

## ADS DE CHIMIE

### THÈME : CHIMIE DES LANTHANIDES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Le tris-dipicolinate de lanthanide : un complexe à tout faire ? », p 12 à 21 (**ne pas lire les pages 16 à 21**), l'Actualité Chimique n°475, juillet-août 2022.

Article n°2 : « Degrés d'oxydation métalliques et ligands redox non innocents », p 61 à 67, l'Actualité Chimique n°424, septembre 2017.

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « la chimie des lanthanides » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

### Le tris-dipicolinate de lanthanide : un complexe à tout faire ?

**Résumé** Les complexes tris-dipicolinate de lanthanide forment une famille de composés extrêmement simples à préparer et à cristalliser. Ils permettent d'étudier une très large gamme de propriétés physico-chimiques, depuis les sciences des matériaux (ingénierie cristalline, luminescence, optique non linéaire) jusqu'à l'interface de la biologie structurale et l'étude en solution des interactions supramoléculaires avec des biomolécules par RMN paramagnétique.

**Mots-clés** Lanthanide, luminescence, cristallographie, protéine, RMN.

**Abstract** Lanthanide tris-dipicolinate: a do-it-all complex?

Lanthanide tris-dipicolinate complexes form an isostructural family that can be easily prepared and crystallized. They allow the study of a wide range of physico-chemical properties from material sciences (crystal engineering, luminescence, nonlinear optics) to the interface of structural biology and the study of supramolecular interactions with biomolecules in solution by paramagnetic NMR.

**Keywords** Lanthanide, luminescence, crystallography, NMR, protein.

Les complexes anioniques tris-dipicolinate de lanthanide (figure 1), notés  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  (avec DPA = dipicolinate = 2,6-pyridine dicarboxylate), ont été décrits dans la littérature pour la première fois à la fin des années soixante [1] et leurs structures radiocristallographiques déterminées par le Suédois Albertsson en 1970 [2]. Depuis cette époque, leur facilité de synthèse et de cristallisation en font une famille de complexes extrêmement polyvalente en chimie de coordination des lanthanides. Avec les complexes de  $\beta$ -dicétonates, ce sont sans aucun doute les complexes de lanthanide les plus étudiés en physico-chimie et ils sont à la chimie des éléments *f* ce que le complexe ruthénium tris-bipyridine  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  est à la chimie de coordination des métaux *d* ou le ferrocène  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  à la chimie organométallique.

Les complexes tris-dipicolinate de lanthanide présentent une coordinance 9 (O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>) formant un polyèdre de coordination de symétrie 3 avec une géométrie trigonale prismatique tricappée. Leur caractère tris-anionique a permis de les associer, au fil des ans et des applications, à une très large variété de contre-ions et plus de 380 structures concernant cette famille de complexes ont été déposées dans la base de données structurales de Cambridge. Ainsi, ces composés ont été étudiés dans la littérature sous de très nombreuses formes. Bien sûr, ils ont permis la préparation d'une large gamme de matériaux cristallins purs, sous forme de co-cristaux ou encore de cristaux cœur-coquille comme illustré plus loin, mais ils ont également été impliqués comme dopants dans une très grande diversité de matériaux comme les liquides ioniques, les cristaux liquides, les MOF (« metal-organic frameworks »), les matériaux hybrides de type sol-gel ou d'autres matrices inorganiques. Dans tous les cas, les complexes anioniques  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  ont permis d'explorer une grande variété d'applications en tirant parti des propriétés intrinsèques extraordinaires des éléments *f* que sont notamment la luminescence, le (para)magnétisme, l'absorption des rayons X, etc.

Depuis une vingtaine d'années, notre équipe a largement utilisé ces composés robustes dans de nombreux champs d'applications : ingénierie cristalline, luminescence, matériaux pour l'éclairage, optique non linéaire, auxiliaires pour la détermination de structures cristallographiques de protéines, et finalement pour l'étude des interactions supramoléculaires

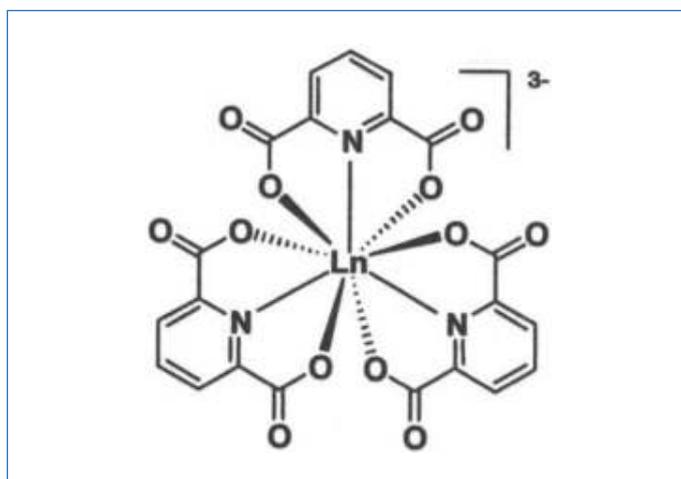


Figure 1 - Représentation d'un complexe tris-dipicolinate de lanthanide (forme  $\Delta$ ).

avec des biomolécules (protéines, peptides) par une approche combinant RMN paramagnétique et calculs théoriques. Cet article passe en revue les différentes propriétés physico-chimiques des complexes tris-dipicolinate de lanthanide qui ont été exploitées pour ces diverses applications.

#### Ingénierie cristalline et luminescence

Au cours de l'étude de l'interaction des complexes tris-dipicolinate de lanthanide avec les protéines (voir plus loin), nous avons découvert l'affinité particulière de ces composés pour le cation guanidinium ( $\text{Gua}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ ) et ses dérivés. Ce cation est capable de remplacer quantitativement n'importe quel contre-cation alcalin en solution et permet une cristallisation très facile des composés  $\text{Gua}_3[\text{Ln}(\text{DPA})_3]$  [3]. Les structures par diffraction des rayons X ont été résolues pour tous les éléments 4*f* (à l'exception du prométhéum radioactif) et il apparaît que la série n'est pas parfaitement isostructurale. Les éléments précoces, situés au début de la ligne des éléments *f* (La, Ce, Pr, Nd, Eu), cristallisent avec trois molécules d'eau dans un groupe d'espace orthorhombique (*Pbca*) alors que les éléments tardifs, situés au contraire en fin de la ligne du tableau périodique (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), cristallisent avec 0,25 molécule d'eau dans un groupe d'espace monoclinique

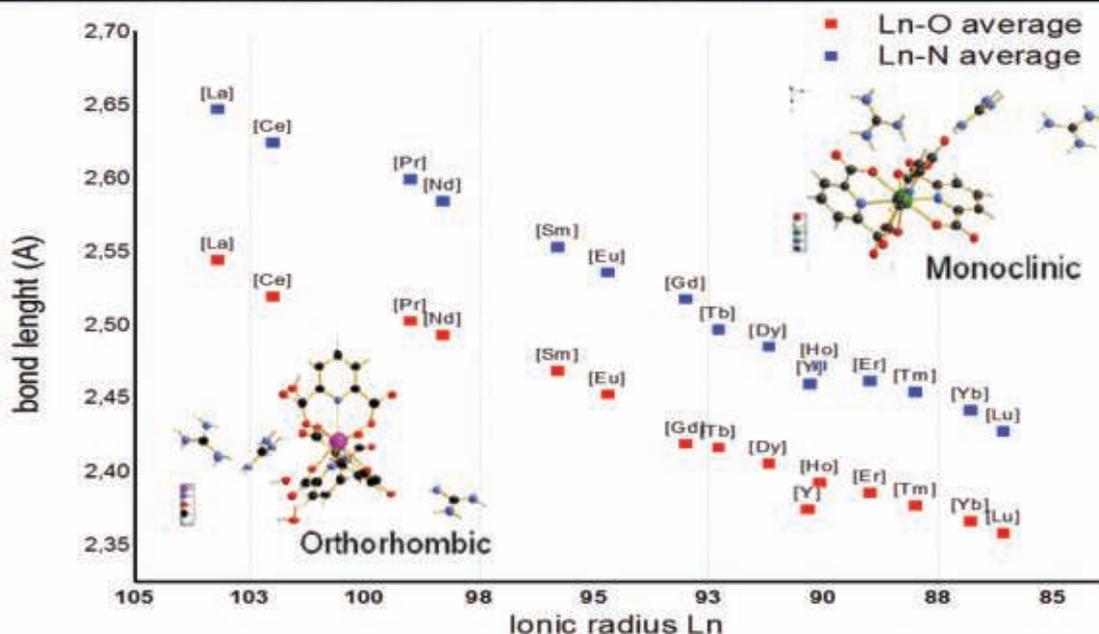


Figure 2 - Haut : photographie de poudres cristallines le long de la série des éléments 4f. Bas : variation des distances moyennes Ln-O et Ln-N mesurées pour la série de complexes  $\text{Gua}_3[\text{Ln}(\text{DPA})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  par diffraction des rayons X. En insert sont représentées les structures radiocristallographiques observées de part et d'autre du « gadolinium break ».

( $P2_1/c$ ) (figure 2). Cette rupture au niveau du gadolinium est fréquemment rencontrée dans la chimie de coordination des lanthanides et est appelée « gadolinium break ». Dans tous les cas, l'empilement cristallin est très similaire et consiste en des couches alternées d'anions  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  et de contre-ions  $\text{Gua}^+$  formant des liaisons hydrogène fortes avec les groupements carbonyle des ligands picolinate. Les complexes  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  sont tous similaires et présentent le polyèdre de coordination  $\text{O}_6\text{N}_3$  attendu, avec cependant une légère distorsion de la symétrie 3 induite par l'empilement. Les longueurs de liaison moyennes Ln-N et Ln-O diminuent régulièrement le long de la série (figure 2) et illustrent une fois de plus la contraction du rayon ionique appelée aussi contraction lanthanidique le long de la série des éléments 4f. Tous ces composés (à l'exception du Ce(III)) sont parfaitement incolores en solution aqueuse diluée. Cependant, comme illustré par la figure 2, certaines poudres microcristallines sont colorées allant du jaune pâle (Dy, Sm et Ho) au vert pâle (Pr), voire au violet (Nd) et au rose (Er). Les complexes de La, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb et Lu sont totalement incolores, conduisant à des cristaux translucides. Ces couleurs peu intenses, presque pastel, ne proviennent donc pas du ligand picolinate mais de l'élément 4f et sont la conséquence des transitions intratomiques  $f-f$ . Ces transitions  $f-f$  sont interdites de symétrie selon les règles de Laporte et présentent donc de très faibles coefficients d'extinction molaire ( $< 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), ce qui explique une coloration peu ou pas visible en solution diluée.

La coloration observable à l'état solide n'est due qu'à la très forte concentration de lanthanides dans les cristaux. Ces bandes d'absorption sont fines et caractéristiques de chaque élément : ainsi à titre d'exemple, la jolie coloration violette du complexe de néodyme,  $\text{Gua}_3[\text{Nd}(\text{DPA})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , est due à la présence de nombreuses transitions localisées dans le visible entre 520 et 650 nm depuis le niveau fondamental  $^4I_{9/2}$  vers les niveaux excités  $^4G_{5/2}$ ,  $^4G_{7/2}$  et  $^4G_{9/2}$ . Le cas du complexe d'holmium,  $\text{Gua}_3[\text{Ho}(\text{DPA})_3] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  est particulièrement intéressant car ce composé est jaune très pâle à la lumière du jour mais il présente une coloration rose intense sous un éclairage artificiel par une lampe trichromatique (type tube fluorescent ou lampe fluoro-compacte, figure 3). Cette différence de couleur est due à la présence de multiples transitions  $f-f$  de l'Ho(III) dans le visible mais plus particulièrement des transitions  $^5I_8 \rightarrow ^5F_4$  et  $^5I_8 \rightarrow ^5S_2$  vers 530-550 nm qui absorbent la composante verte des lampes trichromatiques provenant de l'émission du Tb(III) à 544 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^4F_5$ ). Cela illustre le caractère relatif d'une impression visuelle qui dépend parfois de l'éclairage. En revanche, la couleur jaune poussin très intense du complexe de cérium(III) a une autre origine. Elle est due à la présence d'une transition MLCT (« metal-to-ligand charge transfer »)  $4f^1 \rightarrow \pi^*$  centrée à 369 nm ( $\epsilon = 250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour cet état d'oxydation. Un autre aspect singulier des composés du Ce(III) est qu'ils sont les seuls de la série des lanthanides à pouvoir s'oxyder facilement en Ce(IV) (NB : des complexes de Tb(IV) ont été également

