

### Les mémoires de la liaison métal-nitroxyde

**Résumé** La chimie de coordination des radicaux libres nitronyl nitroxyde a joué un rôle majeur dans le développement des matériaux magnétiques à base moléculaire. Aujourd'hui encore, la liaison métal-nitroxyde reste une source singulière de systèmes magnétiques bistables originaux d'une grande diversité, qui enrichissent nos connaissances fondamentales avec en perspective des matériaux à mémoire commutables et multifonctionnels. Pour l'illustrer, trois systèmes bistables sont présentés : des entités moléculaires à liaisons cuivre(II)-radical, associées à une transition de spin moléculaire, mais aussi des polymères de coordination à liaisons manganèse(II)-radical, qui sont des aimants pour certains ou sont bistables par tautomérisme de valence pour d'autres.

**Mots-clés** Complexe, radical, aimant, bistabilité, tautomérisme.

**Abstract** The memories of the metal-nitroxide bond

Coordination chemistry of nitronyl nitroxide free radicals played a major role in the development of molecular-based magnetic materials. Even today, the metal-nitroxide bond remains a singular source of very diverse and original bistable magnetic systems. They extend our fundamental knowledge with prospects for switchable and multifunctional memory materials. As an illustration, three bistable systems are presented which comprise molecular entities with Cu(II)-radical bonds giving rise to a molecular spin transition, but also coordination polymers with Mn(II)-radical bonds which behave as magnets for some or are bistable by valence tautomerism for others.

**Keywords** Complex, radical, magnet, bistability, tautomerism.

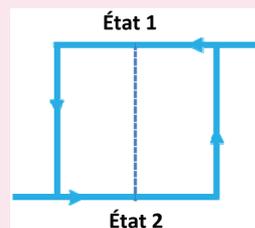
### Mettre les porteurs de spin en interaction

Le magnétisme qui nous est si familier, par ses gadgets et sa haute technologie, prend son origine dans l'électron et son moment magnétique individuel ( $\uparrow$ ), appelé spin ( $s$ ) à la valeur  $s = 1/2$ . Pour la plupart des éléments, ou molécules, les électrons sont appariés ( $\downarrow\uparrow$ ), leurs spins se compensent et s'annihilent. En revanche, lorsqu'il y en a des célibataires, non appariés, cela leur confère un moment magnétique avec un spin résultant non nul ( $S$ ) où s'additionnent les spins des électrons célibataires. Nous désignerons par la suite ces éléments et molécules sous le nom générique de porteur de spin ( $S$ ). Le magnétisme est pour beaucoup une histoire d'interactions entre porteurs de spin, qui peuvent être ferro- ou antiferromagnétiques. Si l'interaction est ferromagnétique, les spins s'alignent et s'additionnent pour aller jusqu'à conférer, dans certains cas, une aimantation spontanée ; nous avons alors un ferroaimant. Si l'interaction est antiferromagnétique, les spins s'arrangent de façon antiparallèle ; s'ils sont identiques, le magnétisme s'annihile, s'ils sont différents, le moment magnétique résultant est non nul. C'est le ferrimagnétisme qui peut aussi donner lieu à une aimantation spontanée : nous avons alors un ferriaimant.

Les matériaux magnétiques en usage sont des aimants (ferro- ou ferriaimants) qui sont faits de métaux, d'alliages ou d'oxydes métalliques. Ces aimants ont de la mémoire et nous savons que celle-ci peut être enregistrée ou effacée par l'application d'un champ magnétique. Autrement dit, les aimants peuvent basculer entre deux états différents : ce sont des systèmes magnétiques bistables (voir encadré). Les matériaux magnétiques dont il sera question dans cet article sont constitués de molécules ; nous les dirons à base moléculaire. Leur domaine d'investigation n'est pas restreint aux seuls aimants mais s'étend à toute assemblée de porteurs de spin présentant de la bistabilité, c'est-à-dire pouvant commuter entre deux états magnétiques et garder la mémoire de ces états.

#### La bistabilité cause de mémoire

Un système, magnétique, électrique ou autre, est bistable s'il peut exister dans deux états différents interconvertibles et dans le même domaine d'une grandeur physique : la température pour les transitions de spin et le tautomérisme de valence ; le champ magnétique pour les aimants.



La conversion, ou commutation, entre les deux états suit des chemins différents et donne lieu à une hystérésis caractéristique de la bistabilité qui traduit le fait que le système peut être dans l'état 1 ou l'état 2, et garder la mémoire de ces états (son histoire). De tels systèmes sont utilisés pour faire des mémoires.

En magnétisme moléculaire, l'art du chimiste est comme toujours de faire de la liaison, mais avec cette préoccupation particulière de mettre les porteurs de spin en interaction [1-2]. De ce point de vue, la chimie de coordination et la liaison métal-ligand directionnelle permettent de relativement bien contrôler, par le choix des ligands, l'assemblage et les interactions entre porteurs de spin, dites dans ce cas interactions d'échange. Puisqu'il faut des électrons célibataires, les porteurs de spin peuvent être des ions métalliques, mais aussi des radicaux libres comme nous allons le voir avec les radicaux nitronyl nitroxyde.

