the Stark sub-levels which may be possibly associated with predominant antiferromagnetic interactions between the two Ln^{3+} ions (Fig. 3). Noticeably, a plateau in the temperature range of 5–10 K could be observed for the dysprosium analogue 5.

In order to obtain further details of the strength of the exchange interactions between the Ln^{3+} ions, the gadolinium analogue 3 could be viewed as a model compound, since such

Table 1 Selected bond distances and angles

| Compound | $Ln^{3+}-Ln^{3+}$ (Å) | $Ln^{3+}-O-Ln^{3+}$ (°) | Shortest intermolecular $Ln^{3+}-Ln^{3+}$ distance (Å) |
|----------|-----------------------|-------------------------|--|
| 1 | 4.353(1) | 114.5(3) | 6.479(2) |
| 2 | 4.3164(7) | 115.0(3) | 6.5014(8) |
| 3 | 4.239(3) | 114.9(2) | 6.134(5) |
| 4 | 4.1432(3) | 115.5(1) | 6.2496(4) |
| 5 | 4.1658(4) | 115.2(1) | 6.0476(4) |
| 6 | 4.164(2) | 115.3(2) | 6.059(3) |

Table 2 DC magnetic data for compounds 1–6

| Compound | $Ln(III)$ ground state | Theoretical χT ($cm^3 K mol^{-1}$) | Experimental χT ($cm^3 K mol^{-1}$) | <i>M</i> at 70 K, μ_B |
|----------|------------------------|--|---|---------------------------|
| 1 | $^2F_{5/2}$ | 1.60 | 1.39 | 1.43 |
| 2 | $^4I_{9/2}$ | 3.28 | 3.36 | 3.00 |
| 3 | $^8S_{7/2}$ | 15.76 | 14.97 | 13.01 |
| 4 | 7F_6 | 23.64 | 24.85 | 11.51 |
| 5 | $^6H_{15/2}$ | 28.56 | 27.74 | 8.83 |
| 6 | $^4I_{15/2}$ | 22.96 | 22.60 | 10.15 |

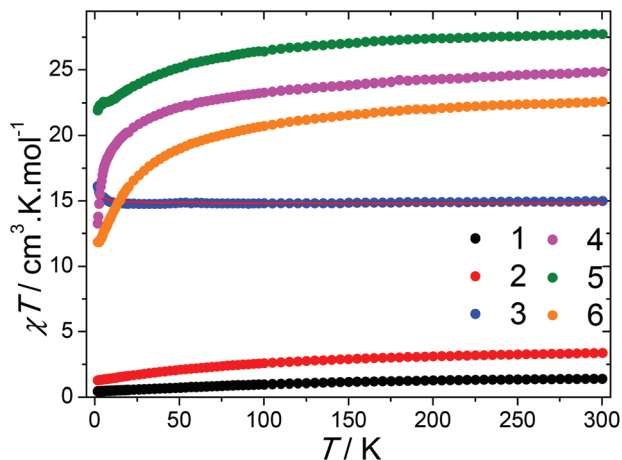


Fig. 3 Temperature dependence of χT measured under a 1000 Oe dc field for 1–6. The red solid line represents the fit with the isotropic Hamiltonian.

an isotropic ion does not exhibit a 1st order spin–orbital coupling. Upon cooling, χT for 3 remains constant down to 15 K before showing an increase to reach the value of 16.13 cm³ K mol⁻¹ at 1.8 K. Such a positive deviation reflects the occurrence of predominant ferromagnetic interactions between the spin carriers. The exchange interaction could be quantified using the isotropic spin Hamiltonian, $H = -JS_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Gd}}$. The best obtained fit parameters are equal to $J = +0.0198 \pm 0.0009$ cm⁻¹ and $g = 1.9388 \pm 0.0007$ (see the ESI† for the equation). As expected for lanthanide ions, the exchange interaction is rather weak due to the internal character of the 4f orbitals, which leads to a weak overlap. Both the sign and the magnitude of J are also in line with similar dinuclear carboxylate gadolinium complexes showing a comparable bridging angle and intermetallic distance.^{35,36} By comparison, the previously published dinuclear complexes based on 2-methoxycinnamate exhibited a slightly smaller bridging angle of 113.12° (vs. 114.85° for 3) leading to a weaker exchange constant of $J = +0.0107 \pm 0.0004$ cm⁻¹.³² Yet, we would like to point out that the presence of Zero-Field Splitting (ZFS) may lead to an underestimation of the exchange constant.³

The field dependence of the magnetization at 1.8 K yields the values reported in Table 2. With the exception of compound 3, there is no sign of saturation indicating the presence of a magnetic anisotropy (Fig. S4†).

Based on these static measurements, ferromagnetic interactions could be only undoubtedly evidenced for compound 3. Nevertheless for other compounds, weak ferromagnetic interactions could not be totally excluded since their combination with the thermal Stark sublevel depopulation may result in an overall χT decrease upon cooling.

AC magnetic properties

Study of the slow relaxation in the dysprosium analogue 5. The dynamic behaviour of all compounds was then investi-

gated by alternate current (ac) magnetometry in order to probe the occurrence of a slow relaxation of the magnetization.

Under a zero-dc field, only the dysprosium dinuclear complex 5 exhibits a significant out-of-phase susceptibility (χ'') component. We will therefore focus first on the magnetic properties of this system. The frequency dependence of the ac susceptibilities of 5 is shown in Fig. 4 and reveals the presence of a temperature dependent peak for the out-of-phase component that indicates a slow relaxation of the magnetization. At low temperatures, an increase of χ'' at high frequencies could be noticed and suggests the presence of a second relaxation process. On the other hand, the temperature dependence of the ac susceptibilities for various frequencies shows a single frequency dependent peak with out-of-phase signals observed up to 9 K (Fig. S5†). The presence of a second relaxation process at low temperature is confirmed by the Cole–Cole plots (Fig. S6†), which can be modelled with a sum of two modified Debye functions.³⁷ The highest value of the α_1 parameter, relative to the temperature dependent peak, is equal to 0.149, confirming a narrow distribution of relaxation times (Table S4†).