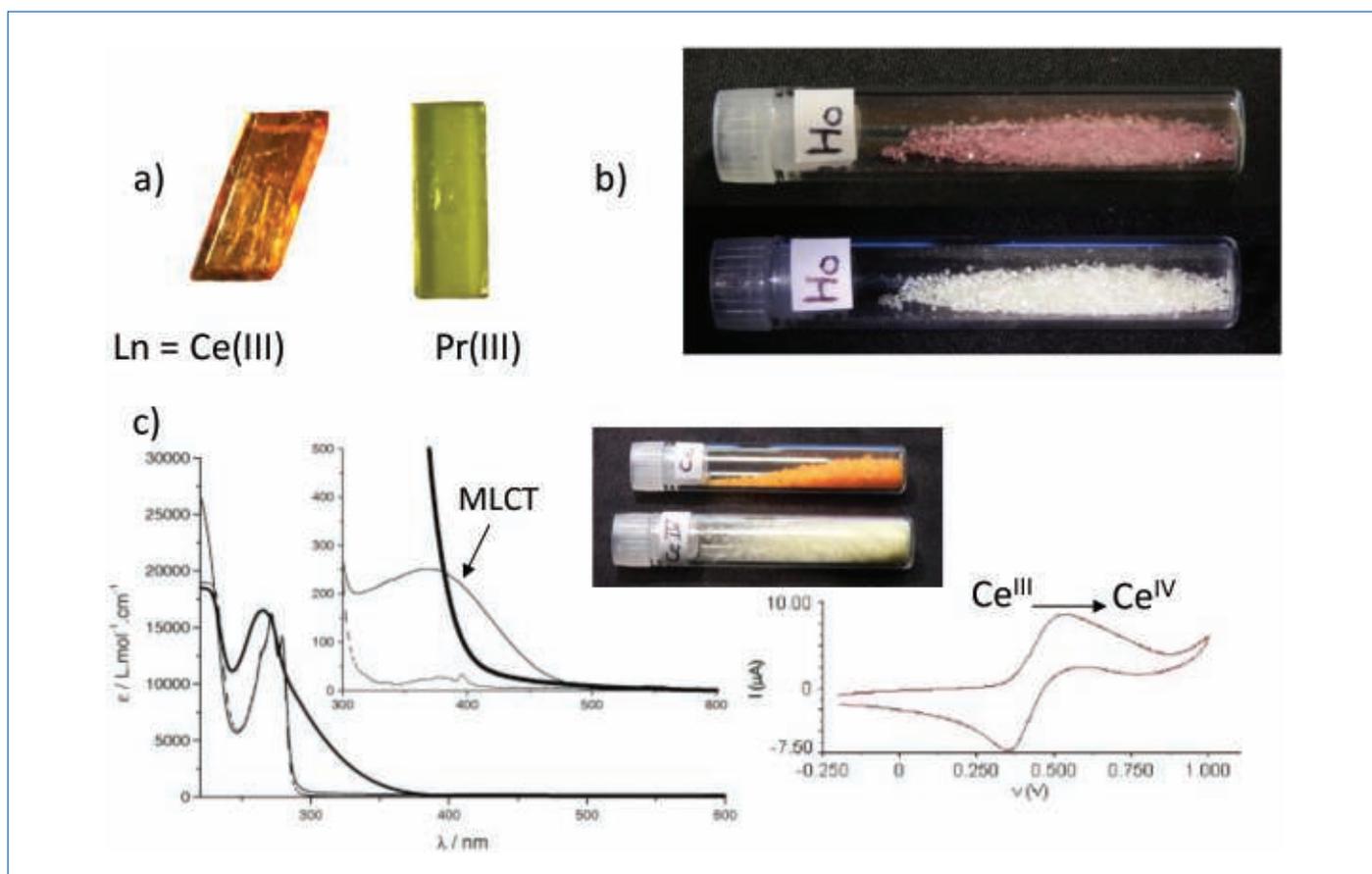


Figure 3 - a) Sélection d'images de cristaux de taille millimétrique de complexes  $Gd_3[Ln(DPA)_3].xH_2O$  ( $Ln = Ce(III)$  et  $Pr(III)$ ). b) Changement de couleur du complexe  $Gd_3[Ho(DPA)_3].0,25H_2O$  en fonction de l'éclairage ; lumière artificielle trichromatique (haut) et lumière naturelle (bas). c) Spectroscopie et voltampérométrie cyclique du complexe de  $Gd_3[Ce(DPA)_3].3H_2O$  ainsi que changement de couleur observé lorsque l'on passe du  $Ce(III)$  (haut) au  $Ce(IV)$  (bas).

décrits récemment). Le potentiel redox du couple  $Ce^{III}/Ce^{IV}$  mesuré par voltampérométrie cyclique pour le complexe  $Gd_3[Ce(DPA)_3]$  dans l'eau est seulement de +0,44 V par rapport à l'électrode à calomel saturé (CS) (figure 3) [4]. Ceci se traduit par un changement de couleur drastique du jaune au blanc dû à la disparition de la transition MLCT dans cet état d'oxydation comme le révèlent les images des cristaux d'analogues du  $Ce^{III}$  et  $Ce^{IV}$  sur la figure 3 [4].

Ces cristaux d'excellente qualité sont des objets de choix pour réaliser des études de luminescence à l'état solide par spectroscopie mais aussi par microscopie. Sous irradiation UV à 280 nm, il est très simple d'induire la luminescence de la terre rare par effet d'antenne. Sans surprise, les complexes d'euprium et de terbium (III) sont particulièrement émissifs, respectivement dans le rouge et le vert. Il est également possible d'observer l'émission pâle, jaune-orangé du samarium et blanchâtre du dysprosium. Enfin, les spectres d'émission très peu intenses du thulium et de l'ytterbium ont également pu être mesurés [4]. Dans tous les cas, les profils d'émission caractéristiques de chaque élément ont été mesurés et les spectres d'excitation indiquent sans ambiguïté deux zones bien distinctes : une bande large et intense s'étendant jusqu'à 350 nm, commune à tous les spectres et saturant souvent le détecteur que l'on peut attribuer à l'excitation par effet d'antenne via les ligands picolinate ; et des bandes fines et structurées, caractéristiques de chaque ion et qui correspondent aux transitions  $f-f$ .

L'observation de cette luminescence par microscopie est également intéressante. Elle révèle en effet que l'irradiation dans le ligand antenne (280 nm) implique principalement

la surface des cristaux car la lumière incidente est très intégralement absorbée par les premières couches du cristal. En revanche, l'excitation dans les bandes  $f$  provoque une émission beaucoup plus ténue qui provient cette fois de tout le volume du matériau. Cette différence s'explique par le faible coefficient d'extinction molaire des transitions  $f-f$  qui permet à la lumière incidente de pénétrer l'intégralité du volume cristallin, et donc d'induire une émission volumique. Il est donc crucial de tenir compte du fait que les propriétés d'absorption à l'état solide dépendent du volume dans l'interprétation des spectres d'excitation (figure 4). La co-cristallisation de deux (ou plusieurs) complexes de  $Gd_3[Ln(DPA)_3]$  a été possible, comme dans le cas de co-cristaux entre complexes d'euprium et de terbium. Dans ce cas, c'est l'élément majoritaire qui imposera le groupe d'espace du co-cristal [5]. Sous irradiation, les deux émissions de l'euprium et du terbium se conjuguent, permettant d'obtenir selon la composition un dégradé de rouge au jaune puis au vert (figure 4).

De manière plus étonnante, le trempage d'un cristal issu d'une première cristallisation dans une solution d'un complexe d'un autre élément  $f$  permet de faire croître une couche de surface sur un cœur cristallin (d'où le nom de cristaux « core-shell » ou cœur-coquille). Dans ce cas aussi, il a été possible de mélanger les familles isostructurales et préparer des matériaux cœur-coquille de type  $La@Eu$ ,  $Y@Tb$  et  $Eu@Tb$  (le premier élément désignant la coquille, le second le cœur) [6]. La caractérisation chimique de ces matériaux a été réalisée de deux façons : soit en coupant le matériau en deux et en analysant la tranche par microscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou émission de fluorescence, soit sur le matériau entier dans

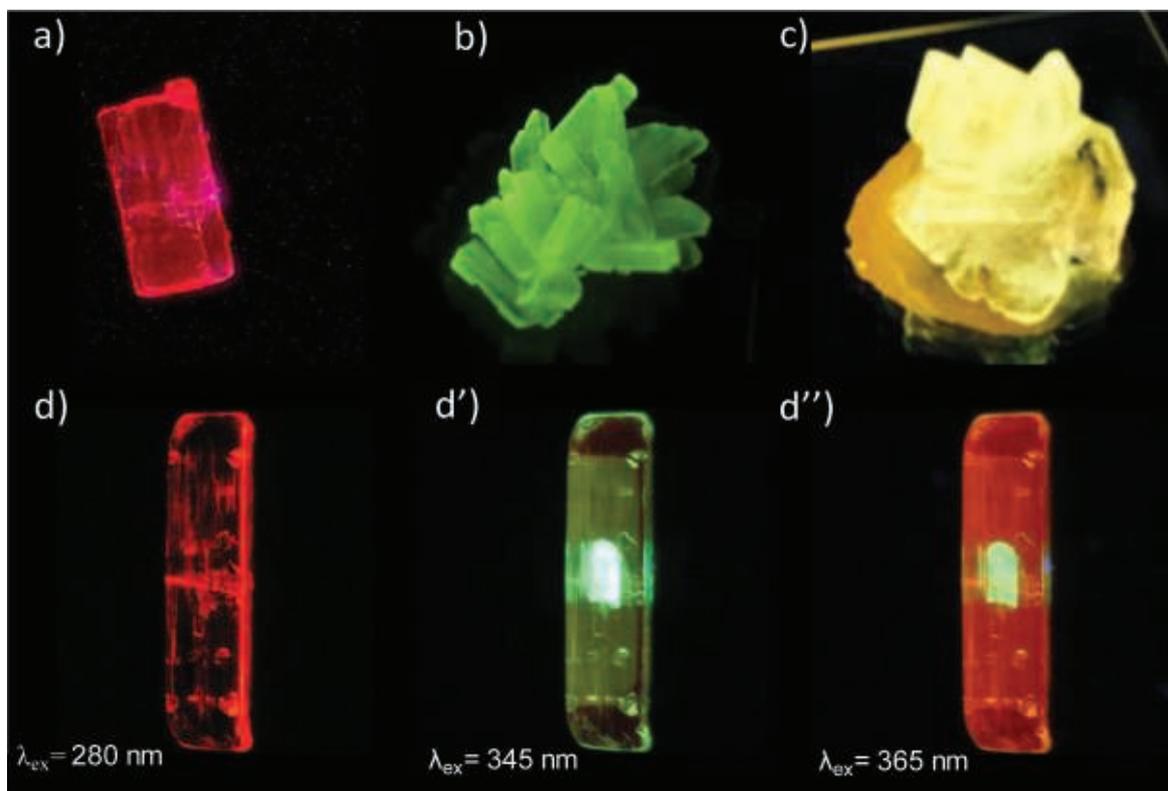


Figure 4 - Cristaux de  $\text{Gu}_3[\text{Ln}(\text{DPA})_3]$  sous irradiation : a) Ln = Eu ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ) ; b) Ln = Tb ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ) ; c) co-cristaux Ln = Eu, Tb (50/50,  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ). Cristaux cœur-coquille Eu@Tb sous différentes irradiations : d)  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$  ; d')  $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$  ; d'')  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ .

le cas du composite Y@Tb par tomographie par absorption des rayons X en tirant parti de la différence d'absorption X des deux éléments. Cette méthode est redoutable car elle permet d'imager rapidement le matériau dans son volume et d'en faire une reconstruction 3D précise.

Les propriétés optiques de ces matériaux ont été étudiées par microscopie en profitant de la dualité entre excitation de surface par effet d'antenne et excitation de volume dans les bandes  $f$ . Dans le cas des composés La@Eu et Y@Tb, l'excitation de surface ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ) est entièrement absorbée par les couches superficielles non émissives de complexe respectivement de La et Y, alors que les excitations dans les bandes  $f$  de l'europlum et du terbium (respectivement  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  et  $490 \text{ nm}$ ) induisent l'émission diffuse du volume de cœur. Dans le cas du composite Eu@Tb, le résultat est encore plus visuel (figure 4) puisque l'excitation de surface induit la luminescence rouge de l'europlum alors que l'excitation sélective du cœur provoque la luminescence verte du terbium. Enfin, il est possible d'exciter simultanément les transitions  $f$  de l'europlum et du terbium à la longueur d'onde commune de  $365 \text{ nm}$  et provoquer ainsi l'émission volumique bicolore de ces deux éléments. On touche ici du doigt la subtilité de la spectroscopie des éléments  $f$  à l'état solide ; en effet, une excitation très (voire trop) efficace dans un chromophore antenne ne va affecter que les couches superficielles du cristal et donc n'induire l'émission que d'un petit volume de matière à la surface. En revanche, une excitation dans les bandes  $f$  bien moins efficace en première analyse (de cinq ordres de grandeur environ pour un chromophore) va permettre d'exciter comparativement un volume de matière beaucoup plus important et conduire à une émission volumique intense (figure 4).

Cette observation, en apparence anodine, nous a conduits à envisager l'utilisation de ces émetteurs moléculaires pour la synthèse de matériaux hybrides pour l'éclairage domestique, en particulier pour les lampes fluoro-compactes. L'objectif était de concurrencer les matériaux luminescents inorganiques, aussi appelés « phosphores », en intégrant la problématique du recyclage des terres rares dès la conception du matériau. Les phosphores sont en effet des oxydes mixtes extrêmement stables, mais par conséquent difficiles à recycler. L'objectif était donc d'incorporer les complexes tris-dipicolinate d'europlum et de terbium dans une matrice de silice mésoporeuse et de tirer profit de l'effet d'antenne efficace pour réduire les quantités de métaux. Notre équipe a ainsi préparé ces matériaux hybrides par une simple adsorption de complexe dans une silice mésoporeuse SBA-15 (diamètre des pores :  $10 \text{ nm}$ ) en utilisant une technique appelée « incipient wetness impregnation » (IWI), qui consiste à n'utiliser qu'un faible volume de solution concentrée égal au volume poreux du matériau pour réaliser l'imprégnation et ainsi s'assurer que tout le composé dopant se situe à l'intérieur des mésopores, après évaporation du solvant. Le matériau présente un dopage massique de  $9 \%$  et une répartition homogène du complexe d'europlum dans les pores comme l'atteste la microscopie électronique à transmission couplée avec une détection EDX. L'absence de liaison covalente entre la silice et le complexe permet la récupération aisée de ce dernier par simple lavage avec une solution d'eau chaude légèrement acide à  $\text{pH} = 4$  ( $94 \%$  de recyclage).

