

Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques

Lahcène Ouahab* directeur de recherches CNRS

Summary : *Organic/inorganic molecular assemblies : conducting and magnetic materials*

A great interest is currently devoted to investigations on molecular materials in order to improve their physical properties but also with the aim to obtain materials combining several physical properties in a synergistic way. This is possible thanks to the flexibility of coordination chemistry and also to the multidisciplinary of the field. Some general aspects and constraints to design molecular materials with specific physical properties are presented as well as some examples, studied in our group, of compounds combining electrical conductivity and magnetism or spin cross-over and antiferromagnetic interactions.

Mots clés : *Conductivité électrique, magnétisme moléculaire, transition de spin, matériaux hybrides.*

Key-words : *Electrical conductivity, molecular magnetism, spin cross-over, hybride materials.*

Introduction

Les matériaux moléculaires présentent des caractéristiques souvent différentes de celles des matériaux minéraux. Ils possèdent une grande gamme de couleur y compris le transparent, sont peu denses et sont synthétisés en solution à des températures voisines de la température ambiante. Dans ces matériaux à base moléculaire, les propriétés physiques sont une caractéristique supramoléculaire : elles sont le résultat d'interactions entre un grand nombre de molécules dans le solide qui aboutissent à des propriétés macroscopiques que les molécules isolées ne possèdent pas.

Les étapes de conception, de réalisation et de caractérisation de tels matériaux font de cette science un domaine pluridisciplinaire où interagissent fortement des chercheurs d'horizons divers. On y trouve des chimistes de synthèses organique, inorganique et moléculaire, des électrochimistes, des chimistes et des physiciens du solide, des cristallographes ainsi que des théoriciens.

C'est également un domaine assez récent, même si les premiers soupçons sur les capacités de la matière organique à conduire le courant électrique remontent au début du siècle [1], le premier matériau à base moléculaire conducteur n'a été découvert qu'en 1954 [2, 3]. Il s'agit du bromure de pérylène qui présente une conductivité à la température ambiante de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$. Cette découverte a été suivie, en

1960, par la synthèse de la molécule de tétracyano-*p*-quino-diméthane (TCNQ) [4] (figure 1) et d'un très grand nombre de ses complexes par transfert de charge et de sels de radicaux anions dont certains présentent des conductivités appréciables [5]. A la même époque, Little [6] et McConnell [7] postulèrent qu'il était possible de préparer des supraconducteurs et des ferroaimants à base moléculaire avec des températures de transition (T_c) supérieures à la température ambiante. Ces prévisions seront en partie confirmées par la synthèse, en 1970, de la molécule de tétrathiofulvalène (TTF) [8] (figure 1) suivie par la découverte, en 1973, de TTF-TCNQ [9, 10], premier métal organique avec une conductivité à température ambiante de 500 S.cm^{-1} . Ces recherches ont connu un regain d'intérêt en 1979 à la suite de la découverte par Jérôme [11] de la supraconductivité dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (TMTSF = tétraméthyl-tétrathiofulvalène) avec $T_c = 1,1 \text{ K}$ sous une pression de 13 kbar. La température de transition a été améliorée par l'introduction de la molécule de bis-éthylènedithio-tétrathiofulvalène (BEDT-TTF) [12]. Elle est actuellement de 12,8 K dans le composé $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CuN(CN)}_2\text{Cl}$ [13] et voisine de 30 K dans les dérivés du fullerène C_{60} [14].

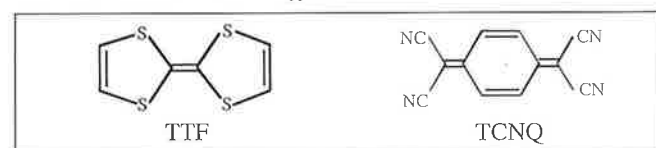


Figure 1 - TTF et TCNQ, prototypes des donneurs et accepteurs d'électrons.

A l'inverse des composés conducteurs, les ferroaimants moléculaires n'ont été découverts que beaucoup plus tard, en 1986, simultanément par Miller [15] et Kahn [16]. Mais ils ont connu un développement spectaculaire puisqu'en

Lahcène Ouahab est le lauréat 1998 du prix de la division Chimie de coordination de la SFC.

* Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, UMR 6511, Groupe Matériaux moléculaires, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
Tél. : 02.99.28.16.77. Fax : 02.99.38.34.87.
E-mail : ouahab@univ-rennes1.fr

moins de 10 ans la température de transition est passée de 4,6 K pour les composés $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2\cdot\text{TCNE}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ = décaméthyl-ferrocinium, TCNE = tétracyanoéthylène) [15] et $\text{MnCu}(\text{pbaOH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pbaOH = 2-hydroxy 1-3-propylène-bis(oxamato)) [16] à 500 K pour le composé $\text{V}(\text{TCNE})_x$ [17]. En plus des travaux menés de part le monde en vue d'améliorer les températures de transition, des efforts considérables sont actuellement focalisés sur la préparation de matériaux possédant une synergie entre deux ou plusieurs propriétés physiques comme, par exemple, entre conductivité électrique et magnétisme, magnétisme et transition de spin, magnétisme et propriétés optiques, etc. [18-20]. C'est dans ce domaine pluridisciplinaire et en pleine expansion que se situent les activités de notre groupe [20, 21].

Grâce à sa souplesse, sa flexibilité et sa richesse, la chimie de coordination occupe une place importante dans ce domaine. Un composé de coordination consiste en général en un métal ou un cluster de plusieurs métaux de transition entourés de ligands. Aussi, est-il possible de moduler ses caractéristiques géométriques et ses propriétés électroniques par un choix judicieux des métaux et/ou des ligands pour anticiper les propriétés physiques. A titre d'exemple de matériaux moléculaires contenant des complexes de coordination, nous citerons les sels conducteurs dits de Krogmann [22-24] contenant des chaînes de $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$, les matériaux supraconducteurs à base de $\text{M}(\text{dmit})_2$ (dmit = bis-4,5-dimercapto-3-dithiole-2-thione) rapportés par Cassoux *et col.* [25], les ferroaimants à base de radicaux décaméthylmétallo-cinium $\text{M}(\text{Cp}^*)_2^+$ [15] cités plus haut, les ferroaimants tridimensionnels dérivés du bleu de Prusse à base de cyanures $\text{M}(\text{CN})_6^{3-}$ [26, 27] rapportés par Verdaguer *et col.*, ou encore les sels supraconducteurs contenant les anions $\text{M}(\text{CF}_3)_4$ rapportés par le groupe de Williams [28].

L'observation d'une propriété physique dans un matériau dépend de trois paramètres principaux : (i) Les caractéristiques géométriques et les propriétés électroniques des blocs moléculaires (ou précurseurs moléculaires) utilisés pour la construction du matériau, (ii) l'agencement de ces précurseurs dans le solide et (iii) les interactions entre ces précurseurs.

L'importance de chacun de ces paramètres est illustrée dans les exemples suivants :

1) L'interaction entre porteurs de charges ou porteurs de spins dans un matériau peut se faire au travers de ponts chimiques comme par exemple dans les composés du type $\text{MnCu}(\text{pbaOH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16, 29, 30] où l'interaction entre le $\text{Mn}(\text{II})$ et le $\text{Cu}(\text{II})$ se fait via le ligand oxamato. Elle peut aussi avoir lieu à travers l'espace, c'est-à-dire grâce à des liaisons faibles de type van der Waals, liaisons hydrogène ou recouvrement entre systèmes π , comme dans le composé TTF-TCNQ [9, 10] où les molécules de TTF et de TCNQ s'empilent en chaînes monodimensionnelles séparées avec recouvrement entre les systèmes π .

2) L'importance de l'agencement moléculaire peut être, quant à lui, illustrée avec les deux complexes par transfert de charge TTF-TCNQ [9, 10] et $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2\cdot\text{TCNE}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ [15], prototypes respectivement des conducteurs et des ferroaimants moléculaires. Dans TTF-TCNQ, les molécules organiques forment des empilements séparés de donneurs

TTF et d'accepteurs TCNQ. A l'inverse, dans $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2\cdot\text{TCNE}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, le donneur $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ et l'accepteur TCNE forment des chaînes mixtes. Dans le premier cas, le composé est conducteur ; par contre, dans le deuxième cas, le composé n'est pas conducteur mais présente des propriétés ferromagnétiques intéressantes.

3) Le choix du précurseur de base est une étape importante dans la conception et l'attribution d'une propriété physique au matériau cible. Les critères à prendre en compte dépendent de la propriété physique désirée. Nous allons considérer le cas de composés conducteurs puis celui de composés magnétiques.

Pour réaliser des matériaux conducteurs, il faut utiliser des molécules qui répondent au moins aux conditions importantes suivantes établies par différents auteurs [31-33] : les molécules doivent être planes avec des systèmes π délocalisés. C'est, par exemple, le cas des dérivés de TTF et de TCNQ (figure 1). Elles doivent posséder des potentiels redox facilement accessibles. Leurs radicaux cations ou radicaux anions doivent être cinétiquement et thermodynamiquement stables. A l'état solide, ces molécules doivent présenter une dimensionnalité structurale *i.e.* présenter des empilements monodimensionnels ou bidimensionnels avec des recouvrements optimaux entre leurs systèmes π . Ce type de recouvrement est un critère important dans la réalisation d'une dimensionnalité électronique. Le degré d'ionicité ou le degré de transfert de charge de ces molécules doit être non entier. Ceci conduira à un remplissage partiel de la bande de conduction.

Dans le cas de composés magnétiques, plusieurs stratégies sont utilisées et développées. Nous allons en citer cinq :

a) **Non-compensation de spin** : cette stratégie, développée depuis plusieurs années par Kahn *et col.* [16, 18, 29, 30], consiste à préparer des chaînes ou des couches ferrimagnétiques dans lesquelles alternent des ions de transition possédant des spins non équivalents reliés entre eux par des ligands organiques. Par exemple, dans le composé $\text{MnCu}(\text{pbaOH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16], les moments magnétiques du $\text{Mn}(\text{II})$ $S=5/2$ et du $\text{Cu}(\text{II})$ $S=1/2$ se couplent de manière antiparallèle mais ne s'annulent pas.

b) **Molécules organiques à haut spin** : cette approche a été orientée vers la synthèse de composés polycarbéniques possédant un moment magnétique important [34-43] pouvant atteindre un spin $S=9$ pour $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3)_3]_3$ par exemple. Les premiers radicaux organiques présentant un ordre magnétique ont été synthétisés dans les années 90. Il s'agit du *p*-nitrophénylène nitronyle nitroxyde (*p*-NPN) avec $T_c=0,60$ K [39, 40] et du tétraméthyle diazaadamantane TMDA avec $T_c=1,7$ K [38].

c) **Orthogonalité des orbitales** : c'est le processus le plus simple et le plus sûr pour moduler les interactions entre porteurs de spin et accéder à des couplages magnétiques. Il est basé sur la loi de Hund qui stipule que si deux électrons sont situés sur des orbitales orthogonales, l'état fondamental du système est le haut spin. Si on considère un système A-B [18] avec un électron célibataire sur A et un autre sur B. L'électron en A est défini par une orbitale magnétique φ_A et celui en B par φ_B . Si φ_A et φ_B sont de même symétrie, l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales ne sera pas

nulle. Ceci est favorable à l'appariement des deux électrons et donnera lieu à un couplage antiferromagnétique avec un état fondamental singulet ($S = 0$). A l'inverse, si φ_A et φ_B ne sont pas de même symétrie, elles sont dites orthogonales, l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales sera nulle. Ceci est favorable au non-appariement des deux électrons et donnera lieu à un couplage ferromagnétique avec un état fondamental triplet ($S = 1$). Les matériaux où ce mécanisme a été appliqué avec succès sont les dérivés du bleu de Prusse étudiés par Verdager *et col.* à Jussieu [26, 27].

d) Stabilisation d'états triplets : il a été stipulé par certains auteurs [44-47] qu'il est possible d'obtenir des ferroaimants à base moléculaire par stabilisation d'états triplets dans des complexes par transfert de charge présentant des structures en chaînes mixtes avec alternance du donneur et de l'accepteur ainsi que dans des sels d'ions radicaux avec des structures en chaînes séparées du donneur (ou de l'accepteur) et de l'anion (ou du cation).

e) Mécanisme d'échange indirect : dans ce mécanisme, l'interaction d'échange entre spins localisés se fait indirectement par l'intermédiaire d'un médiateur. On y distingue deux situations selon que le composé est conducteur ou non.

