

Design and magnetic behavior of redox-switchable polynuclear complexes

Design et modulation redox des propriétés magnétiques de complexes polynucléaires

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de l'université de Tokyo

École doctorale n°571, Sciences chimique : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie Référent : Faculté des Sciences Orsay

Thèse préparée dans l'**Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Talal MALLAH**, professeur, la co-direction de **Shin-ichi OHKOSHI**, professeur, le co-encadrement de **Nathalie BRIDONNEAU**, chargée de recherche CNRS

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 20 décembre 2024, par

Aristide Colin

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Rachel MÉALLET Professeure, Université Paris-Saclay	Présidente
Valérie MARVAUD Directrice de Recherche, Sorbonne Université	Rapporteuse & Examinatrice
Hiroko TOKORO Professeure, University of Tsukuba	Rapporteuse & Examinatrice
Tepei YAMADA Professeur, The University of Tokyo	Examineur
Tatsuya TSUKUDA Professeur, The University of Tokyo	Examineur
Yoshinori YAMANOI Assoc. Prof., The University of Tokyo	Examineur

Titre : *Design et modulation redox des propriétés magnétiques de complexes polynucléaires*

Mots clés : Magnétisme moléculaire, Calculs *ab initio*, Oxydoréduction (commutation), Ligand non-innocent

Résumé

Parmi la vaste classe des complexes de coordination moléculaire, certains composés présentent des propriétés magnétiques, pour un environnement de coordination approprié. Par exemple, ces propriétés incluent le comportement de molécule aimant, lorsque qu'il y a une barrière d'énergie à l'inversion de l'aimantation, ou des propriétés de bit quantique lorsque la dégénérescence de l'état fondamental est complètement levée. Combiner ces propriétés magnétiques avec d'autres, comme la luminescence ou la commutabilité magnétique dans des matériaux multifonctionnels est particulièrement intéressant. En effet, des applications telles que la manipulation et le stockage d'information, l'information quantique, les dispositifs spintroniques, les capteurs chimiques ou les micro-thermomètres peuvent être envisagées. Bien que prometteuse, la conception de tels complexes moléculaires magnétiques répondant à des stimuli externes représente un défi à la fois au niveau de la synthèse et au niveau de l'analyse des composés.

Les ligands pontants redox-actifs sont connus comme unités de construction pour la conception de complexes polynucléaires avec des interactions d'échange ajustables entre les centres magnétiques. Précédemment, notre groupe a contribué à l'émergence de la famille des composés moléculaires construits autour du ligand non-innocent hexahydroxytriphénylène (HHTP), avec un complexe trinuécléaire à base de nickel montrant des propriétés prometteuses pour la modulation redox du comportement magnétique. Le ligand HHTP est particulièrement intéressant car il possède sept états redox théoriques, passant, via des événements monoélectroniques successifs, de l'état tris-quinone à l'état tris-catécholate.

Dans cette thèse, l'accent est mis sur les complexes de coordination conçus autour du ligand HHTP. Leur synthèse est développée, leurs différents états redox sont isolés et leurs propriétés magnétiques sont étudiées à l'état solide par magnétométrie SQUID. Le comportement magnétique attendu est une modulation on/off de l'interaction d'échange entre les centres magnétiques, en fonction de la présence (ou absence) d'électrons non appariés sur le HHTP.

Des complexes trinuécléaires de nickel et de cobalt, ainsi qu'un dimère hexanucléaire de nickel avec le ligand HHTP sont rapportés. L'étude des différents états redox isolés met en évidence la modulation des propriétés magnétiques par le commutateur redox. Le comportement observé de commutation du comportement magnétique via le switch redox est rationalisé par des calculs *ab initio*, révélant la structure électronique du HHTP et les mécanismes de l'interaction de spin en son sein.

En outre, il est fait état d'explorations ayant pour but de synthétiser des complexes trinuécléaires à base de lanthanides autour du ligand HHTP et des complexes binuécléaires autour du ligand chloranilate.

Title : *Design and magnetic behavior of redox-switchable polynuclear complexes*

Keywords : Molecular magnetism, *Ab initio* computations, redox (switch), non-innocent ligand

Abstract

Among the large class of molecular coordination complexes, some compounds exhibit magnetic properties, given a suitable coordination environment of their metallic ions. For instance, these properties can be the single molecule magnet behavior, when there is an energy barrier to the reversal of the magnetization, or qubit properties when the degeneracy of the ground state is fully lifted. Combining these magnetic properties with others like luminescence or magnetic switchability into multifunctional materials is of interest for applications such as, data manipulation and storage, quantum information, spintronic devices, chemisensors or microthermometers. Although very promising, designing such magnetic molecular complexes that respond to external stimuli is both a synthetic and analytical challenge.

Redox-active bridge ligands are well-known as building blocks to design polynuclear complexes with tunable exchange interaction between magnetic centers. Previously our group contributed to the emerging family of compounds based on the hexahydroxytriphenylene (HHTP) non-innocent ligand with a trinuclear nickel-based complex showing promising magneto-redox coupled properties. The HHTP ligand is particularly interesting as it has seven theoretical redox states going, through successive monoelectronic events, from the tris-quinone to the tris-catecholate state.

In this work the focus is on coordination complexes designed around the HHTP ligand. Their synthesis is developed, isolation of their different redox states is carried out and their magnetic properties are investigated in the solid state by SQUID magnetometry. The expected magnetic behavior is an on/off switch of the exchange coupling between the magnetic centers depending on the presence (or absence) of unpaired electrons on the HHTP.

Trinuclear complexes of nickel ions and cobalt ions are reported along with an hexanuclear nickel HHTP dimer. The study on the different isolated redox states puts in evidence the modulation of the magnetic properties with the redox switch. The observed magneto-redox switch behavior is rationalized by *ab initio* calculations unveiling the electronic structure of HHTP and the internal mechanisms of spin interaction.

Additionally, explorations to synthesize lanthanide-based trinuclear complexes around the HHTP and binuclear complexes around the chloranilate ligand are reported.