Le matériau hybride dopé présente un spectre d'émission identique à celui du complexe pur, prouvant que la structure de ce dernier n'a pas été modifiée lors de l'imprégnation. En revanche, la luminance du matériaux hybride dopé

(c'est-à-dire la quantité de lumière émise pour une excitation donnée) est bien supérieure à celle d'un mélange équivalent de microcristaux de complexe et de silice broyés (2,88 vs 0,89 Cd) [7]. Ce résultat s'explique par un phénomène identique à celui décrit au paragraphe précédent : sous irradiation UV, un cristal ou un microcristal n'est excité qu'en surface, les molécules plus internes ne participant donc pas à la luminescence. Partant de cette constatation, l'efficacité peut être nettement augmentée en réduisant l'épaisseur du cristal. Ainsi, un même complexe adsorbé de façon homogène en monocouche sur un matériau de grande surface spécifique sera irradié dans son ensemble. De ce fait, pour une même quantité de matière, une poudre cristalline sera moins émissive qu'une monocouche. Au cours de cette étude, nous avons également remarqué que la durée de vie de luminescence du complexe au sein du matériau hybride était supérieure à celle des cristaux et qu'elle augmentait encore après séchage extrême sous atmosphère inerte. De nombreuses hypothèses sont proposées dans la littérature pour expliquer cette observation, beaucoup d'entre elles reposant sur un effet supposé de l'encapsulation de complexes de lanthanide dans les silices. L'explication est en fait beaucoup plus simple et découle du changement d'indice de réfraction du milieu entre un cristal pur et un matériau hybride poreux dopé. L'augmentation du temps de vie après séchage s'explique quant à elle par le départ des molécules d'eau de la seconde sphère de coordination des composés. La présence de ces molécules d'eau permet en effet des chemins de désexcitation non radiative alternatifs au détriment de la luminescence (selon un mécanisme de transfert d'énergie entre états électroniques et vibrationnels).

### Optique et microscopie non linéaires

L'irradiation de molécules, non plus par des sources lumineuses classiques (lampe, LED), mais par des sources laser pulsées de très fortes intensités maximales (liées à des durées d'impulsion ultra-courtes de l'ordre de la femtoseconde) nous fait quitter la spectroscopie classique et entrer dans le monde de l'optique non linéaire. L'objectif n'est pas ici de faire une description exhaustive des phénomènes physiques mis en œuvre et le lecteur est invité à se référer à des revues ou monographies disponibles dans la littérature [8]. En quelques mots, les phénomènes non linéaires fortement improbables deviennent observables lorsque la densité de photons concentrés dans un volume donné est suffisamment grande, condition réalisée en utilisant un laser pulsé comme source. On distingue alors deux types de phénomènes (*figure 5*) : les phénomènes non résonants considérés comme une perturbation de l'état fondamental comme la génération de seconde harmonique (optique non linéaire (ONL) du second ordre) dont l'efficacité au niveau moléculaire (appelée hyperpolarisabilité quadratique,  $\beta$ ) reflète la polarisabilité dynamique de la molécule, c'est-à-dire la polarisabilité induite par le champ électrique associé au laser incident ; et les phénomènes non linéaires résonants comme l'absorption biphotonique induisant le passage d'une molécule de son état fondamental à l'état excité par une absorption simultanée de deux photons d'énergie moitié via un état virtuel. Ce phénomène est quantifié par la section efficace d'absorption à deux photons notée  $\sigma$ . Si les terres rares ont reçu une attention soutenue dans les domaines du magnétisme ou de la luminescence, leurs propriétés ONL n'avaient été au début des années 2000

que très peu étudiées. Les complexes tris-dipicolinate de lanthanide forment une famille particulièrement adaptée à l'étude en optique non linéaire du second ordre. En effet, ces complexes sont non centrosymétriques et présentent une symétrie  $D_3$  dite octupolaire [9]. Les conditions nécessaires pour présenter une activité ONL du second ordre sont donc réunies. Les mesures de l'hyperpolarisabilité quadratique  $\gamma$  qui caractérise l'activité ONL du second ordre ont été réalisées par diffusion harmonique de la lumière (DHL ; en anglais HRS (« hyper Rayleigh scattering ») ou HLS (« harmonic light scattering »)) en utilisant un laser à 1,06  $\mu\text{m}$ . Nous avons mis en évidence l'augmentation régulière de l'activité ONL tout au long de la série des lanthanides, du lanthane au lutécium, et ainsi souligné le rôle prépondérant du métal central [10]. L'étude du cas particulier de l'yttrium, dont le rayon ionique est similaire à celui de l'erbium mais dont la configuration électronique  $4f^0$  le rend similaire au lanthane, a été déterminante pour la compréhension du phénomène. En effet, la forte analogie entre les propriétés ONL des composés d'yttrium et du lanthane permet de conclure sans ambiguïté que l'exaltation de l'activité ONL est reliée à un critère électronique, et non au critère géométrique qu'est la contraction lanthanidique, classiquement invoqué dans la littérature pour expliquer des évolutions de propriétés [10]. Ce résultat suggère une participation directe des électrons  $f$  à l'activité ONL du complexe. Il s'agit d'une propriété intrinsèque nouvelle des lanthanides qui a depuis été confirmée par plusieurs autres groupes. La découverte de la contribution des électrons  $f$  à l'activité ONL du second ordre nous a conduits à nous interroger sur leur nature. En effet, ces électrons sont généralement considérés comme des électrons de cœur, ne participant pas, ou peu, à la liaison chimique, et relativement insensibles aux ligands qui forment la sphère de coordination. Contrairement aux idées reçues, les électrons  $f$  sont fortement (hyper)polarisables et une étude combinée cristallographie/calcul théorique a permis de démontrer le caractère fortement polarisable des électrons  $f$  en mettant en évidence une perturbation du nuage électronique  $f$ , d'origine électrostatique induite par la nature des ligands coordonnés à l'ion lanthanide [11].

L'ensemble de ces complexes absorbent dans l'UV entre 250 et 300 nm et sont émissifs, notamment les composés de l'euprotium et du terbium (III). L'utilisation d'un laser pulsé à 532 nm pourrait permettre l'obtention de luminescence par excitation biphotonique (phénomène d'optique non linéaire résonant du troisième ordre). Cette expérience a été menée non seulement par spectroscopie en solution, mais également et pour la première fois en microscopie sur des cristaux de  $\text{Gua}_3[\text{Ln}(\text{DPA})_3]$  (Ln = Eu, Tb). Comme attendu, l'irradiation à 532 nm d'un complexe de terbium en solution et à l'état solide induit la luminescence du terbium par absorption biphotonique, comme l'atteste la variation quadratique de l'intensité de luminescence avec la puissance du laser incidente (cette variation est le signe d'une absorption de deux photons) [3]. En revanche, le comportement du complexe d'euprotium (III) est complètement différent avec une variation linéaire de l'intensité du signal de luminescence avec la lumière incidente. Cette variation inattendue s'explique par la présence de la transition  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$  qui présente un coefficient d'extinction linéaire de  $0,015 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  qui masque totalement le phénomène non linéaire d'absorption à deux photons. Cela permet d'avoir une idée des efficacités relatives des phénomènes linéaires et non linéaires : un phénomène d'absorption linéaire, même très faible, sera

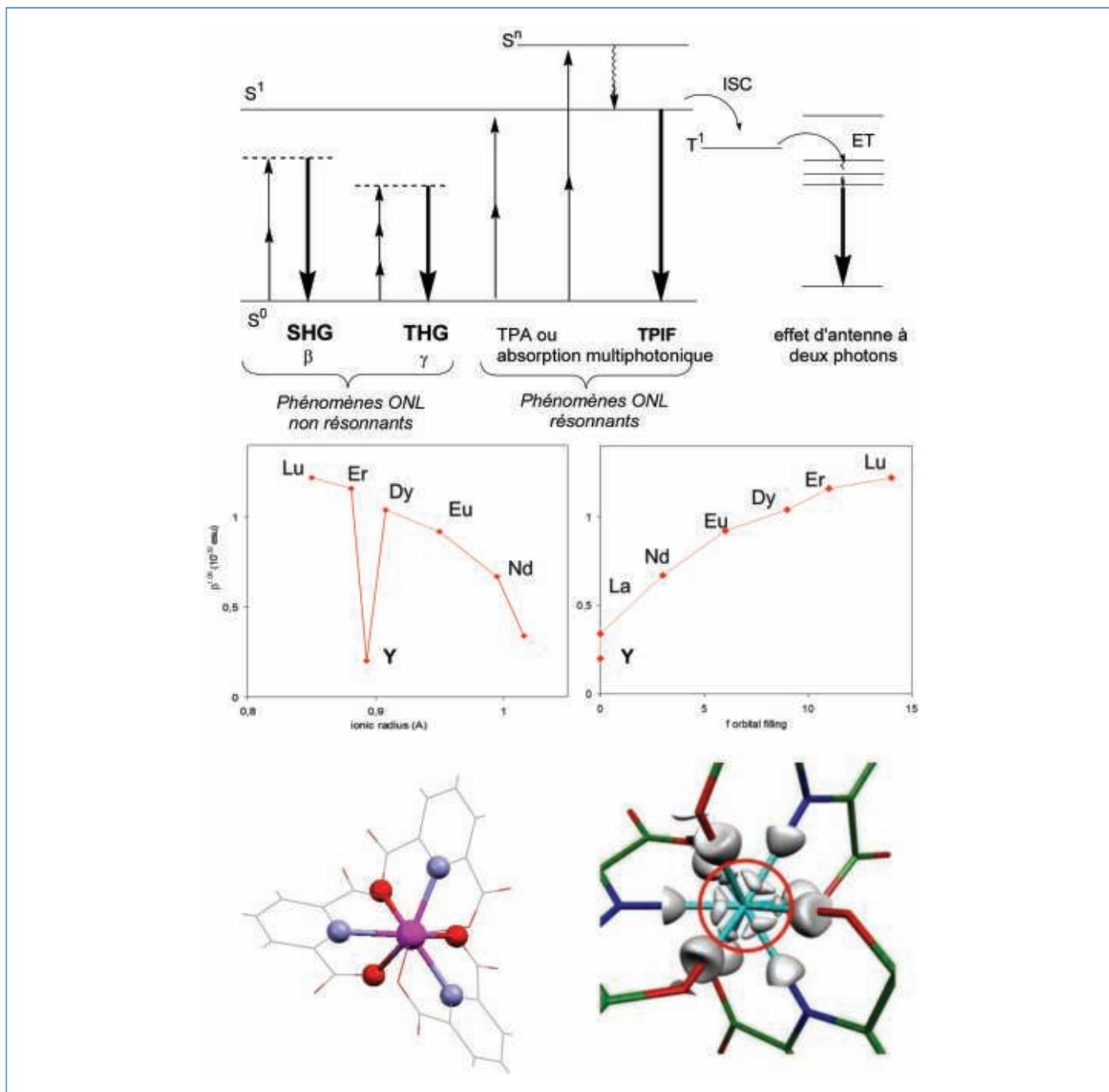


Figure 5 - Haut : présentation générale des phénomènes d'optique non linéaire (SHG, THG (« second (third) harmonic generation »), TPA (« two photon absorption »), TPIF (« two photon induced fluorescence »)). Milieu : variation de l'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$  en fonction du rayon ionique ou de la configuration électronique de l'ion lanthanide. Bas : structure optimisée du composé  $[\text{Lu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  (N bleu, O rouge) et représentation des maxima de déformation de densité électronique  $f$  dont les plus proches du noyau sont localisés à l'opposé des liaisons de coordination (intérieur du cercle rouge).

capable d'empêcher totalement l'observation d'un phénomène d'absorption biphotonique pourtant concomitant.

### Cristallisation et résolution de structures de protéines

La recherche permet parfois des rencontres extraordinaires. C'est ainsi que de manière totalement inattendue, nous avons été contactés en 2004 par Richard Kahn, chercheur à l'Institut de biologie structurale de Grenoble (IBS). Richard était un scientifique possédant une culture scientifique peu commune. Physicien de formation et cristallographe renommé, il était capable de comprendre et de discuter facilement avec un biologiste comme avec un chimiste. Depuis les années 1990,

il développait l'utilisation de lanthanides comme auxiliaires pour la détermination de structures de protéines grâce à leurs propriétés intrinsèques de diffusion anormale liées à leurs très fortes absorptions X (raie blanche des lanthanides). Ces propriétés permettent de résoudre le problème des phases en cristallographie, passage indispensable pour la détermination des structures par diffraction des rayons X de ces biomacromolécules. L'utilisation de sels de lanthanide (ou d'uranyle) pour cette application s'était révélée infructueuse car ces ions métalliques se liaient très fortement aux acides carboxyliques des protéines et provoquaient des modifications du repliement des protéines, et donc la perte de leur structure tertiaire, mais aussi conduisaient à des phénomènes d'agrégation. Les seuls cas qui fonctionnaient étaient ceux

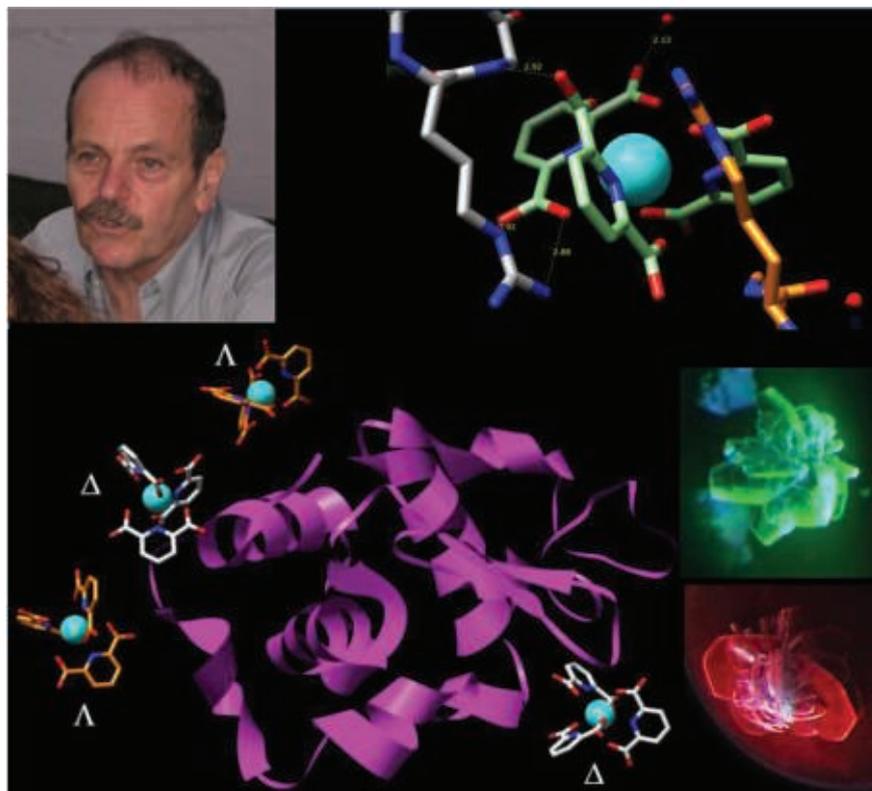


Figure 6 - Portrait de Richard Kahn et structure de la protéine HEWL co-cristallisée en présence de  $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$ . Bas : zoom d'un site d'interaction illustrant l'interaction spécifique avec l'arginine et image de co-cristaux sous irradiation UV avec  $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$  (vert) et  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  (rouge).

des protéines à calcium par substitution du  $\text{Ca}^{2+}$  par un  $\text{Ln}^{3+}$  quasi isostère. L'idée d'utiliser des complexes de coordination pour stabiliser les ions lanthanide a permis de remédier à ce problème et de préparer des adduits supramoléculaires {complexes de lanthanide/protéine} [12]. Plusieurs structures ont été résolues par cette méthode, sans jamais modifier le repliement des protéines. À l'époque, Richard s'était limité aux seuls complexes commerciaux, à savoir les agents de contraste pour l'IRM, et souhaitait collaborer avec un groupe de chimistes pour diversifier les structures étudiées. Son enthousiasme communicatif nous a convaincus de nous lancer dans cette aventure complètement nouvelle, sans nous douter de l'importance que prendrait ce projet au fil des ans. Richard est malheureusement décédé en 2016 et nous avons décidé de poursuivre ses travaux. Cette revue était un bon endroit pour lui rendre un hommage amical.