Dans le cas de composés isolants, l'intermédiaire est un ligand organique pontant deux ou plusieurs ions de transition paramagnétiques [16]. Si les moments magnétiques des ions métalliques sont différents, on retrouve la situation de non compensation de spin décrite plus haut.

Dans le cas de composés conducteurs, l'intermédiaire sera l'électron de conduction. Ce mécanisme est similaire au mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida) [48, 49] mettant en jeu des interactions entre électrons s et électrons $3d$ ou $4f$. Il est basé sur la synergie entre conductivité électrique et magnétisme. Il nécessite la préparation de matériaux hybrides organo-minéraux possédant un sous-réseau organique conducteur à électrons π délocalisés et un sous-réseau inorganique contenant des centres paramagnétiques localisés sur des ions de transition assez loin les uns des autres pour pouvoir interagir directement. L'interaction sera de type π - d et donnera accès à des ferroaimants moléculaires conducteurs. Elle se fait en trois temps : (i) interaction entre le spin localisé et le spin de l'électron de conduction suivie d'un alignement parallèle (ou antiparallèle) des spins, (ii) déplacement de l'électron de conduction d'une position initiale P1 à une deuxième position P2 tout en maintenant son spin dans la même orientation, (iii) interaction entre le spin de l'électron de conduction et le spin localisé suivi d'un alignement parallèle (ou antiparallèle) des spins. Une bonne conductivité et l'existence d'interactions entre les sous-réseaux conducteurs et paramagnétiques sont deux conditions qui doivent être impérativement remplies. Malgré les efforts de plusieurs groupes travaillant dans cette direction, aucun résultat significatif n'a encore été obtenu. Certains exemples méritent cependant d'être cités : $(\text{TMTCF})_2\text{FeCl}_4$, $\text{C} = \text{S}$, Se [50, 51] ; $(\text{DCNQI})\text{Cu}$ [52, 53] ; $(\text{pc})\text{ICu}$ (pc = phthalocyanine) [54] ; $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MX}_4$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Fe , Co ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) [55-58] ; ou encore les matériaux supraconducteurs contenant des anions paramagnétiques $(\text{BEDT-TTF})_4\text{M}[(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ [59] et λ -(BEDS) $_2\text{FeCl}_4$ [60, 61].

Dans le but d'obtenir des matériaux moléculaires à dimensionnalité accrue et présentant des propriétés physiques particulières, nous nous intéressons dans notre groupe aux assemblages moléculaires par voies chimique et électrochimique de précurseurs organiques et inorganiques particuliers [20, 21] (figure 2). Par exemple, les dérivés de TTF, les complexes de coordination à ligands bis-dithiolates et les tétracyanoplatinates sont bien connus dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs ; les hexacyanométallates, les radicaux cations métalloccinium et nitronyles nitroxydes sont présents dans les ferroaimants moléculaires et, enfin, les polyoxométallates sont de très bon accepteurs inorganiques. Nos motivations dans l'utilisation de ces précurseurs sont les suivantes : (i) leurs tailles et leurs formes peuvent donner lieu à de nouveaux agencements moléculaires et donc influencer sur la dimensionnalité du matériau ; (ii) les charges électroniques élevées dans le cas des polyanions peut conduire à des interactions électrostatiques entre les sous-réseaux organiques et inorganiques ; (iii) la présence de métaux de transition induit une certaine flexibilité dans le sens où il est possible, d'une part, d'introduire des centres paramagnétiques à électrons d et, d'autre part, grâce à la richesse de la chimie de coordination, il est possible de moduler les propriétés géométriques et électroniques en substituant les ligands, (iv) enfin, ces précurseurs inorganiques de différentes tailles, charges et formes sont solubles et stables dans les solvants organiques polaires, ce qui rend possible leurs assemblages avec des précurseurs organiques [20, 21].

Après ces généralités et quelques notions fondamentales, nous allons maintenant présenter quelques exemples de matériaux obtenus dans notre groupe avec les polyoxométallates, les hexacyanométallates et les complexes de coordination à ligands bis-dithiolates.

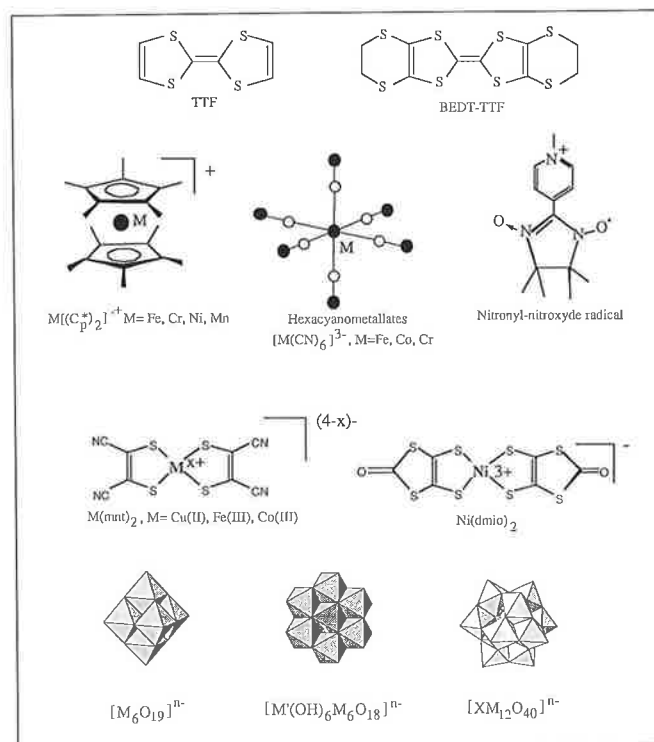


Figure 2 - Quelques précurseurs moléculaires utilisés dans notre groupe.

Matériaux à anions polyoxométallates

Les polyoxométallates [62-66] sont des polyanions moléculaires discrets qui résultent de l'association d'octaèdres MO_6 , $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}$ par mise en commun de leurs sommets et arêtes. Cette association génère des clusters d'oxydes métalliques de taille, de charge, de nucléarité et de propriétés variées (figure 2). Ce sont par exemple de très bons accepteurs d'électrons. Il a été démontré qu'ils possèdent des propriétés redox multi-étapes et qu'ils peuvent accepter jusqu'à 32 électrons [67]. A la suite du processus de réduction, les électrons sont transférés sur les orbitales d vacantes des ions Mo^{6+} ou W^{6+} . Les polyoxométallates les plus connus (figure 2) sont ceux qui adoptent les structures dites de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ [68], Lindquist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^n$ [79, 70], Anderson-Evans $[\text{M}'(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^n$ [71, 72] ou encore la structure $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55})_2]^n$ [73-76] contenant un cluster M_4 encapsulé en sandwich entre deux fragments de la structure de Dawson-Wells $[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55})_2]^{3-}$ [77].

Les potentialités des polyoxométallates [20, 21, 78] sont illustrées sur la figure 3 à l'aide des caractéristiques de l'anion de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$. Ce dernier peut être également formulé $[(\text{XO}_4)\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^n$ pour bien montrer que l'entité XO_4 est à l'intérieur de la cage $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$. Ce polyanion résulte de l'association de 4 groupements M_3O_{13} par mise en commun de leurs arêtes et entourant de manière tétraédrique l'hétéroatome central X. Chaque groupement M_3O_{13} résulte de l'association de 3 octaèdres MO_6 par mise en commun de leurs sommets. Selon les orientations relatives des groupements M_3O_{13} , ce polyoxométallate possède 4 isomères possibles $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ connus sous le nom d'isomères de Baker-Figgis [79]. Il peut être diamagnétique si $\text{M} = \text{Mo}^{6+}$ ou W^{6+} et $\text{X} = \text{Si}$ ou P par exemple (figure 3a). Il peut devenir paramagnétique à la suite d'une réduction à un électron (figure 3b). Dans ce cas, l'électron est transféré sur les orbitales d du métal qui passe de l'état $6+$ ($S = 0$) à l'état $5+$ ($S = 1/2$) induisant un état de valence mixte entre les 12 sites métalliques. Il peut être également paramagnétique à la suite de substitution des atomes métalliques périphériques et de l'hétéroatome central par des ions de transition paramagnétiques (figure 3c et 3d). Enfin, il est possible de substituer un atome d'oxygène terminal par un ligand organique (figure 3e) [80-88].

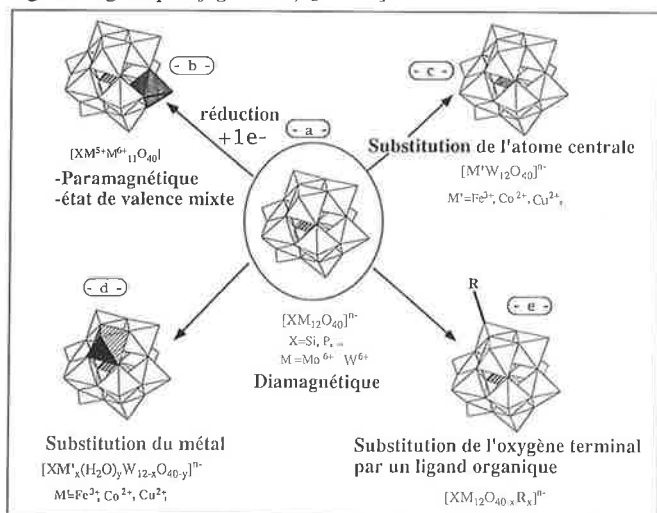


Figure 3 - Potentialités de l'anion de Keggin.

Les premiers travaux sur l'utilisation des polyoxométallates comme précurseurs potentiels dans la conception de matériaux moléculaires conducteurs et/ou magnétiques ont été publiés par notre groupe en 1988 [78, 89-95]. Comme nous l'avions indiqué, au-delà de la recherche de nouveaux matériaux, l'un des buts recherchés était l'obtention de matériaux associant des sous-réseaux organiques conducteurs et des sous-réseaux inorganiques paramagnétiques afin de promouvoir des interactions magnétiques via le mécanisme d'échange indirect expliqué plus haut. Dans cet article, nous allons présenter l'assemblage de ces polyoxométallates avec les donneurs organiques dérivés du TTF, les radicaux cations organiques de type nitro-nyle nitroxyde et enfin les radicaux cations organométalliques du type métallocinium [20, 21, 78, 89-117].

Composition entre polyoxométallates et donneurs organiques dérivés du TTF

Les donneurs représentés sur la figure 4 ont été associés à différents polyoxométallates [20, 21, 78, 89-117]. Quelques-uns de ces résultats sont mentionnés ci-après.

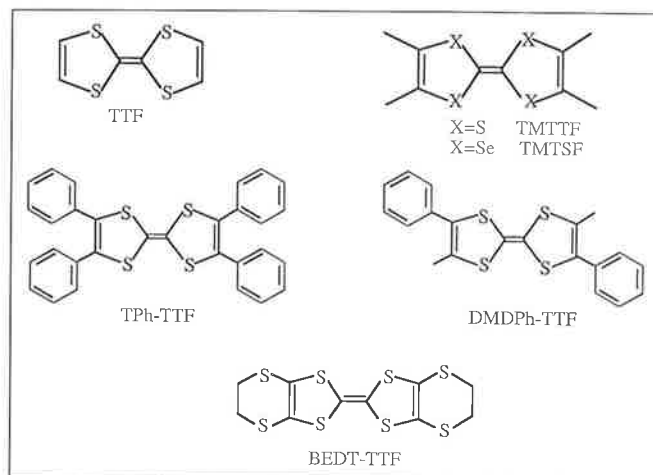


Figure 4 - Quelques dérivés de TTF associés aux polyoxométallates.