#### Comment forcer la liaison métal-radical nitroxyde

Les radicaux libres nitronyl nitroxyde, que nous désignerons par l'abréviation NITR, doivent leur nom au fait qu'ils portent de part et d'autre d'un carbone central une fonction nitrone et un radical libre nitroxyde (figure 1). Les choses ne sont toutefois pas aussi figées car l'électron célibataire est en fait délocalisé sur les deux groupes NO.

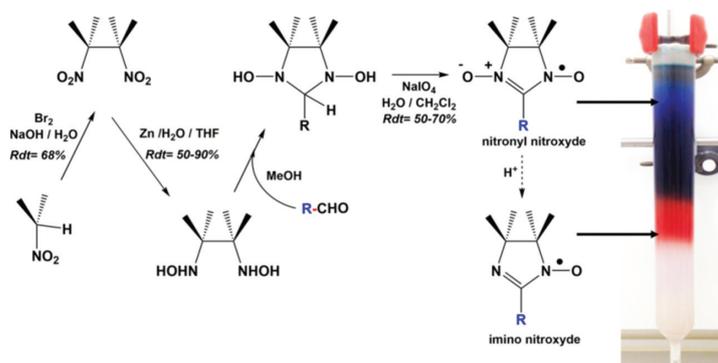


Figure 1 - Schéma de synthèse des radicaux nitronyl nitroxyde et imino nitroxyde.

De façon générale, ils sont obtenus par condensation d'un aldéhyde avec le 2,3-bis(hydroxyamino)-2,3-diméthylbutane suivie d'une oxydation, le plus souvent avec  $\text{NaIO}_4$  en milieu biphasique eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (figure 1). Le radical est alors récupéré dans la phase organique puis purifié par chromatographie. Par cette méthode, il est possible de synthétiser des radicaux nitronyl nitroxyde avec une grande variété de substituants (**R**) par le seul choix de l'aldéhyde (**R-CHO**). Au cours de la synthèse, il est pratiquement inévitable de former le dérivé imino nitroxyde qui résulte de l'hydrolyse de la fonction nitronyl. Il peut également servir comme porteur de spin [3-5]. C'est une chimie colorée : ainsi avec des substituants (**R**) de type imidazole, le radical nitronyl nitroxyde est bleu, et son dérivé imino nitroxyde est rouge (figure 1).

Les termes radicaux libres évoquent généralement réactivité et fugacité. Ce n'est pas le cas des radicaux nitronyl nitroxyde qui, pour la plupart, peuvent être conservés dans des conditions normales pendant des années, même coordonnés à un métal. C'est cette stabilité et la possibilité de les synthétiser avec une grande variété de substituants qui les rendent attractifs pour l'élaboration de matériaux magnétiques par la chimie de coordination [6].

Leurs deux groupes NO en font aussi des ligands pontants avec lesquels il devient aisé de contrôler l'arrangement des porteurs de spin et de les mettre en interaction (figure 2). Prenons un polymère de coordination à liaisons manganèse(II)-radical. Dans un tel assemblage, les petits moments magnétiques, ou spin (*s*) portés par les radicaux ( $s = 1/2$ ;  $\uparrow$ ), alternent avec les grands moments magnétiques de spin (*S*) portés par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ;  $\uparrow$ ). Il s'en suit que même si l'interaction d'échange  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -radical est antiferromagnétique, comme c'est

généralement le cas, les moments magnétiques ne se compensent pas ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$ ); c'est là une condition nécessaire pour avoir un aimant. C'est l'approche ferrimagnétique.

Le radical nitroxyde ( $>\text{N-O}^\bullet$ ) étant une base de Lewis faible, les premiers aimants à base de complexes de radicaux nitronyl nitroxyde ont pu être synthétisés en plaçant sur le centre métallique des ligands ancillaires électroattracteurs du type hexafluoroacétylacétonate, mais les températures de Curie au-dessous desquelles le composé devient un aimant étaient très basses ( $T_c < 10 \text{ K}$ ) [7]. Cela s'explique par le fait qu'on forme ainsi des chaînes infinies le long desquelles les interactions d'échange métal-radical sont fortes, mais les interactions inter-chaînes sont faibles à cause de l'écrantage des ligands ancillaires. Or les températures de Curie sont d'autant plus élevées que les interactions magnétiques entre les centres magnétiques sont fortes et étendues au solide tout entier (réseau tridimensionnel). Pour augmenter la dimensionnalité du réseau d'interaction métal-radical, et par là les températures de Curie, nous avons choisi de nous affranchir des ligands ancillaires. Nous avons conçu pour cela des radicaux nitronyl nitroxyde avec des substituants ( $\text{R} = 2\text{-pyridine}, 2\text{-imidazole}\dots$ ) permettant d'amener des atomes donneurs dans le voisinage du groupe NO, de telle façon à former un chélate et forcer la coordination NO-métal. Nous avons pu alors, et d'autres groupes également, développer une chimie de coordination des radicaux nitronyl nitroxyde affranchie des ligands ancillaires [8-10].

Les résultats les plus marquants ont été obtenus avec les radicaux nitronyl nitroxyde fonctionnalisés par des substituants de type imidazole. Nous pouvons voir sur la figure 3 qu'avec ces radicaux chélatants, il est maintenant possible d'occuper toute la sphère de coordination pour en placer trois autour d'un métal de transition et quatre pour les lanthanides. Nous les avons pensés pour qu'ils fonctionnent comme des ligands bis-chélatants après déprotonation des groupes imidazole, et à partir de cette structuration autour du centre métallique (figure 3), pour former des polymères à liaisons métal-radical bidimensionnels (2D), voire tridimensionnels (3D), de façon à maximiser le réseau d'interaction d'échange métal-radical (figure 4).