La diffusion anormale a été une révolution en bio-cristallographie dont Richard a été un pionnier en participant à la première détermination de structure par la méthode MAD (« multiwavelength anomalous diffraction »), publiée en 1985 [13]. La diffusion anormale correspond à un phénomène de diffusion élastique résonante du nuage électronique, en particulier lorsque l'énergie du faisceau incident est proche d'un seuil d'absorption de l'élément considéré. Ce phénomène a pour conséquence de modifier l'intensité des réflexions des paires de Friedel, qui sont identiques en absence de diffusion anormale [14]. Ainsi, en présence de diffusion anormale, ces réflexions ne sont plus équivalentes et la différence introduite est exploitée pour résoudre le problème de la phase.

Le premier complexe qui a été testé pour cette nouvelle application était le tris-dipicolinate de terbium en co-cristallisation avec une protéine modèle, le lysozyme de blanc d'œuf de

poule (« hen egg-white lysozyme » (HEWL)) (figure 6). De manière très impressionnante, le faciès des cristaux dérivés (c'est-à-dire contenant le complexe de lanthanide) a été profondément modifié ainsi que le groupe d'espace des co-cristaux obtenus [15]. La luminescence intrinsèque des complexes de  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) permet d'identifier très facilement la présence du lanthanide au sein du cristal et la détermination de la structure, utilisant les méthodes de diffusion anormale (MAD/SAD), conduit à une carte de densité électronique d'une qualité remarquable. Le complexe joue donc un rôle dans le processus de cristallisation et permet l'obtention de cristaux de meilleure qualité, facilitant ainsi la résolution de la structure. En outre, l'analyse des sites d'interactions supramoléculaires entre le complexe et la protéine a mis en évidence une interaction spécifique entre les acides aminés cationiques, et plus particulièrement l'arginine, avec les anions complexes  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ . C'est de cette observation qu'est née l'idée d'utiliser le contre-cation guanidinium pour nos travaux d'ingénierie cristalline (le guanidinium représentant la partie ammonium de l'arginine – voir § Ingénierie cristalline et luminescence). Cette interaction spécifique s'est révélée générale puisqu'elle a été retrouvée dans toutes les structures résolues en utilisant ce composé.

Cependant, le complexe  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  présente deux inconvénients majeurs pour son utilisation en bio-cristallographie. Le premier est qu'il cristallise trop facilement, en particulier lorsqu'il est associé à des cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) fréquemment présents dans les conditions de cristallisation des protéines [16]. Ces auto-cristallisations intempestives en présence de protéines sont autant de faux positifs qui génèrent des espoirs déçus. L'autre inconvénient est la

stabilité modeste de ce complexe qui a tendance à se dissocier par dilution. Ce phénomène est encore plus marqué en présence de sels de métaux de transition ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) où une réaction de transmétallation rapide provoque la destruction du complexe de lanthanide. Ces deux inconvénients nous ont poussés à concevoir un complexe macrocyclique beaucoup plus stable sur une base TACN appelé cristalloghore ou Tb-Xo4 [17]. Ce composé possède des capacités de nucléation de protéines excellentes ; de très nombreuses structures de protéines inconnues ont été déterminées grâce son utilisation. Cet agent de nucléation et de phasage est actuellement commercialisé par la société Polyvalan, société fondée suite à ces travaux académiques.

## Interaction par RMN paramagnétique

Afin d'en savoir un peu plus sur ces interactions supramoléculaires  $\{[Ln(DPA)_3]^{3-}/\text{protéine}\}$ , une étude en solution a été conduite en utilisant une méthode combinant spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) paramagnétique et simulations de dynamiques moléculaires. La spectroscopie RMN est une technique d'analyse polyvalente qui permet d'obtenir une information sur la structure et la dynamique des molécules, avec une précision à l'échelle atomique. Ainsi, le spectre RMN constitue un moyen puissant pour suivre localement les changements structuraux ou d'environnement qu'une molécule peut subir au cours d'une expérience, comme c'est par exemple le cas lorsque celle-ci forme des interactions supramoléculaires avec d'autres molécules. C'est cette propriété de la spectroscopie RMN qui a été exploitée pour sonder et comprendre les interactions supramoléculaires  $\{[Ln(DPA)_3]^{3-}/\text{protéine}\}$ . Il faut noter ici que comprendre la nature de ces interactions représente un double défi. Une première difficulté consiste donc à sonder ces interactions de manière spécifique et à comprendre en quoi elles peuvent perturber, voire influencer le processus de cristallisation. D'autre part, étant donné que ces interactions supramoléculaires sont faibles, elles provoquent des modifications modérées de la structure des molécules impliquées ( $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  et protéine) et sont, par conséquent, plus difficiles à détecter sur un spectre RMN.

Les interactions impliquant  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  et protéines ont d'abord été étudiées en utilisant des fragments moléculaires simplistes mimant les chaînes latérales des acides aminés avec lesquelles  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  interagit au sein des protéines (éthylguanidinium pour l'arginine, l'éthylammonium pour la lysine et l'imidazolium pour l'histidine). L'analyse des changements induits sur le spectre RMN par l'ajout de ces fragments à un échantillon contenant le complexe de lanthanide nous a permis d'observer que les interactions les plus favorables, c'est-à-dire les plus stables d'un point de vue thermodynamique, sont observées avec des fragments de type éthylguanidinium (figure 7). L'approche théorique par modélisation moléculaire a permis de montrer que ces interactions sont essentiellement de type liaison hydrogène et restent suffisamment faibles pour que l'anion  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  ne reste pas intimement associé aux cations ammonium avec lesquels il interagit, mais qu'il s'établit un équilibre chimique dans lequel le complexe s'échange rapidement entre un état en interaction et un état libre en solution, ce qui est très important pour comprendre la contribution de ce complexe au processus de cristallisation des protéines [18]. Cette affinité particulière pour le contre-cation guanidinium corrobore bien les résultats

de cristallographie des protéines indiquant une interaction spécifique avec l'arginine.

C'est à ce stade que les propriétés paramagnétiques d'un certain nombre de lanthanides ont pu être exploitées pour amplifier l'effet du processus d'interaction sur la modification de l'empreinte spectrale des systèmes étudiés, et ainsi permettre de le cartographier et de le caractériser avec encore plus de détails. Dans un composé paramagnétique, la configuration électronique de certains atomes est telle qu'un ou plusieurs électrons peuvent être non appariés. Ces électrons possèdent alors un moment magnétique qui peut interagir avec les autres spins présents autour d'eux, notamment les spins nucléaires qui sont observés en RMN. Cette interaction peut être décrite comme correspondant à un champ magnétique local ressenti par les noyaux voisins, qui peut être assez fort pour modifier leur fréquence de résonance et/ou perturber la relaxation des noyaux, c'est-à-dire raccourcir la durée de vie de leur signal RMN. Dans le cas des lanthanides et de leurs ions, la configuration électronique de la couche 4f conduit à l'obtention d'éléments qui peuvent être soit diamagnétiques (La, Lu), soit paramagnétiques (Eu, Tb, Dy...). Sachant qu'il est possible de synthétiser les composés  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  avec tous les éléments du bloc f, il est donc très facile d'insérer une sonde paramagnétique en sélectionnant l'ion adéquat donnant accès à une information variée sur le processus d'interaction étudié. Pour certains lanthanides (Pr, Tb...), les électrons non appariés exercent une interaction magnétique sur les noyaux des atomes présents à proximité qui provoque essentiellement une modification de leur fréquence de résonance. Cette perturbation varie selon la distance et l'orientation de la molécule par rapport au centre paramagnétique. Cette propriété a été exploitée pour identifier comment les molécules sont en interaction avec le complexe  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ . Pour d'autres lanthanides comme le gadolinium de configuration 4f<sup>7</sup> (couche à moitié remplie), le paramagnétisme a un effet important sur la relaxation des noyaux qui sont à proximité : ce deuxième type de sonde permet d'identifier quels atomes sont les plus proches de  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  lors de l'interaction en identifiant sur le spectre RMN les signaux les plus élargis ou qui ont disparu par la relaxation induite par le paramagnétisme électronique [19]. Cette seconde perturbation est isotrope et ne varie qu'en fonction de la distance.

Les propriétés de ces sondes paramagnétiques locales ont été utilisées pour identifier et caractériser les sites d'interaction entre  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  et des systèmes modèles de protéine et de peptide, comme par exemple l'ubiquitine, qui est une petite protéine soluble de 76 acides aminés (figure 7). L'affinité entre l'ubiquitine et  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  a été mesurée et les sites d'interaction ont été identifiés en suivant la modification de l'empreinte spectrale RMN de la protéine sous l'effet du paramagnétisme des complexes  $[Ln(DPA)_3]^{3-}$  utilisés. L'analyse de ces sites a été confirmée et affinée par des simulations de dynamique moléculaire sur l'adduit  $\{[Ln(DPA)_3]^{3-}-\text{ubiquitine}\}$  [20].

De plus, nous avons enrichi le panel de méthodes d'analyse en développant une approche combinant RMN paramagnétique et mesure de diffusion. La diffusion des molécules est le processus physique par lequel les molécules se déplacent spontanément dans un milieu, au gré des interactions fugaces qu'elles créent avec les autres molécules du milieu, du solvant... La spectroscopie RMN s'est imposée comme une technique de choix pour mesurer ce processus de diffusion moléculaire en permettant de suivre pour chaque molécule

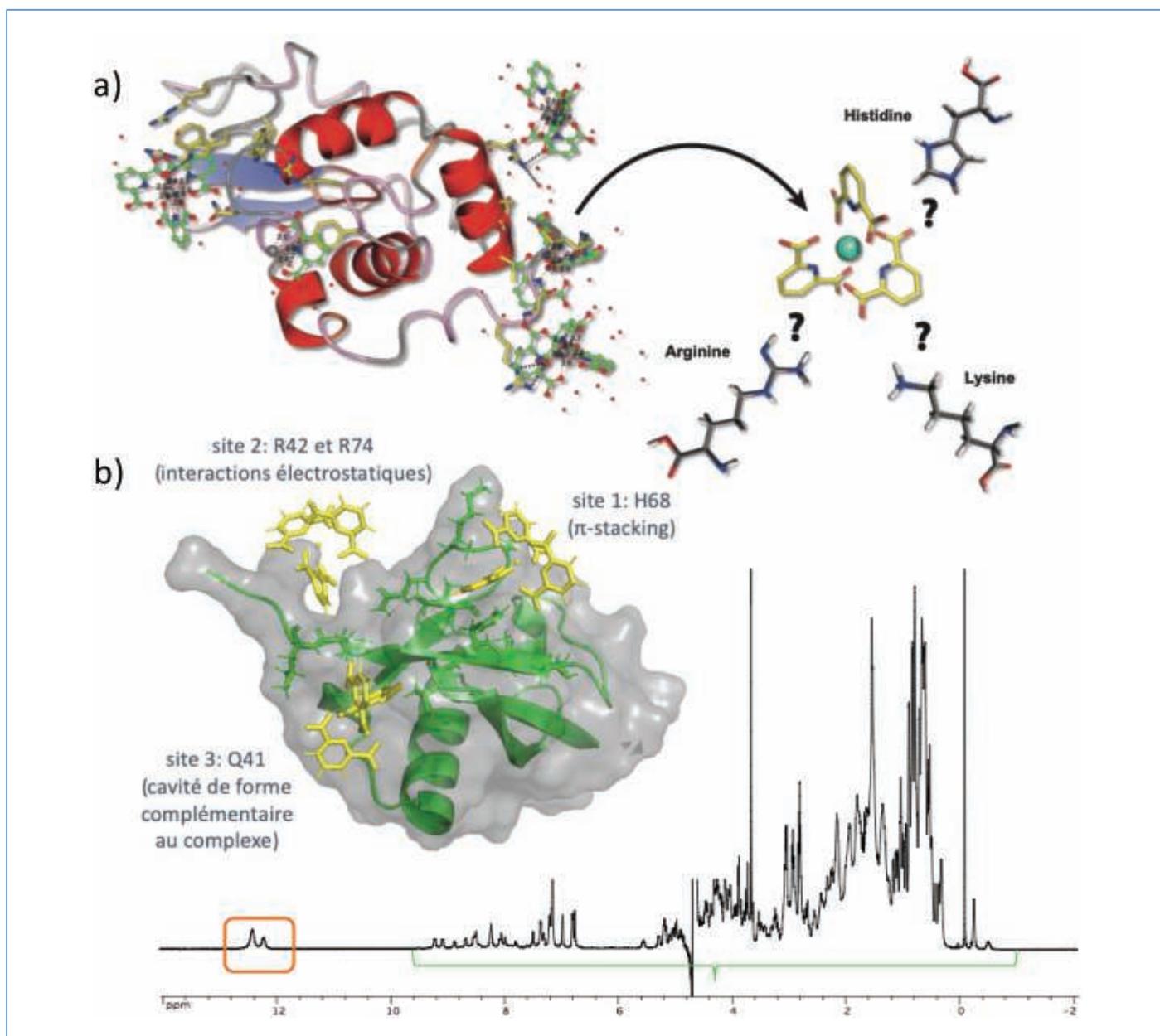


Figure 7 - a) Mise en évidence structurale des interactions entre  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  et acides aminés cationiques (histidine, arginine et lysine). b) Structure calculée de la protéine ubiquitine autour de laquelle sont positionnés trois complexes  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  pour identifier les trois sites d'interaction potentiels  $\{[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ -ubiquitine $\}$ . Spectre RMN expérimental de l'interaction  $\{[\text{Pr}(\text{DPA})_3]^{3-}$ -ubiquitine $\}$  en solution ; les signaux du complexe de praséodyme sont encadrés en orange et ceux de la protéine soulignés en vert.