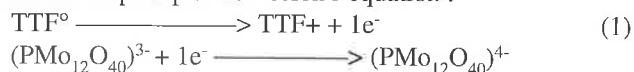
Sels de dérivés de TTF à base d'anions de Keggin $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^n$

$(\text{TTF})_6(\text{Et}_4\text{N})(\text{HXM}_{12}\text{O}_{40})$:

matériaux à structures monodimensionnelles

L'électrocristallisation (voir encadré) de TTF avec les 4 polyoxoanions à structure de Keggin $(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$, $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$, $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, de même taille de même forme mais de charge différente, a conduit à 4 composés de même stœchiométrie $(\text{TTF})_6(\text{Et}_4\text{N})(\text{HXM}_{12}\text{O}_{40})$ [78, 89-93] de même structure cristalline mais présentant des propriétés physiques différentes.

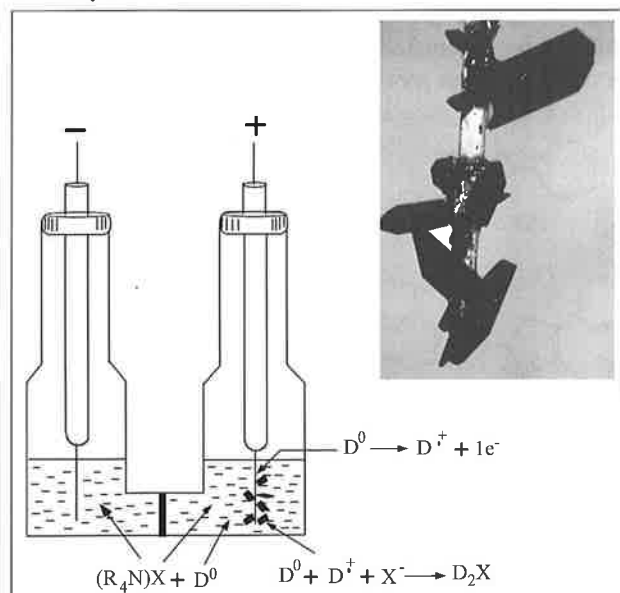
En présence du donneur organique TTF, le polyanion agit comme accepteur d'électrons. Par exemple, la réaction de TTF avec $(\text{Et}_4\text{N})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ dans l'acétonitrile donne instantanément un précipité noir selon l'équation :



Ce transfert d'électron a été mis en évidence dans les composés $(\text{TTF})_6(\text{Et}_4\text{N})(\text{HPM}_{12}\text{O}_{40})$ (voir ci-dessous).

Électrocrystallisation

L'électrocrystallisation [14] est une technique très puissante pour la préparation de monocristaux. Vu la simplicité de sa mise en œuvre, associée à son exceptionnelle efficacité, elle est utilisée universellement par tous les groupes travaillant dans le domaine des conducteurs organiques. La figure ci-dessous représente une cellule d'électrocrystallisation à courant constant, montage qui présente l'avantage de donner des cristaux de très bonne qualité comparativement au montage à potentiel constant. Dans le cas de sels de radicaux cations, le principe de la méthode consiste à oxyder un donneur organique pour générer des radicaux cations stables au voisinage de l'anode. Ces radicaux cations co-cristallisent avec l'anion désiré qui est généralement présent dans la solution sous forme de son sel de tétraalkylammonium utilisé comme électrolyte.



Cellule d'électrocrystallisation et réactions à l'anode. En haut et à droite : des cristaux obtenus sur électrode Pt.

La structure cristalline (figure 5) est constituée de 3 molécules indépendantes de TTF notées A, B et C. Les molécules A et B s'empilent pour former des chaînes monodimensionnelles infinies parallèles à l'axe *c* avec la séquence ...[ABBA][ABBA]..., la molécule C étant isolée. Chaque chaîne de TTF se développe au milieu d'un tunnel formé par 4 polyanions et 4 molécules de TTF de type C.

Les mesures de conductivité électrique sur monocristaux ont révélé un comportement semi-conducteur pour les 4 composés avec des conductivités à température ambiante de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} S. cm^{-1} . Cependant, les mesures magnétiques ont montré que les sels contenant les silicométallates ($SiW_{12}O_{40}^{4-}$) sont diamagnétiques alors que ceux contenant les phosphométallates ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) sont paramagnétiques avec un électron non apparié par unité de base. Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) réalisés à 4 K sur les 2 composés $(TTF)_6(Et_4N)(HPM_{12}O_{40})$ contenant les anions phosphométallates ont révélé des signaux avec des facteurs ($g = 1,826$ et $1,947$) et des largeurs de raies ($S = 22G$ et $15G$) correspondant à la présence dans ces sels

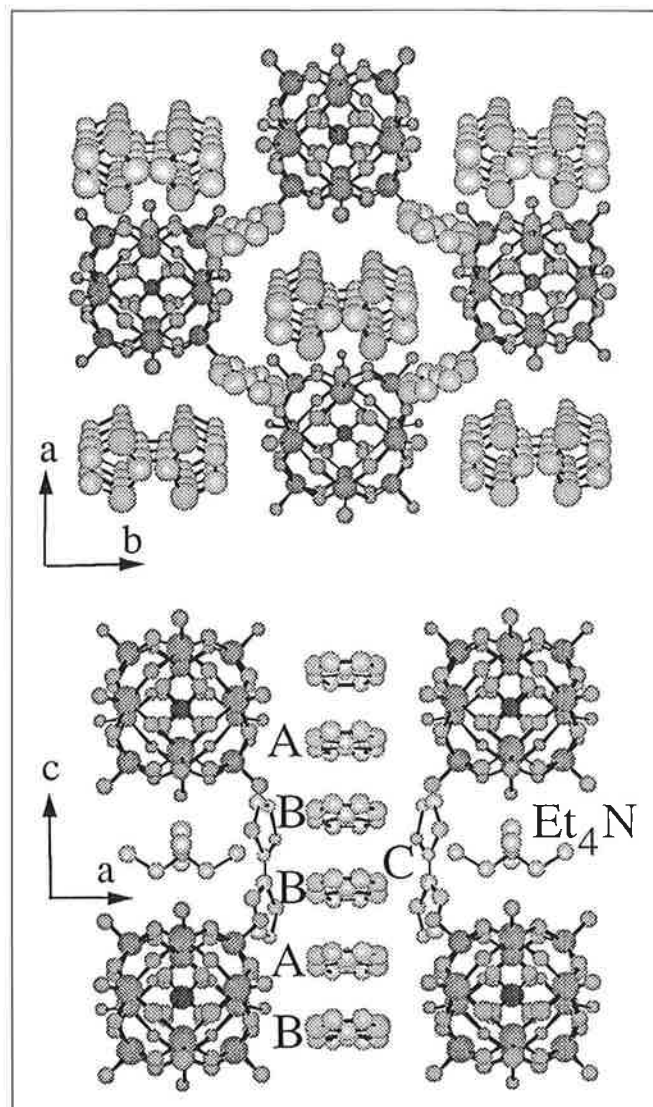


Figure 5 - Structure de $(TTF)_6(Et_4N)[HXM_{12}O_{40}]$ dans les plans *ab* et *ac*.

d'ions paramagnétiques Mo^{5+} et W^{5+} . Ce transfert d'électrons a lieu entre le TTF et les polyanions au cours du processus de synthèse selon l'équation (1), conduisant ainsi à des matériaux dans lesquels coexistent des états de valence mixte sur les deux partenaires organique et inorganique. Dans les composés à anions phosphométallates, les structures correspondent bien à celles prévues pour le modèle d'échange indirect (voir plus haut). Cependant, vu les faibles conductivités électriques, nous n'avons pas observé les interactions magnétiques attendues.

La stœchiométrie de ces composés et la répartition des charges électroniques sur les différentes entités ont été établies par l'utilisation des résultats de microanalyse, de diffraction des rayons X, de spectroscopie et de calculs de structures de bandes par la méthode de Hückel étendue. Ces calculs ont montré que la molécule de type C est neutre alors que les molécules de type A et B portent chacune une charge moyenne de + 0,5. Ceci conduit à la formulation suivante $(TTF_C^0)_2(TTF_{AB}^{0,5+})_4(Et_4N^+)(H^+)(XM_{12}O_{40})^{4-}$, dans laquelle nous avons considéré la présence d'un proton au voisinage du polyanion pour respecter la neutralité des charges [78, 89-93].

$(\text{BEDT-TTF})_8(\text{M}'\text{W}_{12}\text{O}_{40})\cdot\text{solv}$:
matériaux à structures bidimensionnelles contenant
des polyanions de Keggin paramagnétiques

A la suite des résultats décrits dans la section précédente, il nous a semblé intéressant de réaliser des matériaux à base de polyanions paramagnétiques et du BEDT-TTF. Cette molécule est en effet connue pour donner des composés à couches organiques bidimensionnelles de meilleure conductivité électrique. Ce travail est le résultat de collaborations entre notre groupe et les groupes de Valence (Espagne) et de Bordeaux [106-108].

Les polyanions $(\text{M}'\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{n-}$ $\text{M}' = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , B^{3+} , 2H^+ ont été préparés sous forme de leurs sels de tétraéthylammonium. La charge (n) et le caractère diamagnétique ou paramagnétique du polyanion dépendent de la nature de l'atome central M' : (Fe^{3+} , $n = 5$, $S = 5/2$), (Co^{2+} , $n = 6$, $S = 3/2$), (Cu^{2+} , $n = 6$, $S = 1/2$), (Zn^{2+} , $n = 6$, $S = 0$), (B^{3+} , $n = 5$, $S = 0$), (2H^+ , $n = 6$, $S = 0$). Selon les conditions d'électrocrystallisation, nous avons pu isoler pour tous les polyanions 3 phases ($\alpha 1$, $\alpha 2$ et X). La phase X dont les cristaux sont de très mauvaise qualité n'a pas été caractérisée. Les phases $\alpha 1$ et $\alpha 2$ possèdent la même stœchiométrie d'un anion pour huit molécules de BEDT-TTF. Leurs structures cristallines (figure 6) sont similaires à celle du composé contenant l'anion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ [96] et consistent en une alternance de couches organiques et de couches inorganiques le long de l'axe b . La différence entre les deux phases concerne les agencements moléculaires dans le plan ac , l'axe b étant le même pour les deux phases. La couche organique contient deux types de chaîne de BEDT-TTF (voir figure 6). Dans l'une des chaînes, les molécules organiques s'empilent de manière régulière avec des recouvrements éclipsés alors que, dans l'autre chaîne, elles forment des dimères décalés. Les résultats spectroscopiques (IR et Raman) et les analyses des longueurs de liaison des molécules de BEDT-TTF ont révélé que ces molécules portent des charges +1 dans la chaîne éclipsée alors qu'elles sont plutôt neutres dans la chaîne dimérisée.

Les mesures de conductivité électrique ont montré un comportement semi-conducteur avec des conductivités à température ambiante de 10^{-1} à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Les mesures magnétiques ont été également réalisées pour tous les composés. Pour les sels contenant des polyanions diamagnétiques (Zn^{2+} , B^{3+} , 2H^+), on observe une diminution du produit $\chi_M \cdot T$ des valeurs 1,5-2 emu.K.mol^{-1} à température ambiante aux valeurs 0,1-0,2 emu.K.mol^{-1} quand on diminue la température. En même temps, la variation de la susceptibilité molaire en fonction de la température montre un épaulement aux environs de 60 K. Cette variation correspond à de très fortes interactions antiferromagnétiques entre les spins de la chaîne totalement oxydée.