Avec ces radicaux, nous avons mis en évidence trois types de bistabilité comprenant des entités moléculaires à liaisons  $\text{Cu}(\text{II})$ -nitroxyde, à transition de spin moléculaire, et des polymères de coordination à liaisons  $\text{Mn}(\text{II})$ -radical, qui sont des aimants pour certains ou sont bistables par tautomérisme de valence pour d'autres.

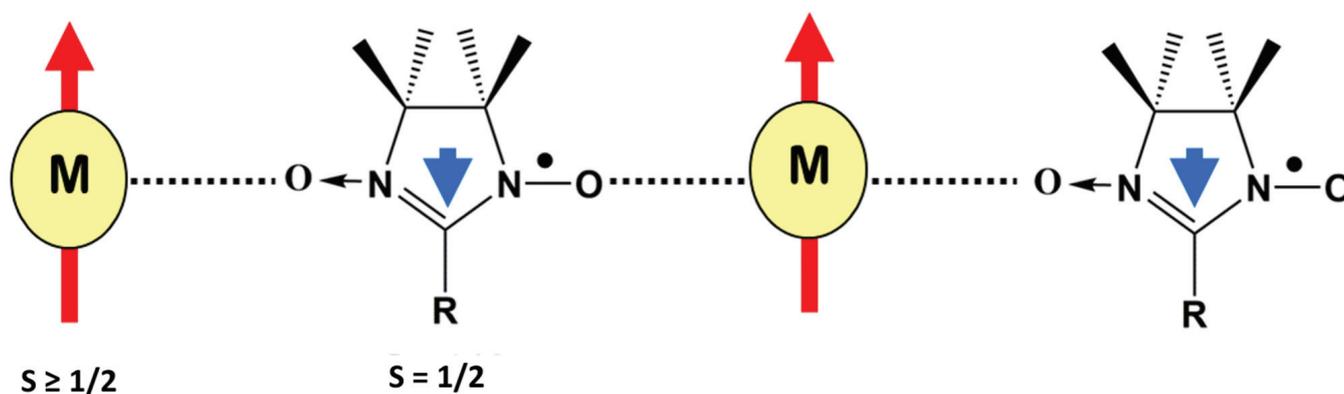


Figure 2 - Représentation schématique de l'approche métal-radical nitronyl nitroxyde conduisant à l'alternance des moments de spin portés par le métal et le radical.

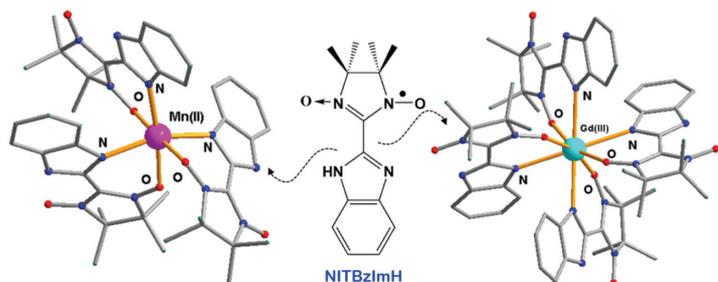


Figure 3 - Structure moléculaire des complexes de manganèse(II) et de gadolinium(III) mettant en évidence l'effet chélate des radicaux nitronyl nitroxyde substitués par les groupes de type imidazole.

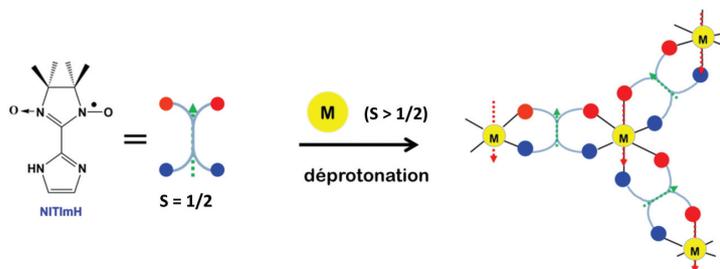


Figure 4 - Schéma de principe de formation de polymères de coordination à base de radicaux nitronyl nitroxyde substitués par des groupes de type imidazole.

## Bistabilité de spin

Nous connaissons la transition de spin, ou conversion de spin, de certains complexes du fer(II) [1]. Ce type de transition de spin, que je qualifierais ici de « classique » et qui n'est pas limitée aux complexes du fer(II), a pour origine une modification thermo-induite de la sphère de coordination qui fait basculer le champ de ligands, de faible à fort, par abaissement de la température. Dans le cas du fer(II), cela a pour conséquence que celui-ci bascule d'un état de haut spin ( $S = 2$ ) qui est magnétique, à un état de bas spin ( $S = 0$ ), qui n'est pas magnétique. Le processus est renversé au réchauffage. Le magnétisme est en quelque sorte allumé en chauffant et éteint en refroidissant [1].

