Un ligand « non innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes

Marc Fourmigué* directeur de recherche, Benoît Domercq* doctorant

Summary: A non-innocent ligand in coordination chemistry: the dithiolene complexes

Dithiolene complexes, built from two thiolate bridged by a conjugated ethylenic or aromatic moiety are known to exhibit a variety of oxidation states. Their peculiar electronic structure, with a small HOMO-LUMO gap, allows strong optical transitions to be observed in the NIR with a possible application as laser dyes. Besides, the strong delocalization of the spin density on the dithiolene ligands in the paramagnetic complexes leads to molecular solids with cooperative electronic properties (antiferromagnetism, metallic conductivity or superconductivity) or low-dimensional magnetism (spin chains, spin ladders).

Mots clés: Complexes dithiolènes, métallocènes, matériaux moléculaires, magnétisme.

Key-words: Dithiolene complexes, metallocenes, molecular materials, magnetism.

Connus depuis le début du siècle, les complexes dithiolènes de métaux de transition n'ont vraiment attiré l'attention qu'à partir de 1962, quand plusieurs études électrochimiques ont mis en évidence la grande richesse électrochimique de ces complexes, qui se traduit par une multiplicité d'états redox accessibles pour un complexe donné [1]. Le ligand dithiolène lui même est formé de deux thiolates reliés par un pont conjugué, éthylénique ou aromatique.

$$\bigcap_{R} S^{-} \bigcap_{S^{-}} N^{|2^{+}} \bigcap_{-S} \bigcap_{R} \bigcap_{R} \bigcap_{S^{-}} \bigcap_{S^{-}} \bigcap_{R} \bigcap_{S^{-}} \bigcap_{S^{-}}$$

Ce ligand bidentate confère aux complexes métalliques dans lesquels il est associé des propriétés optiques et électrochimiques fort différentes de celles de l'analogue non conjugué comme l'éthanedithiolate. Ainsi, le complexe plan carré du nickel (II) et du ligand dithiolène le plus simple, noté edt, Ni(edt)₂²⁻, peut s'oxyder réversiblement en espèce monoanionique Ni(edt)₂¹⁻ puis en complexe neutre Ni(edt)₂⁰ et même en complexe cationique Ni(edt)₂¹⁺.

La fonctionnalisation du ligand edt²⁻ par des groupements attracteurs ($R = -CN, -CO_2R, -CF_3$) permet de stabiliser les

complexes sous leur formes les plus réduites alors que des groupements donneurs d'électrons (R = -Ar, $-C_nH_{2n+1}$, $-SC_nH_{2n+1}$) permettent d'atteindre des états d'oxydation élevés stables. On dispose donc d'une palette très large de complexes dont on peut adapter les potentiels redox dans une large gamme par simple substitution (*figure 1*).

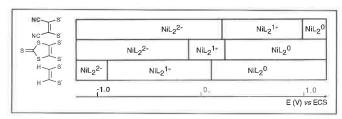


Figure 1 - Évolution des potentiels redox $\operatorname{NiL}_2^{2^*}/\operatorname{NiL}_2^{1^*}$ et $\operatorname{NiL}_2^{1^*}/\operatorname{NiL}_2^{0}$ en fonction de la nature des substituants sur le ligand dithiolène.

Ces complexes possèdent, du fait de leur structure électronique particulière, des bandes d'absorption intenses dans le proche infrarouge (NIR) - comparables à celles de systèmes π de grande extension spatiale comme les naphtocyanines -, qui ont permis d'envisager leur utilisation comme colorant dans des lasers à liquide émettant dans le NIR, et ce d'autant plus que ces molécules possèdent une grande stabilité thermique et photochimique. D'autre part, dans cette série redox, les complexes tels que Ni(edt)₂¹⁻ et Ni(edt)₂¹⁺ sont paramagnétiques (S = 1/2). Le choix de ligands dithiolènes spécifiques, qui conduisent à des interactions intermoléculaires importantes dans les solides cristallins formés à partir de ces espèces paramagnétiques, permet l'élaboration de matériaux conducteurs, supraconducteurs, magnétiques variés.