Les variations $\chi_M \cdot T$ vs T des composés contenant les polyanions paramagnétiques (Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) et celles de leurs sels de tétrabutylammonium sont illustrées sur la figure 6. On observe en particulier que $\chi_M \cdot T$ diminue en-dessous de 150 K pour atteindre la valeur correspondant au polyanion dans son sel de départ. A partir de ces résultats, nous avons déduit, d'une part, que des interactions antiferromagnétiques similaires à celles observées plus haut, ont eu

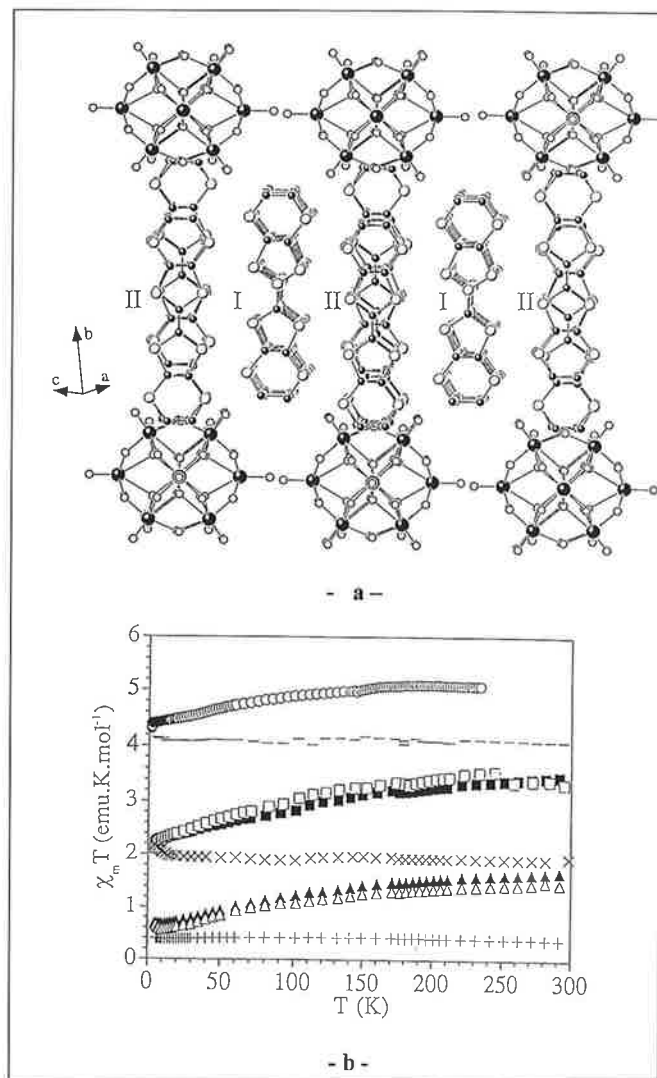


Figure 6 - Structures cristallines et propriétés magnétiques des sels $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_8 [\text{XW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $\text{X} = \text{Cu}$ (triangles), Co (carrés), Fe (ronds). Les propriétés des sels de tétrabutylammonium sont aussi données $\text{X} = \text{Cu}$ (+), Co (x), Fe (-).

lieu dans la chaîne totalement oxydée et, d'autre part, l'absence d'interaction magnétique significatives entre les sous-réseaux organiques et inorganiques [106-108].

Composition entre polyoxométallates et radicaux cations organométalliques

Les radicaux cations organométalliques dérivés du décacémtylferricinium sont les précurseurs de base des ferroaimants du type $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2 \cdot \text{TCNE} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [15]. Il nous a semblé intéressant de les associer aux polyoxométallates.

$[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_4[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{solv}$, $\text{X} = \text{Si}$, P , Fe et $\text{M} = \text{Mo}$, W

Des composés de stœchiométrie 4:1 ont été obtenus avec des polyanions diamagnétiques et paramagnétiques, avec souvent plusieurs phases dans la même préparation. Deux types de structures cristallines ont été observés (figure 7). Un type structural dit 1-D où les radicaux cations $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+$ forment des chaînes monodimensionnelles parallèles à l'axe a et entourées de colonnes de polyanions. Dans le deuxième

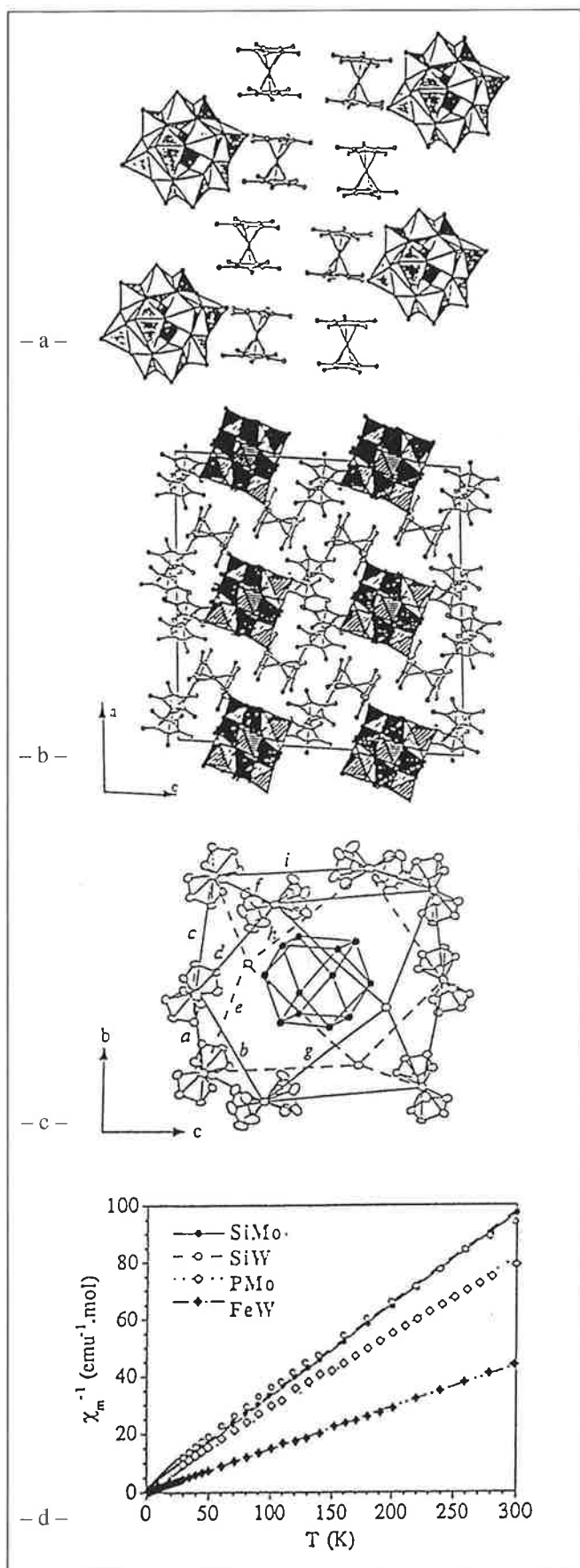


Figure 7 - $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_4[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{solv}$. a) chaîne 1D de $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$; b) empilement 3D de $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$; c) mise en évidence des cubooctaèdres $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_{12}$ encapsulant le polyoxométallate (les atomes d'oxygène de l'anion et les groupements méthyles des cations ont été omis pour clarté); d) propriétés magnétiques.

type structural dit 3-D, les cations $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+$ occupent les sommets d'un cubooctaèdre. La structure 3-D de ces composés résulte de l'arrangement des cubooctaèdres par mise en commun de leurs sommets dans les directions *a* et *c* et par mise en commun d'une face dans la direction *b*. Les mesures magnétiques entre 2 et 300 K obéissent à une loi de Curie-Weiss ($\chi = C/(T-\theta)$) avec de faibles valeurs de θ indiquant de faibles interactions antiferromagnétiques [107, 110].

$[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$

L'anion d'Anderson-Evans présente deux caractéristiques : (i) il contient un ion paramagnétique (Cr, Ni, Fe...) entouré de 6 octaèdres MoO_6 (voir figure 2); (ii) il est plan et peut donc donner lieu à des composés à structures en chaîne alternée de cation $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2^+$ et de polyanion. La structure du composé $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ représentée figure 8 est constituée de couches bidimensionnelles contenant des chaînes perpendiculaires. Chaque chaîne est constituée de l'alternance de polyanions et de trimères $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_3$ centrosymétriques avec la séquence ... (CCC)POM(CCC)POM... Les mesures magnétiques ont révélé un comportement obéissant à une loi de type Curie-Weiss avec de faibles interactions. Ceci est sans doute dû aux grandes distances séparant les porteurs de spins. Dans le but d'initier des interactions dans ce type de matériaux, nous travaillons sur l'utilisation de plus petits cations avec des moments magnétiques plus élevés comme $\text{Cr}(\text{Cp})_2^+$ ($S = 3/2$) par exemple [111, 112].

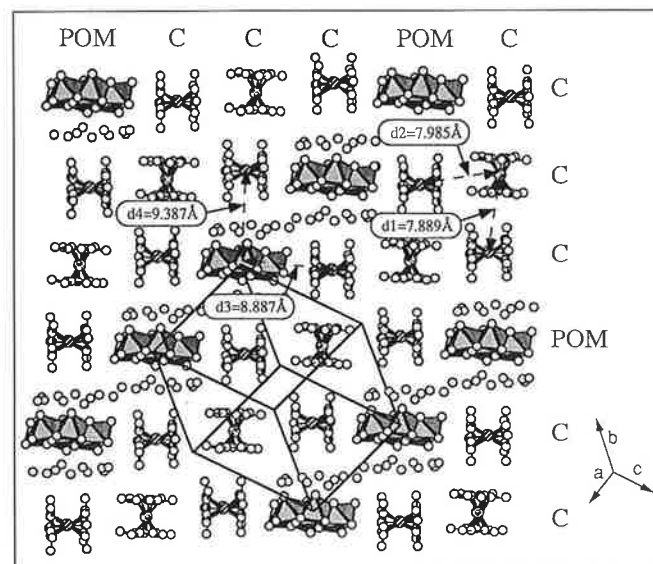


Figure 8 - Structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Composition entre polyoxométallates et radicaux cations du type nitronyle nitroxyde

Des composés de même stœchiométrie et de même structure ont été obtenus par métathèse dans l'acétonitrile entre les sels de tétrabutylammonium des polyanions $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ et l'iodure de *p*-N-méthylpyridinium nitronyle nitroxyde (*p*-rad.I). Dans la structure cristalline, les radicaux organiques forment des dimères. Les contacts intermoléculaires les plus courts entre les radicaux organiques ont lieu

entre l'oxygène du groupement nitroxyde d'un radical et l'hydrogène d'un autre radical. L'autre caractéristique intéressante dans ces composés concerne l'interaction entre les parties organique et inorganique. En effet, de courtes distances de 2,20-2,30 Å ont été observées entre l'oxygène du polyanion et l'hydrogène du radical organique, indiquant la présence de liaison hydrogène (figure 9).

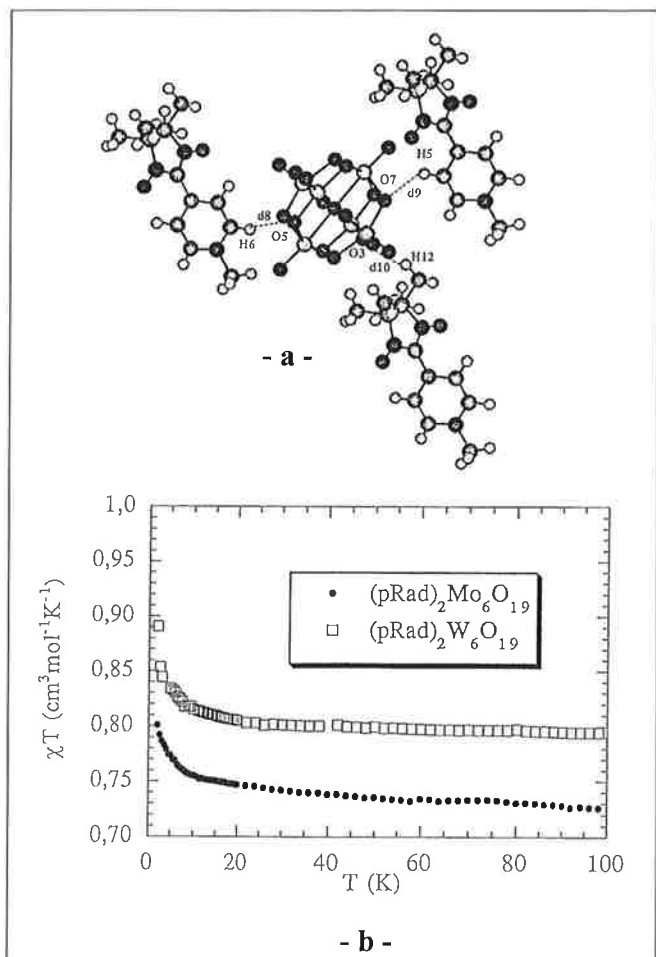


Figure 9 - $(p\text{-rad})_2\text{M}_6\text{O}_{19}$: a) mise en évidence des liaisons hydrogène entre les radicaux organiques et le polyoxométallate ; b) variation du produit $\chi_M T$ en fonction de T .

