

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : .....

Série : .....

Thèse de doctorat en Sciences

Option

Chimie des matériaux organiques

Intitulée

**« Nouveaux ligands pyridines dérivés de tétrathiafulvalène:  
Synthèse, étude électrochimique et élaboration de matériaux hybrides »**

Présentée par :

**BENBELLAT NOURA**

Soutenue Le 05 avril 2008

devant le jury composé de :

Salah Eddine Bouaoud	Professeur	U. Mentouri-Constantine	Président
Abdelkrim Gouasmia	Professeur	U. Larbi Tébessi-Tébessa	Directeur de thèse
Bellara Kolli	Professeur	U. Houari Boumediène-USTHB	Examineur
Tahar Bendaikha	Professeur	U. Hadj Lakhdar-Batna	Examineur
Zahia Kabouche	Professeur	U. Mentouri-Constantine	Examineur
Stéphane Golhen	M. C.	U. Rennes 1-France	Examineur

*A mes parents*

*A mon fils MEROINE*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mon mari*

## REMERCIEMENT S

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie de Tébessa dirigé par le Professeur Abdelkrim GOUASMIA et le Laboratoire de Chimie Organométallique et Matériaux Moléculaires, UMR6226 CNRS, Université de Rennes 1, Sciences Chimiques de Rennes, sous la direction du Professeur Lahcène OUAHAB.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Abdelkrim GOUASMIA pour m'avoir confié ce projet de thèse. Je le remercie vivement pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux, son apport scientifique et la confiance totale qu'il m'a accordée durant ces années.

J'adresse aussi mes vifs remerciements au Professeur Lahcène OUAHAB pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir fait profiter de ses nombreuses idées sur les matériaux hybrides.

Je remercie bien le Professeur Salah Eddine BOUAOUD d'avoir accepté de présider le Jury de ce travail.

J'adresse l'expression de ma profonde gratitude aux autres membres de Jury : Tahar BENDAIKHA, Bellara KOLLI, Zahia KABOUCHE pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de critiquer ce travail.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ce travail :

- le docteur Stéphane GOLHEN pour la résolution des structures cristallines.
- le docteur Olivier CADOR pour les études magnétiques.
- le docteur Konstantin S. GAVRILENKO, Institut de Chimie Physique, l'Académie Nationale des Sciences, en Ukraine pour sa collaboration pour la synthèse du dimère de Cobalt.
- le docteur, Nishihara, département des sciences physiques, l'Université d'Osaka 1-1,

Japon pour sa précieuse aide dans la réalisation des spectres de masse.

- et Yann Le GAL technicien, pour son aide au laboratoire.

- le CRMPO (Spectres RMN et analyse élémentaire)

- Sandra Casale (CMEBA) pour MEB.

Enfin, merci à mon mari qui ma encouragé et soutenu durant toutes ces années pour la réalisation de ce travail.

## LISTE DES ABREVIATIONS

BCEE-TTF : Bis-cyanoéthylène-thio-éthylène-thio-tétrathiafulvalène  
BEDT-py : Bis-éthylène-dithio-pyridyl-tétrathiafulvalène  
BEDT-TTF : Bis-éthylène-dithio-tétrathiafulvalène  
BETS : Bis-éthylène-tétrasefénafulvalène  
BV : Orbitale basse vacante  
CPDMSF : Cyclopentyl-diméthyl-tétrathiafulvalène  
C.T.C. : Complexe à transfert de charge  
Cu(ptdt) : Bis-propylène-thio-tétrathiafulvalène-dithiolate de cuivre  
CDCl<sub>3</sub> : Chloroforme deutéré  
DDQ : Dichlorodicyanoquinone  
DIEDO : Diiodoéthylène-dioxy-tétrathiafulvalène  
DIET : Diiodoéthylène-thio-tétrathiafulvalène  
DIETS : Diiodoéthylène-thio-tétrasefénafulvalène  
DMET : Diméthyléthylène-dithio-tétrathiafulvalène  
dmit : Dimercapto-1,3-dithiole-2-thione  
DMSO : Diméthylsulfoxyde  
2,5-DMTCNQ : 2,5-diméthyl-tétracyano-quinodiméthane  
DOET : Diiodoéthylène-thio-tétrathiafulvalène  
ECS : Electrode au calomel saturé  
E<sub>OX</sub> : Potentiel d'oxydation  
HMTSF : Héxaméthylène-tétrasefénafulvalène  
HMTTF : Héxaméthylène-tétrathiafulvalène  
HO : Orbitale haute occupée  
MDT : Méthylène-dithio-tétrathiafulvalène  
M(hfac)<sub>2</sub> : Héxafluoroacétylacétonate de cuivre  
Pf : Point de fusion  
Rdt : Rendement  
RMN : Résonance magnétique nucléaire  
SAMs : Couches auto-assemblées  
S.I.R. : Sels d'ions radicaux  
SM : Spectrométrie de masse

T<sub>c</sub> : Température critique ou curie

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TCNQF<sub>4</sub> : Tétrafluorotétracyanoquinodiméthane

THF : Tétrahydrofurane

TMTSF : Tétraméthyltétrasélenafulvalène

TMTTF : Tétraméthyltétrathiafulvalène

TSF : Tétrasélenafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

TTF-CH=CH-py : 4-éthényl pyridine triméthyltétrathiafulvalène

ρ : Taux de transfert de charge

J : Constante de couplage

δ : Déplacement chimique

# TABLE DE MATIERES

## INTRODUCTION GENERALE

## CHAPITRE I :

<b>I. 1 NOUVELLES APPLICATIONS DU NOYAU TTF</b> .....	8
I. 1. 1 Les couches auto-assemblées (SAMs) .....	9
a) Bio-capteur du fructose .....	10
b) Capteurs d'ions métalliques (les éponges à cations) .....	10
I. 1. 2 Les complexes de C <sub>60</sub> -tétrathiafulvalène .....	11
I. 1. 3 Les interrupteurs supramoléculaires .....	12
I. 1. 4 TTF-contenant catenate .....	13
I. 1. 5 TTF en tant qu'intermédiaire pour des réactions chimiques .....	14
I. 1. 5. 1 Les réactions enzymatiques .....	14
I. 1. 5. 2 Réactions radicalaires .....	15
I. 1. 6 Polymères redox .....	16
I. 1. 6. 1 Les polymères linéaires .....	16
I. 1. 6. 2 les macromolécules dendritiques incorporant des TTFs .....	17
<b>I. 2 PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS</b> .....	18
I. 2. 1 Diverses classes de matériaux organiques conducteurs .....	18
I. 2. 1. 1 Les polymères conducteurs (obtenus par dopage de polymères neutres) ...	18
I. 2. 1. 2 Dérivés du fullerène associés à des métaux alcalins .....	18
I. 2. 1. 3 Les matériaux organiques cristallins .....	19
a) Les complexes de transfert de charge (C.T.C) .....	19
b) Les sels d'ions radicaux (SIR) .....	21
I. 2. 2 La conductivité électrique .....	22
I. 2. 2. 1 Notion de conductivité .....	22
I. 2. 2. 2 Effet de la température sur conductivité .....	23
a) Le comportement métallique .....	23
b) Le comportement semi-conducteur .....	24
• La transition métal-isolant .....	25

• La transition métal-supraconducteur .....	26
I. 2. 3 Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques .....	28
I. 2. 3. 1 Facteur structural .....	28
I. 2. 3. 1. 1 Complexes de transfert de charge .....	28
a) empilement colonnaire alterné .....	28
b) empilement colonnaire séparé .....	29
I. 2. 3. 1. 2 Sels d'ions radicaux (SIR) .....	30
I. 2. 3. 1. 3 Choix des molécules constituant le système .....	31
a) L'accepteur .....	31
b) Choix de l'anion X .....	32
I. 2. 3. 2 Facteur électronique .....	35
a) Complexes de transfert de charge .....	35
b) Sels d'ions radicaux .....	35
I. 2. 4 Choix du système donneur-accepteur .....	36
I. 2. 5 Dimensionnalité .....	36
I. 2. 5. 1 Méthode physique .....	37
I. 2. 5. 2 Méthode chimique .....	38
a) Remplacement des atomes de S par des atomes de Se ou de tellure .....	38
b) Augmentation du nombre d'hétéroatomes dans le donneur .....	39
c) Introduction d'une dissymétrie .....	39
d) Introduction d'un système $\pi$ conjugué entre les hétérocycles .....	41
f) les TTF hybrides faisant intervenir deux unités TTF et TTF étendu .....	41
g) les bis et oligo-TTF .....	42

### **I. 3 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MATÉRIAUX À PROPRIÉTÉS CONDUCTRICES ET MAGNÉTIQUES**

I. 3. 1 Le magnétisme .....	44
I. 3. 2 Différents comportements magnétiques des solides .....	45
a) Le diamagnétisme .....	45
b) Paramagnétisme .....	46
c) Ferromagnétisme .....	46
d) Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme .....	48
I. 3. 3 Développements des conducteurs moléculaires magnétiques .....	50
I. 3. 4 Présentations du travail .....	59

1 <sup>er</sup> type de Ligand .....	59
2 <sup>ème</sup> type de Ligand (TTF monopyridine) .....	60
3 <sup>ème</sup> type de Ligand (TTF bispyridine) .....	61

## CHAPITRE II :

### SYNTHÈSES DE 4-ÉTHÉNYL PYRIDINE TRIMÉTHYLTÉTRATHIAFULVALÈNE (TriMeTTF -CH=CH-py) ET LEUR COMPLEXES AVEC LES METAUX DE TRANSITION

II. 1. Rétrosynthèse du (TriMeTTF -CH=CH-py) .....	64
II. 2. Synthèse des précurseurs .....	65
II. 2. 1 Synthèse d'hexafluorophosphates de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidène pipéridinium <u>2b</u> et synthèse de 2-méthoxy phosphinyl-4,5-diméthyl-1,3-dithiole <u>6</u>	
II. 2. 2 Synthèse de triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF) .....	67
II. 2. 3 Synthèse du 4-formyl-triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF-CHO) .....	68
a) Préparation du TriMeTTF-Li .....	68
b) Synthèse de TriMeTTF-CHO .....	68
II. 2. 4 Synthèse de chlorure de 4-picolyltriphenylphosphine hydroxychlorure .....	68
II. 3. Synthèse de 4-éthényl pyridine (TriMeTTF -CH=CH-py) .....	69
II. 3. 1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ligand TriMeTTF-CH=CH-py ....	70
II. 3. 2 Etude cristallographique .....	70
a) Sélection et mise en œuvre des cristaux .....	71
b) Etude cristallographique du ligand TriMeTTF-CH=CH-py .....	71
II. 4. Synthèse des complexes hybrides .....	74
II. 4. 1 Synthèse du $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .....	74
II. 4. 1. 1 Stabilité thermique du complexe $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .....	75
II. 4. 1. 2 Analyse du microscope électronique à balayage (MEB) .....	75
II. 4. 1. 3 Etude cristallographique du $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .....	76
II. 4. 1. 4 Mesures magnétiques: SQUID .....	80
II. 4. 1. 5 Propriétés magnétique du $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .....	82
II. 4. 2. Synthèse du $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_1$ .....	84
Etude Cristallographique du $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_1$ .....	85
II. 4. 3. Synthèse du $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_1$ .....	88
II. 4. 4. Synthèse du $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .....	89

II. 4. 5. Synthèse du $Mn(hfac)_2(TrimeTTF-CH=CH-py)_2$ .....	89
II. 4. 6. Synthèse du complexe avec le $MnCl_2$ .....	89
<b>II. 5. Spectres infra -rouge</b> .....	89
<b>II. 6. Préparation des matériaux moléculaires : synthèse électrochimique</b> .....	92
<b>II. 7. Analyse du microscope électronique à balayage (MEB)</b> .....	96
<b>II. 8. Propriétés électrochimiques</b> .....	97

## CHAPITRE III

### SYNTHESE DES LIGANDS BIS -PYRIDINES

<b>III. 1. Synthèse de précurseurs cyanoéthylsélénio TTF</b> .....	102
III. 1. 1. Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5- bis(alkylsélénio)-1,3-dithiole-2-thione ..	102
III. 1. 2. Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5- bis(alkylsélénio)-1,3-dithiole-2-yl) .....	103
Triphénylphosphonium	
III. 1. 3. Synthèse de l'héxafluorophosphate de 4,5-triméthylène-1,3-dithiolium	104
III. 1. 4. Synthèse de 4,5-Bis(2-cyanoéthylsélénio)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène	106
<b>III. 2. Synthèse de précurseurs cyanoéthylthio TTF</b> .....	107
III. 2. 1. Synthèse des 4,5-bis(alkylthio)-1,3-dithiole-2-thiones .....	107
III. 2. 4. Couplage croisé des chalcogènes dans le phosphite de triéthyle .....	111
III. 3. Synthèses des molécules cibles .....	112
<b>III. 4. L'analyse spectroscopique</b> .....	114
III. 4. 1. L'analyse spectroscopique de Masse .....	114
III. 4. 1. la résonance magnétique nucléaire $RMN^{13}C$ .....	115
III. 5. Voltammétrie cyclique .....	116
<b>III. 6. Etude cristallographique</b> .....	117
III. 6. 1. 4,5-Bis(4-picolylsélénio)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène <u>49</u> .....	117
III. 6. 2. 4,5-Bis(3-picolylsélénio)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène <u>50</u> .....	118
III. 6. 3. 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène <u>54</u> .....	121
III. 6. 4. 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-méthylènedithiotétrathiafulvalène <u>51</u> .....	122
III. 6. 5. 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène <u>55</u> .....	123
III. 6. 6. 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-triméthylènedioxytétrathiafulvalène <u>52</u> .....	124
<b>III. 7. Préparation de matériaux</b> .....	128
III. 7. 1. Préparation de complexe du ligand <u>49</u> avec le $Cu(hfac)_2 \cdot 2H_2O$	128

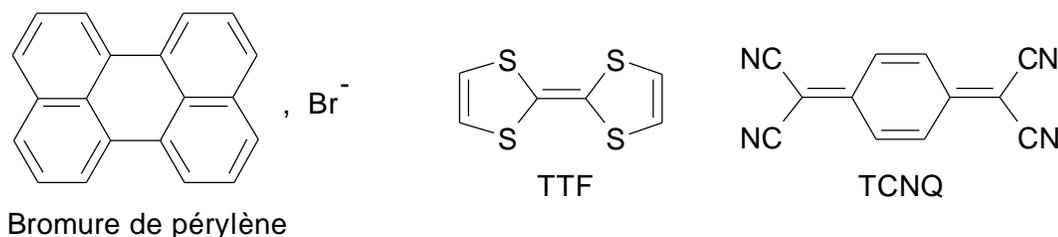
## CHAPITRE IV

### SYNTHESE DES TTF MONOPYRIDINES DERIVES DE BEDT -TTF

<b>IV. Synthèse des TTF monopyridines dérivés de BEDT -TTF</b> .....	132
IV. 1. Synthèse de précurseur thione et dithiolone pyridinés .....	132
IV. 2. Synthèse de 4,5-diméthylloxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole <u>28</u> .....	133
IV. 3. Synthèse des 4,5-diradical-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)TTF .....	134
IV. 4. Synthèse de 4,5-Dicarboxyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)TTF <u>43</u> .....	137
IV. 5. Caractérisation des TTF mono-pyridine .....	138
IV. 5. 1. Analyses Spectroscopiques	
a) Spectrométrie de masse	
b) RMN <sup>1</sup> H .....	138
c) RMN <sup>13</sup> C .....	139
IV. 5. 2. Etude cristallographique 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) .....	142
tétrathiafulvalène <u>39</u>	
IV. 5. 3. Etude électrochimique des TTF mono-pyridine .....	144
<b>IV. 6. Préparation des complexes avec les métaux de transition</b> .....	145
a) Synthèse solvothermale .....	146
b) Complexation par voie classique .....	147
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	149
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	154
1- Synthèse des précurseurs .....	157
2- Synthèse des tétrathiafulvalènes.....	180
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	199
<b>ANNEXES</b>	
<b>RESUME</b>	

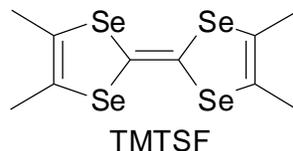
# *INTRODUCTION GENERALE*

Pendant de nombreuses années, les matériaux organiques étaient supposés ne présenter aucun intérêt dans le domaine des conducteurs électriques. Ce n'est qu'en 1954 que le bromure de pérylène<sup>[1]</sup>, un semi conducteur, a pour la première fois montré que les matériaux organiques pouvaient posséder des propriétés de conduction. Ensuite, Cowan et Coll<sup>[2]</sup> découvrirent en 1973 le premier "métal organique" de type complexe à transfert de charge (CTC) : (TTF)(TCNQ) (TTF = tétrathiafulvalène,<sup>[3]</sup> TCNQ = tétracyanoquinodiméthane<sup>[4]</sup>) qui présente une conductivité électrique ( $\sigma_{300K} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{60K} = 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ ) comparable à celle des métaux (Cu :  $\sigma_{300K} = 6 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Malheureusement ce métal organique subit une transition métal-isolant en dessous de 58K. Celle-ci est due à une distorsion structurale connue sous le nom de "transition de Peierls"<sup>[5]</sup>, rencontrée dans les systèmes monodimensionnels. Ce matériau eut un important retentissement et ouvrit de nouvelles perspectives dans le but d'améliorer et de mieux comprendre les propriétés conductrices que peuvent révéler les matériaux organiques. Par la suite, plusieurs complexes de transfert de charge dérivés du TTF ou du TCNQ, furent synthétisés avec des conductivités voisines Tels que : (TSF-TCNQ)<sup>[6]</sup>, (HMTSF-TCNQ)<sup>[7]</sup>, et (HMTSF-2,5-DMTCNQ)<sup>[8]</sup>.

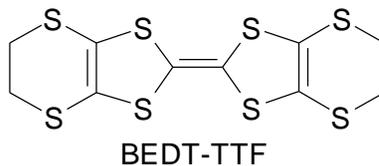


Les recherches intenses sur la préparation de matériaux issus de dérivés de type tétrathiafulvalène aboutirent, en 1980 à la découverte du premier supraconducteur à  $T_c = 1.2\text{K}$  sous 10kbar, le sel de Bechgaard (TMTSF)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sup>[9]</sup> Suivi en 1981 par la découverte du premier composé organique présentant un comportement supraconducteur à pression atmosphérique ( $T = 1,4 \text{ K}$ ) : le (TMTSF)ClO<sub>4</sub><sup>[10]</sup>. Les fortes interactions interchaînes mises en évidence à travers les distances courtes Se...Se ont été observées dans ces deux sels, montrant que ces systèmes ne présentent pas l'empilement monodimensionnel du TTF-TCNQ, mais plutôt un empilement quasi monodimensionnel ou bidimensionnel. Depuis, de nombreux supraconducteurs ont pu être obtenus, permettant de porter la température critique de la supraconductivité à 12,5K. Cette température reste néanmoins très basse et son

augmentation constitue un challenge pour les chercheurs qui travaillent dans le domaine des conducteurs organiques.



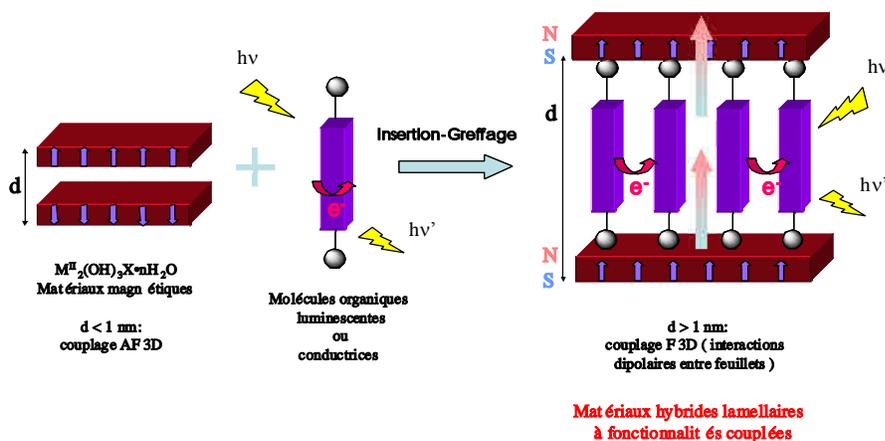
Peu de temps après, le  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  était le premier conducteur moléculaire dérivé du TTF incorporant des ions paramagnétiques signalant une interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Cu}^{+II}$  [11] suivi, en 1995 du premier supraconducteur organique paramagnétique :  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$  [12].



Aujourd'hui, les dérivés de la molécule TTF font l'objet de nombreuses études en raison de leurs applications dans des domaines variés. La synthèse et l'étude de matériaux « multifonctionnels » suscitent un intérêt considérable, autant dans la communauté des chimistes que dans celle des physiciens [13]. Ainsi, la conception de matériaux multifonctionnels combinant par exemple le magnétisme à la luminescence ou à une activité optique non linéaire ou encore à la conductivité constitue un domaine de recherche en plein essor en chimie des matériaux [14]. La combinaison du ferromagnétisme et de l'activité optique trouve des applications dans des dispositifs magnéto-optiques pour le stockage et la lecture d'informations. De même des efforts considérables sont entrepris pour réunir au sein d'un matériau le ferromagnétisme et la conduction avec une réelle synergie entre les deux propriétés [15]. Les composés hybrides organiques/inorganiques offrent la possibilité de combiner deux sous-réseaux distincts au sein d'un même matériau, où chacun apporte sa propre propriété avec une possible interaction entre ces deux propriétés [16].

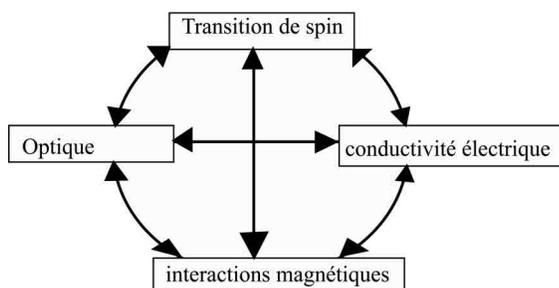
Les hydroxydes lamellaires de métaux de transition,  $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ , où M est un ion métallique divalent (Cu(II), Co(II), Ni(II) ou Mn(II)) et X une molécule organique, sont bien

adaptés pour réaliser de tels systèmes. Ces hydroxydes de métaux de transition sont formés de couches inorganiques de type  $M(OH)_2$  espacées par les molécules organiques. Le sous-réseau inorganique peut être magnétique, les molécules organiques peuvent avoir un effet structurant mais également apporter une propriété supplémentaire telle que la conductivité, la luminescence ou l'activité optique<sup>[17]</sup>.



L'insertion entre ces feuillets de nombreux types de ligands permet de modifier la densité électronique ou la distance entre les feuillets magnétiques et ainsi influencer sur le couplage magnétique entre les feuillets<sup>[18]</sup>. Des études antérieures sur l'insertion de chaînes alkyles à plus ou moins grande délocalisation d'électrons  $\pi$  ont montré l'influence de la longueur de la chaîne et de la délocalisation des électrons  $\pi$  sur la nature des interactions magnétiques<sup>[19]</sup>. Dans le cas de l'hydroxy téréphtalate de cobalt, une température de Néel de 48 K et un champ coercitif voisin de 6 Tesla ont été mesurés<sup>[20]</sup>. Des composés formés de feuillets magnétiques à base de Ni(II) séparés par des molécules luminescentes de type Oligo-Vinylène-Phénylène ont aussi été obtenus ; dans ce type de composés bifonctionnels il a été montré que la mise en ordre magnétique influence sur la luminescence de l'espèce organique greffée<sup>[21]</sup>.

Les complexes de transfert de charge à base de donneurs organiques tels que TTF et ses dérivés ont été intensivement étudiés. Des efforts considérables sont actuellement consacrés à la synthèse et à l'investigation de nouvelles molécules qui seront à la base des matériaux permettant une synergie entre les propriétés physiques, telles que la conductivité électrique ou la supraconductivité et les effets magnétiques, les propriétés optiques et magnétiques ou la transition de Spin<sup>[22]</sup>.



Les ligands basés sur le cycle pyridine ont joué un rôle primordial dans le développement de la chimie de coordination. En effet, cet hétérocycle azoté forme des complexes stables avec pratiquement tous les métaux de la classification périodique<sup>[23]</sup>. La diversité et l'originalité des systèmes moléculaires obtenus ont permis des avancées majeures dans des domaines d'applications variés allant des catalyseurs, ou des matériaux pour l'optoélectronique, à l'élaboration de dérivés pour l'imagerie médicale ou à visée thérapeutique<sup>[24-26]</sup>. Cette classe de ligands continue de susciter un fort intérêt comme en témoigne leur utilisation pour la conception de nouveaux édifices supramoléculaires à partir de ligand de type polypyridine<sup>[27]</sup>.

L'un des enjeux actuels de la chimie de coordination est le développement de nouveaux dérivés présentant des propriétés optimisées ou alternatives à celles des complexes existants. L'élaboration de ligands organiques originaux revêt alors une grande importance. Puisque, ce sont eux, de part leurs caractéristiques stériques et électroniques, qui vont permettre de moduler les propriétés des complexes obtenus.

Notre travail s'inscrit dans ce cadre de recherche et concerne la synthèse de nouveaux ligands pyridines dérivés de tétrathiafulvalène dissymétriquement substitués et leur étude électrochimique ainsi que la préparation et l'étude de matériaux hybrides élaborés à partir de ces précurseurs.

Dans le premier chapitre nous exposerons tout d'abord quelques nouvelles applications du motif TTF puis nous ferons un bref rappel sur le développement des matériaux moléculaires conducteurs et magnétiques. Ensuite, nous présenterons les différents objectifs de ce travail.

Au cours du deuxième, du troisième et du quatrième chapitre, nous présenterons successivement la synthèse de nouveaux ligands pyridines TrimethylTTF-pyridiné, ligands bispyridines et ligands monopyridines, aussi que leurs études électrochimique et cristallographique et également leurs complexes hybrides organiques/inorganiques élaborés à partir de ces précurseurs.

Enfin, la dernière partie traitera de la partie expérimentale : Synthèse des précurseurs ainsi que des ligands pyridinés.

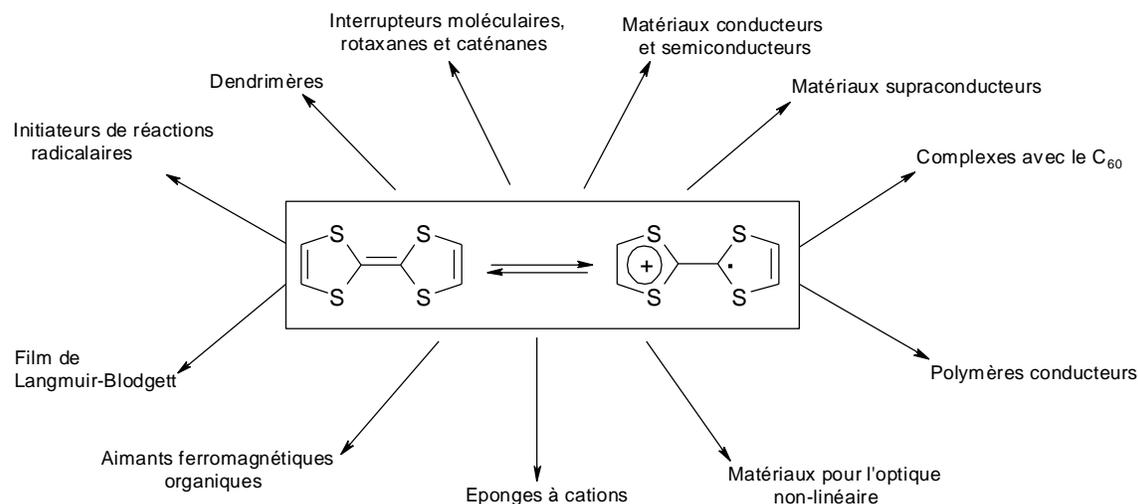
# *CHAPITRE I*

## **RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

Ce premier chapitre sera divisé en quatre parties. Tout d'abord, nous présentons les matériaux organiques conducteurs issus de précurseurs de type tétrathiafulvalène, ensuite nous définirons les différents comportements des matériaux moléculaires conducteurs à l'aide d'exemples choisis dans la littérature. Puis, nous rappellerons brièvement les concepts du magnétisme moléculaire en présentant le diamagnétisme, le paramagnétisme, les interactions magnétiques puis l'ordre magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme). Enfin, après une brève présentation du phénomène de transition de spin, nous présenterons les objectifs et les stratégies utilisées au cours de ce travail.

### I. 1 NOUVELLES APPLICATIONS DU NOYAU TTF

Le domaine d'investigation du noyau TTF et de ses dérivés est vaste, grâce aux nombreuses propriétés du TTF, notamment sa planéité, sa stabilité ou son caractère redox réversible. Il présente un nombre conséquent d'applications en chimie des matériaux : magnétisme, optique, photochromie...



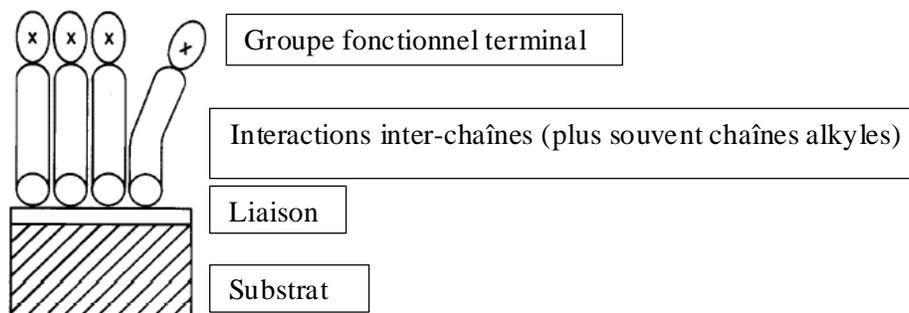
**Schéma 1** : Application et mise en forme du TTF

Les propriétés extraordinaires des TTF n'ont cessé de faire rêver. De nombreuses applications ont émergé telles que :

### I. 1. 1 Les couches auto-assemblées (SAMs)

Les couches auto-assemblées sont des couches constituées de molécules organiques qui ont la propriété de créer en solution, une liaison chimique (chimisorption) avec un substrat. Elles ont été intensivement étudiées ces vingt dernières années, notamment les alcanethiols (alcane possédant un groupement SH). En effet, la modification de surfaces par des couches auto-assemblées est d'un intérêt technologique fondamental car elle permet de contrôler la structure et la réactivité des surfaces. Elles ont un vaste domaine d'application<sup>[28]</sup> : passivation électrochimique<sup>[29]</sup>, études sur le transfert d'électrons<sup>[30]</sup>, contrôle des propriétés de mouillage<sup>[31]</sup>...

Pour la plupart des applications, il est introduit une fonctionnalité supplémentaire au sein de la chaîne ou à une de ses extrémités (figure 1).



**Figure 1** : assemblage d'alcanethiols fonctionnalisés

La réaction entre une molécule organique possédant une fonction thiol (RSH) sur un support métallique (Au) peut être considérée formellement comme une réaction d'oxydo-réduction :



Ce mécanisme est communément admis bien qu'il n'ait toujours pas été prouvé. L'or est le métal le plus utilisé pour ce type de réaction en raison de son affinité avec le soufre.

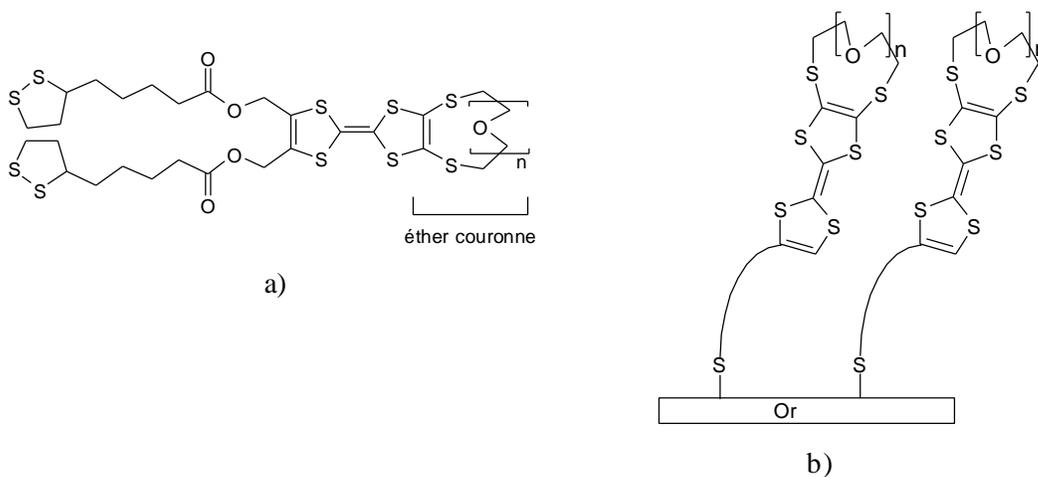
Les études concernant les couches auto-assemblées fonctionnalisées par du TTF (TTF-SAMs) sont récentes<sup>[32-46]</sup>, la première datant de 1994<sup>[39]</sup>. Ces systèmes sont intéressants car

ils permettent de greffer un centre réducteur (le TTF) via sa fonctionnalité thiol (-SH) sur des substrats ou des nanoparticules.

L'intérêt du TTF est qu'il peut exister dans trois états d'oxydation stables ( $TTF^0$  ;  $TTF^+$  et  $TTF^{2+}$ ) et réversibles car le TTF est un donneur d'électrons  $\pi$ . Pouvoir greffer un centre réducteur présente un intérêt technologique pour certaines applications. Il faut toutefois noter que les TTF-SAMs ont une réponse diminuant avec le nombre de cycles électrochimiques. Il est donc important de s'assurer de leur stabilité électrochimique. Certaines applications des TTF- SAMs méritent d'être citées :

**a) Bio-capteur du fructose** (TTF co-immobilisé sur SAM) avec d'excellentes performances [43]

**b) Capteurs d'ions métalliques (les éponges à cations)** : l'utilisation du TTF comme complexant cationique fut l'un des premiers thèmes de recherche exploité en dehors des matériaux organiques conducteurs. Le concept repose sur la fixation d'un macrocycle tel que les éthers couronnes (le complexant) à la TTF-SAM (Figure 2); la présence d'un cation métallique dans la cavité de l'éther couronne rend la polarisabilité du TTF sensible à différents cations [32,38].



**Figure 2 :** a) TTFs éther-couronne  
 b) Schéma d'une couche auto-assemblée de TTF éther-couronne.

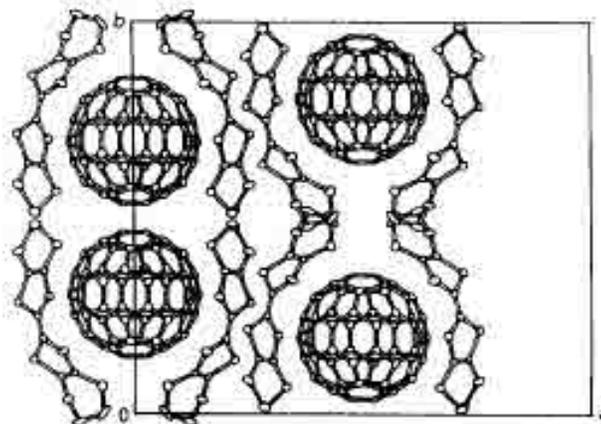
### I. 1. 2 Les complexes de C<sub>60</sub>-tétrathiafulvalène

Les fullerènes font partie de la famille des conducteurs organiques. L'intérêt des complexes accepteurs de C<sub>60</sub>-tétrathiafulvalène a émergé par l'incorporation de buckminsterfullerène C<sub>60</sub>, dans des assemblages moléculaires fonctionnels et supramoléculaires.<sup>[47]</sup> De nombreux complexes à transfert de charge de ce faible accepteur d'électron ont été obtenus en utilisant des donneurs plans du tétrathiafulvalène. La possibilité d'un transfert électronique au sein de cette entité D-A peut conduire à des matériaux présentant des propriétés physiques, électroniques, optiques, et magnétiques utiles dans l'élaboration de cellules photovoltaïques; dans le but de convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique.

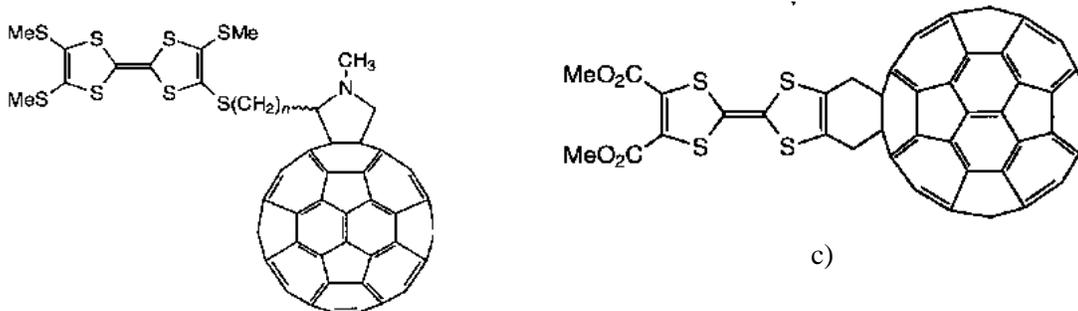
Sugawara et al.<sup>[48]</sup> ont développé un complexe entre C<sub>60</sub> et bis(ethylenedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) dans lequel le C<sub>60</sub> est inséré entre une paire de molécules en grande partie concaves de BEDT-TTF (Figure 3-a) et que le mouvement de rotation de C<sub>60</sub> a été bloqué complètement.

Martín et col.<sup>[49]</sup> ont montré que les composés TTF-s-C<sub>60</sub> peuvent former des complexes à transfert de charge avec un fort accepteur d'électron le tétrafluorotétracyano-p-quinodiméthane ; ces complexes présentent des propriétés semi-conductrices qui peuvent être utilisées dans le développement des matériaux moléculaires avec des applications dans l'électronique moléculaire.

Un nombre important de composés dans lesquels le TTF et le C<sub>60</sub> sont liés par des liaisons covalentes ont été rapportés dans la littérature<sup>[50,51]</sup>. Rovira et col.<sup>[52]</sup> ont rapporté la première addition de Diels–Alder (Figure 3c) du C<sub>60</sub> avec le TTF.



a) Projection de la structure cristalline du  $(\text{BEDT-TTF})_2 \cdot \text{C}_{60}$  selon l'axe c.



b) Ref : [53]

c)

Figure 3 :

### I. 1. 3 Les interrupteurs supramoléculaires

Les systèmes moléculaires caténanes et les rotaxanes (Figure 4) sont de bons candidats pour la préparation des interrupteurs supramoléculaires grâce à la réversibilité du système redox. Un système supramoléculaire est susceptible de reconnaître et de stocker l'information à l'échelle moléculaire. Ainsi, lorsque l'unité TTF est à l'état neutre, celle-ci se situe entre les noyaux bipyridines. L'oxydation du TTF en dication entraîne la rotation de l'éther-couronne, le système naphthalénique remplace le TTF à l'intérieur de la cavité (Schéma 2). Ce processus réversible s'accompagne d'un changement de couleur caractéristique [54].

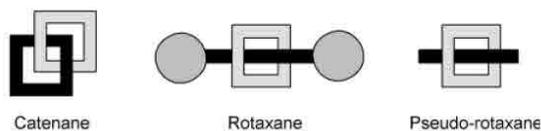


Figure 4

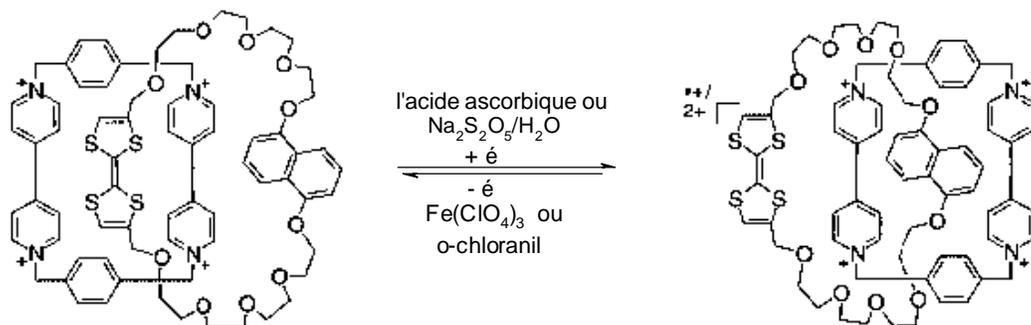


Schéma 2

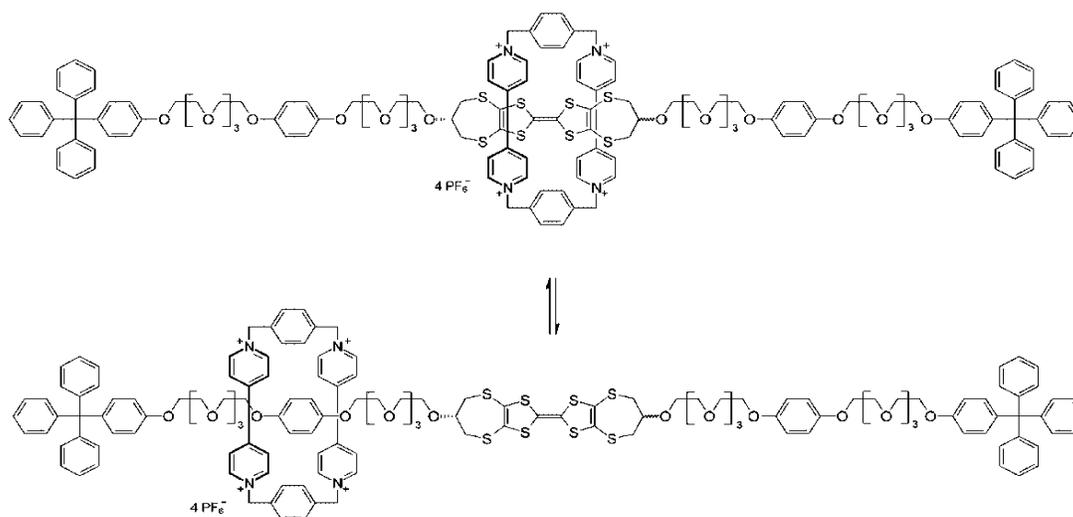
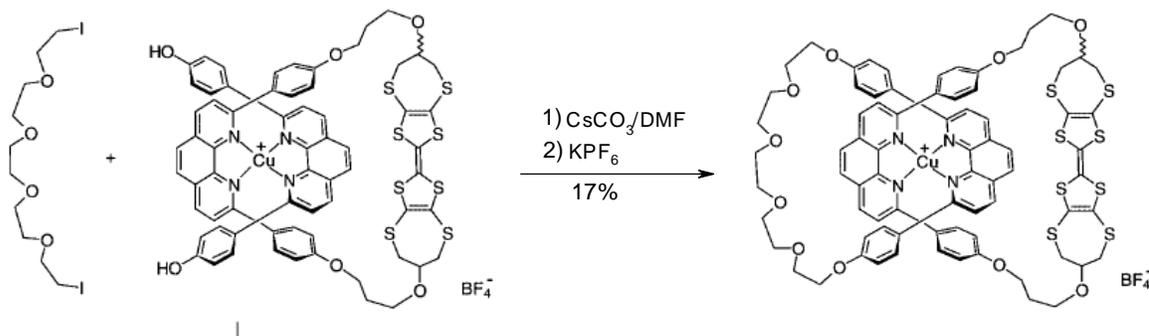


Figure 5 : Ref : [55], [56] Translation isomérique dans le rotaxane contenant un TTF et un donneur hydroquinone.

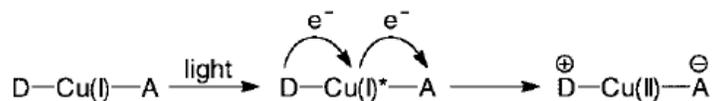
### I. 1. 4 TTF -contenant cate nate

Sauvage et al<sup>[57]</sup> ont développé un macrocycle de TTF-phénanthroline qui a été incorporé dans un catenane à base d'un complexe central entre Cu(I) et deux sous-unités 2,9-diphényl-

1,10-phenanthroline, nommées catenate (schéma 3). Beaucoup d'efforts se concentrent sur l'incorporation d'une unité acceptrice de l'autre coté du macrocycle afin de réaliser un transfert électronique intramoléculaire photoinduit, conduisant à un état de charges séparées (schéma 4), qui est le premier pas pour la photosynthèse naturelle.



**Schéma 3 :** Schéma synthétique du Cu(I) et un TTF contenant catenate.



**Schéma 4 :** Transfert photo induit d'un é d'une unité donneuse (D) vers une unité acceptrice (A).

### I. 1. 5 TTF en tant qu 'intermédiaire pour des réactions chimiques

#### I. 1. 5. 1 Les réactions enzymatiques

La solubilité du TTF dans l'eau est très faible ( $0.20 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Ainsi, afin de l'utiliser dans des processus enzymatiques, il doit être transféré en phase aqueuse. Les cyclodextrines hydrosolubles peuvent inclure des molécules organiques de tailles appropriées dans leurs cavités. Parmi elles, le 2-hydroxypropylique- $\beta$ -cyclodextrines (hp- $\beta$ -CD ( $n = 3$ ), Figure 6) qui possède une cavité (ca.  $7,8 \text{ \AA}$  de diamètre et  $7,8 \text{ \AA}$  de profondeur) permettant d'accueillir une molécule de TTF (largeur ca.  $6 \text{ \AA}$ ) [58], avec une constante d'association de  $5,40 * 10^3 \text{ M}^{-1}$  dans l'eau. Ce complexe se comporte en tant qu'intermédiaire homogène à  $100 \text{ mV}$  pour l'électro-oxydation (catalysée par l'enzyme) du glucose, d'hypoxanthine et du lactate, par

transfert d'électrons du centre redox de l'enzyme à la surface de l'électrode indicatrice (Schéma 5).

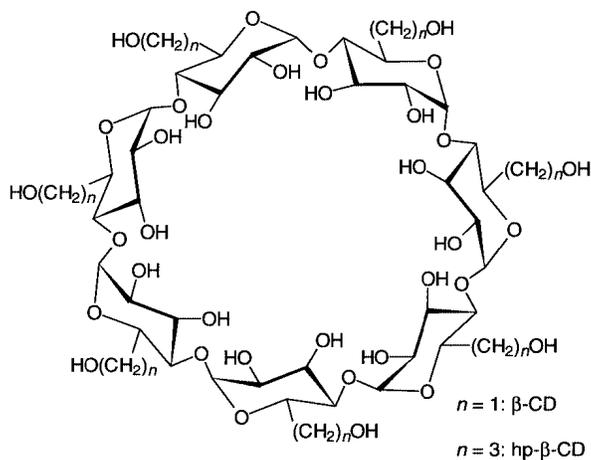


Figure 6 : Structure de  $\beta$ -cyclodextrine.

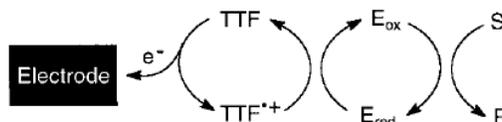


Schéma 5 : Oxydation de l'intermédiaire TTF du substrat S au produit P effectué par l'enzyme E.

Un autre exemple intéressant d'utilisation du TTF dans des réactions enzymatiques a été rapporté par G. F. Khan et al. [59] Le complexe de transfert de charge entre TTF et TCNQ a été développé à la surface d'un film électroconducteur capable de maintenir verticalement les cristaux formés par le TTF-TCNQ (forme d'un arbre) sur la surface. L'enzyme oxydase du glucose a été adsorbée et réticulée avec du glutaraldéhyde à la surface de cette électrode. L'espace entre les cristaux ramifiés a été rempli de gélatine réticulée assurant aussi bien la stabilité des cristaux que de l'enzyme. La proximité fermée et l'orientation favorable de l'enzyme à la surface d'électrode fournit un capteur de glucose à haute performance.

### I. 1. 5. 2 Réactions radical aires

Murphy et coworkers [60] ont utilisés le TTF en tant que donneur d'électron dans des réactions radicalaires. Le transfert d'électron du TTF au sel de diazonium entraîne la libération

de N<sub>2</sub> suivie de la cyclisation et du piégeage du cation radical de TTF sur le soufre. Le déplacement nucléophile conduit au produit final et régénère le TTF, prêt à commencer un nouveau cycle (schéma 6). La douceur des conditions a encouragé l'utilisation de TTF dans un certain nombre de réactions radicalaires, récemment dans une des étapes dans la synthèse de (±)-aspidospermidine. [61]

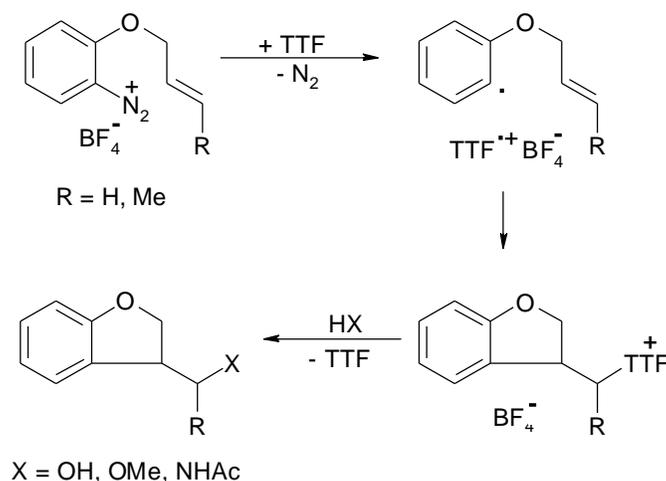


Schéma 6

### I. 1. 6 Polymères redox

#### I. 1. 6. 1 Les polymères linéaires [62,63]

L'électropolymérisation d'un monomère, permet l'accès à des espèces polycationiques qui trouvent des applications dans le stockage de l'énergie électrique.

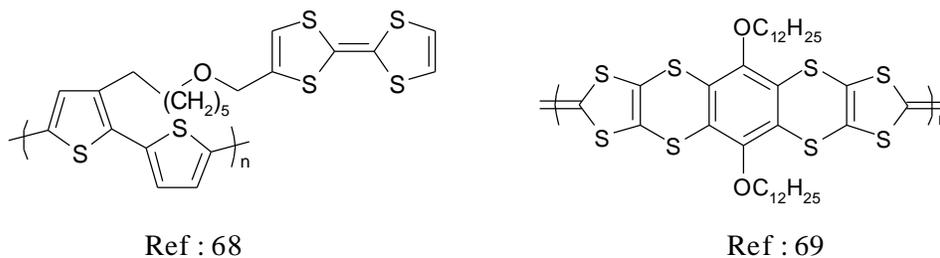


Figure 7

### I. 1. 6. 2 les macromolécules dendritiques incorporant des TTFs

M. R. Bryce et coll ont rapporté un certain nombre intéressant de macromolécules dendritiques (également nommées ‘starburst polymers’ ou ‘cascade molécules’) à base de TTFs<sup>[64]</sup> qui présentent une structure tridimensionnelle parfaitement bien définie. Elles comportent un noyau polyfonctionnel entouré par des couches de monomères liées par des liaisons covalentes, avec la production d’une branche à chaque unité de monomère. La Figure 8 représente un dendrimère contenant au total 21 unités de TTF et montre que le contact spatial est étroit entre les TTFs dans le dendrimère. Les nombreuses unités actives redox au sein de ces structures arborescentes sont d’un intérêt tout particulier<sup>[65]</sup>. Ceci est illustré par l’utilisation de ces macromolécules comme catalyseurs ou dans des processus moléculaires d’identification.

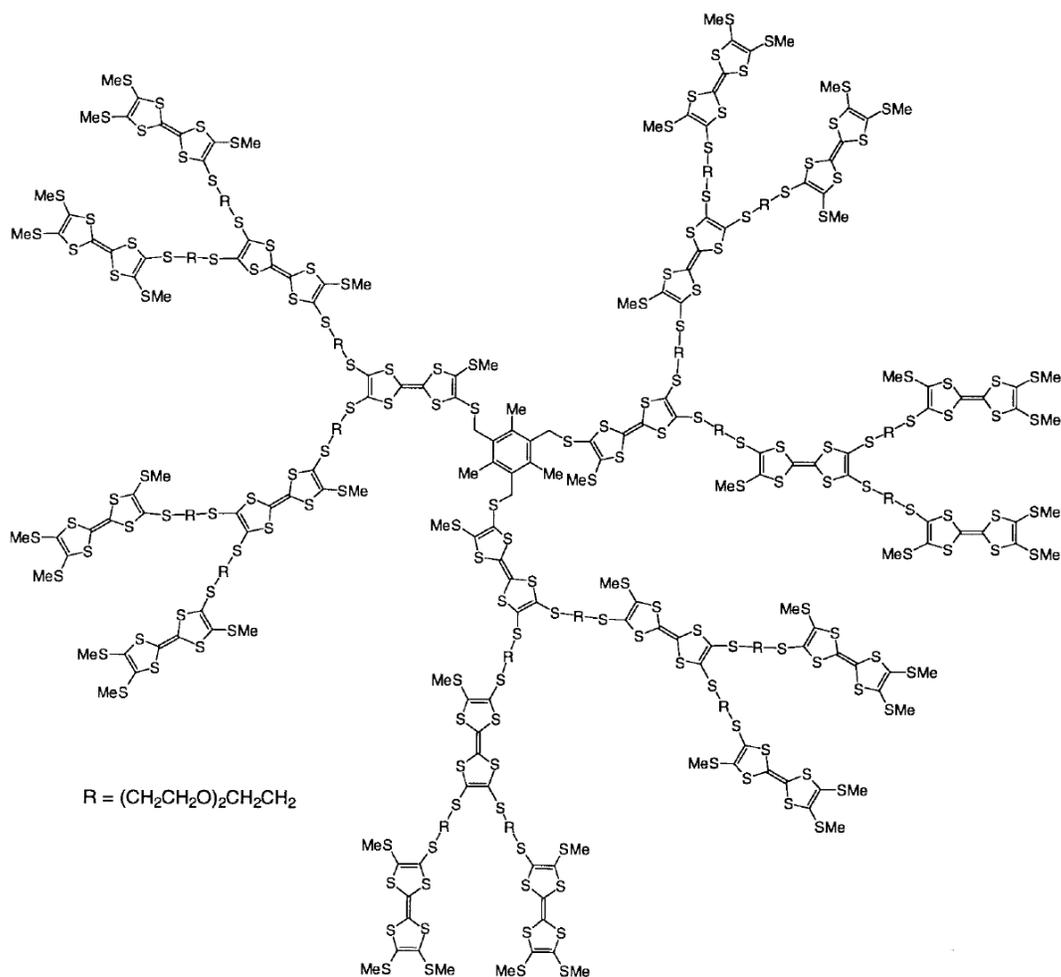


Figure 8

## **I. 2 PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS**

### **I. 2. 1 Diverses classes de matériaux organiques conducteurs :**

Il existe plusieurs familles de conducteurs organiques dont les trois essentielles sont :

#### **I. 2. 1. 1 Les polymères conducteurs (obtenus par dopage de polymères neutres)**

C'est seulement depuis 1974 que les travaux sur les polymères conducteurs ont pris une importance exceptionnelle qui les placent parmi les sujets de pointe de la science des matériaux. Cette année a vu en effet la première synthèse sous forme de film du polymère appelé polyacétylène  $(CH)_x$ , par le Japonais H. Shirakawa. Trois années plus tard, les Américains A. J. Heeger et A. G. MacDiarmid rendaient le polyacétylène conducteur par dopage [66]. Ces trois chercheurs ont vu leurs innovations récompensées par le prix Nobel de chimie en 2002. Depuis, de nombreux autres systèmes ont été élaborés :

- polymères conjugués dopés comme polythiophène, la polyaniline et les polyphénylènes [67]
- les polymères de type  $(SN)_x$  [68]
- les polymères organométalliques [69]

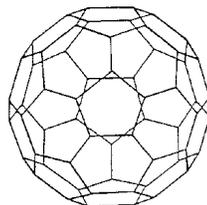
Tous ces polymères sont caractérisés par une conductivité électronique assez élevée à température ambiante (conductivité de 10 à 1000  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , soit environ 500 fois moins que le cuivre, un des meilleurs conducteurs électroniques).

#### **I. 2. 1. 2 Dérivés du fullerène associés à des métaux alcalins [70a]**

Les fullerènes sont des molécules dont les atomes de carbone forment une sphère. Le premier fullerène, comportant 60 atomes de carbone ( $C_{60}$ ), a été mis en évidence en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, qui, pour cette découverte, ont reçu le prix Nobel de chimie en 1996.

Le  $C_{60}$  est le plus stable des fullerènes, il présente l'aspect d'un ballon de football où les atomes de carbone sont répartis sur la surface, l'intérieur de cette sphère est vide. Les grosses

molécules  $C_{60}$  s'ordonnent comme le font habituellement les atomes, en réseaux cristallins formant des structures cubiques ou cubiques faces centrés.



$C_{60}$

En raison de la taille des molécules  $C_{60}$ , les sites interstitiels des structures cristallines sont suffisamment volumineux pour accueillir des atomes ou des molécules et former « des alliages interstitiels ordonnés ». Ainsi les sites tétraédriques peuvent être occupés par des atomes alcalins (A) tel que Na, K, Rb, Cs et former des composés  $A_3C_{60}$ .

Ces composés qui sont des supraconducteurs tridimensionnels, avec des températures critiques pouvant atteindre  $T_c = 42.5K$ <sup>[70 b]</sup>

**Tableau 1 : température critique de quelques fullerènes  $C_{60}$  avec métaux alcalins interstitiels**

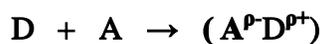
Composé	$K_3C_{60}$	$Rb_3C_{60}$	$Cs_2RbC_{60}$	$Cs_3C_{60}$
Tc	19	29	33	40 (15kBar)

### I. 2. 1. 3 Les matériaux organiques cristallins

Il existe deux types de matériaux cristallins :

#### a) Les complexes de transfert de charge (C.T. C)

Les complexes à transfert de charge sont obtenus par un processus de transfert direct d'électrons entre un donneur riche en électrons  $\pi$  tel que le TTF et un accepteur d'électrons tel que le TCNQ. Les deux radicaux forment alors un composé stable suivant la réaction suivante :



CTC

$p$  est appelé degré de transfert de charge

Les principales familles de donneurs et d'accepteurs sont représentées ci-après [71] :

**Tableau 2 : Représentation des grandes familles de donneurs  $\pi$**

<p>Espèces isoélectroniques de l'heptafulvalène</p> <p>tétrachalcogénofulvalène</p> <p>bis(chalcogénopyranylidène)</p>	<p>Espèces organométalliques</p> <p>phthalocyanines</p>
<p>Arènes condensés et polythioarènes</p> <p>pérylène</p> <p>tétrathiatétracène</p>	

**Tableau 3 : Représentation des grandes familles d'accepteurs  $\pi$**

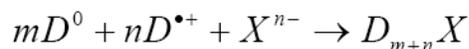
<p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p>	<p>Quinone et ses dérivés</p>
<p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p>	<p>Espèces organométalliques type complexes dithiolènes</p> <p><math>[M(dmit)_2]^{n-}</math></p>

L'exemple le plus célèbre est le complexe TTF-TCNQ qui présente une conductivité de type métallique ( $\sigma_{300K} = 500S \cdot cm^{-1}$ ).

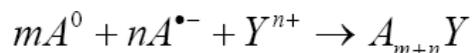
### b) Les sels d'ions radicaux (SIR) : $D_nX_m$

Les sels d'ions radicaux sont des systèmes stables, associant une entité organique et un contre-ion inorganique qui assure la neutralité électrique du matériau cristallin obtenu. On distingue les sels à radical cation, où l'entité organique est un donneur d'électrons-  $\pi$  oxydé tel que le cation radical d'un TTF et les sels à radical anion, où l'entité organique est, cette fois-ci, un accepteur d'électrons tel que le TCNQ. La propriété de conduction dans ces sels est due uniquement aux entités organiques.

-Sel à radical cation :



-Sel à radical anion :



La méthode d'électrocristallisation est de loin la plus utilisée<sup>[72]</sup>, car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structure cristalline, conductivité, magnétisme<sup>[73, 74]</sup> ou l'optique<sup>[75]</sup>).

Parmi les sels d'ions radicaux synthétisés, nous pouvons citer la série des sels de Bechgaard  $(TMTSF)_2X$ <sup>[76,77]</sup> ainsi que les sels  $(BEDT-TTF)_nX$ <sup>[78]</sup> pour les sels à radical cation et les sels de TCNQ ( $Cs_2+TCNQ_2^-$  ou  $LiTCNQ$ )<sup>[79]</sup> pour les sels à radical anion.

Un grand nombre de contre-ions (anions) de différentes géométries, que l'on peut classer en trois catégories, ont été associés aux cations radicaux de type TTF.

Tableau 4: Contre-ions généralement rencontrés dans des SIR dérivés de TTF.

Anions monovalents (avec différentes géométries)		Anions métalliques (à valence variable)		Complexes de métaux de transition	
Géométrie	Exemples	Valence	Exemples	Type	Exemples
Sphérique	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> ,...	Monovalent	Au(X) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , X=I, Br, CN,.	A Ligand $\pi$	D <sub>x</sub> [M(L) <sub>y</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>z</sub> L <sub>y</sub> =(phen) <sup>a</sup> , (isoq) <sub>2</sub> <sup>b</sup>
Octaédrique	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ,...		M(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , M=Ag, Cu.		
Tétraédrique	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ...	Divalent	MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,...	A Ligand halogéné	M = Cr <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> , ... D <sub>x</sub> [M(L) <sub>y</sub> ] L <sub>y</sub> = Cl, I,.. M = Cu <sup>I</sup> , Cu <sup>II</sup> , Mn,..
Planaire	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ...		Hg(X) <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , X= Br, Cl,...		
Linéaire	SCN <sup>-</sup> , AuBr <sub>2</sub> ,...	Trivalent	[M <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup> , M=Mo, W [NbCl <sub>18</sub> ] <sup>3-</sup> ,...		

<sup>a</sup> phénantroline, <sup>b</sup> isoquinoline.

## I. 2. 2 La conductivité électrique

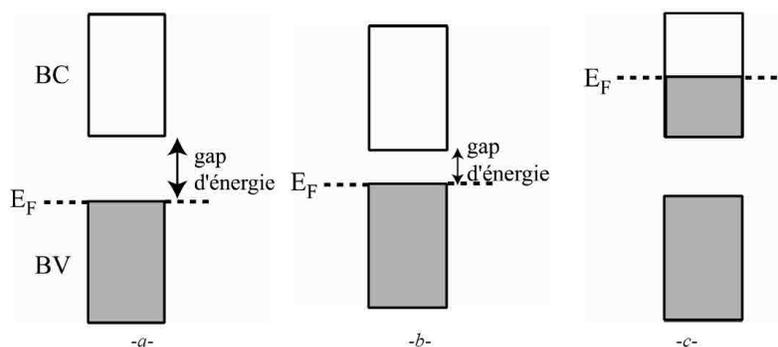
### I. 2. 2. 1 Notion de conductivité ( $\sigma$ ):

La conductivité électrique est une propriété de la matière qui caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. Son unité est le Siemens par centimètre (S.cm<sup>-1</sup>). Sa gamme de valeurs est étonnamment étendue, elle peut être comprise entre 10<sup>-18</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour un isolant comme le polystyrène et 10<sup>8</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour les meilleurs conducteurs à température ambiante tel que le cuivre ou l'argent. On peut classer les différents matériaux selon leur valeur de conductivité à température ambiante, dans un des trois domaines suivants :

- Conducteur :  $1 < \sigma < 10^6$  ( tel que : Cu, Hg, métaux précieux,...)
- Semi-conducteur :  $10^{-4} < \sigma < 1$  ( cas de Si, Ge,....)
- Isolant :  $\sigma < 10^{-5}$  (exemple : soufre, téflon,...)

### I. 2. 2. 2 Effet de la température sur la conductivité

La conduction électrique dans ces matériaux moléculaires résulte du recouvrement des orbitales électroniques des atomes chalcogénoïdes appartenant aux molécules donneuses voisines dont l'arrangement se présente en chaînes dans le réseau cristallin. Par conséquent un remplissage partiel des bandes de conduction avec des électrons génère dans ce type de composés un état métallique. On peut observer deux cas de comportements (Schéma 7).



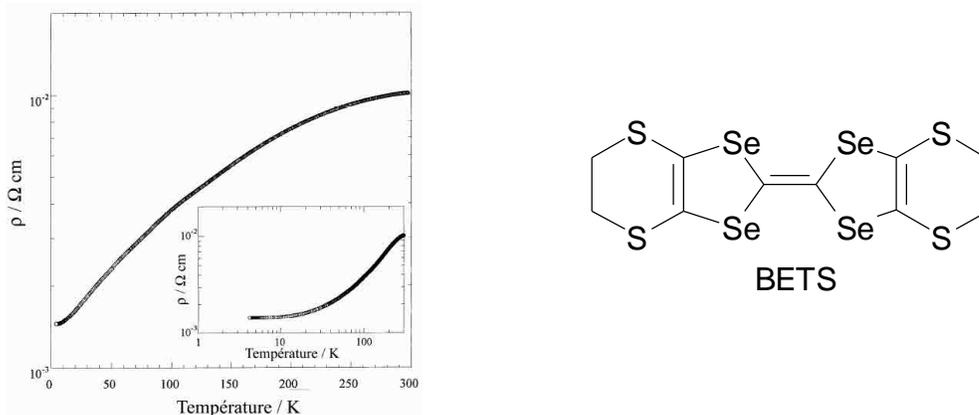
**Schéma 7:** Représentation du remplissage des bandes d'énergie dans des composés

(a) isolant, (b) semi-conducteur et (c) conducteur

( $E_F$  : niveau de Fermi, Bv : bande de valence, BC : bande de conduction).

#### a) Le comportement métallique

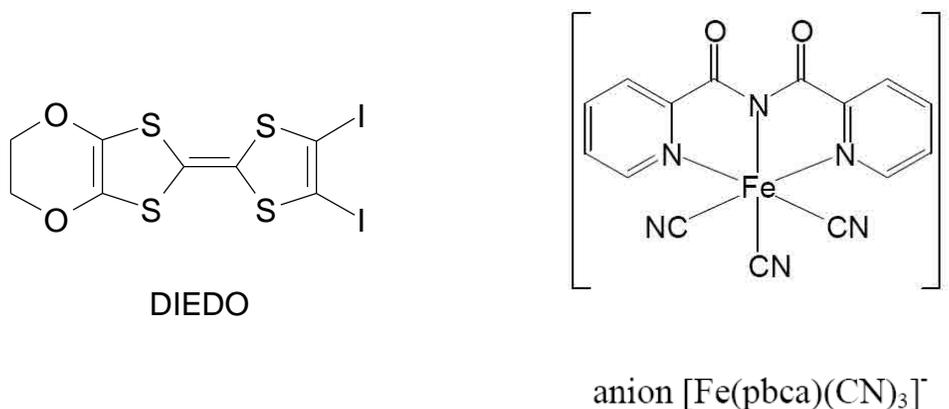
Un composé conducteur est caractérisé par la présence d'une ou de plusieurs bandes d'énergie partiellement remplies où il résulte un déplacement possible des électrons (Schéma 7 (c)). Ce comportement conducteur peut-être illustré par le composé  $(\text{BETS})_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  dont la variation thermique de la résistivité est représentée sur la (Figure 9). La variation de la résistivité en fonction de la température d'un composé conducteur sera caractérisée par une diminution progressive de la résistivité lorsque la température décroît <sup>[80]</sup>.

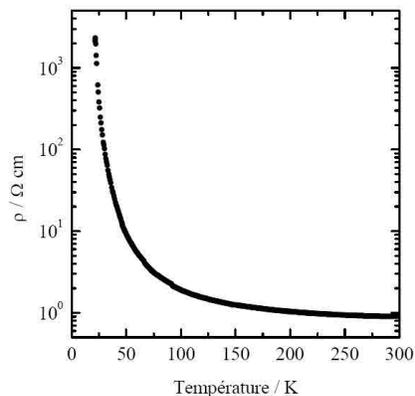


**Figure 9** : Variation de la résistivité en fonction de la température de  $(\text{BETS})_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  : comportement conducteur.

### b) Le comportement semi-conducteur

Un composé semi-conducteur est caractérisé par un remplissage des bandes d'énergie identique à celui d'un composé isolant c'est-à-dire que ses bandes d'énergie sont totalement pleines ou totalement vides. Cependant, le gap séparant les deux bandes est suffisamment faible pour permettre le passage des électrons de l'une à l'autre avec un apport énergétique peu important (Schéma 7 (b)). Le composé  $\beta$ -[DIEDO] $_2$ [Fe(pbca)(CN) $_3$ ] <sup>[81]</sup> synthétisé au laboratoire illustre le comportement semi-conducteur. La variation de sa résistivité en fonction de la température est présentée sur la Figure 10. L'allure de la courbe d'un composé semi-conducteur se caractérise par l'augmentation de la résistivité à basse température.





**Figure 10 :** Variation thermique de la résistivité de  $\beta$ -[DIEDO]<sub>2</sub>[Fe(pbca)(CN)<sub>3</sub>] : comportement semi-conducteur.

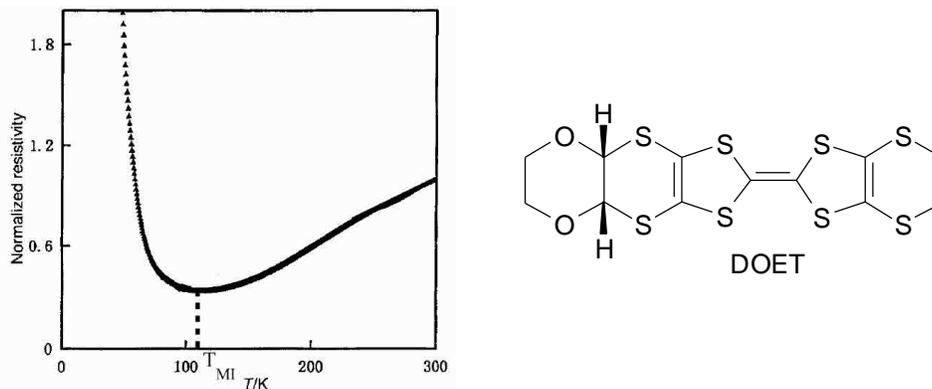
### c) Le comportement Isolant

Dans un composé isolant, aucun déplacement des électrons n'est possible puisque leur nombre est tel que les bandes d'énergie sont entièrement pleines ou entièrement vides et que l'écart énergétique (gap) séparant la bande vide et la bande pleine est trop important pour qu'un électron passe de l'une à l'autre sans un apport énergétique très important (Schéma 7(a) )

- **La transition métal -isolant**

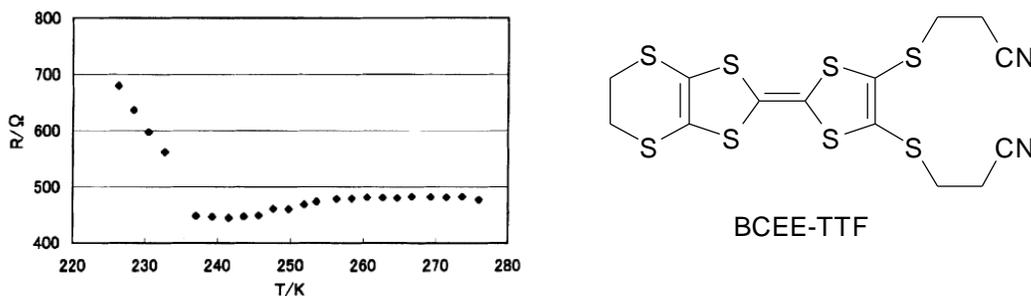
En outre, pour un nombre de matériaux organiques, on observe souvent, à une température donnée, le passage d'un comportement à un autre appelé transition comme par exemple :

Il faut noter que certains composés comme (DOET)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (Figure 11) possèdent des propriétés de conduction électronique mais, à partir d'une certaine température, ils subissent une transition vers un état isolant. Cette transition est fréquente, elle se produit à des températures variables et se caractérise par une brusque augmentation de la résistivité à une certaine température. Cette transition est le plus souvent due à des distorsions du réseau appelées distorsions de Peierls.



**Figure 11** : Variation thermique de la résistivité du composé  $(DOET)_2BF_4$  :transition Métal-Isolant<sup>[82]</sup>.

Ainsi, le sel  $(BCEE-TTF)(PF_6)$  a montré un caractère métallique à température ambiante puis devenu isolant en dessous de 240K comme il est montré dans la (Figure 12) <sup>[83]</sup>.