Marc Fourmigué est le lauréat 1997 de la division Chimie de coordination de la SFC

E-mail: fourmigue@cnrs-imn_fr

Institut des Matériaux de Nantes (IMN), UMR 6502 CNRS-Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03. Tél.: 02.40.37.39.15. Fax: 02.40.37.39.95.

Du caractère non innocent du dithiolène

Examinons de plus près les complexes mentionnés plus haut. Si Ni(edt)₂²⁻ peut s'écrire sans ambiguïté comme un complexe du Ni²⁺, d⁸ avec deux ligands dianioniques edt²⁻, qu'en est-il du complexe oxydé Ni(edt)₂⁰ ? S'agit-il d'un complexe du Ni⁴⁺ - peu probable - avec deux ligands edt²⁻ ? Ou plutôt d'un complexe du Ni²⁺ coordiné à un ligand edt oxydé en sa forme dithiocétone et un ligand edt²⁻ ? Ou même d'un complexe du Ni⁰ - peu probable aussi - avec les deux ligands edt oxydés en dithiocétone ? Aucune de ces possibilités extrêmes n'est parfaitement convaincante, ces complexes ne peuvent être regardés comme de simples complexes de coordination d'un ion métallique à un degré d'oxydation bien défini et de ligands eux-même de charge connue.

$$\begin{bmatrix} \overset{s^{-}}{\underset{s^{-}}{}} N^{r4} + \overset{s}{\underset{s}{}} \end{bmatrix} \quad \longleftrightarrow \quad \begin{bmatrix} \overset{s}{\underset{s}{}} N^{i} \overset{s}{\underset{s}{}} \end{bmatrix}^{0} \quad \longleftrightarrow \quad \begin{bmatrix} \overset{s}{\underset{s}{}} N^{i} \overset{s}{\underset{s}{}} \end{bmatrix}$$

Il nous faut ici considérer le complexe dans son ensemble, comme nous avons l'habitude de le faire pour une molécule organique aromatique, possédant un nuage d'électrons π (et d'électrons d) délocalisé. Le diagramme d'orbitales calculé pour une molécule comme Ni(edt),0 montre que les orbitales frontières HOMO et LUMO sont respectivement les combinaisons en phase et antiphase de l'orbitale frontière (de type π) de chaque dithiolène, les orbitales du métal contribuant uniquement un peu à la LUMO à travers la dx²-y². Cette faible interaction entre les orbitales des deux ligands dithiolènes conduit à un petit gap HOMO-LUMO, une des caractéristiques originales des complexes dithiolènes, à l'origine de leur bande d'absorption dans le NIR. D'autre part, cette distribution électronique implique aussi que la densité de spin dans les espèces paramagnétiques comme Ni(edt)₂¹⁻ ou Ni(edt)₂¹⁺ est largement délocalisée sur les ligands, une condition sine qua non pour l'observation de propriétés électroniques collectives (conductivité, magnétisme).

La contribution de ce ligand non innocent aux processus redox est particulièrement bien illustrée par la valeur du déplacement chimique en RMN des protons portés par le ligand edt dans différents sels. Ainsi, on observe une valeur de $\delta_{\rm H}=6,38$ ppm dans le sel de sodium de edt²-, Na₂(edt), valeur caractéristique d'un proton vinylique, alors qu' une valeur $\delta_{\rm H}=9,20$ ppm est mesurée dans le complexe oxydé Ni(edt)₂ 0, valeur caractéristique de protons plutôt aldéhydiques.

Une grande variété de structures et de stœchiométries

Cette famille de complexes dithiolènes offre au chimiste de l'état solide une grande variété de structures moléculaires, structures moléculaires qui évoluent selon la nature du métal, mais aussi selon l'état redox des complexes et leur environnement dans le cristal. La plupart des complexes bis-dithiolènes adoptent une configuration plan-carré avec tous les angles S-M-S proches de 90°, les exemples les plus connus sont les complexes d⁸ de Ni, Pt et Pd. Ces molécules planes peuvent avoir tendance, selon la nature du métal central, à s'associer, en solution et/ou à l'état solide en dimères par une liaison métal-métal (Pt, Pd) ou deux liaisons métal-soufre (Co, Fe). D'autre part, les complexes tris-dithiolènes se rencontrent principalement avec les métaux des groupes 4 à 7. La coordination autour du métal varie alors entre les configurations octaédrique et trigonal-prismatique, la dernière forme étant favorisée dans les complexes les plus oxydés [2].