Les propriétés magnétiques sont représentées figure 9 sous forme de la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de T . Les valeurs de $\chi_M T$ observées à température ambiante correspondent aux valeurs attendues pour deux spins $S = 1/2$ sans interaction. Elles restent constantes jusqu'à 60 K puis augmentent quand la température diminue. Un tel comportement révèle des interactions ferromagnétiques dominantes entre les spins des radicaux cations organiques [113, 114].

Matériaux à anions hexacyanométallates

Nos motivations dans l'utilisation des hexacyanométallates résident dans la capacité des groupements CN à coordonner des métaux de transition pour donner des réseaux de dimensionnalités variant de 0 à 3 associés à des propriétés physiques particulières comme la supraconductivité ou le ferromagnétisme. En effet, ils peuvent former des chaînes ou

des plans comme dans le cas des sels supraconducteurs $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CuN(CN)}_2\text{X}$ [13, 14, 118], et $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ [119-121], et des réseaux tridimensionnels comme, par exemple, dans les ferroaimants dérivés du bleu de Prusse AB(CN)_6 [26, 27] ou encore ceux à base d'heptamolybdates $\text{Mn}_2\text{Mo(CN)}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [122-125]. Nous travaillons actuellement sur trois types de cyanures : les anions linéaires Ag(CN)_2^- [111, 126], les anions plans M(CN)_4^{2-} , $\text{M} = \text{Pt(II), Ni(II), Pd(II)}$ [21, 127-139] et les anions octaédriques M(CN)_6^{3-} , $\text{M} = \text{Co(III), Fe(III), Cr(III)}$ [20, 21, 107, 140-144] et leur association avec des donneurs organiques dérivés du TTF. Nous nous limiterons, dans cet article, aux sels $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{Et}_4\text{N})\text{M(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [20, 21, 141-143].

Transitions de phases dans les composés $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{Et}_4\text{N})\text{M(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{M} = \text{Co(III), Fe(III), Cr(III)}$

Ces trois composés isostructuraux et de même stœchiométrie ont été préparés par électrocristallisation. Leur structure cristalline peut être décrite par l'alternance de couches organiques et de couches inorganiques. Dans la couche inorganique, les anions sont isolés et forment avec les molécules d'eau des cavités où viennent s'insérer les cations Et_4N^+ . La couche organique (figure 10) est formée à partir de deux

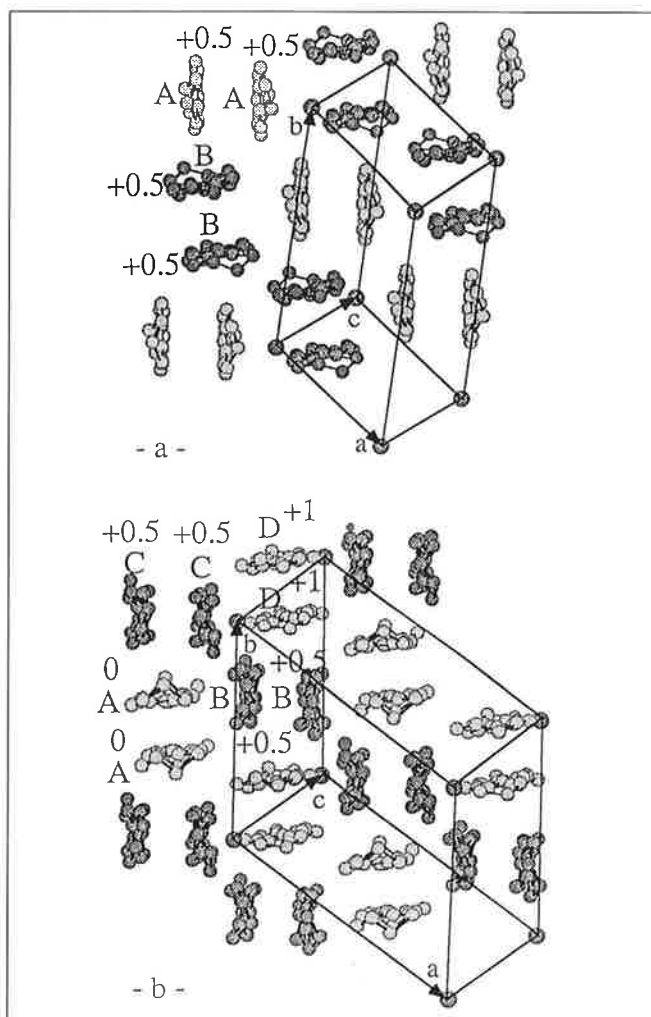


Figure 10 - Structure du sous-réseau organique dans $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{Et}_4\text{N})[\text{M(CN)}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a) structure à température ambiante ; b) structure à 215 K.

molécules de BEDT-TTF indépendantes notées A et B qui forment des dimères centrosymétriques orthogonaux. Ce mode d'empilement est caractéristique du type kappa [14].

Propriétés physiques

Les mesures de conductivité électrique ont révélé un comportement semi-conducteur avec des conductivités à température ambiante $\sigma_{\text{amb}} = 10, 0,5$ et 2 S.cm^{-1} pour respectivement $M = \text{Fe}, \text{Co}$ et Cr . Les mesures magnétiques réalisées par RPE ou à l'aide du SQUID (figure 11) ont, quant à elles, révélé des anomalies aux environs de 240 K et 150 K. Ces anomalies ont été observées aussi bien dans les composés contenant des anions paramagnétiques ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$) que dans le composé contenant un anion diamagnétique ($M = \text{Co}$), ce qui laisse à penser qu'elles sont dues au sous-réseau organique de BEDT-TTF. Afin de comprendre l'origine de ces anomalies, nous avons réalisé des mesures de calorimétrie différentielle (DSC). Celles-ci ont révélé des pics endothermiques aux mêmes températures, caractéristiques de transition du premier ordre indiquant que nous sommes en présence de transitions structurales.

Études structurales par diffraction des RX à basse température

Afin de caractériser ces transitions, nous avons entrepris des études structurales à basse température sur les trois composés. Les variations des paramètres de mailles en fonction de la température ont montré un dédoublement du paramètre a vers 245 K ainsi que des variations moins prononcées sur les autres paramètres. Cependant, nous n'avons observé aucun changement à plus basse température. Ceci ne veut pas dire qu'il n'y a pas de transition aux voisinages de 140 K mais tout simplement que les faibles intensités diffractées résultant de cette 2^e transition n'ont pas été observées par le diffractomètre. Une étude à l'aide de films sur chambre classique donnera sans doute de meilleures indications. A la suite de ces observations, nous avons résolu les structures cristallines des trois composés à température ambiante et à 215 K, c'est-à-dire en dessous de la première transition. Nous allons nous intéresser uniquement à la structure du sous-réseau de BEDT-TTF car, comme nous l'avons dit plus haut, les anomalies magnétiques sont dues uniquement à la partie organique. La structure de la couche organique à basse température (figure 10b) est formée à partir de 4 molécules de BEDT-TTF notées A, B, C et D, alors qu'à température ambiante, elle n'est formée qu'à partir de 2 molécules indé-

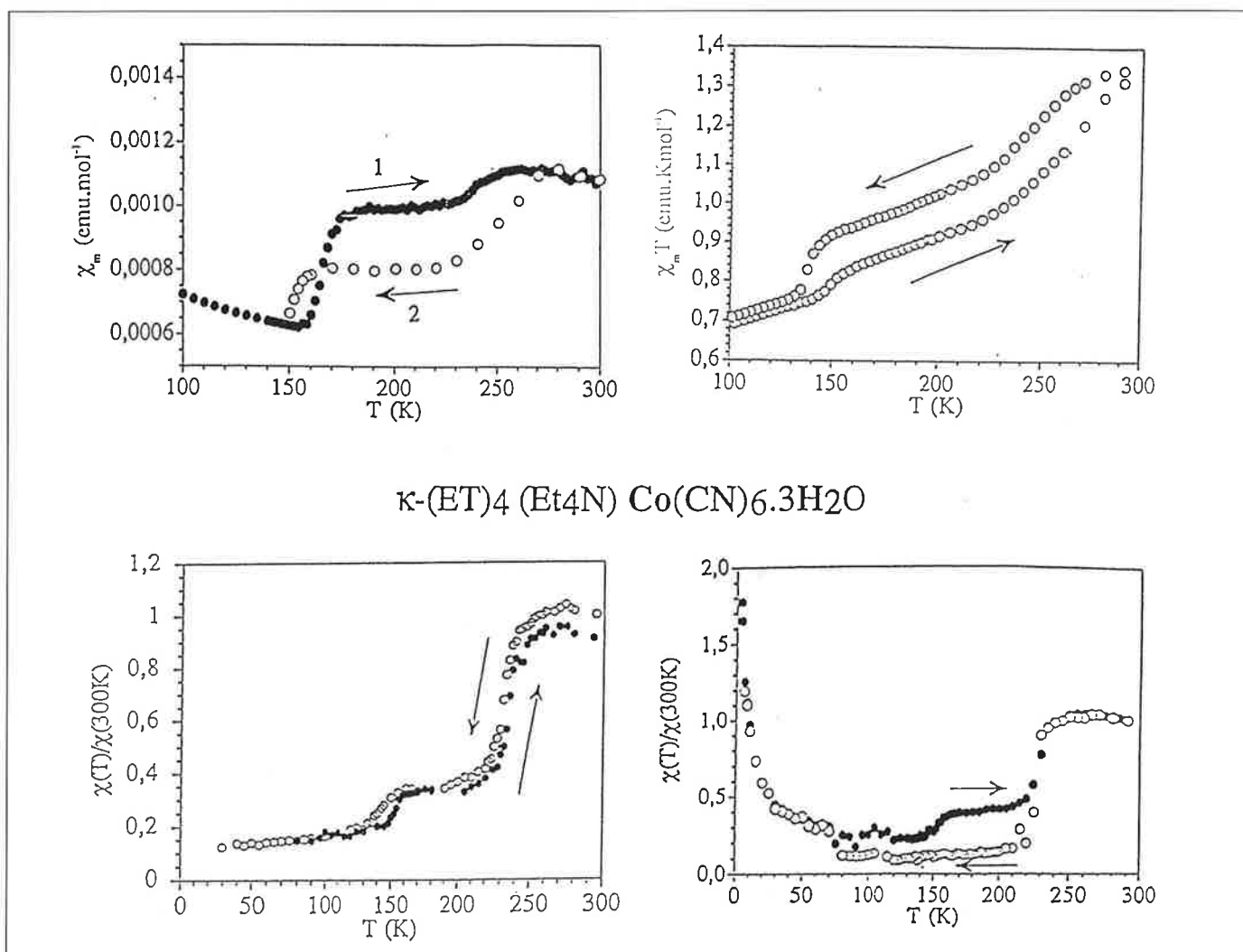


Figure 11 - Propriétés magnétiques de $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{Et}_4\text{N})[\text{M(CN)}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

pendantes notées A et B (figure 10a). L'analyse des distances intramoléculaires au sein des molécules organiques nous a permis d'évaluer le degré d'ionicté pour chacune d'elles. A température ambiante, les molécules A et B portent la même charge moyenne de + 0,5 par molécule. Cependant une distribution inhomogène des charges a été observée à 215 K. La molécule A est neutre, les molécules B et C portent des charges de + 0,5, alors que la molécule D porte une charge de + 1. Ces résultats structuraux ont été utilisés pour interpréter les anomalies magnétiques. A température ambiante, les molécules organiques portent la même charge + 0,5, ce qui revient à dire qu'il y a un spin $S = 1/2$ par dimère et donc la susceptibilité magnétique à cette température résulte de la contribution de 4 spins $S = 1/2$. Après la première transition, le dimère A est diamagnétique, et ne contribue donc pas à la susceptibilité magnétique. Si on considère un état singulet pour le dimère D, celui-ci ne contribuera pas non plus à la susceptibilité magnétique. Ainsi, il n'y aura que la contribution des 2 dimères B et C, expliquant la première transition. En l'absence de résultats structuraux à plus basse température, nous pensons que la 2^e transition vers 140 K s'accompagne aussi d'une redistribution de charges où il n'y a plus que des molécules neutres et des molécules totalement oxydées conduisant à un état non magnétique de la partie organique [20, 21, 107, 141-143].