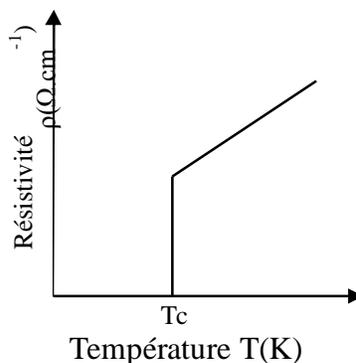


**Figure 12** : La résistivité en fonction de la Température du sel  $(BCEE-TTF)(PF_6)$

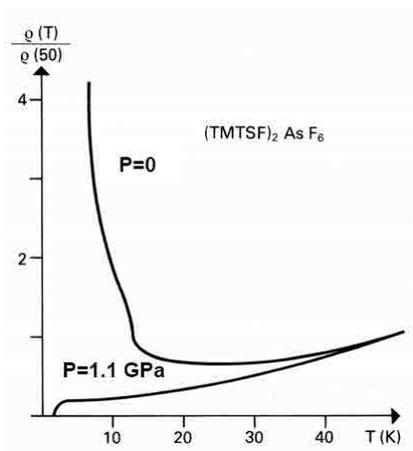
- **La transition métal -supraconducteur**

En abaissant la température quelques métaux ne suivent pas une loi de croissance régulière à basse température. Leur résistivité devient brusquement nulle pour une température  $T_c$  appelée

température critique. Le métal présente alors l'état supraconducteur. Ce phénomène a été notamment observé dans le cas du matériau organique  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [84] (Figure 13).



**Figure 13 :** transition métal-supraconducteur



**Figure 14 :** Résistivité d'un sel présentant une transition métal-isolant sous vide ( $P=0$ ) et une transition supraconductrice à 1.6 K sous une pression de 1.1 GPa [85]

Cette transition est la plus recherchée. Elle se produit pour les composés moléculaires à des températures critiques très souvent inférieures à 10 K. Dans la recherche de matériaux supraconducteurs, l'augmentation de la température critique est l'un des objectifs principaux.

### I. 2. 3 Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques :

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que la conductivité de tels systèmes essentiellement due à deux facteurs fondamentaux, l'un d'ordre structural et l'autre d'ordre électronique.

#### I. 2. 3. 1 Facteur structural :

##### I. 2. 3. 1. 1 Complexes de transfert de charge (CTC) :

L'étude structurale par diffraction des rayons X des CTC a montré qu'il peut exister deux sortes d'empilements des molécules :

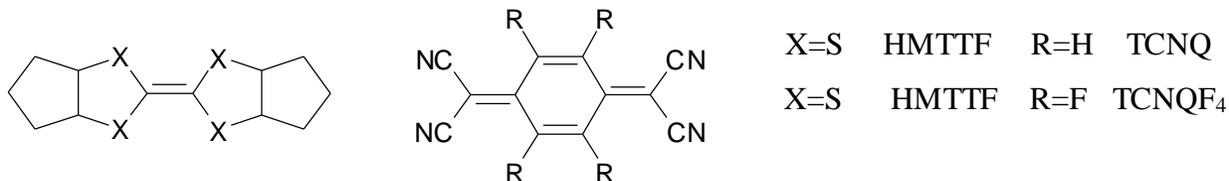
#### a) empilement colonnaire alterné

Le premier est un empilement colonnaire alterné entre le donneur D et l'accepteur A. Ce type d'arrangement défavorise la délocalisation des électrons libres ; ce qui conduit à des composés isolants.



**Schéma 8** : Empilement colonnaire alterné

Un exemple typique est celui de l'hexaméthylènetétrasélénafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (HMTTF-TCNQ) <sup>[86]</sup>, (Figure 15).



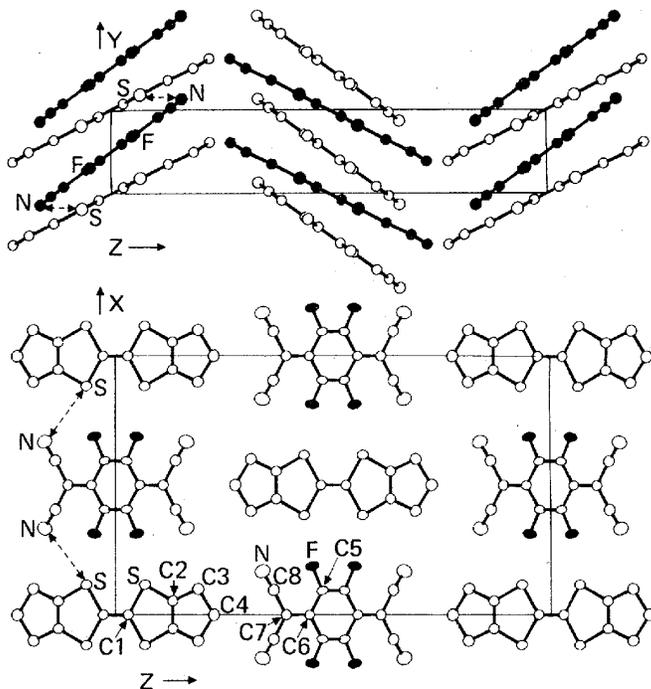


Figure 15 : structure orthorhombique de type alterné de HMTTF-TCNQF<sub>4</sub>, qui est isostructurale avec HMTTF-TCNQ

b) empilement colonnaire séparé

Le second est un empilement formé de colonnes de donneurs et d'accepteurs juxtaposées. Les molécules de donneurs et d'accepteurs doivent donc être plutôt planes avec un faible encombrement stérique pour favoriser un empilement régulier de type séparé. Cette caractéristique semble être essentielle à la conductivité de ces systèmes.

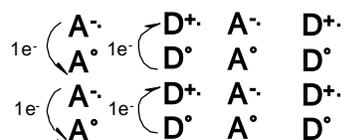


Schéma 9 : Empilement colonnaire séparé

Lorsqu'un tel arrangement structural est associé à un transfert de charge partiel, la délocalisation des électrons libres le long des colonnes est alors possible. Elle génère des complexes conducteurs comme le TTF-TCNQ (Figure 16).

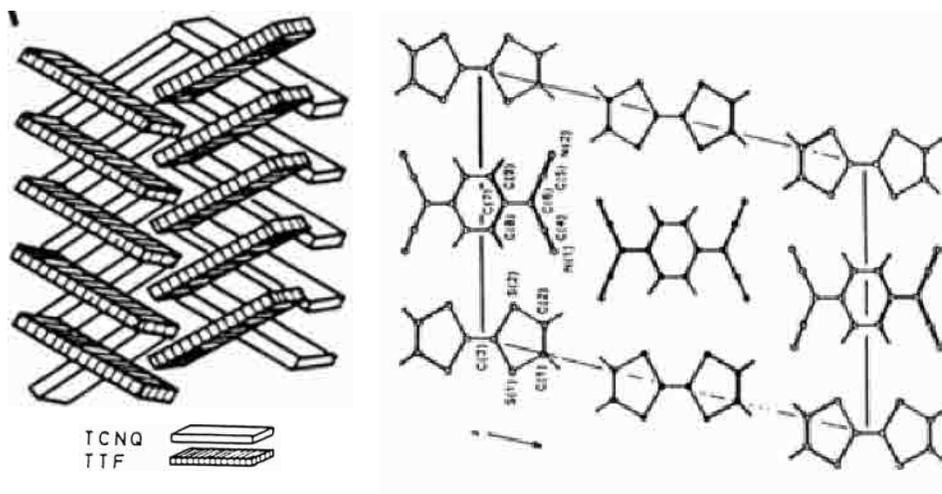


Figure 16 : Structure cristalline du TTF-TCNQ [87]

I. 2. 3. 1. 2 Sels d'ions radicaux (SIR) :

Pour les SIR, les études structurales ont aussi montré que les matériaux conducteurs présentaient le plus souvent des structures homogènes de donneurs. Les anions (X), qui assurent uniquement la neutralité électrique du système, se placent entre les colonnes de donneurs. En fonction de son volume et de sa géométrie, le contre ion peut cependant influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs et de ce fait il peut modifier les propriétés de conduction.

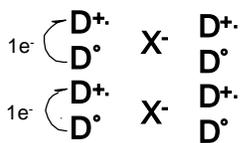


Schéma 10 : Empilement colonnaire des SIR

L'exemple représentatif est le sel supraconducteur  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (Figure 17)

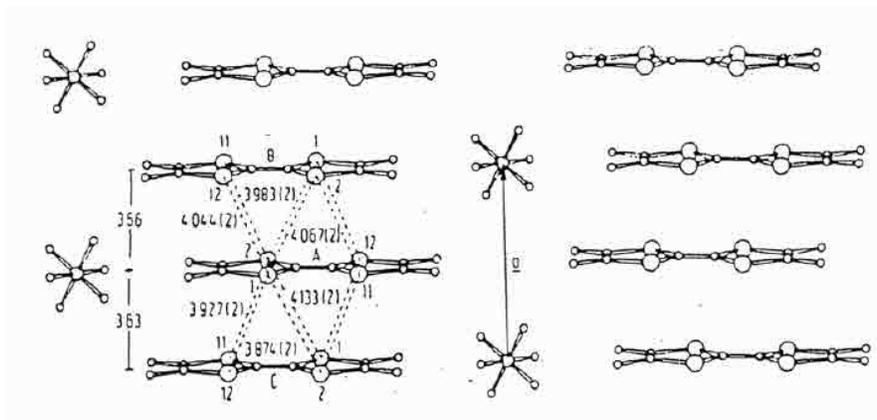


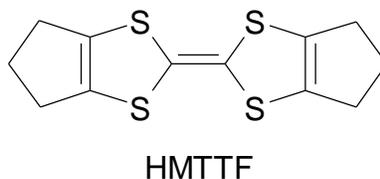
Figure 17 : Structure cristalline de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [88]

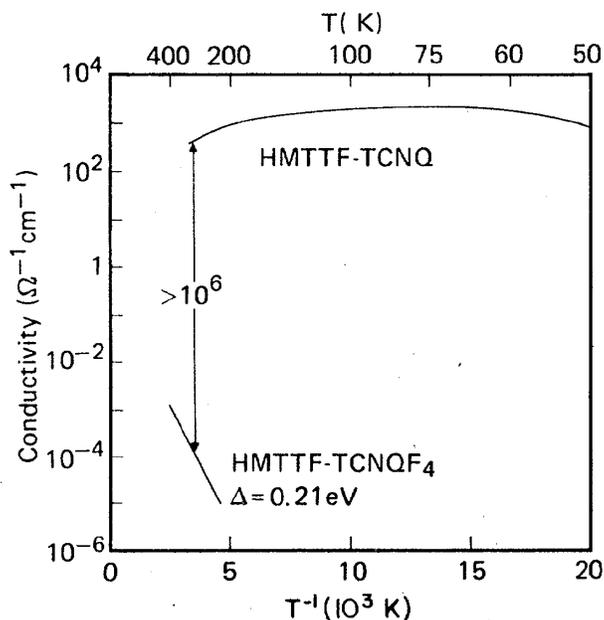
### I. 2. 3. 1. 3 Choix des molécules constituant le système

#### a) L'accepteur

Il devra respecter les mêmes critères que le donneur, c'est-à-dire la planéité et le faible encombrement stérique afin de favoriser des empilements réguliers.

Les deux complexes HMTTF-TCNQ et HMTTF-TCNQF<sub>4</sub> sont isostructuraux [86]. Le sel de TCNQ présente à température ambiante une conductivité de type métallique, avec une transition métal-semiconducteur à environ 48K, tandis que le sel de TCNQF<sub>4</sub> est semi-conducteur dès la température ambiante. A 300K, les conductivités de ces deux complexes diffèrent d'un facteur de l'ordre 10<sup>6</sup>. Pourtant, ces deux matériaux présentent tous deux un empilement de type alterné (Figure 15).



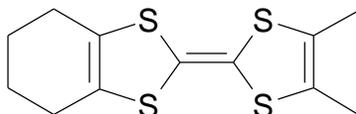


**Figure 18 :** Comparaison de la conductivité des deux sels isostructuraux HMTTF-TCNQ et HMTTF-TCNQF<sub>4</sub>

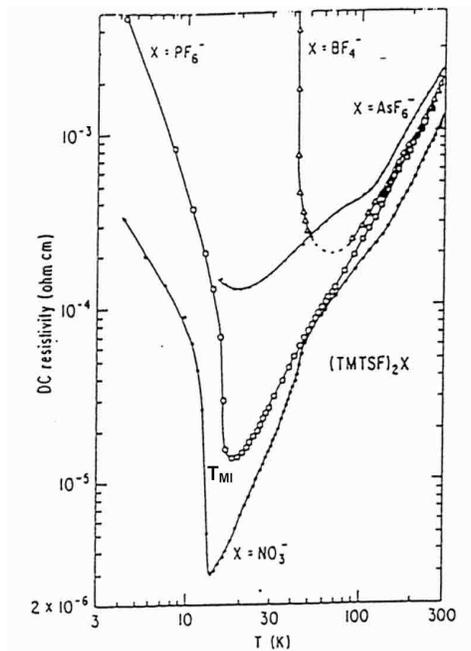
### b) Choix de l'anion X

Les travaux réalisés par A.K. Gouasmia et coll. <sup>[89]</sup> ont mis en évidence l'existence d'une relation entre la nature du contre ion, la régularité de l'empilement et la conductivité des matériaux dérivés synthétisés.

En effet, le sel (CHDMTTF)ReO<sub>4</sub> qui présente un empilement régulier avec une faible dimérisation est un conducteur ( $\sigma = 1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) à température ambiante. Par contre, le (CHDMTTF)ClO<sub>4</sub>, pour lequel l'empilement des cations est caractérisé par une forte dimérisation est un semi-conducteur.

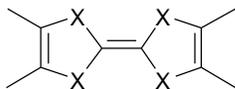
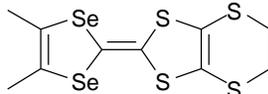
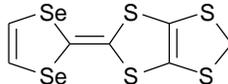
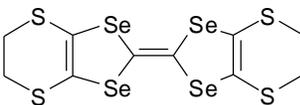
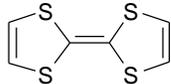
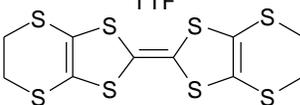
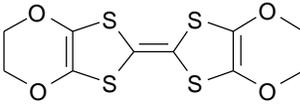
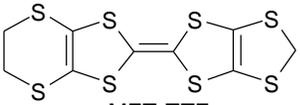
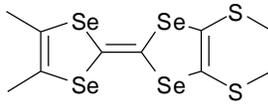
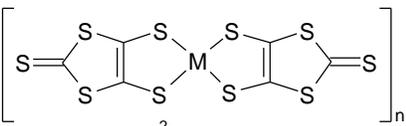


CHDMTTF = cyclohexenodiméthyltétrathiafulvalène



**Figure 19 :** Dépendance en température à pression ambiante de la résistivité électrique de sels (TMTSF)<sub>2</sub>X avec des anions de différentes géométries.

Tableau 5 : Quelques supraconducteurs organiques impliquant des donneurs de type TTF

Composé	Tc(K)	
<b>TMTXF</b>		
(TMTTF) <sub>2</sub> Br.	0,8 (26 kbar)	TMTTF : X=S
(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	0,9(12 kbar)	TMTSF : X=Se
(TMTSF) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	1,1(12 kbar)	
(TMTSF) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	0,4(11 kbar)	
(TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub>	1,4(12 kbar)	
(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	1,3(9,5 kbar)	
(TMTSF) <sub>2</sub> FSO <sub>3</sub>	2,1(6,5 kbar)	DMET
(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	1,4.	
<b>ET</b>		
(ET) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	2,0(4,5 kbar)	MDT-TTF
β-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	1,4	
β*-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	8,0(0,5 kbar)	
γ-(ET) <sub>3</sub> I <sub>2,5</sub>	2,5	BEDT-TSF
θ-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> et κ-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	3,6	
α-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	7-8	
β-(ET) <sub>1,96</sub> (MET) <sub>0,04</sub> I <sub>3</sub>	4,6	TTF
β-(ET) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,8	
β-(ET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	5,0	BEDT-TTF
κ-(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>2,89</sub> Br <sub>8</sub>	4,3;6,7(3,5 kbar)	
(ET) <sub>2</sub> Hg <sub>1,41</sub> Br <sub>4</sub>	2,0	BEDO-TTF
κ-(ET) <sub>2</sub> Cu(SCN) <sub>2</sub>	10,4	
κ-(ET) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	5,0	
κ-(ET) <sub>2</sub> Cu[[N(CN) <sub>2</sub> ]] Br.	11,6	MET-TTF
κ-(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ] Cl	12,(0,3 kbar)	
(ET) <sub>4</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	2,0(6,5 kbar)	
(ET) <sub>4</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	1,2 (7 kbar)	DMET-TSF
κ-(ET) <sub>2</sub> Cu(CN)[N(CN) <sub>2</sub> ]	11,2	
κ'-(ET) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>	3,8	
κ-(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>	11,3	[M(dmit) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> avec M = Ni, Pd
β''-(ET) <sub>2</sub> SF <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5,2	
β''(ET) <sub>4</sub> Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.PhCN	8,5	
β''-(ET) <sub>4</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.PhCN	5,0	
<b>DMET</b>		
(DMET) <sub>2</sub> Au (CN) <sub>2</sub>	0,8(5 kbar)	
(DMET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	0,5	
(DMET) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	0,6	
(DMET) <sub>2</sub> AuCl <sub>2</sub>	0,8	
(DMET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	0,6(5 kbar)	
(DMET) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	1,0(1,5 kbar)	
κ-(DMET) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	1,9	
<b>Autres composés</b>		
κ-(MDT-TTF) AuI <sub>2</sub>	4,5	
β <sub>m</sub> -(BEDO-TTF)Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub>	1,1	
(BEDO-TTF)ReO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,9	
λ-(BEDT-TSF) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub>	8,0	
(DMET-TSF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	0,6	
(TTF)[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1,6 (7 kbar)	
α'-(TTF) [Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6,4 (20,7 kbar)	

### I. 2. 3. 2 Facteur électronique :

**Le transfert de charge ( $\rho$ )** : C'est lui qui stabilise le complexe en minimisant l'énergie de formation du cristal. On écrira généralement  $D^{+p}A^{-p}$ , pour signifier que le transfert de charge n'est pas nécessairement complet.

#### a) Complexes de transfert de charge <sup>[90]</sup> :

La conductivité électrique de toute substance est due à des mouvements plus ou moins ordonnés des électrons libres. Pour les matériaux conducteurs, ces mouvements sont liés au taux de transfert de charge (transfert d'électrons) entre le donneur et l'accepteur. Ce taux de transfert de charge ( $\rho$ ) peut varier de 0 à 1, on distingue trois cas :

c)  $\rho = 0$  : Complexe  $D^0A^0$  isolant (aucun électron à délocaliser) ;

d)  $\rho = 1$  : Complexe  $D^+A^-$  semi-conducteur ou isolant (la délocalisation électronique implique le passage par des états doublements chargés défavorables) ;

e)  $0 < \rho < 1$  : Complexe  $D^{\delta+}A^{\delta-}$  conducteur si la structure est favorable (les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique se fait aisément).

#### b) Sels d'ions radicaux :

Pour les SIR, on retrouve dans la plupart des cas l'état de valence mixte des systèmes conducteurs. Ainsi pour les SIR de la famille des TTF représentés par la formule  $D_nX_m$  et ayant un empilement favorable, si la stoechiométrie est telle que  $n > m$  le matériau est conducteur. C'est le cas du sel à valence mixte  $(TTF)Cl_{0,68}$  et de bien d'autres sels qui possèdent la stoechiométrie  $(TTF)_2X$ , comme le  $(TMTTF)_2Br$ .

Par contre, en absence de valence mixte, les sels de type  $(TTF)_1Cl_1$  assimilables à un CTC ionique dont le donneur est totalement oxydé, sont des matériaux isolants<sup>[91]</sup>.

### I. 2. 4 Choix du système donneur -accepteur :

Pour éviter l'oxydation totale ou nulle du donneur d'un CTC et favoriser un transfert de charge partiel, le groupe de Wheland a proposé qu'il faudrait que les deux molécules (D et A) formant le matériau aient des pouvoirs donneurs et accepteur modérés<sup>[92]</sup>.

$$E^{1/2}_{1/2}(A) - E^{1/2}_{1/2}(D) < 0.25V$$

$$\text{Avec } 0.1V < E^{1/2}_{1/2}(D) < 0.4V \text{ et } -0.02V < E^{1/2}_{1/2}(A) < 0.35V$$

### I. 2. 5 Dimensionnalité :

Un bon nombre de matériaux organiques conducteurs de type TTF-TCNQ présentent une conductivité élevée à température ambiante puis subissent à basse température une transition métal-isolant (Figure 19). Celle-ci est liée à une distorsion structurale connue sous le nom de distorsion de Peierls<sup>[93]</sup>. Ce phénomène est caractéristique des systèmes unidimensionnels (1D) qui présentent de bons contacts intra-chaines sans contact inter-chaines. Il en résulte qu'en dessous de la température de transition métal-isolant (TM-I), le réseau cristallin subit des vibrations dues au couplage électron-phonon créant un gap d'énergie important entre la HOMO et la LUMO (Schéma 11). Les spins d'ions radicaux vont alors s'apparier changeant ainsi la périodicité du réseau et donc les distances intermoléculaires le long des chaînes de donneurs ou d'accepteurs. Ceci rend le recouvrement régulier des orbitales  $TTF^{p+}$  impossible, alors le système devient semi-conducteur voire isolant. Ce phénomène peut être évité en augmentant la dimensionnalité du matériau (Figure 20)<sup>[94]</sup>. Pour cela, deux méthodes sont généralement utilisées : l'une physique et l'autre chimique.

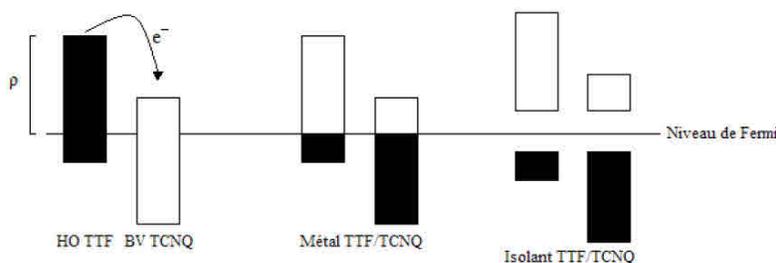
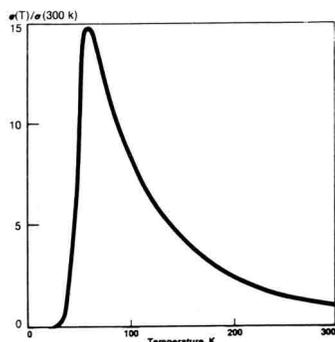
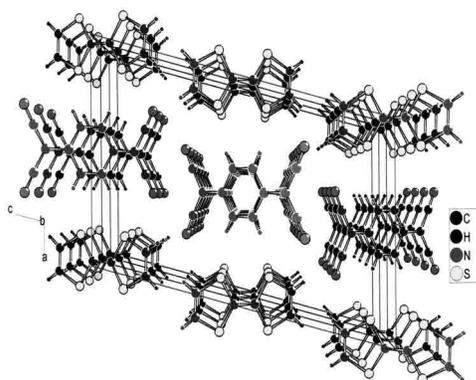


Schéma 11



Transition Métal -Isolant  
Complexe TTF -TCNQ



⇒ Caractère monodimensionnel

Figure 20

### I. 2. 5. 1 Méthode physique :

Cette distorsion structurale peut être évitée par l'application d'une haute pression sur le matériau qui provoque l'ordonnement des molécules et permet de contrer la dimérisation de la chaîne en diminuant les distances interatomiques ou intermoléculaires dans le réseau cristallin.

Ainsi, dans le sel de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , les molécules TMTSF s'empilent les unes au dessus des autres telles des assiettes formant des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques  $\text{PF}_6^-$ . Il y a un fort recouvrement entre nuages électroniques de molécules voisines suivant l'axe d'empilement (Figure 21). Tandis que les recouvrements sont 10 à 100 fois plus faibles suivant les directions perpendiculaires à l'axe d'empilement des colonnes; le phénomène de transport est alors pratiquement unidimensionnel.

Le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  qui subit une transition métal-isolant vers 12K à la pression atmosphérique, devient ainsi supraconducteur ( $T_c = 0.9\text{K}$ ) sous une pression de 12 kbar. Par contre, dans les systèmes bidimensionnels (2D), où les interactions intra et interchaines existent, cette distorsion

est rarement observée et l'état supraconducteur est obtenu uniquement par abaissement de la température.

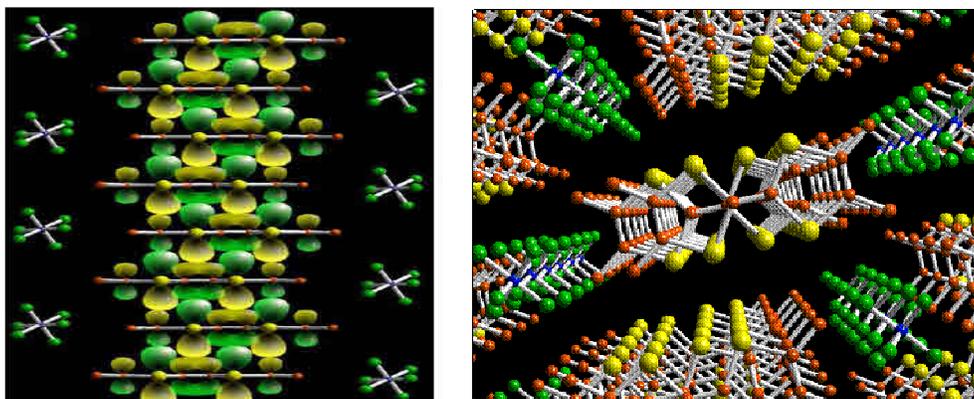


Figure 21 : Recouvrements du SIR  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [88]

### I. 2. 5. 2 Méthode chimique :

Plusieurs axes de recherches ont été développés afin d'essayer de trouver les meilleures conditions d'accès et surtout pour stabiliser l'état métallique, voire atteindre l'état supraconducteur à des températures critiques plus élevées. Dans ce but, l'augmentation de la dimensionnalité électronique et structurale des matériaux semble être un facteur capital. Parmi les orientations actuelles pour y parvenir, plusieurs voies étudiées portent sur la modification structurale des précurseurs dérivés du tétrathiafulvalène (TTF). Les unes consistent à lier entre elles, par covalence, deux ou plusieurs unités TTF pour former les enchaînements structuraux bidimensionnels visés. D'autres consistent à polychalcogéner ces entités et/ou à les fonctionnaliser pour favoriser la formation d'interactions moléculaires notamment via des liaisons de Van der Waals.

#### a) Remplacement des atomes de soufre par des atomes de sélénium ou de tellure :

Comme les atomes de sélénium et de tellure possèdent des orbitales atomiques plus volumineuses et plus diffuses que les atomes de soufre, l'introduction de tels atomes dans le

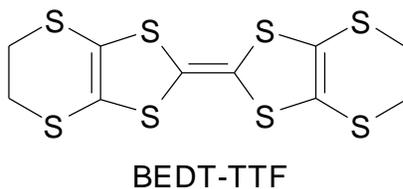
donneur favorise les interactions moléculaires intra et inter-chaines dans les CTC résultants. Le passage du tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF) au tétraméthyltétrasélenafulvalène (TMTSF) illustre bien ce phénomène.



Contrairement au  $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$  <sup>[95]</sup> qui est unidimensionnel, le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  <sup>[96]</sup> tend vers un caractère bidimensionnel grâce aux interactions moléculaires intra et inter-chaines des atomes de sélénium. Des interactions intra et inter-chaines se font également entre cations et anions.

### b) Augmentation du nombre d'hétéroatomes dans le donneur (polychalcogénéation) :

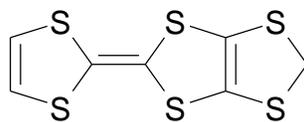
La présence d'un grand nombre d'hétéroatomes à orbitales plus au moins diffuses tels que le soufre ou le sélénium dans les donneurs, augmente les contacts entre donneurs dans le réseau cristallin, et permet d'obtenir des matériaux bidimensionnels. Le bis-éthylènedithiotétrathiafulvalène (BEDT-TTF), contenant huit atomes de soufre, est à l'origine de plusieurs matériaux conducteurs, voire supraconducteurs comme le  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4$ . <sup>[97]</sup>



### c) Introduction d'une dissymétrie :

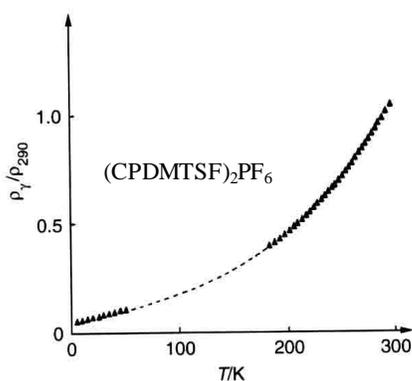
Les dérivés dissymétriquement substitués du TTF ont tendance à former des dimères centrosymétriques au sein du matériau ce qui favorise leur bidimensionnalité notamment par la

formation de feuillets de dimères orthogonaux. Il en résulte une stabilisation de l'état métallique de ces sels jusqu'aux plus basse températures, comme dans le sel  $(\text{MDT-TTF})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  [98].



MDT-TTF

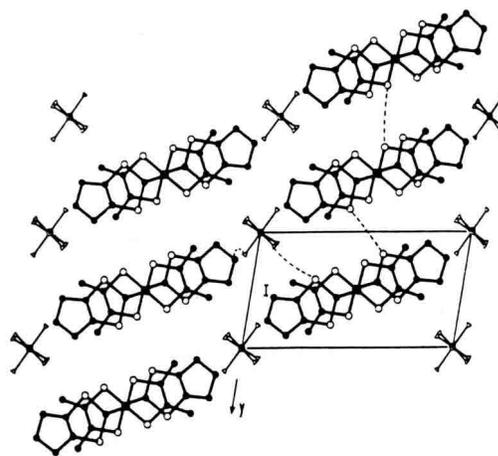
L'étude de la résistivité électrique en fonction de la température du sel  $(\text{CPDMTSF})_2\text{PF}_6$  montre une stabilité métallique à basse température qui a été associée au caractère bidimensionnel de la structure colonnaire régulière (les molécules de donneur s'empilent tête-bêche). Il est à noter que plusieurs sels issus de donneurs dissymétriques comme le DMET-TTF ont montré leur propriété de supraconducteurs [99].



Stabilisation métallique à basse température

Complexe  $(\text{CPDMTSF})_2\text{PF}_6$

TTF dissymétrique



⇒ Caractère bidimensionnel

Figure 22

Dans le but d'améliorer les propriétés conductrices et supraconductrices des conducteurs organiques, les investigations des mécanismes et des processus de conduction ont donné naissance à de nombreux développements.

#### d) Introduction d'un système $\pi$ conjugué entre les hétérocycles 1,3 -dithioles du TTF :

Grâce à leur système étendu, ce type de donneurs fait actuellement l'objet d'une intense activité puisque l'extension spatiale vise à la fois à :

- Une meilleure stabilisation des états oxydés ;
- Une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques ;
- Une dimensionnalité accrue des matériaux par multiplication des interactions  $\pi$ , liantes, et le renforcement des contacts inter et intrachânes par diminution des répulsions coulombiennes grâce à des densités de charge atténuées.

Parmi les modifications apportés, on trouve l'insertion d'un système vinylique ( $d_1$ ) [100] et thiénylène vinylène ( $d_2$ ) [101], ou d'espaceurs rigides dérivés du p-quinodiméthane ( $d_3$ ) [102].

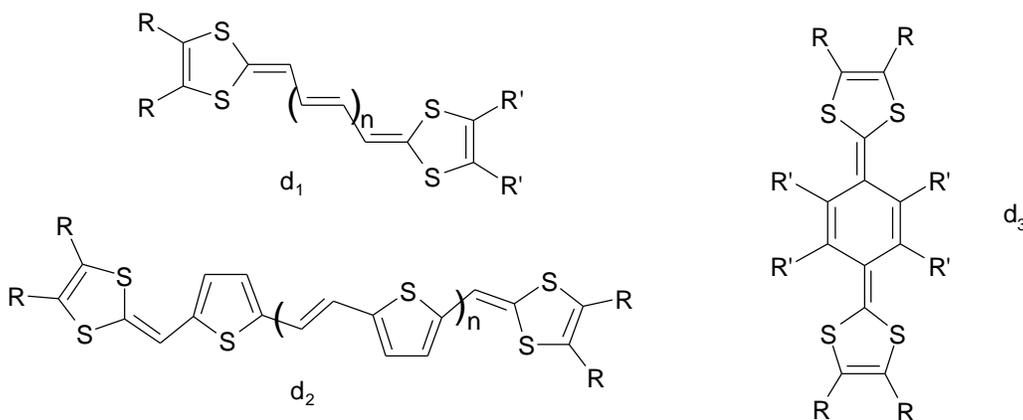


Schéma 12

En effet, les dérivés de p-quinométhane présentent des propriétés très intéressantes induites par leurs caractéristiques électroniques et géométriques uniques.

### e) les TTF hybrides faisant intervenir deux unités TTF et TTF étendu de type p-quinonique

Les TTF dimères fusionnés ont des types d'architectures variés par exemple en forme de **T**, de **H** ou de **+**. Ils permettent d'atteindre aisément des états polyoxydés. Les voltammétries cycliques réalisées sur ce type de donneurs ont montré leur fort caractère donneur  $\pi$  et le passage de l'état neutre au stade dicationique en une seule étape d'oxydation [103].

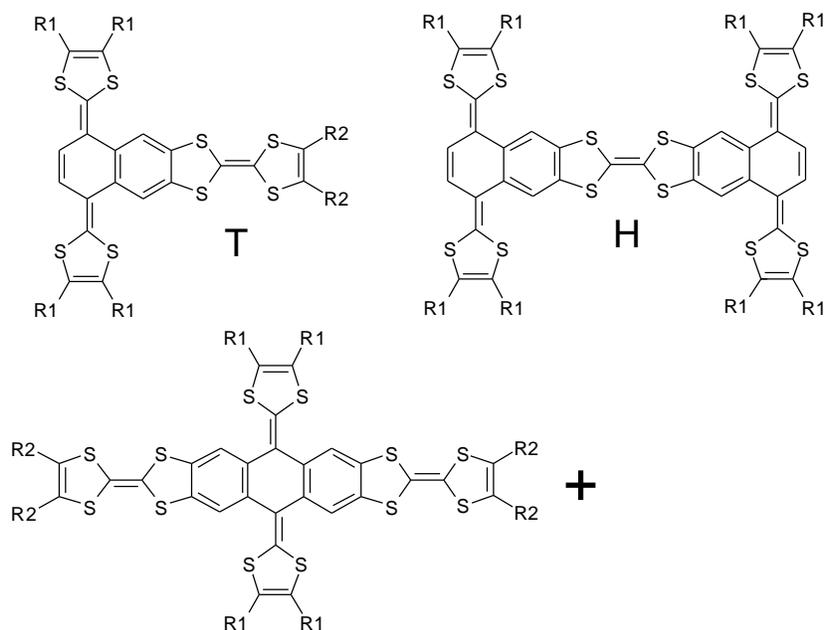


Schéma 13

### f) les bis et oligo-TTF :

Les systèmes qui présentent deux unités TTF séparés par un espaceur conjugué sont d'un intérêt tout particulier. Les matériaux correspondants présentent pour la plupart une conductivité élevée (dont quelques uns sont supraconducteurs), favorisée par la conjugaison entre les donneurs qui diminue effectivement les répulsions coulombiennes au sein des espèces chargées, et l'augmentation de leur dimensionnalité. Ainsi, de nombreux TTF dimères avec différents espaceurs conjugués ont été synthétisés ( $f_1$  [104],  $f_2$  [104],  $f_3$  [105], (Schéma 14-a)).

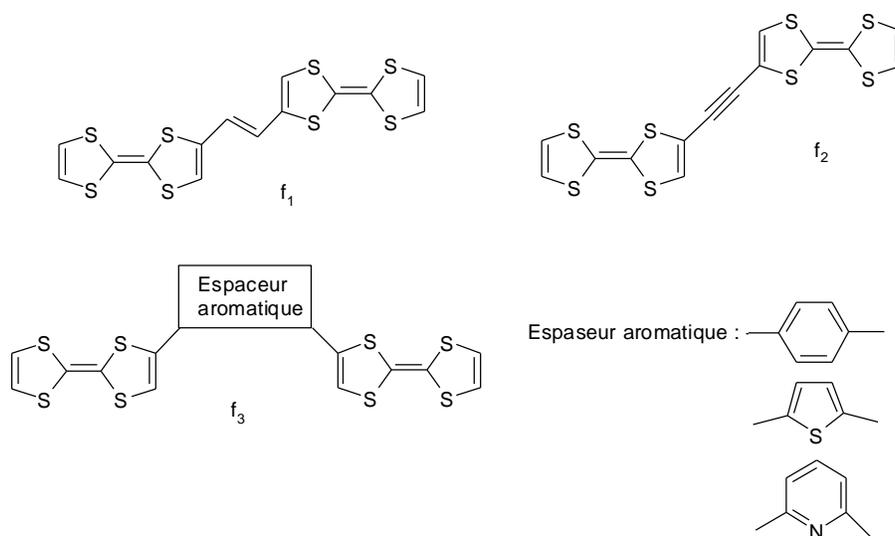


Schéma 14-a

Le composé  $f_1$  conduit à des complexes de transfert à charge de stœchiométrie 1/1 avec les accepteurs TCNQF<sub>4</sub> ou DDQ, dont les conductivités à température ambiante sont respectivement de 3,6 et 0,11 S.cm<sup>-1</sup>. Par comparaison, les complexes TTF-TCNQF<sub>4</sub> (10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>) [106] et TTF-DDQ (10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>) [107], sont isolants avec un transfert de charge total.

Y. Misaki et T. Mori, ont développé une approche qui consiste à synthétiser des TTF fusionnés au sein desquels une unité tétrapentalène est insérée au niveau de la double liaison centrale du TTF.

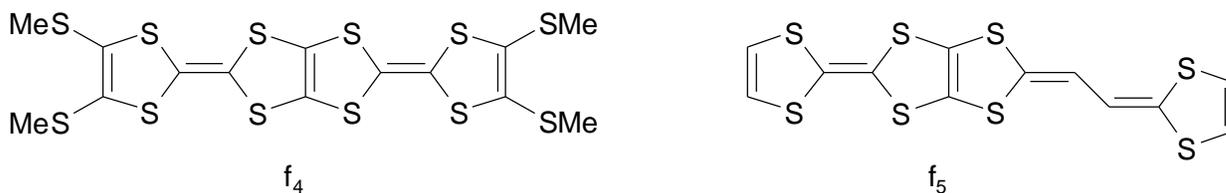


Schéma 14-b

Ces donneurs sont à l'origine de matériaux présentant des conductivités électriques remarquables. Ainsi, les sels de cations radicaux  $f_4.I_3$  ( $\sigma = 700$  S.cm<sup>-1</sup>) [108] et  $f_5[Au(CN)_2]_{0.4}$  (supraconducteur,  $T_c = 4K$ ) [109] sont les plus représentatifs de la famille.

### I. 3 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MATERIAUX A PROPRIETES CONDUCTRICES ET MAGNETIQUES

Le magnétisme est connu depuis longtemps. En 1925, les physiciens américains Samuel Abraham Goudsmit et George Eugène Uhlenbeck ont montré que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

Aujourd'hui, en chimie, un des objectifs de la recherche dans le domaine des matériaux consiste à synthétiser et à étudier des systèmes multifonctionnels. La flexibilité de la chimie moléculaire permet d'assembler, dans un même système, diverses briques dotées de propriétés différentes et complémentaires. Le but est d'établir une synergie entre ces propriétés.

#### I. 3. 1 Le magnétisme :

Le magnétisme d'un matériau moléculaire est essentiellement dû à ses électrons, la partie résultante des noyaux étant comparativement négligeable.

Le magnétisme est avant tout un phénomène macroscopique. Tout corps réagit à l'application d'un champ magnétique  $\vec{H}$  induisant ainsi dans le solide une aimantation  $\vec{M}$ . L'induction magnétique totale dans la substance s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

La réponse du matériau se traduit alors par une grandeur caractéristique appelée la susceptibilité magnétique  $\chi$  qui est donnée par la relation

$$\chi = d\vec{M} / d\vec{H}$$

Si M est linéaire en champ alors :

$$\chi = M / H$$

avec  $\chi$  en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ , M en  $\text{cm}^3 \text{G mol}^{-1}$  et H en G (Gauss).

L'aimantation d'un matériau doit être égale à la somme des moments magnétiques de tous les électrons célibataires, (la somme des moments magnétiques de deux électrons appariés s'annulant) ramenée à un volume.

Un matériau possède donc une aimantation qui résulte des moments magnétiques de chaque électron célibataire.

L'apparition d'une aimantation macroscopique, est induite par l'application d'un champ magnétique externe. La coupure de ce champ magnétique a pour conséquence la suppression de l'aimantation macroscopique qui peut-être habituellement observée dans le cas des solides dia- ou paramagnétiques. Bien évidemment, ceci résulte de l'absence de moments magnétiques locaux dans le premier cas et de la présence de moments totalement découplés et orientés aléatoirement dans le second cas.

Au contraire, les aimants permanents présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur et en dessous d'une certaine température. Ce qui s'explique en considérant l'existence d'interactions entre les moments magnétiques locaux qui entraînent, indépendamment de toute influence extérieure, un phénomène coopératif de mise en ordre de ces moments.

### **I. 3. 2 Différents comportements magnétiques des solides :**

#### **a) Le diamagnétisme :**

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière liée aux électrons, elle résulte de l'interaction du moment orbitalaire de la substance chimique avec un champ magnétique externe. En effet, lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un atome, ses électrons sont soumis à une force de Lorentz, et vont donc prendre une trajectoire circulaire. Ces électrons vont alors créer un champ induit de sens opposé au champ appliqué. Le diamagnétisme est caractérisé par une susceptibilité négative et indépendante de la température.

Les matériaux diamagnétiques s'aimantent faiblement dans le sens opposé au champ. Leur aimantation cesse dès que le champ magnétique est supprimé.

### b) Paramagnétisme :

Le paramagnétisme est caractérisé quant à lui par la présence de spins électroniques non appariés dans le solide et par l'existence du moment de spin permanent. Il résulte de la tendance des moments de spins à s'aligner dans un champ magnétique. Dans ce cas l'induction magnétique  $\vec{B}$  est supérieure au champ magnétique appliqué  $\vec{H}$  et il en résulte donc une contribution positive à la susceptibilité magnétique totale, environ 100 fois plus forte que les effets du diamagnétisme (typiquement de l'ordre de  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) dépendant du champ magnétique appliqué et de la température.

Dans un solide, les deux effets dia et paramagnétique coexistent et la susceptibilité observée,  $\chi_{\text{tot}}$  résulte de la somme des deux contributions diamagnétique  $\chi_{\text{dia}}$  et paramagnétique  $\chi_{\text{para}}$  :

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$$

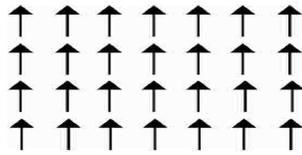
Les matériaux paramagnétiques s'aimantent dans le sens du champ magnétique, et l'aimantation s'annule dès que le champ magnétique est supprimé.

Un solide ne possédant pas d'électrons célibataires aura donc une susceptibilité magnétique résultant uniquement de la contribution diamagnétique alors qu'un solide possédant des électrons non appariés aura en plus une contribution paramagnétique.

### c) Ferromagnétisme :

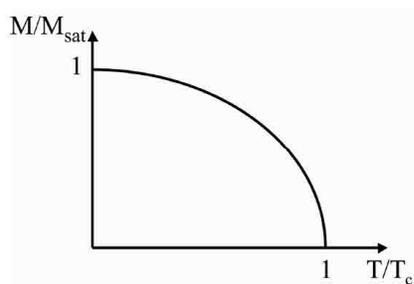
Dans certaines substances (Fe, Co, Ni, alliages : SmCo<sub>5</sub>, TbFe<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>5</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, par exemple) l'aimantation sous champ magnétique faible peut prendre des valeurs importantes

de plusieurs milliers de fois plus grandes que celles des corps diamagnétiques ou paramagnétiques, correspondant à l'alignement parallèle des moments individuels dans la même direction (Schéma 15).



**Schéma 15** : Alignement des moments magnétiques pour un composé ferromagnétique.

L'aimantation dans un matériau ferromagnétique augmente brusquement en champ faible à la température de transition  $T_c$ . Une aimantation spontanée apparaît dans le matériau en dessous d'une température critique  $T_c$  appelée température de Curie. Au-delà, de cette température, les spins se comportent comme dans un système paramagnétique. Le Schéma 16 montre, la variation de l'aimantation en fonction de la température pour un composé ferromagnétique.



**Schéma 16** : Variation de l'aimantation en fonction de la température pour un composé ferromagnétique.

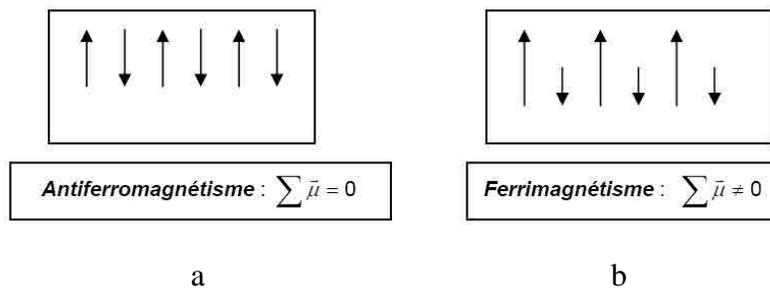
Les substances de cette catégorie sont fortement attirées par les pôles d'un aimant, et s'aimantent facilement elles-mêmes, devenant ainsi des aimants permanents.

Les aimants permanents et les matériaux ferromagnétiques sont couramment utilisés dans les magnétoscopes (les bandes d'enregistrement), les écouteurs, les voitures, le téléphone, ils sont sur les cartes de crédit, dans les billets de banque etc...

Il existe d'autres types de matériaux magnétiques tels que les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

#### d) Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme :

Il existe d'autres états ordonnés magnétiques. Cependant, le mode de couplage est différent. Dans un antiferromagnétique (Schéma 17-a), les moments magnétiques microscopiques voisins sont antiparallèles. Ainsi, ceci n'a pas d'aimantation spontanée résultante. Le ferrimagnétisme correspond à des interactions entre proches voisins, mais entre des moments d'amplitudes différentes (Schéma 17-b), ce qui donne lieu à une aimantation résultante non nulle. Notons que la plupart des applications relèvent du comportement ferrimagnétique : les ferrites (céramiques).



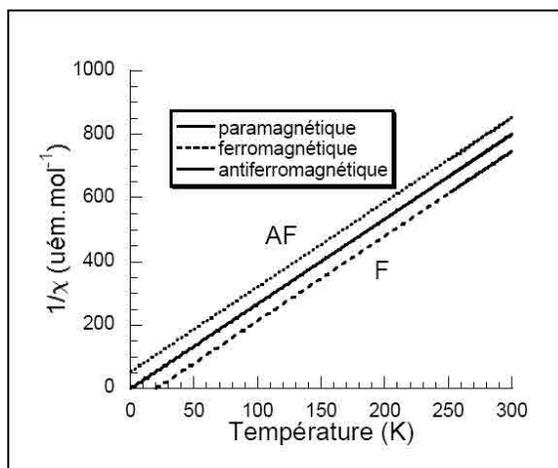
**Schéma 17** : Alignement des moments magnétiques

a) pour un composé antiferromagnétique.

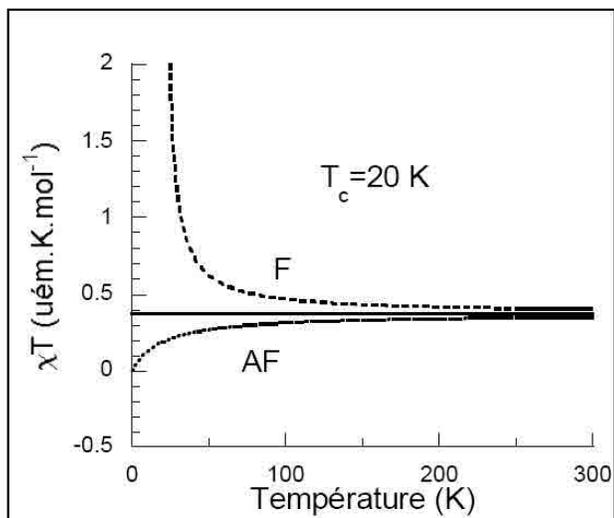
b) pour un composé ferrimagnétique

Au dessus de la température de Curie ( $T_c$ ), les corps ferromagnétiques et antiferromagnétiques se comportent comme des matériaux paramagnétiques, en suivant une loi de type Curie  $\chi = C/(T-\theta)$ . La température critique  $\theta$  est positive pour un composé ferromagnétique et négative pour un composé antiferromagnétique (Figure 23). On représente souvent la variation du produit de la susceptibilité par la température en fonction de la

température. Une déviation positive à basse température indique des corrélations ferromagnétiques, alors qu'une déviation négative indique des corrélations antiferromagnétiques (Figure 24).



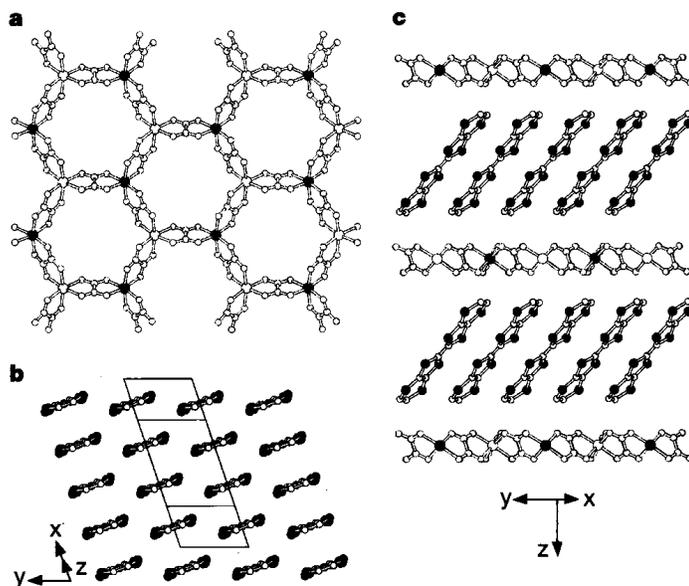
**Figure 23** : variation théorique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température



**Figure 24** : variation du produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température.

### I. 3. 3 Développements des conducteurs moléculaires magnétiques

La synthèse du premier conducteur moléculaire incorporant des ions paramagnétiques et montrant un état métallique stable :  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a mobilisé les chimistes, les physiciens et les théoriciens en 1992. <sup>[110]</sup> Ce composé présente une interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . En 1995 le premier supraconducteur paramagnétique :  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$   $T_c = 6\text{-}8\text{ K}$ , ensuite été synthétisé et caractérisé par P. Day <sup>[111]</sup>. Les efforts ainsi poursuivis se sont concrétisés par la synthèse du complexe ferromagnétique conducteur  $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , en 2000 <sup>[112]</sup> (Figure 25).



**Figure 25** : Structure du matériau hybride  $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  et les deux sous réseaux.

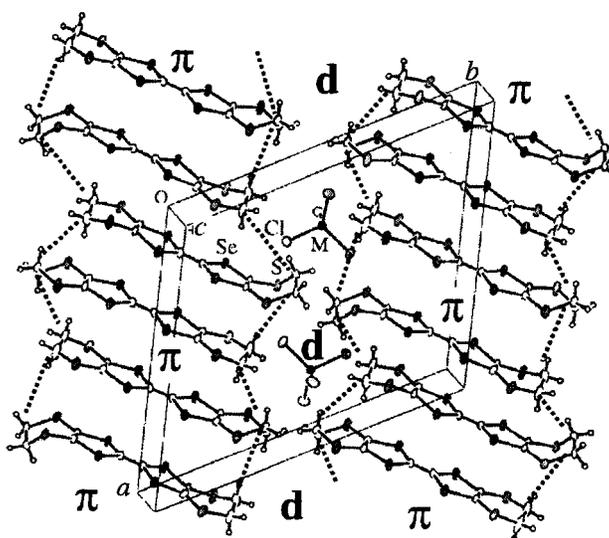
(a) Vue des couches bimétalliques de  $[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ .

(b) Structure de la couche organique (BEDT-TTF).

(c) Représentation de la structure cristalline du matériau le long de l'axe  $c$ .

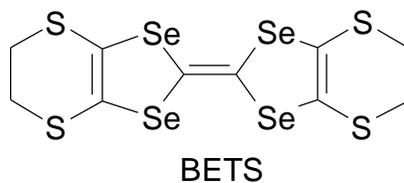
En combinant des anions paramagnétiques à ligands isothiocyanate (NCS)<sup>-</sup> et à ligands plans de type isoquinoline (isoq) ou phénantroline (phen) avec des dérivés du TTF, P. Day *et coll.*<sup>[113]</sup> ont préparé une série de composés présentant un ordre ferri- ou ferro-magnétique à longue distance avec des températures de transition ( $T_c$ ) comprises entre 6 et 8K.

Des efforts considérables sont consacrés à l'élaboration de nouveaux systèmes moléculaires possédant une synergie entre plusieurs propriétés physiques comme la conductivité et le magnétisme. Ces efforts ont conduit à la synthèse du  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, par l'équipe de H. Kobayashi en 1996, <sup>[114]</sup> considéré comme le premier exemple réel d'interaction entre les électrons de conduction du donneur BETS et les spins localisés des anions [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Figure 26). Ce sel subit à 8 K une transition métal-isolant tandis que son analogue isostructural  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>, subit à la même température une transition métal-supraconducteur.

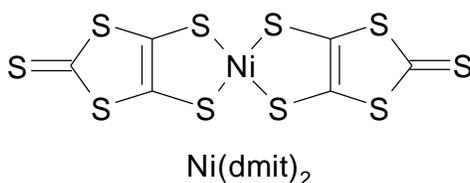


**Figure 26** : Structure cristalline du composé  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>. <sup>[114]</sup>

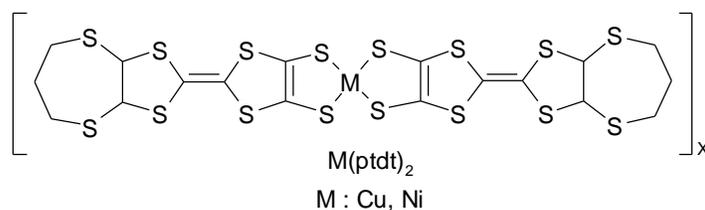
En 2003, Coronado *et coll.* <sup>[115]</sup> décrivent un exemple intéressant basé sur le BETS dont le sel (BETS)<sub>3</sub>[MnCr(ox)<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> qui montre une aimantation à  $T_c = 5.3$  K et une conductivité électrique à T ambiante de l'ordre de (1 S cm<sup>-1</sup>). Au dessous de 150 K, la conductivité de ce sel diminue, indiquant un comportement semi-conducteur. La structure cristalline de ce complexe révèle une alternance de couches constituées de molécules du donneur organique partiellement oxydées.



Dans la plupart des complexes de métaux de transition supraconducteurs dérivés du  $M(\text{dmit})_2$  ( $\text{dmit} = 2\text{-thio-1,3-dithiol-4,5-dithiolato}$ ), l'état d'oxydation du métal (Ni, Pt, Pd) demeure  $M^{+2}$  quel que soit l'état d'oxydation non-entier de l'entité  $[M(\text{dmit})_2]^{x-}$ , et aucune propriété magnétique n'est observée. L'association des cations magnétiques  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  conduit à la découverte du premier ferro-aimant  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  dans cette classe de composés <sup>[116]</sup>.

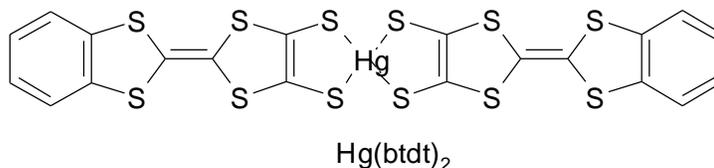


Plus récemment, un nouveau type de matériaux moléculaires constitués d'unités TTF complexées, par des liens covalents a été synthétisé. Le réseau conducteur- $\pi$  étant là encore formé par la partie organique TTF.

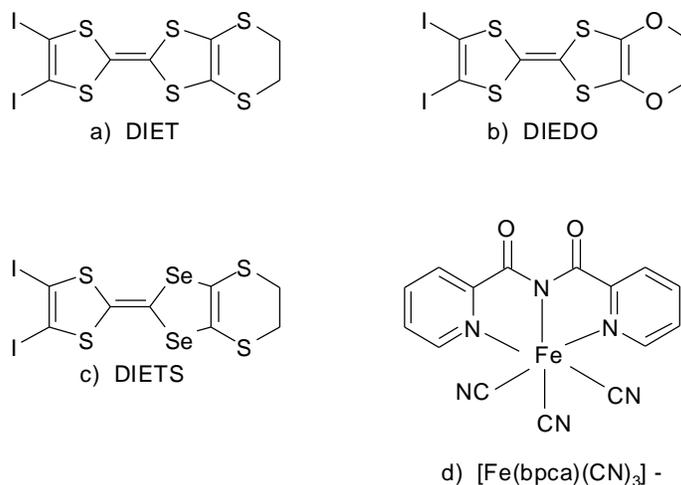


L'étude de la variation de la résistivité en fonction de la température pour ce complexe  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{ptdt})_2]$  <sup>[117]</sup> montre un comportement semi-conducteur ( $1.4 \times 10^{-3}$ )  $\text{S.cm}^{-1}$  à température ambiante. L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température entre 2–300 K, a établi qu'aucune interaction de spins ne pouvait avoir lieu pour ce composé.

Suivant ce même type d'approche, un autre complexe  $\text{Hg}(\text{btdt})_2$  a été décrit récemment, ce composé montre une conductivité à température ambiante de  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et un comportement antiferro-magnétique<sup>[118]</sup>.



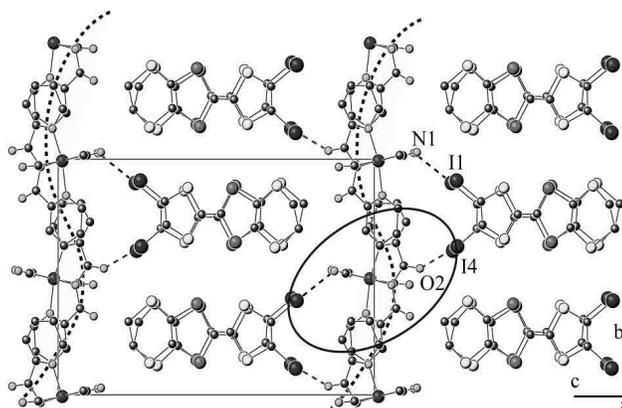
F. Setifi<sup>[119]</sup> a réussi à établir des interactions structurales fortes entre les systèmes organiques et inorganiques, lors de la synthèse de trois complexes à transfert de charges de même stœchiométrie et de formule  $\beta\text{-[D]}_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ , D= DIET (Schéma 18-a), DIETS (Schéma 18-c) et DIEDO (Schéma 18-b) par l'électrosynthèse, en présence d'une solution du complexe sous forme du sel  $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ . Cependant ces interactions structurales n'ont pas été suffisantes pour établir des interactions magnétiques entre les systèmes conducteurs et magnétiques.



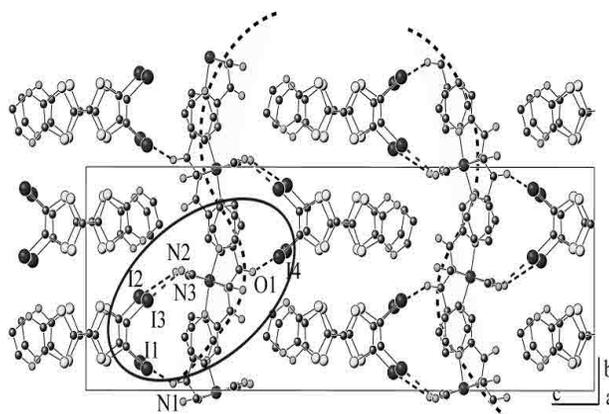
**Schéma 18** : Entités de départ utilisées.

Les composés  $\beta\text{-[DIET]}_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$  et  $\beta\text{-[DIETS]}_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$  sont isostructuraux (Figure 27), le composé  $\beta\text{-[DIEDO]}_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$  dont les paramètres de maille  $a$  et  $b$  du

même ordre de grandeur que ceux des composés  $\text{DIET}_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$  et  $\beta\text{-}[\text{DIETS}]_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$  mais avec un doublement du paramètre  $c$  (Figure 28). Ces structures consistent en une alternance de couches organiques et de couches inorganiques et sont caractérisées par de très courts contacts entre le donneur et l'anion grâce à des interactions de type  $\text{-N}\cdots\text{I-}$  et  $\text{-O}\cdots\text{I-}$ . Ces complexes présentent des conductivités électriques à température ambiante de  $100 \text{ S. cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ S. cm}^{-1}$  et  $1 \text{ S. cm}^{-1}$ , respectivement.



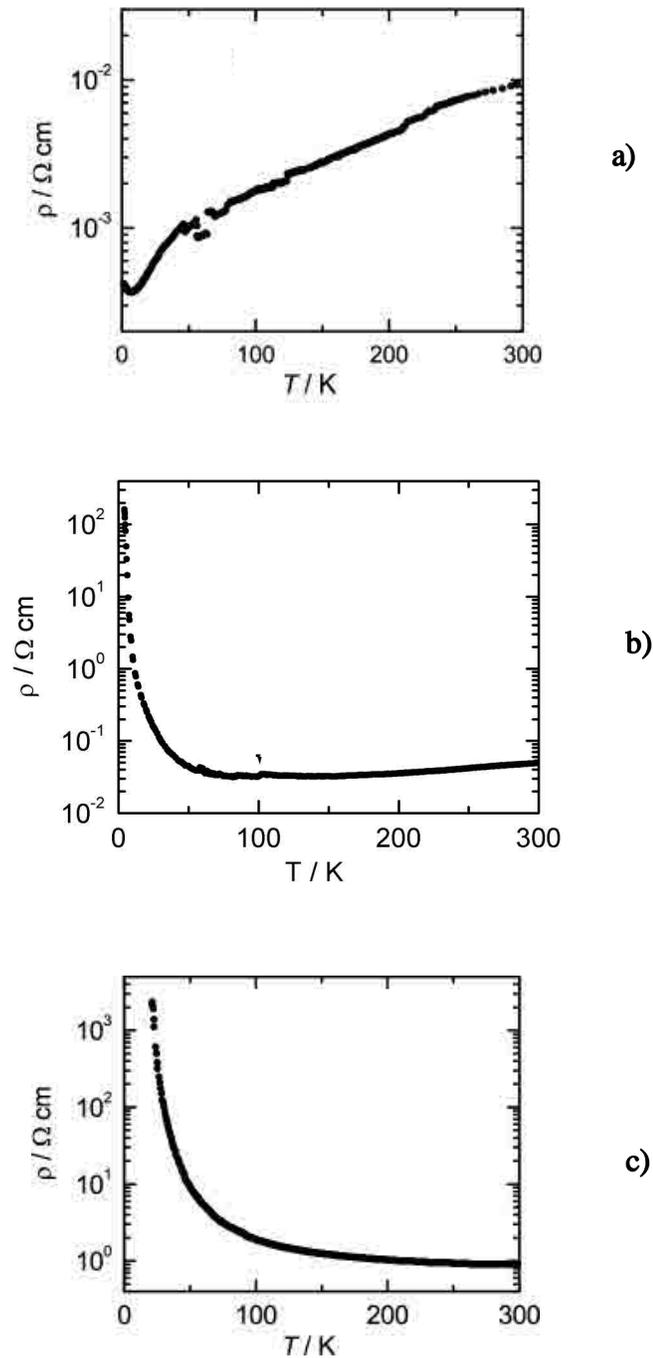
**Figure 27 :** Structure cristalline du composé  $\beta\text{-}[\text{DIETS}]_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ . <sup>[119]</sup>



**Figure 28 :** Structure cristalline du composé  $\beta\text{-}[\text{DIEDO}]_2[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ . <sup>[119]</sup>

La variation de la résistivité en fonction de la température pour le composé **1** (Figure 29-a) montre un comportement métallique jusqu'à 4 K suivi d'une transition vers un état isolant en dessous de cette température. Le composé **2** montre un comportement faiblement métallique

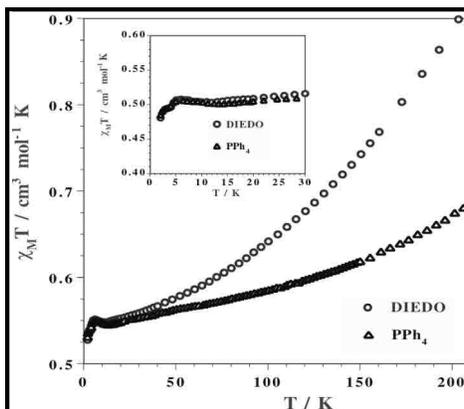
jusqu'à 150K (Figure 29-b), une transition graduelle vers un état isolant apparaît en dessous de cette température. Enfin le composé **3** est semi-conducteur (Figure 29-c).



**Figure 29 :** Variation des résistivités en fonction de la température pour les composés  $\beta$ -[DIET]<sub>2</sub>[Fe(bpca)(CN)<sub>3</sub>],  $\beta$ -[DIETS]<sub>2</sub>[Fe(bpca)(CN)<sub>3</sub>]

et  $\beta$ -[DIEDO]<sub>2</sub>[Fe(bpca)(CN)<sub>3</sub>].<sup>[119]</sup>

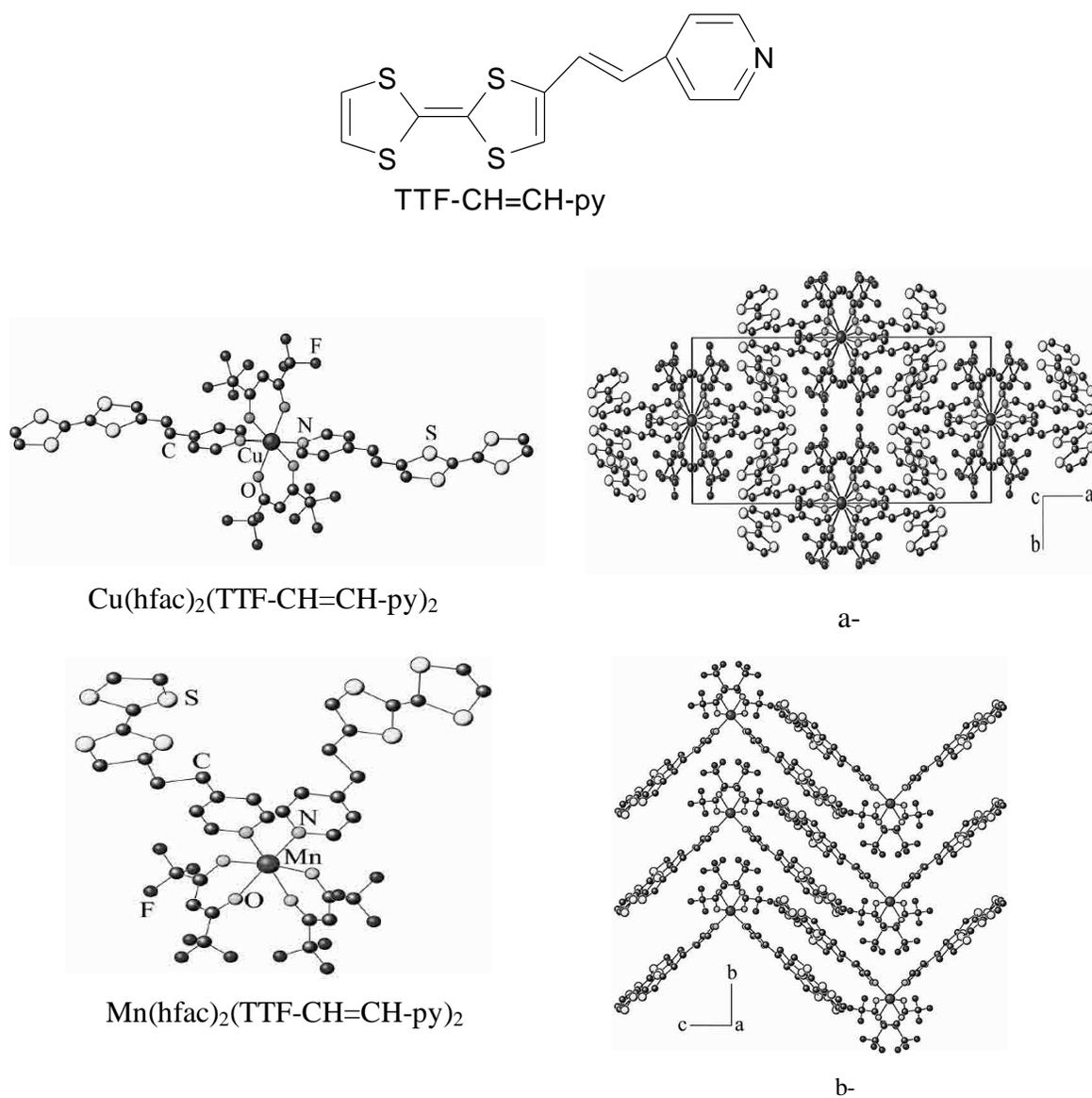
Les propriétés magnétiques pour le composé  $\beta$ -[DIEDO]<sub>2</sub>[Fe(bpca)(CN)<sub>3</sub>] (Figure 30), ont révélé de fortes interactions antiferromagnétiques entre les donneurs et l'absence d'interaction magnétique significative entre les donneurs et l'anion.



**Figure 30** : Variation du produit  $\chi_M \cdot T$  en fonction de la température du composé **3** et du sel de départ (PPh<sub>4</sub>)[Fe(bpca)(CN)<sub>3</sub>].<sup>[119]</sup>

Ouahab *et coll.*<sup>[120]</sup> ont développé une nouvelle série de matériaux hybrides organique/inorganique impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique et un TTF aromatique azoté lié par l'intermédiaire d'un pont conjugué covalent ; tel que  $M(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ , hfac = hexafluoroacétylacétonate, M = métal de transition. Ce type de molécules permet d'envisager la synthèse de matériaux à propriétés multiples.

Des complexes de métaux de transition  $[M(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_x]$ , avec  $M = \text{Cu}^{\text{II}}$  (Figure 31-a),  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figure 31-b),  $x = 1$  ou  $2$  ont été préparés<sup>[120]</sup>. Le métal adopte une coordination octaédrique déformée. Il est lié à deux anions bidentate hfac par les atomes d'oxygène et à deux ligands TTF-CH=CH-py par le biais de l'atome d'azote du cycle pyridine. Ces ligands TTF-CH=CH-py se placent soit en position trans dans le cas du cuivre soit en position cis dans le cas du manganèse. Leur oxydation par électrolyse a permis d'isoler des sels à radicaux cations de formule  $[M(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2](\text{PF}_6)_n \cdot \text{Solv}$ ,  $M = \text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  qui sont soit totalement oxydés ( $n = 2$ ) soit à valence mixte ( $n = 1$ )



**Figure 31** : (a) structure cristalline du *trans*- $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ :

Projection dans le plan *ab*,

(b) structure cristalline du *cis*- $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ :

Projection dans le plan *bc*,

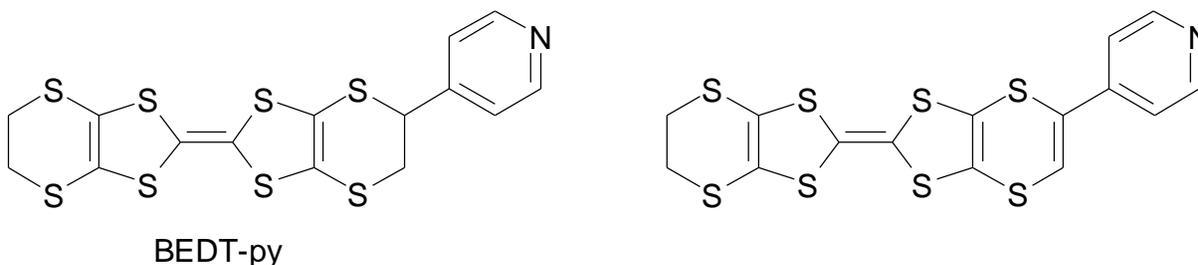
L'analyse structurale *a* a montré une alternance de couches des entités organique et inorganique, les ligands TTF dans le sous réseau organique présentent un arrangement en dimères

séparés par des contre anions. Il en résulte, pour ces espèces organiques, un état fondamental singulet, qui n'a pas permis de s'établir à des interactions  $\pi$  entre les deux systèmes.

