



Spins ordonnés vs température : la bataille des aimants moléculaires

Rosa DIEGO CREIXENTI

Résumé Les aimants sont des composants essentiels de nombreux dispositifs technologiques, mais la plupart sont inorganiques, denses et dépendent des terres rares, ce qui pose des défis environnementaux, économiques et de conception. Les réseaux métallo-organiques (MOF) offrent une alternative modulable, combinant centres métalliques et ligands organiques pour contrôler la connectivité et les interactions de spin. Cela permet de créer des aimants aux propriétés ajustables, plus légers, plus polyvalents et durables. Atteindre des températures de transition magnétique élevées dans les MOF reste un défi, car les interactions entre centres métalliques médiées par les ligands organiques sont généralement faibles. Des réductions chimiques *in situ* ou post-synthétiques peuvent renforcer ces interactions, introduire des porteurs de spin supplémentaires et améliorer les couplages, rapprochant ces matériaux d'une utilisation pratique proche de la température ambiante. Cet article présente les concepts fondamentaux du magnétisme, les types d'ordre magnétique et les approches de conception de MOF magnétiques à haute température critique.

Mots-clés Réseaux métallo-organiques, magnétisme moléculaire, ordre magnétique, interactions de spin, ligands radicalux.

Abstract **Ordered spins vs. temperature: the battle of molecular magnets**

Magnets are essential components in numerous technological devices, yet most are inorganic, dense, and reliant on rare-earth elements, which pose environmental, economic, and design challenges. Metal-organic frameworks (MOFs) provide a modular alternative, combining metal centers and organic ligands to control connectivity and spin interactions. This allows the creation of magnets with tunable properties, which are lighter, more versatile, and sustainable. Achieving high magnetic ordering temperatures in MOFs remains challenging because the interactions between metal centers mediated by organic linkers are typically weak. *In situ* or post-synthetic chemical reductions can strengthen these interactions, introducing additional spin carriers and enhancing spin couplings, bringing these materials closer to practical use near room temperature. This article presents fundamental concepts of magnetism, the types of magnetic order, and approaches for designing high- T_C magnetic MOFs.

Keywords Metal-organic frameworks, molecular magnetism, magnetic order, spin interactions, radical ligands.

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.512.04>

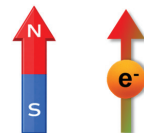
Les aimants sont des composants essentiels dans de nombreux dispositifs et technologies, des smartphones et ordinateurs aux appareils électroménagers, en passant par le stockage de données et les moteurs industriels pour l'automobile et les énergies renouvelables [1]. Malgré leur omniprésence, la plupart sont des matériaux denses, rigides et purement inorganiques, constitués de métaux purs, d'oxydes métalliques ou d'alliages métalliques, ce qui limite la possibilité de moduler finement leurs propriétés et de concevoir des aimants optimisés. Leur composition repose en outre fréquemment sur des éléments de terres rares, dont l'extraction est complexe et les ressources concentrées dans certaines régions du monde [2,3]. Cette dépendance pose des problèmes environnementaux, socioéconomiques et d'approvisionnement, auxquels s'ajoute l'utilisation fréquente de procédés de fabrication à haute température, fortement consommateurs d'énergie [4]. Dans ce contexte, les aimants moléculaires apparaissent comme une alternative prometteuse [5]. Fondés sur l'assemblage de briques moléculaires abondantes et accessibles, ils peuvent être obtenus par des approches de synthèse plus douces, conduisant à des matériaux nettement plus légers (densité d'environ $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, contre généralement plus de $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les aimants inorganiques conventionnels). Leur grande modulabilité permet en outre d'ajuster finement leurs propriétés, voire d'intégrer plusieurs

fonctions au sein d'une même architecture, ouvrant ainsi la voie à des systèmes aux performances inédites, difficilement envisageables avec leurs homologues inorganiques.

À l'origine du magnétisme

Un aimant est un matériau capable de produire un champ magnétique et caractérisé par la présence de deux pôles opposés, nord et sud. Ce champ est responsable des forces d'attraction ou de répulsion observées entre aimants, selon leur orientation relative. Le plus souvent, on le représente sous la forme familière d'un aimant en fer à cheval, mais il peut aussi être schématisé par une flèche indiquant la direction de son aimantation, du pôle sud vers le pôle nord.