donnant un signal résolu sur le spectre RMN la décroissance de ce signal lorsqu'on laisse la molécule diffuser dans un gradient de champ magnétique permettant d'encoder la position de la molécule. La grandeur caractéristique de la mobilité de la molécule qui peut être déterminée est le coefficient de diffusion. Cette constante physique dépend fortement de la taille de l'objet dont on mesure la diffusion : s'il s'agit d'une petite molécule, sa diffusion sera rapide ; en revanche, s'il s'agit d'une macromolécule, la diffusion sera significativement plus lente. Par conséquent, la mesure de diffusion constitue un outil potentiellement puissant pour suivre le processus d'interaction en permettant de caractériser la formation d'un adduit  $\{[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ -ubiquitine $\}$  plus gros que le complexe  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  seul. Cette méthode de diffusion paramagnétique a permis de mesurer des coefficients de diffusion sur  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  avec une précision de l'ordre de 1 %, et de caractériser l'interaction entre  $[\text{Pr}(\text{DPA})_3]^{3-}$  et l'ubiquitine en tirant parti du fait que le signal des protons du complexe est fortement déplacé du fait du paramagnétisme du praséodyme,

et peut ainsi être facilement identifié et utilisé pour la mesure DOSY par rapport aux signaux de la protéine (figure 7).

### Des complexes fascinants pour un large éventail d'applications

Cette mini-revue montre à quel point les composés de coordination  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ , qui sont extrêmement simples à préparer, à manipuler et à cristalliser, sont des objets d'étude fascinants et offrent un très large éventail d'applications allant de la science des matériaux à la biologie structurale. Ainsi ces complexes ont pu être utilisés pour établir plusieurs preuves de concepts fondamentales dans les domaines de la luminescence, de l'optique non linéaire, de l'ingénierie cristallographique de cristaux cœur-coquilles luminescents, ou encore des interactions supramoléculaires complexes/protéines. Ces composés ont également contribué à remettre en question le caractère inerte des électrons  $f$ , un des dogmes de la chimie des lanthanides grâce à une étude combinant optique

non linéaire et chimie théorique. D'un point de vue plus applicatif, ces composés dopés dans des silices mésoporeuses pourraient s'avérer être de bon candidats de substitution des phosphores inorganiques pour l'éclairage domestique, permettant en outre un recyclage aisé des terres rares en fin de vie. Enfin, ces composés sont actuellement commercialisés pour leur utilisation en bio-cristallographie comme agent de nucléation et de phasage. Beaucoup de choses restent encore à découvrir grâce à cette série de complexes « vintage » en s'intéressant de façon approfondie à leurs propriétés de luminescence, de chiralité moléculaire et à leur utilisation en ingénierie supramoléculaire et cristalline. Parfois, une molécule toute simple s'avère un atout majeur pour aborder des phénomènes physico-chimiques complexes.

[1] I. Grenthe, Stability relationships among the rare earth dipicolinates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, p. 360-364.

[2] J. Albertsson, Structural studies on the rare earth carboxylates. 4. The crystal and molecular structure of orthorhombic trisodium tris(pyridine-2,6-dicarboxylato)ytterbiumate(III)-14-hydrate, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, *24*, p. 17; J. Albertsson, S. Mroczkowski, J.C. Doran, Preparation and growth of large single crystals of CDP [trisodium tris(pyridine-2,6-dicarboxylato)cerate(III) pentadecahydrate]  $\text{Na}_3[\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , *J. Cryst. Growth*, **1972**, *16*, p. 159-162.

[3] A. D'Aleo, O. Maury *et al.*, Two-photon microscopy and spectroscopy of lanthanide bioprobes, *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, p. 2125-32.

[4] A. D'Aléo, L. Toupet, S. Rigaut, C. Andraud, O. Maury, Guanidinium as powerful cation for the design of lanthanate tris-dipicolinate crystalline materials: synthesis, structure and photophysical properties, *Opt. Mater.*, **2008**, *30*, p. 1682-88.

[5] M.C. Balogh, New luminescent materials, bioinspired and recyclable, based on lanthanide complexes, Thèse, ENS Lyon, **2016**.

[6] C.M. Balogh, O. Maury *et al.*, Two-color three-state luminescent lanthanide core-shell crystals, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, p. 1784-88.

[7] I. N'Dala Louika, Matériaux hybrides luminescents à base de complexes de lanthanides. Application à l'éclairage, Thèse, ENS Lyon, **2021**.

[8] C. Andraud, O. Maury, Lanthanide complexes for nonlinear optics: from fundamental aspects to applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *2009*, p. 4357-71.

[9] O. Maury, H. Le Bozec, Engineering of octupolar NLO molecules and materials based on bipyridyl metal complexes, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, p. 691-704.

[10] N. Tancrez, O. Maury *et al.*, Lanthanide complexes for second order nonlinear optics: evidence for the direct contribution of f electrons to the quadratic hyperpolarizability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 13474-475.

[11] E. Furet, K. Costuas, P. Rabiller, O. Maury, On the sensitivity of f electrons to their chemical environment, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 2180-83.

[12] E. Girard, M. Stelter, J. Vicat, R. Kahn, A new class of lanthanide complexes to obtain high-phasing-power heavy-atom derivatives for macromolecular crystallography, *Acta Crystallogr. D*, **2003**, *59*, p. 1914-22.

[13] R. Kahn *et al.*, Crystal structure study of *Opsanus tau* parvalbumin by multiwavelength anomalous diffraction, *FEBS Lett.*, **1985**, *179*, p. 133-137.

[14] R. Kahn, E. Girard, R. Fourme, The prominent role of resonant elastic scattering for solving the X-ray structure of macromolecules, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **2012**, *208*, p. 15-20.

[15] G. Pompidor, R. Kahn, O. Maury *et al.*, Protein crystallography through supramolecular interactions between a lanthanide complex and arginine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2008**, *47*, p. 3388-91.

[16] A. Roux, O. Maury *et al.*, Influence of divalent cations in the protein crystallization process assisted by lanthanide-based additives, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, p. 15208-214.

[17] S. Engilberge, O. Maury *et al.*, Crystallophore: a versatile lanthanide complex for protein crystallography combining nucleating effects, phasing properties, and luminescence, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, p. 5909-17.

[18] E. Dumont, O. Maury *et al.*, Exploration of the supramolecular interactions involving tris-dipicolinate lanthanide complexes in protein crystals by a combined biostructural, computational and NMR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, p. 18235-242.

[19] S. Denis-Quanquin, O. Maury *et al.*, Capturing the dynamic association between a tris-dipicolinate lanthanide complex and a decapeptide: a combined paramagnetic NMR and molecular dynamics exploration, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, p. 11224-232.

[20] S. Denis-Quanquin, F. Riobe, M.A. Delsuc, O. Maury, N. Giraud, Paramagnetic DOSY: an accurate tool for the analysis of the supramolecular interactions between lanthanide complexes and proteins, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 18123-131.

**Cristina Balogh, Isis N'Dala Louika, Jérémy Salaam, Anthony D'Aléo**, doctorants et postdoctorants, **Sandrine Denis Quanquin**, ingénieure d'étude, **Elise Dumont**, professeure, **Chantal Andraud, Natacha Gillet, François Riobé, Olivier Maury\***, chercheuses et chercheurs CNRS, Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon (UMR CNRS 5182).

**Laurent Veyre**, ingénieur de recherche CNRS, **Chloé Thieuleux, Clément Camp**, chercheuse et chercheur CNRS, Laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M, UMR 5128 CNRS-UCB Lyon 1-CPE Lyon).

**Guillaume Pilet**, maître de conférences, Laboratoire Multi-matériau et Interface (LMI), Université Lyon 1 (UMR CNRS 5615).

**Stéphane Rigaut**, professeur, **Hubert Le Bozec, Boris le Guennic, Karine Costuas**, chercheurs et chercheuse CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes 1 (UMR CNRS 6226).

**Amandine Roux, Christian Chapelle**, chercheuse et directeur de la société Polyvalan.

**Eric Girard**, chercheur CEA, Institut de Biologie Structurale de Grenoble, CNRS, Université de Grenoble Alpes.

**Nicolas Giraud**, professeur, Laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques, Université de Paris (UMR CNRS 8601).

**Olivier MAURY a reçu le prix Chercheur confirmé 2021 de la division SCF Chimie physique (DCP).**

\* olivier.maury@ens-lyon.fr



O. Maury



# Degrés d'oxydation métalliques et ligands redox non innocents

## De Charybde en Scylla

Grégory Nocton

### Résumé

La notion du degré d'oxydation métallique dans les complexes de coordination est subtile et mérite que l'on s'y attarde en détail. Ainsi deux idées s'opposent : celle du degré d'oxydation formel, résultant du simple comptage des charges, et celle du degré d'oxydation spectroscopique, qui peut être mesuré par différentes mesures spectroscopiques. En fonction des ligands qui enserrant le centre métallique, l'un et l'autre peuvent être proches, voire identiques, ou au contraire, très différents. C'est ainsi qu'est apparu un concept aujourd'hui très populaire en chimie de coordination, celui des ligands redox non innocents, coupables d'empêcher de définir aisément le degré d'oxydation du centre métallique. Or il est très important de définir précisément la localisation de la densité électronique afin de relier les propriétés redox des complexes de coordination à leurs propriétés physiques et/ou à leur réactivité potentielle pour le développement d'éventuelles applications. Cet article propose plusieurs exemples de ces molécules à la structure électronique non usuelle avec des métaux de transition mais aussi des lanthanides.

### Mots-clés

**Lanthanides, complexes de coordination, ligands non innocents, degré d'oxydation.**

### Abstract

**Metallic oxidation states and redox non-innocent ligands: between Scylla and Charybdis**

The notion of the oxidation state in coordination complexes is subtle and deserves great attention. Thus, the ideas of formal oxidation state and spectroscopic oxidation state are opposed and depending upon the ligand of the coordination complex, they can be very similar or very different. This allows introducing a novel concept, very popular at the moment in coordination chemistry, the concept of redox non-innocent ligands. They are guilty as they do not easily allow defining the oxidation state of the metal center. However, for the development of potential applications, it is very important to precisely define the electronic density localization in order to draw a link between the redox properties of the coordination complexes and their physical properties and/or their potential reactivity. This article proposes several examples of these molecules with unusual electronic structure with transition metals but also with lanthanides.

### Keywords

**Lanthanides, coordination complexes, non-innocent ligands, oxidation states.**

Le degré d'oxydation d'un métal est une notion finement subtile. Rigoureusement, elle se réfère à la charge atomique du métal dans l'approximation de liaisons principalement ioniques, c'est-à-dire au nombre d'électrons de valence du métal au sein du complexe par rapport à celui de l'atome libre, ceci sans considérer la covalence [1]. Dans ce cas (complexe ionique, pas ou peu de recouvrement orbitalaire), le problème est simple et le degré d'oxydation formel a un sens. Or le ligand qui enserre le métal joue un rôle certain dans la définition de l'état d'oxydation. La définition des orbitales moléculaires, composées des contributions du métal et du ligand, ainsi que celle de l'effet néphélauxétique<sup>(1)</sup>, introduisent la notion de covalence en chimie de coordination. Comment intégrer alors celle-ci dans les complexes de coordination vis-à-vis de l'état d'oxydation métallique ?

Dès la fin des années 1960, de premières solutions à ces problèmes sont apparues. Le chimiste danois Christian Klibüll Jørgensen, exerçant à l'Université de Genève en Suisse, proposa de différencier l'état d'oxydation formel de l'état d'oxydation spectroscopique [2]. Comme décrit plus haut, l'état d'oxydation formel correspond au nombre, sans sens physique, obtenu en faisant abstraction des ligands dans leur configuration en couche fermée et de manière

hétérolytique. Au contraire, dans la théorie de Jørgensen, il est possible de calculer le degré d'oxydation spectroscopique en prenant en compte l'influence des ligands et celui-ci est mesurable grâce à différentes techniques spectroscopiques. Il rend ainsi mieux compte de la charge électronique localisée sur le métal. La théorie du champ des ligands, mais aussi la notion de ligands redox non innocents (*vide infra*), provient de cette définition. Dans ce dernier cas, le degré d'oxydation formel n'a plus aucun sens car le ligand n'a pas nécessairement une couche électronique fermée. *De facto*, le comptage des charges et la mesure de l'état d'oxydation spectroscopique ne donnent pas lieu au même résultat. Cette dichotomie est à l'origine de débats nourris dans la communauté pour l'établissement d'états d'oxydation « réalistes » plutôt que formels.

Par exemple, la chimiste américaine Carol Creutz et son directeur de thèse Henri Teube, chimiste canadien naturalisé américain et prix Nobel de chimie en 1983, ont réalisé la synthèse et l'étude du complexe binucléaire {[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(pyrimidine)}<sup>5+</sup> et ont démontré que les deux centres métalliques sont équivalents : leur état d'oxydation formel est ainsi de 2,5 [3]. Les nombreux travaux qui ont suivi cet article ont notamment permis de classer les composés à valence mixte

selon plusieurs critères, que leurs électrons soient localisés ou qu'ils soient transférés aisément d'un métal à l'autre.

