

111

THESE

présenté

A L'UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT DE CHIMIE

pour obtenir

Le Titre de Docteur ès Sciences

Specialité: CHIMIE

par

Mustapha BENCHARIF

PREPARATION, CRISTALLOCHIMIE ET PROPRIETE DE MATERIAUX
MOLECULAIRES CONSTITUES DE DONNEURS ORGANIQUES
DERIVES DU TETRATHIOFULVALENE ET D'ANIONS MINERAUX
PHOSPHOTUNGSTIQUE, SILICOTUNGSTIQUE ET
TETRACYANONICKELATE.

Soutenu le 06 Juillet 1991, devant la Commission d'Examen:

MM	S. E. BOUAOUD	Président
	D. GRANDJEAN	
	J. Y. SAILLARD	Examineurs
	A. MOUSSER	
	J. F. HALET	
	L. OUAHAB	Rapporteur

THESE

présenté

**A L'UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT DE CHIMIE**

pour obtenir

Le Titre de Docteur ès Sciences

Specialité: CHIMIE

par

Mustapha BENCHARIF

**PREPARATION, CRISTALLOCHIMIE ET PROPRIETE DE MATERIAUX
MOLECULAIRES CONSTITUES DE DONNEURS ORGANIQUES
DERIVES DU TETRATHIOFULVALENE ET D'ANIONS MINERAUX
PHOSPHOTUNGSTIQUE, SILICOTUNGSTIQUE ET
TETRACYANONICKELATE.**

Soutenu le 06 Juillet 1991, devant la Commission d'Examen:

MM	S. E. BOUAOUD	Président
	D. GRANDJEAN	
	J. Y. SAILLARD	Examineurs
	A. MOUSSER	
	J. F. HALET	
	L. OUAHAB	Rapporteur

TABLE des MATIERES

ABREVIATIONS	4
--- INTRODUCTION	5
--- Chapitre I ---	
PARTIE EXPERIMENTALE	8
Matériel	9
Electrocristallisation	9
Détermination structurale	14
Bibliographie	16
--- Chapitre II ---	
LES SELS de TTF: COMPOSITION ENTRE TTF et les ANIONS $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ET $SiW_{12}O_{40}^{4-}$	17
I- $(TTF)_6(XW_{12}O_{40})(Et_4N)$; X=P et Si	18
Préparation.	18
Enregistrement, résolution et affinement des structures	20
Discussion	27
Structures moléculaires et cristallines	27
- Organisation de la partie organique	27
- Organisation de la partie inorganique	33
- Interactions	36
Propriétés physiques	37
- Conductivité électrique	37
- Caractérisation par I.R.	39
- Etude magnétique	39
Conclusion	41

II- (TTF)₇(SiW₁₂O₄₀)(CH₃CN)₂	43
Préparation.	43
Enregistrement, résolution et affinement de la structure	43
Discussion	50
Description de la Structure	54
- <i>Organisation des molécules organiques</i>	54
- <i>Organisation de la partie inorganique</i>	56
- <i>Interactions</i>	58
Conclusion	61
 Références Bibliographiques	 62

--- Chapitre III ---

**LES SELS du TMTSF et du BEDT-TTF: COMPOSITION
ENTRE TMTSF et BEDT-TTF et L' ANION PW₁₂O₄₀³⁻.** **65**

I- (TMTSF)₃(PW₁₂O₄₀)	66
Préparation.	66
Enregistrement, résolution et affinement des structures	66
Discussion	73
Description de la structure	73
- <i>L' entité Organique</i>	73
- <i>L' entité inorganique</i>	77
Conclusion	81
 III- (BEDT-TTF)₃(PW₁₂O₄₀)(CH₃CN)₂	 32
Préparation.	82
Enregistrement, résolution et affinement de la structure	82
Discussion	88
Description de la structure	88
- <i>L' entité Organique</i>	88
- <i>L' entité inorganique</i>	94
- <i>Interactions anions- cations</i>	97
Conclusion	97
 Références Bibliographiques	 99

--- Chapitre IV ---

LES SELS de TMTTF et de L' ANION $Ni(CN)_4^{2-}$.	102
Introduction	103
Partie expérimentale	103
Préparation.	103
Enregistrement, résolution et affinement des structures	107
Discussion	107
Références	112

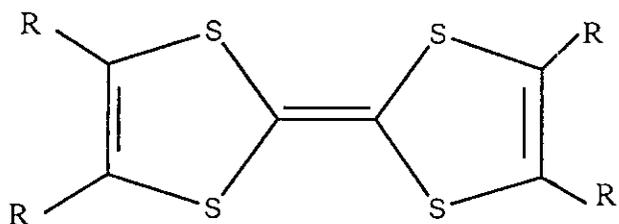
--- ANNEXE ---

LES Thiometallates	114
Introduction	114
Partie expérimentale	115
Elaboration de $(Et_4N)_2Mo_{12}O_{36}PF_6$	115
Enregistrement, résolution et affinement de la structure	116
Description et discussion de la structure	118
Conclusion	121
Références bibliographiques.	122

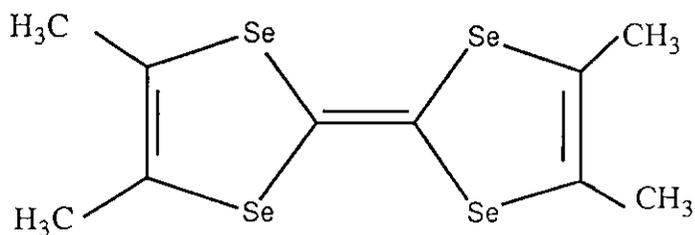
--- CONCLUSION	123
-----------------------------	-----

ABREVIATIONS.