Nous avons découvert un comportement similaire pour certains complexes à liaisons cuivre(II)-nitroxyde dans l'état solide. Pour l'illustrer, nous présentons le complexe  $[\text{Cu}(\text{NITImH})_2(\text{ClO}_4)_2]$  (figure 5a) qui est à l'origine de cette découverte et dans lequel un ion cuivre(II) est chélaté par deux radicaux NITImH.

À température ambiante, la valeur du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi T$ ) correspond à celle

attendue pour trois porteurs de spin  $S = 1/2$  que sont les deux radicaux et le cuivre(II) (figure 5b). En refroidissant,  $\chi T$  augmente et atteint sa valeur maximale à 80 K. Cette augmentation de  $\chi T$  au refroidissement est la signature d'interactions ferromagnétiques, entre le cuivre(II) et les deux radicaux, en accord avec la structure de la molécule  $[\text{Cu}(\text{NITImH})_2(\text{ClO}_4)_2]$  à température ambiante. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5a, le cuivre(II) est alors dans un environnement octaédrique étiré, avec les atomes d'oxygène des anions perchlorate en positions axiales, et les atomes d'oxygène et d'azote des deux radicaux (NITImH) dans le plan équatorial. Il faut remarquer que les atomes ONCNO sont coplanaires avec le plan de coordination équatorial du cuivre(II). Dans cette géométrie, pour les deux radicaux, l'orbitale  $\pi^*$  qui porte l'électron célibataire, située hors du plan ONCNO, est orthogonale à l'orbitale  $dx^2-y^2$  située dans le plan équatorial du cuivre(II) et qui porte son électron célibataire. C'est cette orthogonalité des orbitales, dites magnétiques ( $\pi^*$  et  $dx^2-y^2$ ), qui impose que l'interaction cuivre(II)-nitroxyde soit ferromagnétique [1]. En refroidissant au-dessous de 80 K,  $\chi T$  chute brutalement (figure 5b). Structuralement, cette transition est associée à une perte de coplanarité entre les deux plans ONCNO et le plan équatorial du cuivre(II). Il n'y a plus alors orthogonalité mais un faible recouvrement des orbitales magnétiques ( $\pi^*$  et  $dx^2-y^2$ ) et l'interaction devient antiferromagnétique. De façon remarquable, le processus est renversé au réchauffage avec formation d'une hystérésis thermique. Autrement dit, ce composé est bistable et conserve la mémoire de son histoire thermique.

Pour résumer, dans le domaine de température où l'interaction cuivre(II)-nitroxyde est ferromagnétique, les moments magnétiques s'additionnent et le complexe est à haut spin. Dans le domaine où elle est antiferromagnétique, les moments magnétiques se compensent et le complexe est à bas spin (figure 6). Nous avons nommé ce nouveau type de transition « transition de spin moléculaire » car il affecte le spin de la molécule toute entière [11]. Ce composé n'est pas un cas isolé : de nombreux autres complexes cuivre(II)-nitroxyde présentent de telles transitions de spin moléculaire [11-12]. Dans toutes leurs manifestations, ces transitions de spin moléculaires ont les mêmes caractéristiques que les transitions de spin « classiques ». De la même façon, l'expression de la transition est gouvernée par les effets coopératifs au sein du solide [13]. Il a été découvert récemment que certains de ces systèmes peuvent commuter sous éclairage, ouvrant la voie à des matériaux à mémoire photo-commutables [11-12].

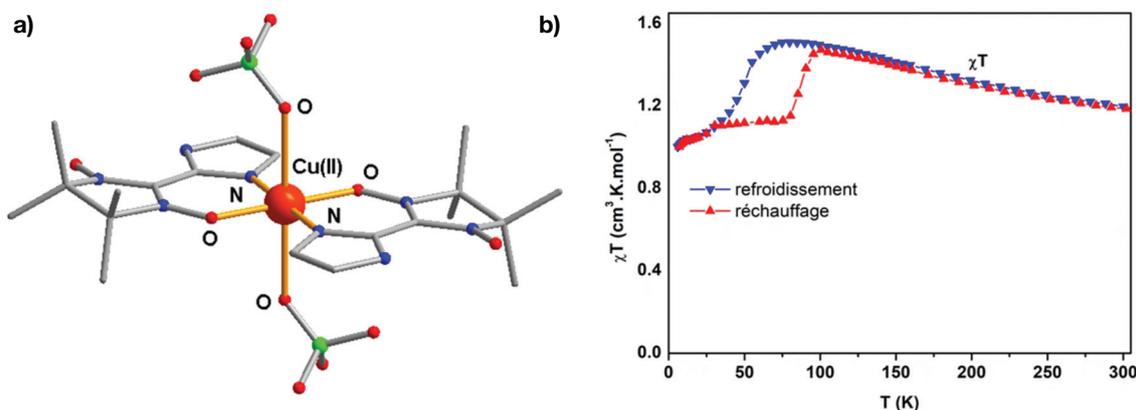


Figure 5 - Structure du complexe  $[\text{Cu}(\text{NITImH})_2(\text{ClO}_4)_2]$  et son comportement magnétique sous la forme du produit ( $\chi T$ ) de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) par la température ( $T$ ) avec l'hystérésis thermique qui caractérise la bistabilité. Dans le domaine de température de l'hystérésis, pour une température donnée, l'état magnétique est soit de haut spin (courbe bleue), soit de bas spin (courbe rouge).