Insights into the dynamics of the relaxation could be obtained by monitoring the temperature dependence of the relaxation time, τ . Hence, the $\ln \tau$ vs. T^{-1} plot (Fig. 5) could be modeled with the following equation:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + \tau^{-1}_{\text{QTM}} \quad (1)$$

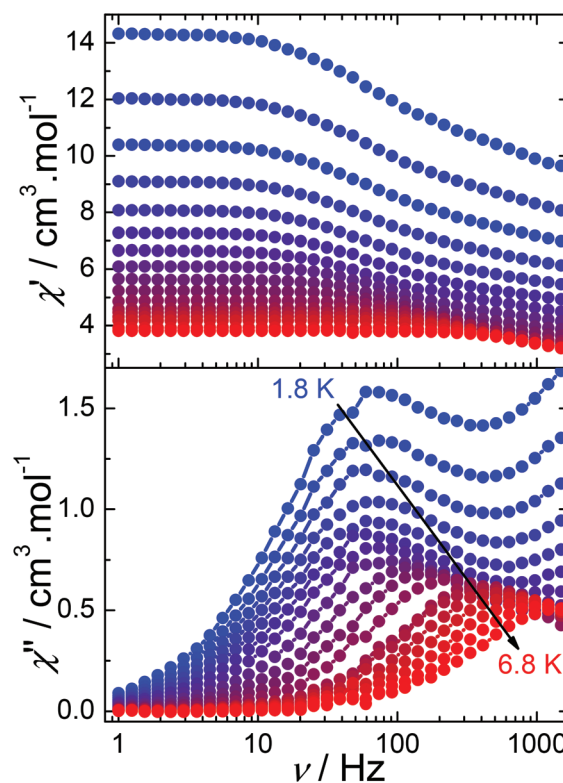


Fig. 4 Temperature dependence of the in-phase (χ') and out-of-phase susceptibility, χ'' , measured under a zero-dc field for 5.

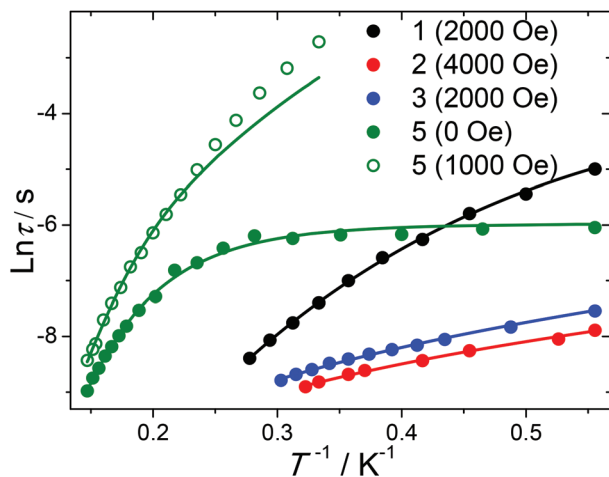


Fig. 5 Temperature dependence of the relaxation time for 1, 2, 3 and 5. The solid lines represent the fit with eqn (1) (5, 0 Oe), eqn (3) (5, 1000 Oe), eqn (4) (2, 3) or eqn (5) (1).

in which the first term accounts for a thermally activated process, while the second and third ones stand for two-phonon Raman and QTM, respectively. To avoid over-parameterization, the m coefficients were fixed to 5 or 9 which are the usual values for Kramers ions.³⁸ The best parameters could be found in Table 3 and indicate that a combination of these three relaxation processes is observed.

At low temperatures, the relaxation time becomes clearly temperature independent due to the strong contribution from the QTM. Hence, in order to reduce the QTM, the field dependence of the relaxation time was monitored at 4 K. Applying a dc field clearly increases the relaxation time and confirms the presence of a second relaxation process at high frequencies but without the presence of a maximum (Fig. S7†). The field dependence of the relaxation time for the low frequency relaxation could however be reproduced using the following model:

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

(Fig. S7 and Table S5†), for which the first term accounts for the direct process (for Kramers-ion), the second one stands for the QTM, while the K constant accounts for the field-independent Raman and thermally activated processes. The magnitudes of the B_1 and B_2 are an indication of the importance of the QTM process. The optimum field at which the relaxation time is the highest is found to be 1000 Oe. Consequently, the frequency dependence of the ac susceptibilities was measured under this dc field (Fig. S8†) and confirms the shortcut of the

QTM. The temperature dependence of the relaxation time (Fig. 5) could be modelled using the following equation,

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + AT^n \quad (3)$$

for which the first term accounts for a thermally activated relaxation process, while the second and third ones account for Raman and direct processes, respectively. The values of $m = 5$ and $n = 1$ were fixed to the values found for two-phonon Raman (for Kramers ions) and direct processes, although $n = 2$ can be found in the case of a phonon bottleneck.^{38,39} The obtained value of Δ (Table 1) is similar to that found under a zero-dc field, as expected for a field independent Orbach process, while the direct process was found inoperative under this weak dc field (not included in Table 1).

With the exception of the dinuclear complex based on 2-methoxycinnamate that we previously reported,³² there has been, to our knowledge, only one other dysprosium compound exhibiting an identical core made of two terminal bidentate carboxylates on each lanthanide center and two bridging $\mu_2:\eta^2-\eta^1$ carboxylate ligands.⁴⁰ For the latter, only a frequency dependent tail in the out-of-phase susceptibility was evidenced under a zero-dc field suggesting a weak anisotropic barrier. This indicates that 5 could be viewed as the first example of a clear zero-field slow relaxation for such dinuclear complexes.