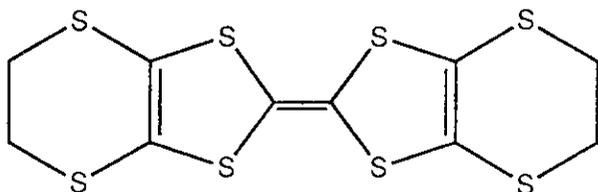
ACN	:	CH_3CN	Acétonitrile.
Et_4N ou TEA	:	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	Tétraéthylammonium.
Bu_4N ou TBA	:	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	Tétrabutylammonium.
TTF	:	$\text{C}_6\text{S}_4\text{H}_4$	Tétrathiofulvalène.
TMTTF	:	$\text{C}_{10}\text{S}_4\text{H}_{12}$	Tétraméthyltétrathiofulvalène.
TMTSF	:	$\text{C}_{10}\text{Se}_4\text{H}_{12}$	Tétraméthyltétrasélénofulvalène.
BEDT-TTF	:	$\text{C}_{10}\text{S}_8\text{H}_8$	Bis-éthylène dithio-tétrathiofulvalène.
DMF	:	$\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	N-N diméthylformamide.
THF	:	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Tétrahydrofuranne.



TTF: R=H

TMTTF: R=CH₃

TMTSF



BEDT-TTF

INTRODUCTION.

Nous étudions dans ce travail la préparation, la cristallographie et certaines propriétés physiques (conductivité électrique, spectroscopie IR et magnétisme) de matériaux donneurs-accepteurs. Ces derniers sont obtenus sous forme de monocristaux par l'association d'ions moléculaires par voie électrochimique en milieu anhydre. Ces solides sont des sels de radicaux cations organiques dérivés du tétrathiofulvalène (TTF) et d'anions minéraux dérivés des polyoxométallates.

Les radicaux cations organiques sont des molécules planes à faibles potentiels d'ionisation. Ils sont connus pour leur caractère p donneur et se caractérisent par des arrangements structuraux particuliers. Ils sont abondamment utilisés dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques [1].

Les anions minéraux de formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($M = W, Mo$; $X = P, Si, Fe$) adoptent la structure dite de Keggin [2]. Ils résultent de l'association d'octaèdres MO_6 . Ils sont connus depuis plus d'un siècle et continuent de susciter des intérêts soutenus [3]. Les caractéristiques de ces polyoxydes métalliques sont leur affinité électronique et leurs capacités d'accepteurs d'électrons qui leur confèrent des états de valence mixte. Nous avons cherché à exploiter cette propriété en les utilisant comme accepteurs dans la conceptions de nouveaux matériaux "*Donneurs Organiques - Accepteurs Inorganiques*".

Notre démarche consiste d'une part à synthétiser de nouvelles phases mixtes "Organo-Minérale", en disposant d'anions $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ à valence modulable pour stabiliser le système organique à valence mixte et; d'autre part à caractériser leurs structures cristallines dont

la rationalisation nous a permis par exemple de procéder à la substitution du phosphore par le silicium.

L'organisation de ce mémoire est la suivante.

Dans le premier chapitre, nous présentons les techniques expérimentales acquises au cours de cette thèse tant sur le plan de la synthèse que celui de la détermination structurale par diffraction des rayons-X.

Dans le chapitre II sont décrits

(i) Deux composés isomorphes $(TTF)_6[XM_{12}O_{40}](Et_4N)$ ($Et_4N =$ tétraéthylammonium $(C_2H_5)_4N^+$) obtenus avec les anions $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (1) et $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (2). Les deux composés présentent des structures contenant des chaînes organiques monodimensionnelles. Le premier est paramagnétique alors que le second est diamagnétique. Ceci suggère que l'anion $[PW_{12}O_{40}]$ a accepté un électron durant le processus d'électrocristallisation devenant ainsi chargé 4-.

(ii) Le sel $(TTF)_7[[SiW_{12}O_{40}](CH_3CN)_2]$ (3). L'utilisation du sel de tétrabutylammonium (TBA) silicotungstate nous a permis d'isoler ce nouveau matériau dans lequel une nouvelle structure a été stabilisée. Elle consiste en un empilement en deux dimensions de dimères organiques.

Dans le troisième chapitre sont décrits les composés isolants $(TMTSF)_3[PW_{12}O_{40}]$ (4) et $(BEDT-TTF)_3[PW_{12}O_{40}](THF)$ (5). Dans ces composés les molécules organiques s'empilent en chaînes monodimensionnelles où l'on rencontre des recouvrements intermoléculaires en croix et décalés.

Dans le quatrième chapitre sont décrits les composés $(TMTTF)_2Ni(CN)_4$ (6) et $(TMTTF)_3Ni(CN)_4$ (7). Le premier présente une structure dans laquelle les dimères organiques sont isolés au milieu d'un cube déformé dont les sommets sont occupés par huit dianions $Ni(CN)_4^{2-}$ rappellent ainsi le type structural minéral CsCl. Dans le second les molécules organiques forment une chaîne trimérisée.

Enfin, dans un dernier temps, nous décrivons les expériences et les résultats préliminaires obtenus avec les anions thiométallates, comme MoS_9^{2-} par exemple. (i) la substitution du soufre par l'oxygène de l'air a été mise en évidence. Cette substitution serait suivie d'une "polymérisation" des entités MoO_y qui conduirait en présence du sel $(Et_4N)PF_6$ à la formation du polyanion $[(PF_6)Mo_{12}O_{36}]^{n-}$.