Matériaux à base de complexes de coordination

Une autre partie importante de notre activité concerne les complexes de coordination à ligands bis-dithiolates (figure 2) [20, 21, 145-147]. Ces complexes sont plans et possèdent des systèmes π étendus. Leurs associations avec des ions métalloccinium a donné lieu à de nombreux complexes par transfert de charge à propriétés magnétiques intéressantes [148-156].

Complexes à ligands bis-(dimercapto-dithiole-2-oxo) ou dmio

Interactions ferromagnétiques dans $Ni(dmio)_2(Fe(Cp^*)_2) \cdot CH_3CN$

Ce composé dans lequel le ligand $dmio = C_3OS_4 =$ (bis-4,5-dimercapto-3-dithiole-2-oxo) a été préparé par action du sel de tétraphénylphosphonium du complexe $Ni(dmio)_2^-$ sur le sel de tétrafluoroborate de décaméthylferrocinium dans l'acétonitrile [146]. La structure cristalline représentée figure 12 consiste en un empilement de chaînes mixtes de donneurs (D) et d'accepteurs (A). Cet empilement possède la séquence $\dots D^+A^-D^+AD^+A^- \dots$ dans les plans parallèles aux plans ab et ac et la séquence $\dots A^-D^+D^+A^-D^+A^- \dots$ dans le plan bc . Les mesures magnétiques de ce composé sont représentées figure 12b sous forme d'une variation du produit $\chi_M \cdot T$ vs T . Le produit $\chi_M \cdot T$ est constant entre l'ambiante et 80 K puis augmente jusqu'à 2,9 K et décroît enfin en-dessous de cette température. Ce phénomène est caractéristique d'interactions ferromagnétiques auxquelles sont juxtaposées des interactions antiferromagnétiques. Les interactions ferromagnétiques résultent du recouvrement entre la densité de spin négative des cycles cyclopentadiényles et la densité de spin positive sur les atomes de soufre de l'anion. Les interactions antiferromagnétiques qui prédominent à très basse température résultent, quant à elles, d'interactions entre les atomes de soufre des anions [146].

Complexes à ligands bis-(maléonitrile-dithiolates) ou mnt

Polymorphisme dans le système $M(mnt)_2 / Fe(Cp^*)_2$

Plusieurs composés ont été préparés dans le but notamment d'initier des interactions magnétiques [145]. Dans ces

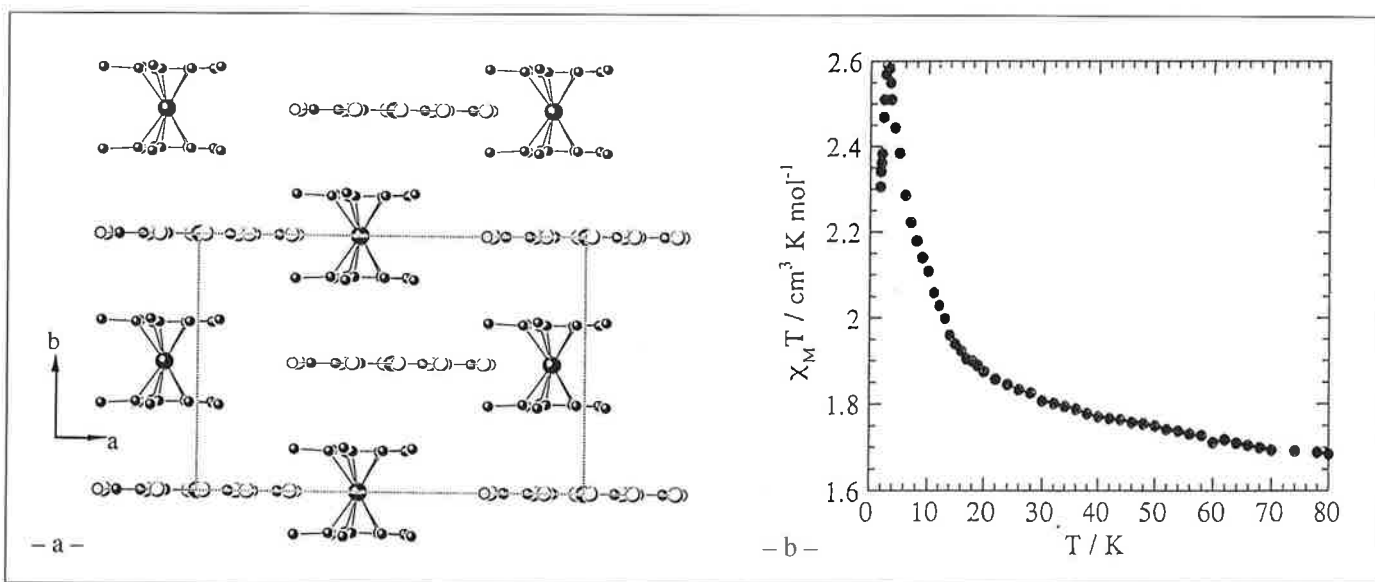


Figure 12 - $Fe(Cp^*)_2Ni(dmio)_2 \cdot CH_3CN$: a) projection de la structure dans le plan ab ; b) variation du produit $\chi_M \cdot T$ en fonction de T dans la gamme 2-100 K.

matériaux de formule générale $[M(mnt)_2]_n[Fe(Cp^*)_2]_n$, plusieurs structures peuvent être stabilisées :

- les anions peuvent être des monomères où le métal est en coordinence 4 type « plan carré ». Dans le composé $[Cu(mnt)_2][Fe(Cp^*)_2]_2$ par exemple, la structure cristalline résulte de l'alternance de deux cations et d'un anion, selon la séquence ... $A^2-D^+D^+A^2-D^+$... Le comportement magnétique de ce composé suit une loi de Curie-Weiss avec des interactions antiferromagnétiques dominantes.

- les anions peuvent former également des dimères et, dans ce cas, les métaux sont en coordinence 5 type « pyramide à base carrée ». Dans le cas des composés $[M(mnt)_2][Fe(Cp^*)_2]$ avec $M = Co(III)$ ou $Fe(III)$ par exemple, deux phases ont été isolées : la phase α (figure 13a) où les unités $Fe(Cp^*)_2^+$ sont empilées de façon orthogonale selon une seule direction de l'espace. Dans cette configuration les orbitales e_{2g} des unités $Fe(Cp^*)_2^+$ sont orthogonales. Cependant, pour des raisons structurales, les interactions ferromagnétiques attendues n'ont pas eu lieu dans ce composé, les porteurs de spins étant très éloignés les uns des autres (la distance minimale Fe-Fe le long de la chaîne cationique est de 8,40 Å). La variation $\chi_M T = f(T)$ est représentée figure 13b. A température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$ est égale à 2,28 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. Elle décroît avec la température jusqu'à 90 K puis atteint un plateau jusqu'à 4,2 K correspondant à une valeur de $\chi_M \cdot T$ de 1,82 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. La diminution observée entre 300 et 90 K est due à des interactions antiferromagnétiques prononcées entre les deux ions de bas spin dans le dimère anionique $[Fe(mnt)_2]_2^{2-}$. Le plateau à $T < 90$ K correspond à deux cations $Fe(Cp^*)_2^+$ isolés et sans interaction.

Dans la phase β au contraire, un arrangement parallèle des cations $Fe(Cp^*)_2^+$ est observé. La variation de $\chi_M T = f(T)$ suit une loi de Curie jusqu'à très basse température.

Synergie entre transition de spin et interactions antiferromagnétiques dans le complexe $Fe(mnt)_2(p-rad)$

Dans le but de synthétiser des matériaux à propriétés multiples, nous avons cherché à complexer une entité paramagnétique $Fe(mnt)_2^-$ avec un ligand de type radical nitronyle nitroxyde de spin $S = 1/2$. Le radical nitronyle nitroxyde (figure 2) peut se coordiner aux atomes métalliques soit par l'intermédiaire de l'atome d'azote du cycle pyridinium, soit par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupement nitroxyde. Il peut également agir comme ligand chélatant en se coordonnant simultanément par les deux sites dans le cas où l'atome d'azote du cycle pyridinium est en position ortho.

La structure du complexe $Fe(mnt)_2(p-rad)$ [147] synthétisé dans ce contexte est représentée sur la figure 14. Le radical organique est lié à l'atome de fer par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupement nitroxyde. Dans la structure moléculaire, le métal est en coordinence 5 type « pyramide à base carrée », l'atome d'oxygène du radical étant en position apicale. Dans la structure cristalline, les molécules forment des chaînes dans lesquelles les ligands *mnt* s'empilent face à face alors que les radicaux présentent un empilement côte à côte. Vu les grandes distances intermoléculaires, les molécules peuvent être considérées comme magnétiquement isolées *i.e.* toute interaction magnétique sera intramoléculaire.

La variation $\chi_{MT} = f(T)$ est représentée figure 14b. A température ambiante, χ_{MT} est égale à 1,97 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. Cette valeur correspond à celle attendue pour un spin $S = 1/2$ émanant du radical et un spin intermédiaire $S = 3/2$ pour l'ion $Fe(III)$. χ_{MT} reste constant jusqu'à la température de 75 K à partir de laquelle une chute brutale vers 0 est observée. Ce comportement est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques.

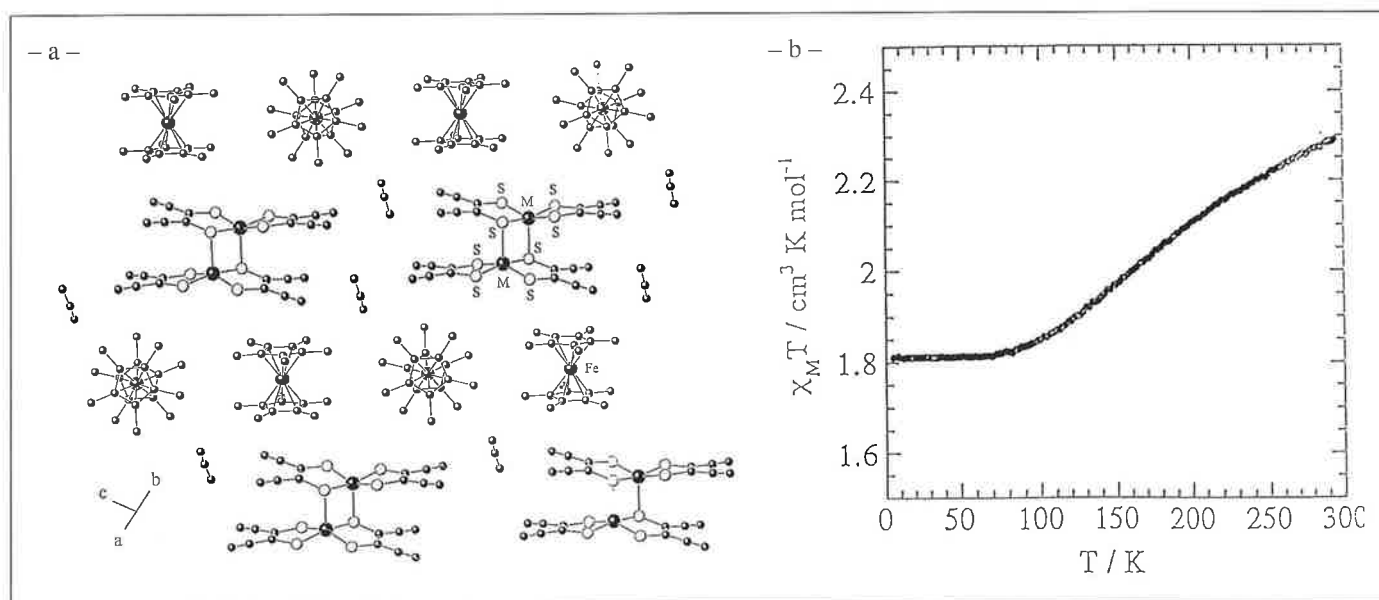


Figure 13 - $\alpha-[M(mnt)_2][Fe(Cp^*)_2]$ $M=Fe(III)$, $Co(III)$, a) Structure cristalline ; b) Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de T dans la gamme 2-300 K.