Synthèses des complexes dithiolènes

Deux grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des complexes. La plus courante consiste en une métathèse, réaction de l'éthylènedithiole libre ou du dianion sous forme d'un sel de Na+, K+, Cs+ ou Zn2+ avec un sel métallique tel que NiCl₂. Le complexe dianionique formé, comme Ni(edt)22-, peut ensuite être oxydé chimiquement ou électrochimiquement en monoanion, complexe neutre ou cationique selon la nature des substituants portés par les ligands et les valeurs des potentiels redox des complexes et de l'oxydant choisi. Les dithiolènes dianioniques engagés dans ces réactions proviennent pour le plupart du clivage de dithiocarbonates par des bases (MeONa, CsOH) ou du clivage d'ortho-bis-thioéthers par le sodium dans l'ammoniac. La chimie du tétrathiafulvalène (TTF) et de ses dérivés, qui passe le plus souvent par la synthèse d'hétérocycles de type 1,3-dithiole différemment substitués, fournit ainsi une grande variété de précurseurs de dithiolènes.

$$\begin{array}{c} \overset{s}{\underset{-s}{\longrightarrow}} \text{OR} \\ -\overset{s}{\underset{-s}{\longrightarrow}} \text{OR} \\ & \overset{s}{\underset{-s}{\longrightarrow}} \text{OR} \\ & \overset{s}{\underset{-s}{\longrightarrow}}$$

La deuxième voie de synthèse fait appel à une réaction d'oxydo-réduction entre un métal zéro valent comme un complexe carbonyl avec la forme oxydée d'un dithiolène (dithiocétone ouverte ou dithiétène cyclique). Cette dernière peut être obtenue par sulfuration de la dicétone correspondante par P_4S_{10} ou P_2S_3 . Ainsi, l'élaboration de complexes neutres du nickel possédant de fortes absorptions dans le proche infrarouge a-t-elle fait appel à la synthèse de dithiocétones portant des groupements fortement donneurs, qui stabilisent la forme oxydée neutre du complexe et qui, simultanément, réduisent son gap HOMO-LUMO. La molécule A possède par exemple une bande d'absorption dans le NIR centrée autour de 1 500 nm $(1,5~\mu m)$ [3]!

Matériaux moléculaires

Nous l'avons évoqué plus haut, les complexes paramagnétiques tels que Ni(edt)₂¹⁻ ou Ni(edt)₂¹⁺ peuvent présenter à l'état solide des propriétés électroniques intéressantes. Pour ce faire, un ligand soufré comme le dmit²⁻ s'est avéré être particulièrement efficace. Le complexe Ni(dmit)₂²⁻ s'oxyde réversiblement en monoanion paramagnétique Ni(dmit)₂¹⁻.