Références

- 1.-
 - a)- Brun, G., Liautard, B., Peytavin, S., Maurin, M., Toreilles, E., Fabre, J. M., Giral, L., Galigné, J.L., *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **1977**, 38, (12, C7), 266.
 - b)- Bechgaard, K.; Jacobsen, S.; Mortensen, K.; Pedersen, H.J. and Thorup, N., *Sol. State Commun.*, **1980**, 33, 1119.
 - c)-Thorup, N.; Rindorf, G.; Soling, H. and Bechgaard, K., *Acta Crystallogr.*, **1981**, B37, 1236.
 - d)- Williams, J.M.; Beno, M.A.; Wang, H.H.; Leung, P.C.W.; Emge, T.J.; Geiser, U. and Carlson, K.D., *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 261.
 - e)- Williams, J.M., *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, V33, 183.
- 2.- Keggin, J.F., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1934**, 144, 75.
- 3.- Pope, M.T. and Müller, A., *Engew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.

CHAPITRE I

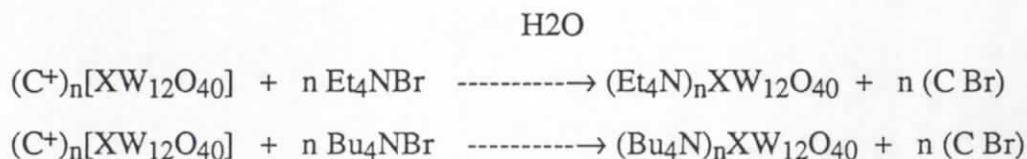
PARTIE EXPERIMENTALE

Nous décrivons dans ce chapitre les techniques expérimentales acquises et mises en oeuvre pour la préparation et les déterminations structurales des composés décrits dans ce mémoire.

MATERIEL

Les solvants (acétonitrile, DMF, THF, dichlorométhane) et les réactifs (TTF, TMTSF, Na₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, Et₄NBr et Bu₄NBr) sont des produits commerciaux Fluka et Aldrich. Les cellules électrochimiques ont été réalisées par Mr Flatet. Les régules de courant ont été fabriquées par Mr Hervieu.

Les électrolytes ont été préparés soit selon des méthodes décrites dans la littérature soit préparés par métathèse dans l'eau selon la réaction d'échange:



ELECTROCRISTALLISATION.

Les matériaux de composition organique-inorganique décrits dans ce mémoire ont été synthétisés par électrocrystallisation [1].

Relativement récente, l'électrocristallisation a été utilisée en 1971 par Williams *et al.* [2] pour la synthèse des sels à transfert de charge, puis par Bechgaard dans la préparation des monocristaux des premiers supraconducteurs organiques (TMTSF)₂X [3].

Dans la synthèse des sels de radicaux cations, elle consiste d'abord en une oxydation sur électrode de platine du donneur organique (D) dissous dans un solvant polaire selon la réaction :



Les radicaux cations formés au voisinage de l'électrode peuvent alors co-cristalliser avec l'anion inorganique AY⁻ contenu à saturation dans la solution selon la réaction :



Comme toute technique électrochimique, l'électrocristallisation est une voie de synthèse reproductible et sélective, propre et aisée. Utilisée aussi bien en oxydation qu'en réduction, elle permet d'obtenir des monocristaux de qualité remarquable et de manière répétitive. Pour cela, il est nécessaire de respecter rigoureusement certaines conditions dans la conduite d'une expérience.

Parmi les facteurs déterminants dans l'obtention et la qualité des cristaux, nous soulignerons :

- le choix du solvant ou mélange de solvants
- la concentration des espèces en solution
- l'intensité du courant imposé
- la nature des électrodes et le traitement de leur surface
- la température.

- Le choix du solvant

Le solvant ou éventuellement le mélange de solvants, doit être capable de solubiliser le sel de l'anion minéral et le donneur organique. Les solvants non-aqueux polaires sont tout indiqués pour solubiliser le donneur, molécule neutre aromatique, le sel de l'anion minéral doit alors être préparé sous forme de sels d'ammonium.

Par contre, le complexe formé au cours de l'électrocristallisation devra être insoluble dans le solvant ou mélange de solvants ; s'il s'avère soluble dans le milieu choisi, une étude systématique devra alors être entreprise pour déterminer le solvant adéquat.

Dans ce domaine, une classification de plusieurs solvants organiques a été étudiée et proposée par Chastrette *et al.* [4].

- La densité du courant

Le sel de l'anion minéral, jouant le rôle d'électrolyte, est par conséquent en concentration relativement grande.

Le donneur organique doit être maintenu en concentration constante pendant toute la durée de l'expérience électrochimique à courant imposé ; pour cela, il faudrait faire passer une quantité d'électricité nettement inférieure à celle nécessaire à l'oxydation totale du donneur en solution.

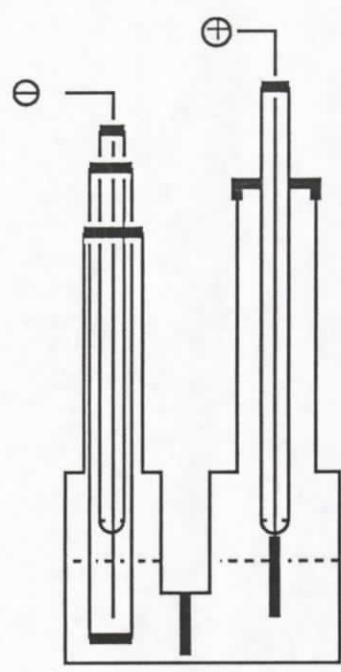
Pour chaque système donneur/anion étudié nous avons travaillé à intensité de courant contrôlée, technique préférable à celle à potentiel imposé vis à vis de la qualité des monocristaux obtenus.