The occurrence of dual relaxation in zero-field is, at first glance, rather unexpected owing to the presence of a single crystallographic dysprosium site. Nevertheless, such a phenomenon has previously been observed in lanthanide SMM.^{23,41–44} Indeed, the magnetic relaxation processes are intimately related not only to the coordination geometry but also to the f-f interactions that could affect the nature of the ground state. As a consequence, the dual relaxation observed at low temperature in 5 could possibly be ascribed either to a structural disorder in the coordination sphere generated by the different occupancy rates of the coordinated DMF/DMSO molecules or to the intramolecular exchange interactions. Unfortunately, it was not possible to obtain magnetically diluted analogues (in a yttrium matrix) of these systems in a crystalline form to assess the role of the exchange interactions.

Study of the slow relaxation in the other complexes

As previously stated, the presence of a static dc magnetic field could shortcut the QTM that may in turn lead to the appearance of a slow relaxation of the magnetization. Consequently, the field dependence of the ac susceptibilities for the other dinuclear complexes was monitored at 2 K. While compounds 4 and 6 do not exhibit a clear maximum of the out-of-phase

Table 3 Fit parameters of the temperature dependence of the relaxation time for 5

| Compound | Δ (cm ⁻¹) | τ_0 (s) | m^a | C (s ⁻¹ K ⁻⁵) | τ_{QTM} (ms) |
|-------------|------------------------------|----------------------------------|-------|--|--------------------------|
| 5 (0 Oe) | 47 ± 6 | (1 ± 1) × 10 ⁻⁸ | 5 | 0.30 ± 0.03 | 2.5 ± 0.2 |
| 5 (1000 Oe) | 47 ± 5 | (1.46 ± 0.08) × 10 ⁻⁸ | 5 | 0.12 ± 0.05 | — |

^a Fixed parameter.

susceptibility in the available temperature range, complexes 1–3 clearly show a field-induced slow relaxation of the magnetization (Fig. S9†). For the gadolinium analogue 3, the frequency dependence of χ'' exhibits a complex behaviour with the presence of a plateau at low frequencies that suggests the occurrence of a second relaxation process. It results in the fact that the field dependence of τ could not be fitted with eqn (2) (Fig. S10†). On the other hand, complex 2 exhibits only a broad maximum of χ'' for fields larger than 2000 Oe (Fig. S9†) precluding also the fitting of the field dependence of the relaxation time. Hence, only the field dependence of τ for 1 could be fitted with eqn (2) (Fig. S10†) and gives the parameters in Table S5.†

Surprisingly, the dinuclear complex 3 based on the isotropic Gd^{3+} ion exhibits a field-induced slow relaxation. The frequency dependence of the ac susceptibilities performed under the optimum field of 2000 Oe shows the presence of a peak at high frequencies that shifts upon increasing temperature, while a plateau is observed at low frequencies (Fig. 6). The presence of a second relaxation process is further confirmed by Cole–Cole plots (Fig. S11†) which can be fitted with a sum of two modified Debye functions giving a moderate distribution of relaxation times for the main relaxation process ($\alpha_1 < 0.18$, Table S6†). Noticeably, the temperature dependence of the ac susceptibilities under this dc field reveals that the out-of-phase component could be observed up to 16 K (Fig. S12†). There are several examples of lanthanide carboxylic bridged extended structures (1-D to 3-D) exhibiting a field-induced

slow relaxation of their magnetization.^{32,45–50} Except the compound $[Gd(glu)(pic)(H_2O)_2]$ (glu = glutaric acid; pic = picolinic acid),⁴⁹ such behaviour has been imputed to a phonon-bottleneck effect arising from the trapping of the resonant phonons that precludes the relaxation from spin bath to the thermal one. This yields a temperature dependence of the relaxation time following a simple

$$\tau^{-1} = AT^n \quad (4)$$

dependence with n being usually equal to 2.^{38,39} Such quadratic dependence is also observed for 3 with an n value of 2.02 ± 0.05 confirming a phonon-bottleneck relaxation (Fig. 5, Table 4). We recently reported such slow relaxation in a comparable dinuclear gadolinium complex based on the 2-methoxycinnamate ligand for which the n value was equal to 1.47 ± 0.02 , a value intermediate between the single-spin direct process ($n = 1$) and the phonon-bottleneck relaxation ($n = 2$).³² Such changes between these compounds may be ascribed to a difference in the magnetic exchange interactions or a different supramolecular organization created by the hydrogen bonds (1D for 3 vs. 2D). Additionally, the presence of two relaxation processes could be rationalized by the occurrence of interlevel spin-phonon transitions. Similar to the dinuclear complexes based on 2-methoxycinnamate, 3 exhibits the highest temperature among all the investigated compounds at which out-of-phase signals could be observed due to a weaker spin-phonon coupling with respect to lanthanides exhibiting spin-orbital coupling.⁵⁰

As regards the dinuclear complexes 1 and 2, the frequency dependence of the ac susceptibilities performed under the optimum field of 2000 and 4000 Oe, respectively, shows distinct behaviour. Hence, the Ce^{3+} analogue 1 exhibits a single frequency dependent peak of the out-of-phase susceptibility (Fig. S13†). This is further confirmed by Cole–Cole plots (Fig. S14†), which yield moderate values of the α parameter (< 0.23 , Table S7†). The temperature dependence of the relaxation time plotted as $\ln \tau$ vs. T^{-1} (Fig. 5) does not exhibit a clear linear region, suggesting the absence of a thermally activated regime. Attempts to fit this curve with eqn (3) ($m = 5$ and $n = 1$) yield large standard deviations. However, the fitting can be performed using a model taking solely into account Raman and direct processes:

$$\tau^{-1} = CT^m + AT^n \quad (5)$$

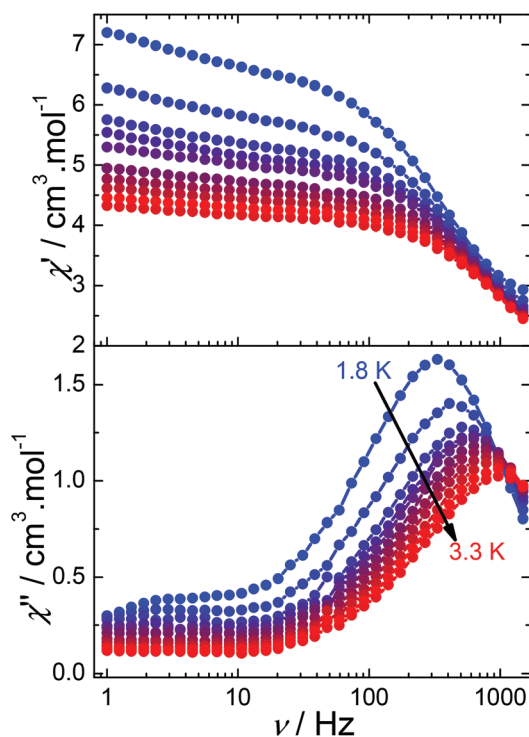


Fig. 6 Temperature dependence of the in-phase (χ') and out-of-phase susceptibility, χ'' , measured under a 2000 Oe field for 3.

Table 4 Fit parameters of the temperature dependence of the relaxation time with eqn (3) or (4)

| Compound | m | n | C ($s^{-1} K^{-m}$) | A ($s^{-1} K^{-1}$) |
|-------------|---------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 (2000 Oe) | 5.7 ± 0.1 | 1^a | 2.8 ± 0.4 | 35 ± 11 |
| 2 (4000 Oe) | — | 1.80 ± 0.05 | — | 935 ± 50 |
| 3 (2000 Oe) | — | 2.02 ± 0.05 | — | 570 ± 31 |

^a Fixed parameter.

by fixing the $n = 1$ values and letting the m parameter free. The best obtained parameters are reported in Table 4 and point out a preponderant contribution from the Raman relaxation, while the m value of 5.7 ± 0.1 is close to one of the possible values expected for Kramers ions.

On the other hand, the Nd^{3+} -based complex **2** exhibits a very broad frequency dependent peak under a 4000 Oe dc field, which is additionally corroborated by Cole–Cole plots (Fig. S13†) showing high α values (Table S8†). The broadness of the peaks renders the extraction of the relaxation time quite difficult. In contrast to **1**, it was not possible to obtain a pertinent fit using eqn (3). However, reasonable fitting parameters could be obtained considering only a direct process, $\tau^{-1} = AT^n$ (eqn (4), Table 4). The n value of 1.80 ± 0.05 suggests a phonon-bottleneck relaxation as evidenced for compound **3**.

Magneto-structural correlations

The investigation of the magnetic properties of the six dinuclear complexes highlights the influence of the lanthanide ion nature on the slow relaxation of the magnetization. The chosen lanthanide ions in this study exhibit different ground states (Kramers or non-Kramers), magnetic anisotropy and angular dependence of their 4f electronic density. Among the investigated complexes, only **4** and **6** do not exhibit a slow relaxation of the magnetization. Tb^{3+} is a non-Kramers ion and therefore the absence of a doubly degenerated ground-state gives a strong QTM that could apparently not be a shortcut even in the presence of a dc magnetic field. Although being a Kramers ion, the Er^{3+} ion exhibits a prolate 4f density that requires an equatorial crystal-field in order to maximize the magnetic anisotropy and induce a slow relaxation. Therefore, it appears that the crystal-field generated by the carboxylate ligands and coordinated solvates does not provide the conditions enough to promote a slow relaxation.

Complex **3**, based on the isotropic Gd^{3+} ion, exhibits a field-induced slow relaxation based on a phonon-bottleneck mechanism. Although such relaxation is seen up to relatively high temperatures with respect to the other studied complexes here, it turns out that out-of-phase signals are observed at lower temperatures with respect to the previously published dinuclear complexes based on the 2-methoxycinnamate ligand (Fig. S15†). The exact origin of such a difference remains difficult to comprehend, but may rely on differences in the crystal packing generated by the hydrogen bond network that may affect the spin-phonon relaxation process. Indeed, the presence of an extended architecture appears to be necessary to observe such slow relaxation to trap the resonant phonons^{24,28,41–45} and highlights the influence of the supra-molecular organization of the molecular complexes.

Ce^{3+} , Nd^{3+} and Dy^{3+} are all Kramers ions exhibiting an oblate 4f density. Magnetic analysis reveals that only complex **5** exhibits a genuine zero-field SMM behaviour, while **1** and **2** require a static dc-field to shortcut the QTM. Such a fact confirms that the crystal-field generated in these dinuclear complexes is able to stabilize the oblate 4f density. With this in mind, the orientation of the anisotropic axes in **5** has been

evaluated with the MAGELLAN software,⁵¹ which relies on electrostatic considerations. The centrosymmetric nature of the complex logically yields parallel anisotropic axes. These latter are almost collinear to the two shortest Dy–O distances of 2.392 and 2.405 Å involving the negatively charged carboxylate oxygens (Fig. S16†). The presence of other negatively charged oxygens and coordinated solvent molecules induces a deviation from the axial crystal-field and explains the presence of a significant QTM.

Remarkably, we note that although **5** relaxes through a combination of thermally activated, Raman processes and QTM (in zero-field), complexes **1** and **2** show distinct relaxation mechanisms. Hence, while the cerium-based complex **1** relaxes through a prevailing Raman relaxation, the dynamics of **2** is dominated by the direct relaxation with a large distribution of relaxation times. This leads to dramatic differences in the relaxation times between the two compounds. For instance, the relaxation time at 1.8 K for **1** is twentyfold times higher than that of **2**, demonstrating the critical importance of the electronic structure of the lanthanide ion.