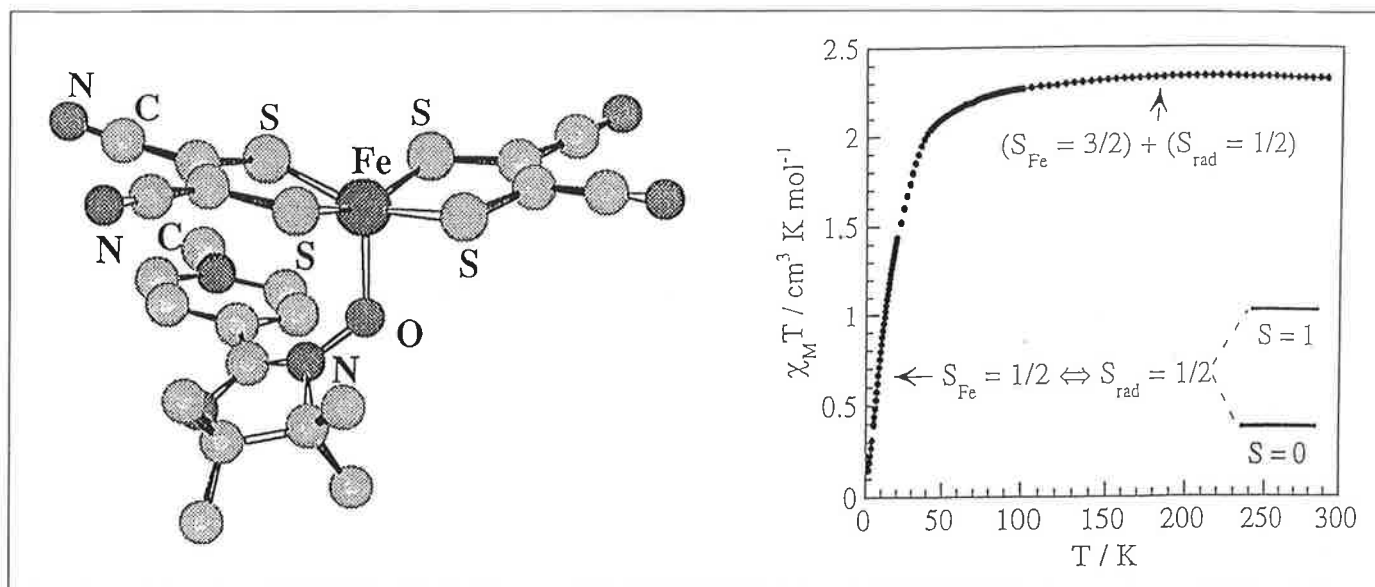


Figure 14 - $\text{Fe}(\text{mnt})_2(\text{p-rad})$: a) structure moléculaire ; b) variation du produit $\chi_M T$ vs T .

gnétiques entre deux spins de même valeur. La variation de $\chi_M = f(T)$ montre que l'état fondamental de ce complexe est le singulet, il s'en suit que ces interactions antiferromagnétiques ont eu lieu entre le spin $1/2$ du radical et un spin équivalent $S = 1/2$ de l'ion $\text{Fe}(\text{III})$. Nous sommes donc bien en présence d'une transition de spin $3/2 - 1/2$ [157] pour l'ion $\text{Fe}(\text{III})$ associée à des interactions antiferromagnétiques [147].

Conclusion

L'assemblage moléculaire par voie chimique ou électrochimique entre des précurseurs organiques de type TTF, nitronyle nitroxyde ou organométalliques de type métallocinium et des précurseurs inorganiques de type polyoxométallate, polycyanométallate et métal bis-dithiolate nous a permis d'accéder à des matériaux hybrides organominéraux possédant des agencements cristallins et des propriétés physiques variées.

L'utilisation de l'énorme potentialité offerte par les polyoxométallates dans la conception de matériaux moléculaires conducteurs et/ou magnétiques a été illustrée par (i) les phases $(\text{TTF})_6(\text{Et}_4\text{N})(\text{HXM}_{12}\text{O}_{40})$ dans lesquelles un transfert d'électrons entre le TTF et les anions phosphométallates a été mis en évidence ; (ii) les phases $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_8\text{M}'\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M}' = \text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ associant des électrons itinérants du sous-réseau organique et des spins localisés du sous-réseau inorganique ; (iii) les phases $(\text{p-rad})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ présentant des interactions ferromagnétiques ; (iv) les phases $(\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2)_4\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ à structure 1-D et 3-D ou encore les phases $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ à structure 2-D.

L'importance de la relation structure cristalline-propriétés physiques est illustrée dans les phases $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{M}(\text{CN})_6$, $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$ où les anomalies magnétiques observées dans le sous-réseau organique ont été expliquées à partir des modifications structurales observées à basse température.

La grande richesse et l'exceptionnelle flexibilité des complexes de coordination ont, quant à elles, été illustrées par (i) le composé $(\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2)_2\text{Ni}(\text{dmio})_2$ qui présente des interactions ferromagnétiques ; (ii) les phases $(\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2)_2\text{M}(\text{mnt})_2$ présentant des empilement moléculaires originaux ou encore (iii) le composé $\text{Fe}(\text{mnt})_2(\text{p-rad})$ présentant une synergie entre transition de spin et interactions antiferromagnétiques.

Afin de mieux comprendre ces assemblages supramoléculaires, nous travaillons sur (i) l'exploration de nouveaux systèmes contenant des radicaux organiques du type nitronyle nitroxyde ou des radicaux métallocinium de petite taille et de spin élevé associés à des polyoxométallates paramagnétiques et aux anions organométalliques paramagnétiques $\text{M}(\text{mnt})_2^{n-}$ et $\text{M}(\text{dmio})_2^{n-}$; (ii) l'utilisation de polyoxométallates contenant plusieurs centres paramagnétiques ; (iii) l'utilisation de donneurs organiques fonctionnalisés pouvant induire des interactions et enfin (iv) la synthèse et l'étude de matériaux à base de nouveaux précurseurs moléculaires organiques/inorganiques dans lesquels l'entité inorganique et l'entité organique seront liées de manière covalente.

Remerciements

Je suis très reconnaissant à tous mes étudiants et collaborateurs dont les noms sont cités en références. Je remercie l'université de Rennes I, la région Bretagne-Pays-de-Loire, le CNRS et l'Union Européenne pour leur support financier.

Références

- [1] H. Mc Coy, W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1911**, 33, p. 273.
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature (London)*, **1954**, 173, p. 168.
- [3] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, 29, p. 213.
- [4] D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, p. 6408.
- [5] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, p. 3374.
- [6] W.A. Little, *Phys. Rev.*, **1964**, 134A, p. 1416.
- [7] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, p. 1910.
- [8] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, p. 1453.

- [9] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p. 498.
- [10] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, p. 1125.
- [11] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.
- [12] M. Mizuno, M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, p. 416.
- [13] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrk, D.M. Watkins, J.M. Kommers, S.J. Boryschuk, A.V.S. Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, p. 3272.
- [14] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*, R.N. Grimes, Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.
- [15] J.S. Miller, J. C. Calabresse, A.J. Epstein, W. Bigelow, J.H. Zhang, W.M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, p. 1026.
- [16] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, p. 25.
- [17] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science*, **1991**, 252, p. 1415.
- [18] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Verlag-Chemie, New York, **1993**.
- [19] O. Kahn, dans *Proceeding of the International Conference Molecule-based Magnet (ICMM'96)*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Itoh & Takui, Eds. **1997**.
- [20] L. Ouahab, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, p. 1909.
- [21] L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 180, p. 1497.
- [22] K. Krogmann, H.D. Hausen, *Z. Naturforsch.*, **1968**, B23, p. 1111.
- [23] K. Krogmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, p. 35.
- [24] M. Williams, K.D. Keefer, D.M. Washecheck, N.P. Enright, N.P., *Inorg. Chem.*, **1976**, 10, p. 2446.
- [25] L. Bossard, M. Ribault, M. Brousseau, L. Valade, P. Cassoux, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **1986**, 302, p. 205.
- [26] T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, p. 1554.
- [27] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature (London)*, **1995**, 378, p. 701.
- [28] J.A.K. Schlüter, J.M. Williams, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.E. Kelly, J.D. Dudek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 285, p. 43.
- [29] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn. *Science*, **1993**, 261, p. 447.
- [30] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 3866.
- [31] J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, p. 79.
- [32] D.O. Cowan, J.A. Fortkort, R.M. Metzger, in *Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics*, R.M. Metzger, P. Day, G.C. Papavassiliou, Ed., NATO-ASI series, Plenum Press, New York, **1991**, B248, p. 1.
- [33] P. Delhaës, in *Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics*, R.M. Metzger, P. Day, and G.C. Papavassiliou, Ed., NATO-ASI series, Plenum Press, New York, **1991**, B248, p. 43.
- [34] H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, p. 346.
- [35] I. Fujita, Y. Teki, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 4047.
- [36] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fulioka, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 1484.
- [37] H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 232, p. 233.
- [38] R. Chiarelli, M.A. Novak, A. Rassat, J.L. Tholence, *Nature*, **1993**, 363, p. 147.
- [39] P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 180, p. 327.
- [40] M. Tamura, Y. Yakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 186, p. 401.
- [41] Y. Pei, O. Kahn, M.A. Aebbersold, L. Ouahab, F. Le Berre, L. Pardi, J.L. Tholence, *Advanced Materials*, **1994**, 6, p. 681.
- [42] A. Lang, Y. Pei, L. Ouahab, O. Kahn, *Advanced Materials*, **1996**, 8, p. 60.
- [43] C. Michaut, L. Ouahab, P. Bergerat, O. Kahn, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 3610.
- [44] I.J. Lepage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 6412.
- [45] H.M. Mc Connell, *Proc. A. Robert Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **1967**, 11, p. 164.
- [46] J.B. Torrance, S. Oostra, A. Nazzari, *Synth. Metals*, **1987**, 29, p. 709.
- [47] E. Dormann, M.J. Nowak, K.A. Williams, R.O. Angus, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, p. 2594.
- [48] J.R. Elliott, in *Magnetism*, Eds. Rado and Suhl, Academic Press, New York, **1965**, Vol IIA, 385.
- [49] A.J. Heeger, *Solid State Physics*, B, **1969**, 23, p. 283.
- [50] L. Ouahab, *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Rennes 1, **1985**.
- [51] P. Batail, L. Ouahab, J.B. Torrance, M.L. Pylmann, S.S.P. Parkin, *Solid State Commun.*, **1985**, 55-7, p. 597.
- [52] A. Aumuller, P. Erk, G. Klebe, S. Hunig, J.U. Shutz, H.P. Werener, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, p. 740.
- [53] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, **1987**, 64, p. 45.
- [54] M.Y. Ogawa, J. Martinsen, S.M. Palmer, J.L. Stanton, J. Tanaka, R.L. Greene, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 1115.
- [55] M. Lequan, R.M. Lequan, C. Hauw, J. Gaultier, G. Maceno, P. Delhaës, *Synth. Metals*, **1987**, 19, p. 409.
- [56] T. Mori, P. Wang, K. Imaeda, T. Enoki, H. Inokuchi, F. Sakai, G. Saito, *Synth. Metals*, **1988**, 27, A451.
- [57] T. Mallah, C. Hollis, M. Kurmoo, P. Day, M. Allan, R.H. Friend, *J.C.S. Dalton Trans.*, **1990**, p. 859.
- [58] P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I.R. Marsden, R.H. Friend, F.L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 10722.
- [59] A.W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 2061.
- [60] A. Kobayashi, T. Udagawa, H. Tomita, T. Naito, H. Kobayashi, *Chemistry Letters*, **1993**, p. 2179.
- [61] H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 368.
- [62] P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, Masson, Paris, **1969**.
- [63] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag, New York, **1983**.
- [64] H.T. Jr. Evans, *Perspectives in Structural Chemistry*, **1971**, 4, p. 1.
- [65] M.T. Pope, A. Müller, Eds, *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*; Kluwer Acad. Pub., The Netherlands, **1994**.
- [66] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, p. 34.
- [67] J.P. Launay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 18, p. 807.
- [68] J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. London, serie A*, **1934**, 144, p. 75.
- [69] I. Lindquist, T. Aronsson, *Ark. Kemi*, **1953**, 5, p. 247.
- [70] I. Lindquist, T. Aronsson, *Ark. Kemi*, **1954**, 57, p. 49.
- [71] J.S. Anderson, *Nature (London)*, **1937**, 140, p. 850.
- [72] H.T. Jr. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, p. 1291.
- [73] R.G. Finke, M.W. Droegge, P.J. Domaille, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, p. 3886.
- [74] H.T. Jr. Evans, C.M. Tourné, G.F. Tourné, T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, p. 2699.
- [75] T.J.R. Weakley, R.G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, p. 1235.
- [76] C.J. Gomez Garcia, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 4016.
- [77] B. Dawson, *Acta crystallogr.*, **1953**, 6, p. 113.
- [78] L. Ouahab, *C.R. Acad. Sci. Paris, t.I, série II c*, **1998**, p. 369.
- [79] L.C.W. Baker, J.S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, p. 3794.
- [80] S.N. Shaikh, J. Zubietta, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 4613.
- [81] A. Proust, M. Fournier, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 215, p. 61.
- [82] G.S. Chorghade, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 5134.
- [83] J.B. Strong, R. Ostrander, A.L. Rheingold, E. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 3601.
- [84] R.A. Prados, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, p. 2547.
- [85] J.P. Launay, M. Fournier, C. Sanchez, J. Livage, M.T. Pope, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1980**, 16, p. 257.
- [86] J.N. Barrows, M.T. Pope, dans *Electron Transfer in Biology and the Solid State*; M.K., Johnson, R.B. King, D.M. Kurtz, C. Kutal, M.L. Norton, R.A. Scott, Eds, *Advances in Chemistry Series 226*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**.
- [87] M. Che, M. Fournier, J.P. Launay, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71(4), p. 1954.
- [88] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, p. 6817.
- [89] L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1988**, Série II 307, p. 749.