Le choix de la valeur du courant imposé est lié à la nature et à la concentration du donneur comme mentionné ci-dessus. En effet, si le courant est élevé, il conduit à la formation rapide d'un grand nombre de germes et à une mauvaise cristallisation ; si le courant est trop

faible, il ne permet pas à l'espèce organique oxydée de co-cristalliser avec l'anion minéral ; celle-ci diffuse vers le compartiment cathodique et la cristallisation n'a pas lieu.

L'étude systématique pour réunir les conditons optimales d'obtention de monocristaux est souvent une tâche délicate voire fastidieuse.

- La cellule électrochimique



Plusieurs types de cellules sont proposés dans la littérature [1-5]. La cellule électrochimique et de croissance utilisée pour la synthèse de nos matériaux est représentée sur la figure ci-contre. Elle comprend trois compartiments séparés par des diaphragmes en verre fritté dont le rôle est de limiter la diffusion des espèces d'un compartiment à l'autre. Les trois parties de la cellule contiennent l'électrolyte en solution dans le solvant choisit, le donneur organique se trouvant

uniquement dans le compartiment anodique.

La conduite à suivre avant la réalisation d'une expérience de cristallisation électrochimique doit tenir compte :

- de l'état de surface de l'électrode de travail

Les électrodes utilisées sont des fils de platine de grande pureté. Avant de les placer dans la cellule, elles subissent un premier traitement rapide à l'eau regale à chaud; puis un

traitement électrochimique en faisant subir plusieurs cycles par voltamétrie-cyclique, dans H_2SO_4 0,5 M, jusqu'à stabilisation de la surface [6].

- de la qualité des solvants [5]

Les solvants utilisés sont distillés et conservés sur tamis moléculaire. Ils sont passés sur de l'alumine neutre activée à 450°C pendant 12 heures, juste avant utilisation.

- de la qualité des réactifs

Les sels de tétrabutylammonium ou tétraéthylammonium et les donneurs organiques doivent être purifiés par cristallisation répétées dans des solvants distillés.

Le tableau 1 rassemble les conditions optimales pour l'obtention des monocristaux des composés présentés dans ce mémoire.

Tableau 1. Conditions d'électrocristallisation des composés étudiés.

Composé	donneur (mg)	électrolyte (mg)	solvant (ml)	courant (μa)
$(\text{TTF})_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{Et}_4\text{N})$ (1)	TTF 20	Et_4N 250	ACN:DMF 15 : 5	1,5
$(\text{TTF})_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{Et}_4\text{N})$ (2)	TTF 15	Et_4N 250	ACN 25	1,5
$(\text{TTF})_7(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (3)	TTF 10	Bu_4N 250	ACN 20	1,5
$(\text{TMTSF})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ (4)	TMTSF 15	Et_4N 350	ACN:DMF 20 : 5	1
$(\text{BEDT-TTF})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{THF})$ (5)	BEDT-TTF 20	Et_4N 250	ACN:THF 18 : 2	0,9
$(\text{TMTTF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (6)	TMTTF 20	K saturation	ACN: H_2O 18 : 1	1,5
$(\text{TMTTF})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ (7)	TMTTF 20	K saturation	ACN: H_2O 18 : 1	1,5

14

Analyses élémentaires:

(TTF) ₆ (PW ₁₂ O ₄₀)(Et ₄ N):	Calc	C: 12,47	H: 1,04	N: 0,33	S: 18,19		
	Obs	12,66	1,12	0,42	16,98		
(TTF) ₆ (SiW ₁₂ O ₄₀)(Et ₄ N)	Calc	C: 12,50	H: 1,04	N: 0,33	S: 18,20	W: 52,15	Si: 0,66
	Obs	12,58	0,93	0,35	17,69	52,06	0,70
(TTF) ₇ (PW ₁₂ O ₄₀)(CH ₃ CN) ₂	Calc	C: 12,59	H: 0,77	N: 0,64	S: 20,46	W: 50,29	
	Obs	12,65	0,78	0,65	22,20	49,92	

DETERMINATION STRUCTURALE

La résolution des structures cristallines a été effectuée en enregistrant les intensités diffractées par les monocristaux sur un diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4 équipé d'un monochromateur de graphite et utilisant la radiation MoK α .