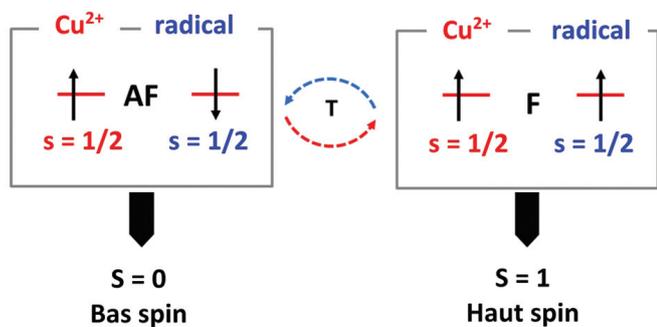


Figure 6 - Schéma du processus thermo-induit de transition de spin moléculaire dans certains complexes à liaisons cuivre(II)-nitroxyde mettant en jeu la nature de l'interaction d'échange cuivre-nitroxyde.

## Bistabilité magnétique

Dans l'exemple précédent, les fonctions imidazole des radicaux n'étaient pas déprotonées, le composé était constitué de molécules discrètes (figure 5a). En déprotonant ces fonctions imidazole, le radical devient alors bis-chélatant et pontant et forme des réseaux étendus métal-radical comme nous l'avons schématisé sur la figure 4.

Ainsi, la réaction des radicaux NITImH ou NITBzImH (figure 7a) avec l'acétate de manganèse(II) conduit à la formation de polymères de coordination manganèse(II)-radical de formule  $\{[Mn^{II}_2(NITR)_3]^+\}_n$ , où R est un groupe imidazole (Im<sup>-</sup>) ou benzimidazole (BzIm<sup>-</sup>) déprotoné. Ce sont des systèmes bidimensionnels (2D) où alternent les ions manganèse(II) et les radicaux (NITR) dans un arrangement de type nid d'abeille

(figure 7c), où les ions  $Mn^{2+}$  ont, comme attendu, alternativement la conformation  $\Delta/\Lambda$ . Les composés cristallisent en structures lamellaires après addition des anions nécessaires à l'électroneutralité, qui viennent s'intercaler entre les polymères de coordination (2D) métal-radical (figure 7b) [6, 8, 10, 14].

Dans le cas du radical nitronyl nitroxyde fonctionnalisé par le groupe benzimidazole (NITBzImH, figure 7a), et avec l'anion perchlorate, le composé obtenu  $\{[Mn_2(NITBzIm)_3](ClO_4)_n\}$  se comporte sans surprise comme un aimant. En effet, comme expliqué précédemment, l'alternance des radicaux et des ions  $Mn^{2+}$  conduit à un comportement ferrimagnétique.

Ainsi, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $1/\chi$ ) comprend deux régimes linéaires de type Curie-Weiss (figure 8a) : un régime à haute température qui coupe l'axe des températures dans sa partie négative à  $\theta = -10$  K, qui est le reflet des interactions d'échange antiferromagnétiques  $Mn^{II}$ -radical, puis au-dessous de 310 K apparaît un deuxième régime linéaire qui cette fois coupe l'axe des températures dans sa partie positive à  $\theta = +100$  K ; c'est la signature caractéristique d'un comportement ferrimagnétique. Cela est aussi visible dans la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi T$ ) qui décroît d'abord au refroidissement jusqu'à 310 K pour augmenter ensuite de façon continue (figure 8a). La variation thermique de l'aimantation à champ faible donne une température de Curie  $T_c = 50$  K et la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique montre l'hystérésis magnétique caractéristique des aimants et de la bistabilité magnétique (figure 8b).

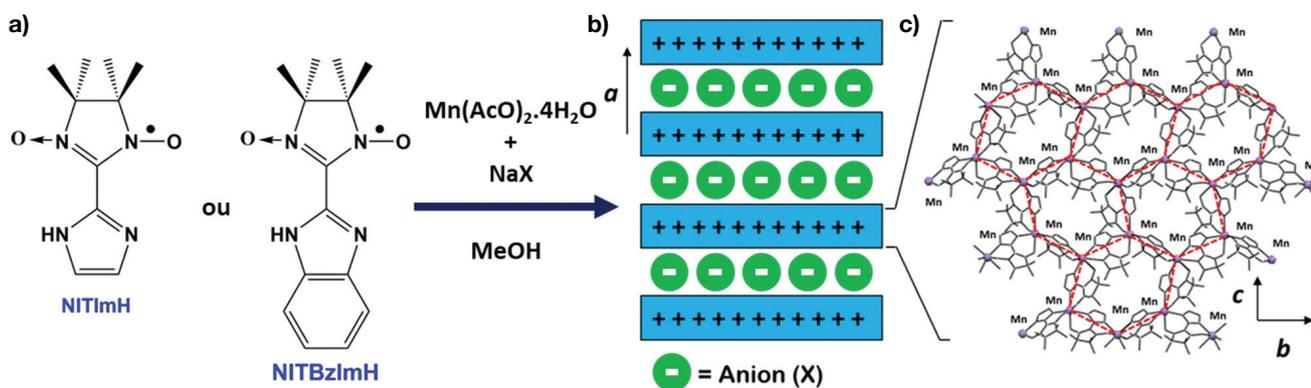


Figure 7 - Schéma de synthèse des polymères de coordination 2D à base de complexes de manganèse avec les radicaux nitronyl nitroxyde NITImH et NITBzImH cristallisant dans des structures lamellaires avec intercalation d'anions (X).