Dans le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ , les deux entités TTF sont à l'état neutre. Les propriétés magnétiques mesurées de 5 à 300 K, révèlent un comportement paramagnétique qui correspond au spin isolé  $S = 1/2$  du  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Ce composé  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$  ouvre des perspectives intéressantes, pour la synthèse et l'étude des complexes de coordination analogues en utilisant d'autres métaux de transition paramagnétique et d'autres dérivés TTF fonctionnalisés et constituent une nouvelle approche pour les interactions  $\pi$ -d dans les conducteurs bifonctionnels et matériaux moléculaires magnétiques.

Aujourd'hui, dans cette optique plusieurs groupes de recherche s'intéressent à la synthèse de donneurs TTF et biTTF [121, 122] substitués par des ligands de type hétérocycles azotés capables de former des complexes de coordination avec des métaux de transition paramagnétiques. A titre d'exemple le complexe de type  $(\text{BEDT-py})\text{CuCl}_2$ , a été obtenu sous forme d'une poudre noire. Les mesures de conductivité électrique à température ambiante indiquent, pour ce matériau, un comportement semi conducteur avec  $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ . Les résultats de spectroscopie photoélectronique (XPS) et les mesures de conductivité suggèrent qu'un transfert de charge et une coordination coexistent dans ce complexe



### **I. 3. 4 Présentations du travail**

Actuellement, la synthèse et l'étude des matériaux moléculaires organiques hybrides suscitent un intérêt important et grandissant sur les possibilités de synthèse et les perspectives d'applications sont énormes, pour des matériaux combinant ou associant plusieurs propriétés physiques.

Les méthodes de synthèse des matériaux moléculaires hybrides organiques/ inorganiques sont peu sélectives. Les conditions de cristallo-genèse sont très difficiles à contrôler et donnent dans la plupart des cas des mélanges de phases.

Nos travaux s'inscrivent dans le cadre de la synthèse de ligands originaux pyridinés précurseurs de matériaux associant la conductivité électrique et les propriétés magnétiques.

#### **Ce mémoire est divisé en cinq parties**

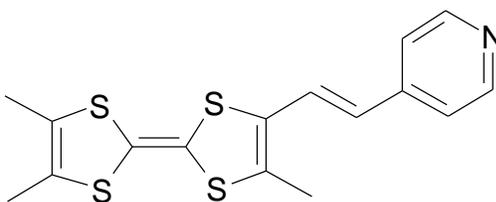
Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques sur les matériaux moléculaires conducteurs et magnétiques.

Au cours des deuxième, troisième et quatrième chapitre, nous exposerons la synthèse de trois types de ligands pyridinés, leur étude électrochimique et cristallographique ainsi que la préparation et l'étude des matériaux hybrides organiques/inorganiques élaborés à partir de ces précurseurs qui sont respectivement :

#### **1<sup>er</sup> type de Ligand :**

Le ligand TriMeTTF-CH=CH-py offre à la fois une certaine rigidité d'ensemble et une conjugaison  $\pi$  étendue grâce au fragment éthylénique reliant l'entité TTF au cycle pyridine, en proposant une alternance de simple-double liaison. Cette extension du système conjugué doit permettre à la fois :

- Une meilleure stabilisation des états oxydés du cation organique du fait de l'augmentation de la délocalisation de charges positives par résonance ;
- Une diminution des répulsions coulombiennes dans le matériau grâce à des densités de charge atténuées ce qui conduit à de bonnes performances électriques ;
- Une dimensionnalité accrue des matériaux par multiplication des interactions liantes et le renforcement des contacts inter et intrachaînes ;
- La rigidité permet de limiter au sein du matériau le désordre généralement néfaste à la conductivité ;
- Il peut ensuite favoriser les éventuelles interactions magnétiques entre avec les spins localisés lorsqu'il est associé à une entité porteuse de spins localisés.

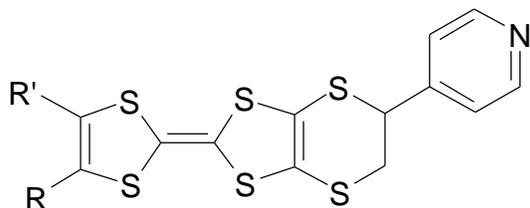


TriMeTTF-CH=CH-py

## 2<sup>ème</sup> type de Ligand (TTF monopyridine)

Pour accéder à des solides présentant des propriétés corrélées de conductivité, de magnétisme et des propriétés optiques, il nous a semblé intéressant de préparer des ligands dérivés de ET-py.

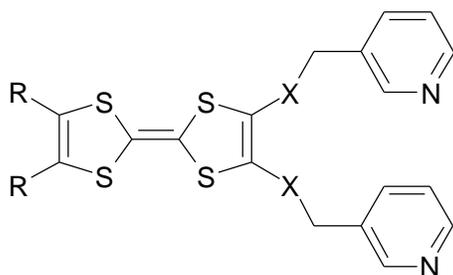
Ces donneurs sont en général constitués d'un squelette de TTF polysoufré substitué directement par un cycle pyridine sans aucun système conjugué entre les deux. Ces ligands monodentate possèdent un plus grand nombre d'atome de soufre que le squelette TTF permettant ainsi d'augmenter la possibilité de contacts avec les autres molécules. De plus, la distorsion présentée par les atomes de carbone des cycles éthylénique terminaux lui confère la possibilité d'adopter une variété de conformations. Il faut noter que c'est cette flexibilité qui serait responsable de la capacité des dérivés du ET à produire des matériaux supraconducteurs.



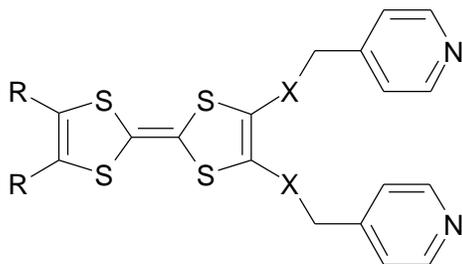
- R, R' = -SCH<sub>2</sub>S-
- R, R' = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S-
- R, R' = -(CH=CH)<sub>2</sub>-
- R = R' = -SC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>
- R = R' = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN
- R = R' = -COOMe
- R = R' = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-
- R = R' = CH<sub>3</sub>
- R = CH<sub>3</sub>, R' = H
- R = R' = COOH

### 3<sup>ème</sup> type de Ligand (TTF bispyridine)

Ce troisième type de ligands concerne les TTF bispyridinés polysoufrés dans lesquels le squelette TTF est lié directement aux groupes aromatiques azotés par un enchaînement saturé flexible -X-CH<sub>2</sub>- (X= S ou Se). La flexibilité des deux extrémités hétérocycles azotés leur permet de s'orienter pour former des complexes avec des métaux de transition paramagnétiques.



- R, R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, X = Se
- R, R = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S-, X = S



- R, R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, X = Se
- R, R = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S-, X = S
- R, R = -(CH=CH)<sub>2</sub>-, X = S
- R, R = -SCH<sub>2</sub>S-, X = S

Enfin, la dernière partie traite de la partie expérimentale : Synthèse des précurseurs ainsi que les ligands pyridinés.

Nous allons maintenant développer la synthèse de chacun des composés des séries sélectionnées.

## *CHAPITRE II*

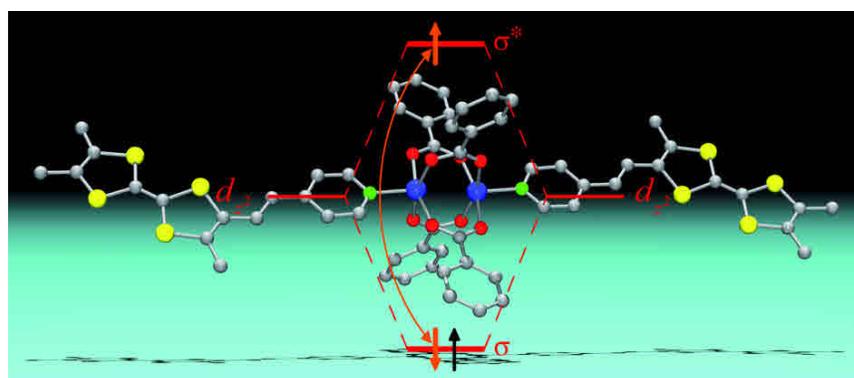
SYNTHÈSES DE 4 -ÉTHÉNYL PYRIDINE

TRIMÉTHYLTÉTRATHIAFULVALÈNE

(TriMeTTF -CH=CH-py)

ET

LEURS COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION



Un des objectifs courants dans le domaine des matériaux organiques conducteurs dérivés de tétrathiafulvalène (TTF) est d'incorporer, dans le même solide, des groupes chimiques pouvant améliorer les propriétés physiques telles que le magnétisme et la conductivité électrique en cherchant à établir un couplage magnétique entre les électrons de conduction et les spins localisés. <sup>[123]</sup> La plupart des matériaux  $\pi$ -d étudiés sont basées sur des sels de radicaux cations organiques dérivés du TTF et d'anions de métaux de transition qui agissent comme sources de conduction d'électrons- $\pi$  et d'électrons-d, respectivement. Le plus intéressant est l'étude des complexes de métaux de transition paramagnétiques impliquant des ligands redox dérivés du TTF comportant des groupements tels que les hétérocycles de type pyridine, <sup>[124-126]</sup> dithiolate, <sup>[127]</sup> acétylacétate, <sup>[128]</sup> ou phosphane substitués <sup>[129]</sup>. Les complexes de métaux de transition magnétiques avec ces types de ligands apparaissent être bons candidats pour renforcer les interactions entre les électrons  $\pi$  délocalisés du ligand et les spins localisés du métal (liés par des liaisons de coordination). <sup>[123c]</sup> Bien qu'un grand nombre de complexes hybrides ont été rapporté jusqu'à maintenant, seulement très peu ont été oxydés avec succès.

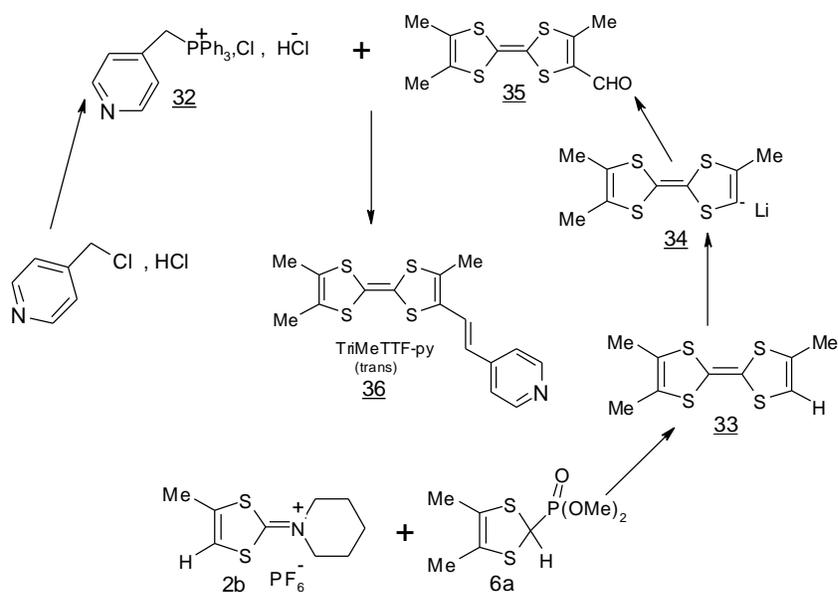
La pyridine et ses dérivés ont été largement utilisés comme ligand dans les complexes de coordination avec les métaux de transition. Quelques-uns ont présenté plusieurs sites de coordination <sup>[130]</sup>.

Nous présentons ici la synthèse, les caractérisations spectroscopiques, les propriétés redox et la structure cristalline d'un ligand de type TTF portant un groupement pyridine et sa complexation avec des métaux de transition.

## II. Synthèse de (TriMeTTF -CH=CH-py)

### II. 1. Rétrosynthèse du 4-éthényl pyridine triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF -CH=CH-py) **36**

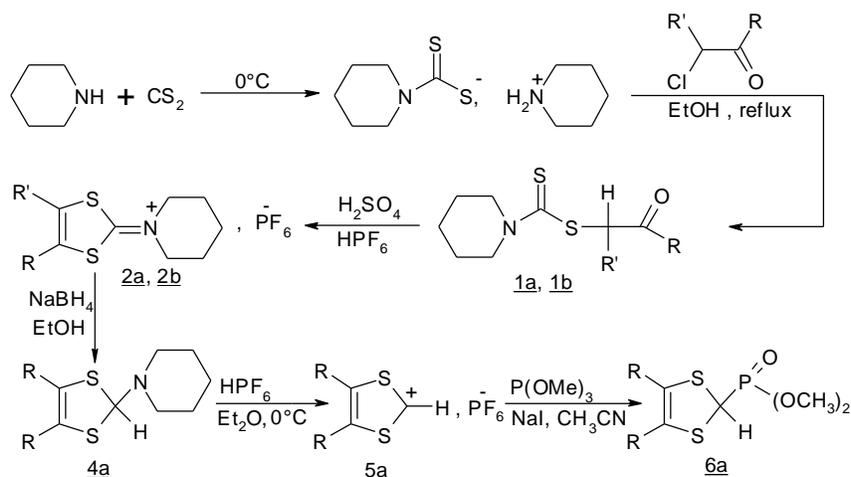
Le nouveau ligand TriMeTTF-CH=CH-py est obtenu comme il est montré dans le Schéma 19, en réalisant une réaction de Wittig entre le chlorure de 4-picolyltriphénylphosphine hydroxychlorure et le formyl-triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF-CHO) **35** par une méthode identique à celle employée pour la synthèse de l'analogue TTF <sup>[131]</sup>. La réaction est effectuée dans un mélange de deux solvants anhydres l'acétonitrile (ACN) et le THF. La mise en œuvre de cette méthode nécessite la synthèse des précurseurs intermédiaires.

Schéma 19 : Rétrosynthèse du (TriMeTTF-CH=CH-py) **36**

## II. 2. Synthèse des précurseurs :

II. 2. 1 Synthèse d'hexafluorophosphates de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium **2b** et synthèse de 2-méthoxy phosphinyl -4,5-diméthyl-1,3-dithiole **6**

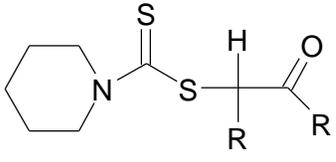
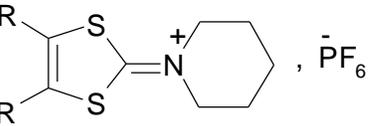
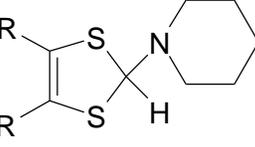
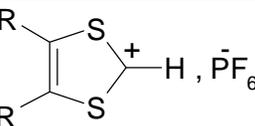
La synthèse du précurseur imminium **2b** et du phosphonate **6a** est réalisée selon la séquence réactionnelle multi étapes du Schéma 20 :

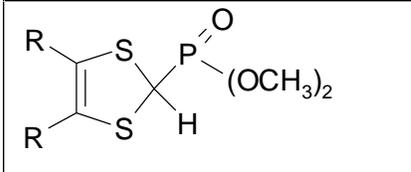
Schéma 20 : Schéma réactionnel avec a : R = R' = CH<sub>3</sub>, b : R = H, R' = CH<sub>3</sub>

La réaction du disulfure de carbone sur la pipéridine à 0°C permet la formation du pipéridinocarbodithioate de pipéridinium qui réagit alors sur la chloroacétone appropriée dans l'éthanol à reflux pour donner le pipéridinocarbodithiocarbamate **1a**, **1b**. Le composé formé est ensuite cyclisé en milieu acide sulfurique concentré à 0°C puis l'hydrogénosulfate est oxydé par addition d'acide hexafluorophosphorique en hexafluorophosphate **2a**, **2b** avec des rendements de 60 et 67%, respectivement de deux étapes <sup>[132-133]</sup>.

Le précurseur de Wittig-Horner<sup>[134]</sup> **6a** est préparé avec un bon rendement global (57%) en trois étapes, à partir du sel d'imminium **2a**. La réduction du sel d'imminium **2a** avec le borohydrure de sodium en suspension dans l'éthanol à 0°C fournit le composé **4a** (Rdt 89%). La désamination du composé huileux **4a** par l'acide hexafluorophosphorique en solution dans l'éther à 0°C conduit au sel 1,3-dithiolium **5a** (Rdt 67%), qui est converti en phosphonate ester **6a** selon la réaction d'Arbuzov par action de la triméthylphosphite en présence d'iodure de sodium (Rdt 95%) ; Le 2-méthoxy phosphinyl-4,5-diméthyl-1,3-dithiole **5** est ainsi obtenu sous forme d'une huile qui est préparée juste avant son emploi. Il convient donc de la conserver à l'abri de l'air car ce type de composé phosphonate présentent un caractère hygroscopique très marqué <sup>[135,136]</sup>.

**Tableau 6**

composé	R, R	Rdt(%)	Tf(°C)
	<b>1a</b> : CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> <b>1b</b> : CH <sub>3</sub> , H	89 95	50 68
	<b>2a</b> : CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> <b>2b</b> : CH <sub>3</sub> , H	85 76	178 131
	<b>4a</b> : CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	90	Huile
	<b>5a</b> : CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	98	165

	<u>6a</u> : CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	95	Huile
---	---	----	-------

## II. 2. 2 Synthèse de triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF )

La synthèse de TriMeTTF **36** est réalisée, en utilisant la réaction Wittig–Horner<sup>[137]</sup>. Cette voie permet d'accéder au composé dissymétrique de façon totalement sélective, en faisant réagir un sel d'imminium **2b** et un phosphonate ester **6a** préparé par une réaction de type Arbusov. La déprotonation du phosphonate ester est effectuée à  $-78^{\circ}\text{C}$  avec le tert-butoxide de potassium sublimé qui génère un carbanion stabilisé; celui-ci réagit sur le sel d'imminium **2b** pour donner l'adduit intermédiaire à  $-20^{\circ}\text{C}$ , qui est converti en TriMeTTF après acidification. La purification effectuée par chromatographie sur colonne de silice suivie d'une recristallisation dans l'acétonitrile, conduit au TriMeTTF pur avec un rendement global de 50%.

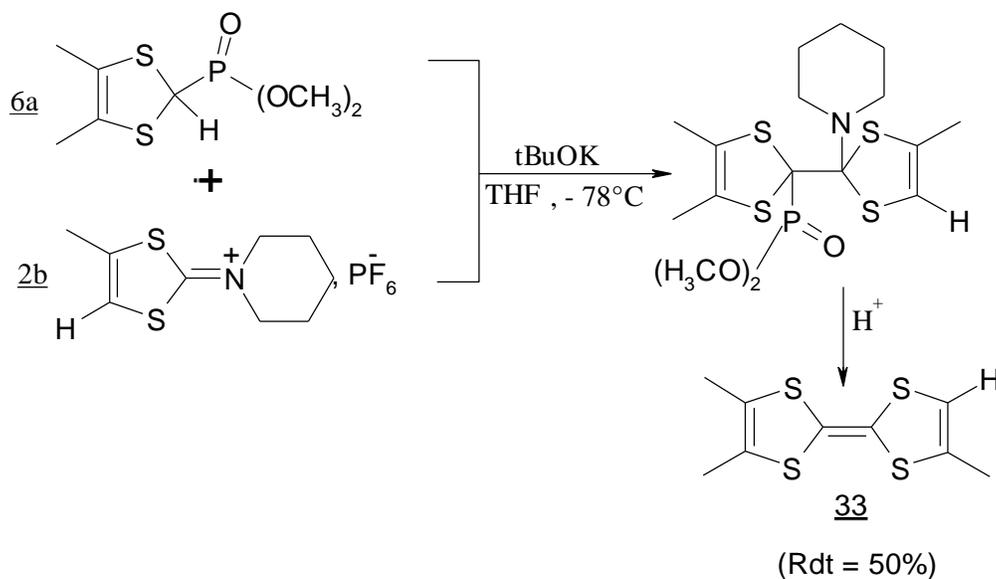


Schéma 2 1

## II. 2. 3 Synthèse du 4-formyl-triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF -CHO)

### a) Préparation du TriMeTTF -Li

Comme dans le cas du TTF père <sup>[138,139]</sup>, la lithiation de TriMeTTF **33** est réalisée *in situ* à partir du TriMeTTF traité par le diisopropylamidure de lithium préparé par réaction de 1,5-éq. de diisopropylamine avec 1,504-éq. de nBuLi at -78°C. L'intermédiaire obtenu est directement converti au formyl-triméthyltétrathiafulvalène TriMeTTF-CHO dans l'étape suivante.

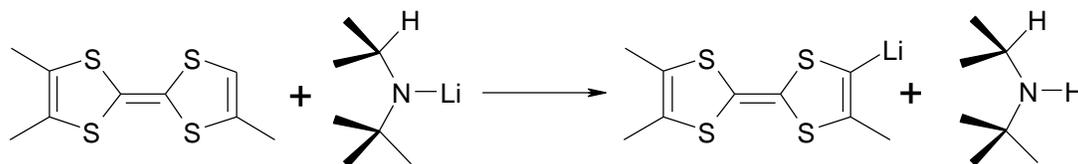


Schéma 22

### b) Synthèse de TriMeTTF -CHO

L'addition d'un agent de formylation (N-méthyl-N-phénylformamide) à l'intermédiaire lithié suivi d'une acidification par l'acide chlorhydrique dilué, conduit après purification et élimination des produits de départ par chromatographie sur colonne de silice, au composé monoformylé avec un rendement de 35%.

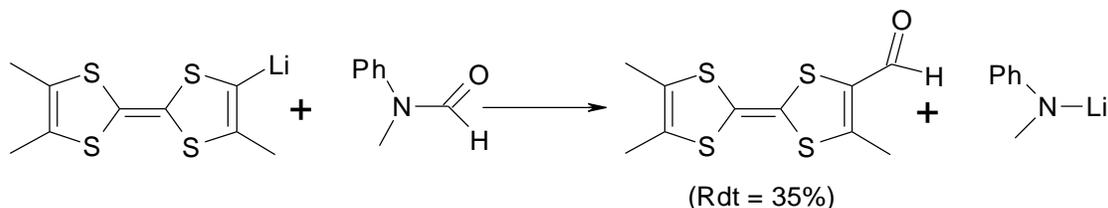


Schéma 23

### II. 2. 4 Synthèse de chlorure de 4 -picolyltriphénylphosphine hydroxychlorure <sup>[140]</sup> **32** :

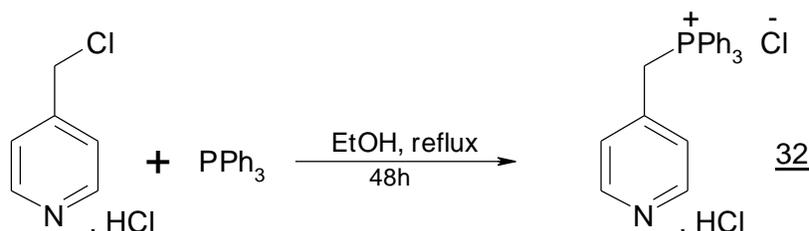


Schéma 24

Le chlorure de 4-picolyltriphénylphosphine hydrochlorure est obtenu par action de triphénylphosphine sur le chlorure de 4-picolyl hydrochlorure dans l'éthanol absolu porté à

reflux pendant 48h. Le sel est ensuite précipité par addition d'éther puis isolé par filtration avec 100% de rendement, conservé dans dessiccateur.

### II. 3. Synthèse de 4-éthényl pyridine triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF -CH=CH-py) **36**

La déprotonation de la pycoline se fait par addition d'une solution de nBuLi à -78°C dans un mélange anhydre ACN/THF.

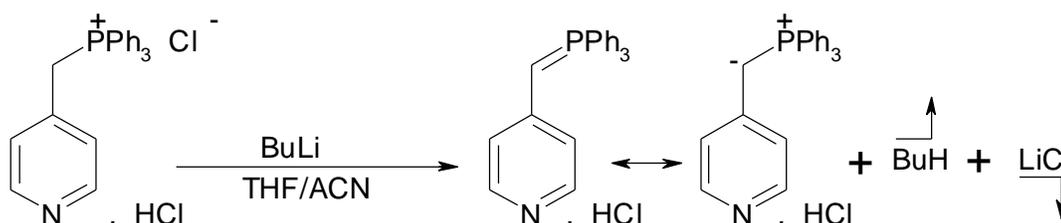


Schéma 25

L'ylure intermédiaire ainsi obtenu est additionné à une solution de 4-formyl-TriMeTTF **35** à -78°C dans le THF. La purification du solide rouge obtenu est rendu difficile par la présence d'oxyde de triphénylphosphine.

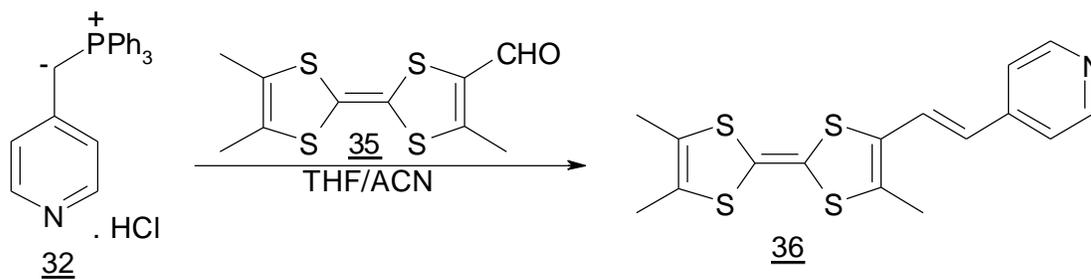


Schéma 26

Après la séparation sur colonne de silice, la chromatographie sur couche mince (CCM) montre avec différents solvants, la présence d'une seule tâche, mais l'analyse RMN<sup>1</sup>H confirme que le composé désiré TriMeTTF-CH=CH-py est associé avec l'oxyde de triphénylphosphine (même polarité avec différents solvants). La séparation de l'oxyde de triphénylphosphine du ligand TriMeTTF-CH=CH-py est alors impossible par chromatographie. Donc, la séparation est effectuée par recristallisation successives dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole du TriMeTTF-CH=CH-py qui cristallise sous forme de cristaux

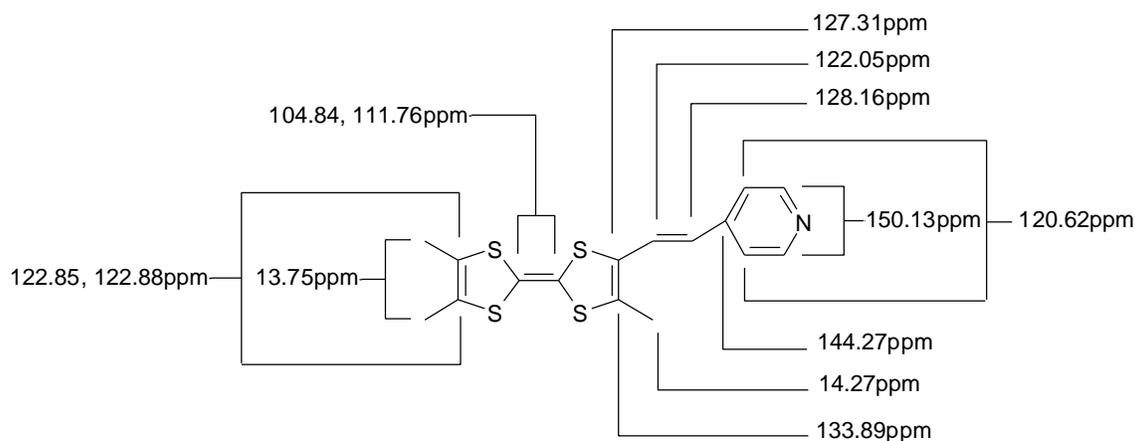
rouges. Ce nouveau donneur est caractérisé par les méthodes spectroscopiques usuelles RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C (HMQC, HMBC), spectroscopie de masse et analyse élémentaire.

L'évaporation lente d'une solution de TriMeTTF-CH=CH-py dans un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane a permis d'isoler des monocristaux de ce composé dont la structure (TriMeTTF-CH=CH-py), 0.5H<sub>2</sub>O à 293K est déterminée par la diffraction des rayons X.

### II. 3. 1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ligand TriMeTTF -CH=CH-py 36 :

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du Ligand TriMeTTF-CH=CH-py réalisé dans CDCl<sub>3</sub> et enregistré à 500MHz présente deux singulets blindés à 1.96 et 2.21ppm correspondant successivement aux protons des groupements méthyles 6H et 3H, deux doublets déblindés à 6,26 et 7.08 ppm correspondant aux protons du vinyle dont la constante de couplage est de l'ordre de <sup>3</sup>J = 15.6Hz suggérant la géométrie trans et deux massifs plus déblindés à 7.26 et 8.54 ppm correspondant aux protons du groupement pyridine.

Le spectre RMN<sup>13</sup>C (HMQC, HMBC, 500MHz), nous a permis d'attribuer tous les carbones du Ligand. Le schéma suivant illustre l'attribution <sup>13</sup>C du composé TriMeTTF-CH=CH-py



**Schéma 27** : attribution <sup>13</sup>C du composé TriMeTTF-CH=CH-py

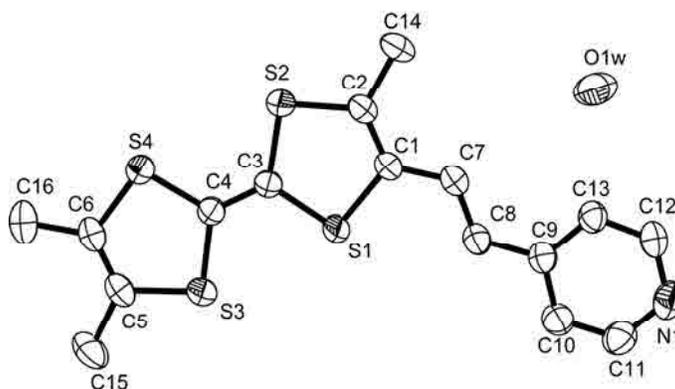
### II. 3. 2 Etude s cristallographi que s

### a) Sélection et mise en œuvre des cristaux

Après évaporation partielle du solvant de recristallisation (ou, selon le cas, du mélange de solvants), les cristaux ont été observés puis sélectionnés à la binoculaire. S'ils ont été jugés de taille correcte, de qualité suffisante et sont apparus monocristallins, ils ont été montés sur une fibre en verre et placés sur la tête goniométrique de l'un des diffractomètres automatiques à détecteur plan du Centre de Diffraction des Rayons X (CDIFIX) de l'Université de Rennes 1. Deux machines à caméra CCD sont accessibles, un diffractomètre de type Nonius  $\kappa$ -CCD et un diffractomètre Bruker APEX II, principalement utilisé pour les cristaux de petite taille ou/et ceux nécessitant une collecte des données à basse température. Dans ce dernier cas, la fibre est montée sur la tête goniométrique et le cristal se trouve directement baigné d'un jet d'azote gazeux à basse température (100K en routine), ce jet est entouré d'un flux coaxial d'azote à température ambiante pour prévenir tout risque de givre sur le cristal.

### b) Etude cristallographique du ligand TriMeTTF -CH=CH -py **36**

Le donneur **36** co-cristallise avec une molécule d'eau dans le groupe d'espace C2 du système monoclinique (voir Tableau 7). L'unité asymétrique est constituée d'une molécule de donneur et d'une demi-molécule d'eau, le Tableau 8 reprend les longueurs de liaison et angles dans le composé **36**·0,5 H<sub>2</sub>O.

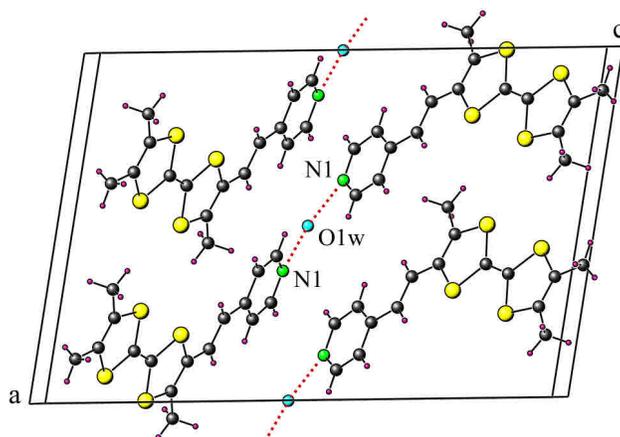


**Figure 3 2** : Représentation ORTEP (50%)  
du composé **36**·0,5H<sub>2</sub>O.

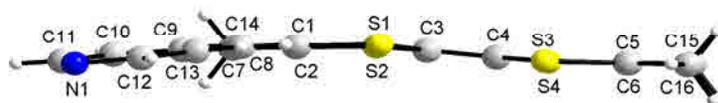
**Tableau 7** : Données cristallographiques et principaux résultats  
des affinements pour le donneur **36**·0,5H<sub>2</sub>O

<b>36</b> 0,5 H <sub>2</sub> O	
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N O <sub>0,5</sub> S <sub>4</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2
a, Å	13.9701(4)
b, Å	5.9781(2)
c, Å	20.6898(6)
β, °	99.708(2)
Volume, Å <sup>3</sup>	1703.16(9)
Z	4
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.398
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0374, wR <sub>2</sub> = 0.1121

<sup>a</sup>  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$ .



**Figure 33** : Projection de la structure de **36** dans le plan ac (N•••O1w = 2.92Å)



**Figure 34**: vue de côté de la molécule **36** mettant en évidence sa planéité

**Tableau 8** : Distances et angles de liaison (respectivement en Å et degrés) dans la molécule de donneur pour le composé **36.0,5 H<sub>2</sub>O**

C(1)-C(2)	1.340(3)	C(5)-S(3)	1.763(2)
C(1)-C(7)	1.447(3)	C(6)-C(16)	1.490(3)
C(1)-S(1)	1.765(2)	C(6)-S(4)	1.756(2)
C(2)-C(14)	1.514(3)	C(7)-C(8)	1.350(3)
C(2)-S(2)	1.750(2)	C(8)-C(9)	1.461(3)
C(3)-C(4)	1.345(3)	C(9)-C(10)	1.384(3)
C(3)-S(1)	1.750(2)	C(9)-C(13)	1.392(3)
C(3)-S(2)	1.753(2)	C(10)-C(11)	1.383(4)
C(4)-S(4)	1.752(2)	C(11)-N(1)	1.336(4)
C(4)-S(3)	1.758(2)	C(12)-N(1)	1.337(3)
C(5)-C(6)	1.339(3)	C(12)-C(13)	1.376(3)
C(5)-C(15)	1.488(3)		

C(2)-C(1)-C(7)	126.4(2)	C(16)-C(6)-S(4)	117.0(2)
C(2)-C(1)-S(1)	116.26(17)	C(5)-C(6)-S(4)	117.35(17)
C(7)-C(1)-S(1)	117.34(15)	C(16)-C(6)-S(4)	117.0(2)
C(1)-C(2)-C(14)	126.4(2)	C(8)-C(7)-C(1)	123.4(2)
C(1)-C(2)-S(2)	117.98(17)	C(7)-C(8)-C(9)	126.2(2)
C(14)-C(2)-S(2)	115.60(17)	C(10)-C(9)-C(13)	116.5(2)
C(4)-C(3)-S(1)	121.75(15)	C(10)-C(9)-C(8)	119.2(2)
C(4)-C(3)-S(2)	124.04(15)	C(13)-C(9)-C(8)	124.26(19)
S(1)-C(3)-S(2)	114.21(12)	C(11)-C(10)-C(9)	119.6(2)
C(3)-C(4)-S(4)	124.47(15)	N(1)-C(11)-C(10)	124.1(2)
C(3)-C(4)-S(3)	121.93(15)	N(1)-C(12)-C(13)	123.9(2)
S(4)-C(4)-S(3)	113.59(12)	C(12)-C(13)-C(9)	120.0(2)
C(6)-C(5)-C(15)	127.8(2)	C(11)-N(1)-C(12)	115.9(2)
C(6)-C(5)-S(3)	116.66(17)	C(3)-S(1)-C(1)	95.70(10)
C(15)-C(5)-S(3)	115.5(2)	C(2)-S(2)-C(3)	95.37(10)
C(5)-C(6)-C(16)	125.6(2)	C(4)-S(3)-C(5)	96.09(11)
C(5)-C(6)-S(4)	117.35(17)	C(4)-S(4)-C(6)	96.16(10)
C(16)-C(6)-S(4)	117.0(2)		

La molécule représentée sur la figure 32 est pratiquement plane. Les quatre atomes de soufre et les deux atomes de carbone du squelette TTF constituent ce que l'on nommera dans la suite de ce travail, le plan moyen du squelette TTF. On remarque que ces six atomes s'éloignent très peu du plan moyen qu'ils constituent (moins de 0,02 Å) et que les atomes de carbone périphériques s'en éloignent peu : les deux groupements méthyle sont localisés sous le plan moyen (C15 : -0,20 et C16 -0,28 Å), tandis que les deux atomes de carbone de l'autre côté du squelette TTF sont localisés au dessus de ce plan (C14 : +0,35 et C7 : +0,34 Å). Le cycle pyridyl forme un angle de 12.75(9)° avec le plan TTF et tous les atomes qui le constitue se trouvent au dessus du plan moyen [C9 : +0.5686(26) ; C10 : +0.5803(31) ; C11 : 0.8650(36) ; C12 : +0.0785(34) ; C13 : +0.8128(30) ; N1 : +1.1279(34) Å].

La plus courte distance entre la molécule d'eau et la molécule de donneur s'établit entre l'atome d'azote de la molécule de TTF et l'atome d'oxygène de l'eau. Sa présence sur un axe 2 du groupe de symétrie, conduit à ce que l'atome d'oxygène se trouve à équidistance de deux molécules de donneur (O1w...N1 = 2.925(3) Å). Les plans moyens des squelettes TTF de ces deux molécules forment un angle de 79.02(2)°.

## II. 4. Synthèse des complexes hybrides

### II. 4. 1 Synthèse du $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$

Un mélange de 88 mg de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de 3 mL de benzaldehyde est porté à reflux, puis la solution bleue résultante est refroidie à 80°C, avant d'y ajouter une solution bouillante de TriMeTTF-CH=CH-py (70mg) dans 5 mL de toluène. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis transféré dans un tube et complété par une couche de 5 mL d'acétonitrile. Après quelques jours, les cristaux rouges déposés sur les parois sont collectés par filtration, lavés avec de l'acétonitrile et séchés sous vide.

**IR (KBr) :**  $\nu_{\text{max}}$  = 2912, 1627, 1604, 1571, 1499, 1402, 1220, 1198, 1177, 1067, 1026, 933, 841, 805, 780, 718, 680, 566, 466, 437.  $\text{cm}^{-1}$ .

**AE** pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{CoNO}_4\text{S}_4$ : Calculé % : C, 55.32; H, 3.84; S, 19.67; N, 2.15.

Trouvé % : C, 55.48; H, 3.78; S, 19.38; N, 2.52.

### II. 4. 1. 1 Stabilité thermique d u complexe $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

Une analyse thermique différentielle (ATD) a été effectuée sur le complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ . Ce complexe possède une stabilité thermique jusqu'à environ 275°C (figure 35), La perte de masse à cette température critique est accompagnée d'un pic exothermique confirmant la pureté du complexe ainsi que sa stabilité, ce qui explique que le complexe a une température de fusion et non de dégradation.

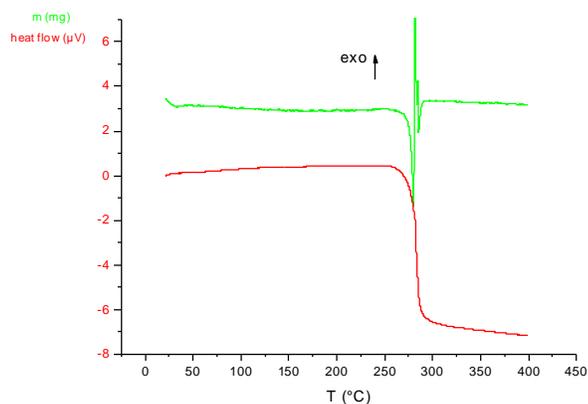


Figure 35 : Stabilité thermique du complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .

### II. 4. 1. 2 Analyse du microscope électronique à balayage (MEB)

L'Analyse du microscope électronique à balayage a été effectuée au CMEBA de l'Université de Rennes 1 a montré un aspect homogène du complexe synthétisé. Le pourcentage massique et atomique de ces éléments en C, O, S, et N est rapporté dans le tableau 9.

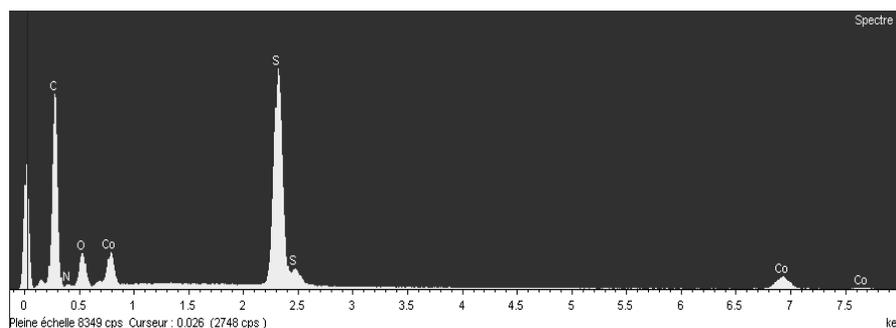
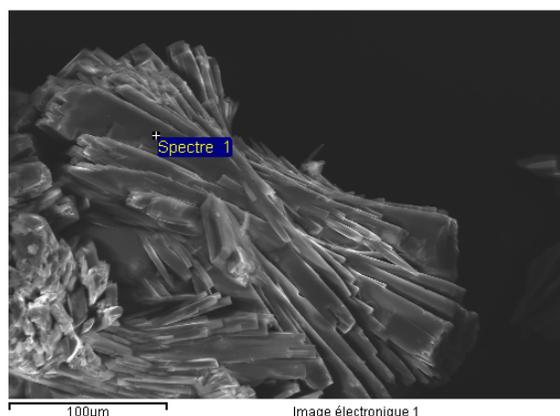


Figure 36 : Spectre électronique du  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$   
Tous éléments analysés (Normalisé)  
Nombre d'itérations = 6



**Figure 37 :** Image électronique du complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

**Tableau 9 :** pourcentage massique et atomique du  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

Elément	% Masse	% Atomique
C K	68.73	78.69
N K	3.18	3.12
O K	15.47	13.30
S K	9.94	4.26
Co K	2.68	0.63
Totaux	100.00	

#### II. 4. 1. 3 Etude cristallographique du $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

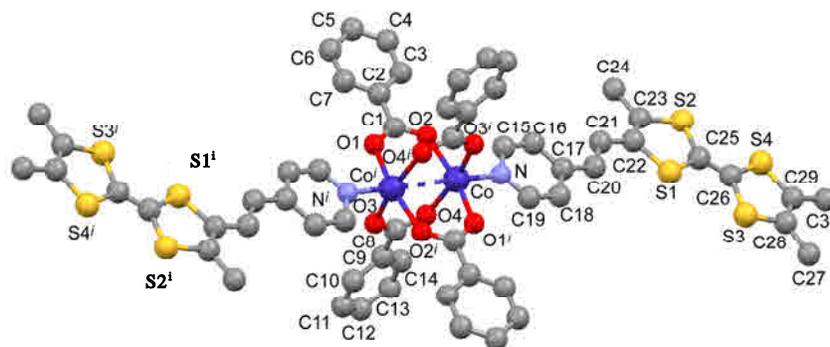
Ce matériau a été étudié par diffraction des rayons X à température ambiante et à 100K. Aucun changement de symétrie ou de maille n'est observé que l'on collecte les données à 100K ou à température ambiante. Il cristallise dans le groupe P-1 du système cristallin triclinique. On observe une légère contraction des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  lorsque on abaisse la température, tandis que les angles  $\alpha$  et  $\beta$  augmentent ; ces variations de paramètres

aboutissent à une contraction du volume de 2,8% entre le volume à température ambiante et à 100K (voir Tableau 10).

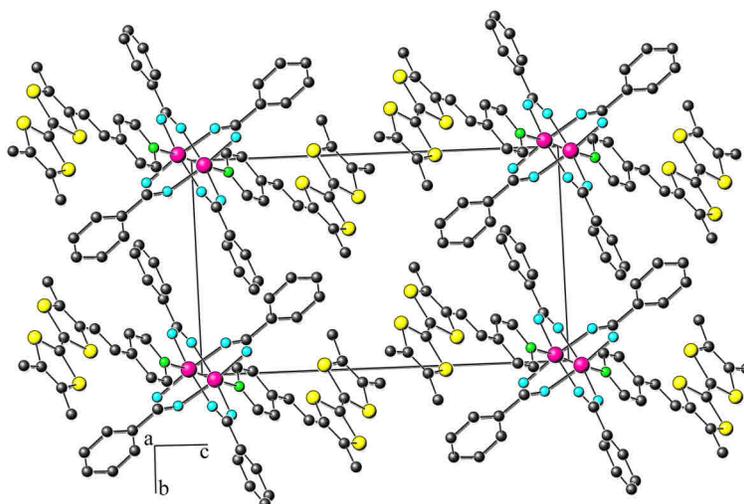
**Tableau 10 :** Données cristallographiques et principaux résultats des affinements pour le complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

	<b>100K</b>	<b>293K</b>
Formule chimique	$\text{C}_{30} \text{H}_{25} \text{Co N O}_4 \text{S}_4$	$\text{C}_{30} \text{H}_{25} \text{Co N O}_4 \text{S}_4$
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1
a, Å	9.667(3)	9.7041(6)
b, Å	10.577(3)	10.6740(8)
c, Å	16.558(4)	16.7854(15)
$\alpha$ , °	82.997(14)	82.724(4)
$\beta$ , °	75.740(14)	75.166(3)
$\gamma$ , °	62.635(12)	63.095(3)
Volume, Å <sup>3</sup>	1457.1(7)	1498.7(2)
Z	2	2
$d_{\text{calc}}$ , g.cm <sup>-3</sup>	1.483	1.442
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ all	0.1198, 0.1937	0.1693, 0.2091
$R_1^a$ ; $wR_2^b$	0.0590, 0.1567	0.0628, 0.1578

$$^a R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$$



**Figure 38 :** Structure du  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$



**Figure 39** : structure cristalline du  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$  mettant en évidence des couches séparées organique et inorganique.

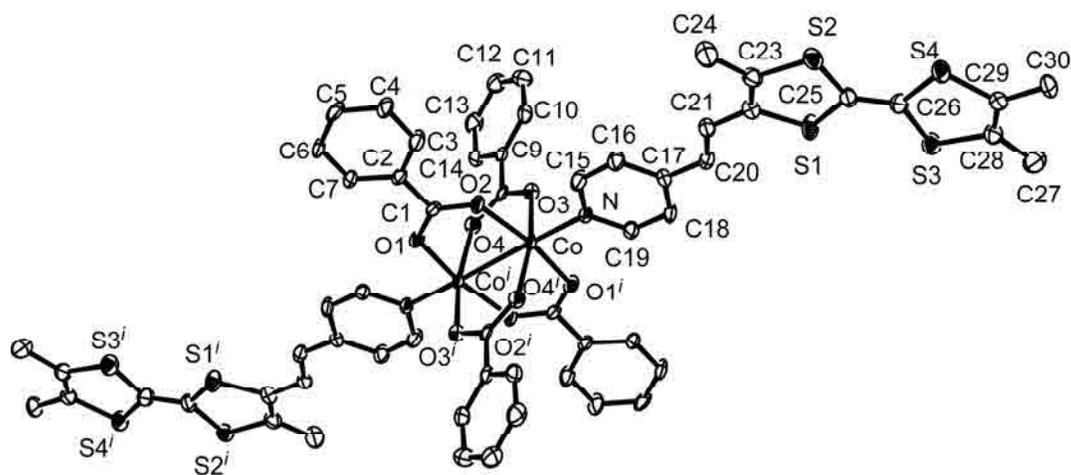
L'unité asymétrique contient un ion cobalt (II) coordonné à l'atome d'azote du cycle pyridyl d'une molécule de  $\text{Me}_3\text{TTF-CH=CH-py}$  (**L**) et à deux atomes d'oxygène, chacun appartenant à deux ions benzoate. Par centrosymétrie, on peut décrire la sphère de coordination du cobalt comme une pyramide à base carrée. Elle est formée de quatre atomes d'oxygène en carré plan et d'un atome d'azote en position apicale. Chaque atome d'oxygène appartient à un ion benzoate. A basse température et à 293K, deux longueurs Co-O (Co-O3 et Co-O2) sont courtes et homogènes, les deux autres distances Co-O étant légèrement plus longues. Le tableau 11 rassemble les longueurs de liaison dans la sphère de coordination du cobalt à 100K et à température ambiante, la même numérotation a été utilisée pour les deux affinements.

**Tableau 11** : Distances au sein de la sphère de coordination du cobalt.

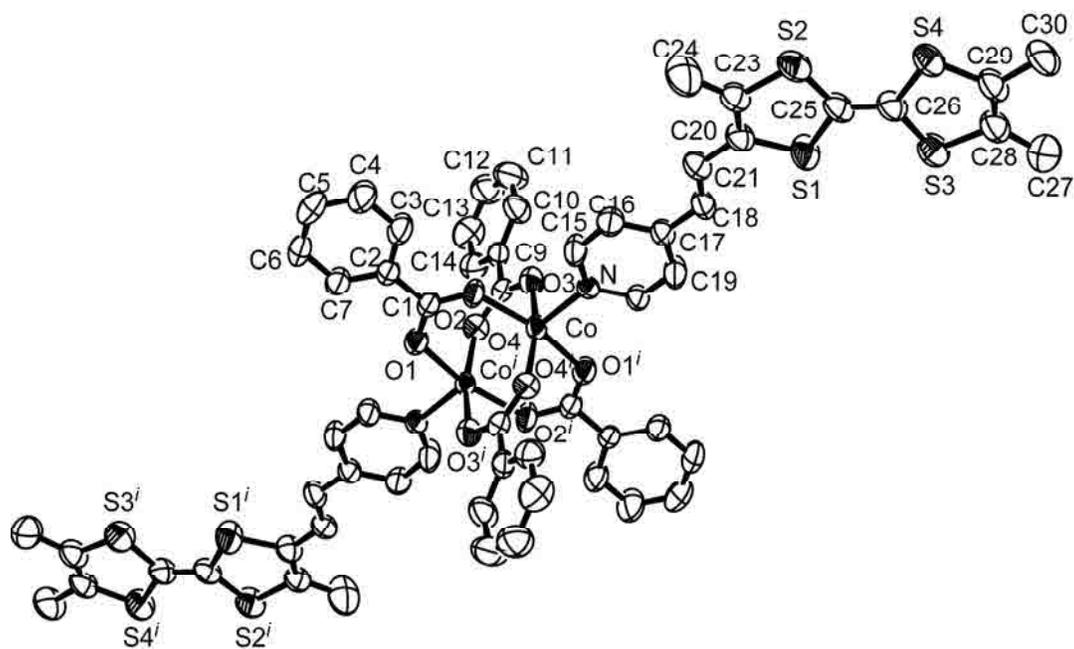
	293K	100K
Co-O(1) <sup>'</sup>	2.019(4)	2.019(3)
Co-O(2)	2.019(3)	2.024(3)
Co-O(3)	2.049(4)	2.072(4)
Co-O(4) <sup>'</sup>	2.075(4)	2.053(4)
Co-N	2.055(4)	2.064(4)
Co-Co <sup>'</sup>	2.7715(13)	2.6937(15)

De plus, l'ion cobalt est proche d'un second ion cobalt, le contact entre les deux ions se réduit de 2.7715(13)Å à 2.6937(15)Å lorsque l'on refroidit le composé, tandis que les distances Co-O et Co-N augmentent. L'ion Cobalt est légèrement en dehors du plan moyen formé par les quatre atomes d'oxygène : il est déplacé de 0.275(2) Å au dessus du plan à température ambiante et de 0.229(2) Å à 100K. Les quatre ions benzoates sont plans et leurs oxygènes coordinent les deux ions Co...Co en  $\mu_2(\eta_1, \eta_1)$  ; le cœur de ce dimère peut ainsi être décrit comme une roue à aube.

Les figures 40 et 41 représentent le diagramme ORTEP du complexe à 100K et à température ambiante respectivement. A température ambiante le cycle pyridyle et le plan moyen TTF forment un angle de 3.18(2)°, cet angle est porté à 6,59(2)° pour le matériau étudié à 100K. Il est à noter que cette modification d'angle est due aux variations des paramètres de mailles, en effet, les coordonnées réduites des atomes aux deux températures sont sensiblement les mêmes.



**Figure 40** : Représentation ORTEP (50%) du complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{L})_2$  à 100K



**Figure 41** : Représentation ORTEP (50%) du complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{L})_2$  à 293K.

Aucune interaction n'impliquant d'atomes autres que l'hydrogène n'est observée, tant à basse température qu'à température ambiante.

#### II. 4. 1. 4 Mesures magnétiques: SQUID

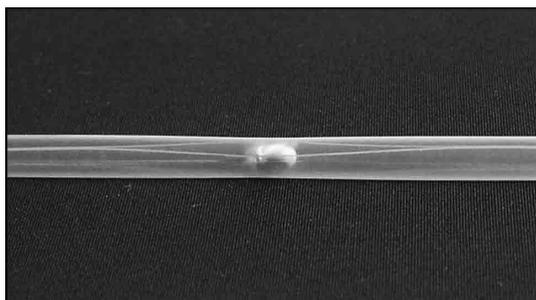
Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL de Quantum Design (Figure 42).



**Figure 42** : Magnétomètre à détecteur SQUID.

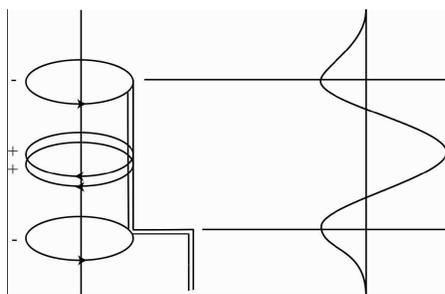
Le principe de cet appareil repose sur la variation de flux créé lorsque l'on déplace l'échantillon dans un champ magnétique. Les faibles variations de ce flux permettent de déterminer l'aimantation acquise par l'échantillon.

En pratique, on place l'échantillon préalablement pesé, sous forme de poudre ou de monocristaux, dans un ruban de téflon. On forme alors une boule de téflon renfermant l'échantillon et celle-ci est bloquée entre deux languettes de plastique rigide. Elles sont ensuite placées dans une paille (Figure 43) qui est suspendue au bout d'une tige.



**Figure 43** : Echantillon pour une mesure au magnétomètre à détecteur SQUID.

L'ensemble est enfin introduit dans l'appareil. A chaque température  $T$  et pour un champ extérieur  $H$ , l'échantillon est passé trois fois dans les trois bobines, ceci correspond à une mesure en extraction. Le déplacement de l'échantillon produit une variation du flux magnétique qui induit un courant dans les bobines de détection (Schéma 28). Le détecteur SQUID convertit alors ce courant en tension.



**Schéma 28** : Bobines et signal obtenu après le déplacement de l'échantillon entre les bobines.

Le signal obtenu est ensuite intégré pour obtenir l'aimantation en fonction du champ à chaque température. La susceptibilité magnétique est définie par :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{Eq.1}$$

Si l'aimantation varie linéairement en fonction du champ magnétique, l'expression de Eq.1 se simplifie en :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Eq.2}$$

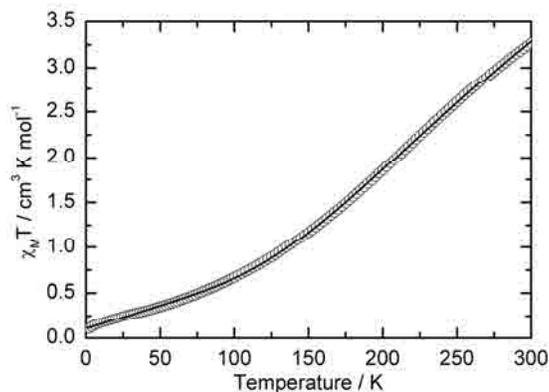
On accède ensuite à la susceptibilité molaire  $\chi_M$  à partir de la masse de l'échantillon et de la masse molaire du composé.

#### II. 4. 1. 5 Propriétés magnétique du complexe $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

La mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température pour le complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$  a été effectuée sur un échantillon sous forme de poudre dans un intervalle de 2 à 300 K (Figure 44). On constate que le produit  $\chi_M T$  décroît continuellement vers zero. L'état fondamental est donc non magnétique.

Le paramagnétisme au-dessus de 70 K indique clairement que le gap énergétique entre les niveaux des électrons à état excité (singulet) et les niveaux des électrons à l'état fondamental est très faible, ce qui permet d'envisager un peuplement thermique de l'un ou de deux niveaux. Les propriétés magnétiques des complexes  $d^9-d^9$  avec les structures similaires du cœur métallique ont été intensivement étudiées pour la capacité de leur pont chimique à permettre du super-échange.<sup>[141]</sup> La situation est un peu différente pour les dimères  $d^7-d^7$  de  $\text{Co}^{\text{II}}$  bien que Boyd *et al.*<sup>[142]</sup> ait démontré l'importance de la voie de superechange à travers un pont chimique.

Le magnétisme de ce type de dimère peut également être interprété par la présence d'une liaison faible métal-métal entre les deux ions  $\text{Co}^{\text{II}}$ .



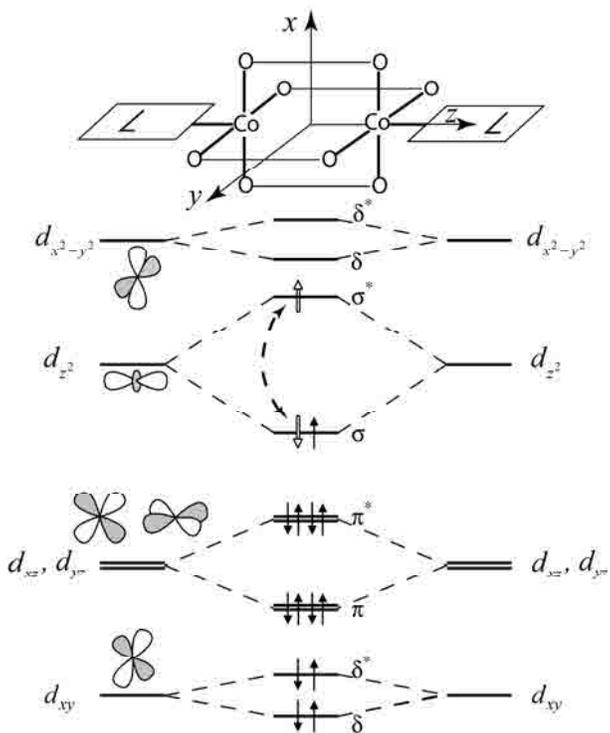
**Figure 44 :**  $\chi_M T = f(T)$  d'un échantillon de



La figure 45 représente le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du cœur dimère Co à partir des orbitales atomiques 3d des deux Co avec les quatorze électrons. Pour simplifier, nous avons considéré une symétrie idéale de  $D_{4h}$  pour le dimère. Les orbitales 3d de chaque  $\text{Co}^{\text{II}}$  ayant une composante z non négligeable se recouvrent de manière significative contrairement à celles possédant uniquement des composantes x, y, l'état fondamental du dimère avec la configuration électronique ( $\delta^2 \delta^{*2} \pi^4 \pi^{*4} \sigma^2$ ) est formellement diamagnétique avec la formation d'une faible liaison  $\sigma$  ( $dz^2-dz^2$ ). Le paramagnétisme peut résulter de la population thermique de l'état excité avec la configuration électronique ( $\delta^2 \delta^{*2} \pi^4 \pi^{*4} \sigma^1 \sigma^{*1}$ ), la possibilité de passer à l'état triplet peu affaiblir la liaison métal-métal.

L'analyse théorique des données magnétiques n'inclut que les niveaux énergétiques résultant des recouvrements des orbitales  $dz^2$  liante et anti liante. Les autres états excités n'ont pas été considérés pour modéliser les données expérimentales. L'équation de Bleaney- Bowers tenant compte de l'espace de singulet-triplet ( $-J$ ), du facteur de Zeeman de l'état de triplet ( $g$ ), légèrement modifiée pour prendre également en considération le paramagnétisme indépendant de la température (TIP) et un peu d'impuretés paramagnétiques donne un excellent accord avec les points expérimentaux pour des valeurs de  $J = -420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 4.78$ ,  $\text{TIP} = 0.0052 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  et une contribution paramagnétique d'impuretés de  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ .<sup>[143]</sup> Il n'est pas étonnant pour trouver une contribution importante de TIP et un tel facteur fort de Zeeman. En effet, les influences combinées de la déformation locale de la sphère de coordination autour de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et du couplage spin-orbite sont connues pour produire cet ensemble de paramètres<sup>[143]</sup>.

Cette interprétation des données magnétiques est réalisée par la structure moléculaire à basse température. La population thermique du premier état excité affaiblit le lien métal-métal parce qu'un électron est promu de l'orbitale liante  $\sigma$  ( $dz^2$ ) vers une orbitale antiliante  $\sigma^*$  ( $dz^2$ ). En fait, l'augmentation de la distance entre les deux métaux diminue avec l'augmentation de la température (voir étude cristallographique à 100K et 293K).



**Figure 45 :** Diagramme énergétique moléculaire qualitatif d'orbitales atomiques d du dimère Co

#### II. 4. 2. Synthèse du $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_1$

30mg (0.086mmol) de TriMeTTF-CH=CH-py dissous dans 130ml d'hexane chaud sont mélangés à 41.30mg (0.086mmol) de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans 20 ml d'hexane chaud. Il en résulte une solution rouge qui après être refroidie à température ambiante est par la suite maintenue à 4°C, pendant quelques jours. Des petits cristaux noirs commencent à apparaître lors de l'évaporation lente du solvant, Ils sont récupérés par filtration.

### II. 4. 2. 1. Etude Cristallographique du Cu(hfac)<sub>2</sub>(TriMeTTF-CH=CH-py)<sub>1</sub>:

Ce matériau a été étudié par diffraction des rayons X à température ambiante. Le meilleur cristal a été sélectionné puis collé sur une fibre en verre. Il a été monté sur le diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD, ce qui a permis de déterminer sa maille cristallographique, et que très peu de taches de diffraction ont été observées à des valeurs de  $\theta$  élevées. La fibre de verre a alors été montée sur le diffractomètre Bruker APEX II du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes, qui possède un flux de rayons X plus important et permet de collecter plus de données pour ce genre de composés. Néanmoins, malgré l'utilisation de ce diffractomètre, il n'a pas été possible de collecter de données pour un angle de diffraction  $\theta$  supérieur à 22.72°, ce qui limite la précision de l'affinement structural. Le matériau cristallise dans le groupe C2/c du système monoclinique, le Tableau 12 rassemble les paramètres de maille et les principaux facteurs de qualité de l'affinement.

**Tableau 12** : données cristallographiques pour Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)

Formule chimique	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> CuF <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	24.583(2)
b, Å	21.613(2)
c, Å	14.2066(13)
$\beta$ , °	99.789(5)
Volume, Å <sup>3</sup>	7438.3(12)
Z	8
dcalc, g.cm <sup>-3</sup>	1.477
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> all	0.1167, 0.1918
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0636, 0.1709

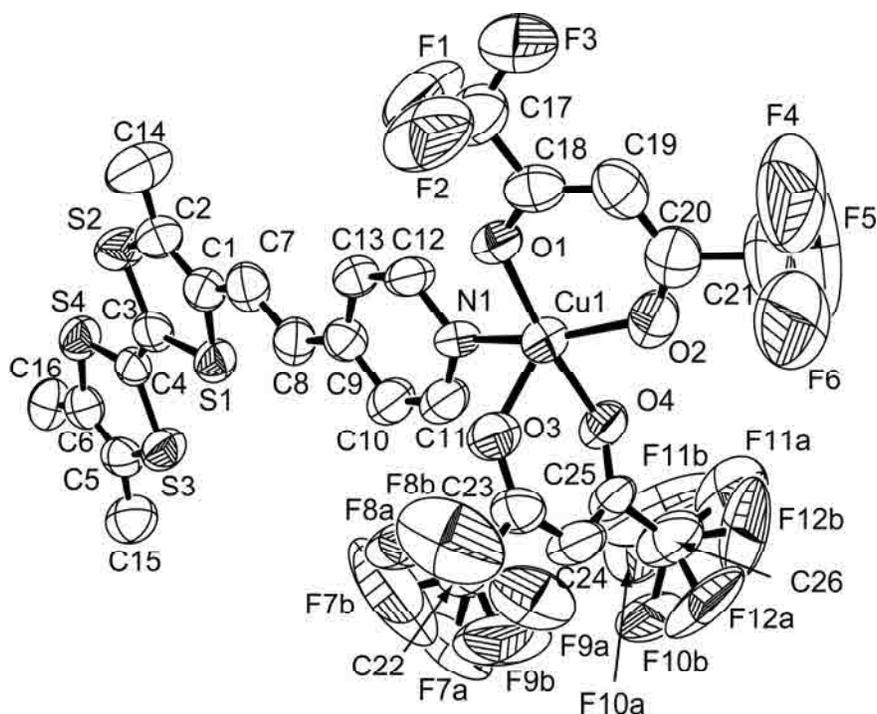
$$^a R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Tous les atomes de l'unité asymétrique sont situés en position générale. Elle contient un ion cuivre (II) coordonné à l'atome d'azote du cycle pyridyl d'une molécule de Me<sub>3</sub>TTF-CH=CH-py (L) et à quatre atomes d'oxygène appartenant à deux ions hexafluoroacétylacétonate (hfac) (voir Figure 46). Le plan moyen du TTF et celui du cycle pyridyl dans la molécule Me<sub>3</sub>TTF-CH=CH-py forment un angle de 3,58(10)°. L'ion cuivre possède une sphère de coordination de type pyramide à base carrée ; le plan carré est formé des atomes d'oxygène des ions hfac O(1), O(2), O(4) et de l'atome N(1) du cycle pyridyl et le

cuivre est expulsé du plan moyen de 0.66 Å. Les longueurs de liaisons sont comprises entre 1.943(5) et 1.991(6) Å et des angles au sommet du cuivre compris entre 84.5(2) et 97.9(2)°. Dans les complexes octaédriques Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, on rencontre habituellement, entre un anion hfac et l'ion cuivre (II), deux longueurs Cu-O différentes (*ca.* 2.0 et 2.2 Å). Dans notre composé, on retrouve cette caractéristique pour l'anion hfac porteur de O(3) et O(4), tandis que le second anion, présent dans le carré plan, est coordonné au cuivre par deux liaisons courtes Cu-O(1) et Cu-O(2) homogènes (Tableau 13). Le cycle pyridyl de la molécule Me<sub>3</sub>TTF-CH=CH-py forme un angle de 68,31(28)° avec le carré plan. Un désordre est observé pour les atomes de fluor des deux groupements CF<sub>3</sub> de l'anion hfac porteur de O(3) et O(4).

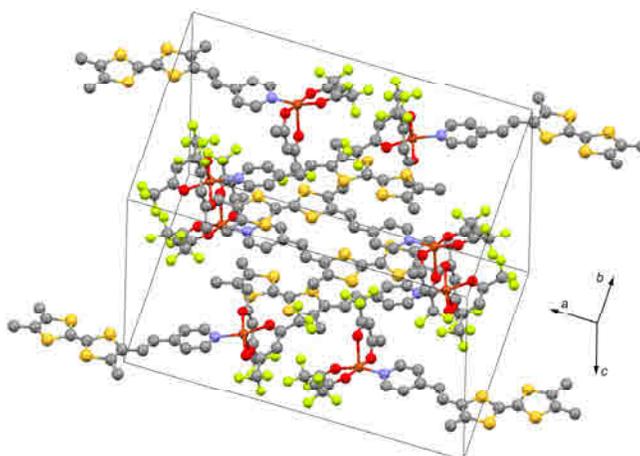
**Tableau 13** : Longueurs de liaison et angles autour du cuivre dans **Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)**

O(1)-Cu(1)	1.943(5)	O(3)-Cu(1)	2.180(5)
O(2)-Cu(1)	1.967(6)	O(4)-Cu(1)	1.949(5)
Cu(1)-N(1)	1.991(6)		
O(1)-Cu(1)-O(4)	172.6(2)	O(2)-Cu(1)-O(4)	84.5(2)
O(1)-Cu(1)-O(2)	90.0(2)	O(2)-Cu(1)-N(1)	161.8(2)
O(1)-Cu(1)-O(3)	97.9(2)	O(3)-Cu(1)-O(4)	87.9(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)	90.9(2)	O(3)-Cu(1)-N(1)	98.6(2)
O(2)-Cu(1)-O(3)	99.2(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	92.8(2)



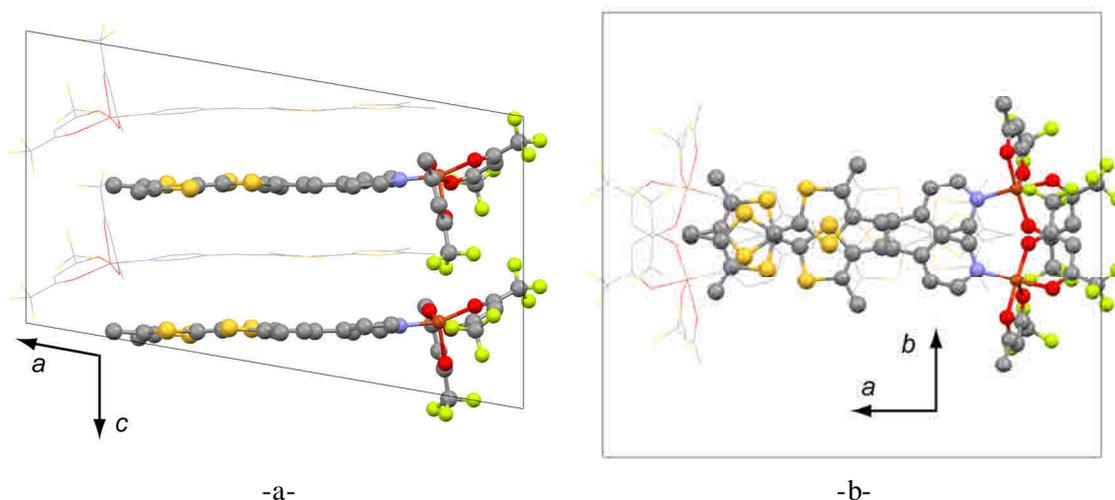
**Figure 46:** Représentation ORTEP (50%) du complexe de cuivre pentacoordiné **Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)**

La figure 47 représente les huit complexes qui sont contenus dans la maille. Il n'existe aucun contact court impliquant des atomes différents de l'hydrogène entre les molécules, le contact intermoléculaire le plus court s'établit entre un hydrogène du groupement méthyle C(15) et l'oxygène O(4) d'un anion hfac :  $d_{\text{H15B-O4}} = 2.578 \text{ \AA}$ . Ces contacts permettent un empilement de molécules suivant l'axe c.



**Figure 47 :** Vue des huit complexes présents dans la maille

Les complexes sont empilés tête-bêche suivant l'axe *c*. La Figure 48-a- représente la colonne de quatre complexes présente dans la maille, deux qui semblent strictement empilés sans décalage sont représentés en modèle « ball and stick » les deux autres en « wireframe ». Les mêmes représentations sont utilisées dans la représentation de la figure 48-b- qui montre les mêmes molécules suivant l'axe cristallographique *c*. On y voit plus clairement que les complexes ne sont pas empilés par simple translation, mais qu'ils sont symétriques par rapport au plan de glissement *c*. Cette vue permet de mettre en évidence l'absence de contacts entre les squelettes TTF des complexes.



**Figure 48:** -a- Détail Représentation de la maille ; -b- détail de la maille vue suivant l'axe *c*.

Les seuls contacts courts inférieurs à la somme des rayons de van der Waals relevés entre des complexes appartenant à des « colonnes » différentes s'établissent entre les atomes de fluor des anions hfac et les atomes d'hydrogène appartenant aux cycles pyridyl : (F7A...H11 2.647 et F12A...H13).