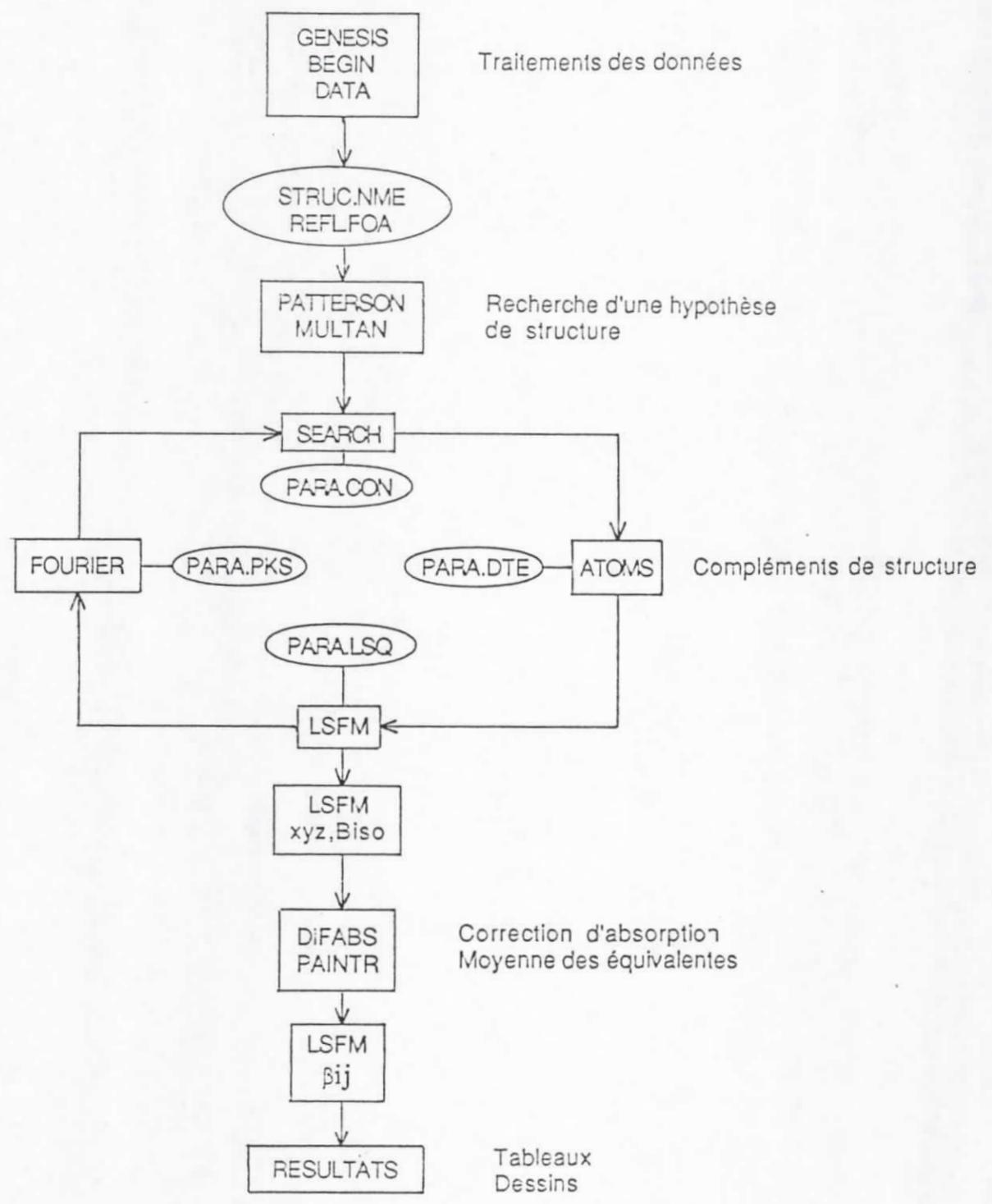
Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes. Ils sont ensuite affinés par moindres carrés à partir des angles de Bragg optimisés. Les réflexions enregistrées sont corrigées des effets physiques et géométriques dus essentiellement aux phénomènes de Lorentz, de polarisation et de l'absorption en utilisant la procédure DIFABS [7]. Les structures sont résolues par les méthodes directes en utilisant la chaîne de programmes MULTAN [8]. Les compléments de structure sont obtenus par des synthèses de Fourier difference. Les atomes autres que les hydrogènes sont affinés avec un facteur d'agitation thermique anisotrope. Alors que les atomes d'hydrogène, placés théoriquement à l'aide de la procédure HYDRO tenant compte de l'hybridation du carbone porteur, sont affectés d'un facteur d'agitation thermique global. Les affinements des paramètres atomiques se font par moindres carrés en minimisant l'expression $\sum \omega[|F_o| - K|F_c|]^2$. La validité de l'hypothèse de structure est contrôlée au moyen des facteurs suivants:

$$R = \frac{\sum[|F_o| - |F_c|]}{\sum|F_o|}$$

$$R_w = [\frac{\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2}]^{1/2}$$

AS

Diffraction automatique



Shéma 1. Organigramme générale pour la détermination des structures.

Les facteurs de diffusion atomiques ont été pris des Tables Internationales de Cristallographie [9]. Tous les calculs ont été effectués en utilisant la chaîne de programme SDP (Structure Determination Package) [10] implantée sur le miniordinateur PDP 11/60 de l'université de Rennes I. Les illustrations graphiques ont été effectuées à l'aide du programme ORTEP [11]. Un organigramme résumant les différentes étapes de la résolution structurale est représenté sur le schéma I.

Références.