Ces propriétés, observées à l'échelle macroscopique, trouvent leur origine à une dimension bien plus petite, liée à la structure interne de la matière. Elles reposent sur la présence d'électrons non appariés – ou électrons (e^-) célibataires – qui portent chacun un moment magnétique. L'origine principale de ces moments est associée au spin des électrons, une propriété quantique que l'on représente également par une flèche afin d'en visualiser l'orientation. Ainsi, l'analogie entre la flèche décrivant l'aimant macroscopique et celle représentant



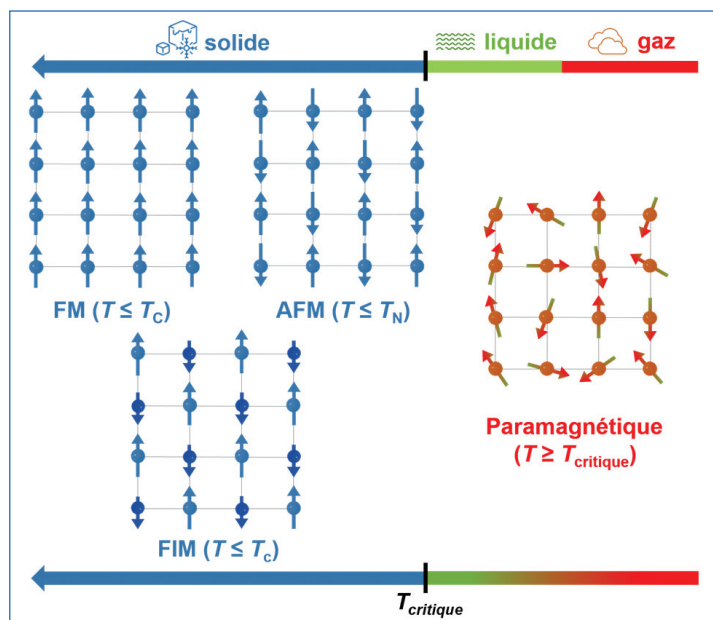


Figure 1 - Représentation schématique des différentes classes de matériaux magnétiques. Les systèmes ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AFM) et ferrimagnétiques (FIM) correspondent à des arrangements ordonnés de spins sous leur température critique ($T \leq T_C$ ou T_N). Au-delà de cette température, le système entre dans le régime paramagnétique, où les spins sont désordonnés. L'analogie avec les états de la matière (solide, liquide et gaz) illustre qualitativement la transition de phase entre un état magnétisé et un régime paramagnétique sous l'effet de l'agitation thermique.

le spin (S) électronique reflète une même réalité physique : des moments magnétiques orientés à l'origine du magnétisme des matériaux [6].

Quand les spins s'alignent

Dans un matériau magnétique, les spins des électrons peuvent s'orienter de manière concertée, donnant naissance à un champ magnétique macroscopique, c'est-à-dire observable à l'échelle du matériau. Un tel comportement collectif n'est possible que si les électrons non appariés sont suffisamment proches pour interagir entre eux, *via* ce que l'on appelle des interactions d'échange (notées J). Les matériaux magnétiques se classent ainsi en systèmes ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AFM) et ferrimagnétiques (FIM), selon la manière dont interagissent les spins voisins (*figure 1*). Dans les systèmes FM, les moments magnétiques s'alignent parallèlement. Dans les AFM, les spins s'orientent antiparallèlement avec une amplitude égale, conduisant à une absence de moment magnétique global. Les FIM présentent également un alignement antiparallèle, mais avec des moments de magnitudes différentes, ce qui génère un moment magnétique net. Cependant, cette organisation des spins est constamment concurrencée par la température, qui tend à désordonner leurs orientations [7].

Le comportement magnétique résulte ainsi de la compétition entre les interactions magnétiques (J), qui favorisent l'ordre, et l'énergie thermique ($k_B T$), qui tend à le détruire.

Une analogie simple est celle de la transition d'un liquide vers un solide : lorsque la température diminue, l'agitation thermique se réduit et le système peut adopter une structure ordonnée, comme l'eau qui se solidifie en glace. De manière similaire, lorsque l'agitation thermique devient suffisamment faible face aux interactions magnétiques, les spins peuvent s'organiser collectivement selon les états FM, AFM et FIM

décrits précédemment. En dessous d'une température critique (température de Curie T_C pour les FM et FIM, température de Néel T_N pour les AFM), un ordre magnétique s'établit (avec une aimantation spontanée dans les FM). Au-dessus de cette température, l'agitation thermique domine, les orientations deviennent désordonnées et le matériau devient paramagnétique.