#### II. 4. 3. Synthèse du $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_1$

(30mg, 0.086mmol) de TriMeTTF-CH=CH-py préalablement dissous dans 130ml d'hexane chaud sont mélangés à 40.28mg (0.086mmol) de  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dissous dans 100ml d'hexane porté à reflux (le rapport molaire étant de 1:1). Il en résulte une solution rouge qui est laissée refroidir à température ambiante. Après l'évaporation lente du solvant, des cristaux noirs de  $\text{Mn}(\text{TTF-CH=CH-Py})_1(\text{hfac})_2$  apparaissent, ils sont alors recueillis par filtration.

#### II. 4. 4. Synthèse du $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$

Une solution de 30mg (0.086mmol) de TriMeTTF-CH=CH-py dans 90 ml d'hexane est mélangée à chaud avec une solution de 20.54mg (0.043mmol) de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans 10 ml d'hexane chaud. Le complexe précipite immédiatement, La solution résultante rouge est laissée refroidir à température ambiante puis portée à 4°C pendant quelques jours. Des petits cristaux noirs brillants apparaissent, recueillis par filtration de qualité insuffisante pour les RX ; m trouvée = 26mg.

#### II. 4. 5. Synthèse du $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$

Ce produit est obtenu en procédant de la même manière que précédemment 30mg (0.086mmol) de ligand TriMeTTF-CH=CH-py dans 90 ml d'hexane est mélangé à chaud avec 20.14mg (0.043mmol) de  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préalablement dissous dans 30 ml d'hexane chaud. On obtient alors une solution rouge qui est laissée refroidir à température ambiante. Au cours de refroidissement, de petits cristaux noirs apparaissent puis sont isolés par filtration m = 26g

#### II. 4. 6. Synthèse du complexe avec le $\text{MnCl}_2$

13mg (0.037mmol) de TriMeTTF-CH=CH-py dissous dans 20ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre est déposé sous argon dans un compartiment d'une cellule en H. L'autre compartiment est rempli d'une solution saturée de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans le méthanol. Après quelques jours dans l'obscurité, des cristaux noirs sous forme des cheveux se déposent dans le pont de la cellule.

### II. 5. Spectres infra -rouge

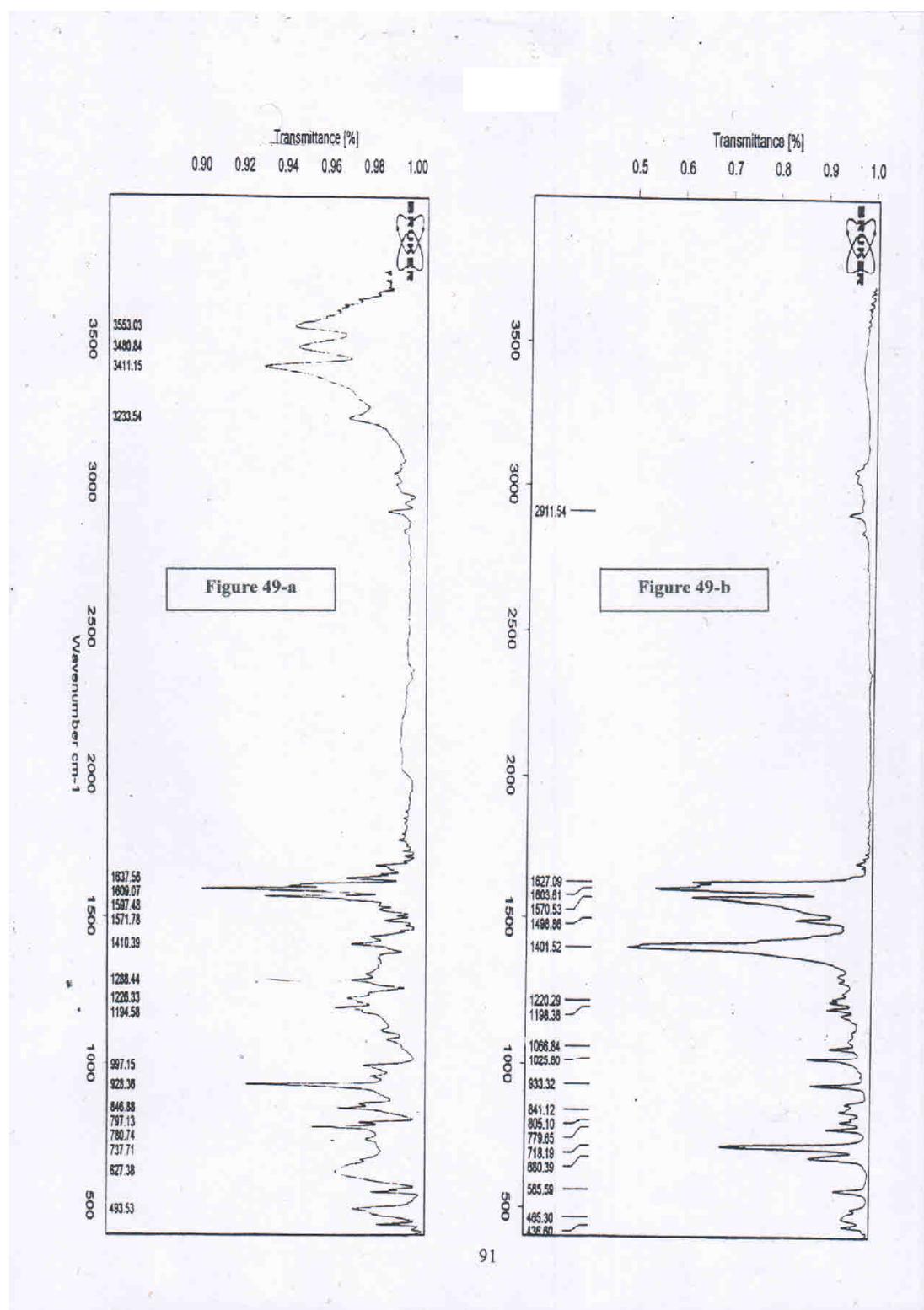
Les Spectres IR du ligand TriMeTTF-CH=CH-py et des différents composés synthétisés ont permis de confirmer la formation des complexes.

Le spectre du Ligand TriMeTTF-CH=CH-py (Figure 49-a ) présente une large bande d'absorption et quatre pics à 3553, 3481, 3411 et 3233  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la bande de vibration du N-H tandis qu'on constate la disparition de cette bande pour les différents complexes (Figure 49-b : le complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$ ).

Cependant, pour le complexe formé avec  $\text{MnCl}_2$ , la présence d'une très large bande d'absorption entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  indique probablement que le matériau est un conducteur métallique. Or des matériaux, possédant une large bande d'absorption, avait dans le passé, donné des excellents supraconducteurs.

**Tableau 14 : valeurs de  $\nu_{\text{max}}$  observées pour le TriMeTTF-CH=CH-py et ses complexes.**

Complexe	IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$
TriMeTTF-CHCH-py	3553, 3481, 3411, 3233, 1637, 1609, 1597, 1572, 1410, 928, 781, 627, 493.
$\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CHCH-py})_2$	2912, 1627, 1604, 1571, 1499, 1402, 1220, 1198, 1177, 1067, 1026, 933, 841, 805, 780, 718, 680, 566, 466, 437.
$\text{Cu}(\text{TriMeTTF-CHCH-py})_2(\text{hfac})_2$	2917, 1650, 1604, 1571, 1559, 1532, 1500, 1438, 1388, 1259, 1201, 1150, 1101, 1016, 935, 701, 666, 585, 568.
$\text{Cu}(\text{TriMeTTF-CHCH-py})_1(\text{hfac})_2$	2920, 1653, 1607, 1575, 1563, 1536, 1502, 1440, 1390, 1261, 1205, 1152, 1104, 1019, 937, 703, 667, 586, 569.
$\text{Mn}(\text{TriMeTTF-CHCH-py})_2(\text{hfac})_2$	2915, 1648, 1602, 1570, 1558, 1531, 1497, 1435, 1385, 1256, 1199, 1146, 1093, 1017, 933, 798, 663, 582, 564.
$\text{Mn}(\text{TriMeTTF-CHCH-py})_1(\text{hfac})_2$	2918, 1650, 1605, 1573, 1560, 1532, 1499, 1438, 1387, 1252, 1201, 1149, 1096, 1018, 935, 770, 665, 583, 565.
avec $\text{MnCl}_2$	Large bande de 4000 à 1600, 1608, 1422, 1311, 1015, 928, 806, 672, 566, 499, 466, 409.



**Figure 49 :** Spectre IR du ligand TriMeTTF-CH=CH-py et du complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .

## **II. 6. Préparation des matériaux moléculaires : synthèse électrochimique**

L'électrocristallisation consiste à oxyder le donneur, afin de générer un électron célibataire. Si l'empilement de la structure à l'état solide le permet, une délocalisation électronique peut rendre le matériau conducteur ou lui conférer des propriétés magnétiques intéressantes, notamment l'existence d'échanges indirects entre le spin de l'électron et celui du métal.

Les espèces radicalaires sont produites dans ce cas par voie électrochimique. Une oxydation lente au voisinage de l'anode donne naissance à des radicaux cations qui s'associent avec les entités anioniques présentes en solution pour former un sel. Il s'agit de la méthode la plus utilisée actuellement. Cependant les dimensions et la qualité des cristaux dépendent de plusieurs facteurs. Il s'agit essentiellement des paramètres suivants :

- la nature et la pureté des solvants ;
- la concentration et la qualité des espèces présentes en solution ;
- la température du milieu réactionnel ;
- l'intensité du courant ;
- la nature des électrodes (longueur, diamètre, géométrie, surface),

Ce qui implique la réalisation d'une étude systématique (température, courant, solvants, concentration des composés,...).

De légères modifications du mode opératoire vont donc permettre l'accès à des sels de structure et de stœchiométrie différentes présentant des propriétés physiques variées.

Enfin, l'électrocristallisation fournit des composés très purs et des cristaux de haute qualité mais en petite quantité (environ de 1 à 3 mg par cellule d'électrocristallisation). Plusieurs synthèses seront donc nécessaires pour avoir des échantillons en quantité suffisante afin d'effectuer certaines mesures (magnétisme, analyse élémentaires ...).

Le système utilisé pour l'électrocristallisation est une cellule standard en U (Figure 50), comportant un fritté séparant les compartiments anodique et cathodique, afin de limiter la

diffusion. Un pont, reliant les deux compartiments et situé en haut de la cellule, permet d'équilibrer la pression entre les deux compartiments et de garder les niveaux des solvants dans chaque compartiment équilibrés.

Cette cellule est équipée de deux électrodes en platine ayant un diamètre de l'ordre de 1mm, plongeant chacune dans un compartiment et parcourues par un courant de l'ordre du microampère. Les deux compartiments contiennent un électrolyte (un sel de fond dans son solvant) puis le donneur est ajouté sous courant d'argon dans le compartiment anodique. Il est préférable que la concentration d'anion soit très supérieure à celle du donneur (environ 20 fois). Les cellules d'électrocristallisation permettent d'obtenir, en général, des cristaux de bonne qualité.

L'électrocristallisation consiste, dans un premier temps, en l'oxydation du donneur organique D, conduisant ainsi à l'apparition d'un radical cation  $D^{\bullet+}$  au voisinage de l'électrode.



**Figure 50** : Cellule d'électrocristallisation

Ce radical cation s'associe, dans un deuxième temps, avec l'espèce anionique du sel de fond, présent en solution, afin de former le sel correspondant, qui cristallise ou précipite sur l'anode.



Nous avons réalisé l'oxydation électrochimique du dimère de cobalt en présence de sels de fond tels que :  $(TBA)_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $(TBA)_4SiMo_{12}O_{40}$ ,  $(TBA)_4SiW_{12}O_{40}$  .... à  $-4^{\circ}C$ .

L'insolubilité du complexe  $\text{Co}_2(\text{phCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ , nous a conduit à travailler dans un mélange de diméthylformamide (DMF) et Benzonitrile) à  $-4^\circ\text{C}$ . Précisons qu'en général, l'électrocristallisation dans le DMF n'a jamais conduit à de bons résultats quant à la préparation des sels d'ions radicaux.

On constate dans tous les cas la présence d'un précipité sur l'anode. Aucun sel de ce complexe n'a pu être isolé sous forme de cristaux.

Les spectres infra-rouge de ces sels de complexe montrent l'apparition à nouveau de la bande d'absorption caractéristique du pyridine à  $3000\text{ cm}^{-1}$  (Figure 51-a). On note que cette bande rencontrée dans le spectre IR du ligand TriMeTTF-CH=CH-py (Figure 51-b), disparaît lors de la formation du complexe dimère de cobalt  $\text{Co}_2(\text{phCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$  (Figure 49-b). Ce qui nous a permis de considérer la dégradation probable du complexe et la formation de matériaux sous forme de sels d'ion radicaux.

**Tableau 15 : valeurs de  $\nu_{\text{max}}$  observées pour le complexe dimère de cobalt et leurs sels d'ions radicaux .**

Sels d'ions radicaux	IR(KBr) $\text{cm}^{-1}$
TriMeTTF-CHCH-py	3553, 3481, 3411, 3233, 1637, 1609, 1597, 1572, 1410, 928, 781, 627, 493.
$\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CHCH-py})_2$	2912, 1627, 1604, 1571, 1499, 1402, 1220, 1198, 1177, 1067, 1026, 933, 841, 805, 780, 718, 680, 566, 466, 437.
Avec $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	3853, 3750, 3675, 3648, 3421, 1699, 1635, 1558, 1541, 1507, 1385, 1016, 974, 922, 791, 537, 419.
Avec $(\text{TBA})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	3853, 3838, 3750, 3675, 3648, 3445, 1716, 1699, 1684, 1652, 1635, 1558, 1541, 1507, 1473, 1457, 1384, 1072, 937, 821.
Avec $(\text{TBA})_4\text{SiMoO}_{40}$	3853, 3838, 3750, 3689, 3675, 3648, 3446, 1734, 1717, 1699, 1684, 1653, 1636, 1548, 1541, 1507, 1457, 1384, 840, 419.

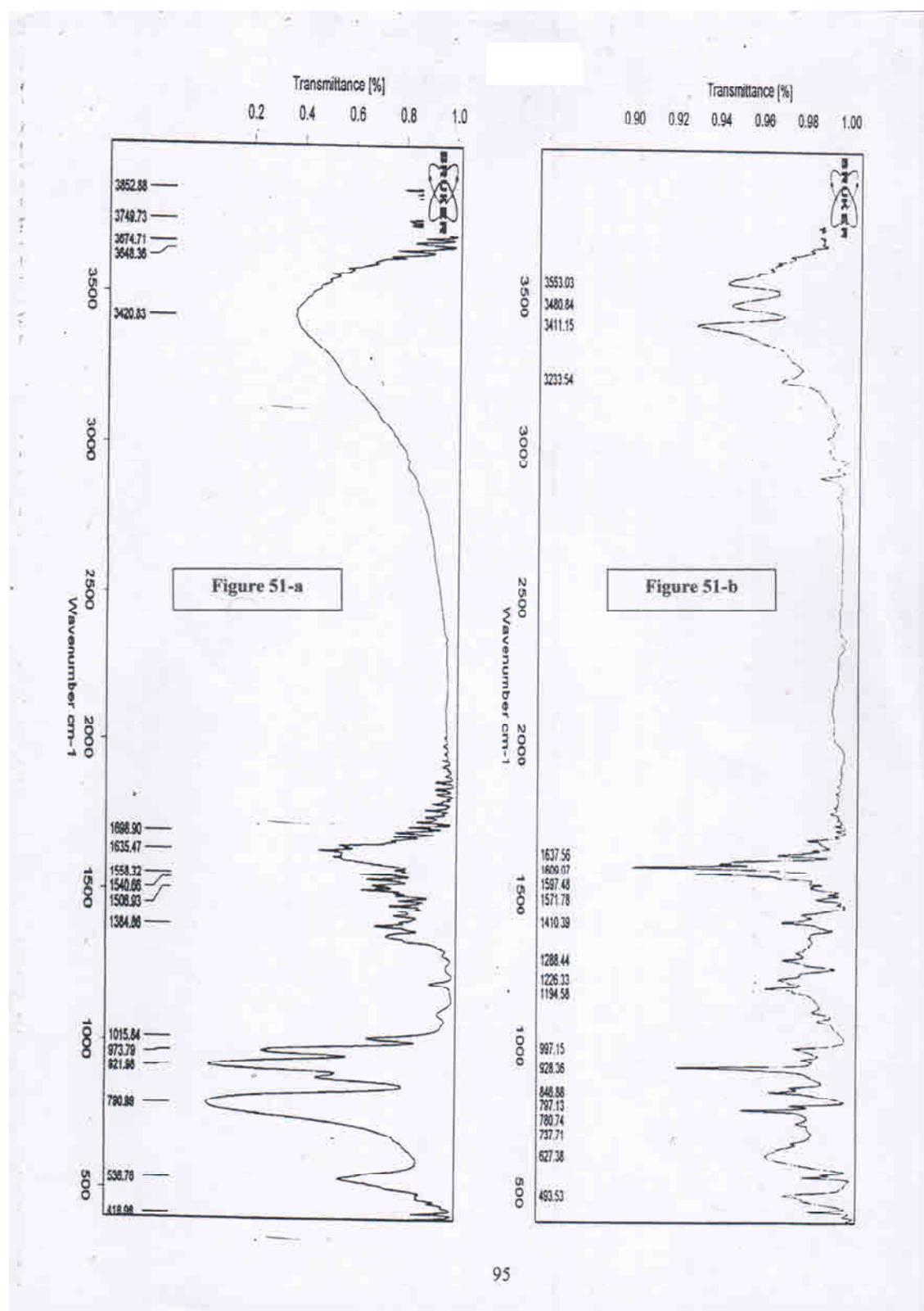


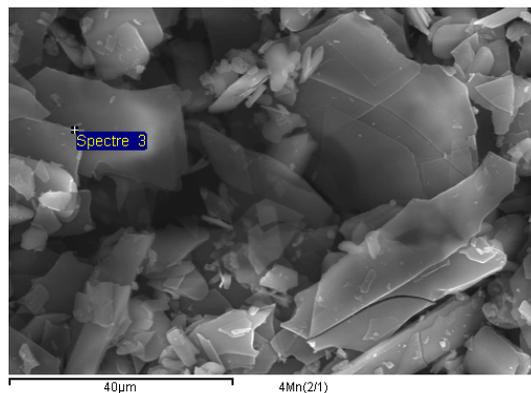
Figure 5 1 : Spectre IR du ligand TriMeTTF-CH=CH-py et l'un des sels de complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ .

## II. 7. Analyse du micro scope électronique à balayage (MEB)

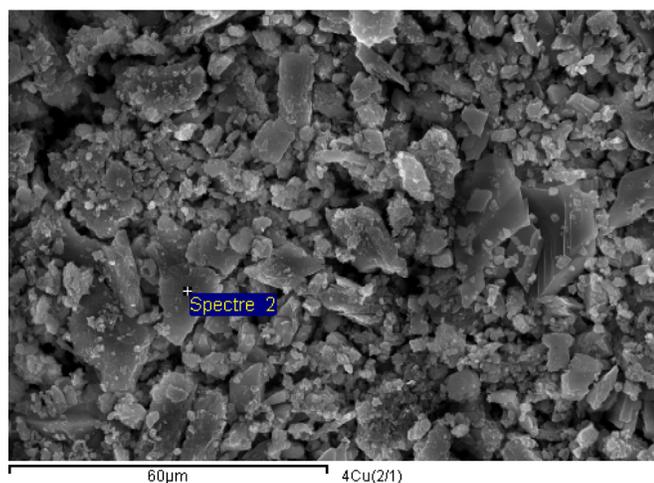
Les images électroniques ci-dessous Figure 52, 53 et 55 montrent un aspect homogène pour tous les matériaux synthétisés.



**Figure 52:**  $\text{Mn}(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_1(\text{hfac})_2$



**Figure 53 :**  $\text{Mn}(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2(\text{hfac})_2$



**Figure 55:**  $\text{Cu}(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2(\text{hfac})_2$

## II. 8. Propriétés électrochimiques

Afin de vérifier que ce nouveau donneur TriMeTTF-CH=CH-py préparé est susceptible de s'oxyder pour pouvoir donner des matériaux conducteurs, l'étude de son pouvoir réducteur en solution a été réalisée par la voltammétrie cyclique en étudiant l'intensité du courant d'électrolyse(i) en fonction du potentiel appliqué (E) sur une électrode fixe. Cette étude permet de contrôler la stabilité des états d'oxydation atteints par la réversibilité du système.

Les potentiels redox de ce ligand et ses complexes, ont été enregistrés dans les mêmes conditions, par voltammétrie cyclique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence d'un large excès d'électrolyte support hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0.1M. Pour le complexe Co<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(TriMeTTF-CH=CH-py)<sub>2</sub> peu soluble, la mesure des potentiels a dû être effectuée dans le DMF contenant 0,15M d'électrolyte nBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

L'électrode de travail et la contre électrode en platine (Pt) permettent de fermer le circuit d'électrolyse. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS). La vitesse de balayage est de (100 mVs<sup>-1</sup>) et la solution est barbotée au préalable par un courant d'azote. Les valeurs de potentiels mesurés sont regroupées dans le Tableau 16.

La voltammétrie cyclique du Ligand et Co<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(TriMeTTF-CH=CH-py)<sub>2</sub> ont été étudiés dans le chlorobenzène. La valeur du premier potentiel du complexe (E<sub>OX1</sub> = 0.51 V vs. ECS) est supérieure que celle du ligand (E<sub>OX1</sub> = 0.40 V vs. ECS) ce qui indique que le complexe est plus difficile à oxyder que le ligand non coordonné.

Le pouvoir donneur (réducteur) du ligand TriMeTTF-CH=CH-py (E<sub>OX1</sub> = 0.46 V, E<sub>OX2</sub> = 0,72 V) dans l'acétonitrile est comparé à celui, déterminé par voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions, du TTF-CH=CH-py (E<sub>OX1</sub> = 0.44 V, E<sub>OX2</sub> = 0,80 V)<sup>[144]</sup>; la difficulté d'oxyder le TriMeTTF-CH=CH-py est probablement due à l'effet inductif électrodonneur des groupements méthyle.

Tableau 16 : Les potentiels d'oxydation mesurés par voltammétrie cyclique

Composé	E <sub>OX1</sub> (V)	E <sub>OX2</sub> (V)	E <sub>OX3</sub> (V)
TriMeTTF-CH=CH-py <sup>a</sup>	0.39	0.88	
TriMeTTF-CH=CH-py <sup>b</sup>	0.48	0.74	
TriMeTTF-CH=CH-py <sup>c</sup>	0.46	0.72	
Co <sub>2</sub> (PhCOO) <sub>4</sub> (TriMeTTF-CH=CH-py) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.49	0.69	
TTT-CH=CH-py <sup>c</sup>	0.44	0.80	
Cu(hfac) <sub>2</sub> (TriMeTTF-CH=CH-py) <sub>1</sub> <sup>a</sup>	0.37	0.85	
Mn(hfac) <sub>2</sub> (TriMeTTF-CH=CH-py) <sub>1</sub> <sup>a</sup>	0.36	0.86	
Mn(hfac) <sub>2</sub> (TriMeTTF-CH=CH-py) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.34	0.84	
Avec MnCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.33	0.81	1.09

<sup>a</sup> Solvant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Electrolyte: 0,1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de balayage: 100 mVs<sup>-1</sup>, E<sub>ref</sub>: ECS, E<sub>w</sub>: Pt.

<sup>b</sup> Solvant : DMF, Electrolyte : 0,15M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.

<sup>c</sup> Solvant: Acetonitrile. Electrolyte: 0,1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de balayage: 100 mVs<sup>-1</sup>

Les voltammogrammes de tous les composés présentent deux vagues d'oxydation réversibles correspondant à chaque fois à un processus monoélectronique, à l'exception le complexe synthétisé avec le MnCl<sub>2</sub> qui présente trois vagues d'oxydations (E<sub>OX1</sub> = 0.33 V, E<sub>OX2</sub> = 0.81 V, E<sub>OX3</sub> = 1.09 V)(figure 56-63). Ce qui explique que le manganèse est à l'état d'oxydation II.

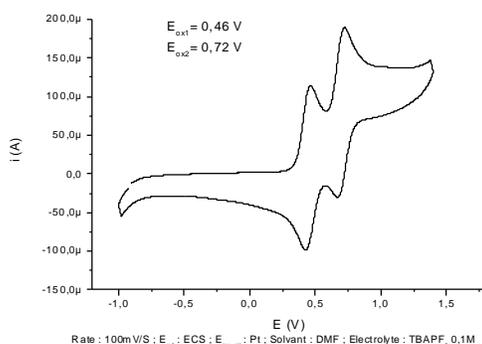


Figure 56 : TriMeTTF-CH=CH-py dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

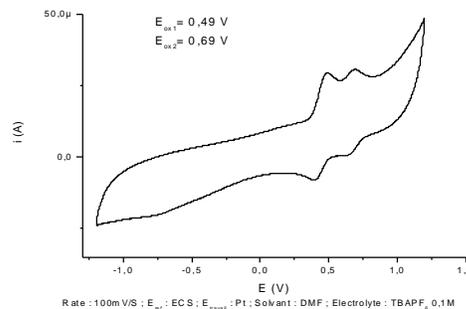
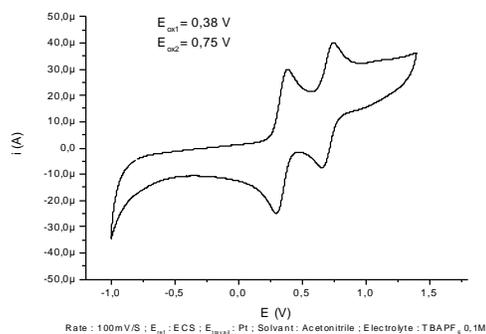
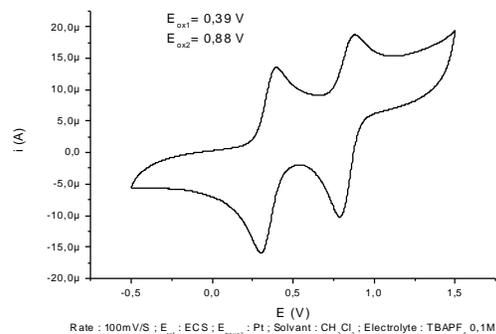


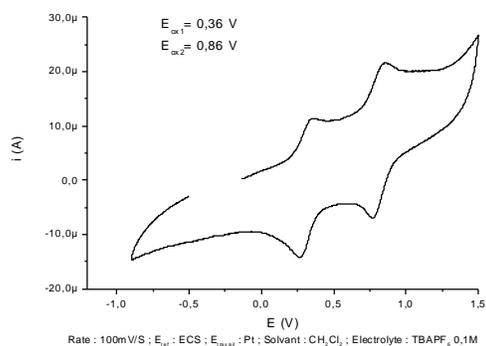
Figure 57 : Co<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> dans le DMF



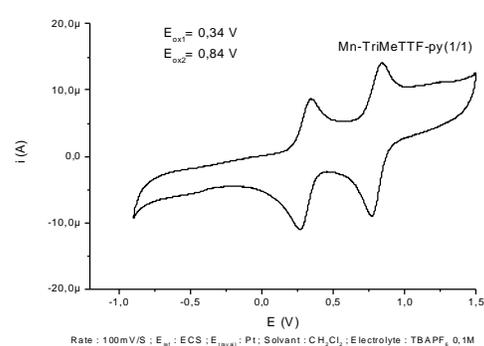
**Figure 58 :** TriMeTTF-CH=CH-py dans l'ACN



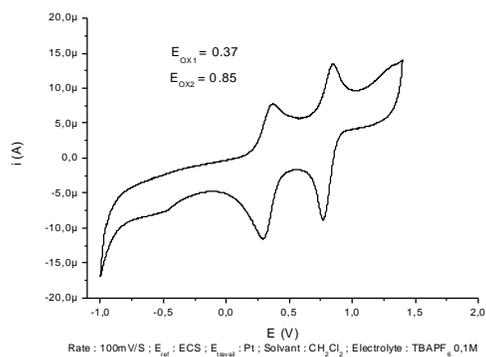
**Figure 59 :** TriMeTTF-CH=CH-py dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



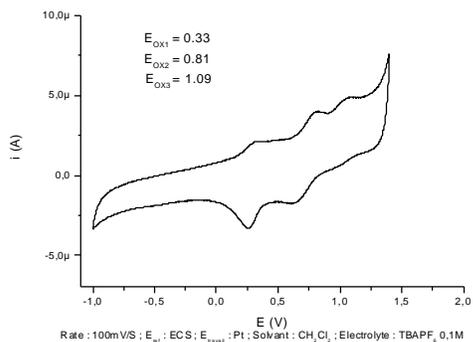
**Figure 60 :** Mn/TriMeTTF-CH=CH-py (2/1)



**Figure 61 :** Mn/TriMeTTF-CH=CH-py(1/1)



**Figure 62 :** Cu(hfac)<sub>2</sub>/TriMeTTF-CH=CH-py

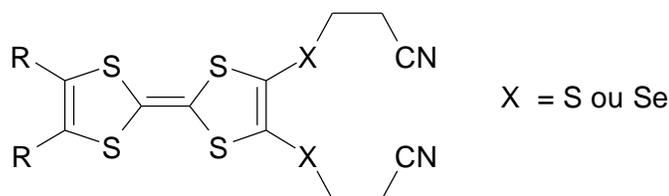


**Figure 63 :** TriMeTTF-CH=CH-py/MnCl<sub>2</sub>

# *CHAPITRE III*

## **SYNTHESE DES LIGANDS BIS -PYRIDINES**

Cette nouvelle série de ligands TTF bis-pyridinés possédant deux groupes pyridine, est synthétisée à partir des précurseurs TTF-cyanoéthylchalcogéno (Schéma 29).



**Schéma 29** : TTF-cyanoéthylchalcogéno

Comme, il est montré dans la littérature <sup>[145]</sup> : les substituants R, portés par les différentes dithiolenes en positions 4 et 5 ont une influence considérable sur le rendement de la réaction de couplage croisé. Dans le cas où ces substituants sont attracteurs d'électrons, comme les groupements alkyl(dioxo, dithio), les rendements en TTF dissymétrique sont relativement bons (de 32 à 60%), qui revient aux deux chalcogènes (thione et dithiolenone) présentent des réactivités sensiblement identiques vis-à-vis du phosphite de triéthyle. Par contre, les thiones substituées par des groupements donateurs d'électrons, à l'exemple du groupement triméthylène conduisent, principalement, lors du couplage correspondant, au dérivé symétrique par couplage sur elle même. Alors, les rendements en TTF dissymétrique sont beaucoup plus faibles (10 à 19%).

En se basant sur ce principe, deux stratégies ont été utilisées pour la préparation des TTF bis-pyridinés via leur précurseurs cyanés.

Les précurseurs TTF-cyanoéthylchalcogéno ont été synthétisés suivant deux voies selon que le dérivé est soufré ou sélénié. Pour les dérivés séléniés, une réaction de condensation de Wittig entre les sels de tétrafluoroborate de triphénylphosphonium et les sels de tétrafluoroborate de 1,3-dithiolum a été utilisée. La réaction de couplage croisé a été préférée pour les dérivés soufrés. La déprotection des précurseurs TTF-cyanoéthylchalcogéno par une solution basique suivie d'une alkylation appropriée conduit aux nouveaux dérivés fonctionnalisés (Schéma 30).

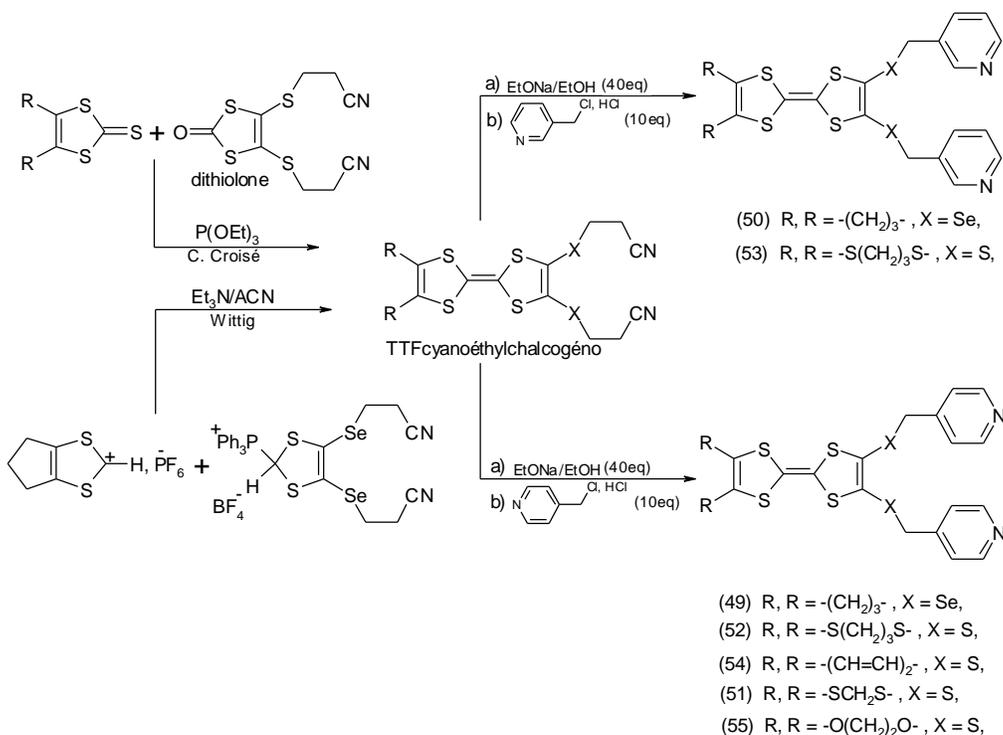


Schéma 30

### III. 1. Synthèse de précurseurs cyanoéthylséléno TTF

La synthèse de 4,5-Bis(2-cyanoéthylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène **49** nécessite la synthèse de deux types de précurseurs : le sel de phosphonium **22** et le sel de ditholium **4c**.

#### III. 1. 1. Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5 - bis(alkylséténo) -1,3-dithiole-2-thione **19**

Pour obtenir la thione **19**, on fait d'abord réagir le bromoacétaldéhyde diméthylacétal en milieu éthanolique à 70°C sur la pipéridinodithiolate de pipéridinium formée au préalable par action du sulfure de carbone sur la pipéridine (Schéma 31). Le produit désiré est obtenu avec un bon rendement; ensuite, le composé linéaire **1d** est cyclisé à 0°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate **2d** par addition d'acide hexafluorophosphorique diluée 65%.<sup>[146]</sup>

L'imminium **2d** est ensuite agité avec l'hydrogénosulfure de sodium dans un mélange acide acétique/éthanol à température ambiante pendant 20h pour donner la 1,3- dithiole-2-

thione **3d**. L'action de la diisopropylamine lithium (LDA) sur la thione **3d** dans le THF à -78°C, conduit au sel 4,5-dilithé qui est transformé en disélénoate par addition de sélénium élémentaire. Ce disélénoate, très sensible à l'air, est isolé avec un rendement de 73% sous forme de complexe zincique stable **10**, après addition de chlorure de zinc et de bromure de tétrabutylammonium. Ce complexe conduit, dans l'acétonitrile à reflux, avec l'addition du 3-bromopropionitrile à la thione désirée **19** avec 86% de rendement. [147]

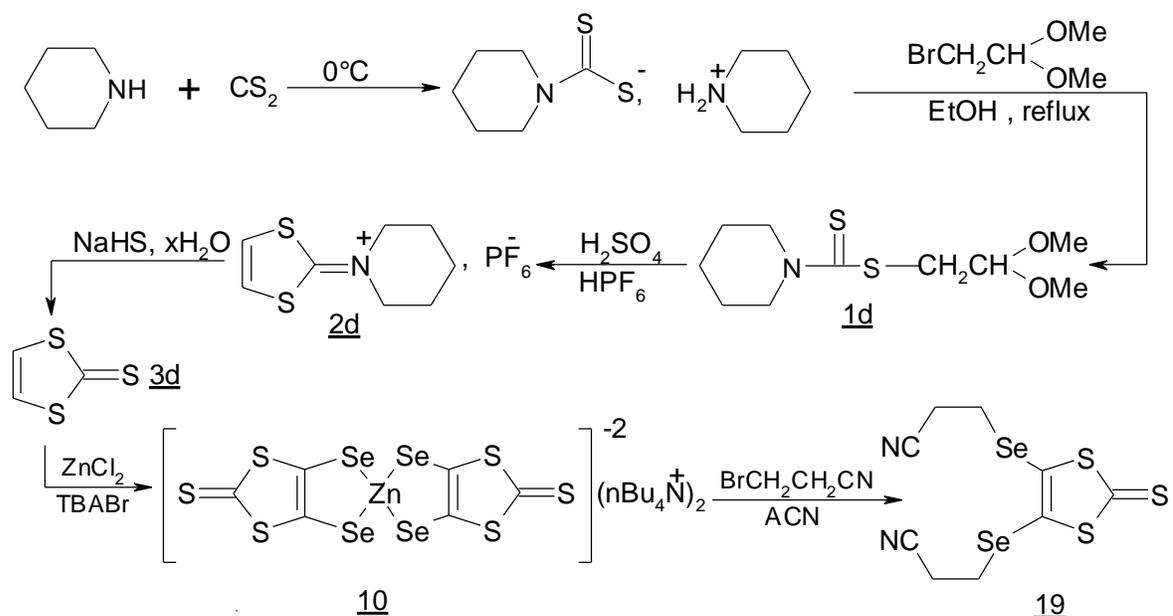


Schéma 31

### III. 1. 2. Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5 - bis(alkylséléno)-1,3-dithiole -2-yl)

#### Triphénylphosphonium **22** [148]

Ce composé s'obtient en trois étapes (Schéma 32): l'alkylation de la thione **19** par le trifluorométhane-sulfonate de méthyl(triflate) en présence de l'acide tétrafluoroborique dans l'éther conduit au composé **20**, la réduction de ce dernier par le borohydrure de sodium dans l'éthanol fournit le 4,5-Bis(2-cyanoéthylséléno)-2-méthylthio-1,3-dithiole **21** avec un rendement de 80%. Enfin, le traitement de ce composé huileux par la triphénylphosphine et l'acide tétrafluoroborique dans l'acétonitrile donne le sel de phosphonium **22** sous forme d'une poudre rose ( $T_f = 128^\circ\text{C}$ ) avec un rendement de 87%.

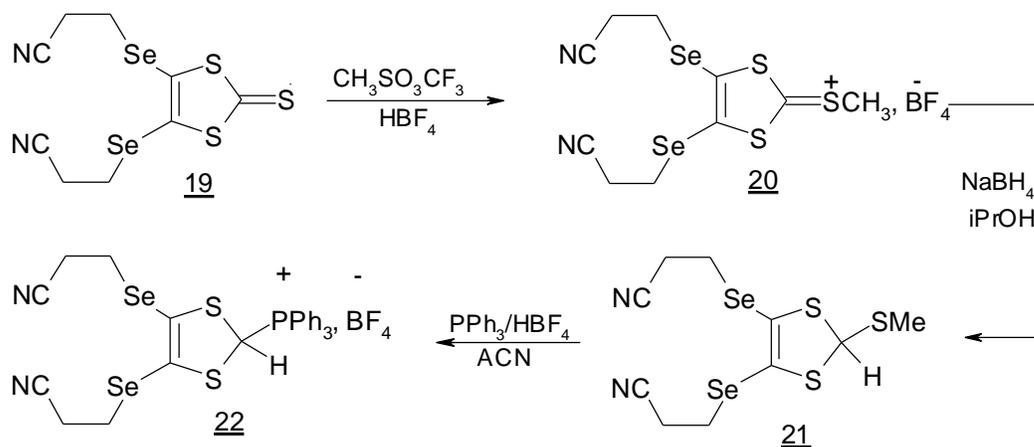


Schéma 32

### III. 1. 3. Synthèse de l'hexafluorophosphate de 4,5-triméthylène -1,3-dithiolium 5c

Comme l'indique le Schéma 33, nous avons choisi la voie originale proposée par Narita et coll. <sup>[134]</sup> pour obtenir ce type de sel

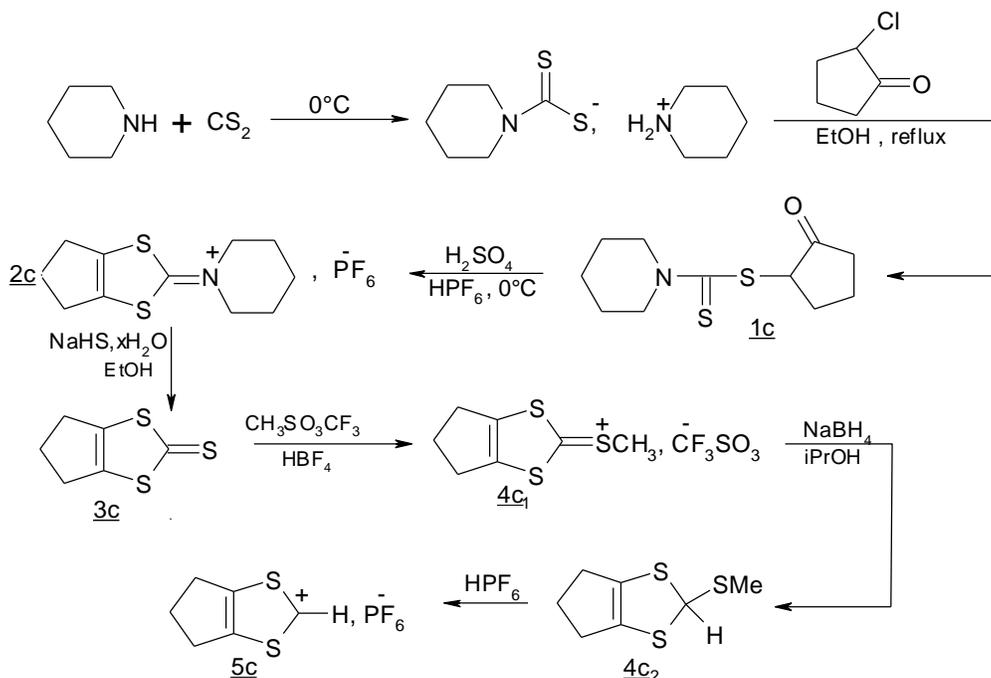


Schéma 33

La première étape consiste à faire réagir la 2-chlorocyclopentanone en milieu éthanolique à reflux sur le N,N-pentaméthylène-dithiocarbamate de pipéridinium formé au préalable par

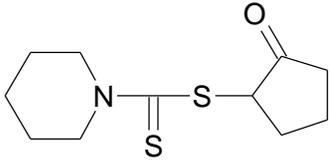
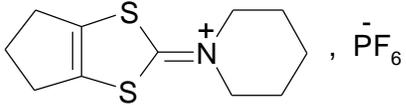
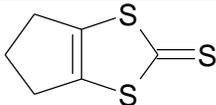
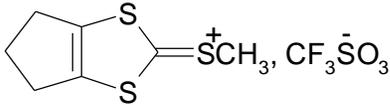
action du disulfure de carbone sur la pipéridine. Le produit désiré **1c** est obtenu avec un bon rendement 98%.

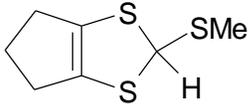
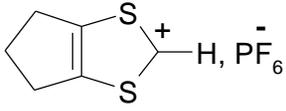
Dans la deuxième étape le composé **1c** est cyclisé à 0°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate par addition de l'acide hexafluorophosphorique dilué à 65%. Le cyclisé **2c** est ensuite traité par l'hydrosulfide de sodium hydraté en milieu acide acétique/éthanol à température ambiante pendant 20h pour donner la 4,5-triméthylène-1,3-dithiole-2-thione **3c**.

Au cours de la quatrième étape, **3c** est alkylé en présence du dichlorométhane par l'agent d'alkylation le trifluorométhane-sulfonate de méthyle.

Enfin, la dernière étape consiste à réduire par le borohydrure de sodium, le 4,5-triméthylène-2-thiométhyle-1,3-dithiole placé en suspension dans l'isopropanol à 0°C. L'huile obtenue est directement traitée par l'acide tétrafluoroborique à 0°C dans l'éther. Les caractéristiques de ces différents intermédiaires sont regroupées dans le tableau 17.

**Tableau 17**

composé	Rdt(%)	PF(°C)
	72	98
	77	159
	98	90
	91	62

	95	Huile
	89	160

### III. 1. 4. Synthèse de 4,5-Bis(2-cyanoéthylsélénio)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène <sup>[150]</sup>

Le 4,5-Bis(2-cyanoéthylsélénio)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène **44** a été synthétisé via une réaction de type Wittig (schéma 34), qui consiste à condenser le sel de dithiolium sur le sel de phosphonium par action de la triéthylamine. Le TTF désiré est isolé après séparation sur colonne de silice avec le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme éluant avec un rendement 77% accompagné des deux TTF symétriques Hexaméthylènetétrathiafulvalène HMTTF et tétracyanoéthylsélénio-tétrathiafulvalène TCESTTF.

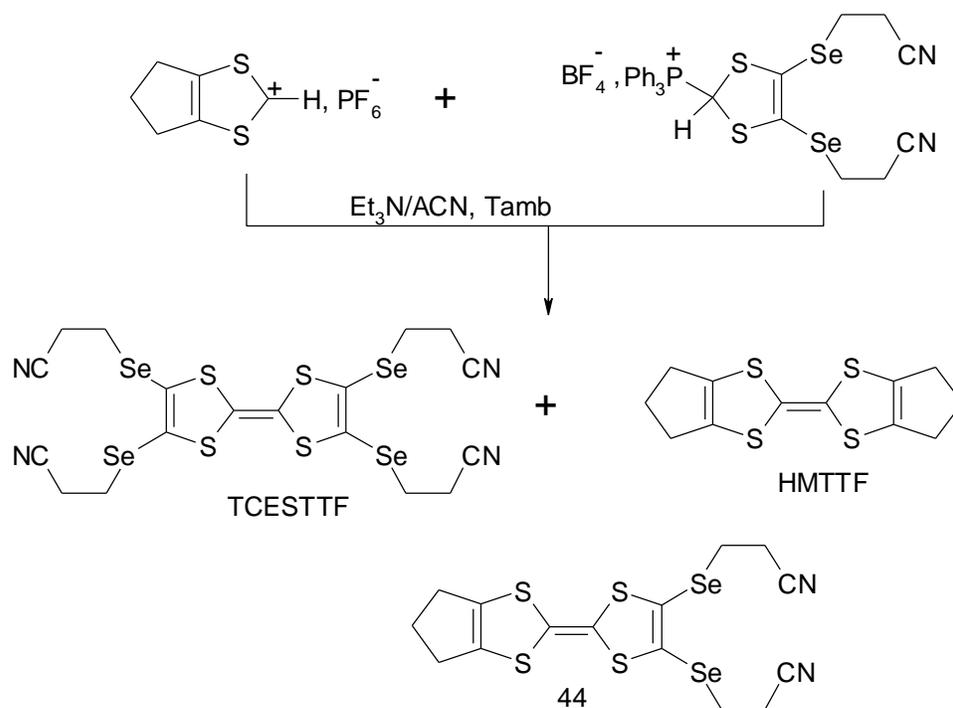


Schéma 34

### III. 2. Synthèse de précurseurs cyanoéthylthio TTF

Les précurseurs cyanés TTF(-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CN)<sub>2</sub> obtenus par Becher *et Coll.* [151] ont été synthétisés par couplage croisé de chalcogénones dans le triéthylphosphite avec de bons rendements. Nous avons donc décidé de préparer les précurseurs TTF cyanés nécessaires par cette méthode, ce qui nous a amené à synthétiser les chalcogénones suivantes :

#### III. 2. 1. Synthèse des 4,5-bis(alkylthio)-1,3-dithiole-2-thiones

La synthèse de ces thiolones repose sur l'alkylation du complexe zincique [152] par un dérivé halogéné approprié (Schéma 35)

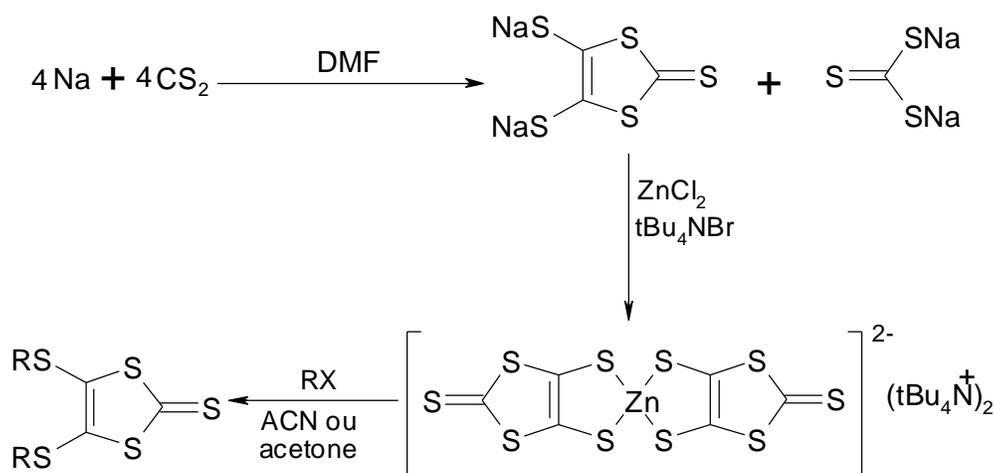
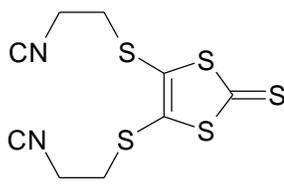
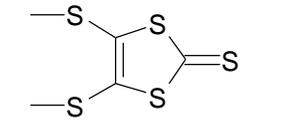
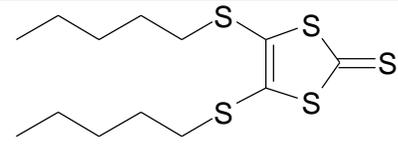
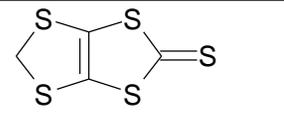
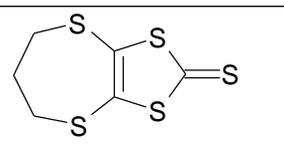


Schéma 35

La réduction du sulfure de carbone par le sodium dans le DMF anhydre conduit après complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylamonium au composé zincique. Celui-ci est alors traité par différents composés halogénés RX dans l'acétonitrile ou l'acétone pour donner les 4,5-bis(alkylthio)-1,3-dithiole-2-thiones **14**<sup>[152]</sup>, **25**<sup>[153]</sup>, **26**<sup>[153]</sup>, **30**, **31**<sup>[152]</sup>. Les rendements de ces thiones sont reportés dans le tableau 18.

Tableau 18

Thione	RX/(Solvant)	Rdt(%)
<u>14</u> 	3-bromopropionitrile (acétonitrile à reflux)	92
<u>25</u> 	Iodure de méthyle (acétone à reflux)	88
<u>26</u> 	Iodure de pentyle (acétone à reflux)	93
<u>30</u> 	Iodure (acétone à reflux)	90
<u>31</u> 	1,3-dibromopropane (acétonitrile à reflux)	69

Afin d'améliorer le rendement du précurseur 31, nous avons mis au point au laboratoire une autre méthode pour la synthèse de cette thione à partir du zincate de tétrabutylammonium avec un bon rendement, comme l'indique le Schéma 36.

La thione dibenzylée  $\text{dmit}(\text{COPh})_2$  29 <sup>[154]</sup> est synthétisée avec un rendement 72% par action du chlorure de benzoyle sur le complexe zincique puis converti en thione 31

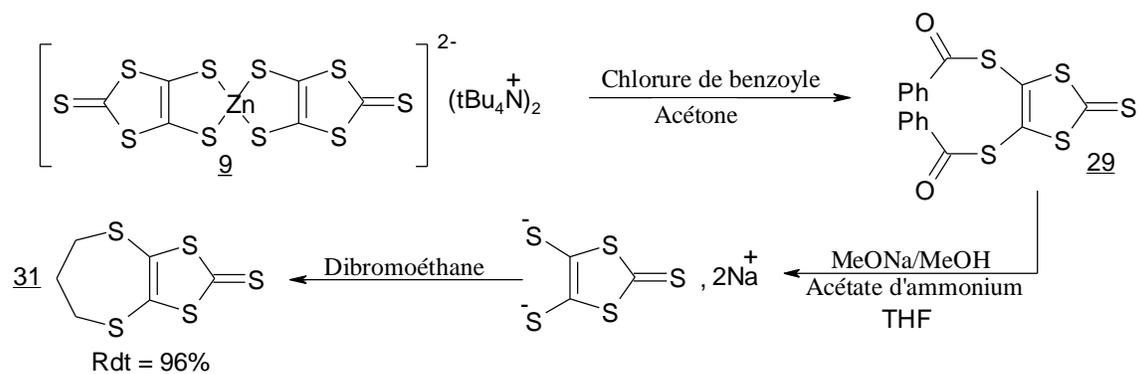
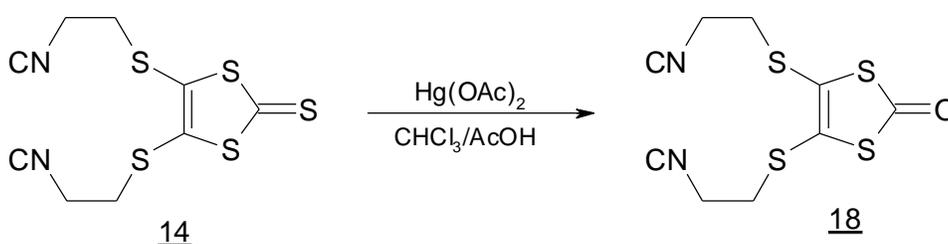


Schéma 36

Le dithiolate de sodium est généré *in situ* par clivage des fonctions triesters du dérivé dibenzoylé **37**. Après addition du 1,3-dibromopropane au mélange réactionnel, la thione **31** précipite avec un rendement de 96%

### III. 2. 2. Synthèse des 4,5-bis (cyanoéthylthio) -1,3-dithiole-2-one

L'accès à la dithiolone s'effectue par conversion de la dithiolethione avec un rendement de 97%, suite à l'action de l'acétate mercurique<sup>[152]</sup> dans un mélange chloroforme et acide acétique à température ambiante (Schéma 37).

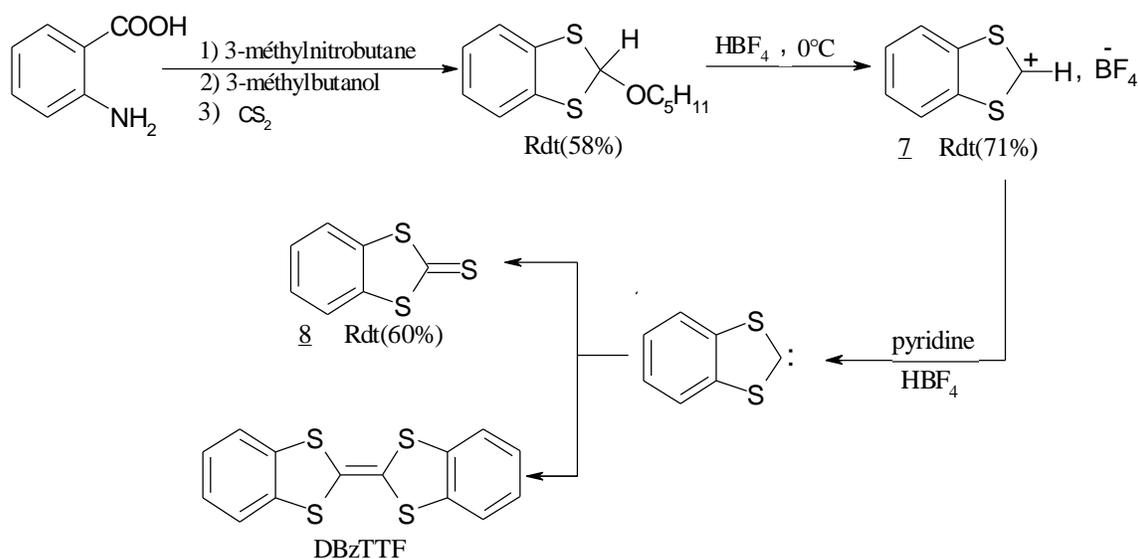


### III. 2. 3. Synthèse de la 4,5-benzo-1,3-dithiole-2-thione

#### 1<sup>ère</sup> méthode :

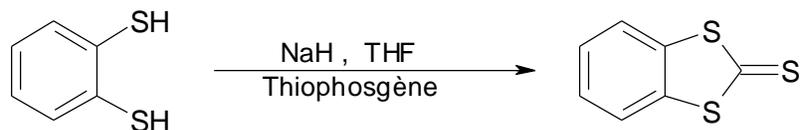
Au cours de la première étape, une solution de l'acide anthranilique dans le dioxane est ajoutée à un mélange de 3-méthylnitrobutane, de 3-méthylbutanol et de disulfure de carbone placé à reflux dans le 1,2-dichloroéthane.

Le 2-(3-méthylbutoxy)-1,3-benzodithiole ainsi obtenu sous forme d'une huile rouge est repris à l'éther, après évaporation du 1,2-dichloroéthane. Il est ensuite traité par une solution d'acide tétrafluoroborique à 0°C dans l'éther entraînant, par désalkoxylation, la formation immédiate du sel tétrafluoroborate de 1,3-benzoditholium **7**<sup>[155]</sup> sous forme d'une poudre rose. Le traitement de ce composé avec le charbon actif dans l'acétonitrile permet d'obtenir après évaporation, le ditholium sous forme d'une poudre beige. La déprotonation de ce sel, dans la pyridine à reflux génère très probablement un carbène. Son traitement avec le soufre élémentaire, fournit la 4,5-benzo-1,3-dithiole-2-thione **8**<sup>[156]</sup> et le TTF symétrique correspondant (dibenzotétrathia-fulvalène) par autoduplication (Schéma 38).



### 2<sup>ème</sup> méthode : [157]

Nous avons réalisé la synthèse de cette thione **8** en utilisant une méthode en une seule étape par action de NaH sur l'*o*-benzènedithiole en solution dans le THF. L'addition de thiophosgène fournit après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ éther de pétrole 1/4) le composé sous forme d'un solide orange (Rdt = 77%). On note que ce composé est synthétisé une seule fois par cette méthode mais en utilisant un produit de départ (l'*o*-benzènedithiole) qui est plus coûteux que l'acide anthranilique.

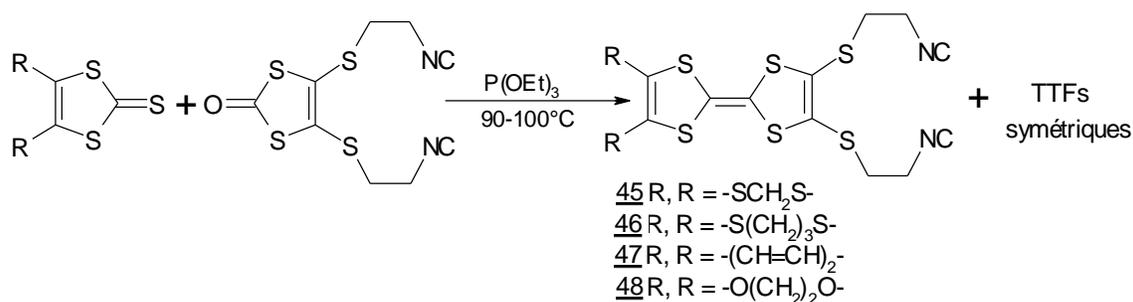


**Schéma 39**

Après avoir synthétisé l'ensemble des précurseurs qui nous été nécessaires, nous allons maintenant aborder la préparation des tétrahétérofulvalènes disymétriquement substitués cibles.

### III. 2. 4. Couplage croisé des chalcogènes dans 1 a triéthyle phosphite

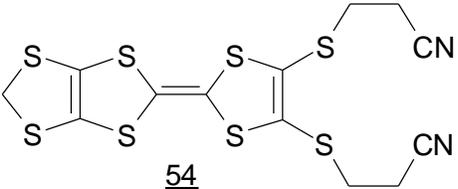
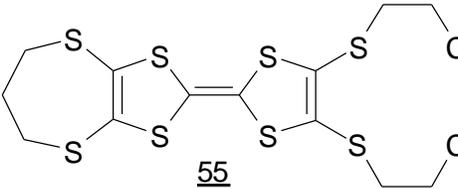
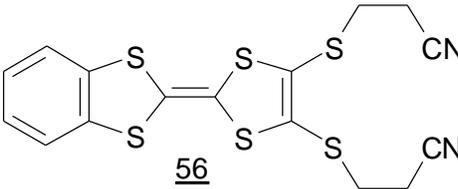
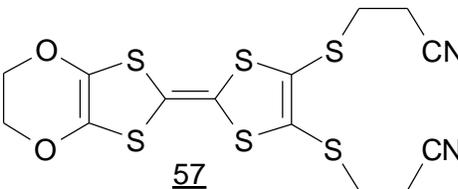
La synthèse des TTF dissymétriques **45**, **46** <sup>[152]</sup>, **47** <sup>[158]</sup>, **48** <sup>[148]</sup> à partir des chalcogénonnes nécessaires, est réalisée dans les mêmes conditions réactionnelles utilisées par Becher et coll. La réaction de couplage de la dithiolethione **8**, **30**, **31** ou de la thione commercialisée 4,5-éthylène dioxo-1,3-dithiole-2-thione avec la dithiolone **18** est réalisée en quantités équimolaires sous atmosphère inerte à 90-100°C dans la triéthyle phosphite fraîchement distillé.



**Schéma 40**

Le refroidissement du milieu réactionnel à 0°C en fin de réaction provoque la précipitation complète des trois espèces symétriques et dissymétrique, à l'exception du BEDO-TTF et du DBzTTF qui restent en solution dans le phosphite de triéthyle. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé avec du méthanol. La séparation des espèces symétriques et dissymétriques a pu être réalisée aisément, grâce à la polarité plus importante des substituants cyanoéthyles comparativement à celle des substituants alkyl (oxo, thio) ou benzo. Les rendements et les températures de fusion des différents couplages effectués sont résumés dans le tableau 19.

Tableau 19

Chalcogènes en réaction	Dérivés dissymétriques obtenus	Rdt(%)	Tf(°C)
<u>18</u> + <u>30</u>	 54	52	139
<u>18</u> + <u>31</u>	 55	66	140
<u>18</u> + <u>8</u>	 56	61	145
<u>18</u> + thione commercialisé	 57	56	154

### III. 3. Synthèses des molécules cibles

Ces TTF porteurs de deux fonctions pyridine ont été synthétisés selon les indications du schéma 30 par la déprotection suivie de l'alkylation des bis(cyanoéthylthio)tétrathiafulvalène ou bis(cyanoéthylsélénio)tétrathiafulvalène correspondants.

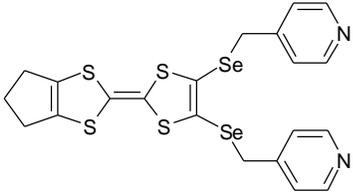
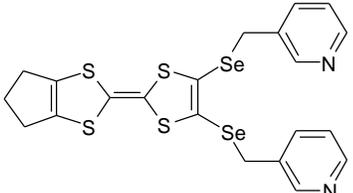
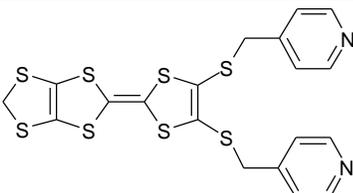
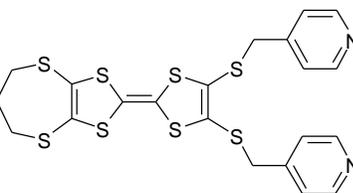
Le traitement du bis(cyanoéthylthio) ou du bis(cyanoéthylsélénio) par 40 équivalents d'éthanolate de sodium dans l'éthanol à température ambiante conduit à des mélanges de TTF dithiolate et TTF monothiolate. La proportion du TTF dithiolate par rapport au TTF monothiolate augmente avec le temps de réaction, l'absence de monothiolate est également

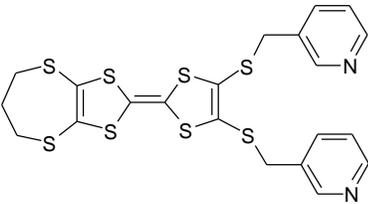
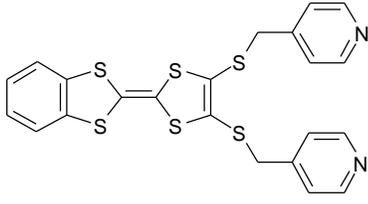
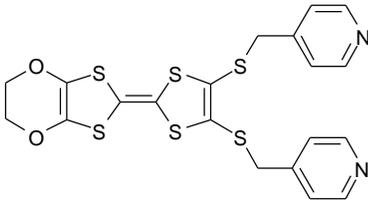
observée, après 6h de réaction. Dans chaque cas la disparition totale du TTF de départ et TTF monothiolate a été vérifiée par CCM.

Les dithiolates intermédiaires n'étant stables qu'en solution, nous les avons alkylés en solution par action d'un large excès de chlorure de picolyle hydrochloré approprié après la dilution du milieu réactionnel

Les composés de 4-pyridyle (49, 51, 52, 54 et 55) sont obtenus avec des rendements compris entre 30% et 77% et les composés de 3-pyridyle (50, 53) sont obtenus avec un rendement de 36% et 25%. Le tableau 20 présente l'ensemble des TTF pyridines synthétisés

**Tableau 20**

Cyano-TTF de départ	Dérivé dissymétrique obtenu	Rdt(%)	Tf(°C)
<u>44</u>	 49	77	134
<u>44</u>	 50	36	134
<u>45</u>	 51	40	141
<u>46</u>	 52	65	157

<u>46</u>	 <p style="text-align: center;"><u>53</u></p>	25	138
<u>47</u>	 <p style="text-align: center;"><u>54</u></p>	80	168
<u>48</u>	 <p style="text-align: center;"><u>55</u></p>	81	125

Ces nouvelles molécules sont parfaitement identifiées par les méthodes spectroscopiques usuelles RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, IR, voltammétrie cyclique, spectrométrie de masse ainsi que par l'analyse élémentaire et RX.

### III. 4. L'analyse spectroscopique

#### III. 4. 1. L'analyse spectroscopique de Masse

L'analyse effectuée par l'impact électronique a montré l'absence des pics des ions moléculaires, et la présence des pics correspondant au réarrangement des fragments pyridinés qui sont présentés dans la Figure suivante :

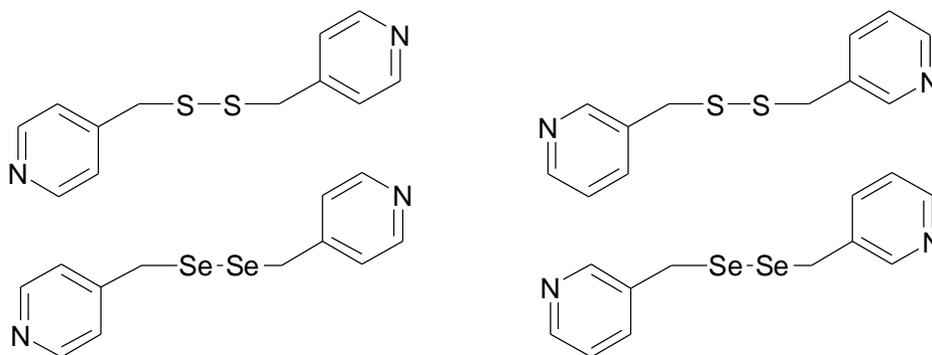


Figure 64 : Les fragments présentés par les spectres de masse

L'analyse de masse effectuée par FAB avec un spectromètre JEOL JMS-700 et l'alcool nitrobenzyle comme matrice a permis de confirmer la présence des pics des ions moléculaires sous forme d'amas isotopiques, semblables aux spectres théoriques.

### III. 4. 1. la résonance magnétique nucléaire RMN<sup>13</sup>C:

L'analyse RMN a également pu être effectuée en <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C pour tous les nouveaux composés synthétisés, grâce aux spectres (HQMC, HBMC) nous avons pu attribuer les déplacements chimiques de chaque type de proton ainsi que de chaque type de carbone. Nous présentons ici comme exemple, les déplacements chimiques du spectre RMN<sup>13</sup>C du donneur **49** (Figure 1) réalisé dans (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz);

#### 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylène-tétrathiafulvalène **49** :

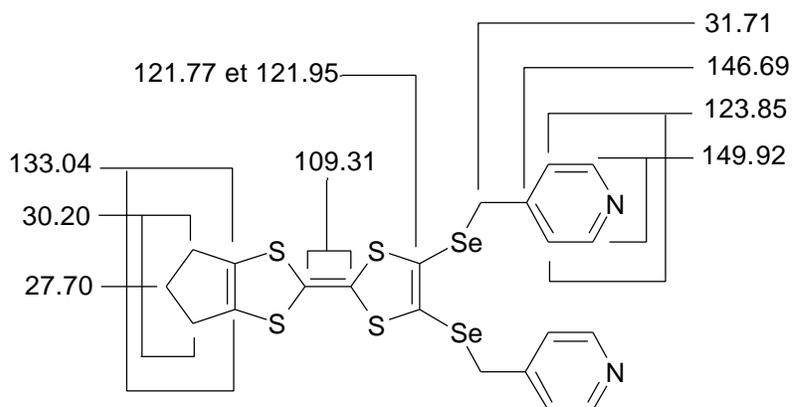


Figure 62 : RMN <sup>13</sup>C : déplacement chimique (en ppm) dans le composé 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylène-tétrathiafulvalène **49**

### III. 5. Voltammétrie cyclique

Les potentiels d'oxydation des donneurs **49** à **55** ont été déterminés par voltammétrie cyclique dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'électrolyte est constitué de  $\text{TBAPF}_6$  (0.1M), l'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine, avec l'électrode au calomel saturé comme référence.

Deux vagues réversibles d'oxydo-réduction sont observées pour tous ces nouveaux donneurs avec deux groupes pyridines. Ces valeurs sont comparables avec celles reportées pour les dérivés TTF (SMe,  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ ), portant des substituants pyridines. <sup>[159]</sup>

Ces potentiels d'oxydation sont comparés à ceux des TTF symétriques avec quatre groupes pyridines pour lesquels l'azote est en position méta ( $E_{\text{OX1}} = 0.49\text{V}$ ,  $E_{\text{OX2}} = 0.89\text{V}$ ) et en position para ( $E_{\text{OX1}} = 0.50\text{V}$ ,  $E_{\text{OX2}} = 0.88\text{V}$ ) du méthylène. <sup>[159]</sup> On constate que les groupements pyridines n'ont pas beaucoup d'effet sur les comportement redox de ces électro-donneurs ; ceci peut être expliqué par la non conjugaison du système qui revient à l'insertion du méthylène entre le squelette TTF et le groupement pyridine.

**Tableau 21** : les potentiels d'oxydations des TTF synthétisés mesurés par la voltammétrie cyclique

Compound	$E_{\text{OX1}}$ (V)	$E_{\text{OX2}}$ (V)
<b>49</b>	0.44	0.87
<b>50</b>	0.44	0.87
<b>51</b>	0.80	1.05
<b>52</b>	0.61	0.98
<b>53</b>	0.61	0.98
<b>54</b>	0.64	1.00
<b>55</b>	0.80	1.05

Les composés **49** et **50**, dans lesquels l'effet électro-donneur dû au groupement périphérique [R, R =  $-(\text{CH}_2)_3-$ ] est compensé par l'effet électro-donneur du groupement pyridine, montrent des valeurs de  $E_{\text{OX1}}$  proches de celles du BEDT-TTF <sup>[160]</sup>. Tous les autres composés sont très difficiles à oxyder dû à la combinaison de l'effet électro-donneur des groupements pyridines et des hétérocycles ou du groupement benzo attachés de l'autre côté du noyau TTF. Il faut noter aussi que la position de l'atome d'azote du groupement pyridine soit

en position méta ou para du méthylène n'a pas d'effet sur les valeurs des potentiels redox comme le montre les valeurs de  $E_{Ox1}$  de 49, 50 (0.44 V) et 52, 53 (0.61 V) respectivement.