Si ces travaux sont fascinants du point de vue de la théorie, ces considérations sont également fondamentales dans la conception de nouvelles molécules, assemblages multi-métalliques ou matériaux. En effet, la localisation électronique – ou la délocalisation le cas échéant – renseigne sur leurs propriétés ou sur leur réactivité potentielle. Ainsi, parvenir à appréhender la structure électronique ambiguë de complexes organométalliques et/ou de coordination non usuels permet d'entrevoir la rationalisation de leurs propriétés physiques, qu'elles soient magnétiques, optiques ou électroniques ou encore de leur réactivité.

## Les ligands redox non innocents : définition et exemples historiques

Popularisés cette dernière décennie par de nombreux groupes français et internationaux [4], les ligands redox non innocents ont une définition qui varie radicalement selon les rapports scientifiques. Parfois réservoirs électroniques, pour lesquels le ligand est formellement réduit, ou oxydé, parfois simplement décrits comme des ligands coopératifs – d'un point de vue redox –, en partageant de la densité de spin avec le métal, il est difficile de définir le concept selon un dogme simpliste. Revenons à la définition originale, celle que Jørgensen propose pour un ligand innocent en 1966 : « *Un ligand est innocent s'il permet que le degré d'oxydation du centre métallique soit défini.* » Autrement dit, sont considérés non innocents tous les ligands qui favorisent l'ambiguïté du centre métallique !

Du point de vue historique, les premiers ligands identifiés comme tels sont les ligands dithiolène [5] au début des années 1960. La réaction du phénylacétylène avec du soufre élémentaire en présence de nickel forme un complexe plan carré contenant deux ligands dithiolène [6]. Le caractère diamagnétique du complexe fait dire aux auteurs de ce travail que le nickel est plutôt au degré d'oxydation formel +II ( $d^8$ , plan carré). Ainsi, si le nickel n'est pas au degré d'oxydation formel 0 avec des ligands neutres, la présence d'un radical sur chacun des deux ligands est ainsi proposée (figure 1) : les ligands peuvent accueillir des transformations redox, ils sont redox non innocents.

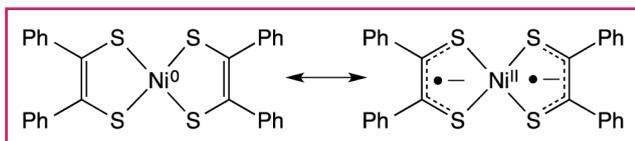


Figure 1 - Deux configurations limites du complexe dithiolène de nickel.

Depuis lors, de très nombreux ligands possédant les mêmes propriétés sont apparus dans la littérature et ont permis le rapide développement de cette thématique. Parmi eux, certains sont très simples, comme les ligands CO et NO [2], d'autres sont plus élaborés comme le ligand bis-iminopyridine dont l'étude a largement été développée par le chimiste américain Paul Chirik. En effet, dès le début des années 2000, Chirik et Karl Wieghardt, chimiste allemand, ont démontré que ce ligand possédait des propriétés proches de celles des ligands dithiolène, pouvant accommoder des événements redox, stocker des électrons et les relarguer au moment propice. Ainsi ceci favorise des réactions difficiles, telle l'hydro-silylation d'alcènes avec des complexes de fer, et permet

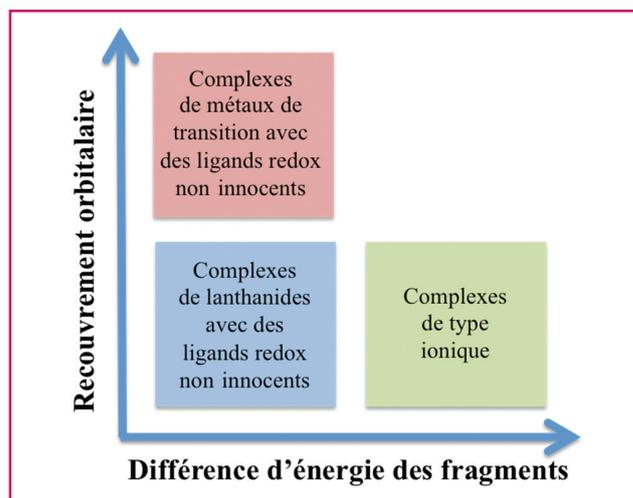


Figure 2 - Diagramme des interactions d'échange énergétique et spatial.

de s'affranchir de métaux nobles, chers et peu abondants, tels que le platine [7].

Si leur utilité en chimie organométallique n'est ainsi plus à démontrer, le problème de l'état d'oxydation spectroscopique de ces complexes est plutôt difficile à appréhender. En effet, si l'on souhaite représenter la liaison chimique dans un complexe de coordination, ou comment les orbitales des deux fragments interagissent, deux notions indépendantes sont à prendre en compte : l'échange dû au recouvrement spatial des orbitales des deux fragments, *i.e.* le recouvrement orbitalaire, et l'interaction ionique des deux fragments, *i.e.* leur différence en énergie. Ces deux contributions sont représentées dans un graphe à deux dimensions et insistent sur l'étendue des différentes situations possibles (figure 2)<sup>(2)</sup> :

- Pour un complexe ionique simple, l'écart énergétique des fragments est grand et le recouvrement orbitalaire varie. Les orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont alors fortement métalliques ou provenant fortement du ligand en fonction de leur énergie relative (figure 2, vert).
- Dans le cas de beaucoup de métaux de transition avec des ligands redox non innocents, l'écart énergétique des deux fragments est faible (transfert électronique possible) mais le recouvrement orbitalaire est grand. Ainsi les orbitales les plus hautes occupées et les plus basses non occupées sont tellement mélangées qu'il n'est pas possible de définir un degré d'oxydation formel (figure 2, rose). Ceci sera l'objet d'un paragraphe prochain.

- Un moyen de simplifier le problème serait donc de supprimer l'échange dû au recouvrement orbitalaire tout en conservant la proximité énergétique des deux fragments (figure 2, bleu), ce qui est le cas pour certains complexes organométalliques de lanthanides, objet du paragraphe suivant.

## Le cas des lanthanides : états fondamentaux multi-configurationnels

### Les complexes organométalliques de lanthanides, aspect historique

Les premiers composés organométalliques de lanthanides trivalents  $Cp_3Ln$  ont été décrits par Geoffrey Wilkinson

(prix Nobel 1973) en 1954 au début de l'ère des complexes organométalliques à base de ligands cyclopentadiényle [8]. Selon les auteurs, ces complexes sont essentiellement ioniques, en témoigne leur réaction rapide avec le chlorure de fer pour former le ferrocène et les chlorures de lanthanides. Cependant, quelques-uns de ces résultats intriguent, en particulier une valeur de susceptibilité magnétique légèrement basse pour le complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  par rapport à celle qui est attendue ( $\mu_{\text{eff}} = 4,0 \mu_{\text{B}}$  mesuré, pour un  $\mu_{\text{eff}} = 4,3-4,5 \mu_{\text{B}}$  usuellement observé)<sup>(3)</sup>. L'hypothèse de base de Wilkinson (qui veut que leur liaison soit purement ionique) est alors remise en question. Ce point est particulièrement important et central car il divise encore les chimistes de la communauté à l'heure actuelle : quelle est la part de covalence (aux deux sens : échanges dus au recouvrement orbitalaire et à l'écart énergétique, voir *figure 2*) dans ces complexes ?

Plusieurs décennies après la synthèse de ces premières molécules, les chimistes américains Richard Andersen et William Evans décrivent la synthèse de nouveaux complexes de lanthanides, divalents cette fois, qui feront les beaux jours de la thématique dans les années 1980 et 1990, les complexes  $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{OEt})_2$  [9] et  $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{thf})_2$  [10]. Ces deux molécules ont pour particularité d'être très réductrices et elles peuvent ainsi induire aisément un transfert mono-électronique. Au début des années 2000, de nouveaux lanthanides divalents font leur apparition, Tm, Dy et Nd, dont les propriétés physiques ne sont encore que très peu étudiées [11]. Certaines de ces molécules continuent, par ailleurs, de proposer des propriétés physiques ambiguës. Nous nous attarderons sur deux exemples représentatifs : le complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  et le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  (bipy = bipyridine) (*figure 3*).

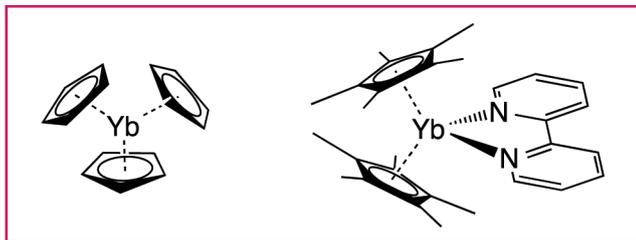


Figure 3 - Structure moléculaire des complexes  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  (gauche) et  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  (droite).

### Structure électronique singulière : états fondamentaux multi-configurationnels

Si l'on considère le degré d'oxydation formel des deux molécules, le métal est trivalent,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}$ , dans le complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  avec trois ligands cyclopentadiényle,  $\text{Cp}^-$ , et le métal est divalent,  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}$ , dans le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  avec deux ligands cyclopentadiényle,  $\text{Cp}^-$ , et un ligand bipyridine neutre. Cependant, compte tenu du fort caractère réducteur

des lanthanides divalents et du caractère  $\pi$ -accepteur du ligand bipyridine, il est possible qu'un transfert électronique se produise au sein du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$ . Si l'on considère cette seconde forme limite, le centre métallique Yb se retrouve alors avec un électron en moins, soit  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}$ , tandis que le ligand bipyridine accepte un électron et se retrouve sous forme radical anionique  $\text{bipy}^{\bullet-}$ . Les deux formes  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\bullet-}$  et  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$  représentent donc deux formes limites des séparations de charge (*figure 4*). Ces deux formes ont des propriétés de magnétisme différentes : pour  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$ , le complexe est diamagnétique, et pour l'autre forme, le complexe est paramagnétique avec une valeur théorique du moment effectif de l'ordre de  $4,8 \mu_{\text{B}}$ . Or le moment effectif de cette molécule à température ambiante est réduit de moitié à  $2,3 \mu_{\text{B}}$ , en désaccord avec l'une ou l'autre forme limite !

Or il est possible d'envisager pour cette molécule un état fondamental non magnétique pour lequel l'électron de la bipyridine est apparié de façon antiferromagnétique par rapport à celui de l'ytterbium, de sorte que l'état fondamental soit un *singulet couche ouverte*,  $f^{13}\text{-}\pi^{*1}$  (couplage antiferromagnétique). La présence de l'état *triplet* énergétiquement proche du *singulet couche ouverte* permet de rationaliser la valeur intermédiaire de la susceptibilité magnétique. Par ailleurs, la mesure de l'absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  (XANES) de l'ytterbium couplée à des calculs théoriques poussés a permis de lever le voile sur la structure électronique de  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  [12] : la fonction d'onde de l'état fondamental comprend à la fois la configuration  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\bullet-}$  et la configuration  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$  avec des poids différents. L'état fondamental est *multi-configurationnel*, ni l'une ni l'autre mais les deux en même temps avec un poids relatif de 0,85 pour la configuration  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\bullet-}$  et 0,15 pour  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$ . Le ligand se comporte ainsi comme un ligand redox non innocent mais ne favorise pas de transfert électronique intégral.

Revenons au complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$ , dont l'état d'oxydation formel est +III. De manière analogue à l'exemple précédent, si le ligand Cp peut se comporter comme un ligand redox non innocent, il est alors possible d'envisager des configurations multiples sous la forme  $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}$  et  $\text{Cp}^{(+*)}\text{Cp}_2\text{Yb}^{\text{II}}$  (cette fois, la charge est transférée du ligand Cp vers le métal). Il s'agit en effet de la conclusion apportée par des chimistes anglais en 2012 [13] grâce à des mesures spectroscopiques poussées : l'état fondamental de cette molécule est multi-configurationnel avec les deux configurations  $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}$  et  $\text{Cp}^{(+*)}\text{Cp}_2\text{Yb}^{\text{II}}$  ayant un poids relatif de 0,85 et 0,15. Notons que le ratio  $\text{Yb}^{\text{II}}/\text{Yb}^{\text{III}}$  est identique dans le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$ , bien que le simple comptage des charges ne pouvait le prévoir.

Ces observations ont leur importance. Du point de vue fondamental, cela signifie que les lanthanides parviennent à mimer une forme de covalence. Ainsi, celle-ci ne se traduit pas par un fort recouvrement électronique entre les orbitales

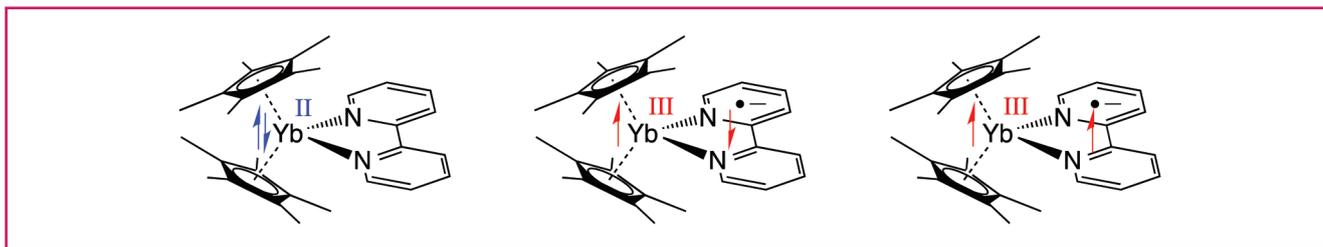


Figure 4 - Les différentes configurations discutées dans le texte, de gauche à droite :  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\bullet-}$ , singulet couche ouverte, et  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\bullet-}$ , triplet.