- [90] L. Ouahab, S. Triki, D. Grandjean, M. Bencharif, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, in *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, R.M. Metzger, P. Day, G.C. Papavassillou, Eds, Plenum Press, NATO-ASI series, **1991**, B248, p. 185.
- [91] L. Ouahab, dans référence 65.
- [92] A. Mhanni, L. Ouahab, O. Peña, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1991**, 41-43, p. 1703.
- [93] L. Ouahab, M. Bencharif, A. Mhanni, D. Pelloquin, J.F. Halet, O. Peña, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiel, P. Delhaès, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, p. 666.
- [94] S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, p. 1068.
- [95] S. Triki, L. Ouahab, J.F. Halet, O. Peña, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, p. 1217.
- [96] A. Davidson, K. Boubekeur, A. Pénicaut, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, p. 1373.
- [97] C. Bellitto, D. Attanazio, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, S. Patrizio, *Mat. Res. Soc. Pro.*, **1990**, 173, p. 143.
- [98] D. Attanasio, C. Bellitto, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, *Gazzeta Chim. Ital.*, **1991**, 121, p. 155.
- [99] C. Bellitto, M. Bonamico, G. Staulo, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1993**, 232, p. 155.
- [100] C.J. Gomez-Garcia, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, P. Delhaès, C. Garrigou-Lagrange, L.C.W. Baker, *Synth. Met.*, **1993**, 56, p. 2023.
- [101] S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, *Acta. Crystallogr.*, **1993**, C49, p. 132.
- [102] C.J. Gómez-García, E. Coronado, S. Triki, L. Ouahab, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1993**, 55-57, p. 1787.
- [103] C.J. Gómez-García, E. Coronado, S. Triki, L. Ouahab, P. Delhaès, *Adv. Mater.*, **1993**, 4, p. 283.
- [104] S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J.M. Fabre, *Acta. Crystallogr.*, **1991**, C47, p. 645.
- [105] S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J. Amiel, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, J.M. Fabre, *Synt. Met.*, **1991**, 41-43, p. 2589.
- [106] C.J. Gómez-García, L. Ouahab, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33-2, p. 223.
- [107] P. Le Maguerès, thèse de l'Université de Rennes 1, **1995**.
- [108] C.J. Gómez-García, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Maguerès, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaès, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 4139.
- [109] V.M. Yartsev, L. Ouahab, *Phys. Stat. Sol.*, **1993**, B 178, K109.
- [110] P. Le Maguerès, L. Ouahab, S. Golhen, O. Peña, C.J. Gomez-Garcia, P. Delhaès, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 5180.
- [111] S. Golhen, thèse de l'Université de Rennes 1, **1997**.
- [112] S. Golhen, L. Ouahab, D. Grandjean, P. Molinié, *Inorg. Chem.*, **1998**, 7, p. 1499.
- [113] C. Rimbaud, thèse de l'Université de Rennes 1, **1997**.
- [114] C. Rimbaud, L. Ouahab, J.P. Sutter, O. Kahn, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1997**, 306, p. 67.
- [115] C.J. Gómez-García, E. Coronado, *Comment Inorg. Chem.*, **1995**, 17/5, p. 255.
- [116] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-saiz, C.J. Gomez-Garcia, *Magnetism : A Supramolecular Function*, O Kahn., Ed., Kluwer Academic Publisher, **1996**, p. 281.
- [117] C.J. Gómez-García, E. Coronado, *J. Chem. Rev.*, **1998**, 98, p. 273.
- [118] H. Yamochi, T. Komatsu, N. Matsukawa, G. Saito, T. Mori, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 11319.
- [119] U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, H.A. Charlier Jr., J.E. Heindl, J.A. Yaconi, B.J. Love, M.W. Lathrop, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, J. Ren, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, p. 2586.
- [120] X. Bu, A. Frost-Jensen, R. Allendoerfer, B. Lederle, M. Naughton, *J. Solid State Commun.*, **1991**, 79, p. 1053.
- [121] G.C. Papavassillou, D.J. Lagouvardos, V.C. Kakoussis, A. Terzis, A. Hountas, B. Hilti, C. Mayer, J.S. Zambounis, J. Pfeiffer, M.-H. Whangbo, J. Ren, D.B. Kang, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **1992**, 247, p. 535.
- [122] J. Larionova, J. Sanchiz, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, p. 953.
- [123] J. Larionova, R. Clerac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 13088.
- [124] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clerac, *Inorg. Chem.*, **1999**, sous presse.
- [125] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, sous presse.
- [126] S. Golhen, L. Ouahab, A. LeBeuze, M. Bouayed, P. Delhaès, Y. Kashimura, R. Kato, L. Binet, J.-M. Fabre, *J. Materials Chemistry*, **1999**, 2, p. 387.
- [127] M. Fettouhi, thèse de l'Université de Rennes 1, **1993**.
- [128] L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, M. Bencharif, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, p. 1038.
- [129] L. Ouahab, M. Fettouhi, J.F. Halet, V.M. Yartsev, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, C. Sourisseau, *New J. Chem.*, **1993**, 17, p. 399.
- [130] C. Garrigou-Lagrange, L. Ouahab, D. Grandjean, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1990**, 35, p. 9.
- [131] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, J. Amiel, R. Canet P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1993**, 56, p. 1893.
- [132] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, L. Ducasse, J. Amiel, R. Canet P. Delhaès, *J. Chem. Mat.*, **1995**, 7, p. 461.
- [133] G.A. Mousdis, L. Ducasse, M. Fettouhi, L. Ouahab, E. Dupart, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiel, R. Canet, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1992**, 48, p. 219.
- [134] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, G. Mousdis, P. Delhaès, *Acta Crystallogr.*, **1992**, C48, p. 1920.
- [135] L. Ducasse, G.A. Mousdis, M. Fettouhi, L. Ouahab, J. Amiel, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1993**, 56, p. 1995.
- [136] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, G. Mousdis, P. Delhaès, *Acta Crystallogr.*, **1992**, C48, p. 2141.
- [137] R. Laversanne, J. Amiel, P. Delhaès, D. Chasseau, C. Hauw, *Solid State Commun.*, **1984**, 52, p. 177.
- [138] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, L. Toupet, L., *Acta Crystallogr.*, **1992**, B48, p. 275.
- [139] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, L. Toupet, L., *Acta Crystallogr.*, **1993**, B49, p. 685.
- [140] S., Bouherour, L., Ouahab, O., Peña, J., Padiou, D., Grandjean, *Acta. Cryst.*, **1989**, C45, p. 371.
- [141] P. Le Maguerès, L. Ouahab, N. Conan, C.J. Gomez-Garcia, P. Delhaès, J. Even, M. Bertault, *Solid State Commun.*, **1996**, 97/1, p. 27.
- [142] P. Le Maguerès, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Ramos, C.J. Gómez-García, P. Delhaès, T. Mallah, *Synt. Met.*, **1997**, 86, p. 1859.
- [143] P. Le Maguerès, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Ramos, C.J. Gómez-García, P. Delhaès, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 305, p. 479.
- [144] L. Ouahab, S. Golhen, T. Le Hoerff, J. Guillevic, L. Tual, N. Hérou, J. Amiel, P. Delhaès, L. Binet, J. M. Fabre, *Synt. Met.*, **1999**, sous presse.
- [145] M. Fettouhi, L. Ouahab, M. Hagiwara, E. Coddjovi, O. Kahn, H. Constant-Machado, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 4152.
- [146] M. Fettouhi, L. Ouahab, E. Coddjovi, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 273, p. 29.
- [147] J.P. Sutter, M. Fettouhi, C. Michaut, L. Li, L. Ouahab, O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 2113.
- [148] J.S. Miller, A.J. Epstein, *Research Frontiers in Magnetochemistry*, Ed. C.H. O'Connor World Scientific, London, **1993**, p. 283.
- [149] W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 6334.
- [150] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 6253.
- [151] W.E. Broderick, J.A. Thompson, M.R. Godfrey, M. Sabat, M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 7656.
- [152] W.E. Broderick, J.A. Thomson, E.P. Day, B.M. Hoffman, *Science*, **1990**, 249, p. 401.
- [153] D.M. Eichorn, D.C. Skee, W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, p. 491.
- [154] R.T. Henriques, L. Alcacer, J.P. Pouget, D. Jérôme, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **1984**, 17, p. 5197.
- [155] V. Gama, M. Almeida, R.T. Henriques, I.C. Santos, A. Domingos, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 4263.
- [156] V. Gama, R.T. Henriques, G. Bonfait, M. Almeida, A. Meetsma, S.V. Smaalen, J.L. Boer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 1987.
- [157] Pour une revue générale sur les transitions de spin, voir : P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 2024 et références citées.