### III. 6. Etude cristallographique

#### III. 6. 1. 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène 49

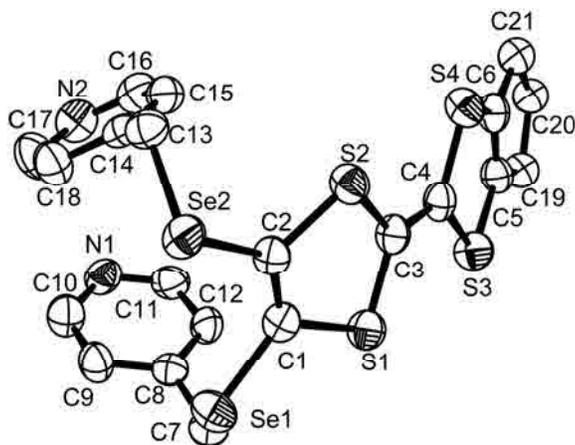
Le composé cristallise dans le groupe centrosymétrique C2/c du système cristallin monoclinique, les paramètres de maille et les valeurs des facteurs de qualité sont tabulés dans le Tableau 22.

**Tableau 22** : Données cristallographiques et principaux résultats des affinements pour le composé 49

<u>49</u>	
Formule chimique	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	32.9622(9)
b, Å	9.4119(2)
c, Å	14.4659(4)
β, °	96.940(1)
Volume, Å <sup>3</sup>	4455.0(2)
Z	8
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.743
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0786, 0.1387
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0511, 0.1218

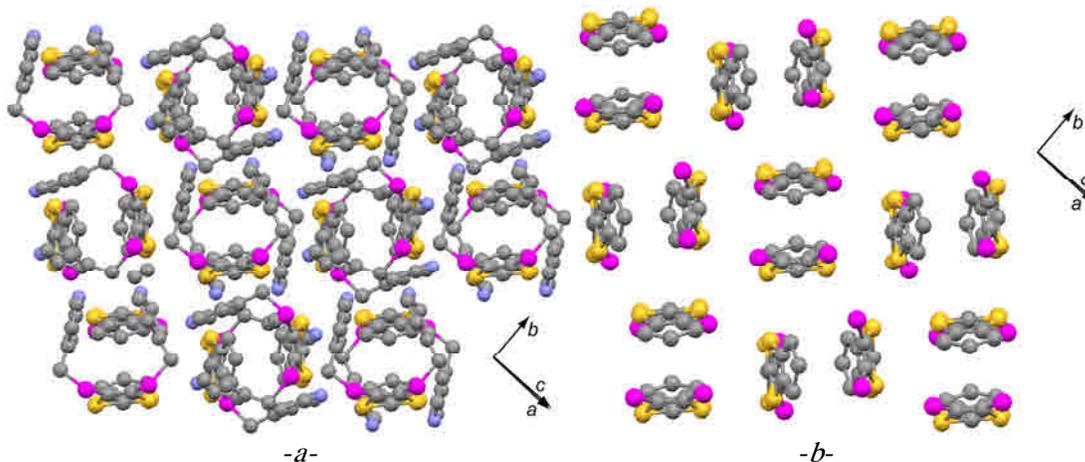
$$^a R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}, \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

La molécule possède deux cycles pyridine en position *Cis* par rapport au plan moyen de TTF. L'orientation relative de ces cycles est telle que la molécule semble posséder, en symétrie ponctuelle, un plan de symétrie perpendiculaire au plan moyen de TTF, le long de son axe d'allongement (voir Figure 63).



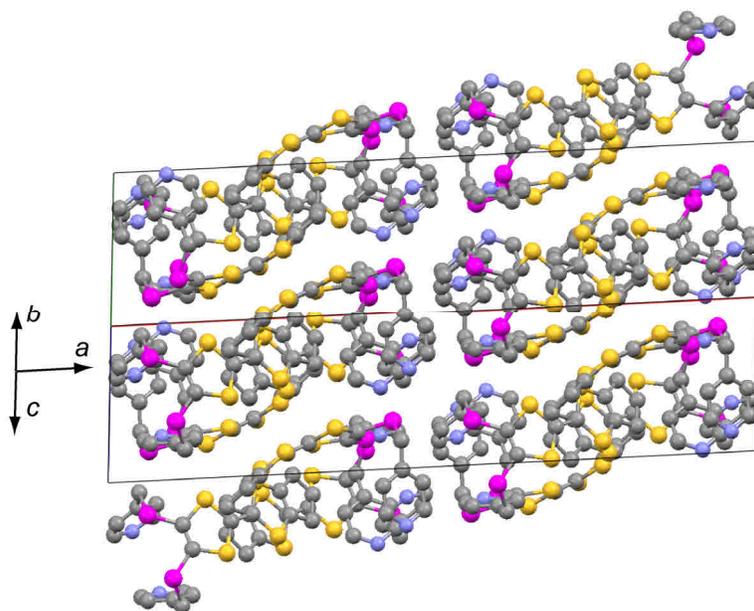
**Figure 63** : Représentation ORTEP (50%) du composé **49**•

Les molécules se regroupent dans la maille par paires centrosymétriques, et forment des dimères, sans qu'il y ait de contacts inférieurs à la somme des rayons de van der Waals entre les deux molécules. Ces paires se disposent orthogonalement les uns à côté des autres, comme le font les dimères des phases kappa de dérivés du TTF dans les sels à radical cation (voir Figure 64).



**Figure 64** : Détail d'un plan de donneurs vu dans le plan  $bc$  -a- complet ; -b- en ne représentant pas les groupements pyridine;

La similitude de l'empilement avec les sels *kappa* ne s'arrête pas là, puisque, la vue dans le plan (011), montre (Figure 65), comme cela est observé dans les sels kappa, que les plans de donneurs alternent suivant  $a$ , à la différence, bien sûr, que dans notre cas, la molécule étant neutre, aucun plan anionique vient séparer les plans organiques.



**Figure 65** : Maille du composé **49**, montrant l'alternance, suivant l'axe cristallographique *a*, des plans de donneurs.

### III. 6. 2. 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène **50** :

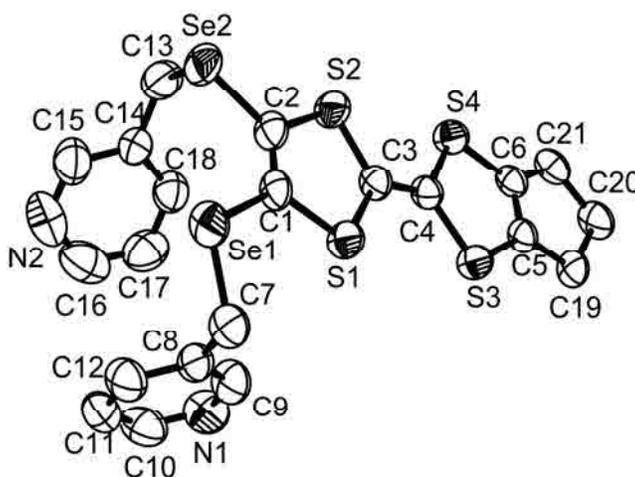
Le composé **50** cristallise dans le groupe  $P2_1/c$  du système cristallin monoclinique. Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 23.

Tableau 23 : données cristallographiques pour le donneur **50**.

<b>50</b>	
Formule chimique	$C_{21} H_{18} N_2 S_4 Se_2$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/C$
<i>a</i> , Å	6.1790(1)
<i>b</i> , Å	10.4634(2)
<i>c</i> , Å	34.5966(8)
$\beta$ , °	91.649(1)
Volume, Å <sup>3</sup>	2235.86(8)
<i>Z</i>	4
$d_{calc}$ , g.cm <sup>-3</sup>	1.736
$R_1^a$ ; $wR_2^b$	0.0819, 0.1047
$R_1^a$ ; $wR_2^b$	0.0424, 0.0900

$$^a R_1 = \frac{\sum \|Fo\| - \|Fc\|}{\sum \|Fo\|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(Fo^2 - Fc^2)^2]}{\sum [w(Fo^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

La maille cristallographique a un volume moitié de celui du composé **53**, mais l'unité asymétrique ne contient également qu'un motif. La différence moléculaire entre le composé **49** et le composé **50** réside dans la position de l'atome d'azote du cycle pyridine. Le **49** possède deux cycles para-pyridine tandis que **50** est méta-pyridine. La conformation des deux molécules est semblable avec les deux cycles du même côté du plan TTF, l'un des cycles offrant le doublet libre de son atome d'azote (N1) du côté du TTF, tandis que l'atome N2 du second cycle pointe vers l'extérieur de la molécule (voir Figure 66).



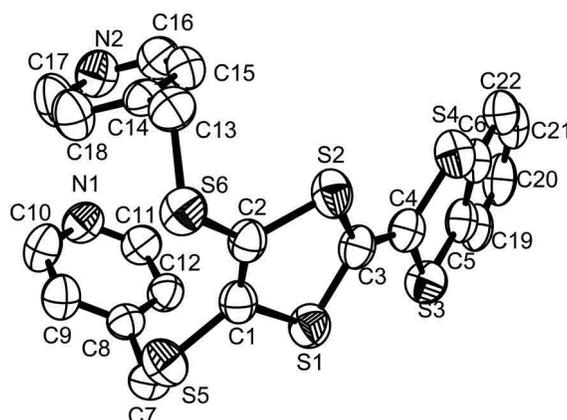
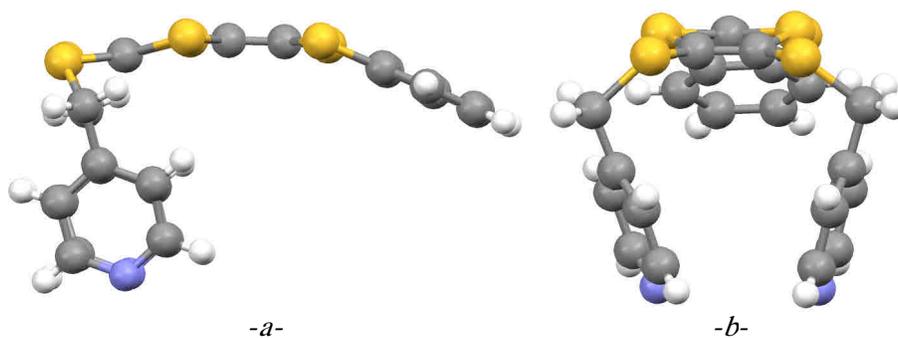
**Figure 66** : Représentation ORTEP (50%) du composé **50**.

Les molécules s'assemblent grâce à des contacts inférieurs aux rayons de van der Waals en doubles chaînes. Les contacts  $S3...S3 = 3.452(2)$  Å s'établissent entre deux molécules coplanaires, c'est l'unité de base d'une double chaîne, qui se développe ensuite suivant la direction cristallographique *b* à l'aide de contacts  $C11...S2 = 3.460(2)$  Å. En étudiant le cycle m-pyridine de la molécule, on s'aperçoit que l'atome N1 est le symétrique de l'atome C11 lorsqu'on tourne le cycle autour de l'axe C7-C8. On pourrait alors s'étonner que le contact avec S2 se fasse avec un carbone, alors que le contact entre l'azote et le soufre semblerait plus favorable et s'imaginer que lors de la résolution structurale il y ait eu inversion entre les deux positions. Cette hypothèse doit être relativisée pour deux raisons : d'une part, l'atome N1 ne reste pas libre, il est impliqué dans d'autres contacts impliquant un atome d'hydrogène et d'autre part, lors de la résolution structurale, la densité électronique de chaque atome d'hydrogène des cycles pyridine a permis de différencier la position des atomes carbone, environné de la densité résiduelle correspondant à l'électron de l'hydrogène, de celle de l'azote où aucune densité résiduelle pouvant être attribuée à de l'hydrogène n'était présente.

III. 6. 3. 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène **54****Tableau 24** : données cristallographiques pour le donneur **54**.

<b>54</b>	
Formule chimique	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	33.2641(10)
b, Å	9.3094(4)
c, Å	14.4259(4)
β, °	96.956(3)
Volume, Å <sup>3</sup>	4434.4(3)
Z	8
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.500
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0929, 0.1254
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0438, 0.1011

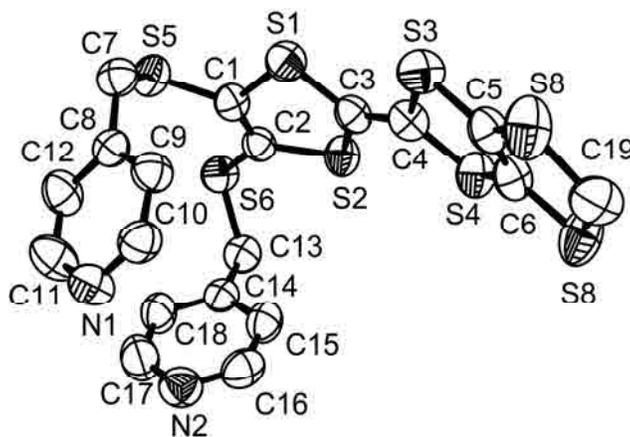
$$^a R_1 = \frac{\sum |Fo| - |Fc|}{\sum |Fo|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(Fo^2 - Fc^2)^2]}{\sum [w(Fo^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

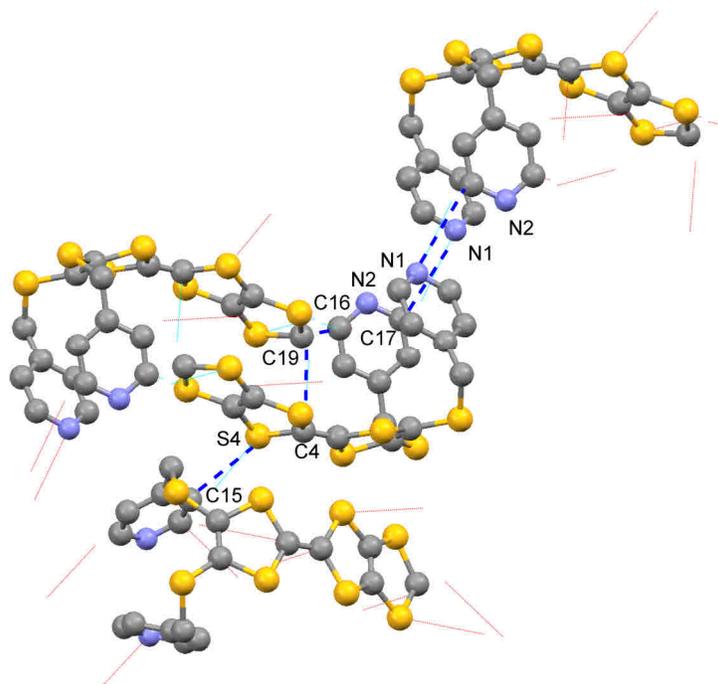
**Figure 67** : Représentation ORTEP (50%) du composé **54****Figure 68** : Conformation du composé **54**. -a- vue de côté -b- suivant l'axe d'allongement du TTF après rotation de 90°.

III. 6. 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-méthylènedithiotétrathiafulvalène **51****Tableau 25** : données cristallographiques pour le donneur **51**.

<b>51</b>	
Formule chimique	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	32.4218(12)
b, Å	9.4909(3)
c, Å	14.2989(6)
β, °	96.797(2)
Volume, Å <sup>3</sup>	4369.0(3)
Z	8
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.602
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> all	0.0797, 0.1151
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0421, 0.0974

$$^a R_1 = \frac{\sum \|Fo| - |Fc||}{\sum |Fo|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w (Fo^2 - Fc^2)^2]}{\sum [w (Fo^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

**Figure 69** : Représentation ORTEP (50%) du composé **51**.



**Figure 70** : Contacts intermoléculaires autour de la molécule de l'unité asymétrique du donneur **55**.

### III. 6. 5. 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène **55**

**Tableau 26** : données cristallographiques pour le donneur **55**.

<b>55</b>	
Formule chimique	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
a, Å	5.7072(3)
b, Å	16.2133(10)
c, Å	24.1363(15)
β, °	93.831(3)
Volume, Å <sup>3</sup>	2228.4(2)
Z	4
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.516
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> all	0.1247, 0.1626
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0616, 0.1300

$$^a R_1 = \Sigma \|F_o\| - |F_c| / \Sigma \|F_o\| \quad ^b wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}.$$

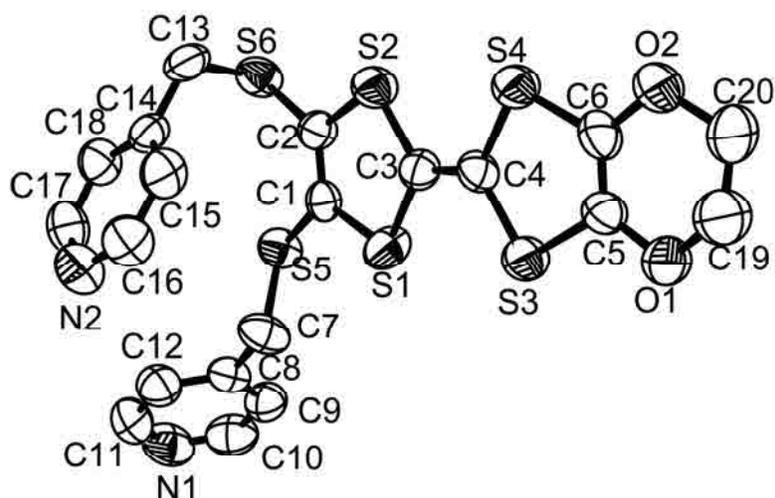


Figure 71 : Représentation ORTEP (50%) du composé **55**

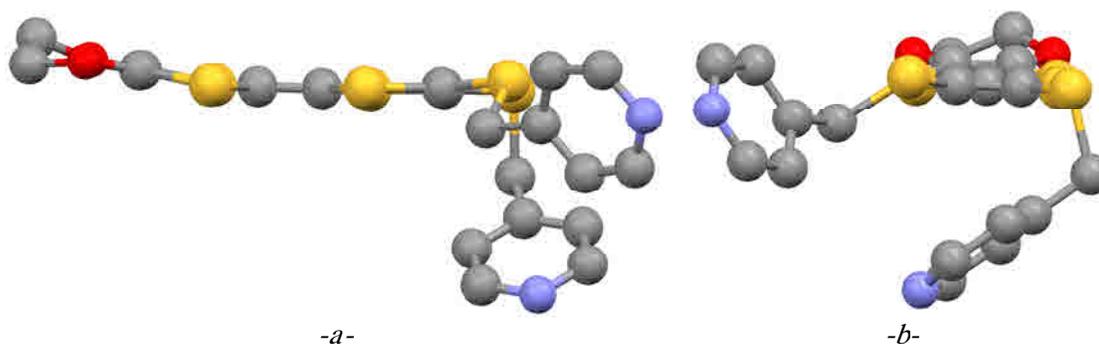


Figure 72 : Conformation du composé **55**. -a- vue de côté  
-b- suivant l'axe d'allongement du squelette TTF après rotation de 90°

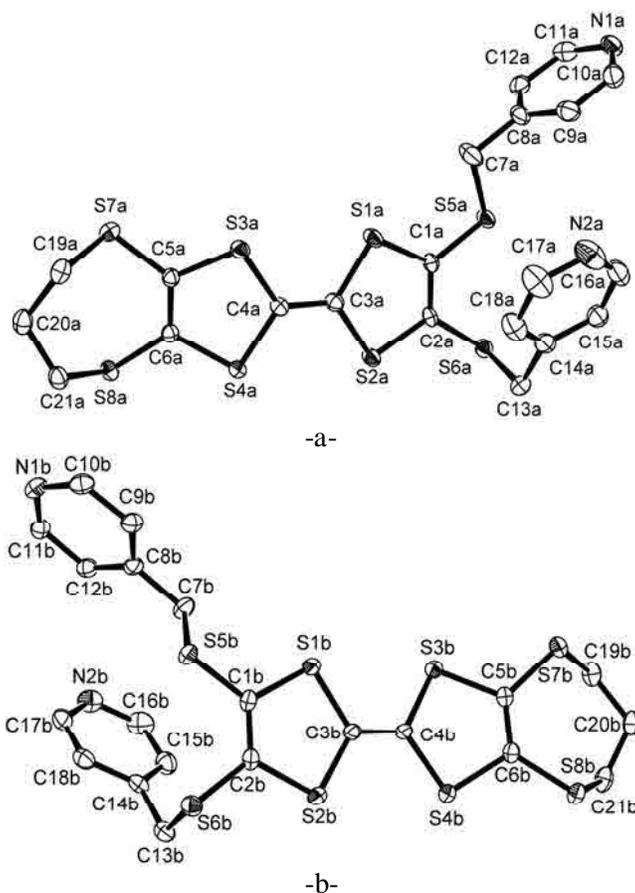
### III. 6. 6. 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-timéthylènedioxytétrathiafulvalène **52**

Le donneur **52** cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique Pc du système cristallin monoclinique. Les données cristallographiques ont été collectées sur un diffractomètre APEX II de BRUKER, à 100K. Le tableau 27 rassemble les paramètres de maille et les facteurs de reliabilité de l'affinement.

**Tableau 27** : Données cristallographiques et principaux résultats des affinements pour le donneur **52**

<u>52</u>	
Formule chimique	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	Pc
a, Å	15.5324(4)
b, Å	5.83730(10)
c, Å	27.0956(7)
β, °	102.6970(10)
Volume, Å <sup>3</sup>	2396.61(10)
Z	4
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.538
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> all	0.0244, 0.0630
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0268, 0.0709

$${}^a R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|} \quad {}^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$



**Figure 73** : Représentation ORTEP (50%) du composé **52** pour -a- la molécule A ; -b- la molécule B. La numérotation a été choisie pour correspondre d'une molécule à l'autre

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules, étiquetées A et B, présentant un squelette TTF avec d'un côté un cycle propyldithio, et de l'autre côté deux groupements S-CH<sub>2</sub>-pPy. Même si les longueurs de liaison sont du même ordre de grandeur dans les deux molécules, les angles formés entre les liaisons varient légèrement, ce qui implique que les deux molécules ont une géométrie légèrement différente. Ainsi, les atomes de soufre périphériques sont tous situés du même côté du plan moyen du TTF dans la molécule A, alors qu'ils se partagent de part et d'autre du plan dans la molécule B : trois atomes d'un côté, le quatrième étant de l'autre côté du plan. De la même façon, dans la molécule A, l'atome C7 portant le cycle N1 est pratiquement coplanaire avec le cycle, tandis qu'il s'en éloigne de plus de 1 Å pour la molécule B. Le tableau 28 rassemble, les écarts au plan constitué des atomes S1, S2, C3 C4, S3 S4 du squelette TTF des atomes formant ce plan (avec astérisque) et des atomes périphériques pour chaque molécule notée (A) et (B).

**Tableau 28 :** Ecart au plan moyen du TTF pour les molécules A et B

Molécule A		Molécule B	
S2A*	-0.0291(47)	S2B*	-0.0354(7)
S3A*	-0.0307(50)	S3B*	-0.0387(6)
S1A*	0.0391(63)	S1B*	0.0339(6)
S4A*	0.0380(55)	S4B*	0.0310(6)
C4A*	-0.0062(20)	C4B*	0.0096(17)
C3A*	-0.0110(25)	C3B*	-0.0005(17)
S5A	0.4223(672)	S5B	0.0105(14)
S6A	0.2187(347)	S6B	-0.2154(14)
S7A	1.1249 (1779)	S7B	1.2244(13)
S8A	1.295(205)	S8B	1.3418(13)
C7A	0.147(24)	C7B	-1.1644(27)
C13A	-1.586(251)	C13B	-2.0083(27)

Le tableau 29 regroupe les angles formés, entre le plan moyen du squelette TTF et les plans moyens définis par les six atomes des deux cycles pyridine pour les deux molécules A et B cristallographiquement indépendantes. Le cycle noté N1 se réfère au plan moyen C8 C9 C10 N1 C11 C12 et le cycle N2 au plan moyen C14 C15 C16 N2 C17 C18. Les valeurs de ces angles confirment que les deux molécules A et B ne sont pas strictement superposables,

l'angle formé entre le TTF et le cycle N2 étant de 29,1° pour la molécule A contre près de 40,3° pour la molécule B.

**Tableau 29 :**

Molécule A / Molécule B	Plan TTF	Cycle N1	Cycle N2
Plan TTF	79.7(65) (A-B)	85.0(49) (A)	29.1(82) (A)
Cycle N1	77.05(5) (B)	8.33(12) (A-B)	66.99(6) (A)
Cycle N2	40.29 (7) (B)	65.13(7) (B)	65.58(7) (A-B)

Les contacts intermoléculaires, impliquant des atomes autres que l'hydrogène, les plus courts ne sont que très légèrement inférieurs à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Le contact mettant en jeu la plus grande interaction de van der Waals (0,11Å en deca de la somme des deux rayons) s'établit entre le C18 de la molécule B et le S2 de la molécule A (C18B...S2A<sup>i</sup> = 3.390(2)Å). Les autres contacts impliquant des atomes autre que l'hydrogène sont présentés dans le tableau 30, et sur la figure 74.

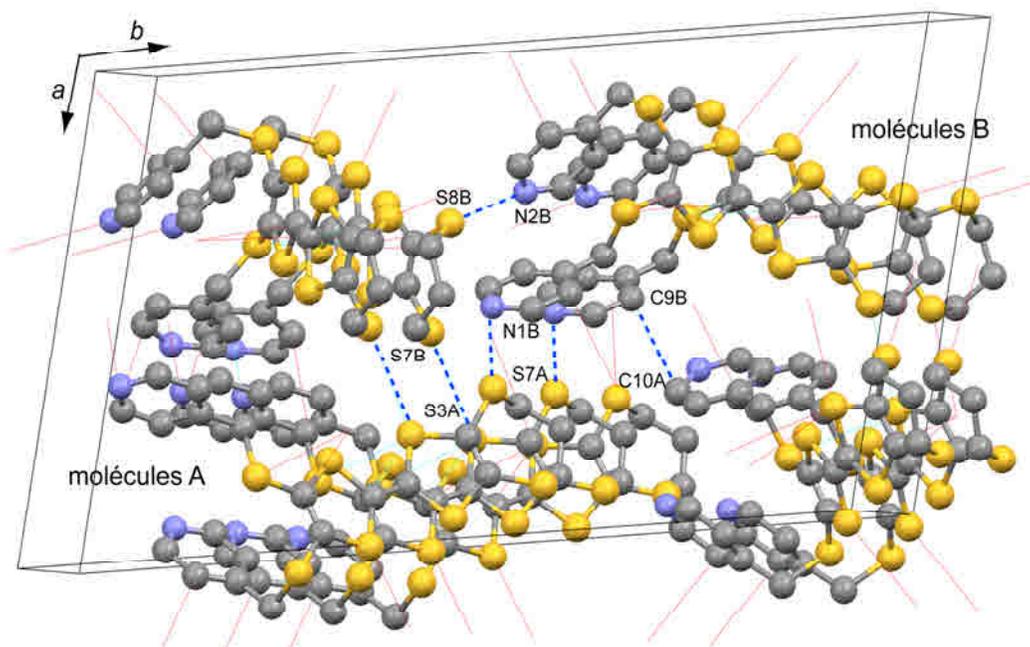
**Tableau 30 :** interactions intermoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals autour de l'unité asymétrique de **52**.

	<i>distance</i>	<i>vdW- d</i>		<i>distance</i>	<i>vdW- d</i>
S2A - C18B <sup>i</sup>	3.390(2)	-0.11	S3A - S5A <sup>ii</sup>	3.594(1)	-0.006
S3A - C1A <sup>ii</sup>	3.446(2)	-0.054	S8B - N2B <sup>v</sup>	3.316(2)	-0.034
C10A - C9B <sup>iii</sup>	3.354(3)	-0.045	S5B - C3B <sup>ii</sup>	3.492(2)	-0.008
S7A - C11B <sup>iv</sup>	3.456(2)	-0.044	S5B - C4B <sup>ii</sup>	3.495(2)	-0.005
S3A - S7B <sup>ii</sup>	3.583(1)	-0.017	S2B - C15A	3.499(2)	-0.00

*i* : 1+x, -y, 1/2+z ; *ii* : x, 1+y, z ; *iii* : x, -1+y, z ; *iv* : x, 1-y, 1/2+z ; *v* : x, -1-y, 1/2+z ; *vi* : -1+x, y, z

La description de l'empilement peut se faire simplement en remarquant que des plans de molécules exclusivement formé de molécules B parallèles à bc alternent avec un plan exclusivement formé de molécules A. Il est à noter que si cette description est pratique, il ne s'agit pas strictement de plans puisqu'il n'existe aucun contact entre deux molécules A (ou B) suivant l'axe *c* alors que, comme on le voit sur le tableau 30 et sur la figure 74, des contacts significatifs existent entre une molécule A et une molécule B. Les empilements sont différents selon la molécule considérée. Même si les deux types de molécules voient leurs plans TTF

s'empiler suivant l'axe  $b$ ; les angles qu'ils forment avec le plan (010) sont de  $54.5^\circ$  avec le plan TTF d'une molécule A et  $51.6^\circ$  avec celui d'une molécule B. De même, les contacts intermoléculaires les plus courts au sein d'une même « chaîne » prennent place entre S5...C3 et S5...C4 pour la molécule B, alors que pour la molécule A il prend place entre deux atomes de soufre S3...S5 (voir tableau 30).



**Figure 74** : empilement des molécules dans **52**.

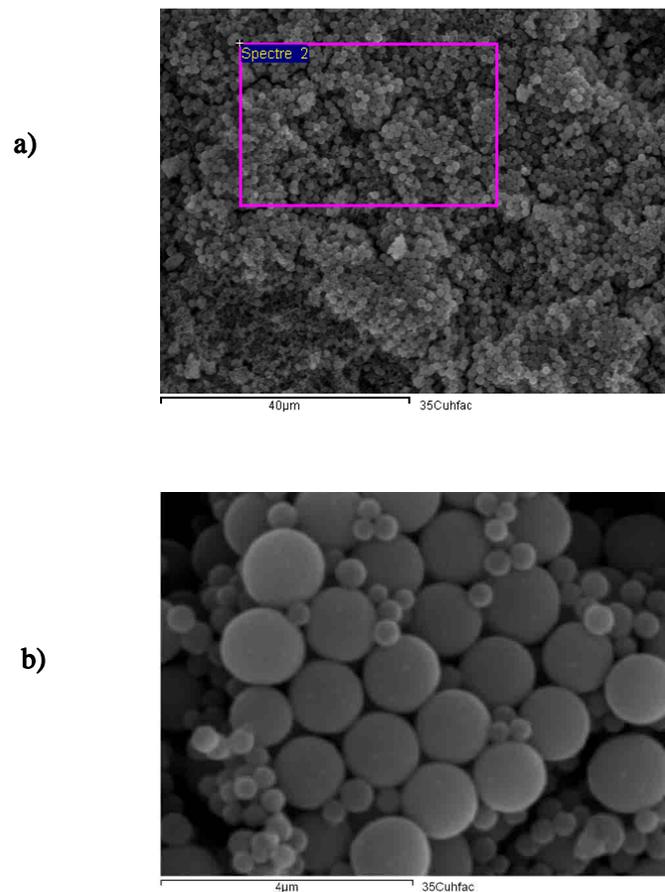
Cet exemple, avec deux molécules stables présentant différentes conformations, illustre bien la possibilité de la molécule à se déformer, propriété importante pour d'une part rendre accessibles les sites de coordination, et, d'autre part, permettre l'empilement des molécules grâce à leur flexibilité.

### III. 7. Préparation de matériaux

#### III. 7. 1. Préparation de complexe du ligand **49** avec le $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

20mg (0.086mmol, 2éq.) de ligand 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylène-tétrathiafulvalène **49** dissout dans de l'hexane est mélangé à chaud à 1éq. de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  8.216mg (0.043mmol) dans l'hexane à chaud. Aucun changement de couleur n'a été observé, après évaporation lente du mélange réactionnel, une analyse par le microscope électronique à

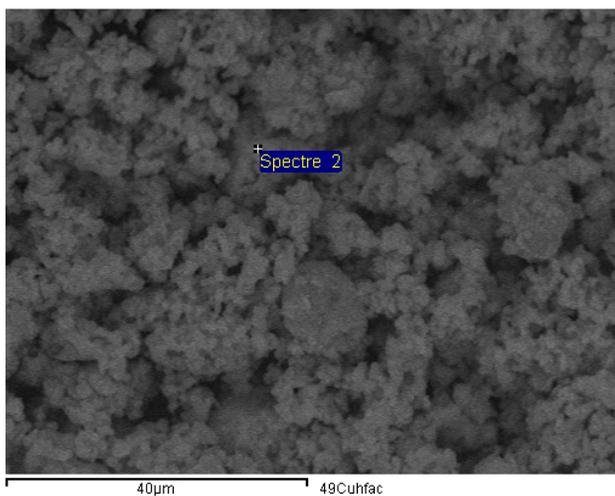
balayage a été effectuée. D'après l'image électronique représentée dans la figure 75, le matériau formé est un polymère.



**Figure 75 :** a) Image électronique pour le complexe du ligand **49** avec  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
b) agrandissement 10 fois

### III. 7. 2. Préparation de complexe du ligand 55 avec le $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

On dissout 10.27mg (0.022mmol) de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans 20ml de toluène, puis porté à reflux à l'air libre pendant quelques minutes. Une fois refroidi, on ajoute quelques gouttes de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre et mélangé avec le ligand 21.82mg (0.043mmol : le rapport molaire étant 1/2) solubilisé à chaud dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après l'évaporation lente, on a obtenu une poudre dont l'image électronique (Figure 76) illustre bien l'aspect de ce matériau.



**Figure 76** : l'image électronique attribuée pour le complexe de 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-éthylènedioxytétrafulvalène 55 Avec  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

# *CHAPITRE IV*

*SYNTHESE DES TTF MONOPYRIDINES*

*DERIVES DE BEDT -TTF*

## IV. Synthèse des TTF monopyridines dérivés de BEDT -TTF

Cette nouvelle série de TTF monopyridinés dérivés de BEDT-TTF a été synthétisée par couplage croisé de chalcogénones en milieu triéthyle phosphite.

Différents substituants ont été introduit à la périphérique de l'unité TTF de ces composés, afin d'en moduler le pouvoir donneur. Nous avons utilisé d'une part les groupements électro-donneurs ( $\text{CH}_3$  ou  $(\text{CH}_2)_3$ ) et d'autre part des groupements chalcogénoalkyles ( $-\text{SCH}_2\text{S}-$ ,  $-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}-$ ,  $-\text{SC}_5\text{H}_{11}$ ) électroattracteurs permettant, par rapport au groupements méthyles, d'augmenter la solubilité de ces TTF pyridinés. Ce choix repose sur le fait que l'on retrouve ces mêmes groupements dans le TMTTF, le BEDT-TTF et le BEDS-TTF connus pour donner des sels hautement conducteurs et même supraconducteurs. <sup>[161, 162]</sup>

La mise en œuvre de cette méthode, nécessite la préparation préalable de deux types de précurseurs 1,3-dithiole-2-chalcogénone (Schéma 41). La majorité de ces précurseurs ont été abordés dans le chapitre I et le chapitre III.

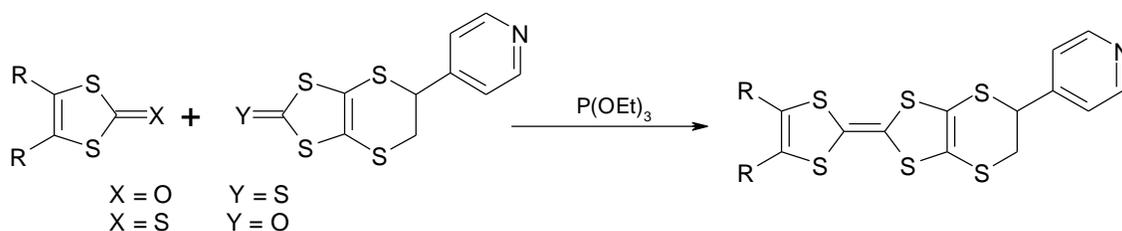


Schéma 41

### IV. 1. Synthèse de précurseur thione et dithiolone pyridinés

La stratégie pour accéder aux dérivés de BEDT-TTF débute par la trithione oligomère  $(\text{C}_3\text{S}_5)_x$ , oligo(4,5-dihydro-1,3-dithiole-2,4,5-trithione), comme illustré dans le schéma 42. L'oligomère est préparé à partir de l'oxydation de zincate de bis(tétrabutylammonium) bis[2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-bis(thiolato)] avec l'iode.<sup>[163]</sup> Cet oligomère se dépolymérise thermiquement en chauffant pour donner un monomère instable 4,5-dihydro-1,3-dithiole-2,4,5-trithione, qui réagit comme un élément 4p pour former des addition Diels-Alder avec des dienophiles.<sup>[164]</sup> L'oligomère réagit avec la 4-vinylpyridine pour donner la thione **12** avec un

rendement de 15% après recristallisation. **12** est converti au composé dithiolone **13** par l'acetate de mercure<sup>[165]</sup> avec un bon rendement.

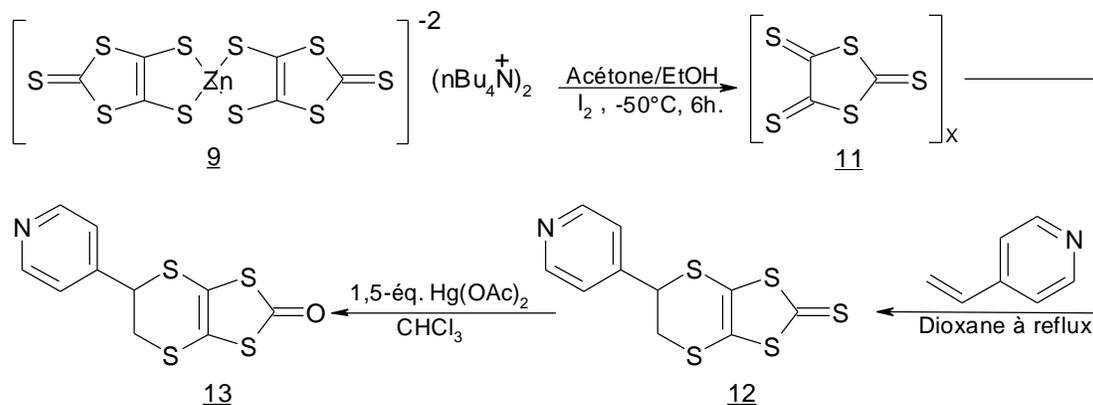


Schéma 42

Tableau 31

composé	Rdt(%)	Tf(°C)
<b>12</b>	25	129–131
<b>13</b>	83	132–133

#### IV. 2. Synthèse de 4,5 -diméthylloxycarbonyl -2-oxo-1,3-dithiole **28**:

La condensation de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de l'éthylène trithiocarbonate conduit tout d'abord à la dithiolethione **27** avec un rendement de 98%. La réduction des fonctions esters fut d'abord décrite par M. A. Fox<sup>[166]</sup> sur des petites quantités (1g) avant d'être portée à l'échelle de 15g par J. Becher<sup>[167]</sup>. Ensuite le traitement de la thione diester **27**

par l'acétate mercurique en milieu acide acétique permet la conversion en dithiolone **28** avec 93% de rendement (Schéma 43). Les caractéristiques de ces deux chalcogènes sont rapportées dans le tableau 32.

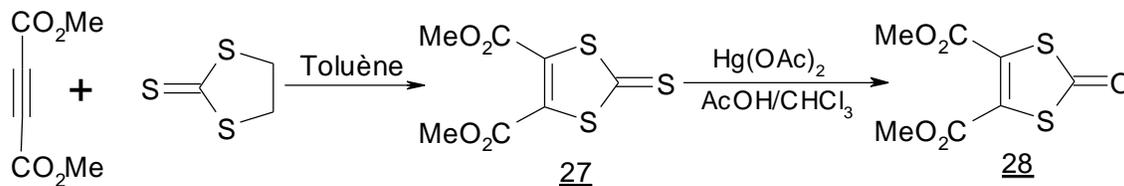


Schéma 43

Tableau 32

	composé	Rdt(%)	Tf(°C)
<u>27</u>		91	86-88
<u>28</u>		84	66-68

#### IV. 3. Synthèse des TTF -monopyridine : 4,5-diradical -4',5'-(4-pyridyl éthylènedithio) tétrathiafulvalène.

Afin d'obtenir les différents précurseurs nécessaires, nous avons réalisé une série de couplages de chalcogène dans la triéthylphosphite suivant le schéma 44.

La procédure utilisée a conduit à une série de nouveaux TTF pyridinés isolés en général après filtration, séparation sur colonne et recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH avec des rendements qui varient entre 25 et 56%.

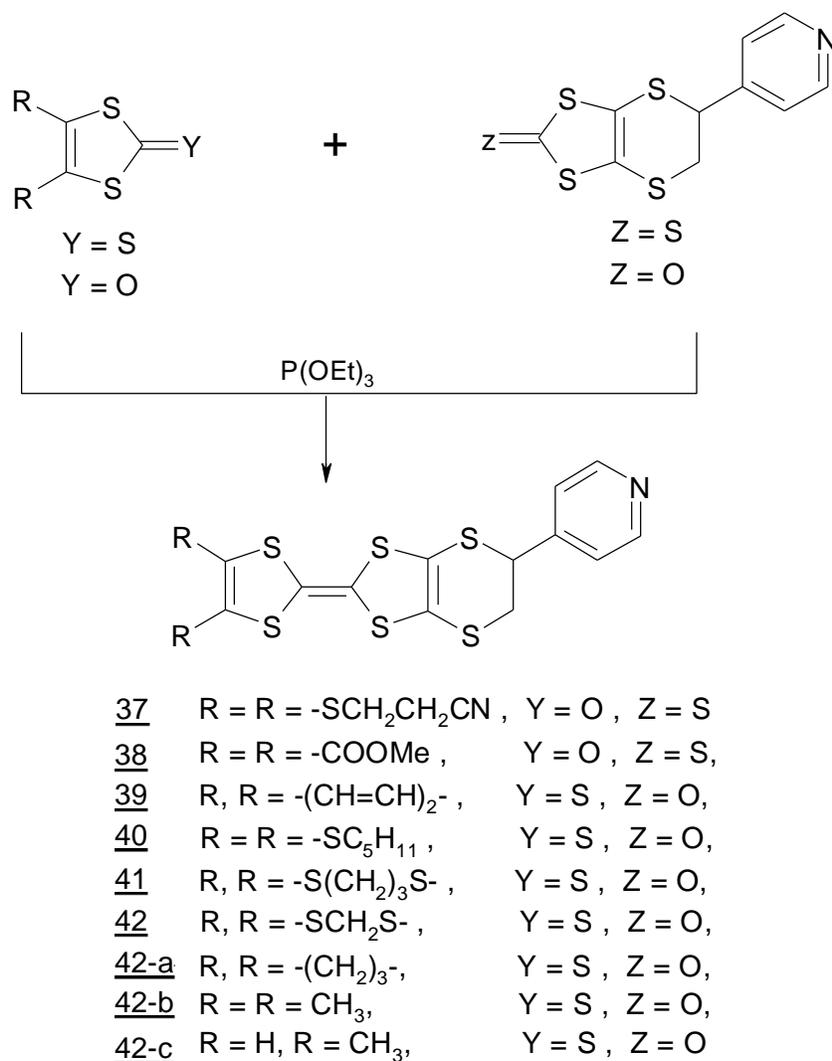


Schéma 44

Dans ce couplage nous n'avons pas respecté les conditions réactionnelles employées par Becher <sup>[168]</sup> tels que :

- Introduction des différents chalcogènes mis en réaction lors du couplage en quantité équimolaire avec une concentration dans le milieu réactionnel de 0.15M,
- Chauffage à 100°C pendant 90 minutes.

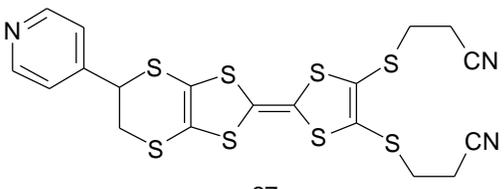
La réaction de couplage des chalcogènes en quantités équimolaires, conduit généralement soit au TTF symétrique soit à un mélange de trois espèces symétriques et dissymétrique. Pour augmenter le rendement en TTF dissymétrique nous avons joué sur la

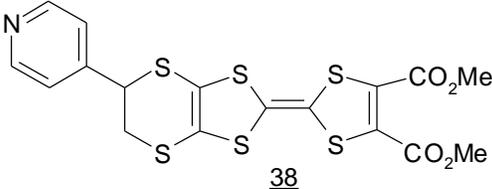
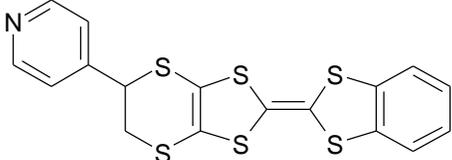
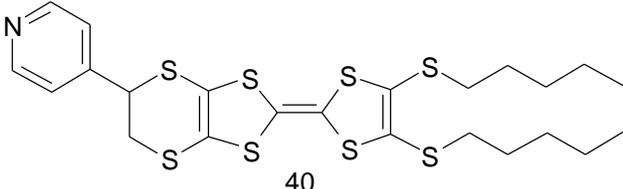
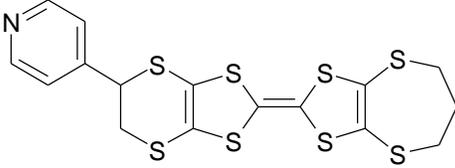
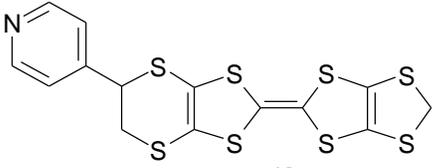
stoechiométrie des deux précurseurs selon la nature (régidité) des chalcogènes (mou ou dur) ainsi que la quantité de solvant.

Aussi pour optimiser la réaction de couplage, nous avons surveillé l'avancement de réaction avec la température et avec le temps. Le chauffage est coupé, quand les deux précurseurs atteignent le point critique de réaction. L'absence des produits de départ en fin de réaction est contrôlé par chromatographie sur couche mince (CCM). On note que le maintien d'une température élevée conduit à la dégradation de l'espèce dissymétrique. Et que les températures de formation des TTF dissymétriques varient entre 75°C et 140°C. Le refroidissement du milieu réactionnel en fin de réaction provoque la précipitation complète des espèces formées à l'exception le donneur **40** qui reste en solution, en raison des groupements thiopentyles qui augmentent la solubilité. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé avec du méthanol. Une chromatographie sur colonne de silice, avec un éluant, le dichlorométhane, permet de séparer le produit dissymétrique. La recristallisation dans un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane (2/1) conduit à la fin aux TTF monopyridinés avec des rendements compris entre 25 et 56%.

La préparation des donneurs portant des substituants électrodonneurs **42-a**, **42-b**, **42-c** par la méthode de couplage croisé de chalcogènes, est presque sélective vers les produits symétriques du fait de l'effet inductif des groupement alkyles de la dialkyldithiolethione, rendant celle-ci moins réactive vis à vis du phosphate de triéthyle que la dithiolone. Dans les trois cas la dithiolone pyridinée réagit avec elle-même pour former le donneur bis-pyridiné avec un rendement d'environ 20%. Les résultats obtenus par couplage croisé de ces composés sont résumés dans le tableau 33.

**Tableau 33**

Réactifs	TTF	Rdt (%)	TF (°C)
<b>12+ 21</b>	 <p style="text-align: center;"><b>37</b></p>	55	138

<b><u>12</u> + <u>28</u></b>	 <p style="text-align: center;"><b><u>38</u></b></p>	50	164
<b><u>13</u> + <u>8</u></b>	 <p style="text-align: center;"><b><u>39</u></b></p>	45	200
<b><u>13</u> + <u>26</u></b>	 <p style="text-align: center;"><b><u>40</u></b></p>	37	Huile
<b><u>13</u> + <u>31</u></b>	 <p style="text-align: center;"><b><u>41</u></b></p>	55	216
<b><u>13</u> + <u>30</u></b>	 <p style="text-align: center;"><b><u>42</u></b></p>	25	185

#### IV. 4. Synthèse de 4,5-Dicarboxyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène **43** :

Comme le montre le schéma 45, l'introduction de la fonction acide carboxylique<sup>[157]</sup> peut être réalisée en une seule étape en utilisant comme précurseur le TTF dicarboxylate de méthyle **38**; Les fonctions diester sont saponifiées puis acidifiées pour conduire à 54% au TTF diacide **43**; ce composé est obtenu par filtration du mélange réactionnel et lavage à l'eau puis à l'acétone; l'insolubilité du composé empêche la recristallisation dans différents solvants.

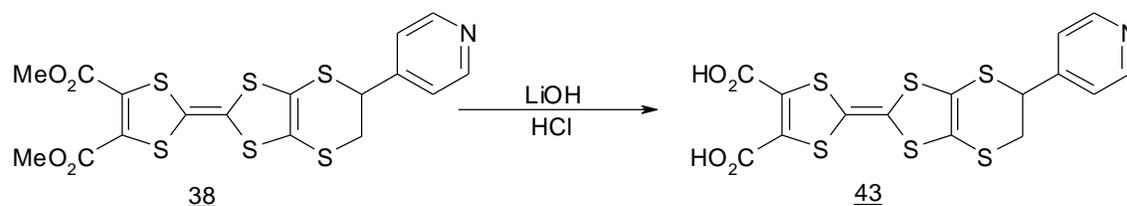


Tableau 34

Réactifs	TTF	Rdt(%)	Tf(°C)
<u>43</u>	<p style="text-align: center;"><u>43</u></p>	98	180

Toutes ces nouvelles molécules ont été caractérisées par les méthodes spectroscopiques usuelles.

## IV. 5. Caractérisation de s TTF mono -pyridine

### IV. 5. 1. Analyses Spectroscopiques

#### a) Spectrométrie de masse

Tous les TTFs ont été caractérisés par spectrométrie de masse (FAB+) qui montre la présence des ions moléculaires à l'exception de la molécule 40 qui présente un pic correspondant à la perte du groupement pentyle et de 43 qui présente un pic  $[M+1]^+$ .

#### b) RMN<sup>1</sup>H

L'analyse RMN en <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C pour tous les nouveaux composés synthétisés a permis d'attribuer les déplacements chimiques de chaque type de proton ainsi que de chaque type de carbone, grâce aux spectres (HQMC, HBMC).

Nous présentons ici comme exemple, les données du spectre RMN  $^1\text{H}$  (500MHz) du donneur **40** (Figure 77) réalisé dans le  $\text{CDCl}_3$  ;

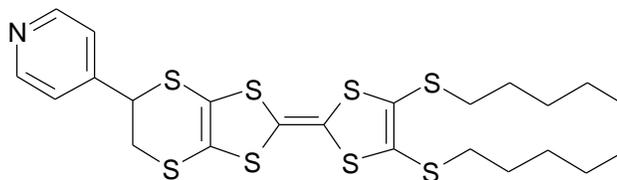


Figure 77 : le composé **40**

Ce spectre devrait comporter plusieurs types de pics presque superposés : la dissymétrie le long du squelette de TTF implique des déplacements chimiques différents pour les deux groupements pentyles : Deux triplets à 0.89 ppm et 0.90 ppm correspondent au groupement méthyle avec des constantes de couplages  $^3J = 7.24$  Hz et  $^3J = 7.22$  Hz. Deux sextuplets à 1.32 ppm et 1.33 ppm signalent les protons du  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  avec des constantes de couplages  $^3J = 7.27$  Hz,  $^3J = 7.01$  Hz. Deux quintuplets à 1.37 ppm et 1.38 ppm caractérisent les groupements  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ;  $^3J = 7.48$  Hz,  $^3J = 7.70$  Hz. Deux quintuplets à 1.62 ppm et 1.63 ppm correspondent au  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ;  $^3J = 7.58$  Hz,  $^3J = 7.58$  Hz. Deux triplets à 2.80 ppm et 2.81 ppm correspondent au  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$   $^3J = 7.65$  Hz,  $^3J = 7.13$  Hz. un massif à 3.4 ppm sous forme de (dddd) correspond au deux protons diastérotopes  $\text{S-CH}_2\text{-CH}$ ,  $^3J_{\text{ae}} = 7.54$  Hz,  $^3J_{\text{ee}} = 4.4$  Hz,  $^2J_{\text{gem}} = 13.11$  Hz. Un doublet dédoublé déblindé à 4.63 ppm correspond au proton du carbon asymétrique  $\text{CH-CH}_2$ ,  $^3J_{\text{ae}} = 7.32$  Hz,  $^3J_{\text{ee}} = 4.58$  Hz. un doublet dédoublé à 7.29 ppm correspond au protons pyridinés  $^4J_{\text{méta}} = 1.41$  Hz,  $^3J_{\text{ortho}} = 6.03$  Hz, et enfin, un doublet dédoublé à 8.61 ppm correspond aux protons pyridinés  $^5J_{\text{para}} = 1.50$  Hz,  $^3J_{\text{ortho}} = 6.03$  Hz

### c) RMN $^{13}\text{C}$

Nous présentons dans les figures suivantes l'attribution  $^{13}\text{C}$  des composés synthétisés ( $\delta$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ )

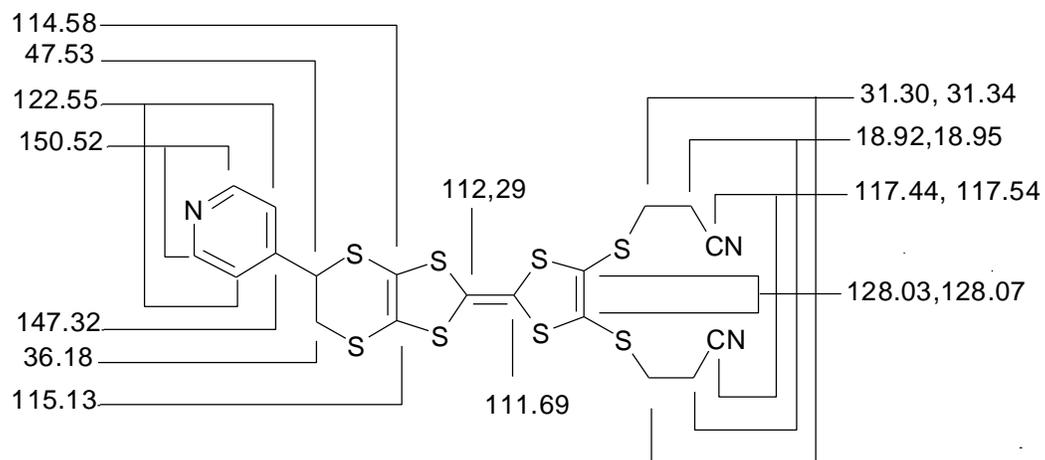


Figure 78 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé **37** (en ppm)

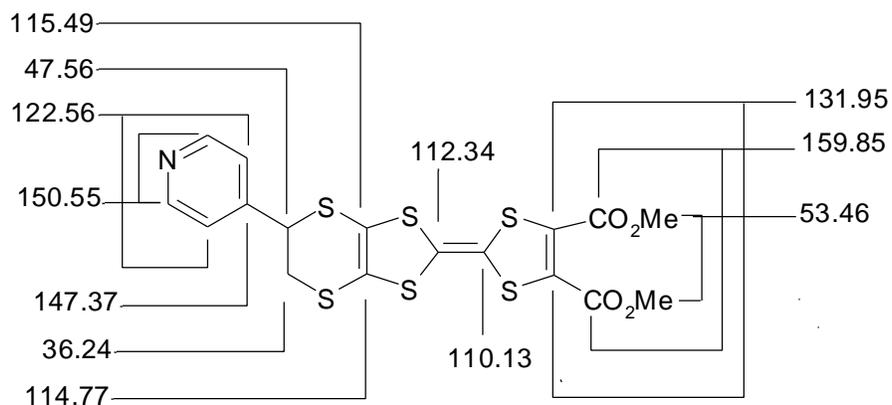


Figure 79 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé **38** (en ppm)

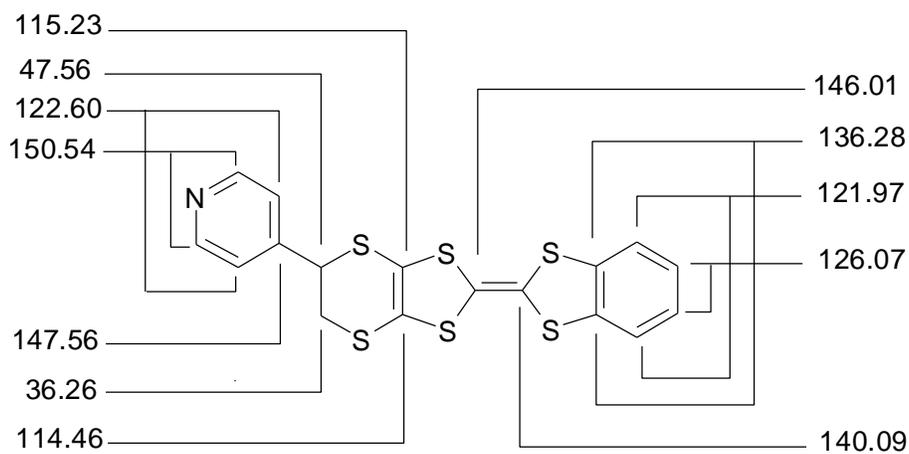


Figure 80 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé **39** (en ppm)

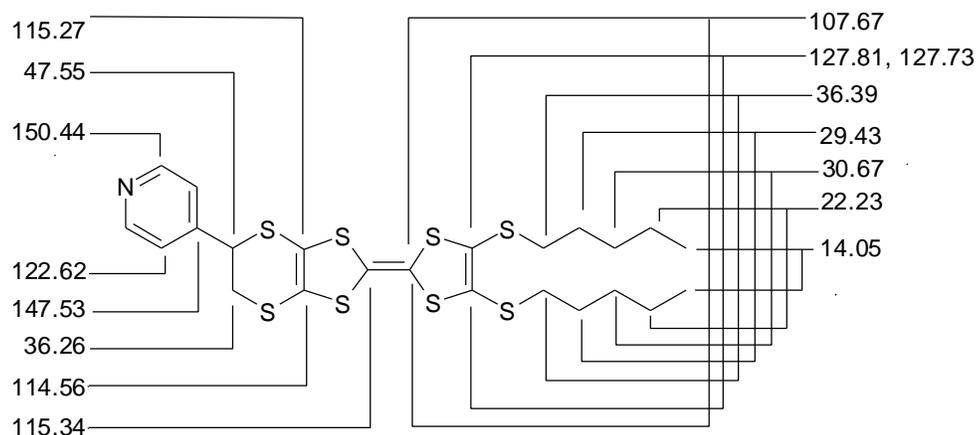


Figure 81 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé **40** (en ppm)

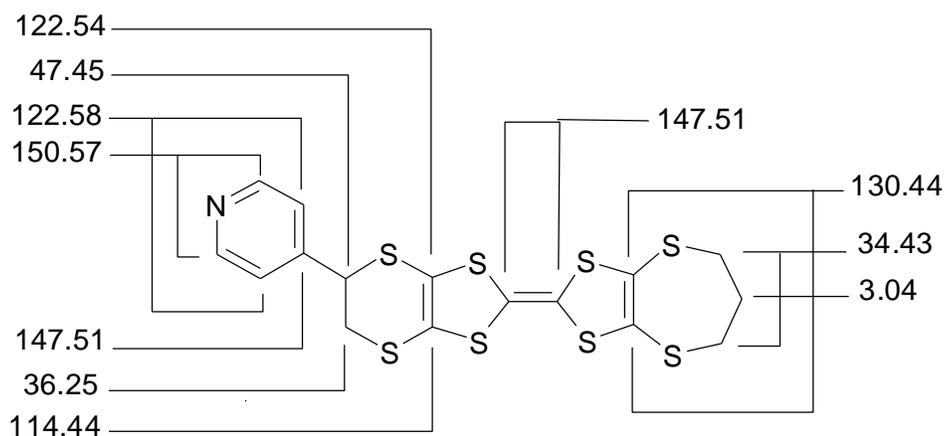


Figure 82 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé **41** (en ppm)

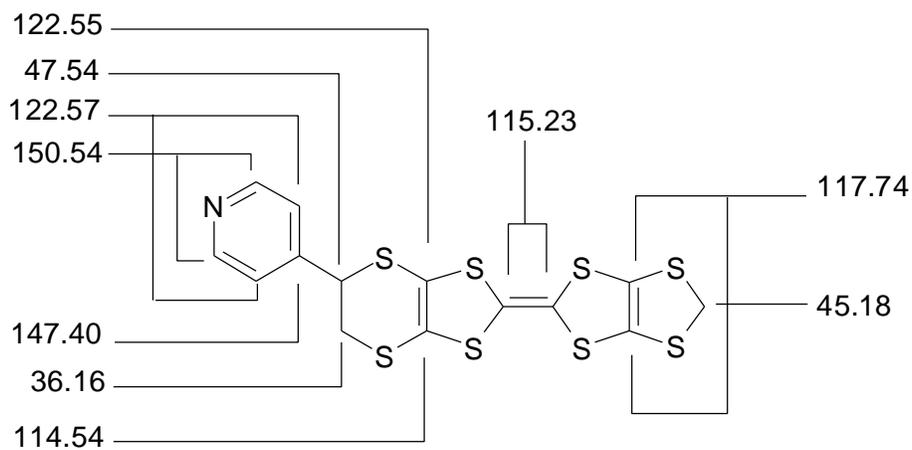


Figure 83 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé **42** (en ppm)

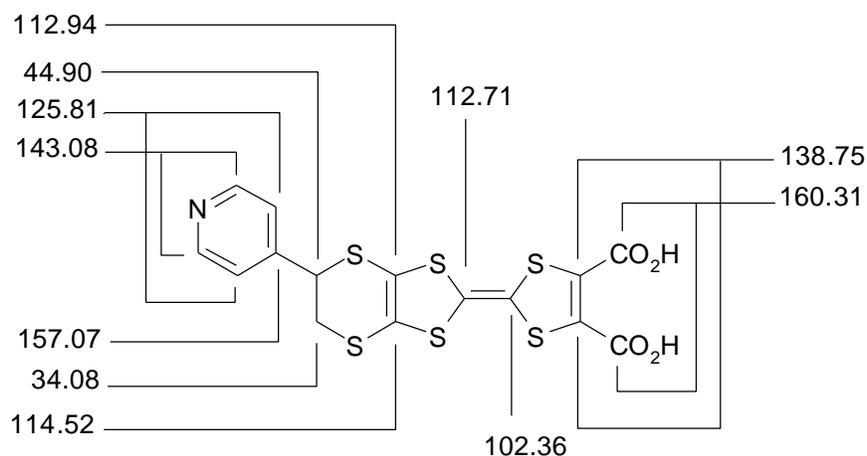


Figure 84 : déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  du composé 43 (en ppm)

#### IV. 5. 2. Etude cristallographique

##### 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène 39

L'évaporation lente d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol contenant le composé 39, après nombreux essais de recristallisation a donné des cristaux sous forme de plaquettes jaunes fines de qualité suffisante pour permettre de déterminer leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal.

Le composé 39 cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, les paramètres de maille et les principaux facteurs de qualité sont présentés sur le Tableau 35.

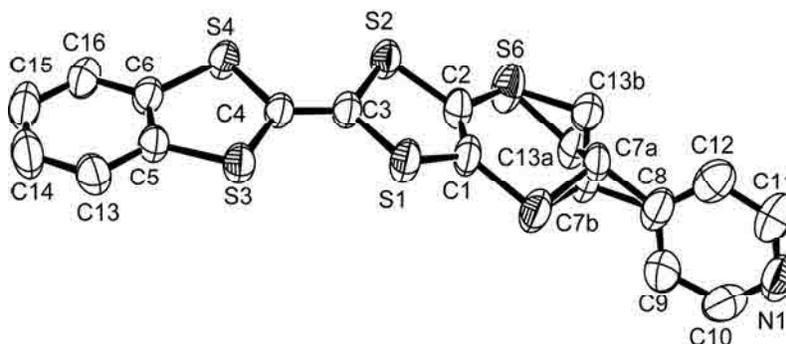


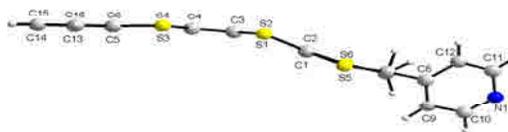
Figure 85 : Représentation ORTEP (50%) du composé 39

**Tableau 35** : Paramètres de maille et principaux résultats des affinements pour le donneur **39**

<b>39</b>	
Formule chimique	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N S <sub>6</sub>
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a, Å	6.8754(2)
b, Å	9.9496(3)
c, Å	13.7612(6)
α, °	84.940(1)
β, °	81.559(1)
γ, °	73.120(2)
Volume, Å <sup>3</sup>	890.02(5)
Z	2
d <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.573
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> all	0.0890, 0.2116
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0712, 0.1971

$$^a R_1 = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w (F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

L'unité asymétrique est constituée d'une molécule de donneur complète. Au cours de l'affinement de la solution par SHELXL-97, il est apparu que les facteurs d'agitation anisotropiques des atomes C7 et C13 étaient trop importants. Les positions de C7 (portant le cycle pyridine) et C13 ont été dédoublées (C7A et C7B) et C13 (C13A et C13B) en reliant les taux d'occupation des positions « A » et celles des positions « B » et en affectant une somme de taux d'occupation de 1 sur C7A et C7B comme sur C13A et C13B (voir Figure 85). L'affinement réalisé avec ces contraintes a permis d'accéder à un taux d'occupation de 56% pour les positions « A » et 44% pour les positions « B ». Il est à noter qu'aucune agitation très anisotrope n'est observée sur le cycle pyridine, le désordre dans la molécule se limite aux deux atomes de carbones. Aucune interaction, inférieure à la somme des rayons de van der Waals, n'est observée entre des atomes de molécules différentes autres que des atomes d'hydrogène.

**Figure 86** : Vue de **39** perpendiculairement au plan du groupe pyridine

Ce composé constitué d'un cycle pyridine, lié à l'unité TTF par l'intermédiaire d'un éthylènedithio.

On considérant le plan moyen de la molécule formé par les atomes S1 S2 C3 C4 S3 S4, on peut noter que le groupement « benzo » se situe dans le même plan du cœur TTF tandis que le cycle pyridine est dans un plan perpendiculaire par rapport au plan du cœur TTF.

#### IV. 5. 3. Etude électrochimique des TTF mono -pyridine

Les mesures de la voltammétrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'un Potentiostat eDAQ dans le dichlorométhane.

A l'exception le composé **43** qui n'est pas soluble, les potentiels redox sont mesurés dans le DMF. Les mesures effectuées dans la pyridine montrent l'irréversibilité du système, probablement dû à la pyridine qui capte le proton de la fonction carboxylique et devient difficile à réduire.

Les TTF **37** à **43** présentent deux vagues d'oxydo-réduction réversibles semblables correspondant à chaque fois à la formation du radical cation et du dication respectivement. Les valeurs de potentiels d'oxydation ( $E_{OX1}$ ,  $E_{OX2}$ ) sont collectées dans le tableau 36.

On compare dans les mêmes conditions, le pouvoir donneur ou réducteur des composés **37** à **43** contenant un groupement pyridine à celui du donneur BEDT-TTF ( $E_{OX1} = 0.43V$ ,  $E_{OX2} = 0,84V$ ) pris comme référence. On constate que la présence du groupement pyridine lié au squelette BEDT-TTF diminue le caractère donneur des dérivés qui deviennent difficile à oxyder, comme l'avait déjà remarqué Wei Xu *et al.* lors de la synthèse de 4,5-Ethylènedithio-4',5'-(4-pyridylethylènedithio)tetrathiafulvalène <sup>[169]</sup>, probablement dû à l'effet électro-donneur de la pyridine.

**Tableau 36**

Composé	E <sub>ox1</sub> (V)	E <sub>ox2</sub> (V)
<u>41</u>	0.68	1.01 <sup>a</sup>
<u>42</u>	0.73	1.13 <sup>a</sup>
<u>43</u>	0.62	1.03 <sup>a</sup>
<u>44</u>	0.61	1.00 <sup>a</sup>
<u>45</u>	0.57	0.92 <sup>a</sup>
<u>46</u>	0.57	0.94 <sup>a</sup>
<u>47</u>	0.63	1.00 <sup>b</sup>
<u>47</u>	0.65	0.88 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Solvant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Electrolyte: 0,1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de balayage: 100 mVs<sup>-1</sup>,

E<sub>ref</sub>: ECS, E<sub>w</sub>: Pt.

<sup>b</sup> Solvant : DMF, Electrolyte : 0,15M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.

<sup>c</sup> Solvant: pyridine. Electrolyte: 0,1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de balayage: 100 mVs<sup>-1</sup>

#### IV. 6. Préparation des complexes avec les métaux de transition

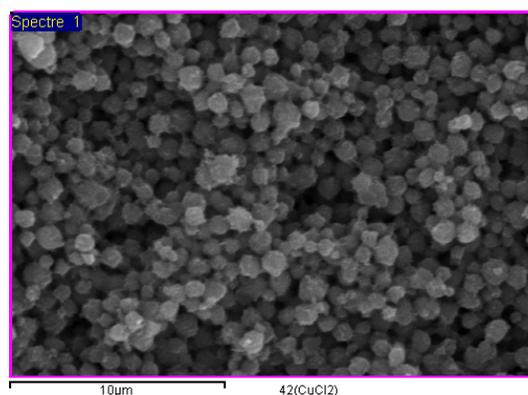
Comme il est connu, les ligands carboxylate sont intéressants dans les matériaux biologiques, ils interviennent dans des systèmes d'utilité catalytique. Le groupe carboxylate offre une variété de modes de coordination, plusieurs complexes ont été obtenus et caractérisés,<sup>[170]</sup> l'étude magnétique montre des propriétés magnétiques intéressantes pour ces matériaux.<sup>[171]</sup>

Nous sommes intéressés dans cette série à préparer des complexes de TTF monopyridines surtout le ligand dicarboxylate avec les métaux de transition dans le but d'accès aux monocristaux.

Plusieurs techniques de synthèse ont été utilisées, parmi lesquels la synthèse hydrothermale pour complexer le ligand dicarboxylate en variant les conditions opératoires (solvant, temps, température...), jusqu'à présent, seules des poudres ont été obtenues.

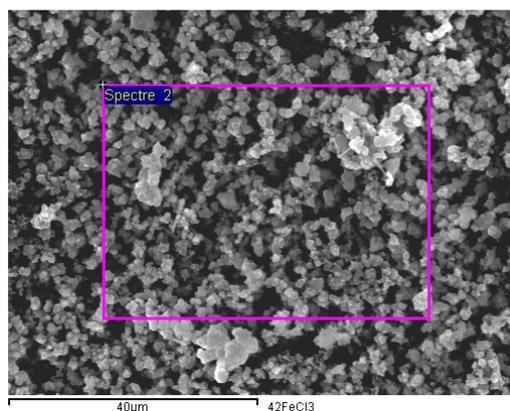
**a) Synthèse solvothermale**

La bombe hydrothermale préparé dans de l'eau à 150°C pendant 3 jours, en présence du ligand dicarboxylate **43** (19,73mg, 0.043mmol, 1-éq.) avec le  $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (7.33mg, 0.043mmol, 1-éq.) a conduit aux très petits cristaux noirs brillants dont l'image électronique est représentée dans la Figure 87.



**Figure 87** : Image électronique du complexe **47** avec le  $(\text{CuCl}_2)$

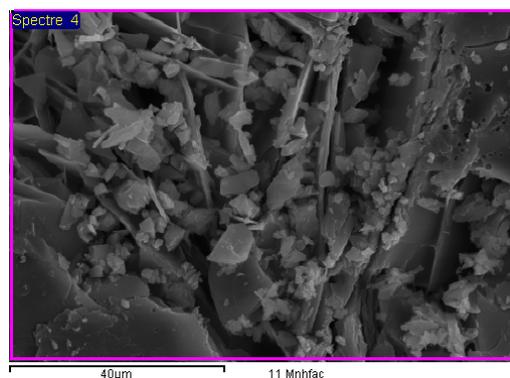
La synthèse solvothermale avec le  $\text{FeCl}_3$ , 3-éq. de ligand **43** et 2-éq. de  $\text{FeCl}_3$  dans un mélange de solvant pyridine méthanol(3/2), conduit à un dépôt noir brillant dont l'image électronique est représentée dans la Figure 88.