Les réseaux métallo-organiques comme aimants

Les réseaux métallo-organiques, ou MOF (pour « *metal-organic frameworks* »), constituent une classe de matériaux cristallins obtenus par l'assemblage de centres métalliques et de ligands organiques en architectures périodiques reposant sur les principes de la chimie de coordination. Cette approche modulaire permet de combiner presque à volonté les constituants afin de concevoir des structures aux propriétés sur mesure à l'échelle moléculaire. L'importance de ces matériaux dans la chimie contemporaine a été largement reconnue, notamment par l'attribution du prix Nobel de chimie en 2025 [8], qui a mis en lumière leur potentiel exceptionnel dans des domaines variés tels que le stockage et la séparation des gaz, la catalyse, la détection ou encore l'énergie [9]. Au-delà de ces applications, les MOF offrent également un terrain particulièrement prometteur pour le développement de nouveaux matériaux magnétiques [10]. Dans ces systèmes, les centres métalliques, généralement des ions paramagnétiques porteurs d'électrons non appariés, constituent les sources des spins. Ils sont reliés entre eux par des ligands organiques qui jouent le rôle de ponts chimiques, assurant la connexion entre ces centres magnétiques.

À la différence des aimants inorganiques conventionnels, où les centres magnétiques sont séparés par des distances très courtes au sein du réseau cristallin, ce qui permet des interactions fortes entre spins et conduit à l'apparition d'un champ magnétique macroscopique, les matériaux moléculaires présentent en général des espacements plus importants entre ions métalliques, imposés par la taille des ligands organiques [11]. Cette augmentation des distances se traduit par des interactions magnétiques plus faibles, conduisant à une forme de dilution magnétique. En conséquence, les températures auxquelles un ordre magnétique collectif peut apparaître restent souvent basses, typiquement bien inférieures à -150°C , ce qui a longtemps limité l'utilisation de ces matériaux dans des applications pratiques, malgré leur grande flexibilité chimique et structurale.

C'est précisément ici que se joue la bataille des aimants moléculaires : renforcer les interactions entre spins pour élever les températures de fonctionnement (c'est-à-dire les températures critiques).

Les températures de fonctionnement des aimants dépendent des applications. Pour les aimants moléculaires, dépasser 77 K (température de l'azote liquide) constitue déjà une étape importante, tandis que le fonctionnement à température ambiante reste particulièrement recherché [12]. Certaines applications imposent toutefois des contraintes bien plus élevées, pouvant atteindre $150\text{-}200^\circ\text{C}$ dans les moteurs électriques et plusieurs centaines de degrés, parfois jusqu'à 500°C , dans le domaine aérospatial [1]. Atteindre de telles températures nécessite donc des architectures capables d'intensifier les interactions magnétiques entre centres porteurs de spin.

Parmi les approches les plus efficaces pour renforcer les interactions magnétiques figurent l'utilisation de ligands courts favorisant le couplage entre centres métalliques, ainsi que l'emploi de ligands radicalaires portant un spin non apparié, capables de participer directement aux interactions magnétiques. Ces stratégies ont conduit à des avancées remarquables ces dernières années.

Ligands courts : rapprocher les centres magnétiques

Plus la distance entre centres magnétiques, et donc entre spins, est courte, plus les interactions d'échange peuvent être efficaces. Dans certains matériaux inorganiques conventionnels, notamment les oxydes métalliques, des anions monoatomiques pontants comme l'oxygène assurent ainsi des couplages magnétiques forts. Dans les systèmes moléculaires, l'un des ligands les plus courts que l'on puisse envisager est l'ion cyanure (CN^-), un pont diatomique diamagnétique capable de transmettre efficacement les interactions d'échange magnétique entre centres métalliques voisins. À ce titre, les analogues du bleu de Prusse en constituent un exemple emblématique [13,14]. Ces matériaux correspondent à des réseaux tridimensionnels cyanure-pontés entre deux types d'ions métalliques, dont la structure dérive du composé historique $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (figure 2) [15]. La brièveté du ligand cyanure et son efficacité dans la médiation du couplage magnétique permettent d'obtenir des interactions particulièrement fortes, favorisées par la forte covalence du ligand, l'efficacité de ses orbitales π et la connectivité tridimensionnelle du réseau. Le record actuel de température d'ordre pour cette famille est d'environ 103 °C, observé dans le composé FIM $\text{KV}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{KOTf}$ (OTf : trifluorométhanesulfonate) [16].

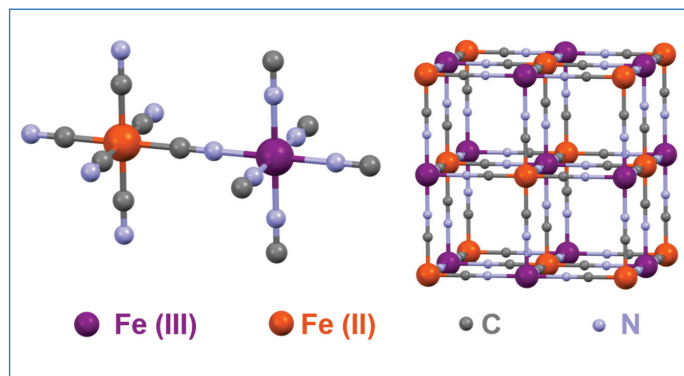


Figure 2 - Représentation structurale du bleu de Prusse $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$. À gauche, motif montrant le pont cyanure reliant deux centres métalliques selon une coordination $\text{Fe}(\text{II})-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}(\text{III})$. À droite, vue du réseau tridimensionnel cubique formé par l'alternance de centres $\text{Fe}(\text{II})$ (orange) et $\text{Fe}(\text{III})$ (violet) connectés par des ligands cyanure. Cette connectivité étendue et la brièveté du pont CN favorisent des interactions magnétiques efficaces. Les atomes de carbone et d'azote sont représentés respectivement en gris et bleu.