$$s = \left(s + \frac{1}{s}\right) \left(s + \frac{$$

A l'état solide, les anions Ni(dmit)21- forment des empilements, ces colonnes pouvant interagir les unes avec les autres dans une deuxième direction conduisant ainsi à la formation de structures en couches dont la structure cristalline et électronique va bien sûr fortement dépendre de la nature (forme, géométrie, charge, spin...) des contrecations : cations à couche fermée, diamagnétiques, de type ammonium ou phosphonium mais aussi radicaux cations organiques comme le tétrathiafulvalène ou organométalliques comme le décaméthylferricinium. Comme dans les matériaux moléculaires construits sur des molécules organiques dérivés du TTF [4], deux conditions sont nécessaires pour observer un caractère métallique, des interactions fortes entre orbitales frontières conduisant à la formation d'une bande d'énergie, et un degré de transfert de charge partiel conduisant à une bande de conduction partiellement remplie. Il faut souligner ici qu'il ne suffit pas de mettre des espèces paramagnétiques en interaction dans un solide pour observer une conductivité métallique. Ainsi, une interaction faible aura tendance à localiser les spins (isolant de Mott) alors qu'une interaction forte peut conduire à une dimérisation, les deux radicaux anions formant plus ou moins progressivement un dimère dianionique diamagnétique. Par exemple, alors qu'un sel de stœchiométrie 1:1 comme (Et₄N)[Ni(dmit)₂] est un isolant, le sel de stœchiométrie 1:2, (Et₄N)[Ni(dmit)₂]₂ est lui métallique, de la température ambiante jusqu'à 100 K, et subit une transition vers un état semiconducteur en dessous de 100 K. Rien n'est donc jamais gagné dans ce domaine, et seuls deux sels associant Ni(dmit)₂¹⁻ et un cation radical organique, (EDT-TTF+*, TTF+*) forment des sels de stœchiométrie 1:2 qui restent métalliques jusqu'aux plus basses températures. Le dernier, (TTF)[Ni(dmit)₂]₂, décrit par P. Cassoux et coll. [5, 6], transite même dans un état supraconducteur à 1,6 K sous une pression extérieure appliquée de 17 kbar (figure 2).

E. Canadell a montré que (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ possède une structure de bande très originale [7], qui fait intervenir non seulement les bandes issues de la LUMO du Ni(dmit)₂]¹ et de

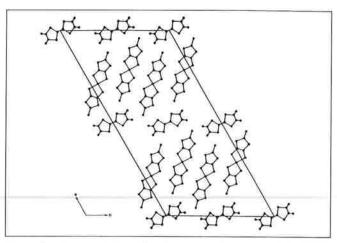


Figure 2 - Une vue de la maille de (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ le long de l'axe d'empilement des unités TTF et Ni(dmit)₂. On notera la proximité des complexes Ni(dmit)₂ de colonnes voisines qui confère un caractère bidimensionnel au sel (TTF)[Ni(dmit)₂]₂. D'après : Bousseau M., Valade L., Bruniquel M.-F., Cassoux P., Garbauskas M., Interrante L., Kasper J., New J. Chem. 1984, 8, p.3.

la HOMO du TTF, mais aussi la bande issue de la HOMO du complexe dithiolène. Ces systèmes multibandes sont particulièrement attractifs car ils conduisent simultanément à plusieurs vecteurs de Fermi, limitant ainsi la possibilité d'une destruction de la surface de Fermi par une transition de type Peierls autour d'un seul vecteur d'emboîtement (nesting).

De nouveaux complexes mixtes dithiolène/cyclopentadiène

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à Nantes à une classe originale de complexes [8] qui associent autour du centre métallique deux types de ligands différents, ligands dithiolènes d'une part, ligands cyclopentadiényles d'autre part, comme on les rencontre dans les métallocènes. En effet, l'observation de propriétés ferromagnétiques dans des complexe du décaméthylferrocène, $\operatorname{Cp}^*_{\ 2}\operatorname{Fe}$, avec des radicaux anions organiques (tétracyanoéthylène, TCNE*) ou des complexes paramagnétiques comme Ni(dmit)₂¹⁻ [9] démontrent la possibilité d'utiliser des recouvrements intermoléculaires entre parties cyclopentadiényles et parties dithiolènes pour l'élaboration de matériaux à propriétés électroniques collectives.

Flexibilité structurale et électrochimique : des distortions géantes

Par exemple, la réaction des métallocènes dichlorures comme Cp_2TiCl_2 , Cp_2NbCl_2 ou Cp_2MoCl_2 avec le dithiolène dmit²⁻ conduit aux complexes correspondants $Cp_2Ti(dmit)$ [10], $Cp_2Nb(dmit)$ [11] et $Cp_2Mo(dmit)$ [12].