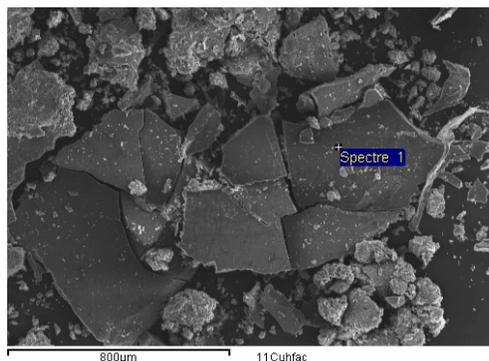
**Figure 88** : Image électronique du complexe **43** avec  $\text{FeCl}_3$

**b) Complexation par voie classique**

Les essais de complexation du ligand 4,5-Diméthoxyoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)-tétrathiafulvalène **38** avec le  $Mn(hfac)_2 \cdot xH_2O$  ou le  $Cu(hfac)_2 \cdot xH_2O$  sont réalisés avec le même mode opératoire : 30mg (0.062mmol, 2-éq.) de ligand dissous à chaud dans 90ml d'ACN est mélangé à chaud avec une solution de  $M(hfac)_2 \cdot xH_2O$  (0.031mmol, 1-éq.) dans 15ml d'ACN. De petits cristaux noirs sont recueillis par filtration. Les Figures 89 et 90 montrent bien la morphologie de ces deux matériaux.



**Figure 89** : Image électronique du complexe **38** avec  $Mn(hfac)_2$



**Figure 90** : Image électronique du complexe **38** avec  $Cu(hfac)_2$

La complexation de  $Cu(hfac)_2 \cdot xH_2O$  avec les deux ligands 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène **39** et 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène **41** dans le toluène sous argon conduit à un précipité léger sous forme de poudre. Les Figures 91 et 92 confirment leurs aspects.

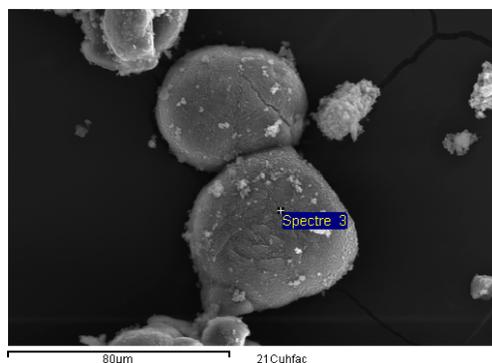


Figure 91 : Image électronique du complexe 39 avec  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$

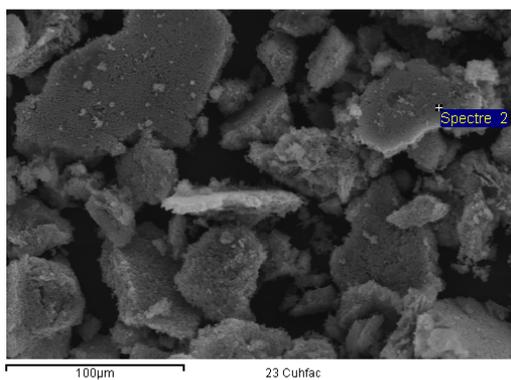


Figure 92 : Image électronique du complexe 41 avec  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$

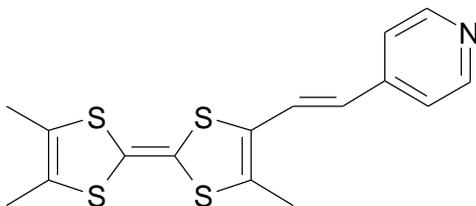
## *CONCLUSION GENERALE*

Les travaux sur les matériaux moléculaires à propriétés multiples se sont développés ces dernières années de manière considérable, il est maintenant établi que les propriétés physiques des matériaux organiques conducteurs et magnétiques sont directement reliées à la structure cristalline et notamment à la dimensionnalité des composés. Il est possible de faire varier la dimensionnalité des matériaux en augmentant les interactions entre les molécules de donneurs mais aussi entre les entités anioniques et cationiques.

A noter par ailleurs, qu'au-delà les précurseurs TTF substitués par des ligands azotés sont aujourd'hui également recherchés, dans le but de créer à côté du caractère métallique attendu un réseau magnétique. Grâce aux sites azotés qui sont capables de générer, à l'état solide, des complexes de coordination avec des métaux de transition paramagnétiques.

Après une étude bibliographique décrite dans le chapitre I concernant les critères électroniques et structuraux favorables à la formation de matériaux à propriétés électriques et magnétiques, nous avons sélectionné puis synthétisé trois types de dérivés du TTF à ligands pyridine, en faisant varier la nature des substituants nous avons notamment utilisé les groupements électrodonneurs, d'une part et les groupements chalcogénoalkyles électroattracteurs d'autre part.

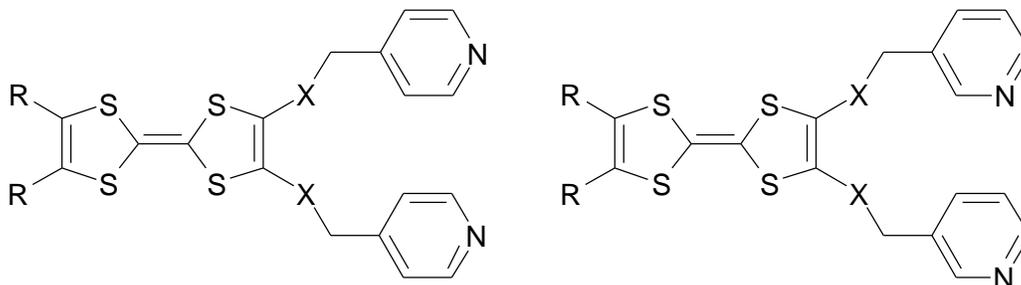
Le premier type de ligand, concerne la synthèse du TriMeTTF-CH=CH-py qui offre à la fois une certaine rigidité d'ensemble et une conjugaison  $\pi$  étendue permettant de limiter au sein du matériau le désordre généralement néfaste à la conductivité et favoriser les éventuelles interactions magnétiques entre les donneurs et les spins localisés lorsque ce ligand est associé à une entité porteuse de spins localisés



**Premier type: TriMeTTF -CH=CH -py**

La deuxième série de ligands consiste en TTF bispyridines via un enchaînement saturé flexible. Les caractérisations par RX ont montré que ces molécules étaient très flexibles. Cette

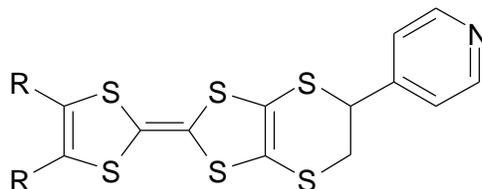
flexibilité permet aux hétérocycles azotés de s'orienter pour favoriser la complexation avec des métaux de transition paramagnétiques.



### Deuxième type: TTF Bis -pyridine

X étant Se ou S

Des ligands de TTF monopyridines ont été également synthétisés. La distorsion présentée par les atomes de carbone des cycles éthylénique terminaux leur confère la possibilité d'adopter une variété de conformations ce qui facilite la complexation avec les métaux de transition. De plus, la présence de carbones asymétriques permet d'accéder à des solides présentant des propriétés corrélées de conductivité, de magnétisme et d'optique.



### Troisième type: TTF mono-pyridine

La synthèse de ces ligands a été réalisée, en utilisant, les différents couplages de synthèse: condensation de type Wittig, estérification et déprotection-alkylation. Ces molécules sont bien identifiées par les méthodes spectroscopiques usuelles RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, Masse, IR, et la voltammétrie cyclique ainsi que l'analyse élémentaire.

Les rendements des dérivés Bispyridines : Les composés de 4-pyridyle sont obtenues avec des rendements supérieurs (30 - 77%) à celles des 3-pyridyle (25% et 36%).

Les potentiels d'oxydation des dérivés Bispyridines ont été comparés à ceux des TTF symétriques avec quatre groupes pyridines présentant l'azote en position méta ( $E_{OX1} = 0.49V$ ,  $E_{OX2} = 0.89V$ ) ou en position para ( $E_{OX1} = 0.50V$ ,  $E_{OX2} = 0.88V$ ) du méthylène. On a constaté que les groupements pyridines n'ont pas beaucoup d'effet sur le comportement redox de ces électro-donneurs ; ceci peut être expliqué par la non conjugaison du système due à l'insertion du méthylène entre le squelette TTF et le groupement pyridine.

Le pouvoir donneur (réducteur) des ligands monopyridines est comparé à celui, déterminé par voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions, du donneur BEDT-TTF ( $E_{OX1} = 0.43V$ ,  $E_{OX2} = 0.84V$ ) pris comme référence. On a constaté que la présence du groupement pyridine lié au noyau BEDT-TTF diminue le caractère donneur des dérivés qui devient difficile à oxyder.

Ainsi, afin de créer des interactions  $\pi$ - $d$  fortes, nous avons choisi de synthétiser des matériaux dans lesquels les systèmes conducteur ( $\pi$ ) et magnétique ( $d$ ) sont liés par un pont chimique. Dans cette optique, nous avons lié de manière covalente le donneur TriMeTTF-CH=CH-py, à la brique magnétique  $[M(hfac)_2]$  ( $M = Cu^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ) d'un part et au Cobalt d'autre part. Deux structures cristallines ont été déterminées par diffraction des RX, celle du complexe mononucléaire  $Cu(hfac)(TriMeTTF-CH=CH-py)$  et celle du complexe binucléaire  $Co_2(PhCOO)_4(TriMeTTF-CH=CH-py)_2$ . L'originalité de ce complexe réside dans le fait que les atomes d'azote des deux ligands se lient aux deux centres métalliques selon un mode de coordination pontant symétrique de type bicyclette. Les mesures magnétiques ont révélé un caractère paramagnétique de ce dernier.

Afin de confirmer le caractère électrodonneur des complexes synthétisés avec les métaux de transition, les potentiels d'oxydation ont été mesurés, deux vagues d'oxydation ont été enregistrées pour tous ces composés, à l'exception, du complexe formé à partir du ligand TriMeTTF-CH=CH-py avec le  $MnCl_2$  présente trois vagues d'oxydation ce qui révèle un état d'oxydation  $Mn^0$  du manganèse dans le complexe.

Soulignons enfin que ces ligands dérivés de TTF sont tous originaux et que la structure présentée par le dimère cobalt n'a jamais été observée jusqu'à présent.

Ce travail a montré la possibilité d'associer de façon covalente les deux systèmes électriques et magnétiques en vue de renforcer les interactions mutuelles entre les électrons localisés et délocalisés. Il est évident que ce travail ouvre une nouvelle voie en vue de préparer de nouveaux composés d'oxydation stables grâce à la diversité des molécules synthétisées : Site de coordination variés : pyridine, bis-pyridine... ; solubilité variable en raison des substituants ; flexibilité des molécules..... Des systèmes présentant des interactions  $\pi-d$  et d'autres propriétés intéressantes peuvent être réalisés en utilisant, ces ligands associés à divers métaux de transition dans une variété de solvants.

Les perspectives de ce travail consistent donc à utiliser les molécules synthétisées pour accéder à des sels d'ions radicaux de complexes cristallins et la synthèse de nouveaux ligands azotés en position ortho et méta pour augmenter la solubilité afin d'obtenir des complexes cristallins.

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

## **Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du <sup>13</sup>C**

Deux appareils ont été utilisés au cours de ce travail : les spectromètres BRUKER AVANCE 500 MHz et 300 MHz du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) à l'Université de Rennes 1 en France. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Les solvants deutérés utilisés sont le chloroforme ( $\text{CDCl}_3$ ), le diméthylsulfoxyde ( $\text{DMSO-d}_6$ ) et l'acétonitrile ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

## **Spectroscopie infra-rouge**

Les caractérisations infrarouge ont été effectuées au laboratoire grâce à un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER EQUINOX 55, par transmission à travers une matrice de KBr. Les échantillons sont préparés en mélangeant intimement environ 200 mg de KBr, préalablement séché à l'étuve et 1 mg de composé. Ce mélange est ensuite placé dans une pastilleuse où l'échantillon est placé sous vide pendant une dizaine de minutes puis sous une pression de huit tonnes pendant quelques minutes, pour obtenir une pastille translucide.

## **Spectroscopie de masse**

Les spectres de masse (EI) ont été enregistrés sur un spectromètre de haute résolution VARIAN MAT 311 (geometry BE of NIER-JOHNSON inverse) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) Rennes 1, l'énergie du faisceau électronique est 70 eV, l'intensité du courant d'émission est  $300\mu\text{A}$ , la tension d'accélération des ions est de 3000 V. d'autres spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre JEOL JMS-700 (Japon) FAB+(first atom bombardment) en utilisant l'alcool méta-nitrobenzylique (NBA) comme matrice.

## **Point de fusion**

Les points de fusion (PF), non corrigés, ont été mesurés sur un Banc KOFLER.

### **voltammétrie cyclique**

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un Potentiostat eDAQ. L'électrode de travail et la contre électrode sont en platine, L'électrode de référence est une électrode calomel saturé, l'électrolyte est une solution de nBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.1 M) dans du dichlorométhane, la vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup>.

### **Analyses élémentaires**

Les microanalyses (AE) ont été effectuées sur un Microanalyseur Flash EA1112 CHNS/O et un M.E.B. JEOL JSM 6400.

### **RX**

Les données ont été collectées par un diffractomètre Nonius kappa CCD du centre de diffractométrie CDiFiv de l'Université de Rennes 1. La résolution des structures a été effectué par deux programmes SHELXS-97 et SHELXL-97

### **MEB**

Les clichés de microscopie électronique à balayage et les analyses CDS ont été réalisés par Sandra Casale au Centre de Microscopie Electronique à Balayage (CMEBA) de l'Université de Rennes 1.

### **Obtention des solvants anhydres**

THF et Et<sub>2</sub>O : distillation sur Na/benzophénone,

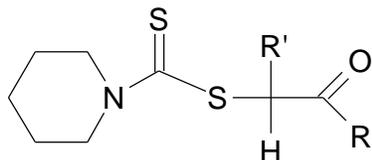
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : distillation sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

Les alcools : séchage sur Mg/I<sub>2</sub>,

## 1- Synthèse des précurseurs :

### Synthèse de 1-alkyl-2-alkanoyl pipéridinocarbodithioates **1a**, **1b**, **1c** :

Poudre beige



**1a** : R' = R = CH<sub>3</sub>    Pf : 50°C

**1b** : R' = H, R = CH<sub>3</sub>    Pf : 68°C

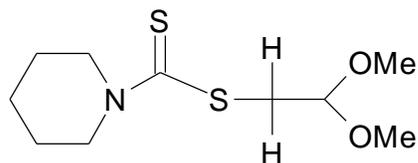
**1c** : R', R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>    Pf : 98°C

Dans un bicol de 2 litres, muni d'un réfrigérant coiffé d'une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, et renfermant 79 ml (0.8 mole) de pipéridine refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte sous agitation 24 ml (0.4mole) de sulfure de carbone. Le précipité blanc de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium apparaît. Ce composé est alors dissous dans 600 ml d'éthanol à reflux, puis suivant le composé cible **1a**, **1b** ou **1c**, on ajoute goutte à goutte (0.4 mole) de 3-chlorobutan-2-one pour **1a** ou de chloropropanone pour **1b** ou de 2-chlorocyclopentanone pour **1c**. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à reflux pendant 5 heures. Après évaporation de l'éthanol sous pression réduite, le solide obtenu est extrait au dichlorométhane. puis séché sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant le composé obtenu 1-alkyl-2-alkanoylpipéridinocarbodithioate est recristallisé dans l'éthanol, on récupère le produit sous forme de poudre beige (**1a** : m = 82.3g, Rdt = 89%, **1b** : m = 82.6 g, Rdt = 95 %, **1c** : m = 90g, Rdt = 72%).).

**1a** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.75(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 1.4(3H, d), 2.2(3H, s), 4.10(4H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 4.95(1H, q).

**1b** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.75(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 2.38(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.12(4H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 4.28(s, 2H, CH<sub>2</sub>),

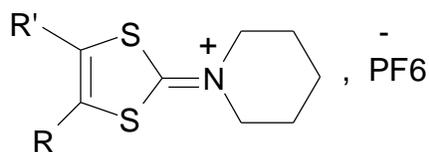
**1c** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.70(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 2.10(4H, m), 2.30(2H, m), 4.10(4H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 4.80(1H,t)

**Synthèse de 2,2 -diméthoxyéthylpipéridinocarbodithioate 1d :**

Poudre beige clair  
Pf : 58°C

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on introduit 15.8 ml (0.16 mol) de pipéridine puis on ajoute goutte à goutte sous agitation, à l'aide d'une ampoule à brome 4.8 ml (0.08 mol) du CS<sub>2</sub> à 0°C et sous agitation. On observe la formation d'un précipité blanchâtre de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium. Ce précipité est dissout dans 150 ml d'EtOH à reflux puis on ajoute goutte à goutte 13.6g (0.08 mol) de bromoacétaldhydediméthylacétal. Après 18 h d'agitation à reflux, on laisse revenir à température ambiante puis on évapore le solvant, on extrait le produit au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis il est séché sur sulfate de magnésium et concentré sous vide, on obtient une poudre beige clair après recristallisation dans l'hexane avec un rendement de 82%.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.65(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 3.35(6H, s), 3.50(2H, d), 4.05(4H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 4.50 (1H, t)

**Synthèse des hexafluorophosphates de 4,5-dialkyl -1,3-dithiole -2-ylidènepipéridinium 2a, 2b, 2c :**

Poudre beige

2a : R' = R = CH<sub>3</sub> Pf : 178°C

2b : R' =H, R = CH<sub>3</sub> Pf : 131°C

2c : R', R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Pf : 159°C

Dans un ballon de 500 ml contenant 90 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi par un bain de glace, on ajoute par petites portions et sous agitation (0.12 mol) d'acétonyl-pipéridinocarbodithioate 1a, 1b ou 1c. A la fin de l'addition on laisse le mélange réactionnel se réchauffer à température ambiante et l'on maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une huile homogène. Cette huile est diluée avec 300 ml d'eau glacée puis filtrée. Le filtrat est refroidi à

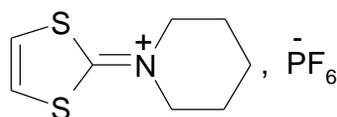
0°C, on ajoute 15.6 ml (0.123 mol) de  $\text{HPF}_6$  65%. Le produit désiré précipite immédiatement. On laisse revenir à température ambiante et on extrait avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est séparée, lavée à l'eau, puis séchée avec  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, on obtient une poudre beige qui est solubilisée dans le dichlorométhane et précipitée dans l'éther à 0°C (**2a** : m = 36.6g, Rdt = 85%, **2b** : m = 31.5g, Rdt = 76%, **2c** : m = 38.8g, Rdt = 84%.)

**2a** :  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ppm) : 1.85(6H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine), 2.35(6H, s), 3.85(4H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine)

**2b** :  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ppm) : 1.75(6H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine), 2.40(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.82(4H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine), 7.32(s, 1H, =CH),

**2c** :  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ppm) : 1.90(6H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine), 2.60(2H, m), 3.00(4H, m, ), 3.85(4H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine)

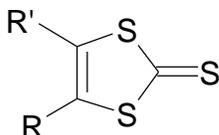
### Synthèse de l'hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium **2d** :



Poudre beige clair  
Pf : 168°C

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 60 ml d'acide sulfurique concentré refroidi à 0°C. On ajoute par petites portions et sous agitation (10g, 0.04 mol) de 2,2-diméthoxyéthylpipéridino-arbodithioate **1d**. On chauffe sous agitation à 60°C pendant deux heures puis on laisse revenir à température ambiante. L'huile obtenue est ensuite diluée avec 200 ml d'eau glacée puis filtrée. Le filtrat obtenu est refroidi à 0°C. L'addition d'une solution aqueuse d'acide  $\text{HPF}_6$  à 75% permet de précipiter immédiatement le sel **2d**. on laisse remonter à T amb. avant d'extraire au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est, lavée à l'eau jusqu'à un pH neutre, séché sur  $\text{MgSO}_4$ . L'évaporation du solvant fournit 10.6g de **2d** d'une poudre beige clair (Rdt=80%).

$\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}$ ) ( $\delta$ ppm) : 1.80(6H, m,  $\text{CH}_2$  pipéridine), 3.80(4H, m), 7.65(2H, s)

**Synthèse du 2-thione-4,5-dialkyl-1,3-dithiole 3a, 3b, 3c, 3d :**

Poudre jaune

<b><u>3a</u></b> : R' = R = CH <sub>3</sub>	Pf : 92°C
<b><u>3b</u></b> : R' = CH <sub>3</sub> , R = H	Pf : 92°C
<b><u>3c</u></b> : R', R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Pf : 90°C
<b><u>3d</u></b> : R' = R = H	Pf : 48°C

Un mélange de 9 mmol de sel d'imminium (3.25g de **2a**, g de **2b**, 3.34g de **2c**, 3g de **2d**) et 1g (18mmol, 2-éq.) de NaHS,xH<sub>2</sub>O dans un mélange acétique éthanol (1:1, 80 ml) est agité à température ambiante pendant 20 h. Après concentration sous vide, le produit obtenu est solubilisé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé à l'eau, séché sur MgSO<sub>4</sub> et concentré sous vide. Après purification du produit par chromatographie sur colonne on obtient une poudre jaune (**3a** : m = 1.4g, Rdt = 95%, **3b** : m = g, Rdt = 89%, **3c** : m = 1.53g, Rdt = 98 %, **3d** : m = 0.82g, Rdt = 68%)

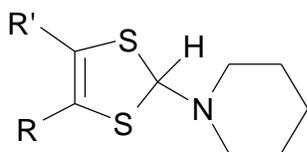
**3a** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm): 2.16(6H, s)

SM (EI) m/e: 162(M<sup>+</sup>)

**3b** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm):

**3c** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm):

**3d** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm): 7.15(2H,s)

**Synthèse de 2-pipéridino -4,5-dialkyl-1,3-dithiole 4a, 4b, 4d :**

Huile

<b><u>4a</u></b> : R = R = CH <sub>3</sub>
<b><u>4b</u></b> : R = H, R = CH <sub>3</sub>
<b><u>4d</u></b> : R = R = H

Dans un ballon de 1 L, on ajoute sous agitation à 0°C, du NaBH<sub>4</sub> 3g (0.08 mol) à une suspension de 0.012mol de 4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 4.33g de **2a**, 4.14g de **2b**, ou 4g de **2d** dans 80 ml d'EtOH. A la fin d'addition, on maintient l'agitation pendant 1 h en

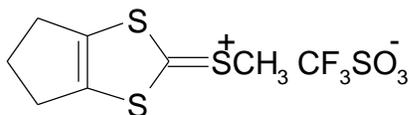
laissant remonter à température ambiante. L'EtOH est ensuite évaporé sous pression réduite, extrait à l'éther, séché avec MgSO<sub>4</sub>. après évaporation du solvant, on obtient une huile jaune avec 92% de rendement pour **4a**, 90% de rendement pour **4b** et % de rendement pour **4d** qui est directement converti en sel de dithiolium.

**4a** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.50(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 1.90(6H, s), 2.50(4H, m),  
5.50(1H, s)

**4b** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.50(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 2.05(3H, s), 2.55(4H, m),  
5.75(1H,s), 6.25(1H,s)

**4d** : RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.30(6H, m, CH<sub>2</sub> pipéridine), 2.30(4H, m), 6.00(2H,s), 6.18(1H,s)

**Synthèse de 4,5-triméthylène-2-thiométhyl-1,3-dithiolium trifluorométhane sulfonate de méthyle 4c<sub>1</sub>** :

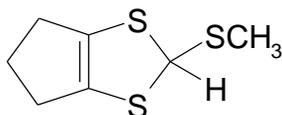


Poudre jaune  
Pf : 62°C

On dissout 3.3g (1.9 mmol) de thione **3c** dans 30ml de dichlorométhane anhydre distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, puis on ajoute 2.3 ml (0.02 mol) de triflate de méthyle. Le mélange réactionnel est agité sous azote à température ambiante, puis après cinq heures d'agitation, le solvant est évaporé sous pression réduite, après addition de 100 ml d'éther, l'agitation est maintenue toute la nuit, avant filtration, lavage à l'éther, séchage, on récupère une poudre jaune m = 5.83g, Rdt = 91%

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 2.70(2H, quint, CH<sub>2</sub>); 3.15(3H, s, CH<sub>3</sub>); 3.25(4H, t, CH<sub>2</sub>).

IR(KBr) : ν<sub>max</sub> = 3510(νCH<sub>3</sub>), 2950(νCH<sub>2</sub>), 1260(νS-O), 1098(νC-F), 1040(νC=S), 645(νC-S) cm<sup>-1</sup>

**Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5-triméthylène -2-thiométhyl -1,3-dithiole 4c<sub>2</sub> :**


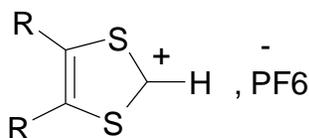
Huile rouge

Une solution de sel 4c<sub>1</sub> 5.8g (17 mmol) dans 100 ml d'acétonitrile anhydre est ajoutée lentement sous azote à une suspension de borohydrure de sodium 1.3g (0.033 mol) dans l'isopropanol anhydre 15 ml. Le mélange est agité pendant 2 h à température ambiante puis évaporé, extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, séché sur MgSO<sub>4</sub> et concentré sous vide, on obtient une huile rouge avec un rendement de 95% (m = 3.1g).

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 2.70(3H, s, CH<sub>3</sub>); 2.25(6H, m, CH<sub>2</sub>); 6.00(1H, s).

**Synthèse des hexafluorophosphates de 4,5-dialkyl-1,3-ditholium 5a, 5b, 5d :**

Poudre blanche



5a : R = R = CH<sub>3</sub>      Pf : 165°C

5b : R = H, R = CH<sub>3</sub>      Pf : 156°C

5d : R = R = H      Pf : 180°C

Dans un ballon de 250 ml, on dilue l'huile précédente 4a, 4b, 4d dans 100ml d'Et<sub>2</sub>O à 0°C. On ajoute goutte à goutte 0.013 mol (4.3 ml) de HPF<sub>6</sub> à 65%. Un précipité se forme immédiatement. On maintient le mélange réactionnel sous agitation à 0°C pendant 30 min, puis on le laisse se réchauffer jusqu'à température ambiante. Le sel de ditholium est isolé par filtration, lavé à l'éther puis purifié par dissolution dans l'acétonitrile et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'éther à 0°C.

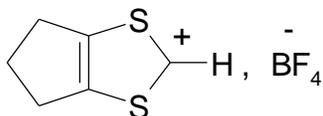
(5a : m = 3.3g, Rdt = 98%, 5b : m = 2.55g, Rdt = 79%, 5d : m = 2.4g, Rdt = 64%).

5a : RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (δppm): 2.75(6H, m), 10.70(1H,s)

**5b** : RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (δppm): 2.95(3H, s), 8.70 (1H, s), 10.90(1H,d)

**5d** : RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (δppm): 9.25(2H, t), 11.25(1H,d)

**Synthèse d e tétrafluoroborate de 4,5-triméthylène -1,3-ditholium 5c :**

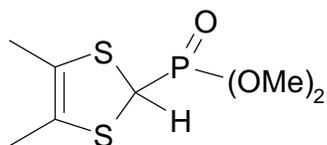


Poudre blanche  
Pf : 160°C

Même mode opératoire que pour **5a**, **5b**, **5d** à partir de **4c<sub>2</sub>** traité par 3.9 ml(d= 1.19) d'acide tétrafluoroborique à 54%. On obtient une poudre blanche m = 1.29g, Rdt = 89%.

RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (δppm): 2.80(2H, m), 3.35(4H, m), 10.80(1H,s)

**Synthèse du 2-diméthoxyphosphinyl -4,5-diméthyl -1,3-dithiole 6a :**

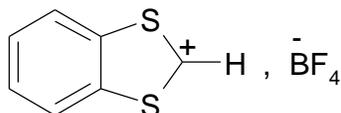


Huile incolore

Une solution de sel de ditholium **5a** (30g, 0.1087 mol) dans 420ml d'acétonitrile est traitée successivement par addition de 14 ml (0.12 mol, 1.1-éq.) de P(OMe)<sub>3</sub> et 17.93g (0.12 mol, 1.1-éq.) de NaI. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation du solvant et extraction à l'éther, la phase étherée est séchée sur MgSO<sub>4</sub> pendant une nuit. Le lendemain, on évapore le solvant et on laisse sous vide pendant 30 min, on obtient pour **6a** une huile jaune (m = 10.57g, Rdt = 41%)

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 1.95(6H, s, CH<sub>3</sub>); 3.88(6H, d, OCH<sub>3</sub>); 4.73(1H, d, J = 5.6Hz, CH).

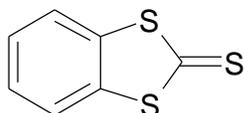
SM (FAB+) : 240(M<sup>+</sup>)

**Synthèse du tétrafluoroborate de 1,3 -benzodithiolium 7 :**

Poudre beige clair  
Pf : 179°C

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 48 ml (0.36mol) de 3-méthylnitrobutane, 65.3 ml (0.6 mol) de 3-méthylbutanol, 150 ml (2.5 mol) de sulfure de carbone, et 800 ml de 1,2-dichloroéthane. Ce mélange est porté à reflux puis on ajoute goutte à goutte (41.1g, 0.3 mol) d'acide anthranilique dissout dans 100 ml de dioxanne. A la fin de l'addition, l'agitation à reflux est poursuivie pendant 30 min. puis laissé revenir à T amb. Concentré sous vide, repris dans 400 ml d'éther, traité avec du charbon actif et filtré. le filtrat ainsi obtenu est refroidi à 0°C, l'addition goutte à goutte 50 ml (0.4 mol) de HBF<sub>4</sub> à 85% dans l'éther, entraîne la formation immédiate du 7 (m = 23g, Rdt = 32%)

RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (δppm) : 8.35(2H, m), 9.00(2H, m), 12.00(1H, s)

**Synthèse du 1,3-benzodithio -2-thione 8 :**

Poudre orange  
Pf : 165°C

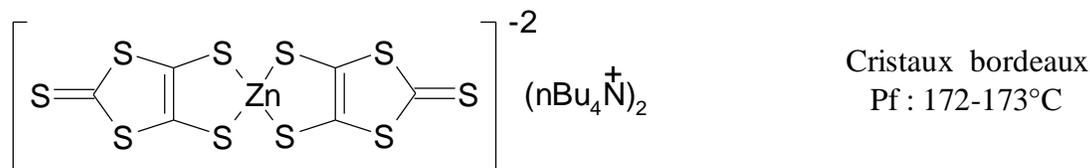
**1<sup>ère</sup> méthode** : à 500mg (3.51 mmol - 1.2éq.) d'*o*-benzènedithiole en solution dans 10 ml de THF anhydre sous atmosphère d'argon, sont additionnés 186mg (4.2 mmol-1.2éq.) de NaH à 60%. Après 15 min d'agitation, 0.40ml (5.27 mmol-1.5éq.) de thiophosgène sont ajoutés et l'agitation est poursuivie pendant 2h. Le milieu réactionnel est alors concentré sous pression réduite puis chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ éther de pétrole 1/4) pour fournir 500mg d'un solide orange (Rdt = 77%).

**2<sup>ème</sup> méthode** : Un mélange de 3.48g (14 mmol) de sel de ditholium **7** et 0.464g (14 mmol) de soufre dans 70ml de pyridine est porté à 80°C pendant 2 h. Après l'évaporation de pyridine le mélange est chromatographié avec (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 1/1) fourni 1.4g de thione **8** avec 52% de rendement.

RMN<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (δppm) : 7.20(4H, s)

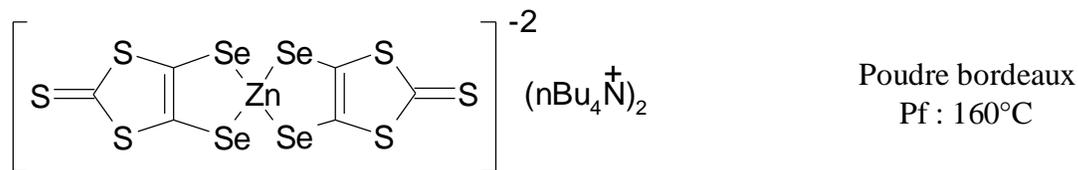
SM m/e (I%) : 168(M+, 66), 140 (100), 96 (44), 69 (20)

**Synthèse du Bis(tétrabutylammonium) -bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc **9**** :



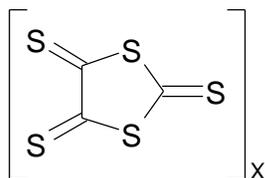
Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on dégaze 200 mL de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) puis on place le montage dans un bain de glace. 23 g de sodium coupé en petits morceaux sont ajoutés avec précaution sous argon. On ajoute ensuite lentement 300 mL de diméthylformamide (DMF) au goutte à goutte lent à l'aide d'une ampoule à brome. La solution vire alors au rouge et le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant deux jours puis porté à 40-50°C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, le sodium n'ayant pas réagi est ensuite détruit par addition de méthanol (100 à 150 mL). L'huile épaisse est filtrée puis concentrée à l'évaporateur rotatif. On ajoute alors successivement une solution de 20g de chlorure de zinc dissout dans 200 ml de solution ammoniacale à 25% puis une solution de 53g de bromure de tétrabutylammonium dans 300 ml de méthanol. Un précipité rouge apparaît immédiatement et la solution est abandonnée une nuit à -18°C. Le précipité est ensuite filtré puis lavé à l'eau distillée, à l'isopropanol et à l'éther. La purification s'effectue en dissolvant le précipité dans 2 L d'acétone puis en le filtrant sur fritté pour éliminer le soufre résiduel. Le complexe de zinc est ensuite recueilli sous forme de poudre pourpre par évaporation du filtrat.

### Synthèse du Bis(tétrabutylammonium) -bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélenolate) de zinc 10 :



A une solution de 1.5 ml (15 mmol) de diisopropylamine dans 15 ml de THF anhydre sous courant d'argon refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$ , sont ajoutés lentement au goutte à goutte lent, 6,4 ml (16 mmol) d'une solution de 2.5M de nButyllithium dans l'hexane. Après une heure d'agitation à  $-78^{\circ}\text{C}$ , on ajoute goutte à goutte (en une heure) une solution de (1g, 7.5 mmol) de 1,3-dithiole-2-thione 3d dans 10ml de THF anhydre. L'agitation est ensuite maintenue 3 heures à  $-78^{\circ}\text{C}$  au cours des quelles le mélange réactionnel devient rouge orange, on ajoute ensuite en une fois 1.2g (15 mmol) de sélénium en poudre. L'agitation est poursuivie pendant une heure à  $-78^{\circ}\text{C}$  puis le milieu réactionnel est laissé revenir lentement à T amb. Le mélange réactionnel est agité environ 16 heures à T amb. Puis on ajoute successivement au mélange 2.6 g (8.0 mmol) de nBu<sub>4</sub>NBr et goutte à goutte, 1.2g (9.0 mmol) de ZnCl<sub>2</sub> en solution dans 4 ml de méthanol. Après 15 min d'agitation, on obtient une solution brune qui est versée dans 120 ml d'eau. Le précipité formé est filtré sur fritté, lavé à l'eau et séché. Le solide obtenu est alors repris dans l'acétone (200 ml) et à nouveau filtré sur fritté pour éliminer le sélénium résiduel qui na pas réagi. Le filtrat est ensuite concentré à environ 30 ml puis est ajouté goutte à goutte à un litre d'isopropanol froid ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) ce qui entraîne la précipitation du complexe de zinc. Ce dernier est isolé par filtration sur fritté et lavage à l'isopropanol sous forme de poudre bordeaux 3g (Rdt 70%).

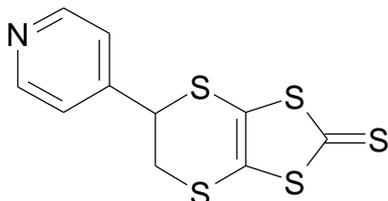
### Synthèse de l'oligomère 4,5-dihydro -1,3-dithiole-2,4,5-trithione [C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>]<sub>x</sub> 11 :



Une solution de 26 g d'iode dissous dans 400 mL d'éthanol est ajoutée goutte à goutte à une solution de 36 g de complexe de zinc 9 dissout dans 250 mL d'acétone dégazé et refroidi à  $-50^{\circ}\text{C}$ .

(L'addition se fait en 5 heures) puis laissé revenir à température ambiante pendant une nuit. L'oligomère qui apparaît est recueilli par filtration puis lavé à l'éthanol et à l'acétone.

**Synthèse du 4,5 -(4-pyridyléthylènedithio) -1,3-dithiol -2-thione (½ BEDT -ppy Soufré) 12 :**



Cristaux jaunes  
Pf : 129–131 °C

2,1 ml (20 mmol) de 4-vinylpyridine sont ajoutés sous agitation à une suspension de 3,4g de l'oligomère  $[C_3S_5]_x$  11 dans 15 ml de dioxanne. Le mélange est porté à reflux à 75°C pendant 1h30. Le mélange réactionnel résultant est ensuite filtré à chaud, puis on ajoute 20 ml de dichlorométhane au filtrat pour solubiliser le précipité formé. Le filtrat est traité au charbon actif, filtré et évaporé sous vide. Le solide résultant est recristallisé dans un mélange acétonitrile/dichlorométhane (3/1), il permet d'obtenir des cristaux jaunes  $m = 0.4g$  avec un rendement de 25%.

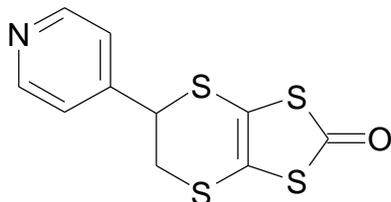
RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) ( $\delta$ ppm) : 3.54 (2H, d,  $^3J = 3.3Hz$ ), 4.74 (1H, dd), 7.34 (2H, d,  $^3J = 5.6Hz$ ),  
8.67 (2H, d,  $^3J = 5.6 Hz$ );

$\gamma_{max}$  (KBr)/cm-1 : 1595, 1559, 1488 et 1064.

SM: m/z (FAB) 302 ( $M^+ + 1$ );

AE pour  $C_{10}H_7NS_5$  : Calculé % : C, 39.84; H, 2.34; N, 4.64.

Trouvé % : C, 39.71; H, 2.06; N, 4.36.

**Synthèse du 4,5 -(4-pyridyléthylènedithio) -1,3-dithiol -2-one (½ ET -ppy O) 13 :**

Cristaux blancs  
Pf : 132–133 °C

On dissout 0.5g (1.66 mmol) de (1/2BEDT-*ortho*) (soufré) 12 dans 25 ml de chloroforme, puis on y ajoute 1.5g, (4.8 mmol) de Hg(OAc)<sub>2</sub>. La solution est maintenue sous agitation pendant 1 h. Une fois la couleur jaune disparue, la solution est filtrée, le filtrat est lavé à l'eau, puis avec une solution ammoniacale 2N et enfin à l'eau. On sèche sur MgSO<sub>4</sub> et on évapore la solution résultante. La recristallisation du précipité dans l'acétonitrile fournit 0.39 g de cristaux blancs (Rdt = 83%)

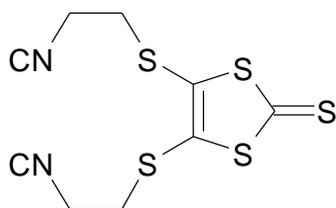
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) : 3.56 (2H, d, J = 11.4Hz), 4.74 (1H, dd), 7.34 (2H, d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz),  
8.67 (2H, d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz).

γ<sub>max</sub> (KBr)/cm-1 : 1671, 1625, 1597 et 1504.

SM: m/z (FAB) 286 (M<sup>+</sup>+1)

AE pour C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NOS<sub>4</sub> : Calculé % : C, 42.08; H, 2.47; N, 4.91.

Trouvé % : C, 42.09; H, 2.22; N, 4.65.

**Synthèse 4,5 -(2-cyanoéthylthio) -1,3-dithiole -2-thione 14 :**

Aiguilles jaunes  
Pf = 83°C

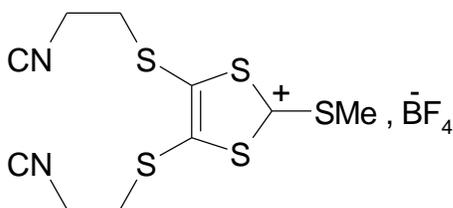
A une solution de complexe de zinc 9 18.8g (0.02 mol) dans 240 ml d'acétonitrile est ajouté 13.4g (0.1mol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté à reflux pendant une heure puis

laissé revenir à température ambiante et filtré sur fritté. Le filtrat brun-jaune est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane comme éluant, le composé **14** est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes ( $m = 10.6\text{g}$ ,  $\text{Rdt} = 87\%$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) : 2.80 (4H, t,  $\text{SCH}_2$ ,  $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$ ), 3.16 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$ ).

SM (EI) m/e : 304( $\text{M}^+$ ).

**Synthèse du tétrafluoroborate de 4,5 -Bis(2-cyanoéthylthio) -2-méthylthio -1,3-dithiolium **15** :**



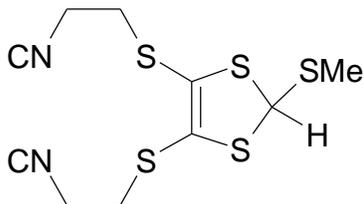
Poudre jaune marron  
Pf = 94-95°C

A une solution de thione **14** 7.57g (25 mmol) dans 130 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre sont ajoutés 3.5 ml (22.43 mmol, 1.3-éq.) de triflate de méthyle. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4h sous azote, on additionne ensuite 3,8 ml d'une solution d'acide tétrafluoroborique 54% dans l'éther. Puis, après 30 min d'agitation, on ajoute 400 ml d'éther. On observe la formation d'une huile qui se solidifie après 6 h d'agitation. Le précipité formé est filtré sur fritté et lavé avec  $\text{Et}_2\text{O}$  pour donner le composé sous forme d'une poudre jaune marron :  $m = 9.97\text{g}$ ,  $\text{Rd} = 98\%$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) : 2.92 (4H, t,  $\text{SCH}_2$ ,  $^3\text{J} = 6.7\text{Hz}$ ), 3.18(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.43(4H, t,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3\text{J} = 6.7\text{Hz}$ ).

AE :  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BF}_4\text{S}_5$  : Calculé % : C, 29.6; H, 2.7; N, 6.9.

Trouvé % : C, 29.5; H, 2.8; N, 6.9.

**Synthèse de 4,5 -Bis(2-cyanoéthylthio) -2-méthylthio -1,3-dithiole 16 :**

Cristaux orange pâle  
Pf = 83-84°C

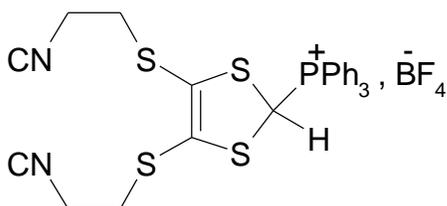
Une solution de sel 15 1.79g (4.42 mmol) dans 35 ml d'acétonitrile est ajoutée lentement sous azote à une suspension de borohydrure de sodium 0.1978g (5.23 mmol) dans l'isopropanol anhydre (2 ml). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante puis versé dans 80 ml d'eau. Le précipité formé est filtré sur fritté, lavé à l'eau, séché sous vide. Après recristallisation dans un mélange toluène/éther de pétrole, on obtient le composé 16 sous forme de cristaux orange pâle : 1.18g (Rd = 80%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 2.80 (4H, m, SCH<sub>2</sub>), 2.90(3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.20(4H, m, CH<sub>2</sub>CN),  
5.72(1H, s, CH).

SM(EI) m/e : 320(M<sup>+</sup>)

AE : C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Calculé % : C, 37.5; H, 3.8.

Trouvé % : C, 37.3; H, 4.0.

**Synthèse du tétrafluoroborate de [4,5 -Bis(2-cyanoéthylthio) -1,3-dithiol-2-yl]triphényl - phosphonium 17 :**

Poudre rose pâle  
Pf = 130-131°C

Une solution du composé **16** 3.5g (10.85 mmol) dans 140 ml d'acétonitrile dégazé pendant 30 min. est traitée par la triphénylphosphine (3.15g, 11.9 mmol). Après une nuit d'agitation à température ambiante, on ajoute 1.75 ml de HBF<sub>4</sub> 54% dans l'Et<sub>2</sub>O, puis après 30 min, on ajoute 500 ml d'Et<sub>2</sub>O. Le sel de phosphonium précipite immédiatement. Après 15min, on filtre, on lave avec l'Et<sub>2</sub>O et on obtient le sel de phosphonium **17** sous forme d'une poudre rose pâle de (m=4.8 g), Rdt = 72%.

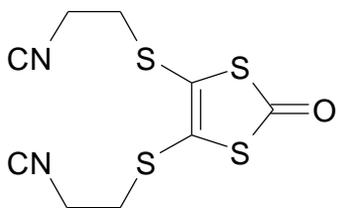
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 2.60(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.85(m, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 7.00(d, 1H, CH, J = 4.1 Hz), 7.80-8.00(m, 15H, H aromatiques).

SM(FAB+) m/e : 535(cation)

AE : C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> BF<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Calculé % : C, 52.1; H, 3.9; N, 4.5.

Trouvé % : C, 51.5; H, 3.9; N, 4.6.

#### Synthèse 4,5 -(2-cyanoéthylthio) -1,3-dithiole -2-one **18**

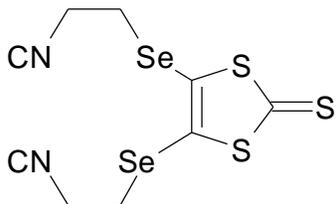


Cristaux jaune pâle  
Pf = 64-65°C

Un mélange de 9.2g (0.03 mol) de thione **14** et 25g (0.08 mol) d'acétate mercurique dans un mélange CHCl<sub>3</sub>/AcOH (3:1, 240 ml) est agité sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est extrait à l'eau deux fois, puis 4 fois par une solution aqueuse à 10% de NaHCO<sub>3</sub> et à nouveau 2 fois à l'eau. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub>, le composé est précipité dans l'éthanol à -20°C, on obtient 8g de cristaux jaune pâle : Rdt = 92%.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 2.97 (4H, t, SCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.8Hz), 3.14 (4H, t, CH<sub>2</sub>CN, <sup>3</sup>J = 6.8Hz).

SM (EI) m/e : 288(M<sup>+</sup>).

**Synthèse 4,5 -(2-cyanoéthylséléno) -1,3-dithiole -2-thione 19 :**

Cristaux jaunes  
Pf = 91°C

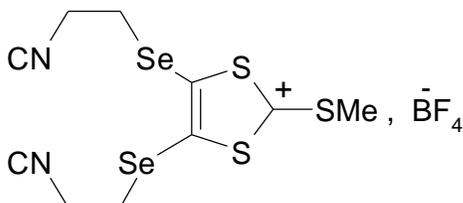
On suit le même mode opératoire que pour la thione soufrée 14 avec 1.00g (0.9 mmol) de complexe zincique 10 dans 20 ml d'acétonitrile. la recristallisation est effectuée par une chromatographie sur colonne de silice avec le dichlorométhane comme éluant. On obtient la thione 19 sous forme de cristaux jaune 0.6g (Rd = 86%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 2.88(4H, t, SeCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.7Hz), 3.11(4H, t, CH<sub>2</sub>CN, <sup>3</sup>J = 6.7Hz).

SM (EI, <sup>80</sup>Se) m/e : 400(M<sup>+</sup>).

AE : C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> : Calculé % : C, 27.1; H, 2.0; N, 7.0;

Trouvé % : C, 27.3; H, 2.0; N, 7.1.

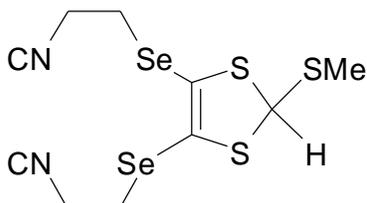
**Synthèse du tétrafluoroborate de 4,5 -Bis(2-cyanoéthylséléno) -2-méthylthio -1,3-dithiolium 20 :**

Huile marron

On dissout 0.65g (1.6 mmol) de thione 19 dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre. On ajoute 0.41g (2.5mmol, 1.5-éq.) de triflate de méthyle. Le mélange réactionnel est agité sous azote pendant 4 h à température ambiante, on additionne ensuite 0.5 ml d'une solution d'acide tétrafluoroborique 54% dans l'éther. Puis, après 30 min d'agitation, 30 ml d'éther. On observe la formation d'une huile qui est décantée et lavée avec l'éther. Après concentration sous vide, on obtient le composé

**20** sous forme d'une huile marron qui est directement utilisée pour l'étape suivante : m = 0.80g, Rdt = 98%.

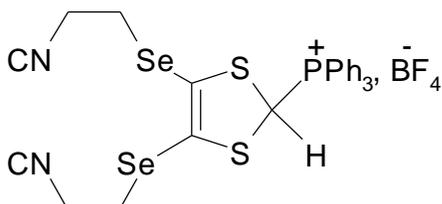
**Synthèse de 4,5-Bis(2-cyanoéthylséléno) -2-méthylthio -1,3-dithiole 21:**



Poudre marron  
Pf = 75-77°C

On suit le même mode opératoire que pour le composé **16** sur (0.80g, 1.6 mmol) de sel **20** dans 5 ml d'acétonitrile anhydre. On obtient le composé sous forme d'une poudre marron qui est directement utilisée dans l'étape suivante (0.53g, Rdt brut 80%).

**Synthèse du tétrafluoroborate de [4,5 -Bis (2-cyanoéthylséléno) -1,3-dithiol-2-yl] triphényl -phosphonium 22 :**



Poudre rose pâle  
Pf = 127-128°C

Une solution du composé **21** (0.53g (1.3mmol)) dans 20 ml d'acétonitrile anhydre dégazé pendant 30 min. est traitée par 0.38g (1.4mmol) de triphénylphosphine. Après une nuit d'agitation à température ambiante, on ajoute 0.25 ml de HBF<sub>4</sub> 54% dans l'Et<sub>2</sub>O, puis après 30 min, on ajoute 50 ml d'Et<sub>2</sub>O. Le mélange est ensuite laissé 4 h au congélateur. Les cristaux formés sont filtrés, lavés avec l'Et<sub>2</sub>O et purifiés en les dissolvant dans le minimum d'acétonitrile et les reprecipitant par addition goutte à goutte d'une large quantité d'Et<sub>2</sub>O à 0°C. On obtient le composé **22** sous forme de poudre rose pâle (m=0.8 g), Rdt = 87%.

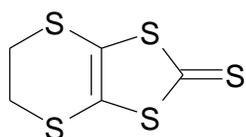
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) : 2.77(4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.88(4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 7.47(1H, d, CH,  $J = 4.1\text{Hz}$ ), 7.70-8.00(15H, m, H aromatiques).

SM (FAB+,  $^{80}\text{Se}$ ) m/e : 631(cation).

AE :  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{BF}_4\text{PS}_2\text{Se}_2$  : Calculé % : C, 28.5; H, 2.4; N 4.7;

Trouvé % : C, 28.2; H, 2.6; N 4.8

### Synthèse de 4,5-(éthylènedithio)-1,3-dithiol-2-thione 23 :



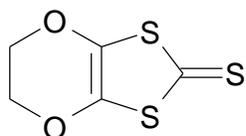
Cristaux jaune dorée  
Pf = 123°C

Une solution de 20g (21.2 mmol) de complexe de zinc 9 et 72 mmol de 1,2-dibromoéthane 6.4ml dans 640 ml d'acétone est portée à reflux sous azote pendant 6 h. La solution devient orange. On refroidit à 0°C, le précipité formé est filtré, lavé à l'acétone froid (-20°C) pour donner la dithiolethione 23 sous forme de poudre jaune dont la recristallisation est effectuée dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (2/1) ( $m = 6.5\text{g}$ , Rdt = 67%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) : 3.41(4H, s,  $\text{CH}_2$ )

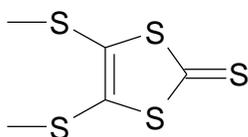
SM (EI) m/e : 224( $\text{M}^+$ ).

### Synthèse de 4,5-(éthylènedioxo)-1,3-dithiol-2-thione 24 :



Cristaux jaune dorée

### Synthèse de la 4,5-Bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thione 25 :



Cristaux jaunes  
Pf = 100-102°C

A une solution de complexe de zinc **9** 21.52g (22.8 mmol) dans 160 ml d'acétone sont additionnés 8.5 ml de MeI (102.6 mmol, 4.5eq). On maintient l'agitation à température ambiante pendant 2 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur gel de silice avec comme éluant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 1/1), on recueille la thione **25** sous forme de cristaux jaunes (m = 9.65g, Rdt = 71%).

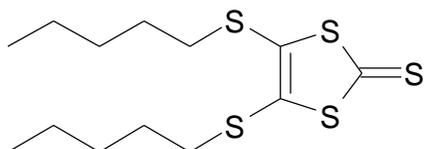
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 2.49(s, CH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 19.29(CH<sub>3</sub>), 136.07(C=C), 210.89(C=S)

SM m/e (I): 226(M<sup>+</sup>, 100), 150(24), 135(27), 103(20), 91(52), 88(30), 76(17).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup> : 1058(C=S)

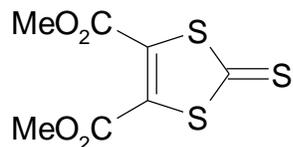
#### Synthèse de 4,5 -Bis(pentylsulfanyl) -2-thioxo-1,3-dithiole **26**:



Huile rouge

A une solution de (10g, 10.59 mmol) de zincate **9** dans 80 ml d'acétonitrile anhydre on additionne de l'iodure de méthyle 8 ml (61.3 mmol - 4.4éq.) d'iodure de pentyle. Le mélange est porté une heure à reflux. Le précipité qui se forme est ensuite éliminé par filtration sur Hyflo et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/toluène : 25/75) pour donner 8.75g de composé **26** sous forme d'une huile rouge (Rdt = 93%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 0.89(6H, t, J= 7.2Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.27-1.4(8H, m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56-1.67(4H, m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.81(4H, t, J= 7.2Hz, SCH<sub>2</sub>)

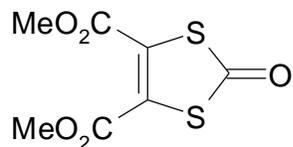
**Synthèse de 4,5 -diméthoxyoxycarbonyl -2-thi oxo-1,3-dithiole 27:**

Cristaux jaunes  
Pf = 86-88°C

Un mélange de 25g (0.184mol - 1éq.) d'éthylène trithiocarbonate, de (24.85ml, 0.202 mol-1.1éq.) d'acétylènedicarboxylate de diméthyle et de 10ml de toluène est chauffé à 140°C pendant 6h. on laisse revenir à température ambiante, puis la solution cristallisée est chromatographiée sur colonne de silice (éluant : toluène) pour fournir 41.6g de cristaux jaunes (Rdt : 91%).

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 3.91(s, CH<sub>3</sub>).

SM m/e (IE): 250(M<sup>+</sup>).

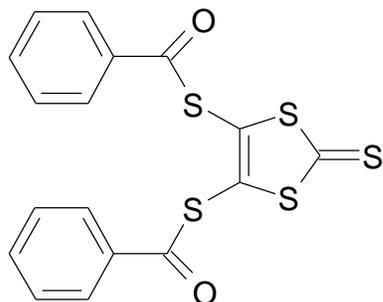
**Synthèse de 4,5 -diméthoxyoxycarbon yl-2-oxo-1,3-dithiole 28:**

Cristaux blancs  
Pf = 66-68°C

A une solution de 10g de thione 27 dans 180ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on ajoute un mélange de 31.8g d'acétate mercurique dissout dans 270ml d'acide acétique glaciale. Après une heure d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est ensuite lavé à l'eau, puis avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> et finalement à l'eau, séché sur MgSO<sub>4</sub> puis concentré sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour fournir 7.88g de cristaux blancs (Rdt : 84%) qui peuvent être recristallisés dans l'éthanol.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 3.90(s, CH<sub>3</sub>).

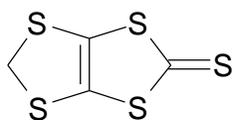
SM m/e (IE): 234(M<sup>+</sup>).

**Synthèse de 4,5 -Bis(benzoylthio) -1,3-dithiol -2-thione dmit(COPh) 29 :**

Cristaux jaunes paille  
Pf = 142-144°C

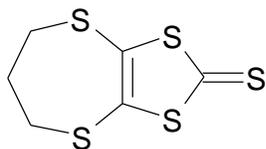
A une solution de 14g (19.48mmol) de complexe de zinc 9 dans 200 mL d'acétone, refroidie par un bain de glace, on ajoute goutte à goutte 19,5ml (172mmol - 8.8éq.) de chlorure de benzoyle. La solution devient jaune puis orange, après 10 min La réaction est maintenue sous agitation pendant une heure. Le précipité formé est filtré, rincé à l'eau et ensuite à l'acétone puis séché sous vide. Le résidu est ensuite filtré sur silice en éluant au dichlorométhane. Après évaporation du solvant, on obtient la dithiolethione 29 sous forme de cristaux jaune paille ( m = 11.4g, Rdt = 72%).

RMN1H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) : 7.55(6H, m, *p,m*-arom), 7.92 (4H, m, *o*-arom).

**Synthèse de 4,5-(méthylènedithio) -1,3-dithiol -2-thione 30 :**

Cristaux oranges

A une solution de complexe de zinc 9 (5g, 5.3mmol) dans 170ml d'acétone est ajouté 1.5ml de CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (18mmol, 4.5eq). On maintient l'agitation à température ambiante pendant 2h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est solubilisé dans l'acétonitrile puis traité avec du charbon actif, filtré et chromatographié sur gel de silice avec comme éluant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 1/1), on recueille la thione 30 sous forme de cristaux oranges (m = 1g, avec Rdt = 90%).

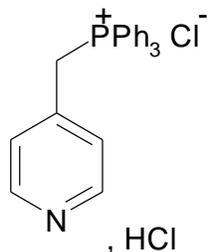
**Synthèse de 4,5-(triméthylèneedithio)-1,3-dithiol-2-thione 31 :**

Poudre jaune

**1<sup>ère</sup> méthode :** A une solution de méthanolate de sodium préparée sous atmosphère inerte en dissolvant 1.24g (0.054 mol) de sodium dans 30 ml de méthanol anhydre, on ajoute 3.54g de dmit(COPh)<sub>2</sub> 28 (8,7 mmol), la solution devient rouge intense. On agite pendant 30 min puis on ajoute successivement 4.3g (0.057 mol) d'acétate d'ammonium pour neutraliser le milieu, et 15 ml de méthanol sec, puis 3.3 ml (0.032 mol – 3.7éq.) de 1,3-dibromopropane. L'agitation est maintenue pendant une nuit. Le lendemain, le précipité jaune qui apparaît est filtré, lavé à l'éthanol et séché. On obtient une poudre jaune : m = 2g, Rdt = 96%.

**2<sup>ème</sup> méthode :** On dissout sous atmosphère d'argon, 43 g de (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Zn(dmit)<sub>2</sub>] 9 dans 200 ml d'acétonitrile et on ajoute 26 g de 1,3-dibromopropane. La solution est agitée deux jours à température ambiante. Le précipité orange résultant est filtré, solubilisé dans le dichlorométhane et filtré à nouveau. On ajoute ensuite 0.2 g de charbon actif et on porte l'ensemble à reflux pendant 30 min. La solution est ensuite filtrée, on ajoute de l'éthanol. on récupère des cristaux jaunes à -20 °C. (m = 19.6g, Rdt = 68.7%).

**Synthèse du chlorure de 4 -picolyltriphénylphosphonium 32 :**

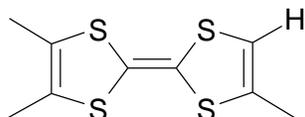


Poudre blanche

Un mélange de 1,64g (10 mmol) de chlorure de 4-picolylchloride hydrochloride hydroxychlorure et 13,1g (0,05 mol) de triphénylphosphine dans 150 mL d'éthanol absolu est porté à reflux pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, on précipite le produit par addition d'éther puis on place la solution au réfrigérateur quelques heures. Le précipité blanc est ensuite isolé par filtration sur buchner puis conservé dans un dessiccateur ( $m = 3\text{g}$ ,  $\text{Rdt} = 100\%$ ).

## 2- Synthèse de s tétrathiafulvalènes :

### 4,4',5'-Triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF) 33 :



Cristaux rouge orange  
Pf = 103-104°C

A une solution du phosphonate ester **6a** 10g (0.0417 mmol) dans 170 ml de THF anhydre à -78°C sous azote, est ajouté du tBuOK 4.67g (0.0417mmol). Le mélange résultant est agité pendant une heure. On ajoute ensuite le sel d'imminium **2b** 14.37g (0.0417 mmol) et on continue l'agitation sous azote à -78°C pendant une heure, puis on laisse revenir à température ambiante pendant la nuit. Le mélange est dilué dans de l'Et<sub>2</sub>O (170 ml), agité pendant une heure, filtré sur celite, concentré jusqu'à 35 ml, puis dilué avec du toluène (170 ml). De l'acide acétique concentré (10ml environ) est ajouté goutte à goutte sous agitation jusqu'à ce que la solution devienne rouge, puis on poursuit l'agitation pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5 \* 50ml), séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée à 35ml et filtrée sur silice en éluant au toluène. Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'acetonitrile, on recueille 5g de TriMeTTF avec un rendement 49%.

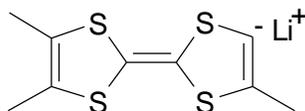
**RMN <sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO]: ( δppm ) :** 6.16(s, 1H), 2.07(s, 3H), 1.94(s, 6H).

**MS (DCI) : m/z =** 247 (M<sup>+</sup> +1)

**UV(MeCN) : λ(ε) =** 467 (1.8\*10<sup>3</sup>), 322 (1.6\*10<sup>3</sup>), 307 (1.7\*10<sup>4</sup>), 297 (1.8\*404), 222nm (7.6\*10<sup>3</sup>).

**CV :** E<sub>1</sub><sup>1/2</sup> = 0.29, E<sub>2</sub><sup>1/2</sup> = 0.69 V

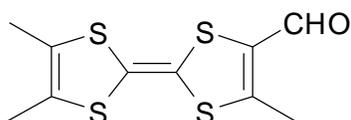
### 4-Lithio-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène 34 :



A une solution de TriMeTTF **33** 2g (8.13 mmol), dans 100ml de THF anhydre à -78°C et sous atmosphère d'azote, est ajoutée lentement ( addition en 2 h) à l'aide d'une seringue une

solution de diisopropylamide de lithium (LDA) 1.5-éq. (1.6M dans l'hexane). Un précipité jaune épais de lithio TriMeTTF **34** commence à former après 5 min, l'agitation est poursuivie pendant 2 h à -78°C.

**4-Formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène 35 :**



Solide rouge foncé  
Pf = 217-218°C

A la suspension de 4-Lithio-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène résultant, est ajouté du N-méthyl-N-phénylformamide (1ml, 8.13 mmol). Le mélange réactionnel est agité à -78°C pendant 2 h sous azote, puis laissé remonté lentement à -20°C pendant environ 12 heures, on ajoute ensuite 100 ml d'eau puis une solution de HCl (10 ml, 2M). La solution devienne rouge foncé. La phase organique est séparée, la phase aqueuse est extraite avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 \* 100ml). Les phases combinées sont lavées à l'eau (2 \* 100 ml), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, évaporées sous vide et chromatographiées avec le mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane (4/1) comme éluant. On isole 0.46g de TriMeTTF de départ, et 0.78g du composé **35** désiré avec un rendement de 35%.

**RMN <sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO]: (δppm) :** 9.77(1H, s), 2.54(3H, s), 1.98(6H, s).

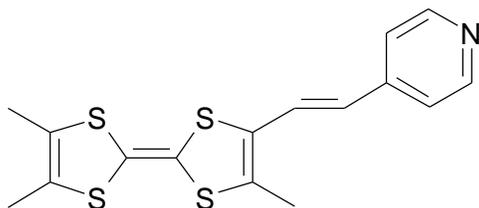
**MS (DCI) :** m/z = 275 (M<sup>+</sup> + 1).

**IR (KBr) :** ν<sub>max</sub> = 1645, 1632 cm<sup>-1</sup> [ C (=O) H].

**UV(MeCN) :** λ(ε) = 464 (2.1\*10<sup>3</sup>), 319 (9.8\*10<sup>3</sup>), 310 (1.1\*10<sup>4</sup>), 290 (1.4\*10<sup>4</sup>), 223nm (7.5\*10<sup>3</sup>).

**CV :** E<sub>1</sub><sup>1/2</sup> = 0.46, E<sub>2</sub><sup>1/2</sup> = 0.86 V

**4,4',5-Triméthyltétrathiafulvalène -pyridine (TriMeTTF -py) 36 :**



Cristaux rouges  
Pf = 180°C

A une solution de 0.853g (2 mmol) de 4-picolyltriphénylphosphoniumchloride hydrochloride 1.1éq. dans un mélange de 15 ml THF et 10 ml d'ACN anhydre à -78°C, sont ajoutés goutte à goutte et sous argon (addition en 2 h.), 5ml (2.2-éq.) d'une solution 1.6M de nBuLi dans l'hexane. Après 2 h d'agitation à -78°C, on ajoute goutte à goutte le 4-formyl-4',5,5'-triméthyltétrathiafulvalène **35** (0.5g,1.8 mmol) en solution dans 50 ml de THF anhydre, on agite ensuite 2 h de plus à -78°C puis on laisse remonter lentement à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation des solvants et extraction avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée, concentrée sous vide et le solide résultant est chromatographié sur colonne de silice, en éluant initialement avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et puis avec de l'ether. Après l'évaporation des solvants et recristallisation dans un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : (1/1); le 4,4',5-Triméthyltétrathiafulvalène-pyridine est obtenu sous forme de cristaux rouges; 136mg (Rdt 20%).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** (δppm) : 1.96(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.21(3H, s, CH<sub>3</sub>), 6,26(d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15.6Hz), 7.08(d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15.6Hz, CH lie pyridine), 7.26(m, 2H, pyridine), 8.54(2H, m, pyridine).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** (δppm) : 13.75(H<sub>3</sub>C-C=C-CH<sub>3</sub>), 14.27(H<sub>3</sub>C-C=C-CH), 104.84 and 111.76(C=C, ylidène), 120.62(CH=CH-N); 122.05(S-C-CH=CH-py), 122.85 and 122.88(H<sub>3</sub>C-C=C-CH<sub>3</sub>), 127.31(S-C-CH=CH-py), 128.16(S-C-CH=CH-py), 133.89(H<sub>3</sub>C-C=C-C=C), 144.27(S-C-CH=CH-C py), 150.13(CH-N).

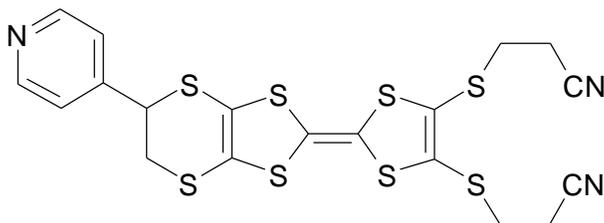
**IR (KBr) :** ν<sub>max</sub> = 3553, 3481, 3411, 3233, 1637, 1609, 1597, 1572, 1410, 928, 781, 627, 493 cm<sup>-1</sup>.

**SM(EI) m/e :** 349 [M]<sup>+</sup>, (C<sub>16</sub> H<sub>15</sub> N<sub>4</sub> S<sub>4</sub>) ion, : C<sub>16</sub> H<sub>15</sub> N<sub>4</sub> S<sub>4</sub>. Calculé : 349.0087;

Trouvé : 349.070.

**AE** pour C<sub>16</sub> H<sub>15</sub> S<sub>4</sub> N<sub>4</sub>: Calculé % : C 54.98; H 4.33; N 4.01

Trouvé % : C 55.24; H 4.53; N 3.71

**4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylène)dithio)tétrathiafulvalène 37 :**

Poudre orange  
Pf = 138°C

La synthèse du composé 37 se fait avec un mode opératoire similaire à celui de 37 par couplage croisé du précurseur 4,5-(4-pyridyléthylène)dithio)-1,3-dithiol-2-thione 12 (528mg, 1.75 mmol) et du précurseur 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 18 505mg (1.77mmol) dans la triéthylphosphite fraîchement distillée sous argon à 120°C. Le précipité formé est filtré à chaud rincé avec du méthanol, et séché, on obtient 520mg de poudre orange avec 56% de rendement.

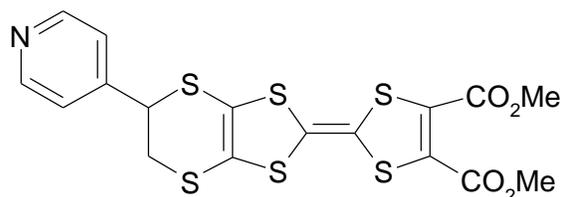
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 2.74(t, <sup>3</sup>J = 7.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) 2.75(t, <sup>3</sup>J = 7.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) 3.092(t, <sup>3</sup>J = 7Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) 3.097(t, <sup>3</sup>J = 7Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.43(d, <sup>3</sup>J = 7.5Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH), 3.44(d, <sup>3</sup>J = 4.4Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH), 4.64 (dd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz, CH-CH<sub>2</sub>), 7.30(dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5, 2H, pyridine), 8.63 (dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.54, 2H, pyridine);

**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC , 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 18.92, 18.95(CH<sub>2</sub>-CN), 31.30, 31.34 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 36.18(CH<sub>2</sub>-CH), 47.53(CH-CH<sub>2</sub>), 111.69, 112.29(C=C, ylidene), 114.58(C=C-S-CH<sub>2</sub>), 115.31 (C=C-S-CH), 117.44, 117.54(C-N), 122.55(C=CHN, pyridine), 128.03, 128.07(H<sub>2</sub>C-S-C=C-S-CH<sub>2</sub>), 147.32 (C-CH, pyridine), 150.52(C-N, pyridine).

**MS(FAB) :** 541[M]<sup>+</sup>.

**IR (KBr) :**  $\nu_{\max}$  = 3552, 3480, 3413, 3234, 2249, 1637, 1616, 1598, 1417, 892, 771, 622  
et 595 cm<sup>-1</sup>.

**AE** pour C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub> :      Calculé    : C 42.12, H 2.79, S 47.34, N 7.75 %  
   Trouvé     : C 42.16, H 2.77, S 47.30, N 7.76 %

4,5-Diméthoxyoxycarbonyl -4',5'-(4-pyridyléthylène dithio)tétrathiafulvalène **38** :

Cristaux noirs  
Pf = 164°C

Même mode opératoire que pour **37** sur (500mg, 1.66 mmol) de 4,5-(4-pyridyléthylène-dithio)-1,3-dithiol-2-thione **12** et (389mg, 1.66 mmol) de 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole **29**. Le précipité gris noir formé est isolé par filtration, lavé avec du méthanol, et séché sous vide. La purification du précipité est effectuée par une colonne chromatographique en éluant initialement avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis avec par un mélange de méthanol/acétate d'éthyle : (1/2), conduisant au composé désiré **38**. Le filtrat, concentré sous vide, chromatographié avec les mêmes solvants que précédemment permet d'isoler une première fraction correspondant au composé symétrique tetraméthoxyoxycarbonyltétrathiafulvalène puis le composé **38** sous forme de poudre noire dans la seconde fraction.

Le 4,5-Diméthoxyoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridylethylène dithio)tétrathiafulvalène **38** est obtenu avec un rendement global (400mg, Rdt = 50%).

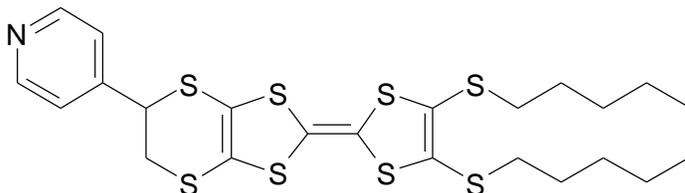
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 3.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz 1H, CH<sub>2</sub>), 3.43(d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>) 3.85(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.854(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.65(dd, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>), 7.31(dd, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2H, pyridine), 8.65(dd, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2H, pyridine), **RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC , 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 36.24(C<sub>2</sub>-CH), 47.56(C<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.46(C<sub>3</sub>), 110.13 et 112.34(C=C, ylidene), 114.77(C=C-S-CH<sub>2</sub>), 115.49(C=C-S-CH), 122.56(C=CH-N, pyridine), 131.95(O-C-C=C-C-O), 147.37(C-CH, pyridine), 150.55(C-N, pyridine), 159.85(C-O).

**MS(FAB) :** 487[M]<sup>+</sup>.

**IR (KBr) :**  $\nu_{\max}$  = 3551, 3476, 3414, 3236, 1737, 1699, 1637, 1427, 1290, 1238, 1089, 967, 621 et 474 cm<sup>-1</sup>.