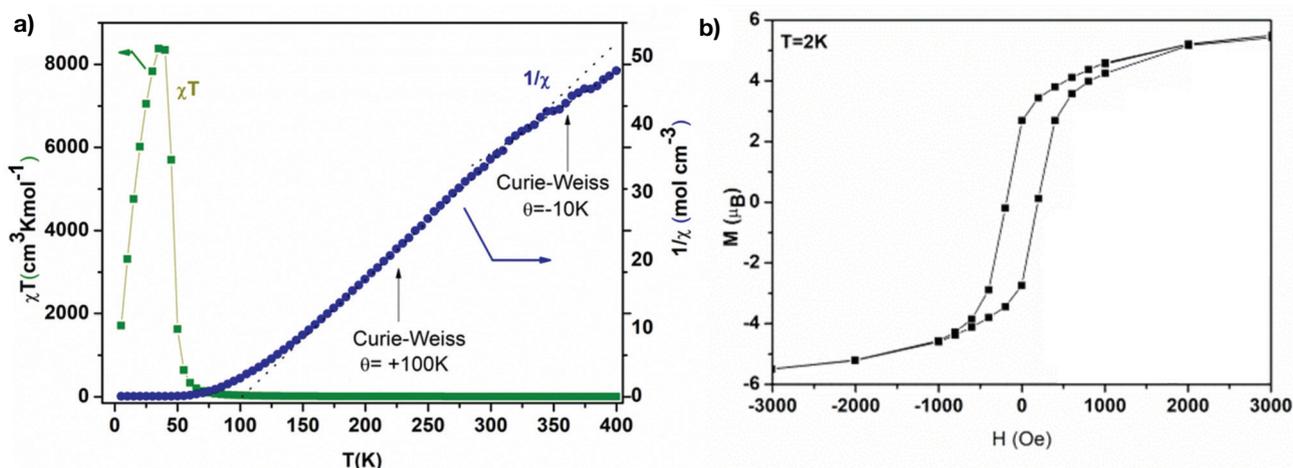


Figure 8 - Comportement magnétique du composé  $\{[Mn_2(NITBzIm)_3](ClO_4)_n\}$  sous la forme (a) des variations thermiques du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi T$ ) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $1/\chi$ ), et (b) de l'aimantation en fonction du champ magnétique mettant en évidence une hystérésis magnétique (bistabilité magnétique).

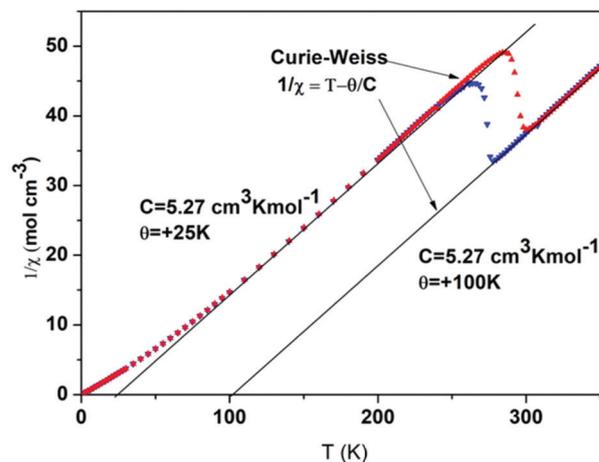
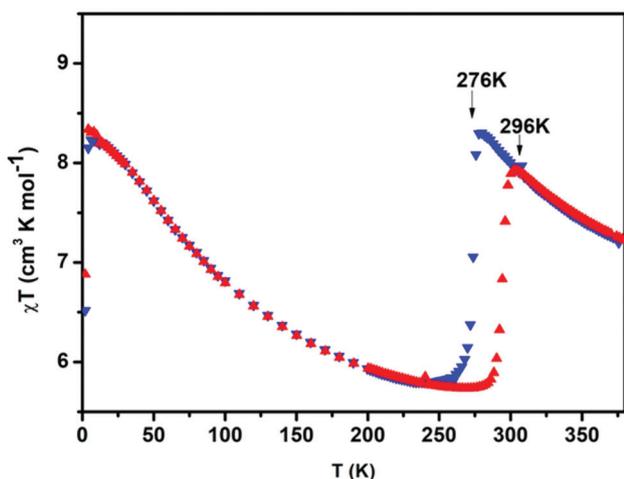


Figure 9 - Comportement magnétique du composé  $\{[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3(\text{ClO}_4)]_n\}$  sous la forme de la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi T$ ) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $1/\chi$ ).

Il s'agit du système métal-radical avec la plus haute température de Curie. Afin d'augmenter encore la température de Curie, nos travaux actuels visent à obtenir des polymères de coordination tridimensionnels (3D) par discrimination de la chiralité  $\Delta$  ou  $\Lambda$  autour des ions manganèse. En effet, les ligands bis-chélate (L), à l'exemple des oxalates, forment avec les métaux de transition (M) des polymères de coordination de stœchiométrie  $\{M_2L_3\}$  qui sont bidimensionnels ou tridimensionnels selon que la chiralité des centres métalliques (M) est hétéro-chirale alternée ( $\Delta\Lambda$ ) ou homo-chirale ( $\Delta\Delta$  ou  $\Lambda\Lambda$ ) [15].