- 1.- Engler, E.M., Greene, R., Haen, P., Tomkiewicz, Y., Mortensen, K., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1982**, 79, 15.
- 2.- Chiang, T.C., Reddoch, A.H. and Williams, D.F., *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 2051.
- 3.- Bechgaard K, Jacobsen, C.S., Mortensen, K., Pedersenb, H.J., Thorup, N., *Solid State Commun.*, **1980**, 33, 1119.
- 4.- Chastrette, M., Rajzmann, M., Chanon, M., Purcell, K.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1.
- 5.- a)- Anzai, H., Moriya, T., Nozaki, K., Ukachi, T. and Saïto, G., *Journal de Physique*, **1983**, 44?, C3. 1195. b)- Anzai, H., *J. Cryst. Growth*, **1976**, 33, 185. c)- Anzai, H., Tokumoto, M., Saïto, G., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1985?** 125, 385.
- 6.- Besson, J. et Guitton, J. " Manipulation d'électrochimie" Masson & Cie **1972**, pp 17.
- 7.- Walker, N. and Stuart, D., *Acta Crystallogr.*, **1983**, A39, 158.
- 8.- Main, P.; Fiske, S.J.; Hull, S.E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq J.P. and Woolfson, M.M., MULTAN 84, *a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, Universities of York (England) and Louvain (Belgium), **1984**.
- 9.- *International Table for X-ray Crystallography* **1974**, vol IV, Birmingham: Kynoch press. Present distributor D. Reidel, Dordrecht.
- 10.- Frenz, B.A. & Associates Inc. **1985**. *SDP structure Determination Package*. College Station, Texas, USA, and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- 11.- Johnson, C.K., *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, **1965**.

12

CHAPITRE II

LES SELS DU TETRATHIOFULVALENE (TTF) :

COMPOSITION ENTRE LE TTF ET LES ANIONS

$PW_{12}O_{40}^{3-}$ ET $SiW_{12}O_{40}^{4-}$

-I- (TTF)₆(XW₁₂O₄₀)(Et₄N)

X=P ET SI

PREPARATION

Dans notre démarche de détermination de nouvelles architectures, dans l'électrocomposition de complexes organo-minéraux, et d'en déduire éventuellement, de nouvelles propriétés, nous avons préparé de nouveaux composés :

- (TTF)₆(PW₁₂O₄₀)(Et₄N) (1) et son isomorphe silicié
- (TTF)₆(SiW₁₂O₄₀)(Et₄N) (2).

Les deux sels ont été préparés par électro-oxydation sur électrode de platine, du donneur organique tétrathiofulvalène (TTF) en présence des sels tétraéthylammonium dodécatingstophosphate (Et₄N)₃PW₁₂O₄₀ pour (1) et dodécatingstosilicate (Et₄N)₄SiW₁₂O₄₀ pour (2) dans l'acétonitrile. Ils cristallisent sous forme de parallélépipède de couleur noire. Les conditions expérimentales sont décrites en annexe.

Il est à souligner que les deux sels ont été préparés à l'aide d'anions ayant des charges initiales différentes PW₁₂O₄₀³⁻ et SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Ils présentent, pourtant, des structures cristallines identiques et des propriétés électriques et optiques très voisines. Ceci suggère que l'anion PW₁₂O₄₀³⁻ a accepté un électron au cours du processus de synthèse. Nous allons tenter dans ce qui suit de conforter cette hypothèse. Afin d'apprécier toute différence structurale éventuelle, nous avons jugé nécessaire de résoudre entièrement les deux structures [1-3].

29

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinements des composés 1 et 2.

Composé, #	1	2
masse moléculaire.	4233.53	4230.65
Syst. Cristallin		Orthorombic
Groupe d'espace.		Cmmm
a, Å	15.563 (8)	15.460 (4)
b, Å	19.497 (8)	19.357 (5)
c, Å	14.178 (7)	14.154 (3)
V, Å ³	4302	4235.7
Z	2	2
d _{calc} , g.cm ⁻³	3.268	3.317
Diffractomètre		NONIUS CAD4
Radiation		MoKα
longueur d'onde, Å		0.71073
Mode de balayage		θ-2θ
Dimens. cristal, mm	0.2x0.1x0.08	0.15x0.1x0.1
μ(MoKα), cm ⁻¹	169.84	172.45
Limites h,k,l	0,18/0,23/±16	0,18/0,22/0,16
Limites en 2θ, deg.	2-50	2-50
no de rflcns:		
-unique	1700	1544
-I ≥ nσ(I)	1273, n=3	1166, n=6
R _{int}	0.040	-
facteurs Trans.		
-min, max	0.78, 1.32	0.73, 1.63
no variables	159	156
R _a , R _w ^b	0.044, 0.088	0.069, 0.126
G.O.F ^c	0.904	1.587
Δ/σ	0.45	0.09
Δρ, eÅ ⁻³	1.05	1.745

$$a_R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad b_{R_w} = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2}{\sum \omega |F_o|^2} \right]^{1/2} \quad \omega = 4F_o^2 / [\sigma^2(I) - (0.07 \cdot |F_o|^2)^2] \quad c \text{ Goodness Of Fit (G.O.F)} = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})} \right]^{1/2}$$

ENREGISTREMENT, RESOLUTION ET AFFINEMENT DES STRUCTURES

Les conditions d'enregistrements des intensités diffractées, les données cristallographiques et les conditions d'affinements structuraux, menées sur des monocristaux sont rassemblées dans le tableau 1.

Les intensités diffractées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ont été effectuées à l'aide du programme DIFABS [4]. Les extinctions systématiques ($hkl : h+k = 2n+1$) observées, indiquent les groupes d'espace possibles C222, Cmm2 et Cmmm. La symétrie orthorombique a été confirmée par une étude sur chambres classiques réalisée par D. Pelloquin [5]. La résolution et les affinements satisfaisants des structures ont confirmés le choix du groupe centrosymétrique Cmmm.

Les atomes de tungstène (W), de l'unité asymétrique ont été obtenus à partir de la solution MULTAN [6] présentant les meilleures figures de mérite. Les atomes (S, O, C, N) ont été déduits à l'aide de synthèses de Fourier différences successives.

Les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées selon un distance $d_{(C-H)} = 1 \text{ \AA}$ et un facteur d'agitation thermique isotrope $B = 4 \text{ \AA}^2$.