Ouelles différences entre ces trois complexes ? Leur compte d'électrons! En effet, Cp2Ti(dmit) est un complexe du Ti(IV), complexe à 16 électrons, d⁰ donc, Cp₂Nb(dmit) est un complexe à 17 électrons du Nb(IV), d1, et donc paramagnétique, alors que Cp2Mo(dmit) est un complexe à 18 électrons du Mo(IV), d2. Cette différence de structure électronique a des conséquences spectaculaires sur les propriétés électrochimiques et structurales des complexes. Le complexe d⁰ du titane s'oxyde irréversiblement, le complexe d¹ du niobium possède une vague d'oxydation réversible et le complexe d² du molybdène s'oxyde en deux vagues réversibles, respectivement en cation d¹ Cp2Mo(dmit)+* paramagnétique et en dication Cp₂Mo(dmit)²⁺. Ces résultats laisseraient penser que l'oxydation affecte uniquement le métal : il n'en n'est rien, et les fortes distorsions structurales observées dans les complexes le confirment (figure 3). En effet, alors que le complexe d² à 18 électrons possède une symétrie élevée, C_{2v}, c'est-à-dire avec le ligand dmit à plat dans le plan bissecteur des deux cyclopentadiényles, on observe une torsion importante ($\theta = 25^{\circ}$) autour de l'axe S---S dans le complexe d¹ au niobium, torsion qui augmente encore dans le complexe d⁰ au titane où elle atteint plus de 45°!

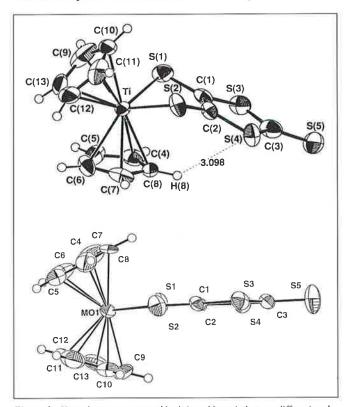


Figure 3 - Vues des structures moléculaires déterminées par diffraction des rayons X de $Cp_2Ti(dmit)$ et $Cp_2Mo(dmit)$.

Cette distorsion géante trouve son origine dans le diagramme d'orbitales moléculaires de ces complexes. Les orbitales frontières HOMO et HOMO-1 du complexe d² $\mathrm{Cp_2Mo}(\mathrm{dmit})$ en symétrie $\mathrm{C_{2v}}$ ($\theta=0^\circ$) sont formés respectivement de l'orbitale π du fragment dmit²-, de symétrie $\mathrm{b_1}$ et d'une orbitale métallique de symétrie $\mathrm{a_1}$. Dans les complexes d¹ ou d⁰, le système se stabilise en mélangeant ces deux orbitales, ce qu'il ne peut faire qu'en cassant la symétrie $\mathrm{C_{2v}}$ du complexe puisque, dans cette symétrie-là,

les orbitales frontières des fragments dmit² et Cp₂Mo²⁺ ne peuvent se recouvrir. La distorsion est d'autant plus grande que le compte d'électrons diminue. Elle augmente d'autant plus que les deux orbitales sont plus proches en énergie (figure 4).

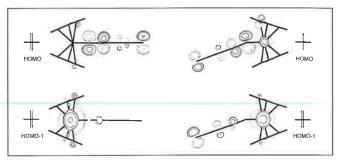


Figure 4 - Une vue des orbitales HOMO et HOMO-1 dans le complexe d^2 $Cp_2Mo(dmit)$ (à gauche) et dans le complexe oxydé, d^1 , $Cp_2Mo(dmit)^{+*}$ (à droite). On observe le mélange des deux orbitales lors de la torsion,

De nouveaux matériaux antiferromagnétiques, chaînes de spin, échelles de spin

L'oxydation du complexe d² Cp₂Mo(dmit) conduit à une variété de sels du radical cation Cp2Mo(dmit)+*, de stœchiométrie 1:1, isolants donc, mais possédant des propriétés magnétiques remarquables. En effet, l'oxydation électrochimique de ce complexe en présence de n-Bu₄N+PF₆- comme électrolyte support conduit à la cristallisation, directement sur l'électrode, du sel $[Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}]PF_6^-$ (figure 5). L'analyse de la dépendence en température de la susceptibilité magnétique ainsi que de la largeur de raie du signal RPE a montré la présence de deux transitions structurales précédant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique en-dessous d'une température de Néel de 11,5 K [13]. Cet état antiferromagnétique démontre qu'un réseau tridimensionnel d'interactions a pu s'établir dans le solide, grâce à des recouvrements dmit-dmit, dmit-cyclopentadiène entre espèces à couche ouverte Cp₂Mo(dmit)⁺.

