

synthèses a notamment été développée en France dans notre équipe par T. Mallah, aujourd'hui à Orsay.

La figure 3e montre l'analogie du bleu de Prusse $A^{II}_3[Cr^{III}(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$ que l'on obtient en mélangeant dans l'eau l'hexacyanochromate et un acide de Lewis divalent A^{II} ; la stœchiométrie est A_3Cr_2 ; les lacunes en ions $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$ sont occupées par des molécules d'eau; les ions Cr^{III} sont en interaction dans les trois directions de l'espace avec A^{II} , à travers l'ion cyanure. Il s'agit d'un excellent système pour obtenir des aimants. La température de Curie est proportionnelle au nombre de voisins magnétiques et à la constante d'échange $|J|$. Quand l'ion A^{II} est du nickel (II) l'interaction est ferromagnétique comme précédemment [4]. Quand l'ion A^{II} devient le manganèse (II), l'interaction est antiferromagnétique mais il existe encore deux chemins d'échange ferromagnétiques qui diminuent la valeur absolue de la constante de couplage ($T_C = 90$ K). En utilisant l'ion chrome (II) à la place du manganèse (II), on supprime l'un des électrons t_{2g} sur A^{II} , on diminue le nombre de chemins d'échange ferromagnétiques, on augmente $|J|$ et on obtient $T_C = 240$ K [5]. Quand on prend l'ion vanadium (II), on supprime l'ultime électron t_{2g} sur A^{II} , il n'y a plus de chemin d'échange ferromagnétique, $|J|$ est maximal et l'on obtient un composé ferrimagnétique avec $T_C = 315$ K, une température ambiante saharienne (42 °C) [6] ! La figure 4 montre l'aimantation de deux matériaux de composition légèrement différente. Ces composés sont amorphes et sensibles à l'air mais la voie est ouverte aux applications possibles d'aimants à précurseur moléculaire à la température ambiante. D'ores et déjà les propriétés magnéto-optiques du matériau ont été étudiées en couche mince et se révèlent très prometteuses. Plusieurs équipes dans le monde travaillent dans cette direction [7, 8]. La démarche rationnelle utilisée ici peut être généralisée à d'autres précurseurs et des résultats spectaculaires sont donc à attendre dans ce domaine au cours des prochaines années [9].

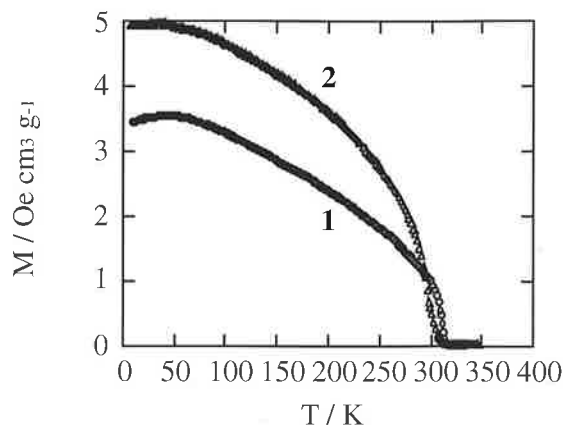


Figure 4 - Entre les ions Cr^{III} et VII, l'interaction antiferromagnétique est assez forte pour provoquer une aimantation spontanée au-dessus de la température ambiante ($T_C = 42$ °C). L'aimantation et la température de Curie peuvent varier avec de faibles modifications de la stœchiométrie des composés (1 et 2).

Références

- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, 1993.
- [2] a) Thèse de doctorat de Véronique Gadet, (université Pierre et Marie Curie Paris) 1992; b) Thèses de doctorat de Chrystel Hélayr et de Sylvie Ferlay, (université Pierre et Marie Curie Paris) 1996.
- [3] a) Mallah T., Auberger C., Verdagner M., Veillet P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 61; b) Sculler A. et al., *New J. Chem.*, 1996, 20, p. 1.
- [4] Gadet V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p. 9213.
- [5] a) Mallah T. et al., *Science*, 1993, 262, p. 1554; b) Verdagner M. et al., *Pour la Science*, 1994, 200, p. 16; c) Mallah T. et al., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1995, 273, p. 141.
- [6] Ferlay S. et al., *Nature*, 1995, 378, p. 701; h) Mallah T. et al., *Magnetism: A Supramolecular Function*, édité par O. Kahn, Nato ASI Series, C 484, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p. 597.
- [7] Girolami G.S. et al., a) *Inorg. Chem.*, 1994, 33, p. 5165; b) *Science*, 1995, 268, p. 397.
- [8] Sato O., Hashimoto M. et al., *Science*, 1996, 271, p. 49; *ibid.*, 1996, 272, p. 701.
- [9] Verdagner M., *Science*, 1996, 272, p. 698.

Topologie moléculaire, anneaux et nœuds, caténanes et rotaxanes

Jean-Claude Chambron* chargé de recherche

L'exposé de Jean-Claude Chambron a porté sur un domaine d'activité du laboratoire dirigé par Jean-Pierre Sauvage: la topologie moléculaire [1]. Entre le début des années soixante et le début des années quatre-vingts, l'effet template induit par un métal de transition a été largement utilisé pour la préparation de macrocycles et de macrobiocycles, molécules de topologie plus complexe que celles de molécules linéaires [2]; cependant leur topologie restait plane: la molécule peut être projetée sur un plan sans qu'il y ait de croisement entre les liaisons. (Il ne faut pas oublier que lorsqu'on considère la topologie d'un objet, celui-ci est supposé déformable). Au laboratoire, l'effet template induit par le cuivre(I) qui forme avec la diphenyl-2,9-phénantroline-1,10 des complexes tétraédriques dans lesquels deux ligands s'encastrent l'un dans l'autre autour de l'ion métallique a permis la synthèse de molécules à topologie non plane comme les caténanes (constitués d'anneaux entrelacés) et les nœuds moléculaires (nœud

trifolié) [3]. Les rotaxanes (formés d'anneaux emprisonnés sur l'axe d'une «haltère moléculaire») ont une topologie plane stricto sensu mais sont habituellement traités avec les caténanes [4]. Ces synthèses ont démontré que l'effet template d'un ion métallique pouvait être généralisé à l'élaboration de molécules de topologie complexe.

Références

- [1] Walba D.M., *Topological stereochemistry*, Tetrahedron Lett., 1985, 41, p. 3161.
- [2] Busch D.H., Vance A.L., Kolchinski A.G., Molecular template effect: historical view, principles and perspectives dans *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, éd. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, J.P. Sauvage, M.W. Hosseini, Pergamon, New York, 1996.
- [3] Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.P., Effet template induit par le cuivre(I): applications à la synthèse de caténanes et de nœuds moléculaires, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 1992, 129, 113.
- [4] Chambron J.-C., Dietrich-Buchecker C., Heitz V., Solladié N., Sauvage J.P., Construction of porphyrin-containing rotaxanes for long-range photo-induced charge separation *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1996, 323 IIb, 483.

* ULP, Institut Le Bel, Laboratoire de chimie organo-minérale, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.
Tél.: 03.88.41.60.91. Fax: 03.88.60.73.12.