En introduisant les facteurs de température anisotropes, exceptés pour les atomes d'hydrogène, l'affinement en matrice complète conduit aux facteurs de reliabilité : $R = 0,044$ et $0,069$ pour (1) et (2) respectivement.

Un désordre de position est observé pour l'oxygène O₇ de l'entité tétraédrique PO₄ de la cavité centrale de l'anion PW₁₂O₄₀³⁻. Les atomes C₇, C₈, C₉ et C₁₀ du cation tétraéthylamonium présentent des facteurs d'agitation thermique élevés.

les facteurs de diffusion atomique ont été pris des Table Internationales de Cristallographie [7]. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programmes SDP

Tableau 2a. coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope equivalents de $(\text{TTF})_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ (1).

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
W1	-0.15933 (4)	0.000	0.18094 (6)	3.42 (1)
W2	-0.16462 (4)	-0.12678 (4)	0.000	3.28 (1)
W3	0.000	-0.13127 (4)	0.17467 (6)	3.62 (1)
S1	0.5933 (2)	-0.0831 (3)	0.1222 (3)	6.0 (1)
S2	0.4054 (2)	0.0828 (2)	0.3737 (3)	4.75 (8)
S3	0.2842 (2)	0.3203 (2)	0.3861 (3)	5.23 (9)
P	0.000	0.000	0.000	1.9 (2)
O1	-0.2330 (9)	0.000	0.266 (1)	6.6 (4)
O2	-0.2014 (6)	-0.0661 (5)	0.0923 (7)	6.0 (2)
O3	-0.2457 (9)	-0.1834 (7)	0.000	6.7 (4)
O4	-0.0844 (6)	-0.1624 (6)	-0.0904 (7)	7.1 (3)
O5	0.000	-0.1920 (9)	0.258 (1)	6.9 (4)
O6	-0.0818 (6)	-0.0677 (5)	0.2210 (9)	6.8 (3)
O7	-0.0551 (8)	-0.0460 (6)	0.061 (1)	2.4 (3)
C1	0.500	-0.034 (1)	0.124 (1)	4.4 (4)
C2	0.542 (1)	-0.1622 (9)	0.116 (1)	6.8 (4)
C3	0.4549 (9)	0.1640 (8)	0.375 (1)	5.7 (4)
C4	0.500	0.034 (1)	0.378 (1)	4.5 (4)
C5	0.250	0.250	0.454 (1)	3.2 (3)
C6	0.2658 (9)	0.283 (1)	0.277 (1)	7.2 (5)
N	0.000	0.000	0.500	5.3 (8) *
C7	0.077 (3)	0.000	0.438 (4)	6 (1) *
C8	0.165 (4)	0.000	0.500	4 (1) *
C9	0.000	-0.067 (2)	0.438 (4)	6 (1) *
C10	0.000	-0.133 (3)	0.500	4 (1) *

* Atomes affinés isotropiquement.

Tableau 2b. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes de $(\text{TTF})_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ (2).

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
W1	-0.15770(7)	0.000	0.18041(9)	2.93(2)
W2	-0.16413(6)	-0.12613(6)	0.000	2.89(2)
W3	0.000	-0.13145(6)	0.17269(9)	3.00(2)
S1	0.5936(3)	-0.0839(4)	0.1243(5)	4.7(1)
S2	0.4053(3)	0.0833(3)	0.3740(4)	3.7(1)
S3	0.2841(4)	0.3210(3)	0.3850(5)	4.4(1)
Si	0.000	0.000	0.000	2.6(3)
O1	-0.235(1)	0.000	0.262(2)	5.2(6)
O2	-0.2044(9)	-0.0654(8)	0.095(1)	6.0(4)
O3	-0.247(1)	-0.181(1)	0.000	5.5(6)
O4	-0.085(1)	-0.1657(9)	-0.091(1)	6.1(4)
O5	0.000	-0.192(1)	0.257(2)	4.7(5)
O6	-0.082(1)	-0.0693(8)	0.224(1)	6.4(4)
O7	-0.058(1)	-0.050(1)	0.066(2)	2.2(5)
C1	0.500	-0.034(1)	0.128(2)	2.9(6)
C2	0.541(2)	-0.162(1)	0.121(2)	5.5(6)
C3	0.458(1)	0.166(1)	0.369(2)	5.1(6)
C4	0.500	0.034(1)	0.374(2)	2.8(5)*
C5	0.250	0.250	0.454(2)	2.4(5)
C6	0.268(1)	0.283(2)	0.274(2)	5.9(7)
N	0.000	0.000	0.500	2.9(9)*
C7	0.071(4)	0.000	0.439(6)	5(2)*
C8	0.163(4)	0.000	0.500	3(1)*
C9	0.000	-0.062(4)	0.427(6)	6(2)*
C10	0.000	-0.131(4)	0.500	2(1)*

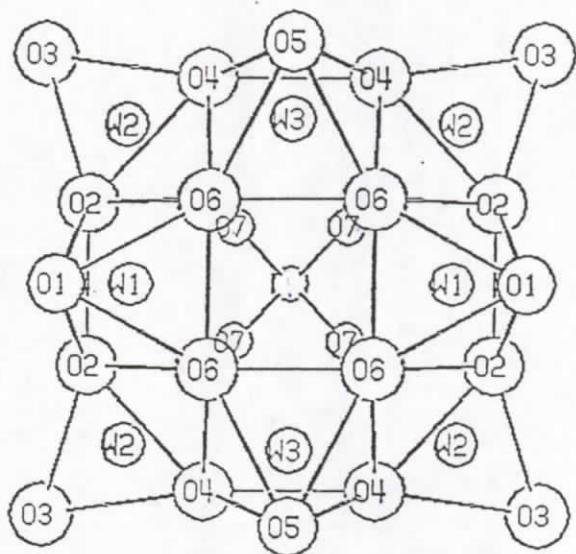
* Atoms affinés isotropiquement.