Ligands radicalaires : spins sur le ligand

Au-delà de la distance entre centres magnétiques, la nature électronique du ligand peut également jouer un rôle déterminant dans la force des interactions d'échange. Un ligand radicalaire porte lui-même un électron non apparié et peut agir comme un relais magnétique entre centres métalliques paramagnétiques, contrairement aux ligands diamagnétiques, introduisant ainsi des porteurs de spin supplémentaires au sein du réseau. L'efficacité de cette interaction dépend fortement des propriétés du pont organique : une coordination forte favorise le mélange des orbitales métal-ligand, tandis

qu'une délocalisation importante de l'électron célibataire permet une transmission plus efficace des interactions magnétiques entre ions métalliques.

Ces ligands radicalaires peuvent être générés par des processus redox, c'est-à-dire des transferts d'électrons conduisant à l'introduction d'un électron supplémentaire sur le ligand, qui devient alors une espèce radicalaire porteuse de spin et active magnétiquement. Cette réduction peut intervenir soit directement lors de la formation du matériau (*in situ*), soit après la synthèse par l'ajout d'un agent réducteur externe, selon une approche dite de réduction post-synthétique.

- Lorsqu'ils sont générés *in situ*, le transfert d'électron se produit pendant la formation du réseau de coordination, au cours de l'assemblage des ions métalliques et des ligands, souvent *via* des échanges électroniques entre le métal et le ligand. C'est notamment le cas dans les composés à base de tétracyanoéthylène (TCNE), une molécule organique comportant quatre groupes nitrile reliés à un motif central $\text{C}=\text{C}$, dont la réduction conduit à une forte délocalisation du spin sur l'ensemble du ligand. Cette délocalisation favorise des interactions magnétiques intenses entre centres métalliques dans des réseaux tridimensionnels présentant un ordre magnétique, comme dans les matériaux $\text{V}^{\text{II}}[\text{TCNE}]_x \cdot y$ (solvant) ($x \approx 2$), parmi les premiers aimants moléculaires à atteindre des températures critiques proches de 400 K [17].

- D'autres systèmes à ligands radicalaires peuvent être obtenus par réduction chimique de réseaux de coordination déjà formés à l'aide d'agents réducteurs externes (réduction post-synthétique), permettant ainsi d'introduire des spins supplémentaires sur les ligands et de renforcer les interactions magnétiques [18-21]. Cette stratégie a notamment été appliquée à des réseaux de coordination bidimensionnels à base de pyrazine (pyz), tels que $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{pyz})_2$ ou $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2(\text{pyz})_2$, présentant initialement des températures d'ordre modestes ($T_c \approx -218$ °C et $T_N < -263$ °C, respectivement) [22,23].

L'histoire des aimants à pyrazine radicalaire

La pyrazine est un ligand particulièrement adapté à la conception d'aimants moléculaires. Bis-monodentate, elle peut se coordonner à deux centres métalliques et permettre la formation de réseaux bidimensionnels. Sa petite taille rapproche les centres métalliques, tandis que son caractère aromatique facilite la délocalisation électronique et la transmission du couplage magnétique. Son activité redox permet enfin d'introduire des électrons supplémentaires dans le réseau, conduisant à l'apparition d'espèces radicalaires et à des interactions magnétiques renforcées.

La réduction de la pyrazine neutre en espèce radicalaire a été mise en évidence dès les premières études de résonance paramagnétique électronique (RPE), réalisées sur des mélanges de métaux alcalins avec la molécule organique [24,25]. Peu après, quelques réactions avec des ions métalliques de transition ont permis d'obtenir les premiers exemples de pyrazine radicalaire coordonnée, démontrant son potentiel comme ligand actif magnétiquement [26,27]. Néanmoins, la pyrazine radicalaire reste rare dans les systèmes métallo-organiques étendus, contrairement à la pyrazine neutre, largement présente dans des milliers de structures cristallines [26-29]. À ce jour, seuls quelques systèmes moléculaires discrets contenant de la pyrazine radicalaire ont été caractérisés structurellement [30-33], ainsi que les systèmes étendus présentés ci-dessous.