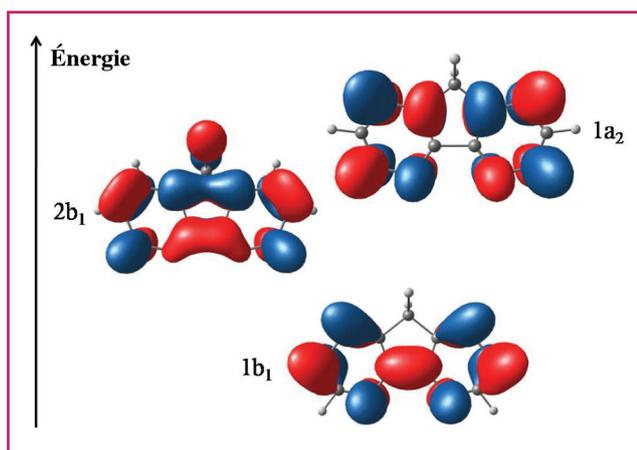


Figure 5 - Représentation des trois orbitales les plus basses non occupées pour le ligand 4,5-diazafluorène et leurs étiquettes de Mulliken en symétrie  $C_{2v}$ .

métalliques et celles du ligand, mais par une faible différence d'énergie entre ces deux orbitales : l'électron se retrouve alors partagé sur les deux en même temps, d'où la notion de covalence. Par ailleurs, puisque le ligand joue un rôle aussi crucial dans l'établissement de la structure électronique de ces composés, la modification de celui-ci permet d'entrevoir la possibilité d'obtenir différentes structures électroniques. Ceci est essentiel, car deux molécules qui possèdent une structure électronique différente ont nécessairement des propriétés physiques et des réactivités chimiques différentes.

### Structure électronique et réactivité

Nous nous sommes ainsi intéressés à la nature de l'orbitale qui peut recevoir l'électron. Dans la symétrie du complexe, et dans le cas de la bipyridine, un rapide calcul de Hückel étendu permet de connaître la symétrie de l'orbitale (dans le groupe de symétrie choisi) de basse valence et la différence d'énergie avec les suivantes. Dans le même schéma très simple, la modification des substituants sur les différentes positions de la bipyridine influe sur l'énergie relative de celles-ci si bien qu'il est possible que leurs énergies soient suffisamment proches. C'est notamment le cas de la diazafluorène, bipyridine à laquelle un pont méthylène est ajouté en position 3,3' reliant les deux groupements pyridine (figure 5).

Cette molécule est particulièrement intéressante car lorsque le complexe contenant le fragment  $Cp^*_2Yb$  est formé, une liaison C-H se casse au niveau de ce pont méthylène pour former un demi-équivalent de dihydrogène et le complexe  $Cp^*_2Yb(4,5\text{-diazafluorényl})$  (figure 6) [14]. Ce résultat indique que suffisamment de densité électronique se développe à cette position pour manipuler la liaison chimique qui se brise. Or seule l'orbitale  $2b_1$  ( $\pi^*_2$ ) possède de la densité sur la position du pont méthylène, ce qui précise la population de celle-ci à température ambiante.

L'étude du complexe neutre,  $Cp^*_2Yb(4,5\text{-diazafluorène})$ , par des mesures de magnétisme et de spectroscopie d'absorption au seuil  $L_{III}$  de l'ytterbium ont permis de démontrer que lorsque les orbitales de basse valence sont très proches en énergie, si l'état fondamental (issu du transfert électronique vers la basse valence) contient plusieurs configurations (du type  $Cp^*_2Yb^{II}(L)$  et  $Cp^*_2Yb^{III}(L^{\bullet-})$ ), les premiers états excités peuvent également avoir cette caractéristique et être ainsi suffisamment proches en énergie de manière à être peuplés substantiellement à température ambiante. Ainsi, pour ces systèmes multi-configurationnels, il convient de prendre en compte de nombreuses configurations (pas seulement l'état fondamental) pour rationaliser la réactivité et les propriétés physiques. La question du degré d'oxydation formel est encore plus iconoclaste car il dépend cette fois de la température.

Afin de pousser le raisonnement, il est apparu judicieux de choisir un ligand pour lequel les orbitales de basse valence sont suffisamment proches en énergie mais de symétrie très différentes. Peut-on influencer la nature de la réactivité en peuplant l'une ou l'autre sélectivement ? Dans ce cas de figure, la phénanthroline est particulièrement intéressante ; elle possède deux orbitales proches en énergie dont les symétries sont radicalement différentes. L'orbitale de symétrie  $b_1$  (figure 7) possède de forts coefficients sur les atomes d'azote et peut favoriser un couplage anti-ferromagnétique et la formation de singulets multi-configurationnels (comme pour la bipyridine). En revanche, l'orbitale  $a_2$  de la phénanthroline possède de faibles coefficients sur les atomes d'azote tandis que la densité se retrouve éloignée vers l'arrière du cycle. Ces observations permettent de postuler que si l'orbitale  $a_2$  est peuplée de manière substantielle, la densité s'éloignera du centre métallique et ne favorisera pas le couplage antiferromagnétique.

La synthèse de l'adduit du fragment  $Cp^*_2Yb$  avec la phénanthroline montre la formation d'un dimère,  $[Cp^*_2Yb(\text{phen})]_2$ , dans lequel les deux groupements phénanthroline ont formé une nouvelle liaison carbone-carbone, réversible en solution [15]. Les calculs théoriques et la cristallisation après sublimation du monomère,  $Cp^*_2Yb(\text{phen})$ , ont confirmé que la structure électronique est différente de la bipyridine, à savoir l'état fondamental est un triplet où l'ytterbium est ainsi formellement +III (figure 8). Ces résultats confirment avantageusement les hypothèses proposées en amont et insistent également sur la nécessité de prendre en compte la symétrie des orbitales moléculaires qui acceptent l'électron pour parvenir à décrypter la structure électronique et la réactivité chimique de ces objets.

Ces exemples démontrent à quel point le système peut être complexe car la présence de l'ion lanthanide associé à des ligands non innocents permet de jouer avec les configurations multiples et leurs ratios respectifs. La notion d'état d'oxydation formel est alors entièrement remise en question. Elle trouve certes son sens dans chaque configuration unique, mais au vu de leur multiplicité et des écarts

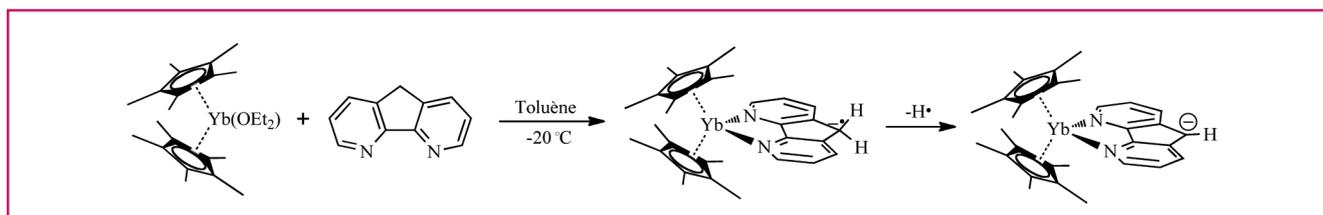


Figure 6 - Exemple de réactivité du complexe  $Cp^*_2Yb(4,5\text{-diazafluorène})$ .

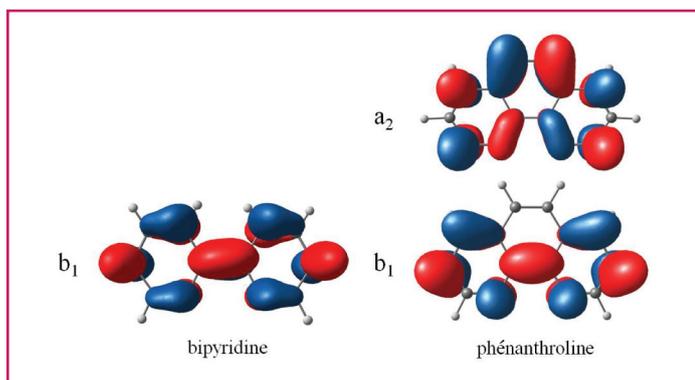


Figure 7 - Forme des orbitales de symétrie pour les ligands bipyridine et phénanthroline et leurs étiquettes de Mulliken en symétrie  $C_{2v}$ .

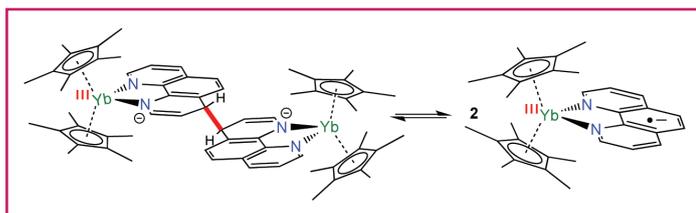


Figure 8 - Dimère  $[Cp^*_2Yb(phen)]_2$  en équilibre thermique avec le monomère  $Cp^*_2Yb(phen)$ .

énergétiques proches des états fondamentaux et excités, il est bien délicat de définir une carte de la densité de spin à température ambiante, température à laquelle les molécules réagissent.

Ainsi, en pensant simplifier la conceptualisation des problèmes d'états d'oxydation dus à la covalence, au sens du recouvrement orbitalaire, avec des complexes de coordination simples de lanthanides, les molécules nous ont attirés vers une autre problématique : la mise en place d'une structure électronique avec des configurations, *i.e.* des états d'oxydation, multiples afin de mimer le partage des orbitales du ligand et celles du métal.

### Les métaux de transition : un problème plus épineux

Après cette longue parenthèse avec des complexes de lanthanides, revenons au problème plus épineux des métaux de transition. Comme explicité précédemment, ceux-ci peuvent plus aisément favoriser la formation d'orbitales moléculaires issues du recouvrement liant d'orbitales provenant des fragments du ligand et du métal. Ainsi, les métaux riches en électrons peuvent délocaliser leur excès de densité électronique ; les métaux pauvres en électrons peuvent s'accommoder de la densité électronique issue du ligand. Les ligands CO et NO ont largement contribué à la description de ces effets [2].

Afin de montrer l'étendue de la problématique, nous prendrons ici l'exemple de complexes métalliques arène dont le cycle aromatique est enserré entre deux fragments métalliques, appelés complexes sandwich inversés (figure 9). Ces complexes sont assez présents dans la littérature depuis leur découverte en 1983 [16] et en fonction de la nature du métal, le fragment aromatique est dit réduit ou non (à deux, voire quatre électrons). Nous nous sommes intéressés à l'étude détaillée de ce type de complexe avec des fragments de niobium de basse valence en collaboration avec John Arnold

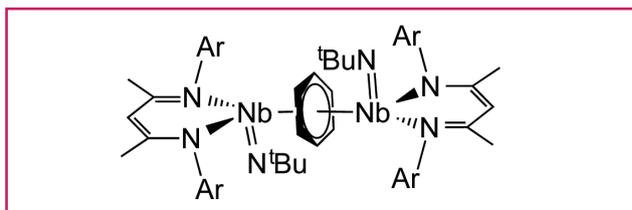


Figure 9 - Complexe sandwich inversé de niobium (Ar : diisopropylbenzène,  $tBu$  : groupement tertbutyle).

et Robert Bergman, professeurs à l'Université de Californie Berkeley, et Thomas Gianetti, aujourd'hui professeur à l'Université d'Arizona [17]. Lorsqu'un métal riche en électrons est coordonné à un accepteur d'électron, dans ce cas  $\pi$ -accepteur, il y a toujours la question d'un éventuel transfert de charge vers le ligand accepteur. Ces questions – souvent traitées par des calculs théoriques – souffrent d'un manque de données expérimentales pour les conforter.

Dans le cas proposé ici, l'allongement important des distances C-C de la molécule de benzène ferait volontiers pencher vers une réduction formelle de celle-ci. Il s'agit par ailleurs de la conclusion de nombreux auteurs ayant travaillé sur cette thématique. Cependant, l'étude des spectres RMN de la molécule ainsi que l'utilisation de nombreuses autres spectroscopies ont permis de démontrer que si un afflux de densité électronique était bien présent sur les carbones du benzène (expliquant l'allongement des distances C-C), le centre métallique conservait un état d'oxydation spectroscopique de basse valence. Il n'y a pas de réduction formelle mais les orbitales sont délocalisées sur le métal et sur le benzène, ce qui peut largement induire en erreur si l'on s'en tient aux degrés d'oxydation formels.

Afin de mieux visualiser et quantifier l'étendue de cette délocalisation, le complexe sandwich inversé de niobium a été oxydé avec l'idée de retirer un électron de l'orbitale la plus haute occupée (celle dont on souhaite étudier la délocalisation) et de créer une valence mixte (un trou dans la couche de valence du complexe) [18]. Dans le cas d'une délocalisation totale, le degré d'oxydation spectroscopique de chaque niobium se doit d'être identique, sinon il sera différencié. Ceci rappelle le complexe de Creutz-Taube décrit en introduction et est très utile pour déterminer la délocalisation d'une orbitale (figure 10).

Le complexe résultant a été synthétisé et les études structurales, spectroscopiques et théoriques réalisées ont permis de montrer que seule une délocalisation partielle de l'électron célibataire est observée. Ceci signifie que l'orbitale dans laquelle il se trouve n'est pas entièrement délocalisée sur les deux atomes de niobium. Dans ce cas, c'est la résonance paramagnétique électronique (RPE) ainsi que la spectroscopie optique qui donnent les informations les plus précises et démontrent que les deux atomes de niobium possèdent des degrés d'oxydation spectroscopiques différents. Ainsi, bien que certaines données structurales indiquent une réduction formelle, d'autres techniques nous donnent des informations différentes. Cette information est particulièrement intéressante car la réactivité chimique sera différenciée selon un cas ou un autre : un radical centré sur le métal ne propose pas la même réactivité qu'un radical principalement centré sur le benzène. C'est ainsi que toutes ces études spectroscopiques prennent leur sens. Dans ce cas, et de façon plus générale pour de nombreux métaux de transition, il s'agit de l'étendue du recouvrement orbitalaire qui empêche de déterminer de manière simple le degré d'oxydation formel.