### Bistabilité redox

Le composé  $\{[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3(\text{ClO}_4)]_n\}$ , de structure analogue au précédent, est obtenu avec le radical nitronyl nitroxyde NITImH avec pour principale différence, outre le radical, une diminution de la distance inter-feuillets du fait que NITImH est plus petit que NITBzImH (figure 7). En revanche, le comportement magnétique est totalement différent. Comme le composé précédent, en refroidissant depuis 400 K,  $\chi T$  commence par croître mais chute brutalement à 276 K (figure 9). En continuant à refroidir,  $\chi T$  recommence à augmenter, mais sans atteindre les valeurs observées précédemment pour le composé analogue avec NITBzImH. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $1/\chi$ ) met maintenant en évidence deux régimes ferrimagnétiques : un régime à haute température (300-400 K), qui coupe l'axe des températures à  $\theta = +100$  K comme pour le composé précédent, et un régime à basse température ( $T < 276$  K) de même pente, mais qui coupe l'axe des températures en  $\theta = +25$  K. Au réchauffage, les valeurs à haute température ne sont rejointes qu'au-dessus de 292 K, formant ainsi une hystérésis thermique avec la courbe obtenue au refroidissement.

Ce comportement est dû à un processus d'isomérisation redox, appelé tautomérisation de valence [16]. Comme illustré sur la figure 10, à haute température ( $T > 276$  K), le système est constitué d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et de radicaux avec la formule  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NITIm})_3]^+\}_n$ . Dans le sens du refroidissement, à 276 K les ions  $\text{Mn}^{2+}$  transfèrent chacun un électron vers les radicaux et sont oxydés en ions  $\text{Mn}^{3+}$ , mais compte tenu de la stœchiométrie, seuls deux tiers des radicaux sont réduits. Ce composé peut donc exister dans deux états redox stables différents (tautomères) et dans la même plage de température avec possibilité de commuter thermiquement entre les deux

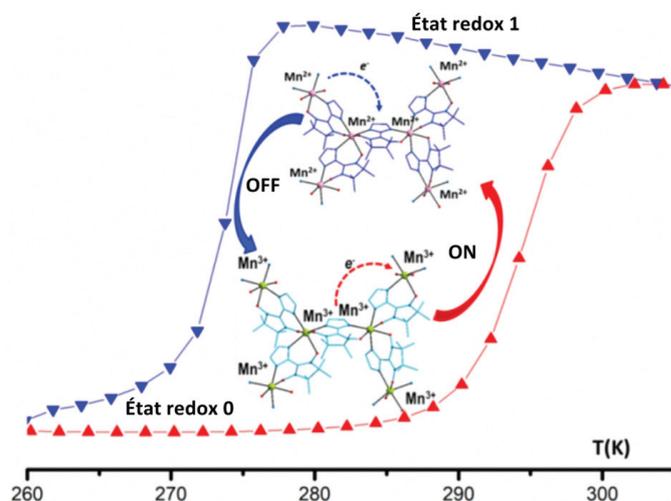


Figure 10 - Illustration du processus de transfert électronique au sein de l'hystérésis thermique associé au tautomérisation de valence.

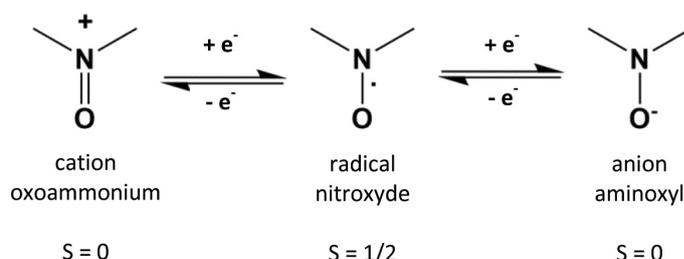


Figure 11 - Schéma général des processus d'oxydoréduction réversibles des radicaux nitroxyde.

(figure 10). Nous avons donc là un autre exemple de bistabilité des complexes de radicaux nitronyl nitroxyde.

Il s'agit du premier exemple de composé de coordination de nitroxyde qui présente du tautomérisation de valence et un exemple rare de bistabilité dans le domaine de la température ambiante. La plupart des exemples connus de tautomérisation de valence sont avec des complexes de cobalt(III) et des ligands de type catécholates, et les transitions sont généralement observées à des températures très basses [16].

Le tautomérisation de valence est toujours associé à des complexes de ligands dit « redox-actifs ». C'est le cas du radical nitroxyde ( $>\text{N}-\text{O}^\bullet$ ) qui peut être, réversiblement, réduit dans la forme aminoxyde ( $>\text{N}-\text{O}^-$  : anion) et oxydé en oxoammonium ( $>\text{N}=\text{O}^+$  : cation) comme schématisé sur la figure 11.

Ici, une partie seulement (2/3) des radicaux (NITIm<sup>•</sup>) est réversiblement réduite dans la forme aminoxy (AMIm<sup>•</sup>):



Nos résultats récents montrent qu'ici également le processus est d'origine moléculaire mais qu'il est exacerbé par les effets coopératifs à l'état solide. Du point de vue fondamental, il est essentiel de comprendre comment ces systèmes moléculaires coopèrent à l'état solide, et comment le processus est affecté par des changements chimiques ou des stimuli externes physiques (température, pression, lumière).