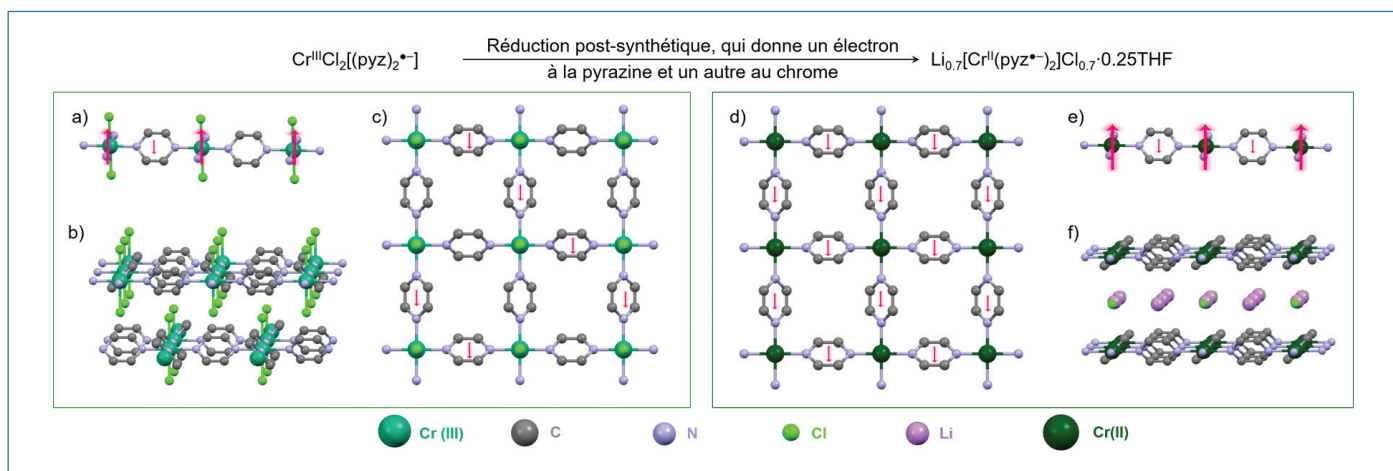


Figure 3 - Construire un aimant moléculaire à partir d'un réseau chrome-pyrazine. À gauche : composé précurseur $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2[(\text{pyz})_2]^{+}$. À droite : matériau obtenu après réduction post-synthétique, conduisant à l'aimant moléculaire $\text{Li}_{0.7}[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyz}^{\bullet-})_2]\text{Cl}_{0.7}\cdot 0.25\text{THF}$. (a) Fragment du précurseur montrant l'arrangement magnétique, avec des interactions antiferromagnétiques entre les centres de chrome médiées par les ligands pyrazine ; une seule des deux pyrazines pontantes est à l'état radicalaire. Les grandes flèches représentent les spins portés par les ions chrome, tandis que les flèches plus petites correspondent aux spins localisés sur les ligands pyrazine radicalaires. (b) Vue en perspective de la structure lamellaire du composé précurseur. (c) Vue selon l'axe c mettant en évidence le réseau carré formé par les ions chrome et les ligands pyrazine, avec seulement la moitié des ligands à l'état radicalaire. (d) Vue selon l'axe c après réduction, où tous les ligands pyrazine sont à l'état radicalaire, contrairement au précurseur, les petites flèches indiquant l'arrangement ferrimagnétique au sein du réseau carré. (e) Fragment du composé réduit montrant l'arrangement magnétique, avec des interactions antiferromagnétiques entre les spins des centres de chrome médiées par des ligands pyrazine entièrement radicalaires ; la taille des flèches suit la convention définie en (a). (f) Vue en perspective de la structure lamellaire après réduction, montrant des centres de chrome à géométrie carrée plane ainsi que l'intercalation d'espèces Li^+ et Cl^- entre les couches.