Moreover, the fact that compounds **1–6** exhibit similar dinuclear cores in comparison with the systems based on 2-methoxycinnamate clearly brings additional insights into the critical importance of subtle differences in the crystal-field over the slow relaxation. It turns out that **1** and **5** show greater relaxation times with respect to their 2-methoxycinnamate congeners, while the opposite situation is observed for the Nd^{3+} -based complexes (Fig. S15†). This fact could be rationalized by the absence of the Raman process in **2** as suggested by the magnetic analysis.

In addition, an accurate examination of the coordination geometry points out significant differences between the two systems. This fact could be nicely illustrated based on dysprosium analogues (Table S9†). Comparison of SHAPE analysis clearly points out that the geometry of the dysprosium becomes closer to a spherical capped square antiprism for **5**. Hence, although being quite distant from the Ln^{3+} sites, the modulation of the substituent of the carboxylate ligand could be used to finely tune the crystal-field.

Conclusions

Six new lanthanide complexes based on the 2-ethoxycinnamate derivative were synthesized and structurally characterized. The six complexes exhibit a dinuclear structure with three different isostructural series that differ by the nature of the coordinated solvent (DMF/DMSO).

Hence, it turns out that the crystal-field generated by the ligands could stabilize the 4f density of oblate Ln^{3+} ions. Among the six investigated compounds, only the dysprosium analogue **5** exhibits a zero-field slow relaxation of the magnetization, which clearly contrasts with the previously obtained 2-methoxycinnamate congener. In this compound, the relaxation dynamics is driven by a combination of Orbach, Raman and QTM.

On the other hand, a field-induced slow relaxation is observed for the cerium **1** and neodymium analogue **2** and involves Raman and direct relaxations, respectively. A field-induced slow relaxation of the magnetization is also observed for compound **3** based on the isotropic Gd^{3+} analogue.

Thus, the systems based on lanthanide ions and cinnamate ligands represent an interesting example attesting that a slight chemical modulation of the substituents in carboxylate ligands could result in a dramatic modification of the magnetic properties. Such an approach can be viewed as an appealing synthetic strategy to tune the crystal-field in 4f complexes and optimize the relaxation of the magnetization.

Experimental

Materials and methods

All experiments were carried out under aerobic conditions. All reagents and the solvents in these experiments were of analytical grade. The lanthanide chloride salts were purchased from Alfa Aesar. Elemental microanalyses (EA) were performed using a LECO CHNS-932 analyzer, with dry samples. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded using KBr pellets in the range of 4000–350 cm^{-1} on a Nicolet FT-IR 20SXC spectrometer. Magnetic susceptibility data were collected with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer working in the 1.8–350 K temperature range with an applied magnetic field up to 7 Tesla. The data were corrected for the sample holder and the diamagnetic contributions calculated from Pascal's constants. The AC magnetic susceptibility measurements were carried out in the presence of a 3 Oe oscillating field in zero or applied external DC field.

Single-crystal X-ray diffraction studies

Crystals were selected using a polarized optical microscope for a single-crystal XRD experiment. Single-crystal X-ray data were collected using Bruker four-circle kappa diffractometers equipped with a Cu INCOATED microsource, operated at 30 W power (45 kV, 0.60 mA) to generate Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), and a Bruker VANTEC-500 area detector (microgap technology). Diffraction data were collected, exploring over the reciprocal space in a combination of φ and ω scans to reach a resolution of 0.85 \AA , with a completeness >95% and a redundancy >3. For this, either a generic hemisphere collection strategy or a specific one determined using the Bruker APEX3⁵² software suite was used. The exposure time was adjusted on the basis of the size and diffracting quality of the specimens, each exposure covering 1° in ω or φ . Unit cell dimensions were determined for least-squares fit of reflections with $I > 4\sigma$. The structures were solved using direct methods implemented in the SHELX package.⁵³ The hydrogen atoms were fixed at their calculated positions using distances and angle constraints. All calculations were performed using APEX3 software for data collection and OLEX2-1.2⁵⁴ and SHELXL-2104⁵³ to resolve and refine the structure. All nonhydrogen atoms were anisotropically refined. The crystallographic data, conditions retained for

the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table S1.† Molecular plots were recorded with the CrystalMaker, ATOMS and Mercury programs.^{55–57} Geometrical calculations were carried out with PLATON.⁵⁸

Powder X-ray diffraction

Powder XRD (PXRD) patterns were recorded using a Bruker D8 diffractometer with a copper source operated at 1600 W, with step size = 0.02° and exposure time = 0.5 s per step. PXRD measurements were used to check the purity of the obtained microcrystalline products by a comparison of the experimental results with the calculated patterns obtained from single-crystal XRD data.

Synthesis of the complexes

Synthesis of $[\text{Ce}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1**).** 2-Ethoxycinnamic acid (0.057 g, 0.3 mmol) and sodium hydroxide (0.012 g, 0.3 mmol) were dissolved in a mixture of DMF–water (2 : 1). After several minutes of stirring $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0434 g, 0.1 mmol) was added, and then a yellow precipitate appeared. The precipitate was filtered and recrystallized in DMSO. The resulting solution was allowed to evaporate slowly in an open atmosphere. After a few days, colourless crystals suitable for X-ray analysis were obtained, filtered and dried in air (0.028 g, 65% yield). Anal. calcd for **1**, $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{CeO}_{11}\text{S}$, C: 51.91%; H: 5.10%; S: 3.96%. Found: C: 52.3%; H: 5.12%; N: 0.07%; S: 4.4%. The antisymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric stretching frequency $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ for the carboxylate is observed at 1630, 1596, 1552, 1531, 1490, 1400, 1290, and 1245 cm^{-1} .