L'oxydation chimique par un accepteur organique, le tétrafluoro-tétracyano-quinodiméthane (TCNQF₄) d'un complexe analogue, Cp₂Mo(dmid), dans lequel le soufre terminal du ligand dmit est substituté par un oxygène, conduit aussi à un sel de stœchiométrie 1:1,

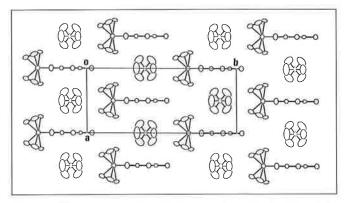


Figure 5 - Une vue de la maille cristalline du sel $[Cp_2Mo(dmit)^{+*}]PF_6$. On notera que le complexe d^I , $Cp_2Mo(dmit)^{+*}$, n'est pas tordu $(\theta=0^\circ)$ dans cette phase.

 $[Cp_2Mo(dmid)^{+*}](TCNQF_4^{-*})$, dont la structure montre un agencement des $TCNQF_4^{-*}$ en dimères fortement associés, $(TCNQF_4)_2^{-2}$, diamagnétiques, alors que les cations organométalliques forment une structure d'échelle (*figure 6*), chaque intersection entre montants et barreaux portant une entité radicalaire (S=1/2) $Cp_2Mo(dmid)^{+*}$ [14].

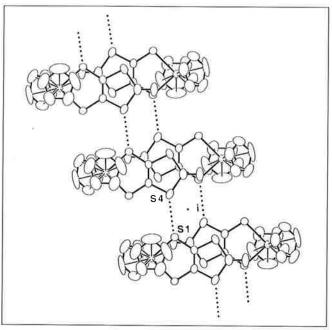


Figure 6 - Une vue du motif en échelle généré par les cations radicaux $Cp_2Mo(dmid)^{+*}$ dans le sel $[Cp_2Mo(dmid)^{+*}](TCNQF_d)$.

Cette structure originale d'échelle de spins conduit à une réponse magnétique spécifique qui est actuellement l'objet d'un grand intérêt en physique de la matière condensée. Des structures de plus basse dimensionnalité encore sont obtenues en substituant dans le ligand dmit²- les deux atomes de soufre coordinant le métal par deux atomes de sélénium. Cette modification est suffisante pour conférer au sel de TCNQF4 de Cp2Mo(dsit), [Cp2Mo(dsit)+1](TCNQF4-1), une structure totalement différente de la précédente. Les molécules organométalliques paramagnétiques s'organisent alors le long d'une chaîne à travers des interactions fortes dsit-dsit et dsit-cyclopentadiène, conduisant ainsi à une réponse magnétique caractéristique d'une chaîne de spins.

Flexibilité structurale des complexes

Il faut noter par ailleurs que ces différents complexes oxydés d¹ présentent dans le solide des géométries fort différentes entre elles, avec en particulier des angles de torsion θ qui varient de 0° dans $[Cp_2Mo(dmit)^+^*]PF_6^-$ à 23° dans $[Cp_2Mo(dmit)]BF_4$ en passant par 10° dans le sel de $TCNQF_4$, $[Cp_2Mo(dmit)^{+*}](TCNQF_4^{-*})$. Une même molécule, au même degré d'oxydation, est donc capable d'adopter plusieurs géométries distinctes. Des calculs quantiques nous ont montré qu'en effet, ces complexes d¹ ont bien tendance à se tordre, mais que la différence d'énergie entre une structure « plane » $(\theta=0^\circ)$ et une structure tordue $(\theta=30^\circ)$ ne dépassait pas 5 kJ mol⁻¹ dans $Cp_2Mo(dmit)^{+*}$, une valeur