Un ferrimagnétique conducteur moléculaire

Dans ce contexte, des travaux menés au sein du groupe Matériaux Moléculaires et Magnétisme (M3) du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) ont permis de franchir une étape importante dans le développement d'aimants moléculaires à base de pyrazine. La réaction d'un sel de chrome(III) avec un large excès de pyrazine, suivie d'un traitement thermique à environ 200 °C sous atmosphère d'argon, conduit à un solide noir constitué d'un réseau bidimensionnel dans lequel les centres de chrome sont reliés par des ligands pyrazine selon une organisation carrée, tandis que des ions chlorure occupent les positions axiales, complétant l'environnement de coordination octaédrique autour de chaque centre métallique (figure 3, gauche) [22]. Une étude approfondie de ce matériau a mis en évidence un transfert électronique métal-ligand depuis les centres $\text{Cr}(\text{II})$ vers les ligands organiques (c'est-à-dire un processus redox *in situ*), conduisant à la formation de pyrazines radicalaires ($S = 1/2$) et de centres de chrome formellement décrits comme $\text{Cr}(\text{III})$. Chaque centre de chrome est ainsi associé à une pyrazine radicalaire et une pyrazine neutre (figure 3, a et c). Les interactions magnétiques entre les centres de chrome et les ligands radicalaires conduisent à un état FIM, avec une température de blocage d'environ - 221 °C. Au-delà de ses propriétés magnétiques, ce matériau présente également un comportement semiconducteur, avec l'une des conductivités électriques les plus élevées rapportées pour cette classe de solides moléculaires à température ambiante. Cette conductivité relativement élevée est liée à la réduction partielle des ligands, qui favorise le transport de charge entre pyrazines radicalaires et neutres. L'ensemble de ces propriétés met en évidence le caractère multifonctionnel du matériau, combinant ordre magnétique et transport électronique au sein d'un même réseau moléculaire.

Un aimant moléculaire à Tc record

Afin d'améliorer les performances magnétiques, une stratégie de modification chimique post-synthétique a été développée en utilisant le lithium 1,2-dihydroacénaftylénide comme

agent réducteur, pour introduire des électrons supplémentaires dans le réseau et renforcer les interactions entre spins. Le matériau obtenu, de formule $\text{Li}_{0.7}[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyz}^{\bullet-})_2]\text{Cl}_{0.7}\cdot 0.25\text{THF}$ (figure 3, droite), est constitué de couches $\text{Cr}(\text{pyrazine})_2$ séparées par des espèces chlorure de lithium intercalées [34]. Bien que l'architecture reste proche de celle du composé initial, ce traitement s'accompagne de la réduction des ligands pyrazine et des centres métalliques, ainsi que du départ des ions chlorure initialement en position axiale, conduisant à des centres de chrome(II) adoptant une géométrie carrée plane. L'ensemble des ligands pyrazine est alors sous forme radicalaire, conduisant à une configuration électronique dans laquelle les centres de chrome et les ligands organiques participent conjointement aux interactions magnétiques. La proximité entre ces centres favorise des interactions d'échange intenses, conduisant à un ordre magnétique persistant jusqu'à 242 °C, une température record pour cette classe d'aimants moléculaires.

Au-delà des températures critiques record atteintes pour les systèmes moléculaires, il est important de souligner que ce matériau présente également des champs coercitifs (H_c) de grande amplitude, traduisant une forte résistance à la désaimantation (figure 4) [7]. Dans cet aimant à base de pyrazine, des valeurs pouvant atteindre environ 7500 oersteds (Oe) à température ambiante sont obtenues, comparables à celles de certains aimants inorganiques conventionnels tels que les ferrites ($\approx 1100\text{-}3100$ Oe) ou certains alliages AlNiCo ($\approx 600\text{-}1900$ Oe), et se rapprochant de l'intervalle des aimants aux terres rares comme $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\approx 9300\text{-}27000$ Oe) [1]. Cette combinaison d'une température d'ordre élevée et d'une dureté magnétique notable constitue une avancée importante vers le développement d'aimants permanents moléculaires fonctionnels.

Ces résultats illustrent le potentiel remarquable de la chimie de coordination pour la conception d'aimants moléculaires plus performants. Les réseaux métallo-organiques sont des matériaux très modulables, dans lesquels le choix du métal

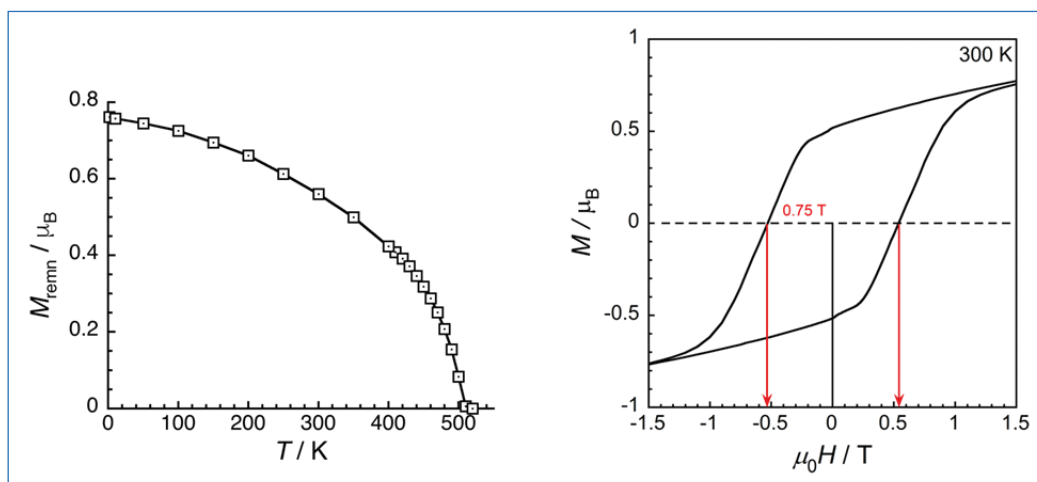


Figure 4 - Dépendance en température de l'aimantation rémanente (à gauche), montrant la persistance d'un ordre ferrimagnétique jusqu'à 515 K (242 °C), et boucle d'hystérésis magnétique mesurée à 300 K (\approx température ambiante) (à droite), mettant en évidence un champ coercitif élevé caractéristique d'une forte résistance à la désaimantation.