Synthesis of $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2**).** The preparation of **2** was similar to that of **1** except that $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.057 g, 0.3 mmol) was used instead of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were obtained in (0.03 g, 68% yield). Anal. calcd for **2**, $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{NdO}_{11}\text{S}$, C: 51.65%; H: 5.08%; S: 3.94%. Found: C: 52.4%; H: 4.6%; N: 0.08%; S: 3.62%. The antisymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric stretching frequency $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ for the carboxylate is observed at 1631, 1597, 1551, 1538, 1486; 1400, 1290, and 1250 cm^{-1} .

Synthesis of $[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{DMSO})_{0.65}(\text{DMF})_{0.35}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3**).** The preparation of **3** was similar to **1** except that $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.045 g, 0.1 mmol) was used instead of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were obtained in (0.025 g, 55% yield). Anal. calcd for **3**, $\text{C}_{35.4}\text{H}_{40.3}\text{GdN}_{0.3}\text{O}_{11}\text{S}_{0.7}$, C: 51.46%; H: 5.05%; N: 0.60%; S: 2.51%. Found: C: 52.02%; H: 5.07%; N: 0.44%; S: 3.48%. The antisymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric stretching frequency $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ for the carboxylate is observed at 1631, 1596, 1571, 1530, 1488; 1402, 1288, and 1244 cm^{-1} .

Synthesis of $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4**).** The preparation of **4** was similar to that of **1** except that $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0457 g, 0.3 mmol) was used instead of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were obtained in (0.03 g; 42% yield). Anal. calcd for **4**, $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{TbO}_{11}\text{N}$, C: 52.50%; H: 5.14%; N: 1.70%. Found: C: 52.66%; H: 5.14%; N: 1.77%. The antisymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric stretching frequency

$\nu_s(\text{COO}^-)$ for the carboxylate is observed at 1630, 1595, 1565, 1533, 1493; 1402, 1289, and 1245 cm^{-1} .

Synthesis of $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{DMSO})_{0.32}(\text{DMF})_{0.68}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5). The preparation of 5 was similar to that of 1 except that $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0456 g, 0.3 mmol) was used instead of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were obtained in (0.02 g, 44% yield). Anal. calcd for 5, $\text{C}_{35.7}\text{H}_{41.7}\text{DyN}_{0.7}\text{O}_{11}\text{S}_{0.3}$, C: 51.70%; H: 5.07%; N: 1.14%; S: 1.26%. Found: C: 52.45%; H: 5.06%; N: 1.26%; S: 2.03%; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric stretching frequency $\nu_s(\text{COO}^-)$ for the carboxylate is observed at 1632, 1596, 1560, 1530, 1452, 1404, 1287, 1287, and 1244 cm^{-1} .

Synthesis $[\text{Er}(\text{L})_3(\text{DMSO})_{0.4}(\text{DMF})_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6). The preparation of 6 was similar to that of 1 except that $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.0443 g, 0.1 mmol) was used instead of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Colorless crystals suitable for X-ray diffraction were obtained in (0.018 g 40% yield). Anal. calcd for 6, $\text{C}_{35.6}\text{H}_{39.8}\text{ErN}_{0.6}\text{O}_{11}\text{S}_{0.4}$, C: 51.23%; H: 5.07%; N: 0.99%; S: 1.57%. Found: C: 51.19%; H: 4.84%; N: 0.73%; S: 3.15%. The antisymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric stretching frequency $\nu_s(\text{COO}^-)$ for the carboxylate is observed at 1631, 1598, 1565, 1530, 1491, 1452, 1403, 1289, and 1244 cm^{-1} .

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This is part of the Ph.D. thesis work of one of us (A. Z.). The authors thank the University of Montpellier, the CNRS, the PAC Balard ICGM and the MESRS (Algeria) for financial support. F. G. acknowledges the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for funding through the ‘‘Ram3n y Cajal’’ program.

Notes and references

- 1 K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283.
- 2 J. Luzon and R. Sessoli, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13556–13567.
- 3 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
- 4 D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110–5148.
- 5 C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- 6 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445–11449.
- 7 S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 8 L. Ungur and L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10043–10056.
- 9 F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab and O. Cador, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 1504–1507.
- 10 D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 268–297.
- 11 M. J. Giansiracusa, E. Moreno-Pineda, R. Hussain, R. Marx, M. Martínez Prada, P. Neugebauer, S. Al-Badran, D. Collison, F. Tuna, J. van Slageren, S. Carretta, T. Guidi, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and N. F. Chilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2504–2513.
- 12 R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru and R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 673–678.
- 13 E. Moreno Pineda, N. F. Chilton, R. Marx, M. Dörfel, D. O. Sells, P. Neugebauer, S.-D. Jiang, D. Collison, J. van Slageren, E. J. L. McInnes and R. E. P. Winpenny, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5243.
- 14 J. Long, F. Habib, P.-H. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5319–5328.
- 15 K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Y. Horii, T. Morita, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7716–7725.
- 16 S. Xue, Y.-N. Guo, L. Ungur, J. Tang and L. F. Chibotaru, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 14099–14106.
- 17 J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans and J. R. Long, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 538–542.
- 18 F. Habib and M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3278–3288.
- 19 S. Demir, M. I. Gonzalez, L. E. Darago, W. J. Evans and J. R. Long, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 2144.
- 20 G. Brunet, F. Habib, I. Korobkov and M. Murugesu, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 6195–6202.
- 21 F. Tuna, C. A. Smith, M. Bodensteiner, L. Ungur, L. F. Chibotaru, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, D. Collison and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6976–6980.
- 22 T. Pugh, V. Vieru, L. F. Chibotaru and R. A. Layfield, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2128–2137.
- 23 M. Jeletic, P.-H. Lin, J. J. Le Roy, I. Korobkov, S. I. Gorelsky and M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19286–19289.
- 24 K. L. M. Harriman and M. Murugesu, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 1158–1167.
- 25 F.-S. Guo and R. A. Layfield, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3130–3133.
- 26 H. Buřkcamp, G. B. Deacon, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, W. W. Lee and D. R. Turner, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 394–411.
- 27 A. R. Ramya, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley and K. V. Vasudevan, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2407–2415.
- 28 H.-R. Wen, X.-R. Xie, S.-J. Liu, J. Bao, F.-F. Wang, C.-M. Liu and J.-S. Liao, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 98097–98104.
- 29 Y.-L. Li, Q.-Y. Liu, C.-M. Liu, Y.-L. Wang and L. Chen, *Aust. J. Chem.*, 2015, **68**, 488–492.