**AE** pour C<sub>17</sub> H<sub>13</sub> S<sub>6</sub> NO<sub>4</sub> : Calculé : C 41.87, H 2.69, S 39.45, N 2.87, O 13.12 %  
Trouvé : C 41.67, H 2.69, S 39.64, N 2.82 %.



**4,5-dipentylthio -4',5'-(4-pyridyl éthylène)dithio)t étrathiafulval ène 40 :**

Huile orange

Même mode opératoire que pour **37** sur (250mg, 0.88 mmol) de 4,5-(4-pyridyléthylène-dithio)-1,3-dithiol-2-one **13** et (892mg, 2.64 mmol-3-éq.) de 4,5-Bis(pentylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **26** à 90°C. Le résidu huileux est évaporé sous vide, chromatographié sur gel de silice (éluant : éther) pour éliminer la tête de la colonne puis (méthanol/acétate d'éthyle : 1/2) pour collecter le TTF disymétrique, suivi d'une colonne de purification avec le même mélange de solvants que précédemment pour donner le composé **40** sous forme d'une huile (185mg, Rdt = 37%).

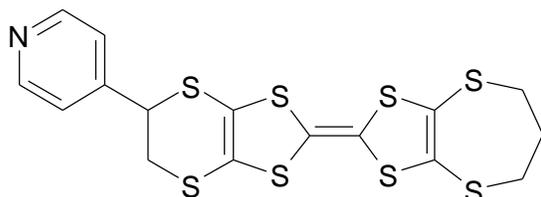
**RMN <sup>1</sup>H (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 0.89(t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.90(t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32(quint, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33(quint, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37(sext, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.38(sext, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.62(quint, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S); 1.63(quint, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S); 2.80(t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 2.81(t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 3.4(d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 3.41(d, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz), 4.63(dd, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>); 7.3 (dd, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2H, pyridine); 8.61(dd, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2H, pyridine);

**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 500Mz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 14.05(CH<sub>3</sub>), 22.23 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.43(S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 30.67(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36.26(CH<sub>2</sub>-CH); 36.39(S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 47.547(CH-CH<sub>2</sub>); 107.67, 115.34 (C=C, ylidène), 114.56(C-S-CH<sub>2</sub>-CH); 115.27(C-S-CH-CH<sub>2</sub>); 122.62(CH=CH-N); 127.73, 127.81(H<sub>2</sub>C-S-C=C-S-CH<sub>2</sub>), 147.52(C-CH, pyridine), 150.44(CH-N).

**IR(KBr): ν<sub>max</sub>**=3547, 3475, 3415, 2954, 2925, 2855, 1637, 1617, 1596, 1383, 620 et 475 cm<sup>-1</sup>.

**SM(EI) m/e :** 473[M-SC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup> ion : C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>7</sub>. Calculé : 472.9562;

Trouvé : 472.956.

4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène **41** :

Poudre orange  
Pf = 216°C

Même mode opératoire que pour **37** sur (735mg, 1.75 mmol) de 4,5-(4-pyridyléthylènedithio)-1,3-dithiol-2-one **13** et (625mg, 2.62 mmol, 1.5-éq.) de 4,5-(triméthylènedithio)-1,3-dithiol-2-thione **31** à 100°C. On obtient le 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène **41** sous forme de poudre orange (671mg, Rdt = 55%)

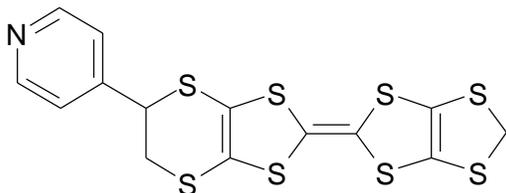
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** (δppm) : 2.42(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.71(m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3.4(d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH), 3.41(d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH), 4.64(dd, <sup>3</sup>J = 7 Hz, <sup>3</sup>J = 5 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>), 7.31(dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz, 2H, pyridine), 8.64(dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz, 2H, pyridine)

**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** (δppm) : 3.04(S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 34.43(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 36.25(CH<sub>2</sub>-CH), 47.45(CH-CH<sub>2</sub>), 114.44(C-S-CH<sub>2</sub>-CH), 122.54(C-S-CH-CH<sub>2</sub>), 122.58(CH=CH-N), 130.44(H<sub>2</sub>C-S-C=C-S-CH<sub>2</sub>), 147.51(C=CH, pyridine), 150.57(CH-N).

**MS (FAB) :** 475 [M]<sup>+</sup>.

**IR (KBr) :** ν<sub>max</sub> = 3555, 3482, 3412, 3233, 1638, 1616, 1597, 1418, 1277, 895, 828, 771, 626 and 595 cm<sup>-1</sup>.

**AE** pour C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>S<sub>8</sub>N:      Calculé % : C 40.39, H 2.75, S 53.91, N 2.94 %  
   Trouvé % : C 40.36, H 2.73, S 54.06, N 2.85 %.

4,5-méthylènedithio -4',5'-(4-pyridyl éthylènedithio)t étrathiafulval ène **42** :

Poudre jaune  
Pf = 185°C

Mode opératoire identique à celui du composé **41** avec 4,5-(4-pyridyléthylène-dithio)-1,3-dithiol-2-one **18** (520mg, 1.82 mmol) et 4,5-(méthylène-dithio)-1,3-dithiol-2-thione **30** (573mg, 2.73 mmol, 1.5-éq.) à 95°C. On obtient le composé **42** sous forme de poudre jaune (200mg, Rdt = 25%).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** (δppm) : 3.41(d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH), 3.42(d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH), 4.63(dd, <sup>3</sup>J = 7 Hz, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>), 4.96(s, 2H, S-CH<sub>2</sub>-S), 7.28(dd, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz, 2H, pyridine), 8.63(dd, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz, 2H, pyridine)

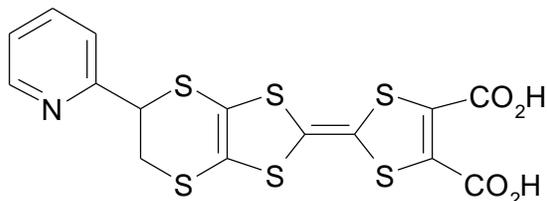
**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** (δppm) : 36.16(CH<sub>2</sub>-CH), 45.18(S-CH<sub>2</sub>-S), 47.54(CH-CH<sub>2</sub>), 114.54(C-S-CH<sub>2</sub>-CH), 115.23(C=C, ylidène), 117.74(H<sub>2</sub>C-S-C=C-SCH<sub>2</sub>), 122.55(C-S-CH-CH<sub>2</sub>), 122.57(CH=CH-N), 147.40(C=CH, pyridine), 150.54(CH-N).

**MS (FAB) :** 447 [M]<sup>+</sup>.

**IR (KBr) :** ν<sub>max</sub> = 3552, 3479, 3412, 3233, 1636, 1615, 1597, 1558, 1416, 824, 766, 625 et 594 cm<sup>-1</sup>.

**AE** pour C<sub>14</sub> H<sub>9</sub>S<sub>8</sub>N: Calculé % : C 37.56, H 2.03, S 57.29, N 3.13 %

Trouvé % : C 37.48, H 2.11, S 57.37, N 3.03 %

4,5-Dicarboxyl -4',5'-(4-pyridyl éthylènedithio)t étrathiafulval ène **43** :

Poudre noire  
Pf = 180°C

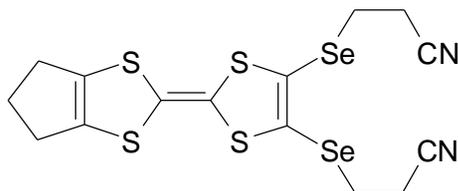
Une solution de TTF diester **42** (500mg, 1.03mmol) dans 30 ml de 1,4-dioxane, sous atmosphère d'argon, est saponifiée par addition au goutte à goutte d'une solution de (505mg, 2.05 mmol) LiOH.H<sub>2</sub>O dans 15 ml d'eau. Après 20 h d'agitation sous argon, le mélange réactionnel est acidifié en ajoutant alors 38.33 ml de HCl 1M. Le précipité formé est filtré sur fritté, lavé à l'eau, à l'éther puis à l'acétone pour conduire à un acide tétrathiafulvalène carboxylique **43** se forme de poudre noire (470mg, Rdt = 98%).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO) : (δppm) :** 3.7-3.9(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.45(dd, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>), 8.02(d, J = 6.1 Hz, 2H, pyridine), 8.88(d, J = 5.8 Hz, 2H, pyridine). **RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, DMSO) : (δppm) :** 34.08(CH<sub>2</sub>-CH), 44.90(CH-CH<sub>2</sub>), 102.36, 112.71(C=C, ylidene), 12.94(C-S-CH-CH<sub>2</sub>), 114.524(C-S-CH<sub>2</sub>-CH), 125.81(CH=CH-N, pyridine), 138.75(OC-C=C-CO), 143.08(CH-N, pyridine), 157.07(C-CH, pyridine), 160.31(C-O).

**MS(FAB) :** 460[M+H]<sup>+</sup>.

**IR (KBr) :** ν<sub>max</sub> = 3547, 3412, 3076, 2666, 1636, 1616, 1559, 1505, 1457, 1351, 1084, 1000, 775, 754 et 621 cm<sup>-1</sup>.

**4,5-Bis(2-cyanoéthylséléno) -4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène **44** :**



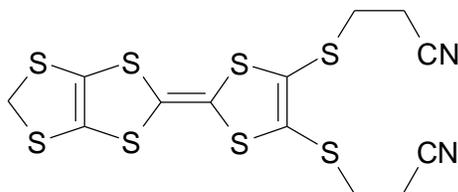
Poudre grenat  
Pf = 134°C

A une solution du sel phosphonium sec (1.24g, 1.73 mmole) et du sel dithiolium (0.5g, 1.73 mmole) dans l'acétonitrile (60 ml) est ajouté 1.7ml de triéthylamine. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1h. après concentration sous vide, extraction au dichlorométhane et séchage sur MgSO<sub>4</sub>, le produit est chromatographie sur gel de silice avec le dichlorométhane comme éluant puis recristallisé dans le mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane (1 :2) pour obtenir 0.67g du TTF comme un solide marron pailleté brillant avec 77% de rendement.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO) : ( $\delta\text{ppm}$ ) :** 2.43(q, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 6.9\text{Hz}$ ), 2.56(t, 4H, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 6.9\text{Hz}$ ), 2.87(t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $J = 6.9\text{Hz}$ ), 3.09(t, 4H,  $\text{CH}_2\text{Se}$ ,  $J = 6.9\text{Hz}$ ).

**MS(FAB+)** : 509( $\text{M}^+$ ,  $^{80}\text{Se}$ )

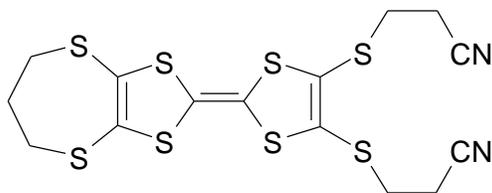
**4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-méthylène dithiotétrathiafulvalène 45 :**



Poudre orange  
Pf = 139°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé 44 sur dithiolone 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 13 (1g, 3.47 mmol) et 4,5-(méthylènedithio)-1,3-dithiol-2-thione 30 (0.73g, 3.47 mmol). Le composé dissymétrique 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-méthylène-dithiotétrathiafulvalène 45 est obtenu sous forme de poudre orange ( $m = 0.5\text{g}$ , Rdt = 32%).

**4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-triméthylène dithiotétrathiafulvalène 46 :**



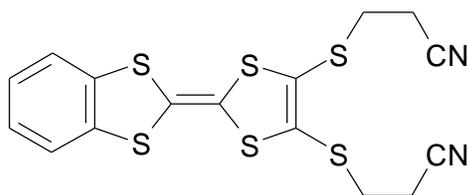
Poudre orange  
Pf = 140°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé 44 sur (1g, 3.47 mmol) de dithiolone 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 13 et (0.8264g, 3.47 mmol) du 4,5-(triméthylène-dithio)-1,3-dithiol-2-thione 31. On obtient 1.20g (Rdt 66%) de composé dissymétrique 46 sous forme de poudre orange.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : ( $\delta\text{ppm}$ ) :** 3.08 (4H, t,  $J=7.1\text{ Hz}$ ), 2.76-2.69 (8H, m), 2.41 (2H, m).

**AE** pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_8$  : Calculé % : C, 37.63; H, 2.95; N, 5.85; S, 53.58

Trouvé % : C, 37.48; H, 2.95; N, 5.84; S, 53.30.

**4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-benzotétrathiafulvalène 47 :**

Poudre jaune-orange  
Pf = 145°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé 44 avec (1.5g, 5.156mmol) de dithiolone 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 13 et (1.0g, 5.156mmol) de 4,5-benzo-1,3-dithiol-2-thione 8. Le composé 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène 47 est obtenu sous forme de poudre orange (m = 1.4g, Rdt = 61%)

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO) :** (  $\delta$ ppm ) : 2.88(t, J = 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 3.15 (t, J = 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>S), 7.37 (m, 4H, Ar)

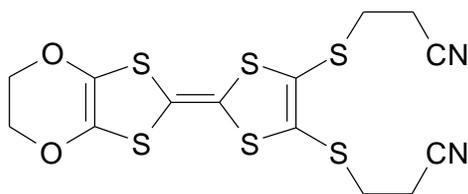
**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, DMSO) :** (  $\delta$ ppm ) : 18.76 (CH<sub>2</sub>S), 31.39 (CH<sub>2</sub>CN), 119.35 (CN), 108.34, 112.52, 123.02, 127.03, 128.03, 135.91 (C C).

**IR (KBr) :**  $\nu_{\max}$  = 3446, 1567, 1441, 1426, 1408, 1320, 1281, 1118, 892, 770, 736, 675, 415 cm<sup>-1</sup>.

**MS (Fab+) m/z :** 424 [M]<sup>+</sup>

**AE** pour C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> : Calculé % : C, 45.28; H, 2.83; N, 6.60; S, 45.28.

Trouvé % : C, 45.21; H, 2.65; N, 6.88; S, 45.35%.

**4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène 48 :**

Poudre orange  
Pf = 154°C

Une suspension de dithiolone 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 13 (1.5g, 5.156mmol) et du chalcogène 4,5-(éthylènedioxy)-1,3-dithiole-2-thione 24 (1g, 5.208mmol) dans 25ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillée est agitée et chauffée à 110°C

pendant 90 min. sous argon. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C, le précipité formé est filtré, lavé au méthanol à 0°C (3\*15ml), séché sous vide et chromatographié sur colonne (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé dissymétrique est obtenu sous forme de poudre orange ; avec 1.3g (Rdt 56%).

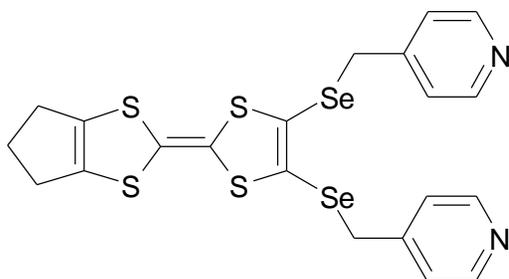
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δppm) :** 2.69(4H, t, SCH<sub>2</sub>, J = 7Hz); 3.04(4H, t, CH<sub>2</sub>CN, J = 7Hz); 4.23 (4H, s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

**SM(EI) m/e :** 432 [M

**AE** pour C<sub>14</sub> H<sub>12</sub>S<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Calculé % : C 38.9; H 2.8; N 6.5; O 7.4;

Trouvé % : C 38.6; H 3.0; N 6.3; O 7.4.

**4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiaful valène 49 :**



Cristaux marron  
Pf = 134°C

A une solution de 4,5-Bis(2-cyanoéthylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène 44 (510mg, 1mmol) dans 50ml de solvant anhydre (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH : 3/1) sous argon, est ajoutée au goutte à goutte une solution d'éthoxyde de sodium préparé à partir de (0,92g de Na dans 40ml d'EtOH anhydre). La couleur orange de la réaction change au marron. Après 6h d'agitation à température ambiante, (1,9g, 10mmol) de 4-picolylchlorure hydrochlorure est ajouté sous atmosphère d'argon, la couleur devient miel, et le mélange est agité pendant une nuit. Le lendemain, on ajoute de l'eau et on extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques combinées sont séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées, et concentrées sous vide. Le résidu jaune marron obtenu est purifié par colonne de silice, en éluant initialement avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis avec un mélange (éthylacetate/méthanol : 2/1). L'évaporation du solvant sous vide et cristallisation d'huile isolée avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane conduit au composé désiré ; 434mg, Rdt = 77%.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (δppm) :** 2.36-2.48 (2H, m); 2.49-2.59 (4H, m); 3.84 (4H, s, CH<sub>2</sub>-Se); 7.13 (4H, d, J = 4.8 Hz, pyridine); 8.51 (4H, d, J = 4.3 Hz, pyridine);

**RMN  $^{13}\text{C}$  (HMBC, HMQC, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : ( $\delta\text{ppm}$ ) :** 27.70 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 30.20 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 31.71 ( $\text{CH}_2\text{-Se}$ ); 109.31 ( $\text{C}=\text{C}$ , ylidene); 121.77, 121.95 ( $\text{Se-C}=\text{C-Se}$ ); 123.85 ( $\text{CH}$ , pyridine); 133.04 ( $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C-CH}_2$ ); 146.69 ( $\text{C}=\text{CH}$ ); 149.92 ( $\text{CH}$ , pyridine).

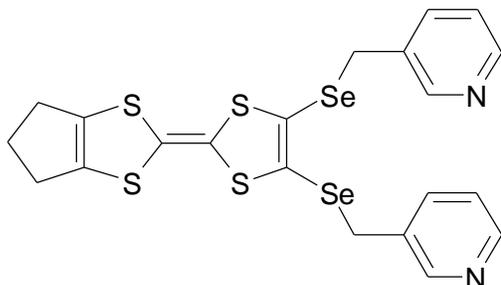
**IR (KBr) :**  $\nu_{\text{max}}$  = 3548, 3478, 3415, 2847, 1598, 1557, 1495, 1449, 1415, 1225, 991, 812, 764, 616, 559 et  $461\text{cm}^{-1}$

**MS (FAB) :** 586[M] $^{+}$  trouvé pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}^{32}\text{S}_4^{80}\text{Se}_2\text{N}_2$ .

**AE** pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}_4\text{Se}_2\text{N}_2$  : Calculé % : C 43.14, H 3.10, N 4.79;

Trouvé % : C 43.14, H 3.10, N 3.25.

**4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylènetétra thiafulvalène 50 :**



Cristaux marron  
Pf =  $134^\circ\text{C}$

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé 49 avec 4,5-Bis(2-cyanoéthylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène 44 (1 mmol) et 3-picolylchlorure hydrochloride (12 mmol). Seule modification : le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice, en éluant initialement avec l'éther puis avec un mélange éthylacetate/méthanol (2/1). Le 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène 50 est obtenu sous forme de cristaux marron : 204mg, Rdt = 36%.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : ( $\delta\text{ppm}$ ) :** 2.40-2.45 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ); 2.51-2.57 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ); 3.91 (4H, s,  $\text{CH}_2\text{-Se}$ ); 7.19-7.23 (2H, m, pyridine); 7.51-7.55 (2H, m, pyridine); 8.46-8.49 (4H, m, pyridine).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (HMBC, HMQC, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : ( $\delta\text{ppm}$ ) :** 27.69 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 30.01 ( $\text{CH}_2\text{-Se}$ ); 30.18 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 109.79 ( $\text{C}=\text{C}$ , ylidene); 121.34, 121.39 ( $\text{Se-C}=\text{C-Se}$ ); 123.39 ( $\text{CH}$ ; pyridine); 133.05 ( $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C-CH}_2$ ); 133.59 ( $\text{C}=\text{CH}$ ); 136.36 ( $\text{CH}$ ; pyridine); 148.54 ( $\text{CH}$ ; pyridine); 150.04 ( $\text{CH}$ ; pyridine).

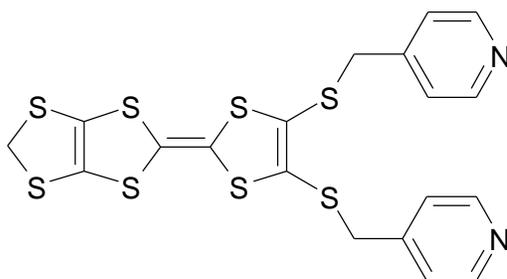
**IR (KBr) :**  $\nu_{\max}$  = 3551, 3480, 3413, 3236, 2851, 1638, 1617, 1572, 1477, 1422, 1310, 1184, 1094, 1024, 819, 805, 762, 709, 630, 430  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS(FAB) :** 586[M]<sup>+</sup> trouvé pour C<sub>21</sub>H<sub>18</sub><sup>32</sup>S<sub>4</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

**AE** pour C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : Calculé % : C 43.14, H 3.10, N 4.79;

Trouvé % : C 43.13, H 3.22, N 4.91

**4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-méthylènedithiotétrathiafulvalène 51 :**



Cristaux jaunes  
Pf = 141°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé **49** avec 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-méthylènedithiotétrathiafulvalène **45** (500mg, 1.1mmol) et de 4-picolylchlorure hydrochloride (1.9g, 11mmol). On obtient le composé **51** sous forme de cristaux jaunes; 205mg (Rdt 40%).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** ( $\delta_{\text{ppm}}$ ) : 3.77 (2H, s, CH<sub>2</sub>); 4.94 (4H, s, CH<sub>2</sub>); 7.95 (4H, d, J = 5.9Hz, pyridine); 8.53 (4H, d, J = 5.97Hz, pyridine).

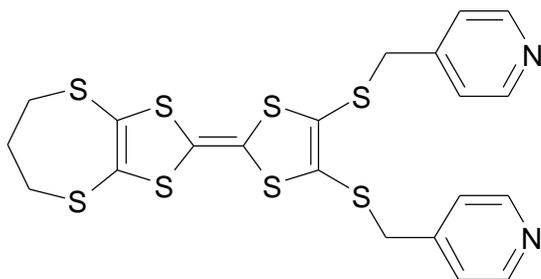
**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** ( $\delta_{\text{ppm}}$ ) : 39.36 (S-CH<sub>2</sub>-S); 45.22 (S-CH<sub>2</sub>-C); 117.61, 118.31 (C=C, ylidene); 123.94 (CH, pyridine); 124.21 (C-S-CH<sub>2</sub>-C); 129.22 (C-S-CH<sub>2</sub>-S); 145.52 (C=CH); 150.15 (CH, pyridine).

**IR (KBr) :**  $\nu_{\max}$  = 3555, 3416, 3234, 1638, 1616, 1600, 1412, 1384, 1114, 890, 812, 770, 621 et 484  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS(FAB) :** 526[M]<sup>+</sup> pour C<sub>19</sub>H<sub>14</sub><sup>32</sup>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.

**AE** pour C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub> : Calculé % : C 43.32, N 5.32, H 2.68;

Trouvé % : C 43.55, N 5.16, H 2.73

**4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-triméthylènedithio tétrathiafulvalène 52 :**

Cristaux marron  
Pf = 157°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé 49 avec 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-triméthylènedithiotétrathiafulvalène 46 (429mg, 0.90 mmol) et de 4-picolyl-chlorure hydrochlorure (9 mmol). On obtient le composé 52 sous forme de cristaux jaunes; 314mg (Rdt (30%).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** (  $\delta$ ppm ) : 2.41-2.49(2H, m, CH<sub>2</sub>); 2.68-2.72(4H, m, CH<sub>2</sub>); 3.77(4H, s, CH<sub>2</sub>); 7.17(4H, d, J = 5.81Hz, pyridine); 8.55(4H, d, J = 5.88Hz, pyridine);

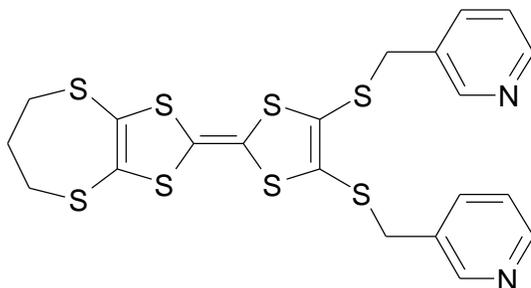
**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** (  $\delta$ ppm ) : 33.11 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 34.37 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S); 39.38 (CH<sub>2</sub>-S); 109.76, 114.37 (C=C, ylide); 123.83 (CH, pyridine); 129.13 (C-S-CH<sub>2</sub>-C); 130.46 (C-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 145.60 (C=CH); 150.08 (CH, pyridine).

**IR (KBr) :**  $\nu_{\max}$  = 3547, 3476, 3415, 1636, 1617, 1600, 1503, 1412, 1275, 1133, 1109, 992, 889, 813, 770, 619 et 483 cm<sup>-1</sup>.

**MS(FAB) :** 554 [M]<sup>+</sup> pour C<sub>21</sub>H<sub>18</sub><sup>32</sup>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.

**AE** pour C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub> : Calculé % : C 45.46, N 5.05, H 3.27;

Trouvé % : C 45.43, N 5.10, H 3.30

**4,5-Bis(3-picolylthio)-4',5'-triméthylènedithiotétrathiafulvalène 53 :**

Cristaux marron  
Pf = 138°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé **51** : Le 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-triméthylènedithiotétrathiafulvalène **46** (478mg, 1 mmol) réagit avec le 3-picolyl-chloride hydrochloride (12 mmol). Le 4,5-Bis(3-picolylthio)-4',5'-triméthylènedithio-tétrathiafulvalène **54** est obtenu sous forme de cristaux marrons : 120mg, Rdt = 25%.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : (  $\delta$ ppm ) : 2.35-2.47 (2H, m, CH<sub>2</sub>); 2.66-2.74 (4H, m, CH<sub>2</sub>); 3.82 (4H, s, CH<sub>2</sub>); 7.20-7.30 (2H, m; pyridine); 7.56-7.57 (2H, m; pyridine); 8.40-8.67 (4H, m; pyridine);

**RMN <sup>13</sup>C (HMBC, HMQC, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : (  $\delta$ ppm ) : 33.09 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 34.39 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S); 37.79 (CH<sub>2</sub>-S); 109.97, 114.00 (C=C, ylidene); 123.56 (CH, pyridine); 129.24 (C-S-CH<sub>2</sub>-C); 130.50 (C-SCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 132.58 (C=CH); 136.48 (CH, pyridine); 148.86 (CH, pyridine); 150.02 (CH, pyridine).

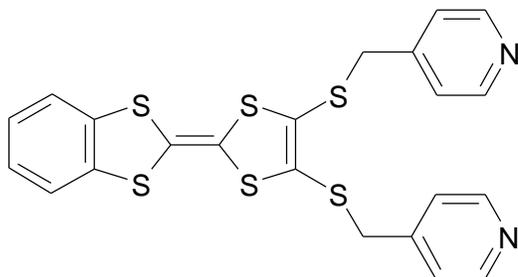
**IR (KBr)** :  $\nu_{\max}$  = 3552, 3479, 3414, 3235, 1637, 1617, 1575, 1475, 1420, 1275, 1187, 1025, 894, 713, 628 et 477 cm<sup>-1</sup>

**MS(FAB)** : 554 [M]<sup>+</sup> pour C<sub>21</sub>H<sub>18</sub><sup>32</sup>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

**AE** pour C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub> : Calculé % : C 45.41, N 5.05, H 3.27;

Trouvé % : C 45.41, N 5.08, H 3.25.

#### 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène **54** :



Cristaux jaunes  
Pf = 168°C

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé **49** avec 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène **47** (424mg, 2.36mmol) et 4-picolyl-chloride hydrochloride 23.6mmol. Le 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène **54** est obtenu sous forme de cristaux marrons : 385mg, Rdt = 80%.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :** (  $\delta\text{ppm}$  ) : 3.87 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ); 7.12-7.14 (2H, m, benzene); 7.16 (4H, d,  $J = 5.78\text{Hz}$ , pyridine); 7.23-7.26 (2H, m, benzene); 8.54 (4H, d,  $J = 5.89\text{Hz}$ , pyridine);

**RMN  $^{13}\text{C}$  (HMBC, HMQC, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :** (  $\delta\text{ppm}$  ) : 39.35 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 108.06, 113.44 ( $\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$ , ylidene); 122.00 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ , benzene); 123.85 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ , pyridine); 126.11 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ , benzene); 129.22 ( $\underline{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}$ ); 136.30 ( $\text{HC}-\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}-\text{CH}$ ); 145.66 ( $\underline{\text{C}}=\text{CH}$ ); 150.07 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ , pyridine).

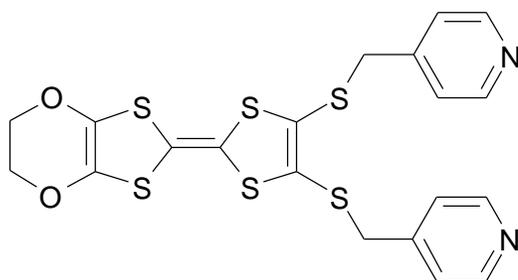
**IR (KBr) :**  $\nu_{\text{max}} = 3552, 3412, 1616, 1601, 1561, 1444, 1433, 1417, 1115, 992, 868, 816, 772, 744, 677, 573$  et  $479\text{ cm}^{-1}$ .

**MS(FAB) :**  $500[\text{M}]^+$  Pour  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}^{32}\text{S}_6\text{N}_2$ .

**AE** pour  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{S}_6\text{N}_2$  : Calculé % : C 52.77, N 5.59, H 3.22;

Trouvé % : C 52.66, N 5.54, H 3.20.

#### 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène 55 :



Cristaux rouge orange  
Pf =  $125^\circ\text{C}$

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé 49 avec 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène 48 (124mg, 2.87mmol) et 4-picolylchlorure hydrochlorure 28.7mmol. La recristallisation lente effectuée dans un mélange (acétate d'éthyle/ méthanol: 2/1), permet d'obtenir le 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène 55 sous forme de cristaux marrons : 118mg, Rdt = 81%.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :** (  $\delta\text{ppm}$  ) : 3.77 (4H, s,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ); 4.94 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ); 7.95 (4H, d,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , pyridine); 8.53 (4H, d,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , pyridine).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (HMBC, HMQC, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :** (  $\delta\text{ppm}$  ) : 39.36 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$ ); 45.22 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ); 117.61, 118.31 ( $\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$ , ylidene); 123.94 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ , pyridine); 124.21 ( $\underline{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}$ ); 129.22 ( $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2$ ); 145.52 ( $\underline{\text{C}}=\text{CH}$ ); 150.15 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ , pyridine).

**IR (KBr) :**  $\nu_{\text{max}} = 3549, 3479, 3413, 1653, 1617, 1596, 1559, 1411, 1166, 1083, 949, 866, 835, 816, 772, 658, 572, 498$  et  $486\text{ cm}^{-1}$ .

**MS(FAB)** : 508[M]<sup>+</sup> Pour C<sub>20</sub>H<sub>16</sub><sup>32</sup>S<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**AE** pour C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>S<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Calculé % : C 47.22, N 5.51, H 3.17;

Trouvé % : C 46.84, N 5.57, H 3.11.

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] H. Akamutu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, 1954, 173, 168.
- [2] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, H.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 498.
- [3] a) R. Mayer, B. Gebhardt, *Chem. Ber.*, 1964, 97, 1298.  
b) H. Prinzbach, H. Berger, A. Luttringhans, *Angew. Chem.*, 1965, 77, 453.
- [4] D.S. Acker, W.R. Hether, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3370.
- [5] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, 1973, 12, 1125
- [6] S. Etemad, T. Penney, E.M. Engler, B.A. Scott, et P.E. Seiden, *Phys. Rev. Lett.*; 1975, 34, 741
- [7] - A.N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard et al. *Phys. Rev. Lett.*; 1975, 34, 1561
- [8] - C.S. Jacobson, K. Mortensen, J.R. Anderson et al.; *Phys. Rev.*; 1978, B18, 905.
- [9] a) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1980, t290,B-27.  
b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*; 1980, 41, L95.
- [10] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rondorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2440.
- [11] P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I.R. Marsden, R.H. Friend, F.L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J.Gautier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10722.
- [12] A.W. Graham, M. Kurmoo, Day, P. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 2061.
- [13] Y. Tokura, *Current Opinion in Sol. State Materials Sc.*, 1998, 3, 175.
- [14] G. L. Rikken, E. Raupach, *Nature*, 2000, 405, 932.
- [15] L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 933-941.
- [16] P. Rabu, M. Drillon, *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, 2003, 1, 297-351.
- [17] P. Rabu, M. Drillon, *Adv. Eng. Mater.*, 2003, 5, 4, 189-210.
- [18] A. Demessence, G. Rogez, P. Rabu, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 13, 3005-3015.
- [19] S. Angelov, P. Rabu, P. Panissod, M. Drillon, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 326, 1, 13-19.
- [20] Z.-L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J.-T. Zhao, P. Rabu, P. Panissod, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2805-2812.
- [21] J.-M. Rueff, J.-F. Nierengarten, P. Gilliot, A. Demessence, O. Cregut, M. Drillon, P. Rabu, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2933-2937.
- [22] a) M. Verdaguer, *L'actualité chimique*, 2001, 9-18. b) O. Kahn, *La recherche*, 1994, 262,

- 160-167. c) J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Chimie Inorganique*, Ed. De Boeck Université, 397.
- [23] *Comprehensive Coordination Chemistry II – From biology to nanotechnology*, J. McCleverty, T. Meyer (eds), Elsevier, Oxford, 2004.
- [24] a) J. Seyden-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1995; b) F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, Catalytic ethylene dimerisation and oligomerisation: recent developments with nickel complexes containing P-N-chelating ligands, *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38(10), 784.
- [25] *Molecular Devices and machines : a Journey into the nanoworld*, V. Balzani, M. Venturi, A. Credi (eds), John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [26] *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, G. R. Choppin, J. –C.G. bünzli (eds), Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [27] a) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, Coordination assemblies from a Pd(II)-corned square complex, *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38(4), 369; b) J.-P. Sauvage, Transition metal-complexed catenanes and rotaxanes as molecular machine prototypes, *Chem., Comm.*, 2005, 1507.
- [28] J.D. Swalen, D.L. Allara, J.D. Andrade, E.A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T.J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J.F. Pease, J.F. Rabolt, K.J. Wynne, H. Yu; *Langmuir* 1987, 3, 932-950
- [29] F.P. Zamborini, R.M. Crooks, *Langmuir* 1998, 14, 3279-3286
- [30] H.-Z. Yu, H.-L. Zhang, Z.-F. Liu, *Langmuir* 1998, 14, 619-624
- [31] T. Hui Ong, Robert N. Ward, Paul B. Davies; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6243
- [32] H. Liu, S. Liu, L. Echegoyen.; *Chem. Commun.*; 1999, 1493-1494
- [33] Y. Yokota, R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 2003, 407, 121-127.
- [34] E. Gomar-Nadal, G. K. Ramachandran, Fan Chen, T. Burgin, C. Rovira, David B. Amabilino, S. M. Lindsay; *J. Phys. Chem. B*; 2004, 108, 7213-7218.
- [35] R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, E. Ito, F. Nakamura, M. Hara; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 2001, 370, 273-276.
- [36] R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura, M. Hara; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 2002, 377, 395-398

- [37] M. Angeles Herranz, Lei Yu, Nazario Martin, Luis Echegoyen, *J. Org. Chem.*; 2003, 68, 8379-8385.
- [38] A.J. Moore, L. M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, A.P. Monkman, Claudia Marengo, Jack Yarwood, Malcolm J. Joyce, Simon N. Port; *Adv. Mater.*; 1998, 10, No.5, 395-398.
- [39] C. M. Yip, M. D. Ward; *Langmuir*; 1994, 10, 549-556.
- [40] H. Fujihara, H. Nakai, M. Yoshihara, T. Maeshima; *Chem. Commun.*; 1999, 737-738
- [41] T. Enoki, Y. Yokota, R. Yuge, W. Tu, A. Miyazaki, K. Takai, K. Fukui; *J. Phys. IV France*; 2004, 114, 667-672.
- [42] R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura, M. Hara; *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002, Vol. 41 ; Pt. 1, No. 12.
- [43] S. Campuzano, R. Gálvez, M. Pedrero, F. Javier Manuel de Villena, José M. Pingarrón; *Anal Bioanal Chem*; 2003, 377, 600-607.
- [44] G. Cooke, F. M.A. Duclairoir, V. M. Rotello, J. F. Stoddart; *Tetrahedron Letters*; Volume 41; Issue 42, Oct. 2000, 8163-8166.
- [45] R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura, M. Hara; *J. Phys. Chem. B*; 2002, Vol. 106, No. 27, 6894-6901.
- [46] S.-G. Liu, H. Liu, K. Bandyopadhyay, Z. Gao, L. Echegoyen; *J. Org. Chem.*; 2000, 65, 3292-3298.
- [47] Review on supramolecular fullerene chemistry: F. Diederich and M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 263.
- [48] A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito and H. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1992, 1472.
- [49] N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín and J. Orduna, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5979
- [50] Review on C60-based electroactive organofullerenes: N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas and I. Pérez, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2527.
- [51] Review on TTFs involved in intramolecular CT-interactions: M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 11.
- [52] J. Lacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell and C. Rovira, *Chem. Commun*, 1997, 659.
- [53] K.B. Simonsen, V.V. Konovalov, T.A. Konovalova, T. Kawai, M.P. Cava, L.D.

- Kispert, R.M. Metzger and J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 657.
- [54] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White and D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 333.
- [55] Review on molecular machines: V. Balzani, M. Gómez-López and J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 405.
- [56] P.-L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Górski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1113.
- [57] T. Jørgensen, J. Becher, J.-C. Chambron and J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 4339.
- [58] J. H. T. Luong, R. S. Brown, K. B. Male, M. V. Cattaneo and S. Zhao, *Trends Biotechnol.*, 1995, **13**, 457; and references cited therein.
- [59] G. F. Khan, M. Ohwa and W. Wernet, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2939
- [60] C. Lampard, J. A. Murphy and N. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 295.
- [61] O. Callaghan, C. Lampard, A. R. Kennedy and J. A. Murphy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 1, 995.
- [62] a) L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem.*, 1998, 102, 7776. b) P. J. Skabara, K. Müllen, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, A. S. Batsanov, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 1749.
- [63] S. Frenzel, S. Arndt, R. M. Gregorious, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, 1529.
- [64] M. R. Bryce and W. Dewonport, *Adv. Dendritic Macromol.*, 1996, 3, 115.
- [65] A. J. Bard, *Nature*, 1995, 374, 13.
- [66] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito et A.J. Heegger, *Solid State Comm.*, 12, 1973, 1125.
- [67] F. Garnier, *La recherche*, 1987, 28, 513.
- [68] M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chemical Reviews*, 1979, 79, 3.
- [69] H. S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, 1990, 4, 91.
- [70] a) Revue sur le fullerène et ses dérivés : *Acc. Chem., Res.*, 1992, 25(3).  
b) Charles H. Pennington et Victor A. Stenger., *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 68, No. 3, July 1996
- [71] J.M. Fabre, *J. Solid. State Chem.*, 2002, 168, 363-383

- [72] P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J. C. Gabriel, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3005.
- [73] O. Kahn, dans *Molecular Magnetism*, 1992, VCH Publisher, New York.
- [74] P. Delhaès, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, 1991, T.M. Metzger et al., Plenum Press, New-York.
- [75] S.S. Turner, C. Michaut, O. Kahn, L. Ouahab, A. Lecas, E. Amouyal, *New J. Chem.*, 1995, 19, 773.
- [76] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, M.J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, 1980, 33, 1119.
- [77] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.G. Rasmussen, K. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, M.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2440.
- [78] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, dans *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*; R.N. Grimes, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.
- [79] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3374.
- [80] S. Golhen, L. Ouahab, A. Lebeuze, M. Bouayed, P. Delhaès, Y. Kashimura, R. Kato, L. Binet, J.M. Fabre, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 387.
- [81] L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, R. Świetlik, *C.R. Chimie*, 2005, 8, 1286.
- [82] J.I. Yamada, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 617.
- [83] M. Tanaka, T. Aya, T. Fukunaga, S. Kashino., *Synthetic Metals*, 2001, 120, 745-746.
- [84] E. Klingberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5290.
- [85] E. B. Yagubshii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 230, 139-156.
- [86] J. B. Torrance, J.J. Mayerle, K. Bechgaard, B.D. Silverman, and Y. Tomkiewicz, *Phys. Rev. B*, 1980, 22, 4960.
- [87] J.M. Fabre, *J. Solid. State Chem.*, 2002, 168, 363-383
- [88] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, Superconductivity in a synthetic organic conductor: (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, *J. Phys. Lett. (Paris)* 41, L95 (1980).
- [89] a) D. Chasseau, K. Prout, J. Gaultier, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Materials Sciences*, 1981, 1, 14. b) P. Cava, T. Garnier, B. Gallois, C. Coulon, A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 1988, 211, 5719-5734. c) J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, D.

- Chasseau, Tetrahedron Lett., 1988, 29, 2185. d) J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, M. Galtier, New J. Chem., 1988, 12, 119.
- [90] J. B. Torrance, J. J. Mayerle, K. Bechgaard, B. D. Silvennan, Y. I onikiewicz, Phys. Rev. B., 1980, 22, 4960.
- [91] B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. H Torrance, B. D. Silverman, B. Wolber, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 6631.
- [92] R.C. Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 39, 26.
- [93] R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solid" Oxford University Press, London, 1955, 108.
- [94] D. Jérôme, A. Mazad, M. Ribault, K. Bechgaard, C. R. Acad. Sc. Paris, 1980, t 290, B-27.
- [95] C. Coulon, P. Delhas, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J. M. Fabre, J. Phys., 1982, 43, 1059
- [96] S. Flandrois, C. Coulon, P. Delhas, D. Chasseau, C. Hauw, J. Gaultier, J. M. Fabre, L. Giral, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, 79, 307.
- [97] J. M. Williams, K. Carneiro, Adv. In Inorg. Chem. and Radiochem., 1985, 29, 249.
- [98] G. A. Mousdis, L. Ducasse, M. Fettouhi, L. Ouahab, E. Dupait, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiell, R. Canet, P. Delhaès, Synth. Met., 1992, 48, 219.
- [99] K. Kikichi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, J. Phys, Soc. Jpn., 1987, 56, 4241.
- [100] T.T. Nguyen, Y. Gouriou, M. Sallé, P. Frère, M. Jubault, A. Gorgues, L. Toupet, A. Riou, Bull. Soc. Chim. Fr., 1996, 133, 301.
- [101] H.H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, Adv. Mater., 1995, 7, 390.
- [102] N. Martin, I. Perez, L. Sanchez, C. Seoane, Synth. Met., 1996, 76, 137.
- [103] Gautier Nicolas, Thèse de Doctorat, Université de Nantes et Université d'Angers, 2000.
- [104] T.Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, Chem. Lett., 1994, 2047.
- [105] a) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, Chem. Lett., 1994, 2369. b) M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, J. Chem. Soc, Chem. Commun., 1992, 158.
- [106] F. M. Wiygul, T.J. Emge, T. J. Kistenmacher, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982, 90, 163.
- [107] J.J Mayerle, J.B. Torrance, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, 54, 3170.
- [108] a) Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, 67, 2368. b) T. Mori, Y. Misaki, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, Chem. Lett., 1995,

- 549.
- [109] Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1222.
- [110] P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I.R. Marsden, R.H. Friend, F.L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gautier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10722.
- [111] A.W. Graham, M. kurmoo, Day, P. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 2061.
- [112] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, 2000, 408 (23) 447-449.
- [113] a) S.S. Turner. D. Le Pevelen, P. Day, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2739-2744. b) S.S. Turner, C. Michaud, S. Durot, P. Day, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 905-909.
- [114] H. Kobayashi, H.H. Tomia, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 368.
- [115] a) A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A. Murcia-Matinez, *Synth. Met.*, 2003, 135-136, 687-689.  
b) E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J.R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A. Nuez, F.M. Romero, *Solid. State. Sciences.*, 2003, 5, 917-924.
- [116] C. Faulmann, A.E. Pullen, E. Riviere, Y. Journaux, L. Retailleau,; P. Cassoux, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2296.
- [117] M. Kumasaki, H. Tanaka, A. Kobayashi., *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(2), 301-307
- [118] H-R. Wen, J-L. Zuo, T.A. Scott, H-C. Zhou, X-Z. You, *Polyhedron*, 2005, 24, 671-677.
- [119] Sétifi, Thèse de doctorat, Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire-UMR 6511. Institut de Chimie de Rennes, 2003.
- [120] a) L. Ouahab, F. Iwahori, S. Colhen, R. Carlier, J-P. Sutter, *Synth, Met.*, 2003, 133-134, 505-507. b) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.P. Sutter, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 6541. c) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.P. Sutter, *Synth. Met.*, 2003, 133-134, 505.
- [121] W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu., *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1245-1249.
- [122] J.P. Griffiths, R.J. Brown, P. Day, C.J. Matthews, B. Vital, J.D. Walis, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 3127-3131.

- [123] a) T. Enoki, A. Miyazaki, *Chem. Rev.* 2004, 104, 5449; b) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* 2004, 104, 5419; c) L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 933.
- [124] a) S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 9275; b) S.-X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *C. R. Chim.* 2003, 6, 657; c) S.-X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington, S. Decurtins, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3160; d) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *Synth. Met.* 2003, 132, 249; e) J. Becher, A. Hazell, C. J. McKenzie, C. Vestergaard, *Polyhedron* 2000, 19, 665; f) T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 3697; g) R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 237–424.  
[www.eurjoc.org](http://www.eurjoc.org) 4241 P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 737; h) A. J. Moore, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, A. Shames, *Eur. J. Org. Chem.* 2001, 73.
- [125] a) A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, O. Cador, Y. Yoshida, G. Saito, *New J. Chem.* 2005, 29, 1135, and references cited therein; b) S.-X. Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 4801; c) H. Xue, X.-J. Tang, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.* 2005, 70, 9727.
- [126] F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1791.
- [127] A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Rev.* 2004, 104, 5243.
- [128] J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clérac, D. Lorcy, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8740.
- [129] a) P. Pellon, G. Gachot, J. Le Bris, S. Marchin, R. Carlier, D. Lorcy, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 2056; b) B. W. Smucker, K. R. J. Dunbar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 1309; c) T. Devic, P. Batail, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 3136; d) N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* 2004, 1300.
- [130] a) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1816-1820. b) S. Horiuchi, F. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokira, *Nature Mater.* **2005**, 4, 163-166. c) R. C. G. Naber, C. Tanase, P.W.M. Blom, G.H. Gelink, A.W. Marsman, F.J. Touwslager, S. Setayesh, D.M. Leeuw, *Nature Mater.* **2005**, 4, 243-248. d) Z.-M. Wang, B. Zhang, M. Kurmoo, H. Fujiwara, T. Otsuka, H. Kobatashi, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1230-1237. e) Z.-M. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, M. Kurmoo,

- Chem. Comm. 2004, 416-417.
- [131] a) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, Eur. J. Org. Chem., 2000, 737. b) J. Garin, J. Orduna, S. Uriel, A.J. Moore, M.R. Bryce, S. Wegener, D.S. Yufit, J.A.K. Howard, Synthesis, 1994, 489.
- [132] A. Dolbelq, M. Fourmigué, P. Batail, Chem. Mater. 1994, 6, 1413.
- [133] a) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1976, 41, 3695.  
b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978, 51, 2674.  
c) A.J. Moore, M.R. Bryce, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1991, 157.
- [134] M. Narita, C.U. Pittman, Synthesis, 1976, 6, 489.
- [135] A. Khanous, Thèse d'Université, Université d' Angers, 1990.
- [136] K. Akiba, K. Ishikawa, and N. Inamoto, Bull; of the Chem. Soc. of Jpn., 1978, 51, 2674.
- [137] A. J. Moore, M. R. Byce, A. S. Batsanov, Jason C. Cole, Judith A. K. Howard, Synthesis, 1995, 675-681.
- [138] J. Garin, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M.R. Byce, S. Wegener, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, Synthesis 1994, 489.
- [139] Green, D. C. J. Org. Chem. 1979, 44, 1476.
- [140] B.R. Baker, M.H. Doll, J. Med. Chem., 1971, 14, 793.
- [141] R.J. Doedens, Prog. Inorg. Chem. 1976, 21, 209 and references cited therein.
- [142] a) P.D.W. Boyd, M. Gerloch, J. H. Harding, R.G. Wolley, Proc. R. Soc. London 1978, A360, 161.  
b) P.D.W. Boyd, J.E.Davies, M. Gerloch, Proc. R. Soc. London 1978, A360,191.
- [143] O. Kahn, Molecular Magnetism; VCH: New York, 1993.
- [144] B.R. Baker, M.H. Doll, J. Med. Chem., 1971, 14, 793.
- [145] a) E. J. Corey, G. Markl, Tetrahedron Lett., 1967, 33, 3201. b) G. Scherowsky, J. Weiland, Chem. Brichte, 1974, 107, 3155. c) M. G. Miles, J. S. Wager, J. D. Wilson, A. R. Seidel, J. Org. Chem., 1975, 40, 2579. d) Z. Yoshida, T. Kawase, S. Yoneda, Tetrahedron Lett., 1975, 5, 235.
- [146] a) H. Mora, J. M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, Bull. Soc. Chim. Belg., 1992,101, 134  
b) H. Mora, Thèse d'Université, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 1989.
- [147] L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1996, 783.
- [148] L. Binet, Thèse d'Université, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du

- Languedoc,1997.
- [150] A. K. Gouasmia, J.-M. Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synth. Met.* 2001, 120, 809.
- [151] N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, 1994, 809.
- [152] M. Kumasaki, H. Tanaka and A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(2), 301–307.
- [153] G. Seimecke, H. J. Sieler, R. Kimse, E. Hoyer, *Phosphorus. Sulfur and Silicon.*, 1979, 7, 49.
- [154] M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava, *J. Chel. Soc. Chem. Commun.* 1978, 18.
- [155] a) J. Nakayama, *Synthesis*, 1975, 38. b) I. Degani, and R. Fochi, *Synthesis*, 1976, 471.
- [156] Carole CARCEL, Thèse de Doctorat, Sciences et Techniques du Languedoc, Université de Montpellier II, 2001.
- [158] L. Boudiba, A.K. Gouasmia, L. Kaboub, O. Cador, L. Ouahab, J.M. Fabre, *Synthetic Metals*, 2005, 150, 317–320.
- [159] C. gia, D. Zhang, Y. Xu, V. Xu, H. Hu, D. Zhu., *Synth. Met.* 2003, 132, 249-255.
- [160] a) S.-X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli- Evans, S. Decurtins, *C. R. Chimie* 2003, 6, 657-662.
- [161] E.B. Yagubskii, *Mol. Liq. Cryst.*, 1993.
- [162] J.I. Sakata, H. Sato, A. Misayaki, T. Enoki, Y. Okano, R. Kato, *Solid State Commun.*, 1998, 108, 377.
- [163] L.M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. P. Levi, V. Y. Khodorkovsky, L. M. Shapiro, M. R. Bryce, J. P. Cresswell and M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 901.
- [164] N. Svenstrup and J. Becher, *Synthesis*, 1995, 215; O. Ya. Neilands, 2 Ya. Ya. Katsen and Ya. N. Kreitskerga, Russian Patent SU 1428753.
- [165] K. Hartke, T. Kissel, J. Quante and R. Matusch, *Chem. Ber.*, 1980, 112, 1898.
- [166] M. A. Fox, H-L. Pan, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 6519.
- [167] J. O. Jeppeses, K. Taimiya, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*, 1999, 5, 803
- [168] N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, 1994, 809.
- [169] W. Xu, D. Zhang, H. Li and D. Zhu., *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1245-1249.
- [170] C. Oldham, Carboxylates, Squarates and Related Species, in: *Comprehensive*

Coordination Chemistry (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1987**, chapter 15.6.

[171] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 785.

# *ANNEXES*

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,4',5-Triméthyltétrathiafulvalène -pyridine (TriMeTTF -CH=CH-py) 36**

Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N O <sub>0,5</sub> S <sub>4</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	358.54
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2
a, Å	13.9701(4)
b, Å	b = 5.9781(2)
c, Å	c = 20.6898(6)
α, °	90
β, °	99.708(2)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	1703.16(9)
Z	4
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.398
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	0.554
F(000)	748
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de θ pour la collecte (θ <sub>min</sub> ; θ <sub>max</sub> ), °	1.00; 32.66
Limite des indices	-21 ≤ h ≤ 19, -8 ≤ k ≤ 8, -31 ≤ l ≤ 28
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	12356
Réflexions indépendantes	5086 [R(int) = 0.0231]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	98.6 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	5086 / 1 / 195
G.O.F. en F <sup>2</sup>	1.045
Indices R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.1122
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1284
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.505 et -0.307

**Coordonnées atomiques (x 10<sup>4</sup>) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) pour le  
composé 4,4',5-Triméthyltétrathiafulvalène -pyridine (TriMeTTF -py) 36**

	x	y	z	U(eq)
S(1)	7605(1)	-4320(1)	8425(1)	48(1)
S(2)	5750(1)	-4289(1)	8914(1)	47(1)
S(3)	6917(1)	-237(1)	7462(1)	49(1)
S(4)	5047(1)	8(1)	7933(1)	46(1)
C(1)	6250(2)	-8123(6)	9646(1)	66(1)
C(2)	6568(2)	-6450(4)	9192(1)	46(1)
C(3)	7417(2)	-6467(4)	8974(1)	46(1)
C(4)	8231(2)	-8084(6)	9140(2)	68(1)
C(5)	6462(1)	-3054(4)	8391(1)	39(1)
C(6)	6175(2)	-1331(4)	7987(1)	39(1)
C(7)	5306(1)	2135(4)	7408(1)	39(1)
C(8)	6153(1)	2044(4)	7187(1)	38(1)
C(9)	6504(2)	3642(4)	6757(1)	41(1)
C(10)	7380(2)	3487(4)	6567(1)	44(1)

C(11)	7796(2)	5092(4)	6159(1)	41(1)
C(12)	8715(2)	4711(5)	6018(1)	51(1)
C(13)	9140(2)	6290(6)	5667(1)	58(1)
C(14)	7816(2)	8533(4)	5568(1)	49(1)
C(15)	7341(2)	7062(4)	5916(1)	43(1)
C(16)	4529(2)	3907(4)	7244(1)	49(1)
N(1)	8715(2)	8206(4)	5444(1)	58(1)
O(1W)	5000	6524(6)	5000	109(1)

**Distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés]  
pour le composé 4,4',5-Triméthyltétrathiafulvalène -pyridine (TriMeTTF -py) 36**

S(1)-C(5)	1.758(2)	C(5)-S(1)-C(3)	96.09(11)
S(1)-C(3)	1.763(2)	C(5)-S(2)-C(2)	96.16(10)
S(2)-C(5)	1.752(2)	C(6)-S(3)-C(8)	95.70(10)
S(2)-C(2)	1.756(2)	C(7)-S(4)-C(6)	95.37(10)
S(3)-C(6)	1.750(2)	C(3)-C(2)-C(1)	125.6(2)
S(3)-C(8)	1.765(2)	C(3)-C(2)-S(2)	117.35(17)
S(4)-C(7)	1.750(2)	C(1)-C(2)-S(2)	117.0(2)
S(4)-C(6)	1.753(2)	C(2)-C(3)-C(4)	127.8(2)
C(1)-C(2)	1.490(3)	C(2)-C(3)-S(1)	116.66(17)
C(2)-C(3)	1.339(3)	C(4)-C(3)-S(1)	115.5(2)
C(3)-C(4)	1.488(3)	C(6)-C(5)-S(2)	124.47(15)
C(5)-C(6)	1.345(3)	C(6)-C(5)-S(1)	121.92(15)
C(7)-C(8)	1.340(3)	S(2)-C(5)-S(1)	113.59(12)
C(7)-C(16)	1.514(3)	C(5)-C(6)-S(3)	121.75(15)
C(8)-C(9)	1.447(3)	C(5)-C(6)-S(4)	124.04(15)
C(9)-C(10)	1.350(3)	S(3)-C(6)-S(4)	114.21(12)
C(10)-C(11)	1.461(3)	C(8)-C(7)-C(16)	126.4(2)
C(11)-C(12)	1.384(3)	C(8)-C(7)-S(4)	117.98(17)
C(11)-C(15)	1.392(3)	C(16)-C(7)-S(4)	115.60(17)
C(12)-C(13)	1.383(4)	C(7)-C(8)-C(9)	126.4(2)
C(13)-N(1)	1.336(4)	C(7)-C(8)-S(3)	116.26(17)
C(14)-N(1)	1.338(3)	C(9)-C(8)-S(3)	117.34(15)
C(14)-C(15)	1.376(3)	C(10)-C(9)-C(8)	123.4(2)
		C(9)-C(10)-C(11)	126.2(2)
		C(12)-C(11)-C(15)	116.5(2)
		C(12)-C(11)-C(10)	119.2(2)
		C(15)-C(11)-C(10)	124.26(19)
		C(13)-C(12)-C(11)	119.6(2)
		N(1)-C(13)-C(12)	124.1(2)
		N(1)-C(14)-C(15)	123.9(2)
		C(14)-C(15)-C(11)	120.0(2)
		C(13)-N(1)-C(14)	115.9(2)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le complexe  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$**

Formule brute	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Co N O}_4\text{S}_4$
Masse moléculaire, $\text{g mol}^{-1}$	650.68
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P-1
a, Å	9.7041(6)
b, Å	10.6740(8)
c, Å	16.7854(15)
$\alpha$ , °	82.724(4)
$\beta$ , °	75.166(3)
$\gamma$ , °	63.095(3)
Volume, Å <sup>3</sup>	1498.7(2)
Z	2

Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.442
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	0.887
F(000)	670
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de $\theta$ pour la collecte ( $\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ ), °	1.26; 27.48
Limite des indices	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	22024
Réflexions indépendantes	6804 [R(int) = 0.0821]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	98.9 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	6804 / 0 / 361
G.O.F. en F <sup>2</sup>	0.996
Indices R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1578
Indices (toutes les données)	R1 = 0.1693, wR2 = 0.2091
$\rho_{\max}$ , $\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	1.066 et -0.461

**Coordonnées atomiques ( $\times 10^{-4}$ ) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour le composé  $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$**

	x	y	z	U(eq)
Co	1564(1)	-276(1)	-354(1)	43(1)
O(1)	-1007(4)	-1487(4)	-231(2)	55(1)
O(2)	1526(4)	-1961(4)	-757(2)	56(1)
O(3)	2109(4)	-1434(4)	688(2)	58(1)
O(4)	-408(4)	-961(4)	1254(2)	57(1)
S(1)	11726(2)	-1293(2)	-3004(1)	74(1)
S(2)	13998(2)	-3493(2)	-4198(1)	71(1)
S(3)	14055(2)	214(2)	-3352(1)	76(1)
S(4)	16438(2)	-2014(2)	-4503(1)	74(1)
N	3812(5)	-636(4)	-1003(3)	43(1)
C(1)	362(6)	-2253(5)	-627(3)	44(1)
C(2)	657(6)	-3602(5)	-956(3)	43(1)
C(3)	2158(8)	-4509(6)	-1355(4)	73(2)
C(4)	2456(8)	-5773(7)	-1659(5)	91(3)
C(5)	1246(9)	-6150(7)	-1543(5)	81(2)
C(6)	-242(8)	-5278(6)	-1149(4)	68(2)
C(7)	-521(7)	-4020(6)	-858(4)	53(2)
C(8)	1037(7)	-1554(5)	1252(4)	49(1)
C(9)	1516(6)	-2494(5)	1967(4)	46(1)
C(10)	3088(7)	-3428(7)	1933(4)	65(2)
C(11)	3522(8)	-4345(7)	2563(5)	83(2)
C(12)	2398(9)	-4317(8)	3256(5)	82(2)
C(13)	848(9)	-3425(7)	3303(4)	78(2)
C(14)	404(7)	-2505(6)	2657(4)	60(2)
C(15)	4760(7)	-1751(6)	-1476(4)	63(2)
C(16)	6279(6)	-2022(6)	-1921(4)	62(2)
C(17)	6898(6)	-1090(6)	-1880(3)	46(1)
C(18)	5911(7)	62(6)	-1381(4)	60(2)
C(19)	4420(6)	244(6)	-964(4)	51(2)

C(20)	8473(6)	-1281(6)	-2327(4)	53(2)
C(21)	9520(6)	-2306(6)	-2851(4)	53(2)
C(22)	11087(6)	-2471(6)	-3258(4)	53(2)
C(23)	12143(7)	-3473(7)	-3785(4)	58(2)
C(24)	11909(8)	-4606(8)	-4073(5)	102(3)
C(25)	13599(6)	-1978(6)	-3712(4)	59(2)
C(26)	14565(7)	-1365(6)	-3843(4)	61(2)
C(27)	15914(9)	1616(8)	-3605(5)	90(2)
C(28)	15795(7)	367(7)	-3838(4)	67(2)
C(29)	16874(7)	-653(7)	-4363(4)	64(2)
C(30)	18446(7)	-722(8)	-4835(4)	88(2)

**Distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés] pour le complexe  
Co<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(TriMeTTF-py)<sub>2</sub>**

Co-O(2)	2.019(3)	O(2)-Co-O(1)#1	164.26(15)
Co-O(1)#1	2.019(4)	O(2)-Co-O(3)	87.10(16)
Co-O(3)	2.049(4)	O(1)#1-Co-O(3)	89.82(16)
Co-N	2.055(4)	O(2)-Co-N	97.01(16)
Co-O(4)#1	2.075(4)	O(1)#1-Co-N	98.72(16)
Co-Co#1	2.7715(13)	O(3)-Co-N	99.22(16)
O(1)-C(1)	1.256(6)	O(2)-Co-O(4)#1	89.73(16)
O(1)-Co#1	2.019(4)	O(1)#1-Co-O(4)#1	89.19(16)
O(2)-C(1)	1.263(6)	O(3)-Co-O(4)#1	164.71(14)
O(3)-C(8)	1.258(6)	N-Co-O(4)#1	96.01(16)
O(4)-C(8)	1.250(6)	O(2)-Co-Co#1	80.73(11)
O(4)-Co#1	2.075(4)	O(1)#1-Co-Co#1	83.68(11)
S(1)-C(22)	1.767(6)	O(3)-Co-Co#1	86.69(11)
S(1)-C(25)	1.778(5)	N-Co-Co#1	173.60(13)
S(2)-C(25)	1.742(7)	O(4)#1-Co-Co#1	78.04(11)
S(2)-C(23)	1.748(6)	C(1)-O(1)-Co#1	123.8(3)
S(3)-C(28)	1.746(6)	C(1)-O(2)-Co	127.4(4)
S(3)-C(26)	1.776(7)	C(8)-O(3)-Co	120.3(4)
S(4)-C(26)	1.741(6)	C(8)-O(4)-Co#1	130.0(4)
S(4)-C(29)	1.744(7)	C(22)-S(1)-C(25)	95.7(3)
N-C(15)	1.329(7)	C(25)-S(2)-C(23)	96.2(3)
N-C(19)	1.332(6)	C(28)-S(3)-C(26)	95.9(3)
C(1)-C(2)	1.486(7)	C(26)-S(4)-C(29)	96.2(3)
C(2)-C(7)	1.370(7)	C(15)-N-C(19)	115.5(4)
C(2)-C(3)	1.377(8)	C(15)-N-Co	123.3(3)
C(3)-C(4)	1.382(8)	C(19)-N-Co	121.2(3)
C(4)-C(5)	1.368(9)	O(1)-C(1)-O(2)	124.1(5)
C(5)-C(6)	1.356(9)	O(1)-C(1)-C(2)	118.6(5)
C(6)-C(7)	1.373(7)	O(2)-C(1)-C(2)	117.2(5)
C(8)-C(9)	1.491(8)	C(7)-C(2)-C(3)	117.2(5)
C(9)-C(14)	1.368(7)	C(7)-C(2)-C(1)	122.2(5)
C(9)-C(10)	1.385(8)	C(3)-C(2)-C(1)	120.6(5)
C(10)-C(11)	1.359(8)	C(2)-C(3)-C(4)	121.4(6)
C(11)-C(12)	1.368(9)	C(5)-C(4)-C(3)	119.4(7)
C(12)-C(13)	1.355(9)	C(6)-C(5)-C(4)	120.4(6)
C(13)-C(14)	1.383(8)	C(5)-C(6)-C(7)	119.4(6)
C(15)-C(16)	1.386(7)	C(2)-C(7)-C(6)	122.2(6)
C(16)-C(17)	1.392(7)	O(4)-C(8)-O(3)	124.9(6)
C(17)-C(18)	1.383(7)	O(4)-C(8)-C(9)	117.1(5)
C(17)-C(20)	1.452(7)	O(3)-C(8)-C(9)	118.0(5)
C(18)-C(19)	1.372(7)	C(14)-C(9)-C(10)	118.4(6)
C(20)-C(21)	1.335(8)	C(14)-C(9)-C(8)	120.7(5)
C(21)-C(22)	1.437(7)	C(10)-C(9)-C(8)	120.8(5)
C(22)-C(23)	1.327(8)	C(11)-C(10)-C(9)	121.1(6)
C(23)-C(24)	1.483(9)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(6)

C(25)-C(26)	1.330(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(7)
C(27)-C(28)	1.496(9)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(6)
C(28)-C(29)	1.340(9)	C(9)-C(14)-C(13)	120.5(6)
C(29)-C(30)	1.501(7)	N-C(15)-C(16)	124.6(5)
		C(15)-C(16)-C(17)	119.3(5)
		C(18)-C(17)-C(16)	115.8(5)
		C(18)-C(17)-C(20)	120.9(5)
		C(16)-C(17)-C(20)	123.3(5)
		C(19)-C(18)-C(17)	120.7(5)
		N-C(19)-C(18)	124.0(5)
		C(21)-C(20)-C(17)	127.3(5)
		C(20)-C(21)-C(22)	124.9(6)
		C(23)-C(22)-C(21)	126.0(6)
		C(23)-C(22)-S(1)	116.1(4)
		C(21)-C(22)-S(1)	117.8(4)
		C(22)-C(23)-C(24)	126.3(5)
		C(22)-C(23)-S(2)	118.4(5)
		C(24)-C(23)-S(2)	115.3(5)
		C(26)-C(25)-S(2)	124.9(5)
		C(26)-C(25)-S(1)	121.9(5)
		S(2)-C(25)-S(1)	113.1(3)
		C(25)-C(26)-S(4)	124.1(5)
		C(25)-C(26)-S(3)	122.6(5)
		S(4)-C(26)-S(3)	113.3(3)
		C(29)-C(28)-C(27)	127.5(6)
		C(29)-C(28)-S(3)	116.7(5)
		C(27)-C(28)-S(3)	115.8(5)
		C(28)-C(29)-C(30)	124.9(6)
		C(28)-C(29)-S(4)	117.8(4)
		C(30)-C(29)-S(4)	117.3(5)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le complexe Cu(hfac)<sub>2</sub>(TriMeTTF -CH=CH-py)**

Formule brute	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> Cu F <sub>12</sub> N O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	1960.08
Système cristallin	
Groupe d'espace	
a, Å	24.583(2)
b, Å	21.613(2)
c, Å	14.2066(13)
α, °	90
β, °	99.789(5)
γ, °	90.000(5)
Volume, Å <sup>3</sup>	7438.3(12)
Z	4
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.398
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	1.655
F(000)	3952
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71069
Monochromateur	graphite
Gamme de θ pour la collecte (θ <sub>min</sub> ; θ <sub>max</sub> ), °	1.26; 22.72
Limite des indices	-26 ≤ h ≤ 18, -23 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤ 11
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	10247
Réflexions indépendantes	4830 [R(int) = 0.0636]

Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	96.7 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	4830 / 0 / 507
G.O.F. en $F^2$	0.925
Indices R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1988
Indices (toutes les données)	R1 = 0.1468, wR2 = 0.2689
$\rho_{\max}, \rho_{\min}, e^{-\text{\AA}^{-3}}$	1.096 et -0.552

**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})$**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7274(6)	1288(6)	5180(9)	113(4)
C(2)	7585(5)	695(6)	5360(7)	79(3)
C(3)	7368(4)	128(5)	5353(7)	72(3)
C(4)	6768(4)	-27(5)	5220(8)	89(3)
C(5)	8433(4)	-27(5)	5704(6)	69(3)
C(6)	8946(4)	-247(5)	5926(7)	71(3)
C(7)	9793(5)	-973(5)	6158(8)	82(3)
C(8)	10013(4)	-404(5)	6213(7)	71(3)
C(9)	10597(4)	-272(5)	6367(7)	73(3)
C(10)	10801(4)	299(5)	6415(6)	69(3)
C(11)	11394(4)	450(5)	6626(6)	65(3)
C(12)	11804(4)	15(4)	6873(7)	66(3)
C(13)	12344(4)	190(4)	7084(7)	69(3)
C(14)	12123(5)	1205(5)	6851(8)	80(3)
C(15)	11579(5)	1051(5)	6620(7)	77(3)
C(16)	10113(6)	-1582(6)	6196(11)	125(5)
C(17)	14041(6)	-721(6)	7401(11)	98(4)
C(18)	13997(5)	-53(5)	7670(8)	74(3)
C(19)	14436(5)	223(6)	8251(8)	84(3)
C(20)	14415(5)	845(7)	8471(8)	88(3)
C(21)	14919(7)	1147(12)	9076(15)	141(7)
C(22)	13514(10)	2104(7)	4903(10)	102(4)
C(23)	13412(4)	1958(5)	5903(7)	72(3)
C(24)	13311(5)	2452(5)	6470(8)	79(3)
C(25)	13172(4)	2367(4)	7348(8)	69(3)
C(26)	13050(9)	2937(7)	7921(14)	107(5)
O(1)	13539(3)	190(3)	7306(5)	70(2)
O(2)	14029(3)	1226(4)	8225(5)	88(2)
O(3)	13430(3)	1399(3)	6087(5)	75(2)
O(4)	13108(3)	1875(3)	7803(4)	69(2)
S(1)	7838(1)	-477(1)	5573(2)	77(1)
S(2)	8300(1)	768(1)	5569(2)	87(1)
S(3)	9084(1)	-1044(1)	6027(2)	90(1)
S(4)	9543(1)	212(1)	6138(2)	74(1)
Cu(1)	13300(1)	1035(1)	7468(1)	65(1)
N(1)	12517(3)	783(3)	7105(5)	61(2)
F(1)	13569(4)	-1017(3)	7355(8)	160(4)
F(2)	14175(5)	-779(4)	6582(7)	164(4)
F(3)	14408(4)	-1030(4)	7997(8)	167(4)
F(4)	15342(5)	773(8)	9268(12)	251(8)
F(5)	15133(7)	1550(8)	8671(12)	280(11)
F(6)	14830(5)	1297(10)	9855(10)	292(11)

F(7)	13118(17)	2440(30)	4510(30)	197(19)
F(8)	13650(30)	1659(10)	4420(20)	170(30)
F(9)	13936(16)	2490(15)	4960(20)	141(14)
F(7B)	13110(30)	1810(30)	4290(20)	190(20)
F(8B)	13980(20)	2030(60)	4740(40)	260(40)
F(9B)	13330(30)	2653(17)	4520(30)	137(18)
F(10A)	12524(10)	2928(10)	8000(30)	152(11)
F(11A)	12950(30)	3441(8)	7420(20)	182(18)
F(12A)	13362(15)	2987(14)	8710(20)	175(19)
F(11B)	12920(40)	2827(15)	8670(40)	200(40)
F(12B)	13410(20)	3350(20)	7920(50)	150(30)
F(10B)	12330(120)	3140(70)	7910(110)	900(150)
C(1S)	10290(30)	2170(20)	7830(40)	250(30)
C(2S)	10870(30)	2340(20)	8610(40)	240(30)