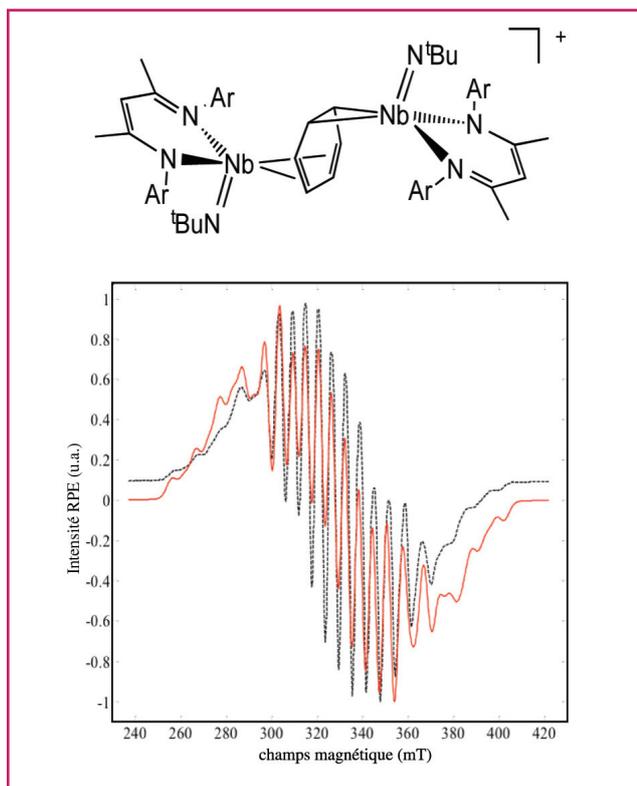


Figure 10 - En haut : complexe sandwich inversé de niobium oxydé (cation) (le contre-ion n'est pas indiqué par souci de clarté). En bas : RPE expérimentale du complexe oxydé (ligne rouge) et meilleure simulation (ligne discontinue noire).

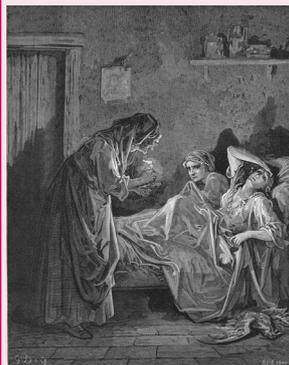
## Conclusion

L'objectif de cet article est d'informer – et de mettre en garde – sur les degrés d'oxydation formels dans les complexes de coordination. Il se peut en effet qu'une donnée soit incohérente avec d'autres et seules des études fouillées garantissent l'établissement d'un faisceau de preuves vers un degré d'oxydation spectroscopique (observé). Ceci est essentiel et peut éviter des interprétations erronées quant à la réactivité chimique des objets.

Si nous avons démontré que les lanthanides peuvent former des configurations multiples et ainsi avoir des degrés d'oxydation multiples, ceci pour chaque état énergétique différent (état fondamental et états excités), qu'en est-il des métaux de transition ? Bien que dans certains cas, ceux-ci puissent favoriser un recouvrement orbitalaire, dans d'autres, les orbitales sont orthogonales entre elles et le recouvrement est nul. C'est notamment ce qui explique l'état fondamental singulet couche ouverte de la *galactose oxydase*, une enzyme à cuivre comportant un radical tyrosine [19]. Dans ce cas, la mise en lumière de configurations multiples pour des métaux de transition est également possible [20]. Nous travaillons aujourd'hui à comprendre ce qu'il se passe lorsque les fragments sont suffisamment proches en énergie mais avec un faible recouvrement orbitalaire (situation intermédiaire, voir *figure 2*).

En tout état de cause, les molécules cherchent ainsi à respecter scrupuleusement l'électronéutralité de Pauling et forment de nombreuses structures électroniques variées dont l'établissement doit être effectué prudemment. En effet, la notion de degré d'oxydation dans les complexes de coordination n'est pas chose aisée et le ligand le plus commun,

## La Vieille et les deux Servantes



Gustave Doré, 1868.

Il était une vieille ayant deux  
Chambrières.  
Elles filaient si bien que les  
sœurs filandières  
Ne faisaient que brouiller au prix  
de celles-ci.  
La Vieille n'avait point de plus  
pressant souci  
Que de distribuer aux Servantes  
leur tâche.  
Dès que Téthys chassait Phébus  
aux crins dorés,  
Tourets entraient en jeu, fuseaux  
étaient tirés ;  
Deçà, delà, vous en aurez ;  
Point de cesse, point de relâche.  
Dès que l'Aurore, dis-je, en son  
char remontait,

Un misérable Coq à point nommé chantait.  
 Aussitôt notre Vieille encor plus misérable  
 S'affublait d'un jupon crasseux et détestable,  
 Allumait une lampe, et courait droit au lit  
 Où de tout leur pouvoir, de tout leur appétit,  
 Dormaient les deux pauvres Servantes.  
 L'une entr'ouvrait un œil, l'autre étendait un bras ;  
 Et toutes deux, très malcontentes,  
 Disaient entre leurs dents : Maudit Coq, tu mourras.  
 Comme elles l'avaient dit, la bête fut grippée.  
 Le réveille-matin eut la gorge coupée.  
 Ce meurtre n'amenda nullement leur marché.  
 Notre couple au contraire à peine était couché  
 Que la Vieille, craignant de laisser passer l'heure,  
 Courait comme un Lutin par toute sa demeure.  
 C'est ainsi que le plus souvent,  
 Quand on pense sortir d'une mauvaise affaire,  
 On s'enfonce encor plus avant :  
 Témoin ce Couple et son salaire.  
 La Vieille, au lieu du Coq, les fit tomber par là  
 De Charybde en Scylla.

Jean de La Fontaine, 1668.

et au premier abord le moins suspect, peut devenir non innocent (coupable !). Ainsi, ne le sont-ils pas tous ?

Ces difficultés nous rappellent le message que confie Circé à Ulysse, qui devra soit passer devant le Scylla, le monstre du pic rocheux de Scylla au bord du détroit de Messine, ou risquer de se faire engloutir par Charybde, changée par Zeus en un gouffre marin. Éviter un écueil pour mieux tomber dans un autre ; image réutilisée par Jean de La Fontaine dans sa fable de la vieille et des deux servantes (voir *encadré*). Aussi, convient-il de se garder de résoudre ces difficultés selon un dogme unilatéral sous peine de tomber de Charybde en Scylla...

## Notes et références

- (1) L'effet néphélauxétique s'explique par l'augmentation du volume des orbitales métalliques (d ou f) lors de la formation d'une liaison de coordination avec un ligand. En fonction de la nature du ligand, l'effet est plus ou moins grand.
- (2) Pour plus d'information sur la théorie des fragments dans la théorie du champ cristallin, l'auteur conseille la lecture de l'article de François Volatron et Patrick Chaquin paru dans cette revue en mai 2015 : Introduction à la chimie inorganique : théorie du champ cristallin ou théorie des orbitales moléculaires ?, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 40.
- (3) L'yttrium possède treize électrons f donc un seul non apparié,  $f^{13}$ . Cependant, dans le modèle de Russell-Saunders (couplage L-S), cela correspond à un état fondamental  $^2F_{7/2}$  avec J, bon nombre quantique. La valeur théorique du moment effectif atteint ainsi  $4,5 \mu_B$ .

- [1] Karen P., McArdle P., Takats J., Comprehensive definition of oxidation state, *Pure App. Chem.*, **2016**, *88*, p. 831.
- [2] Jørgensen C.K., *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, **1969**.
- [3] Creutz C., Taube H., Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 3988.
- [4] Chirik P.J., Modern alchemy: replacing precious metals with iron in catalytic alkene and carbonyl hydrogenation reactions, in *Catalysis without Precious Metals*, Wiley-VCH, **2010**, p. 83.
- [5] Domercq B., Fourmigué M., Un ligand « non-innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes, *L'Act. Chim.*, **1998**, *219*, p. 9.
- [6] Schrauzer G.N., Mayweg V., Reaction of diphenylacetylene with nickel sulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, p. 3221.
- [7] Chirik P.J., Wieghardt K., Radical ligands confer nobility on base-metal catalysts, *Science*, **2010**, *327*, p. 794.
- [8] Wilkinson G., Birmingham J.M., Cyclopentadienyl compounds of Sc, Y, La, Ce and some lanthanide elements, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, p. 6210.
- [9] Tilley T.D. *et al.*, Divalent lanthanide chemistry. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)europium(II) and bis(pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium(II) derivatives: crystal structure of bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)ytterbium(II)-hemitoluene at 176 K, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, p. 2999.
- [10] Evans W.J., Perspectives in reductive lanthanide chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *206*, p. 263.
- [11] Xémard M., Jaoul A., Cordier M., Molton F., Cador O., Le Guennic B., Duboc C., Maury O., Clavaguéra C., Nocton G., Divalent thulium triflate: a structural and spectroscopic study, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 4266.
- [12] Booth C.H. *et al.*, Decamethylterbocene complexes of bipyridines and diazabutadienes: multiconfigurational ground states and open-shell singlet formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 6480.
- [13] Denning R.G., Harmer J., Green J.C., Irwin M., Covalency in the 4f shell of tris-cyclopentadienyl ytterbium (YbCp<sub>3</sub>): a spectroscopic evaluation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 20644.
- [14] Nocton G., Booth C.H., Maron L., Andersen R.A., Thermal dihydrogen elimination from Cp\*<sub>2</sub>Yb(4,5-diazafluorene), *Organometallics*, **2013**, *32*, p. 1150.
- [15] Nocton G., Lukens W.L., Booth C.H., Rozenel S.S., Melding S.A., Maron L., Andersen R.A., Reversible sigma C-C bond formation between phenanthroline ligands activated by (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 8626.
- [16] Duff A.W., Jonas K., Goddard R., Kraus H.J., Kruger C., The first triple-decker sandwich with a bridging benzene-ring, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 5479.
- [17] Gianetti T.L., Nocton G., Minasian S.G., Tomson N.C., Kilcoyne A.L.D., Kozimor S.A., Shuh D.K., Tyliczszak T., Bergman R.G., Arnold J., Diniobium inverted sandwich complexes with μ-η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-arene ligands: synthesis, kinetics of formation, and electronic structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 3224.
- [18] Gianetti T.L., Nocton G., Minasian S.G., Kaltsoyannis N., Kilcoyne A.L.D., Kozimor S.A., Shuh D.K., Tyliczszak T., Bergman R.G., Arnold J., Electron localization in a mixed-valence diniobium benzene complex, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, p. 993.
- [19] Müller J. *et al.*, Why does the active form of galactose oxidase possess a diamagnetic ground state?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 616.
- [20] Tomson N.C. *et al.*, A step beyond the Feltham-Enemark notation: spectroscopic and correlated ab initio computational support for an antiferromagnetically coupled M(II)-(NO)-description of Tp\**M*(NO) (M = Co, Ni), *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 18785.



### Grégory Nocton

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'École polytechnique et professeur chargé de cours à l'École polytechnique\*.

**Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2016 et a été lauréat d'une bourse ERC Starting Grant la même année.**

\* LCM, CNRS, École Polytechnique, Université Paris-Saclay, Route de Saclay, F-91128 Palaiseau Cedex.  
Courriel : greg.nocton@polytechnique.edu

# Formez-vous à l'ENSIC !

## Stages en génie des procédés

### NOS DOMAINES D'EXPERTISE

**PROCÉDÉS** - Modélisation réacteurs, Cinétique chimique, Conception de bancs d'essai, Intensification, Bio-technologies

**SÉPARATION** - Séparation membranaire, Distillation, Chromatographie préparative, Séparations mécaniques

**ÉNERGIE** - Choix des modèles thermodynamiques, Analyse énergétique, Valorisation thermochimique de la biomasse

**ENVIRONNEMENT** - Traitement des effluents aqueux, Bio-raffinerie, Analyse du cycle de vie

**PRODUITS** - Cristallisation, Rhéologie, Gels, Atelier polyvalent, émulsion

**POLYMÈRES** - Polymérisation, Extrusion réactive, Caractérisation des polymères et des matériaux

**NOUVEAU**

Du 2 au 6 juillet 2018

**ENSIC  
TRAINING  
CAMP**

Participez  
à l'école d'été  
de l'ENSIC

Découvrez l'ensemble de l'offre  
sur notre site internet,  
rubrique Formations.

[www.ensic.univ-lorraine.fr](http://www.ensic.univ-lorraine.fr)  
[ensic-partenariats@univ-lorraine.fr](mailto:ensic-partenariats@univ-lorraine.fr)



# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à  $25^\circ\text{C}$  et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																												
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium																												
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium											5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon																												
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon																												
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton																												
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon																												
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astaté	86 222 <b>Rn</b> Radon																												
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 <b>Ce</b> Cérium</td> <td>59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme</td> <td>60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme</td> <td>61 145 <b>Pm</b> Prométhium</td> <td>62 150,4 <b>Sm</b> Samarium</td> <td>63 152,0 <b>Eu</b> Europium</td> <td>64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium</td> <td>65 158,9 <b>Tb</b> Terbium</td> <td>66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium</td> <td>67 164,9 <b>Ho</b> Holmium</td> <td>68 167,3 <b>Er</b> Erbium</td> <td>69 168,9 <b>Tm</b> Thulium</td> <td>70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium</td> <td>71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 <b>Th</b> Thorium</td> <td>91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium</td> <td>92 238,0 <b>U</b> Uranium</td> <td>93 237,0 <b>Np</b> Neptunium</td> <td>94 242 <b>Pu</b> Plutonium</td> <td>95 243 <b>Am</b> Américium</td> <td>96 247 <b>Cm</b> Curium</td> <td>97 247 <b>Bk</b> Berkélium</td> <td>98 251 <b>Cf</b> Californium</td> <td>99 254 <b>Es</b> Einsteinium</td> <td>100 253 <b>Fm</b> Fermium</td> <td>101 256 <b>Md</b> Mendélévium</td> <td>102 254 <b>No</b> Nobélium</td> <td>103 257 <b>Lr</b> Lawrencium</td> </tr> </table>															58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium
58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium																																	
90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium																																	

(H Bépa, chimie PCSI)