## Perspectives et applications potentielles

Nous venons de voir qu'au-delà du simple assemblage métal-radical pour construire des aimants à base moléculaire avec des températures de Curie qui approchent la température de l'azote liquide, de nouveaux types de bistabilité ont été découverts. Ces systèmes enrichissent nos connaissances fondamentales et permettent une compréhension fine des relations entre propriétés magnétiques, structure électronique et structures cristallines.

Tous ces systèmes bistables, synonymes de mémoire, sont potentiellement intéressants pour des applications dans des dispositifs pour le traitement de l'information, des capteurs ou des actionneurs par exemple. Par ailleurs, parce qu'ils sont de type hybride, organique-inorganique, nous avons accès à toute la panoplie de la chimie pour en faire des matériaux sur mesure et combiner le magnétisme avec d'autres propriétés (optiques, électriques) afin d'obtenir des matériaux multifonctionnels.

[1] Kahn O., Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités, *L'Act. Chim.*, **1996**, 198, p. 62.

[2] Verdaguer M., Bleuzen A., Lescouezec R., Marvaud V., Train C., (Nano)magnétisme moléculaire, *L'Act. Chim.*, **2005**, 290-291, p. 44.

[3] Luneau D., Rey P., Laugier J., Fries P., Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Nitrogen-bonded copper(II) imino nitroxide complexes exhibiting large ferromagnetic interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 1245.

[4] Dasna I., Golhen S., Ouahab L., Daro N., Sutter J.-P., Synthesis, X-ray crystal structures and magnetic properties of Cu<sup>II</sup> and Mn<sup>II</sup> complexes containing imino nitroxide radicals and a dicyanamide anion, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, p. 1572.

[5] Fidan I., Onal E., Yerli Y., Luneau D., Ahsen V., Hirel C., Synthesis and straightforward quantification methods of imino nitroxide-based hexaradical architecture on a cyclotriphosphazene scaffold, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, p. 11447.

[6] Luneau D., Rey P., Magnetism of metal-nitroxide compounds involving bis-chelating imidazole and benzimidazole substituted nitronyl nitroxide free radicals, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, p. 2591.

[7] Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P., Toward molecular magnets: the metal-radical approach, *Accounts Chem. Res.*, **1989**, 22, p. 392.

[8] Fegy K., Sanz N., Luneau D., Belorizky E., Rey P., Proximate nitroxide ligands in the coordination spheres of manganese(II) and nickel(II) ions: precursors for high-dimensional molecular magnetic materials, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 4518.

[9] Kahn M.L., Sutter J.P., Golhen S., Guionneau P., Ouahab L., Kahn O., Chasseau D., Systematic investigation of the nature of the coupling between a Ln(III) ion (Ln = Ce(III) to Dy(III)) and its aminoxy radical ligands: structural and magnetic characteristics of a series of {Ln(organic radical)<sub>2</sub>} compounds and the related {Ln(nitrono)<sub>2</sub>} derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 3413.

[10] Lescop C., Belorizky E., Luneau D., Rey P., Synthesis, structures, and magnetic properties of a series of lanthanum(III) and gadolinium(III) complexes with chelating benzimidazole-substituted nitronyl nitroxide free radicals: evidence for antiferromagnetic Gd(III)-radical interactions, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, p. 3375.

[11] Kaszub W., Marino A., Lorenc M., Collet E., Bagryanskaya E.G., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Fedin M.V., Ultrafast photoswitching in a copper-nitroxide-based molecular magnet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 10636.

[12] Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I., Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: an indispensable tool for intriguing systems, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289, p. 341.

[13] Lanfranc de Panthou L., Luneau D., Musin R., Öhrstrom L., Grand A., Turek P., Rey P., Spin-transition and ferromagnetic interactions in copper(II) complexes of a 3-pyridyl-substituted imino nitroxide: dependence of the magnetic properties upon crystal packing, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, p. 3484.

[14] Fegy K., Luneau D., Belorizky E., Novac M., Tholence J.-L., Paulsen C., Ohm T., Rey P., 1D manganese(II) derivatives of an imidazole-substituted nitronyl nitroxide: an approach toward molecular magnetic materials of high dimensionality, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 4524.

[15] Decurtins S., Pellaux R., Antorrena G., Palacio F., Multifunctional coordination compounds: design and properties, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, p. 841.

[16] Lannes A., Suffren Y., Tommasino J.B., Chiriac R., Toche F., Khrouz L., Molton F., Duboc C., Kieffer I., Hazemann J.-L., Reber C., Hauser A., Luneau D., Room temperature magnetic switchability assisted by hysteretic valence tautomerism in a layered two-dimensional manganese-radical coordination framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 16493.

**Dominique LUNEAU**,  
professeur à l'Université Claude Bernard  
Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux  
et Interfaces (UMR 5615).

Il a reçu le **Prix 2016 de la division de  
Chimie de coordination de la Société  
Chimique de France.**

\* dominique.luneau@univ-lyon1.fr



# Suivez les actus de la SCF, du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ\_SCF