ou du ligand permet de renforcer les interactions magnétiques. Dans cette même approche, des études fondées sur des réseaux à base de pyrazine redox-active et de différents métaux de transition 3d précoces ont mis en évidence une grande diversité de comportements électroniques et magnétiques, allant par exemple d'un métal paramagnétique fortement corrélé dans des systèmes à base de titane à un isolant antiferromagnétique pour le vanadium, ou encore à un semi-conducteur ferrimagnétique pour le chrome [22,35]. Par ailleurs, les stratégies de réduction post-synthétique offrent une approche complémentaire, permettant d'injecter des électrons supplémentaires dans le réseau tout en conservant, dans certains cas, l'architecture bidimensionnelle initiale, et ainsi d'intensifier les interactions magnétiques sans modifier profondément la structure. Ces avancées laissent entrevoir le développement de nouveaux matériaux magnétiques moléculaires, plus légers et potentiellement plus durables, qui pourraient à terme compléter les aimants inorganiques conventionnels dans certaines applications technologiques.

L'auteure remercie le groupe Molecular Materials and Magnetism (M3), dirigé par Rodolphe Clérac, dont les travaux pionniers sur les réseaux étendus à base de pyrazine radicalaire ont largement contribué à structurer ce domaine de recherche et à ouvrir de nouvelles perspectives dans le développement de matériaux magnétiques moléculaires.

[1] O. Gutfleisch *et al.*, Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, p. 821-42, <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>
 [2] G.A. Campbell, Rare earth metals: a strategic concern, *Miner. Econ.*, **2014**, *27*, p. 21-31, <https://doi.org/10.1007/s13563-014-0043-y>
 [3] J.M.D. Coey, Perspective and prospects for rare earth permanent magnets, *Engineering*, **2020**, *6*, p. 119-31, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034>
 [4] C. Sirisathitkul, Y. Sirisathitkul, Recent developments in 3D printing of rare-earth-free permanent magnets, *Inventions*, **2022**, *7*, 71, <https://doi.org/10.3390/inventions7030071>
 [5] E. Coronado, Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices, *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, *5*, p. 87-104, <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>
 [6] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publisher Inc., **1993**.
 [7] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, **2010**.
 [8] J. Robinson, 2025 chemistry Nobel prize goes to the scientists behind metal-organic frameworks, *Chemistry World*, www.chemistryworld.com/news/2025-chemistry-nobel-prize-goes-to-the-scientists-behind-metal-organic-frameworks/4022287.article
 [9] H. Furukawa, K.E. Cordova, M.O. Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, **2013**, *341*, 1230444, <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
 [10] A.E. Thorarindottir, T.D. Harris, Metal-organic framework magnets, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, p. 8716-89, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00666>
 [11] J.S. Miller, Magnetically ordered molecule-based materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 3266-96, <https://doi.org/10.1039/C0CS00166J>
 [12] J.S. Miller, S. Ohkoshi, *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, **2017**.
 [13] M. Shatruk, C. Avendano, K.I.M.R. Dunbar, *Cyanide-Bridged Complexes of Transition Metals: A Molecular Magnetism Perspective in Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2009**, *56*, p. 156-334 <https://doi.org/10.1002/9780470440124.ch3>

[14] D. Aguilà, Y. Prado, E.S. Koumoussi, C. Mathonière, R. Clérac, Switchable Fe/Co Prussian blue networks and molecular analogues, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, p. 203-24, <https://doi.org/10.1039/C5CS00321K>
 [15] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, p. 2704-10, <https://doi.org/10.1021/ic50177a008>
 [16] S.M. Holmes, G.S. Girolami, Sol-gel synthesis of $\text{K}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a crystalline molecule-based magnet with a magnetic ordering temperature above 100°C, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 5593-4, <https://doi.org/10.1021/ja990946c>
 [17] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. Mclean, A.J. Epstein, J.S. Miller, A room-temperature molecular/organic-based magnet, *Science*, **1991**, *252*, p. 1415-7, <https://doi.org/10.1126/science.252.5011.1415>
 [18] K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine, H. Miyasaka, Magnetic phase switching in a tetraoxolene-bridged honeycomb ferrimagnet using a lithium ion battery system, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 10053-9, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03691>
 [19] L. Liu, J.A. Degayner, L. Sun, D.Z. Zee, T.D. Harris, Reversible redox switching of magnetic order and electrical conductivity in a 2D manganese benzoquinoid framework, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, p. 4652-61, <https://doi.org/10.1039/C9SC00606K>

