



Foreword/Avant-propos

Forty years of exchange interactions on the occasion of the 75th birthday of Michel Verdaguer

*Quarante ans d'interactions d'échange dédié à Michel Verdaguer à l'occasion de son 75^e anniversaire*

The greatness of human actions is measured by the inspiration that it brings (L. Pasteur)

Prussian blue, discovered by serendipity in Berlin in 1706 by Johann Jacob von Diesbach and Johann Conrad Dippel, is considered the first-ever synthesized pigment. The former, a color merchant, wished to produce Florence lacquer, a carmine red pigment based on cochineal, alum, and iron sulfate. But Diesbach used, in the absence of these ingredients, a preparation made of beef blood and potash contaminated with cyanide ions. The experiment was fortuitous, but it was decisive because it allowed the formation of a blue precipitate that soon revealed exceptional compared with the other colored compounds available at that time. As early as 1709, the new pigment was used for paints, lacquers, and printing inks.

Nonetheless, it was not until 1811 that Louis Joseph Gay-Lussac determined the composition of the Prussian blue and 1977 that Ludi et al. determined and published the crystal structure with the commonly accepted formula: $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $x = 14\text{--}16$. The magnetic properties of Prussian blue were determined in 1927: The compound is a ferromagnet with a Curie temperature $T_C = 5.6$ K, which means that below this temperature, all the electron spins of the paramagnetic ions align parallel.

Long neglected by researchers, the scientific potential of this pigment had not been fully exploited. It was only in the mid-1990s that new potentialities were revealed. Since then, the infatuation has never worn off. Despite its more than respectable age, Prussian blue continues to fascinate researchers around the world, as evidenced by recent works carried out on the pigment and its analogues and their multiple associated applications.

In the field of molecular magnetism, there is no doubt that Michel Verdaguer is at the origin of the revival of Prussian blue and the cyanide ligand. After working on antiferromagnetic integer spin Ni(II) chains designed to bring an experimental proof to the conjecture proposed by Haldane, who won the Nobel Prize in Physics 2016, Michel

Verdaguer turned to the analogues of Prussian blue. According to a modular and perfectly rational approach, he varied the metal cations and succeeded in appreciably increasing the Curie temperature of Prussian blue analogues. The most spectacular result is obtained in 1994 with the vanadium–chromium derivatives whose Curie temperature exceeds 300 K, an unprecedented result for a synthetic molecular magnet. To achieve this result, Michel Verdaguer fully exploited the theoretical models proposed by Kahn and Briat. He also made use of highly sophisticated techniques such as X-ray absorption spectroscopy and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) in the field. Through these results, Michel Verdaguer, who has long worked as a research associate at LURE, the former French synchrotron radiation facilities, was an excellent “ambassador” of these two techniques toward the entire international scientific community. This major discovery, hailed by the entire scientific community, has made Michel Verdaguer an avant-garde in the field. Throughout the world, the discovery of these Prussian blue analogues and the identification of relevant design and study means led to a systematic exploration of cyanide-based molecular magnets. The properties of the cyanide bridge and the flexibility of the molecular synthesis of these compounds were then exploited to obtain high-spin molecules and single-molecule magnets with increasingly complex structures.

Michel Verdaguer has also played a key role in understanding photomagnetic effects, notably present in the cobalt–iron Prussian blue analogue. His expertise led to the creation of photo-switchable magnets of varied nucleation and dimensionality. Cobalt–iron compounds are now considered as first-choice switches, and the demonstrations of photo-induced electron transfers are well recognized for their rigor and relevance.

Finally, the “cyanotype” portrait would not be complete without mentioning, on the one hand, the ingenuity displayed by Michel Verdaguer to concretize the research in

terms of devices and, on the other hand, his passion to transmit his knowledge, in an enthusiastic and communicative way, to all types of audience.

Michel Verdaguer is undeniably one of the pioneers of molecular magnetism and one of the founding members of the discipline, with exceptional contributions in multiple themes, not only in chemistry but also at the border of physics. He is a tireless promoter of the chemistry of molecule-based magnetic materials among the youngest. His contribution is more than remarkable, and it is to thank him for the transmitted knowledge in science that this thematic issue has been conceived and is now published.

With all our gratitude,

Anne Bleuzen
Valérie Marvaud
Cyrille Train

La grandeur des actions humaines se mesure à l'inspiration qui les fait naître (L. Pasteur)

Le bleu de Prusse, découvert par hasard à Berlin en 1706 par Johann Jacob von Diesbach et Johann Conrad Dippel, est considéré comme le premier pigment synthétique. Le premier, un marchand de couleurs, souhaitait produire de la laque de Florence, un pigment rouge carmin à base de cochenille, d'alun et de sulfate de fer, mais Diesbach utilisa, à défaut de ces ingrédients, une préparation à base de sang de bœuf et de potasse frelatée qui contenait des ions cyanure. L'expérience était fortuite, mais elle fut décisive, car elle permit la formation d'un précipité bleu, qui sera très vite considéré comme exceptionnel en comparaison des autres composés colorés disponibles à cette époque. Dès 1709, le nouveau pigment sera utilisé pour les peintures, les laques et les encres d'imprimerie.