que l'on peut comparer par exemple à celle d'une liaison hydrogène classique, inférieure à 20 kJ mol $^{-1}$. Il apparaît donc que la géométrie moléculaire du cation et la structure cristalline du sel s'adaptent mutuellement l'une à l'autre de façon très subtile. La simple substitution de l'anion octaédrique PF_6^- par l'anion tétraédrique BF_4^- conduit, par exemple avec le même $Cp_2Mo(dmit)$, à deux structures totalement différentes et des angles de torsion de 0 et 23° respectivement !

Conclusion

Nous avons tenté de montrer, à travers plusieurs exemples, le rôle très particulier joué par le ligand dithiolène dans ses complexes de coordination. La forte délocalisation électronique au sein des métallacycles MS_2C_2 confère à ces complexes des propriétés optiques et magnétiques exceptionnelles. Leur combinaison à d'autres ligands susceptibles aussi d'interactions intermoléculaires, comme illustré ici dans les complexes mixtes dithiolène/cyclopentadiène, ouvre plus encore le champ des possibilités, particulièrement en offrant des entités moléculaires très flexibles dans lesquelles s'exprime de façon particulèrement frappante l'interdépendance entre la structure moléculaire et la structure cristalline.

Remerciements

Les travaux décrits, en particulier dans la deuxième partie de cet article, ont été menés en collaboration avec le Pr. Claude Coulon et le Dr. Rodolphe Clérac du Centre de Recherches P. Pascal à Bordeaux, le Pr. Jacques Amaudrut, le Dr. Fabrice Guyon et Isabelle Jourdain de l'université de Franche-Comté à Besançon, que nous remercions chaleureusement. Nos remerciements vont aussi au CNRS, à l'université de Nantes, à la Région Pays-de-Loire, à la DGA et à l'ENS Lyon, pour leur soutien financier.

Références

- [1] Mueller-Westerhoff U. T., Vance B., Comprehensive Coordination Chemistry, Ed Sr. G. Wilkinson, FRS, Pergamon Press, Oxford.
- [2] Livage C., Fourmigué M., Batail P., Canadell E., Coulon C., Bull. Soc. Chim. Fr., 1993, 130, p. 761.
- [3] Mueller-Westerhoff U. T., Vance B., Yoon D. I., *Tetrahedron*, 1991, 47, p. 909.
- [4] (a) Schukat G., Richter A.M., Fanghänel E., Sulfur Reports, 1987,
 7, p. 155; (b) Schukat G., Fanghänel E., Sulfur Reports, 1993, 14,
 p. 245.
- [5] Cassoux P., Valade L., Kobayashi H., Kobayashi A., Clark R. A., Underhill A.E., Coord. Chem. Rev. 1991, 110, p. 115.
- [6] Brossard L., Ribault M., Valade L., Cassoux P., Physica B&C (Amsterdam), 1986, 143, p. 378.
- [7] Canadell E., Ravy S., Pouget J.-P., Brossard L., Solid State Commun. 1990, 75, p. 633.
- [8] Fourmigué M., Coord. Chem. Rev., 1998, sous presse.
- [9] Broderick W. E., Thompson J. A., Godfrey M. R., Sabat M., Hoffman B. M., J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, p. 7656.
- [10] Guyon F., Lenoir C., Fourmigué M., Larsen J., Amaudrut J., Bull. Soc. Chim. Fr., 1994, 131, p. 217.
- [11] Guyon F., Fourmigué M., Clérac R., Amaudrut J., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, p. 4093.
- [12] Fourmigué M., Lenoir C., Coulon C., Guyon F., Amaudrut J., Inorg. Chem. 1995, 34, p. 4979.
- [13] Clérac R., thèse de l'université Bordeaux I, 1997.
- [14] Fourmigué M., Domercq B., Jourdain I. V., Molinié P., Guyon F., Amaudrut J., Chem Eur J., 1998, 4, p. 1714.