- 30 L. Sun, S. Wei, J. Zhang, W. Wang, S. Chen, Y. Zhang, Q. Wei, G. Xie and S. Gao, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 9488–9495.
- 31 Y.-L. Wang, C.-B. Han, Y.-Q. Zhang, Q.-Y. Liu, C.-M. Liu and S.-G. Yin, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 5578–5584.
- 32 O. Khalifaoui, A. Beghidja, J. Long, A. Boussadia, C. Beghidja, Y. Guari and J. Larionova, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3943–3952.
- 33 D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany and S. Alvarez, *Chem. – Eur. J.*, 2005, **11**, 1479–1494.
- 34 J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- 35 S. T. Hatscher and W. Urland, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 2862–2864.
- 36 L. E. Roy and T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 568–575.
- 37 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo and J. Tang, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9953–9963.
- 38 P. L. Scott and C. D. Jeffries, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 32–51.
- 39 K. N. Shrivastava, *Phys. Status Solidi B*, 1983, **117**, 437–458.
- 40 B. Joarder, A. K. Chaudhari, G. Rogez and S. K. Ghosh, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 7695–7699.
- 41 S. Zhang, H. Ke, X. Liu, Q. Wei, G. Xie and S.-P. Chen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 15188–15191.
- 42 G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P. E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1606–1610.
- 43 J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes and E. Colacio, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7916–7918.
- 44 K. Keiichi, A. Yu, M. Takaumi, B. K. Breedlove and Y. Masahiro, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 15377–15386.
- 45 L. Sedláková, J. Hanko, A. Orendáčová, M. Orendáč, C. L. Zhou, W. H. Zhu, B. W. Wang, Z. M. Wang and S. Gao, *J. Alloys Compd.*, 2009, **487**, 425–429.
- 46 M. Orendáč, L. Sedláková, E. Čížmár, A. Orendáčová, A. Feher, S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, W. H. Zhu, Z. M. Wang and S. Gao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 214410.
- 47 A. Rossin, G. Giambastiani, M. Peruzzini and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6962–6968.
- 48 B. Liu, B. Wang, Z. Wang and S. Gao, *Sci. China: Chem.*, 2012, **55**, 926–933.
- 49 P. I. Girginova, L. C. J. Pereira, J. T. Coutinho, I. C. Santos and M. Almeida, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 1897–1905.
- 50 R. J. Holmberg, L. T. A. Ho, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 20321–20325.
- 51 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2551.
- 52 B. A. Inc., Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 2015.
- 53 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3.
- 54 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 55 D. C. Palmer, *CrystalMaker*, CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England, 2014.
- 56 E. Dowty, *ATOMS. Shape Software*, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
- 57 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453–457.
- 58 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, la spectroscopie IR, ainsi que les propriétés magnétiques de nouveaux complexes de coordination à base de deux dérivés de l'acide cinnamique et d'ions lanthanides. L'utilisation de l'acide 2-éthoxycinnamique a conduit à six complexes di-nucléaire formant deux séries iso-structurale et un complexe de structure différente avec les formules générales :

- $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Ln=Ce (III) (**1**), Nd (III) (**2**))
- $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Ln=Gd (**3**), Dy (**5**) et Er (**6**))
- $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**4**)

Les mesures magnétiques ont révélé que seul le composé à base de Gd (III) montre des interactions ferromagnétiques. En revanche, tous les autres composés présentent un comportement antiferromagnétique prédominant. Une relaxation lente induite par le champ est observée pour les complexes **1** (Ce), **2** (Nd) et **3** (Gd). Exceptionnellement le complexe **5** (Dy) a présenté une relaxation lente de l'aimantation à champ nul.

D'autre part, la réaction de l'acide 3-éthoxycinnamique avec les ions lanthanides, a conduit à neuf complexes à structures étendues formant deux séries iso-structurale et deux complexes différents de formules générales :

- $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Ce (1), Nd (2) et Gd (3))
- $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (4), Tb (5), Dy (6) et Er (7))
- $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (8)
- $\{[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (9)

Les mesures magnétiques réalisés sur tous les composés ont révélé différentes interactions magnétiques entre les centres des lanthanides : des interactions ferromagnétiques ont été observé pour le composé **4** (Gd) et pour le composé **7** (Er), alors que pour l'autre composé à base de Gd (**3**), aucune interaction magnétique significatif n'a été observée, ce qui pourrai être justifié par la nature différente des ponts carboxylates et des distances intermétalliques. Les autres composés **1** (Ce), **2** (Nd), **5** (Tb), **6** (Dy), **8** (Dy) et **9** (Yb) présentent un comportement antiferromagnétique prédominant. Aucune relaxation lente de l'aimantation n'a été observé à champ nul dans tous les composés. En revanche, une relaxation lente induite par le champ a été observée pour les complexes **2** (Nd), **4** (Gd) et **9** (Yb).