[20] J.A. DeGayner, I.R. Jeon, L. Sun, M. Dincă, T.D. Harris, 2D Conductive iron-quinoid magnets ordering up to $T_c = 105$ K via heterogenous redox chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, p. 4175-84, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00705>
 [21] L.E. Darago, M.L. Aubrey, C.J. Yu, M.I. Gonzalez, J.R. Long, Electronic conductivity, ferrimagnetic ordering, and reductive insertion mediated by organic mixed-valence in a ferric semiquinoid metal-organic framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 15703-11, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10385>
 [22] K.S. Pedersen *et al.*, Formation of the layered conductive magnet $\text{CrCl}_2(\text{pyrazine})_2$ through redox-active coordination chemistry, *Nat. Chem.*, **2018**, *10*, p. 1056-61, <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0107-7>
 [23] P. Perlepe *et al.*, $\text{Cr}(\text{pyrazine})_2(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2$: a two-dimensional coordination polymer with an antiferromagnetic ground state, *Polyhedron*, **2018**, *153*, p. 248-53, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.011>
 [24] N.M. Atherton, A.E. Goggins, E.S.R. studies of ion association. Part 2. Structures of alkali metal-pyrazine ion-pairs, *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, *62*, p. 1702-6, <https://doi.org/10.1039/TF9666201702>
 [25] C. Gooijer, T.G.J.J. Blekemolen, New interpretation of the ESR spectra of Li pyrazine in THF, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, *19*, p. 284-6, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(73\)85075-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(73)85075-4)
 [26] T.G. Dunne, J.K. Hurst, Kinetic and thermodynamic properties of chromium(III) complexes containing pyrazine radical ligands, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, p. 1152-7, <https://doi.org/10.1021/ic50207a009>
 [27] J. Swartz, F.C. Anson, Electrochemistry of the intensely green complexes Formed by the reaction of chromium(2+) with pyrazine ("pyrazine green"), pyrazinecarboxamide, and pyrazinecarboxylic acid, *Inorg. Chem.*, **1981**, *7*, p. 2250-7, <https://doi.org/10.1021/ic50221a062>
 [28] B. Xia *et al.*, Photoinduced electron transfer and remarkable bridging pyrazine complexes, *Dalt. Trans.*, **2018**, *47*, p. 15888-96, <https://doi.org/10.1039/C8DT03422B>
 [29] X. Zhang, M. Wang, C. Sun, C. Yang, P. Li, Stabilizing and color tuning pyrazine radicals by coordination for photochromism, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, p. 7947-9, <https://doi.org/10.1039/C6CC03354G>
 [30] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, Directed reduction of six-membered nitrogen heterocycles – selective formation of polynuclear titanium complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 1583-7, <https://doi.org/10.1002/anie.200353021>
 [31] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, Titanium-based molecular squares and rectangles: syntheses by self-assembly reactions of titanocene fragments and aromatic N-heterocycles, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, p. 969-78, <https://doi.org/10.1002/chem.200400880>
 [32] N. Bajaj *et al.*, Hard single-molecule magnet behavior and strong magnetic coupling in pyrazinyl radical-bridged lanthanide metallocenes, *Chem.*, **2024**, *10*, p. 2484-99, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.04.006>
 [33] D. Lou *et al.*, Self-assembled tetranuclear square complex of chromium(III) bridged by radical pyrazine: a molecular model for metal-organic magnets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, p. 19649-53, <https://doi.org/10.1021/jacs.4c05756>
 [34] P. Perlepe *et al.*, Metal-organic magnets with large coercivity and ordering temperatures up to 242°C, *Science*, **2020**, *370*, p. 587-92, <https://doi.org/10.1126/science.abb3861>
 [35] P. Perlepe *et al.*, From an antiferromagnetic insulator to a strongly correlated metal in square-lattice $\text{MCl}_2(\text{pyrazine})_2$ coordination solids, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, p. 5766, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33342-5>

Rosa DIEGO CREIXENTI* est postdoctorante ADAGIO (MSCA COFUND) au sein du groupe Matériaux Moléculaires et Magnétisme (M₃) du Centre de recherche Paul Pascal (CRPP, CNRS/Université de Bordeaux). Elle est lauréate du Prix Jeunes Talents France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science 2025.

*rosa.creixenti@u-bordeaux.fr