Il faudra attendre plusieurs décennies pour connaître la composition exacte du produit que l'on sait à base de fer et d'ion cyanure. C'est en 1811 que Louis Joseph Gay-Lussac en détermine la composition, mais c'est seulement en 1977 que Ludi et coll. en publient la structure cristalline avec la formule communément admise : $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 14\text{--}16$. Les propriétés magnétiques du bleu de Prusse ont également été déterminées en 1927. Le composé est un aimant ferromagnétique de température de Curie $T_C = 5,6\text{ K}$, ce qui signifie qu'en dessous de cette température les spins électroniques des ions paramagnétiques s'orientent parallèlement.

Longtemps délaissé par les chercheurs, le potentiel scientifique de ce pigment n'avait pourtant pas été pleinement exploité. Ce n'est qu'aux alentours des années 1995 que se sont révélées de nouvelles potentialités, et l'engouement depuis ne s'est jamais tari. En dépit de son âge plus que respectable, le bleu de Prusse continue de fasciner les chercheurs du monde entier, comme en témoignent les travaux récents réalisés sur le pigment ou ses analogues et les multiples applications qui leurs sont associées.

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, il ne fait pas de doute que Michel Verdaguer a provoqué le renouveau du bleu de Prusse et du ligand cyanure. Après avoir travaillé sur des chaînes antiferromagnétiques de Ni(II) de spins entiers conçues pour vérifier la conjoncture théorique

du gap de Haldane, Michel Verdaguer s'intéresse aux analogues du bleu de Prusse. Selon une approche modulaire et parfaitement raisonnée, il fait varier les cations métalliques, et réussit à augmenter notablement la température de Curie des aimants qu'il prépare. Le résultat le plus spectaculaire est obtenu en 1994 avec le composé vanadium–chrome, dont la température de Curie dépasse pour la première fois les 300 K pour un composé de coordination. Pour parvenir à ce résultat, Michel Verdaguer a mis à profit les modèles théoriques de Kahn et Briat. Il a également utilisé les outils les plus sophistiqués, tels que la spectroscopie d'absorption des rayons X ou le dichroïsme circulaire magnétique dans le domaine des rayons X (XMCD). Ayant longtemps travaillé en tant que chercheur associé au LURE, le centre français du rayonnement synchrotron, Michel Verdaguer s'est révélé un excellent « ambassadeur » de ces deux techniques auprès des chercheurs du monde entier.

Cette découverte, saluée par l'ensemble de la communauté scientifique, a ouvert la voie aux aimants moléculaires opérant à température ambiante et donné un essor nouveau aux composés à base de cyanure ! La mode est lancée et se répand dans le monde entier pour la synthèse de composés moléculaires dotés de propriétés magnétiques. Michel Verdaguer peut sans conteste être considéré comme un avant-gardiste du domaine. Les qualités du pont cyanure et la souplesse de la synthèse moléculaire de ces composés ont été exploitées pour obtenir des molécules à haut spin et des molécules-aimants possédant des structures toujours plus complexes.

Michel Verdaguer a également joué un rôle essentiel dans la compréhension des effets photomagnétiques notamment présents dans l'analogue cobalt–fer du bleu de Prusse. Son expertise a été mise au service de la réalisation d'aimants photo-commutables de nucléarité et de dimensionalité variées. Les composés à base de cobalt et de fer sont aujourd'hui considérés comme des commutateurs de choix, et les démonstrations des transferts d'électron photo-induits sont reconnues pour leur rigueur et leur élégance.

Enfin, le portrait « cyanotype » ne serait pas complètement représentatif sans évoquer, d'une part, l'ingéniosité manifestée par Michel Verdaguer pour concrétiser la recherche en termes de dispositifs et, d'autre part, sa passion à transmettre son savoir de manière enthousiaste et communicative vers tout type de public.

Michel Verdaguer est incontestablement l'un des pionniers du magnétisme moléculaire et l'un des membres bâtisseurs de la discipline, avec des contributions exceptionnelles dans de multiples thématiques, non seulement en chimie mais également à la frontière de la physique. C'est un promoteur infatigable de la chimie des matériaux magnétiques à base moléculaire auprès des plus jeunes. Sa contribution est plus que notable, et c'est pour le remercier pour toute la science qu'il nous a transmise que le présent recueil a été conçu et est aujourd'hui publié.

Avec toute notre reconnaissance,

Anne Bleuzen
Valérie Marvaud
Cyrille Train