Mots clefs : Ponts carboxylates / ions lanthanides / acide cinnamique / DRX / propriétés magnétiques.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis, structural characterization by x-ray powder and single crystal diffraction, IR spectroscopy and magnetic properties of two series of coordination complexes based on two derivatives of cinnamic acid and lanthanide ions. The use of 2-ethoxycinnamic led to six dinuclear complexes forming two iso-structural series and one complex having different structure with general formulas:

- $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Ln=Ce (III) (**1**), Nd (III) (**2**))
- $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMSO})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Ln=Gd (**3**), Dy (**5**) et Er (**6**))
- $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**4**)

Investigations of their magnetic properties reveals a genuine Single Molecule Magnet behaviour observed for the dysprosium-based compound **5**, while a field-induced slow relaxation of the magnetization is found for compounds **1**, **2** and **3**.

While the reaction with 3-ethoxycinnamic acid with lanthanide ions, led us to nine extended structures forming two iso-structural series and two different complexes with corresponding formulas:

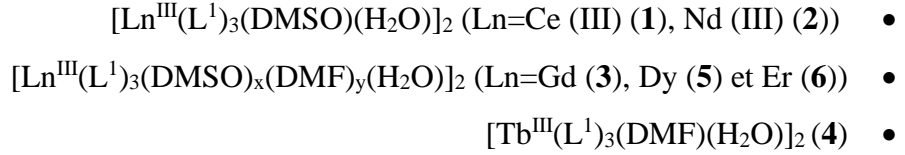
- $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Ce (**1**), Nd (**2**) et Gd (**3**))
- $\{[\text{Ln}(\text{L}^2)_3][\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (Ln=Gd (**4**), Tb (**5**), Dy (**6**) et Er (**7**))
- $\{[\text{Dy}(\text{L}^2)_3][\text{Dy}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (**8**)
- $\{[\text{Yb}(\text{L}^2)_3][\text{Yb}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\}_n$ (**9**)

Despite all compounds are based on the formation of infinite lanthanide-carboxylate chains, the structural study shows differences in the coordination environment of the lanthanide ions, and in the bridging modes of the carboxylate groups. This is also reflected on the supramolecular packing of the formed chains. Investigations of their magnetic properties reveal a field-induced slow relaxation for compounds **2**, **4** and **9**. Magnetic measurements revealed different magnetic interactions between the lanthanides ions, ferromagnetic interactions were highlighted for compound **4** (Gd) and **7** (Er), whereas for the other compound based on Gd (**3**), no significant magnetic interaction was observed, which could be justified by the different nature of the carboxylate bridges and the intermetallic distances.

Key words: Carboxylate bridges / lanthanides ions / cinnamic acid / DRX / Magnetic properties.

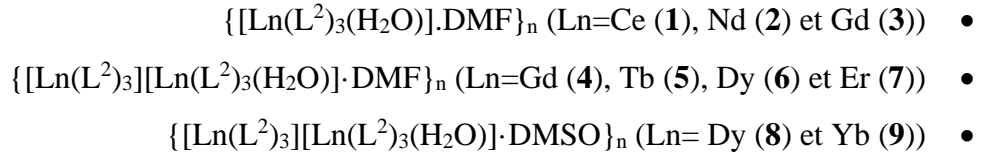
ملخص

يتحور عمل هذه الأطروحة على التحضير والدراسة البنيوية بالأشعة السينية (مسحوق وأحادي البلورة) والتحليل الطيفي للأشعة الحمراء، بالإضافة إلى الخصائص المغناطيسية لسلسلتين من مركبات بناءً على مشتقين من حمض سيناميك واللانثانيدات. أدى استخدام حمض 2-ethoxycinnamique إلى ست مركبات ثنائية النواة والتي شكلت سلسلتين متماثلتي البنية ومركب مختلف البنية ذوي الصيغ العامة:



كشفت القياسات المغناطيسية ان فقط المركب المعتمد على ايون Gd يظهر تفاعلات مغناطيسية ferromagnetique. في المقابل تُظهر جميع المركبات الأخرى سلوكاً مغناطيسياً antiferromagnetique. تبدي المركبات 1 (Ce)، 2 (Nd)، 3 (Gd) استرخاء بطيء للمغطة وهي تحت تأثير حقل مغناطيسي. بشكل استثنائي، أظهر المركب 5 (Dy) استرخاء بطيئاً للمغطة دون حقل مغناطيسي (a champ nul).

في حين أن تفاعل حمض 3-ethoxycinnamique مع أيونات اللانثانيد، أدى إلى تسع مركبات ذات هياكل ممتدة والتي شكلت اثنان سلاسل متماثلة البنية ومركبين مختلفين ذوي الصيغ العامة:



كشفت القياسات المغناطيسية التي أجريت على جميع المركبات عن تفاعلات مغناطيسية مختلفة بين مراكز اللانثانيدات، حيث أظهر المركب 4 (Gd) والمركب 7 (Er) تفاعلات مغناطيسية ferromagnetique، بينما لم يظهر المركب الآخر لنفس الايون 3 (Gd) أي تفاعل مغناطيسي، والذي يمكن تبريره بالطبيعة المختلفة لجسور الكربوكسيل والمسافات بين المعادن. في حين أن جميع المركبات الأخرى 1 (Ce)، 2 (Nd)، 5 (Tb)، 6 (Dy)، 8 (Dy) و 9 (Yb) تظهر سلوكاً مغناطيسياً antiferromagnetique. لم يلاحظ أي استرخاء بطيء للمغطة دون تطبيق حقل مغناطيسي، في حين لوحظ استرخاء بطيء للمركبات 2 (Nd)، 4 (Gd) و 9 (Yb) وهي تحت تأثير حقل مغناطيسي.

الكلمات الدالة: جسور الكربوكسيل/ حمض السيناميك / اللانثانيدات / إنعراج الأشعة السينية / الخصائص المغناطيسية.