**distances [en Angströms] et angles interatomiques[en degrés]  
pour le composé Cu(hfac)<sub>2</sub>(TriMeTTF -py)**

C(1)-C(2)	1.492(16)	C(3)-C(2)-C(1)	126.5(11)
C(2)-C(3)	1.334(14)	C(3)-C(2)-S(2)	118.4(9)
C(2)-S(2)	1.739(12)	C(1)-C(2)-S(2)	115.1(9)
C(3)-C(4)	1.493(14)	C(2)-C(3)-C(4)	126.3(11)
C(3)-S(1)	1.737(11)	C(2)-C(3)-S(1)	116.0(9)
C(5)-C(6)	1.335(13)	C(4)-C(3)-S(1)	117.7(9)
C(5)-S(1)	1.741(10)	C(6)-C(5)-S(1)	124.8(8)
C(5)-S(2)	1.754(11)	C(6)-C(5)-S(2)	121.8(8)
C(6)-S(4)	1.755(10)	S(1)-C(5)-S(2)	113.4(6)
C(6)-S(3)	1.756(11)	C(5)-C(6)-S(4)	124.6(9)
C(7)-C(8)	1.339(13)	C(5)-C(6)-S(3)	122.0(8)
C(7)-C(16)	1.530(16)	S(4)-C(6)-S(3)	113.4(6)
C(7)-S(3)	1.728(12)	C(8)-C(7)-C(16)	126.0(11)
C(8)-C(9)	1.444(13)	C(8)-C(7)-S(3)	118.5(9)
C(8)-S(4)	1.755(11)	C(16)-C(7)-S(3)	115.5(8)
C(9)-C(10)	1.330(13)	C(7)-C(8)-C(9)	124.9(10)
C(10)-C(11)	1.474(13)	C(7)-C(8)-S(4)	116.0(9)
C(11)-C(15)	1.377(13)	C(9)-C(8)-S(4)	119.0(8)
C(11)-C(12)	1.379(13)	C(10)-C(9)-C(8)	123.3(11)
C(12)-C(13)	1.364(13)	C(9)-C(10)-C(11)	124.6(10)
C(13)-N(1)	1.347(11)	C(15)-C(11)-C(12)	114.7(9)
C(14)-N(1)	1.335(12)	C(15)-C(11)-C(10)	121.5(10)
C(14)-C(15)	1.363(14)	C(12)-C(11)-C(10)	123.8(9)
C(17)-F(2)	1.269(14)	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(9)
C(17)-F(3)	1.309(14)	N(1)-C(13)-C(12)	124.1(9)
C(17)-F(1)	1.317(14)	N(1)-C(14)-C(15)	122.3(9)
C(17)-C(18)	1.503(16)	C(14)-C(15)-C(11)	122.7(10)
C(18)-O(1)	1.269(12)	F(2)-C(17)-F(3)	106.6(12)
C(18)-C(19)	1.378(15)	F(2)-C(17)-F(1)	105.7(13)
C(19)-C(20)	1.383(16)	F(3)-C(17)-F(1)	106.8(12)
C(20)-O(2)	1.259(14)	F(2)-C(17)-C(18)	111.7(12)
C(20)-C(21)	1.531(18)	F(3)-C(17)-C(18)	113.4(12)
C(21)-F(6)	1.209(19)	F(1)-C(17)-C(18)	112.2(11)
C(21)-F(5)	1.21(2)	O(1)-C(18)-C(19)	128.0(10)
C(21)-F(4)	1.31(2)	O(1)-C(18)-C(17)	113.0(11)
C(22)-F(9B)	1.35(4)	C(19)-C(18)-C(17)	119.0(12)
C(22)-F(8B)	1.21(4)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(11)
C(22)-F(8)	1.26(3)	O(2)-C(20)-C(19)	128.9(11)
C(22)-F(7)	1.27(4)	O(2)-C(20)-C(21)	112.1(15)
C(22)-F(7B)	1.36(3)	C(19)-C(20)-C(21)	118.9(15)
C(22)-F(9)	1.32(3)	F(6)-C(21)-F(5)	114(2)
C(22)-C(23)	1.517(16)	F(6)-C(21)-F(4)	104(2)
C(23)-O(3)	1.234(12)	F(5)-C(21)-F(4)	98.7(18)

C(23)-C(24)	1.385(14)	F(6)-C(21)-C(20)	111.8(16)
C(24)-C(25)	1.361(13)	F(5)-C(21)-C(20)	114.5(18)
C(25)-O(4)	1.270(11)	F(4)-C(21)-C(20)	113.0(19)
C(25)-C(26)	1.534(17)	F(9B)-C(22)-F(8B)	107(4)
C(26)-F(11B)	1.18(4)	F(9B)-C(22)-F(8)	124(2)
C(26)-F(12B)	1.26(3)	F(8B)-C(22)-F(8)	57(4)
C(26)-F(11A)	1.30(3)	F(9B)-C(22)-F(7)	30(2)
C(26)-F(12A)	1.25(3)	F(8B)-C(22)-F(7)	132(3)
C(26)-F(10B)	1.8(3)	F(8)-C(22)-F(7)	117(3)
C(26)-F(10A)	1.31(2)	F(9B)-C(22)-F(7B)	90(3)
O(1)-Cu(1)	1.944(6)	F(8B)-C(22)-F(7B)	115(4)
O(2)-Cu(1)	1.970(8)	F(8)-C(22)-F(7B)	61(2)
O(3)-Cu(1)	2.188(7)	F(7)-C(22)-F(7B)	65(3)
O(4)-Cu(1)	1.955(6)	F(9B)-C(22)-F(9)	71(2)
Cu(1)-N(1)	1.984(7)	F(8B)-C(22)-F(9)	49(5)
C(1S)-C(2S)	1.68(7)	F(8)-C(22)-F(9)	104(3)
C(1S)-C(1S)#1	1.59(12)	F(7)-C(22)-F(9)	102(2)
		F(7B)-C(22)-F(9)	144.3(19)
		F(9B)-C(22)-C(23)	117.5(19)
		F(8B)-C(22)-C(23)	118(2)
		F(8)-C(22)-C(23)	116.9(16)
		F(7)-C(22)-C(23)	107(2)
		F(7B)-C(22)-C(23)	107(2)
		F(9)-C(22)-C(23)	108.7(17)
		O(3)-C(23)-C(24)	129.4(9)
		O(3)-C(23)-C(22)	113.3(11)
		C(24)-C(23)-C(22)	117.3(11)
		C(25)-C(24)-C(23)	121.8(9)
		O(4)-C(25)-C(24)	130.7(9)
		O(4)-C(25)-C(26)	110.5(11)
		C(24)-C(25)-C(26)	118.8(11)
		F(11B)-C(26)-F(12B)	116(4)
		F(11B)-C(26)-F(11A)	128(3)
		F(12B)-C(26)-F(11A)	58(2)
		F(11B)-C(26)-F(12A)	55(4)
		F(12B)-C(26)-F(12A)	68(3)
		F(11A)-C(26)-F(12A)	117(3)
		F(11B)-C(26)-F(10B)	70(7)
		F(12B)-C(26)-F(10B)	120(6)
		F(11A)-C(26)-F(10B)	73(6)
		F(12A)-C(26)-F(10B)	116(5)
		F(11B)-C(26)-F(10A)	61(4)
		F(12B)-C(26)-F(10A)	135(3)
		F(11A)-C(26)-F(10A)	88(3)
		F(12A)-C(26)-F(10A)	113(3)
		F(10B)-C(26)-F(10A)	16(6)
		F(11B)-C(26)-C(25)	115(2)
		F(12B)-C(26)-C(25)	112(2)
		F(11A)-C(26)-C(25)	114.4(17)
		F(12A)-C(26)-C(25)	113.6(18)
		F(10B)-C(26)-C(25)	118(4)
		F(10A)-C(26)-C(25)	08.4(16)
		C(18)-O(1)-Cu(1)	127.2(7)
		C(20)-O(2)-Cu(1)	125.9(8)
		C(23)-O(3)-Cu(1)	122.4(7)
		C(25)-O(4)-Cu(1)	126.7(6)
		C(3)-S(1)-C(5)	96.9(5)
		C(2)-S(2)-C(5)	95.4(5)
		C(7)-S(3)-C(6)	95.7(5)
		C(6)-S(4)-C(8)	95.9(5)

	O(1)-Cu(1)-O(4)	172.5(3)
	O(1)-Cu(1)-O(2)	89.8(3)
	O(4)-Cu(1)-O(2)	84.7(3)
	O(1)-Cu(1)-N(1)	90.6(3)
	O(4)-Cu(1)-N(1)	93.1(3)
	O(2)-Cu(1)-N(1)	162.2(3)
	O(1)-Cu(1)-O(3)	98.0(3)
	O(4)-Cu(1)-O(3)	87.9(3)
	O(2)-Cu(1)-O(3)	99.0(3)
	N(1)-Cu(1)-O(3)	98.6(3)
	C(14)-N(1)-C(13)	115.6(8)
	C(14)-N(1)-Cu(1)	120.6(6)
	C(13)-N(1)-Cu(1)	123.7(7)
	C(2S)-C(1S)-C(1S)#1	166(4)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylène tétrathiafulvalène 49**

Formule brute	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	584.53
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	32.9622(9)
b, Å	9.4119(2)
c, Å	14.4659(4)
α, °	90
β, °	96.9400(10)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	4455.0(2)
Z	8
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.743
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	3.706
F(000)	2320
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de θ pour la collecte (θ <sub>min</sub> ; θ <sub>max</sub> ), °	2.70; 27.12
Limite des indices	-42 ≤ h ≤ 41, -11 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 16
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	17042
Réflexions indépendantes	4905 [R(int) = 0.0926]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	99.8 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	4905 / 0 / 247
G.O.F. en F <sup>2</sup>	1.038
Indices R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1218
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1387
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.667; -0.975

**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour le composé 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylène tétrathiafulvalène 49**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3840(1)	206(4)	2308(3)	41(1)
C(2)	3682(1)	1215(4)	1724(3)	39(1)
C(3)	3092(1)	462(4)	2638(3)	41(1)
C(4)	2766(1)	547(5)	3125(3)	43(1)
C(5)	2342(1)	524(5)	4487(3)	45(1)
C(6)	2178(1)	1544(5)	3921(3)	45(1)
C(7)	4522(1)	-549(5)	3748(3)	45(1)
C(8)	4545(1)	870(4)	4234(3)	40(1)
C(9)	4865(1)	1793(5)	4169(4)	53(1)
C(10)	4897(2)	3020(6)	4693(4)	59(1)
C(11)	4309(2)	2539(5)	5281(4)	55(1)
C(12)	4255(1)	1284(5)	4788(3)	49(1)
C(13)	3830(1)	4124(5)	1066(3)	46(1)
C(14)	3959(1)	4681(4)	2025(3)	41(1)
C(15)	3673(1)	5036(5)	2620(3)	50(1)
C(16)	3803(2)	5677(5)	3462(4)	56(1)
C(17)	4456(2)	5600(6)	3207(4)	65(2)
C(18)	4361(1)	4984(6)	2352(3)	55(1)
N(1)	4621(1)	3417(4)	5249(3)	55(1)
N(2)	4183(1)	5973(5)	3768(3)	58(1)
S(1)	3499(1)	-724(1)	2935(1)	48(1)
S(2)	3149(1)	1507(1)	1656(1)	46(1)
S(3)	2730(1)	-522(1)	4117(1)	50(1)
S(4)	2362(1)	1750(1)	2843(1)	48(1)
Se(1)	4386(1)	-446(1)	2391(1)	50(1)
Se(2)	3970(1)	2149(1)	845(1)	47(1)
C(19)	2153(1)	424(5)	5374(3)	52(1)
C(20)	1838(2)	1643(5)	5275(3)	52(1)
C(21)	1842(2)	2330(5)	4303(3)	51(1)

**distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés]  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylséléno)-4',5'-triméthylène tétrathiafulvalène 49**

C(1)-C(2)	1.334(6)	C(2)-C(1)-S(1)	117.0(3)
C(1)-S(1)	1.761(4)	C(2)-C(1)-Se(1)	124.6(3)
C(1)-Se(1)	1.890(4)	S(1)-C(1)-Se(1)	117.8(2)
C(2)-S(2)	1.767(4)	C(1)-C(2)-S(2)	117.2(3)
C(2)-Se(2)	1.893(4)	C(1)-C(2)-Se(2)	124.4(3)
C(3)-C(4)	1.356(6)	S(2)-C(2)-Se(2)	117.8(2)
C(3)-S(2)	1.756(4)	C(4)-C(3)-S(2)	123.8(4)
C(3)-S(1)	1.760(4)	C(4)-C(3)-S(1)	122.6(3)
C(4)-S(4)	1.758(5)	S(2)-C(3)-S(1)	113.5(2)
C(4)-S(3)	1.768(4)	C(3)-C(4)-S(4)	122.9(4)
C(5)-C(6)	1.334(7)	C(3)-C(4)-S(3)	121.5(4)
C(5)-C(19)	1.497(6)	S(4)-C(4)-S(3)	115.6(2)
C(5)-S(3)	1.748(4)	C(6)-C(5)-C(19)	113.0(4)
C(6)-C(21)	1.493(6)	C(6)-C(5)-S(3)	118.4(3)
C(6)-S(4)	1.751(4)	C(19)-C(5)-S(3)	128.6(3)
C(7)-C(8)	1.507(6)	C(5)-C(6)-C(21)	113.2(4)
C(7)-Se(1)	1.963(4)	C(5)-C(6)-S(4)	117.9(4)
C(8)-C(12)	1.376(6)	C(21)-C(6)-S(4)	128.8(4)
C(8)-C(9)	1.377(6)	C(8)-C(7)-Se(1)	114.5(3)
C(9)-C(10)	1.378(7)	C(12)-C(8)-C(9)	116.9(4)

C(10)-N(1)	1.339(6)	C(12)-C(8)-C(7)	121.5(4)
C(11)-N(1)	1.325(6)	C(9)-C(8)-C(7)	121.6(4)
C(11)-C(12)	1.380(7)	C(8)-C(9)-C(10)	120.0(5)
C(13)-C(14)	1.496(6)	N(1)-C(10)-C(9)	123.5(5)
C(13)-Se(2)	1.951(4)	N(1)-C(11)-C(12)	124.6(5)
C(14)-C(18)	1.381(6)	C(8)-C(12)-C(11)	119.2(4)
C(14)-C(15)	1.393(6)	C(14)-C(13)-Se(2)	116.0(3)
C(15)-C(16)	1.380(7)	C(18)-C(14)-C(15)	115.6(4)
C(16)-N(2)	1.307(6)	C(18)-C(14)-C(13)	123.0(4)
C(17)-N(2)	1.329(7)	C(15)-C(14)-C(13)	121.2(4)
C(17)-C(18)	1.368(7)	C(16)-C(15)-C(14)	119.2(5)
C(19)-C(20)	1.540(6)	N(2)-C(16)-C(15)	125.2(5)
C(20)-C(21)	1.550(7)	N(2)-C(17)-C(18)	124.4(5)
		C(17)-C(18)-C(14)	120.3(5)
		C(11)-N(1)-C(10)	115.7(4)
		C(16)-N(2)-C(17)	115.4(4)
		C(3)-S(1)-C(1)	94.3(2)
		C(3)-S(2)-C(2)	94.1(2)
		C(5)-S(3)-C(4)	92.9(2)
		C(6)-S(4)-C(4)	93.2(2)
		C(1)-Se(1)-C(7)	100.43(18)
		C(2)-Se(2)-C(13)	100.64(18)
		C(5)-C(19)-C(20)	102.7(4)
		C(19)-C(20)-C(21)	108.5(4)
		C(6)-C(21)-C(20)	102.5(4)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylène tétrathiafulvalène 50**

Formule brute	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	2338.14
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/c
a, Å	6.17900(10)
b, Å	10.4634(2)
c, Å	34.5966(8)
α, °	90
β, °	91.6490(10)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	2235.86(8)
Z	1
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.736
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	3.693
F(000)	1160
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de θ pour la collecte (θ <sub>min</sub> ; θ <sub>max</sub> ), °	2.63 ; 26.59
Limite des indices	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 13, -43 ≤ l ≤ 43
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	6967
Réflexions indépendantes	4406 [R(int) = 0.0295]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	94.0 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	4406 / 0 / 262

G.O.F. en $F^2$	0.954
Indices R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0946
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0818, wR2 = 0.1123
$\rho_{\max}, \rho_{\min}, e^{-3} \text{ \AA}^{-3}$	0.296 et -0.344

**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour le composé 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylène tétrathiafulvalène 50**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-13408(7)	8570(4)	-51(2)	68(1)
C(5)	-10432(6)	8333(4)	388(1)	52(1)
C(4)	-10521(6)	7272(4)	182(1)	49(1)
C(6)	-7213(6)	6989(4)	640(1)	48(1)
C(7)	-5434(6)	6578(4)	833(1)	51(1)
C(9)	-2062(6)	6399(4)	1296(1)	54(1)
C(8)	-2114(6)	5291(4)	1106(1)	52(1)
C(16)	-1895(9)	6761(5)	2117(2)	77(2)
C(17)	-2701(7)	5443(4)	2182(1)	59(1)
C(21)	-1556(9)	4572(6)	2404(2)	90(2)
C(19)	-5289(10)	3799(6)	2082(2)	89(2)
N(2)	-2172(11)	3383(6)	2466(2)	108(2)
C(18)	-4623(8)	5026(5)	2023(2)	70(1)
C(20)	-4010(14)	3022(6)	2303(2)	102(2)
C(10)	-1434(7)	2491(4)	951(2)	64(1)
C(11)	-2967(7)	1791(4)	1200(1)	57(1)
C(12)	-2255(8)	986(5)	1494(2)	74(2)
C(13)	-3722(9)	336(5)	1708(2)	81(2)
N(1)	-6642(7)	1263(5)	1351(2)	84(1)
C(14)	-5863(9)	500(5)	1625(2)	85(2)
C(15)	-5176(7)	1878(5)	1147(2)	71(1)
C(3)	-12239(7)	9246(4)	293(1)	61(1)
C(2)	-12448(6)	7216(4)	-89(1)	56(1)
S(2)	-8350(2)	8507(1)	734(1)	58(1)
S(1)	-8540(2)	6114(1)	267(1)	57(1)
S(4)	-4075(2)	7533(1)	1179(1)	60(1)
S(3)	-4182(2)	5094(1)	751(1)	61(1)
Se(2)	23(1)	6905(1)	1678(1)	70(1)
Se(1)	-20(1)	3985(1)	1194(1)	67(1)

**distances [en Angström s] et angles interatomiques [en degrés] pour le composé 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylène tétrathiafulvalène 50**

C(1)-C(2)	1.543(6)	C(2)-C(1)-C(3)	108.3(3)
C(1)-C(3)	1.546(6)	C(4)-C(5)-C(3)	113.4(4)
C(5)-C(4)	1.320(6)	C(4)-C(5)-S(2)	118.5(3)
C(5)-C(3)	1.499(5)	C(3)-C(5)-S(2)	128.0(3)
C(5)-S(2)	1.739(4)	C(5)-C(4)-C(2)	113.1(3)
C(4)-C(2)	1.496(5)	C(5)-C(4)-S(1)	118.4(3)
C(4)-S(1)	1.742(4)	C(2)-C(4)-S(1)	128.5(3)
C(6)-C(7)	1.341(5)	C(7)-C(6)-S(1)	123.7(3)
C(6)-S(1)	1.764(4)	C(7)-C(6)-S(2)	121.3(3)
C(6)-S(2)	1.771(4)	S(1)-C(6)-S(2)	114.9(2)
C(7)-S(4)	1.754(4)	C(6)-C(7)-S(4)	121.8(3)
C(7)-S(3)	1.762(4)	C(6)-C(7)-S(3)	124.0(3)
C(9)-C(8)	1.334(6)	S(4)-C(7)-S(3)	114.1(2)
C(9)-S(4)	1.758(4)	C(8)-C(9)-S(4)	117.8(3)
C(9)-Se(2)	1.893(4)	C(8)-C(9)-Se(2)	126.5(3)

C(8)-S(3)	1.757(4)	S(4)-C(9)-Se(2)	115.8(3)
C(8)-Se(1)	1.900(4)	C(9)-C(8)-S(3)	117.0(3)
C(16)-C(17)	1.485(7)	C(9)-C(8)-Se(1)	122.6(3)
C(16)-Se(2)	1.960(5)	S(3)-C(8)-Se(1)	120.4(3)
C(17)-C(18)	1.366(6)	C(17)-C(16)-Se(2)	113.7(4)
C(17)-C(21)	1.375(7)	C(18)-C(17)-C(21)	116.2(5)
C(21)-N(2)	1.320(8)	C(18)-C(17)-C(16)	121.8(4)
C(19)-C(20)	1.354(9)	C(21)-C(17)-C(16)	122.0(5)
C(19)-C(18)	1.365(7)	N(2)-C(21)-C(17)	124.6(5)
N(2)-C(20)	1.309(8)	C(20)-C(19)-C(18)	118.4(6)
C(10)-C(11)	1.491(6)	C(20)-N(2)-C(21)	116.9(6)
C(10)-Se(1)	1.969(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(5)
C(11)-C(15)	1.374(6)	N(2)-C(20)-C(19)	123.7(6)
C(11)-C(12)	1.384(6)	C(11)-C(10)-Se(1)	115.1(3)
C(12)-C(13)	1.367(7)	C(15)-C(11)-C(12)	115.5(5)
C(13)-C(14)	1.356(7)	C(15)-C(11)-C(10)	122.4(4)
N(1)-C(14)	1.320(7)	C(12)-C(11)-C(10)	122.0(4)
N(1)-C(15)	1.331(6)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(5)
		C(14)-C(13)-C(12)	118.8(5)
		C(14)-N(1)-C(15)	115.7(4)
		N(1)-C(14)-C(13)	124.1(5)
		N(1)-C(15)-C(11)	125.9(5)
		C(5)-C(3)-C(1)	101.9(3)
		C(4)-C(2)-C(1)	102.2(3)
		C(5)-S(2)-C(6)	94.0(2)
		C(4)-S(1)-C(6)	94.15(19)
		C(7)-S(4)-C(9)	95.4(2)
		C(8)-S(3)-C(7)	95.6(2)
		C(9)-Se(2)-C(16)	96.0(2)
		C(8)-Se(1)-C(10)	102.13(18)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-méthylène dithiotétrathiafulvalène 51**

Formule brute	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	1053.60
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	32.4218(12)
b, Å	9.4909(3)
c, Å	14.2989(6)
α, °	90
β, °	96.797(2)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	4369.0(3)
Z	4
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.602
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	0.828
F(000)	2160
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de θ pour la collecte (θ <sub>min</sub> ; θ <sub>max</sub> ), °	3.00; 26.36
Limite des indices	-39 ≤ h ≤ 40, -1 ≤ k ≤ 11, -176 ≤ l ≤ 17
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	8582
Réflexions indépendantes	4434 [R(int) = 0.0292]

Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	99.6 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	4434 / 0 / 263
G.O.F. en F <sup>2</sup>	0.983
Indices R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1072
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0799, wR2 = 0.1283
$\rho_{\max}, \rho_{\min}, e^{-\text{Å}^{-3}}$	0.230 et -0.272

**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour le composé 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-méthylène dithiotétrathiafulvalène 51**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8221(2)	1661(4)	4583(3)	80(1)
C(2)	7673(1)	490(4)	5514(2)	61(1)
C(3)	7834(1)	1541(4)	6062(2)	61(1)
C(4)	7245(1)	522(4)	6889(2)	58(1)
C(5)	6908(1)	464(3)	7347(2)	54(1)
C(6)	6140(1)	234(3)	7626(2)	54(1)
C(7)	6296(1)	1258(3)	8219(2)	53(1)
C(10)	5482(1)	-498(3)	6270(2)	62(1)
C(11)	5457(1)	877(3)	5765(2)	51(1)
C(15)	5732(1)	1247(4)	5140(2)	61(1)
C(14)	5672(1)	2511(4)	4645(3)	66(1)
C(13)	5112(1)	3045(4)	5346(3)	78(1)
C(12)	5141(1)	1831(4)	5870(3)	69(1)
C(16)	6150(1)	3942(4)	8914(2)	62(1)
C(17)	6029(1)	4614(3)	7979(2)	53(1)
C(18)	5623(1)	4926(4)	7655(3)	73(1)
C(19)	5532(1)	5646(5)	6814(3)	86(1)
C(20)	6197(1)	5745(4)	6575(3)	70(1)
C(21)	6322(1)	5026(4)	7411(3)	65(1)
N(1)	5373(1)	3400(3)	4732(2)	70(1)
N(2)	5814(1)	6049(3)	6265(2)	74(1)
S(1)	7845(1)	266(1)	4416(1)	86(1)
S(2)	8204(1)	2618(1)	5652(1)	89(1)
S(3)	7303(1)	-608(1)	5932(1)	71(1)
S(4)	7656(1)	1720(1)	7167(1)	67(1)
S(5)	6500(1)	-717(1)	7043(1)	65(1)
S(6)	6835(1)	1542(1)	8313(1)	62(1)
S(7)	5628(1)	-372(1)	7539(1)	65(1)
S(8)	6008(1)	2108(1)	9007(1)	63(1)

**distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés]  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-méthylène dithiotétrathiafulvalène 51**

C(1)-S(2)	1.785(4)	S(2)-C(1)-S(1)	113.6(2)
C(1)-S(1)	1.796(5)	C(3)-C(2)-S(1)	118.5(3)
C(2)-C(3)	1.335(5)	C(3)-C(2)-S(3)	118.7(3)
C(2)-S(1)	1.740(3)	S(1)-C(2)-S(3)	122.8(2)
C(2)-S(3)	1.747(4)	C(2)-C(3)-S(2)	118.7(3)
C(3)-S(2)	1.731(4)	C(2)-C(3)-S(4)	117.1(3)
C(3)-S(4)	1.752(3)	S(2)-C(3)-S(4)	124.2(2)
C(4)-C(5)	1.338(5)	C(5)-C(4)-S(4)	123.7(3)
C(4)-S(4)	1.762(4)	C(5)-C(4)-S(3)	121.5(3)
C(4)-S(3)	1.766(3)	S(4)-C(4)-S(3)	114.7(2)

C(5)-S(5)	1.750(4)	C(4)-C(5)-S(5)	122.8(3)
C(5)-S(6)	1.757(3)	C(4)-C(5)-S(6)	123.6(3)
C(6)-C(7)	1.348(4)	S(5)-C(5)-S(6)	113.56(19)
C(6)-S(7)	1.749(3)	C(7)-C(6)-S(7)	124.3(3)
C(6)-S(5)	1.759(3)	C(7)-C(6)-S(5)	116.6(3)
C(7)-S(8)	1.744(3)	S(7)-C(6)-S(5)	118.34(19)
C(7)-S(6)	1.759(3)	C(6)-C(7)-S(8)	123.4(3)
C(10)-C(11)	1.489(4)	C(6)-C(7)-S(6)	117.0(3)
C(10)-S(7)	1.825(3)	S(8)-C(7)-S(6)	118.91(19)
C(11)-C(15)	1.381(5)	C(11)-C(10)-S(7)	114.7(2)
C(11)-C(12)	1.388(5)	C(15)-C(11)-C(12)	116.5(3)
C(15)-C(14)	1.395(5)	C(15)-C(11)-C(10)	122.2(3)
C(14)-N(1)	1.304(5)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(3)
C(13)-N(1)	1.331(5)	C(11)-C(15)-C(14)	118.9(3)
C(13)-C(12)	1.372(5)	N(1)-C(14)-C(15)	124.7(4)
C(16)-C(17)	1.491(5)	N(1)-C(13)-C(12)	124.4(4)
C(16)-S(8)	1.809(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(4)
C(17)-C(21)	1.376(5)	C(17)-C(16)-S(8)	115.8(2)
C(17)-C(18)	1.377(5)	C(21)-C(17)-C(18)	116.0(3)
C(18)-C(19)	1.383(5)	C(21)-C(17)-C(16)	121.7(3)
C(19)-N(2)	1.330(5)	C(18)-C(17)-C(16)	122.2(3)
C(20)-N(2)	1.300(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.7(4)
C(20)-C(21)	1.394(5)	N(2)-C(19)-C(18)	124.5(4)
		N(2)-C(20)-C(21)	124.8(4)
		C(17)-C(21)-C(20)	119.6(4)
		C(14)-N(1)-C(13)	115.9(3)
		C(20)-N(2)-C(19)	115.4(4)
		C(2)-S(1)-C(1)	94.28(18)
		C(3)-S(2)-C(1)	94.71(19)
		C(2)-S(3)-C(4)	92.56(17)
		C(3)-S(4)-C(4)	93.15(17)
		C(5)-S(5)-C(6)	94.48(16)
		C(5)-S(6)-C(7)	94.33(16)
		C(6)-S(7)-C(10)	102.90(16)
		C(7)-S(8)-C(16)	103.70(17)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène 54**

Formule brute	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	500.73
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a, Å	33.2641(10)
b, Å	9.3094(4)
c, Å	14.4259(4)
α, °	90
β, °	96.956(3)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	4434.4(3)
Z	8
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.500
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	0.630
F(000)	2064
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite

Gamme de $\theta$ pour la collecte ( $\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ ), °	2.27; 26.42
Limite des indices	-41 ≤ h ≤ 41, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	8341
Réflexions indépendantes	4305 [R(int) = 0.0337]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	94.3 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	4305 / 0 / 271
G.O.F. en F <sup>2</sup>	0.914
Indices R [ $\geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1118
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0931, wR2 = 0.1439
$\rho_{\max}$ , $\rho_{\min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.236 et -0.268

**Coordonnées atomiques (x 10<sup>-4</sup>) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène 54**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2381(1)	404(4)	4524(2)	62(1)
C(2)	2251(1)	169(5)	5390(3)	75(1)
C(3)	1957(1)	1047(6)	5680(3)	82(1)
C(4)	1787(1)	2108(5)	5117(3)	77(1)
C(5)	1906(1)	2358(5)	4247(3)	71(1)
C(6)	2203(1)	1510(4)	3951(2)	59(1)
C(7)	2805(1)	564(4)	3147(2)	59(1)
C(8)	3134(1)	576(4)	2696(2)	58(1)
C(9)	3719(1)	1379(4)	1778(2)	55(1)
C(10)	3883(1)	359(4)	2372(2)	56(1)
C(11)	4538(1)	-492(4)	3662(2)	61(1)
C(12)	4569(1)	878(4)	4218(2)	54(1)
C(13)	4297(1)	1214(4)	4834(2)	62(1)
C(14)	4349(1)	2459(4)	5358(3)	69(1)
N(1)	4647(1)	3381(4)	5299(2)	72(1)
C(15)	4907(1)	3056(5)	4700(3)	78(1)
C(16)	4878(1)	1844(4)	4153(3)	70(1)
C(17)	3850(1)	4104(4)	1050(2)	62(1)
C(18)	3979(1)	4737(3)	1986(2)	53(1)
C(19)	3698(1)	5175(4)	2553(2)	61(1)
C(20)	3826(1)	5815(4)	3407(3)	70(1)
N(2)	4205(1)	6024(4)	3727(2)	76(1)
C(21)	4477(1)	5607(5)	3177(3)	87(1)
C(22)	4381(1)	4958(5)	2323(3)	74(1)
S(1)	2761(1)	-600(1)	4090(1)	71(1)
S(2)	2387(1)	1696(1)	2864(1)	68(1)
S(3)	3547(1)	-582(1)	3006(1)	69(1)
S(4)	3192(1)	1672(1)	1731(1)	66(1)
S(5)	4381(1)	-249(1)	2421(1)	69(1)
S(6)	3980(1)	2216(1)	946(1)	64(1)

**distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés]  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-benzotétrathiafulvalène 54**

C(1)-C(2)	1.388(5)	C(2)-C(1)-C(6)	119.2(4)
C(1)-C(6)	1.406(5)	C(2)-C(1)-S(1)	123.8(3)
C(1)-S(1)	1.748(4)	C(6)-C(1)-S(1)	117.0(3)
C(2)-C(3)	1.377(6)	C(3)-C(2)-C(1)	119.4(4)

C(3)-C(4)	1.358(6)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)
C(4)-C(5)	1.381(5)	C(3)-C(4)-C(5)	121.4(4)
C(5)-C(6)	1.370(5)	C(6)-C(5)-C(4)	118.9(4)
C(6)-S(2)	1.761(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120.5(4)
C(7)-C(8)	1.339(5)	C(5)-C(6)-S(2)	124.2(3)
C(7)-S(2)	1.753(4)	C(1)-C(6)-S(2)	115.3(3)
C(7)-S(1)	1.759(4)	C(8)-C(7)-S(2)	123.6(3)
C(8)-S(4)	1.756(4)	C(8)-C(7)-S(1)	122.0(3)
C(8)-S(3)	1.761(4)	S(2)-C(7)-S(1)	114.4(2)
C(9)-C(10)	1.349(5)	C(7)-C(8)-S(4)	124.4(3)
C(9)-S(6)	1.748(3)	C(7)-C(8)-S(3)	122.0(3)
C(9)-S(4)	1.765(4)	S(4)-C(8)-S(3)	113.5(2)
C(10)-S(5)	1.743(4)	C(10)-C(9)-S(6)	123.6(3)
C(10)-S(3)	1.761(4)	C(10)-C(9)-S(4)	117.2(3)
C(11)-C(12)	1.504(5)	S(6)-C(9)-S(4)	118.6(2)
C(11)-S(5)	1.817(4)	C(9)-C(10)-S(5)	124.3(3)
C(12)-C(13)	1.377(5)	C(9)-C(10)-S(3)	116.5(3)
C(12)-C(16)	1.377(5)	S(5)-C(10)-S(3)	118.5(2)
C(13)-C(14)	1.384(5)	C(12)-C(11)-S(5)	114.4(3)
C(14)-N(1)	1.319(5)	C(13)-C(12)-C(16)	116.6(3)
N(1)-C(15)	1.331(5)	C(13)-C(12)-C(11)	121.9(3)
C(15)-C(16)	1.373(6)	C(16)-C(12)-C(11)	121.4(3)
C(17)-C(18)	1.489(5)	C(12)-C(13)-C(14)	119.6(4)
C(17)-S(6)	1.821(4)	N(1)-C(14)-C(13)	123.7(4)
C(18)-C(19)	1.375(5)	C(14)-N(1)-C(15)	116.5(3)
C(18)-C(22)	1.382(5)	N(1)-C(15)-C(16)	123.6(4)
C(19)-C(20)	1.388(5)	C(15)-C(16)-C(12)	120.0(4)
C(20)-N(2)	1.306(5)	C(18)-C(17)-S(6)	114.3(2)
N(2)-C(21)	1.331(5)	C(19)-C(18)-C(22)	116.4(3)
C(21)-C(22)	1.375(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.9(3)
		C(22)-C(18)-C(17)	122.6(3)
		C(18)-C(19)-C(20)	119.9(4)
		N(2)-C(20)-C(19)	123.8(4)
		C(20)-N(2)-C(21)	116.3(4)
		N(2)-C(21)-C(22)	124.2(4)
		C(21)-C(22)-C(18)	119.3(4)
		C(1)-S(1)-C(7)	94.53(18)
		C(7)-S(2)-C(6)	94.89(17)
		C(8)-S(3)-C(10)	95.07(17)
		C(8)-S(4)-C(9)	94.84(17)
		C(10)-S(5)-C(11)	103.82(17)
		C(9)-S(6)-C(17)	103.35(16)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-éthylène dioxytétrathiafulvalène 55**

Formule brute	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	480.66
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/c
a, Å	5.7072(3)
b, Å	16.2133(10)
c, Å	24.1363(15)
α, °	90
β, °	93.831(3)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	2228.4(2)
Z	1
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	0.358

Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	0.158
F(000)	246
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de thêta pour la collecte ( $\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ ), °	3.58 ; 25.07
Limite des indices	-6 ≤ h ≤ 6, -18 ≤ k ≤ 19, -28 ≤ l ≤ 28
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	5992
Réflexions indépendantes	3774 [R(int) = 0.0641]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	95.3 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	3774 / 0 / 271
G.O.F. en F <sup>2</sup>	1.034
Indices R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1331
Indices (toutes les données)	R1 = 0.1248, wR2 = 0.1666
$\rho_{\max}, \rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.329 et -0.309

**Coordonnées atomiques (x 10<sup>-4</sup>) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) pour le composé 4,5-Bis(4-picolythio)-4',5'-éthylènedioxytétrathiafulvalène 55**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-4572(14)	3142(6)	4646(3)	112(3)
C(2)	-3969(18)	3827(6)	4972(4)	140(4)
C(3)	b -1797(9)	3562(4)	4067(2)	61(2)
C(4)	-1965(9)	4318(4)	4255(2)	67(2)
C(5)	806(8)	4435(4)	3480(2)	53(1)
C(6)	2474(8)	4681(3)	3150(2)	54(1)
C(7)	5795(7)	4746(4)	2469(2)	51(1)
C(8)	5581(8)	5519(4)	2651(2)	55(1)
C(9)	6425(9)	3617(4)	1621(3)	74(2)
C(10)	8152(9)	3285(4)	1237(2)	59(1)
C(11)	9865(10)	2729(4)	1416(3)	71(2)
C(12)	11427(11)	2460(5)	1044(4)	85(2)
C(13)	9753(13)	3209(5)	359(3)	88(2)
C(14)	8120(10)	3520(4)	691(3)	75(2)
C(15)	5039(10)	6839(4)	1956(2)	72(2)
C(16)	4446(9)	6293(3)	1466(2)	58(1)
C(17)	2443(9)	5821(4)	1431(3)	71(2)
C(18)	1988(10)	5317(5)	984(3)	78(2)
C(19)	5315(10)	5704(5)	601(2)	75(2)
C(20)	5905(9)	6230(4)	1034(2)	67(2)
N(1)	11422(10)	2683(4)	528(3)	92(2)
N(2)	3370(9)	5246(4)	564(2)	82(2)
O(1)	-2886(7)	2890(3)	4270(2)	83(1)
O(2)	-3227(8)	4544(3)	4688(2)	94(2)
S(1)	-133(3)	3402(1)	3496(1)	69(1)
S(2)	-545(3)	5113(1)	3924(1)	72(1)
S(3)	3896(3)	4004(1)	2723(1)	71(1)
S(4)	3460(3)	5707(1)	3130(1)	68(1)
S(5)	7933(2)	4411(1)	2034(1)	63(1)
S(6)	7199(3)	6359(1)	2445(1)	72(1)

**distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés]  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-éthylène dioxytétrathiafulvalène 55**

C(1)-C(2)	1.391(11)	C(2)-C(1)-O(1)	115.9(7)
C(1)-O(1)	1.426(7)	C(1)-C(2)-O(2)	116.8(7)
C(2)-O(2)	1.427(9)	C(4)-C(3)-O(1)	125.3(5)
C(3)-C(4)	1.312(8)	C(4)-C(3)-S(1)	117.9(5)
C(3)-O(1)	1.361(7)	O(1)-C(3)-S(1)	116.8(4)
C(3)-S(1)	1.745(5)	C(3)-C(4)-O(2)	124.9(6)
C(4)-O(2)	1.360(6)	C(3)-C(4)-S(2)	119.1(4)
C(4)-S(2)	1.745(6)	O(2)-C(4)-S(2)	116.0(5)
C(5)-C(6)	1.341(7)	C(6)-C(5)-S(2)	122.4(4)
C(5)-S(2)	1.751(5)	C(6)-C(5)-S(1)	121.7(4)
C(5)-S(1)	1.760(6)	S(2)-C(5)-S(1)	115.9(3)
C(6)-S(3)	1.743(5)	C(5)-C(6)-S(3)	122.8(4)
C(6)-S(4)	1.758(6)	C(5)-C(6)-S(4)	122.6(4)
C(7)-C(8)	1.335(7)	S(3)-C(6)-S(4)	114.6(3)
C(7)-S(5)	1.749(5)	C(8)-C(7)-S(5)	124.9(4)
C(7)-S(3)	1.757(5)	C(8)-C(7)-S(3)	117.1(4)
C(8)-S(6)	1.737(5)	S(5)-C(7)-S(3)	117.9(3)
C(8)-S(4)	1.757(5)	C(7)-C(8)-S(6)	125.5(4)
C(9)-C(10)	1.497(7)	C(7)-C(8)-S(4)	117.4(4)
C(9)-S(5)	1.812(6)	S(6)-C(8)-S(4)	117.1(3)
C(10)-C(14)	1.371(8)	C(10)-C(9)-S(5)	106.7(4)
C(10)-C(11)	1.379(8)	C(14)-C(10)-C(11)	116.5(5)
C(11)-C(12)	1.377(9)	C(14)-C(10)-C(9)	121.9(6)
C(12)-N(1)	1.298(9)	C(11)-C(10)-C(9)	121.6(5)
C(13)-N(1)	1.322(9)	C(12)-C(11)-C(10)	118.6(6)
C(13)-C(14)	1.366(9)	N(1)-C(12)-C(11)	125.3(6)
C(15)-C(16)	1.499(8)	N(1)-C(13)-C(14)	124.2(6)
C(15)-S(6)	1.823(6)	C(13)-C(14)-C(10)	119.7(6)
C(16)-C(17)	1.373(7)	C(16)-C(15)-S(6)	111.5(4)
C(16)-C(20)	1.380(7)	C(17)-C(16)-C(20)	117.1(6)
C(17)-C(18)	1.364(9)	C(17)-C(16)-C(15)	121.3(5)
C(18)-N(2)	1.331(7)	C(20)-C(16)-C(15)	121.6(5)
C(19)-N(2)	1.334(8)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(5)
C(19)-C(20)	1.374(9)	N(2)-C(18)-C(17)	124.3(6)
		N(2)-C(19)-C(20)	123.9(5)
		C(19)-C(20)-C(16)	119.4(6)
		C(12)-N(1)-C(13)	115.6(6)
		C(18)-N(2)-C(19)	115.7(6)
		C(3)-O(1)-C(1)	110.1(5)
		C(4)-O(2)-C(2)	109.7(5)
		C(3)-S(1)-C(5)	93.4(3)
		C(4)-S(2)-C(5)	93.0(3)
		C(6)-S(3)-C(7)	95.6(3)
		C(8)-S(4)-C(6)	95.2(3)
		C(7)-S(5)-C(9)	103.1(2)
		C(8)-S(6)-C(15)	99.8(3)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylène dithio)tétrathiafulvalène 39**

Formule brute	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N S <sub>6</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	421.63
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P-1
a, Å	6.875(5)
b, Å	9.950(5)
c, Å	13.761(5)

$\alpha, ^\circ$	84.940(5)
$\beta, ^\circ$	81.559(5)
$\gamma, ^\circ$	73.120(5)
Volume, $\text{Å}^3$	890.0(9)
Z	2
Densité calculée, $\text{g cm}^{-3}$	1.573
Coefficient d'absorption, $\text{mm}^{-1}$	0.767
F(000)	432
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	293(2)
Longueur d'onde, $\text{Å}$	0.71069
Monochromateur	graphite
Gamme de $\theta$ pour la collecte ( $\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ ), $^\circ$	2.14; 27.45
Limite des indices	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 17$
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	7410
Réflexions indépendantes	4044 [R(int) = 0.0245]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	99.7 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	4044 / 0 / 217
G.O.F. en $F^2$	1.067
Indices R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0755, wR2 = 0.2060
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0947, wR2 = 0.2222
$\rho_{\max}, \rho_{\min}, e \text{ Å}^{-3}$	1.435 et -0.821

**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour le composé 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylène dithio)tétrathiafulvalène 39**

	x	y	z	U(eq)
S(2)	3154(2)	5120(1)	1493(1)	52(1)
S(4)	3907(2)	9241(1)	1930(1)	62(1)
S(3)	325(2)	8139(1)	2214(1)	59(1)
S(1)	6813(2)	6188(1)	1210(1)	57(1)
S(5)	-2120(2)	10231(1)	3641(1)	70(1)
S(6)	2134(2)	11586(2)	3254(1)	76(1)
C(3)	7255(7)	4372(4)	1091(3)	47(1)
C(4)	5531(7)	3881(4)	1210(3)	47(1)
C(2)	2972(7)	7786(4)	1874(3)	49(1)
C(8)	9193(7)	3468(5)	843(4)	61(1)
C(1)	4165(6)	6527(4)	1577(3)	44(1)
C(10)	1802(7)	10105(5)	2763(4)	55(1)
C(13)	-3949(8)	12720(6)	4438(5)	68(1)
C(9)	191(7)	9591(5)	2903(4)	54(1)
C(16)	-7141(8)	14489(7)	4524(5)	74(2)
C(5)	5736(9)	2481(5)	1087(4)	61(1)
C(17)	-5269(9)	13818(7)	3998(5)	75(2)
N(1)	-7666(7)	14148(5)	5464(5)	80(1)
C(14)	-4504(9)	12349(7)	5407(6)	86(2)
C(6)	7692(10)	1578(5)	833(4)	71(2)
C(11)	-365(11)	12333(10)	3844(11)	191(7)
C(7)	9376(9)	2072(6)	716(4)	72(2)
C(12)	-1878(12)	11929(7)	3918(9)	140(4)

C(15)	-6394(11)	13132(8)	5876(6)	90(2)
-------	-----------	----------	---------	-------

**distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés]  
pour le composé 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylène dithio)tétrathiafulvalène 39**

S(2)-C(4)	1.752(4)	C(4)-S(2)-C(1)	95.5(2)
S(2)-C(1)	1.753(4)	C(2)-S(4)-C(10)	93.7(2)
S(4)-C(2)	1.758(4)	C(2)-S(3)-C(9)	93.3(2)
S(4)-C(10)	1.764(5)	C(1)-S(1)-C(3)	95.2(2)
S(3)-C(2)	1.750(5)	C(9)-S(5)-C(12)	100.2(3)
S(3)-C(9)	1.769(5)	C(10)-S(6)-C(11)	100.6(3)
S(1)-C(1)	1.757(4)	C(8)-C(3)-C(4)	120.6(4)
S(1)-C(3)	1.761(4)	C(8)-C(3)-S(1)	122.9(4)
S(5)-C(9)	1.736(4)	C(4)-C(3)-S(1)	116.5(3)
S(5)-C(12)	1.823(7)	C(5)-C(4)-C(3)	120.1(4)
S(6)-C(10)	1.760(5)	C(5)-C(4)-S(2)	123.0(4)
S(6)-C(11)	1.766(7)	C(3)-C(4)-S(2)	116.8(3)
C(3)-C(8)	1.388(6)	C(1)-C(2)-S(3)	122.9(4)
C(3)-C(4)	1.391(6)	C(1)-C(2)-S(4)	123.3(4)
C(4)-C(5)	1.382(6)	S(3)-C(2)-S(4)	113.7(2)
C(2)-C(1)	1.343(6)	C(7)-C(8)-C(3)	118.7(5)
C(8)-C(7)	1.382(8)	C(2)-C(1)-S(2)	121.8(3)
C(10)-C(9)	1.332(7)	C(2)-C(1)-S(1)	122.8(3)
C(13)-C(17)	1.362(9)	S(2)-C(1)-S(1)	115.4(2)
C(13)-C(14)	1.380(9)	C(9)-C(10)-S(6)	129.6(4)
C(13)-C(12)	1.519(7)	C(9)-C(10)-S(4)	116.7(3)
C(16)-N(1)	1.332(8)	S(6)-C(10)-S(4)	113.6(3)
C(16)-C(17)	1.393(8)	C(17)-C(13)-C(14)	118.0(5)
C(5)-C(6)	1.397(7)	C(17)-C(13)-C(12)	122.7(7)
N(1)-C(15)	1.280(9)	C(14)-C(13)-C(12)	119.2(7)
C(14)-C(15)	1.402(9)	C(10)-C(9)-S(5)	127.7(4)
C(6)-C(7)	1.368(9)	C(10)-C(9)-S(3)	117.3(3)
C(11)-C(12)	1.207(10)	S(5)-C(9)-S(3)	114.9(3)
		N(1)-C(16)-C(17)	122.7(6)
		C(4)-C(5)-C(6)	119.0(5)
		C(13)-C(17)-C(16)	119.3(6)
		C(15)-N(1)-C(16)	117.4(5)
		C(13)-C(14)-C(15)	117.8(6)
		C(7)-C(6)-C(5)	120.4(5)
		C(12)-C(11)-S(6)	130.2(6)
		C(6)-C(7)-C(8)	121.2(5)
		C(11)-C(12)-C(13)	123.7(6)
		C(11)-C(12)-S(5)	129.4(5)
		C(13)-C(12)-S(5)	106.3(4)
		N(1)-C(15)-C(14)	124.7(7)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-timéthylènedioxytétrathiafulvalène 52**

Formule brute	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	554.85
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	Pc
a, Å	15.5324(4)
b, Å	5.83730(10)
c, Å	27.0956(7)
α, °	90
β, °	102.6970(10)
γ, °	90
Volume, Å <sup>3</sup>	2396.61(10)

Z	4
Densité calculée, g cm <sup>-3</sup>	1.538
Coefficient d'absorption, mm <sup>-1</sup>	0.759
F(000)	1144
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	100(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Monochromateur	graphite
Gamme de theta pour la collecte ( $\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ ), °	2.26; 27.50
Limite des indices	-20 ≤ h ≤ 20, -7 ≤ k ≤ 7, -35 ≤ l ≤ 35
Conditions d'affinement : /	
Réflexions collectées	30768
Réflexions indépendantes	10952 [R(int) = 0.0308]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Fraction de la sphère enregistrée	99.9 %
Correction d'absorption	Scalepack
Méthode d'affinement	Moindre carré Matrice entière en F2
Données / contraintes / paramètres	10952 / 2 / 560
G.O.F. en F <sup>2</sup>	1.119
Indices R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0630
Indices (toutes les données)	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0709
$\rho_{\max}$ , $\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.767 et -0.262

**Coordonnées atomiques (x 10<sup>-4</sup>) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-timéthylènedioxytétrathiafulvalène 52**

	x	y	z	U(eq)
S(1A)	-1566(1)	51(1)	4325(1)	22(1)
S(2A)	235(1)	27(1)	4977(1)	20(1)
S(3A)	-2062(1)	4474(1)	4930(1)	19(1)
S(4A)	-306(1)	4340(1)	5615(1)	17(1)
S(5A)	-1255(1)	-4384(1)	3809(1)	21(1)
S(6A)	749(1)	-4271(1)	4494(1)	22(1)
S(7A)	-2925(1)	6912(1)	5657(1)	22(1)
S(8A)	-892(1)	6628(1)	6472(1)	19(1)
N(1A)	-3225(1)	-8103(4)	2270(1)	30(1)
N(2A)	-388(2)	-1137(5)	2667(1)	44(1)
C(1A)	-877(1)	-2247(3)	4256(1)	18(1)
C(2A)	-59(1)	-2265(4)	4547(1)	17(1)
C(3A)	-806(1)	1322(4)	4830(1)	18(1)
C(4A)	-1027(1)	3114(4)	5085(1)	18(1)
C(5A)	-1968(1)	5674(4)	5536(1)	18(1)
C(6A)	-1163(1)	5608(4)	5852(1)	17(1)
C(7A)	-2309(2)	-3271(5)	3471(1)	40(1)
C(8A)	-2643(2)	-4941(4)	3050(1)	27(1)
C(9A)	-2477(2)	-4602(4)	2574(1)	29(1)
C(10A)	-2782(2)	-6208(5)	2198(1)	29(1)
C(11A)	-3373(2)	-8398(4)	2732(1)	30(1)
C(12A)	-3102(2)	-6890(5)	3129(1)	29(1)
C(13A)	1361(2)	-2602(5)	4107(1)	28(1)
C(14A)	781(2)	-2039(5)	3597(1)	27(1)
C(15A)	648(2)	-3619(5)	3202(1)	30(1)
C(16A)	71(2)	-3080(5)	2751(1)	36(1)
C(17A)	-260(2)	370(5)	3050(1)	42(1)
C(18A)	315(2)	5(5)	3511(1)	34(1)

C(19A)	-2590(2)	9894(4)	5774(1)	24(1)
C(20A)	-2066(2)	10436(4)	6303(1)	24(1)
C(21A)	-1101(2)	9695(4)	6410(1)	23(1)
S(1B)	-5828(1)	-186(1)	2662(1)	23(1)
S(2B)	-7677(1)	-1191(1)	2693(1)	22(1)
S(3B)	-5163(1)	-4617(1)	3349(1)	20(1)
S(4B)	-6968(1)	-5611(1)	3444(1)	19(1)
S(5B)	-6310(1)	3925(1)	1990(1)	20(1)
S(6B)	-8417(1)	2606(1)	1986(1)	23(1)
S(7B)	-4293(1)	-6848(1)	4316(1)	21(1)
S(8B)	-6449(1)	-7974(1)	4436(1)	21(1)
N(1B)	-4495(1)	7767(3)	849(1)	23(1)
N(2B)	-6943(1)	243(4)	461(1)	30(1)
C(1B)	-6649(1)	1580(4)	2301(1)	18(1)
C(2B)	-7487(1)	1129(4)	2316(1)	19(1)
C(3B)	-6565(1)	-1991(4)	2889(1)	18(1)
C(4B)	-6280(1)	-3782(4)	3186(1)	18(1)
C(5B)	-5279(1)	-6154(4)	3891(1)	18(1)
C(6B)	-6109(1)	-6610(4)	3936(1)	18(1)
C(7B)	-5481(2)	2567(4)	1705(1)	23(1)
C(8B)	-5122(1)	4367(4)	1410(1)	19(1)
C(9B)	-4694(2)	6303(4)	1644(1)	23(1)
C(10B)	-4390(1)	7934(4)	1352(1)	23(1)
C(11B)	-4894(1)	5894(4)	629(1)	22(1)
C(12B)	-5214(1)	4146(4)	889(1)	21(1)
C(13B)	-8760(2)	622(4)	1456(1)	24(1)
C(14B)	-8112(1)	491(4)	1118(1)	21(1)
C(15B)	-7596(2)	-1419(4)	1103(1)	27(1)
C(16B)	-7026(2)	-1474(4)	774(1)	33(1)
C(17B)	-7443(2)	2093(4)	483(1)	26(1)
C(18B)	-8019(2)	2302(4)	798(1)	24(1)
C(19B)	-4336(2)	-9953(4)	4369(1)	25(1)
C(20B)	-4948(2)	-10900(4)	4689(1)	25(1)
C(21B)	-5932(2)	-10781(4)	4451(1)	25(1)

**distances [en Angströms] et angles interatomiques [en de grés]  
pour le composé 4,5-Bis(4-picolylthio)-4',5'-timéthylène dioxytétrathiafulvalène** **52**

S(1A)-C(1A)	1.752(2)	S(1B)-C(1B)	1.760(2)
S(1A)-C(3A)	1.762(2)	S(1B)-C(3B)	1.763(2)
S(2A)-C(3A)	1.750(2)	S(2B)-C(3B)	1.756(2)
S(2A)-C(2A)	1.767(2)	S(2B)-C(2B)	1.760(2)
S(3A)-C(4A)	1.760(2)	S(3B)-C(4B)	1.763(2)
S(3A)-C(5A)	1.760(2)	S(3B)-C(5B)	1.765(2)
S(4A)-C(6A)	1.763(2)	S(4B)-C(4B)	1.761(2)
S(4A)-C(4A)	1.766(2)	S(4B)-C(6B)	1.765(2)
S(5A)-C(1A)	1.747(2)	S(5B)-C(1B)	1.748(2)
S(5A)-C(7A)	1.812(2)	S(5B)-C(7B)	1.823(2)
S(6A)-C(2A)	1.745(2)	S(6B)-C(2B)	1.750(2)
S(6A)-C(13A)	1.842(2)	S(6B)-C(13B)	1.830(2)
S(7A)-C(5A)	1.748(2)	S(7B)-C(5B)	1.749(2)
S(7A)-C(19A)	1.825(3)	S(7B)-C(19B)	1.821(2)
S(8A)-C(6A)	1.745(2)	S(8B)-C(6B)	1.750(2)
S(8A)-C(21A)	1.821(2)	S(8B)-C(21B)	1.820(2)
N(1A)-C(11A)	1.332(3)	N(1B)-C(11B)	1.332(3)
N(1A)-C(10A)	1.339(3)	N(1B)-C(10B)	1.339(3)
N(2A)-C(16A)	1.332(4)	N(2B)-C(16B)	1.338(4)

N(2A)-C(17A)	1.343(4)	N(2B)-C(17B)	1.340(3)
C(1A)-C(2A)	1.340(3)	C(1B)-C(2B)	1.338(3)
C(3A)-C(4A)	1.339(3)	C(3B)-C(4B)	1.333(3)
C(5A)-C(6A)	1.351(3)	C(5B)-C(6B)	1.347(3)
C(7A)-C(8A)	1.505(3)	C(7B)-C(8B)	1.501(3)
C(7A)-H(7A)	0.9900	C(7B)-H(7C)	0.9900
C(7A)-H(7B)	0.9900	C(7B)-H(7D)	0.9900
C(8A)-C(9A)	1.383(4)	C(8B)-C(12B)	1.391(3)
C(8A)-C(12A)	1.383(4)	C(8B)-C(9B)	1.392(3)
C(9A)-C(10A)	1.390(4)	C(9B)-C(10B)	1.387(3)
C(9A)-H(9A)	0.9500	C(9B)-H(9B)	0.9500
C(10A)-H(10A)	0.9500	C(10B)-H(10B)	0.9500
C(11A)-C(12A)	1.383(4)	C(11B)-C(12B)	1.393(3)
C(11A)-H(11A)	0.9500	C(11B)-H(11B)	0.9500
C(12A)-H(12A)	0.9500	C(12B)-H(12B)	0.9500
C(13A)-C(14A)	1.511(3)	C(13B)-C(14B)	1.506(3)
C(13A)-H(13A)	0.9900	C(13B)-H(13C)	0.9900
C(13A)-H(13B)	0.9900	C(13B)-H(13D)	0.9900
C(14A)-C(18A)	1.389(4)	C(14B)-C(15B)	1.379(3)
C(14A)-C(15A)	1.394(4)	C(14B)-C(18B)	1.394(3)
C(15A)-C(16A)	1.384(4)	C(15B)-C(16B)	1.388(4)
C(15A)-H(15A)	0.9500	C(15B)-H(15B)	0.9500
C(16A)-H(16A)	0.9500	C(16B)-H(16B)	0.9500
C(17A)-C(18A)	1.382(4)	C(17B)-C(18B)	1.372(3)
C(17A)-H(17A)	0.9500	C(17B)-H(17B)	0.9500
C(18A)-H(18A)	0.9500	C(18B)-H(18B)	0.9500
C(19A)-C(20A)	1.517(3)	C(19B)-C(20B)	1.524(3)
C(19A)-H(19A)	0.9900	C(19B)-H(19C)	0.9900
C(19A)-H(19B)	0.9900	C(19B)-H(19D)	0.9900
C(20A)-C(21A)	1.526(3)	C(20B)-C(21B)	1.525(3)
C(20A)-H(20A)	0.9900	C(20B)-H(20C)	0.9900
C(20A)-H(20B)	0.9900	C(20B)-H(20D)	0.9900
C(21A)-H(21A)	0.9900	C(21B)-H(21C)	0.9900
C(21A)-H(21B)	0.9900	C(21B)-H(21D)	0.9900
C(1A)-S(1A)-C(3A)	94.86(10)	H(21A)-C(21A)-H(21B)	107.4
C(3A)-S(2A)-C(2A)	94.87(10)	C(1B)-S(1B)-C(3B)	95.58(10)
C(4A)-S(3A)-C(5A)	94.19(10)	C(3B)-S(2B)-C(2B)	95.78(10)
C(6A)-S(4A)-C(4A)	94.13(10)	C(4B)-S(3B)-C(5B)	94.24(10)
C(1A)-S(5A)-C(7A)	102.89(11)	C(4B)-S(4B)-C(6B)	94.36(10)
C(2A)-S(6A)-C(13A)	99.35(11)	C(1B)-S(5B)-C(7B)	100.32(10)
C(5A)-S(7A)-C(19A)	101.86(10)	C(2B)-S(6B)-C(13B)	98.89(11)
C(6A)-S(8A)-C(21A)	104.22(10)	C(5B)-S(7B)-C(19B)	103.94(11)
C(11A)-N(1A)-C(10A)	116.2(2)	C(6B)-S(8B)-C(21B)	102.73(10)
C(16A)-N(2A)-C(17A)	116.3(3)	C(11B)-N(1B)-C(10B)	117.15(19)
C(2A)-C(1A)-S(5A)	122.26(16)	C(16B)-N(2B)-C(17B)	116.0(2)
C(2A)-C(1A)-S(1A)	117.71(16)	C(2B)-C(1B)-S(5B)	124.53(17)
S(5A)-C(1A)-S(1A)	120.03(13)	C(2B)-C(1B)-S(1B)	117.31(16)
C(1A)-C(2A)-S(6A)	124.18(16)	S(5B)-C(1B)-S(1B)	117.94(12)
C(1A)-C(2A)-S(2A)	117.19(16)	C(1B)-C(2B)-S(6B)	125.96(17)
S(6A)-C(2A)-S(2A)	118.44(12)	C(1B)-C(2B)-S(2B)	117.23(16)
C(4A)-C(3A)-S(2A)	123.27(16)	S(6B)-C(2B)-S(2B)	116.80(12)
C(4A)-C(3A)-S(1A)	121.70(17)	C(4B)-C(3B)-S(2B)	124.39(16)
S(2A)-C(3A)-S(1A)	115.02(12)	C(4B)-C(3B)-S(1B)	121.59(16)
C(3A)-C(4A)-S(3A)	123.64(16)	S(2B)-C(3B)-S(1B)	114.02(12)
C(3A)-C(4A)-S(4A)	123.20(16)	C(3B)-C(4B)-S(4B)	124.40(16)
S(3A)-C(4A)-S(4A)	113.16(12)	C(3B)-C(4B)-S(3B)	123.07(16)
C(6A)-C(5A)-S(7A)	126.81(16)	S(4B)-C(4B)-S(3B)	112.51(12)
C(6A)-C(5A)-S(3A)	117.09(16)	C(6B)-C(5B)-S(7B)	127.73(17)

S(7A)-C(5A)-S(3A)	116.06(12)	C(6B)-C(5B)-S(3B)	116.76(16)
C(5A)-C(6A)-S(8A)	126.47(16)	S(7B)-C(5B)-S(3B)	115.49(12)
C(5A)-C(6A)-S(4A)	116.65(16)	C(5B)-C(6B)-S(8B)	128.08(17)
S(8A)-C(6A)-S(4A)	116.88(12)	C(5B)-C(6B)-S(4B)	116.54(16)
C(8A)-C(7A)-S(5A)	105.90(17)	S(8B)-C(6B)-S(4B)	115.33(12)
C(8A)-C(7A)-H(7A)	110.6	C(8B)-C(7B)-S(5B)	107.56(15)
S(5A)-C(7A)-H(7A)	110.6	C(8B)-C(7B)-H(7C)	110.2
C(8A)-C(7A)-H(7B)	110.6	S(5B)-C(7B)-H(7C)	110.2
S(5A)-C(7A)-H(7B)	110.6	C(8B)-C(7B)-H(7D)	110.2
H(7A)-C(7A)-H(7B)	108.7	S(5B)-C(7B)-H(7D)	110.2
C(9A)-C(8A)-C(12A)	118.0(2)	H(7C)-C(7B)-H(7D)	108.5
C(9A)-C(8A)-C(7A)	120.7(3)	C(12B)-C(8B)-C(9B)	118.1(2)
C(12A)-C(8A)-C(7A)	121.2(2)	C(12B)-C(8B)-C(7B)	120.6(2)
C(8A)-C(9A)-C(10A)	118.9(2)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	121.4(2)
C(8A)-C(9A)-H(9A)	120.5	C(10B)-C(9B)-C(8B)	119.0(2)
C(10A)-C(9A)-H(9A)	120.5	C(10B)-C(9B)-H(9B)	120.5
N(1A)-C(10A)-C(9A)	123.7(2)	C(8B)-C(9B)-H(9B)	120.5
N(1A)-C(10A)-H(10A)	118.2	N(1B)-C(10B)-C(9B)	123.4(2)
C(9A)-C(10A)-H(10A)	118.2	N(1B)-C(10B)-H(10B)	118.3
N(1A)-C(11A)-C(12A)	124.3(2)	C(9B)-C(10B)-H(10B)	118.3
N(1A)-C(11A)-H(11A)	117.8	N(1B)-C(11B)-C(12B)	123.8(2)
C(12A)-C(11A)-H(11A)	117.8	N(1B)-C(11B)-H(11B)	118.1
C(11A)-C(12A)-C(8A)	118.8(2)	C(12B)-C(11B)-H(11B)	118.1
C(11A)-C(12A)-H(12A)	120.6	C(8B)-C(12B)-C(11B)	118.5(2)
C(8A)-C(12A)-H(12A)	120.6	C(8B)-C(12B)-H(12B)	120.8
C(14A)-C(13A)-S(6A)	110.90(15)	C(11B)-C(12B)-H(12B)	120.8
C(14A)-C(13A)-H(13A)	109.5	C(14B)-C(13B)-S(6B)	113.05(16)
S(6A)-C(13A)-H(13A)	109.5	C(14B)-C(13B)-H(13C)	109.0
C(14A)-C(13A)-H(13B)	109.5	S(6B)-C(13B)-H(13C)	109.0
S(6A)-C(13A)-H(13B)	109.5	C(14B)-C(13B)-H(13D)	109.0
H(13A)-C(13A)-H(13B)	108.0	S(6B)-C(13B)-H(13D)	109.0
C(18A)-C(14A)-C(15A)	117.1(2)	H(13C)-C(13B)-H(13D)	107.8
C(18A)-C(14A)-C(13A)	121.7(2)	C(15B)-C(14B)-C(18B)	117.1(2)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	121.1(2)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	121.9(2)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	119.0(3)	C(18B)-C(14B)-C(13B)	120.9(2)
C(16A)-C(15A)-H(15A)	120.5	C(14B)-C(15B)-C(16B)	119.6(2)
C(14A)-C(15A)-H(15A)	120.5	C(14B)-C(15B)-H(15B)	120.2
N(2A)-C(16A)-C(15A)	124.3(3)	C(16B)-C(15B)-H(15B)	120.2
N(2A)-C(16A)-H(16A)	117.9	N(2B)-C(16B)-C(15B)	123.7(2)
C(15A)-C(16A)-H(16A)	117.9	N(2B)-C(16B)-H(16B)	118.2
N(2A)-C(17A)-C(18A)	123.7(3)	C(15B)-C(16B)-H(16B)	118.2
N(2A)-C(17A)-H(17A)	118.2	N(2B)-C(17B)-C(18B)	124.3(2)
C(18A)-C(17A)-H(17A)	118.2	N(2B)-C(17B)-H(17B)	117.9
C(17A)-C(18A)-C(14A)	119.6(3)	C(18B)-C(17B)-H(17B)	117.9
C(17A)-C(18A)-H(18A)	120.2	C(17B)-C(18B)-C(14B)	119.4(2)
C(14A)-C(18A)-H(18A)	120.2	C(17B)-C(18B)-H(18B)	120.3
C(20A)-C(19A)-S(7A)	115.87(17)	C(14B)-C(18B)-H(18B)	120.3
C(20A)-C(19A)-H(19A)	108.3	C(20B)-C(19B)-S(7B)	116.43(16)
S(7A)-C(19A)-H(19A)	108.3	C(20B)-C(19B)-H(19C)	108.2
C(20A)-C(19A)-H(19B)	108.3	S(7B)-C(19B)-H(19C)	108.2
S(7A)-C(19A)-H(19B)	108.3	C(20B)-C(19B)-H(19D)	108.2
H(19A)-C(19A)-H(19B)	107.4	S(7B)-C(19B)-H(19D)	108.2
C(19A)-C(20A)-C(21A)	114.87(19)	H(19C)-C(19B)-H(19D)	107.3
C(19A)-C(20A)-H(20A)	108.6	C(19B)-C(20B)-C(21B)	115.81(19)
C(21A)-C(20A)-H(20A)	108.6	C(19B)-C(20B)-H(20C)	108.3
C(19A)-C(20A)-H(20B)	108.6	C(21B)-C(20B)-H(20C)	108.3
C(21A)-C(20A)-H(20B)	108.6	C(19B)-C(20B)-H(20D)	108.3
H(20A)-C(20A)-H(20B)	107.5	C(21B)-C(20B)-H(20D)	108.3
C(20A)-C(21A)-S(8A)	116.34(16)	H(20C)-C(20B)-H(20D)	107.4
C(20A)-C(21A)-H(21A)	108.2	C(20B)-C(21B)-S(8B)	116.52(16)

S(8A)-C(21A)-H(21A)	108.2	C(20B)-C(21B)-H(21C)	108.2
C(20A)-C(21A)-H(21B)	108.2	S(8B)-C(21B)-H(21C)	108.2
S(8A)-C(21A)-H(21B)	108.2	C(20B)-C(21B)-H(21D)	108.2
		S(8B)-C(21B)-H(21D)	108.2
		H(21C)-C(21B)-H(21D)	107.3

## RESUME

L'élaboration de matériaux organiques présentant des propriétés multiple (électriques, magnétique) à partir de l'entité tétrathiafulvalène fait l'objet de nombreuses études actuelles en raison de leurs innombrables applications dans des domaines aussi variés.

L'objectif de ce travail était de développer de nouveaux ligands dérivés de tétrathiafulvalène incorporant des cycles pyridines capables de former des complexes avec les métaux de transition.

Dans ce cadre nous avons sélectionné à synthétiser, trois types de précurseurs originaux dérivés de TTF azotés disymétriquement substitués.

- Synthèse du Ligand TriMeTTF-CH=CH-py
- Une série de Ligands de TTF bispyridines
- Une série de Ligands de TTF monopyridines

Tous ces nouveaux ligands azotés sont synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN (HQMC, HBMC), spectrométrie de masse, voltammétrie cyclique et l'analyse élémentaire. Les cristaux de bonne qualité pour certains de ces nouveaux donneurs ont permis une détermination structurale via les Rayons-X

Enfin, ces divers précurseurs ont été utilisés pour élaborer les complexes de coordinations avec les métaux de transition. Parmi lesquels deux structures de complexes ont été déterminées  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})$ , et  $\text{Co}_2(\text{OOCPh})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ . Les mesures magnétiques pour ce dernier complexe révèlent un comportement paramagnétique.

**Mots clés :** Supraconducteur, Tétrathiafulvalène, Paramagnétique, Sel d'ion radical, Complexes à transfert de charge. Tetracyanoquinodiméthane, électron donneur.

## ABSTRACT

The elaboration of organic materials derived from tetrathiafulvalene (TTF) entity presenting multiples proprieties (electrical, magnetic) is nowadays subject to a large number of studies because of their great number of applications in various fields.

The aim of this work was to evolve new ligands derivatives from tétrathiafulvalène bearing pyridyl groups which are able to build up coordination transition-metals complexes.

Thus, we have selected (to synthesize) three types of original precursors derivatives from TTF pyridines dissymmetrical substituted.

- Synthesis of Ligand TriMeTTF-CH=CH-py
- A series of Ligands TTF bis-pyridines
- A series of Ligands TTF monopyridines

All these new pyridine ligands synthesized and characterized by spectroscopic methods IR, RMN (HQMC, HBMC), Mass spectrometry, cyclic voltammetry, Elemental analysis. Single crystals of good quality given out by these new elements have given the opportunity of producing a structural determination by X-rays.

Finally, these different precursors have been used to elaborate coordination complexes with transition metals. Two structures of complexes have been determined by X-rays:  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})$  and  $\text{Co}_2(\text{OOCPh})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$ . The magnetic measures of the second complex revealed a paramagnetic behaviour.

**Keywords:** Superconductor, Tetrathiafulvalene, Paramagnetic, ion-radical salts, charge transfert salts. Tetracyanoquinodimethane, electron donor.

## ملخص

إن تحضير المواد العضوية ذات الخصائص المتعددة (كهربائية ومغناطيسية)، انطلاقاً من الوحدة رباعي ثيا الفلفالين، هو محور العديد من الدراسات الحالية وذلك من أجل تطبيقاتها المتعددة في ميادين مختلفة.

الهدف من هذا العمل هو تطوير "مرتبطات" جديدة الناتجة عن رباعي ثيا الفلفالين التي تحتوي على حلقات بيريدين يمكن أن تكون معقدات مع المعادن الإنتقالية.

في هذا الإطار اخترنا تحضير ثلاثة أنواع من الوسائط مشتقات TTF النيتروجيني ذو المستبدلات غير المتناظرة.

- تحضير الوسيط TriMeTTF-CH=CH-py .

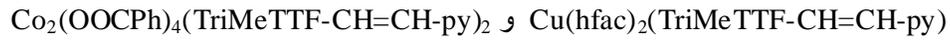
- تحضير مجموعة وسائط TTF ثنائي البيريدين.

- تحضير مجموعة وسائط TTF أحادي البيريدين.

كل هذه الوسائط النيتروجينية الجديدة محضرة و تم إثباتها بواسطة طرق التحليل الطيفية: تحت الحمراء، المغناطيسية، الكتلة والتحليل العنصري.

البلورات ذات النوعية الجيدة لبعض المانحات الجديدة سمحت بتحديد البنية بواسطة الأشعة السينية.

أخيراً هذه الوسائط المختلفة استعملت في تحضير معقدات المعادن الإنتقالية من بينها بنيتين لمعقدتين تم تعيينهما:



القياسات المغناطيسية للمعقد الأخير بينت أنه ذو طبيعة بارامغناطيسية.

**الكلمات المفتاح:** فوق الناقلية، رباعي ثيا الفلفالين، بارامغناطيسي، ملح أيون جذري، معقد انتقال الشحنة رباعي السيانو كينو ثنائي الميثان.