Tableau 3a. Distances (en Å) et angles (en degrés) de liaisons des entités dans (TTF)₆PW₁₂O₄₀(ET₄N) (1).

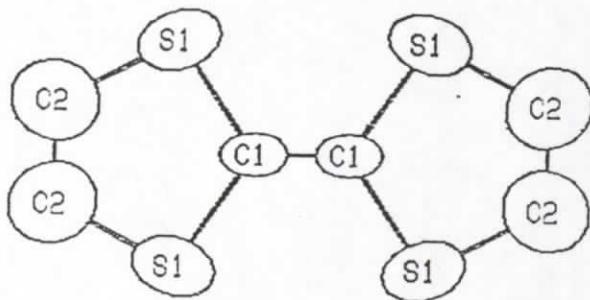
W1	O1	1.66(1)	S3	C5	1.76(1)		
W1	O2	1.92(1)	S3	C6	1.73(2)		
W1	O6	1.88(1)	P	O7	1.51(1)		
W2	O2	1.85(1)	C1	C1	1.31(3)		
W2	O3	1.68(1)	C2	C2	1.30(2)		
W2	O4	1.92(1)	C3	C3	1.40(2)		
W3	O4	1.88(1)	C4	C4	1.32(3)		
W3	O5	1.67(2)	C5	C5	1.31(2)		
W3	O6	1.89(1)	C6	C6	1.36(3)		
S1	C1	1.74(1)	N	C7	1.48(5)		
S1	C2	1.74(2)	N	C9	1.57(5)		
C7	C8	1.64(6)	C9	C10	1.58(6)		
S2	C3	1.76(2)	C9	C10	1.58(6)		
S2	C4	1.75(1)					
O1	W1	O2	103.9(5)	C1	S1	C2	96.1(8)
O1	W1	O6	102.9(5)	C3	S2	C4	96.9(7)
O2	W1	O6	86.8(4)	C5	S3	C6	95.9(8)
O6	W1	O6	89.4(4)	S1	C1	S1	113.(1)
O2	W2	O2	89.8(4)	S1	C1	C1	123.5(5)
O2	W2	O3	100.8(4)	S1	C2	C2	117.(1)
O2	W2	O4	87.7(4)	S2	C3	C3	116.(1)
O3	W2	O4	104.6(5)	S2	C4	S2	114.(1)
O4	W2	O4	83.8(4)	S2	C4	C4	122.9(5)
W1	O6	W3	142.0(7)	S3	C5	S3	113.8(9)
O4	W3	O6	87.8(5)	S3	C5	C5	123.1(4)
O4	W3	O5	102.7(5)	S3	C6	C6	117.(1)
O5	W3	O6	102.7(5)	C7	N	C7	107.(3)
O6	W3	O6	84.4(4)	C7	N	C9	110.(1)
W1	O2	W2	141.9(5)	C9	N	C9	111.(3)
W2	O4	W3	139.8(6)	N	C7	C8	111.(3)
O7	P	O7	107.3(7)	N	C9	C10	112.(3)

Tableau 3b. Distances (en Å) et angles (en degrés) de liaisons dans (TTF)₆SiW₁₂O₄₀(Et₄N) (2)

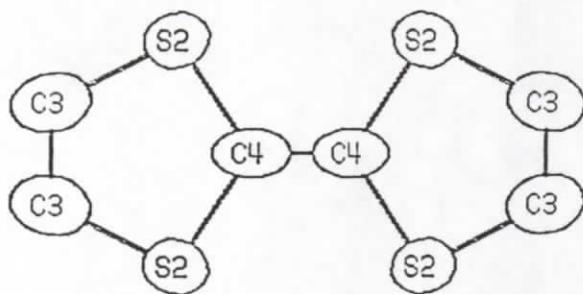
W1	O1	1.66(2)	S2	C4	1.75(2)		
W1	O2	1.89(2)	S3	C5	1.77(2)		
W1	O6	1.89(2)	S3	C6	1.74(2)		
W2	O2	1.89(2)	C1	C1	1.32(4)		
W2	O3	1.67(2)	C2	C2	1.28(3)		
W2	O4	1.93(2)	C3	C3	1.31(3)		
W3	O4	1.88(2)	C4	C4	1.31(4)		
W3	O5	1.67(2)	C5	C5	1.29(4)		
W3	O6	1.89(2)	C6	C6	1.42(4)		
Si	O7	1.61(2)	N	C7	1.40(7)		
S1	C1	1.74(2)	N	C9	1.58(8)		
S1	C2	1.71(3)	C7	C8	1.67(9)		
S2	C3	1.80(3)	C9	C10	1.7(1)		
O1	W1	O2	99.8(7)	S1	C1	S1	113.(2)
O1	W1	O6	102.6(7)	S1	C1	C1	123.6(9)
O2	W1	O6	88.4(7)	S1	C2	C2	118.(2)
O6	W1	O6	90.4(6)	S2	C3	C3	117.(2)
O2	W2	O2	90.7(7)	S2	C4	S2	114.(2)
O2	W2	O3	98.4(6)	S2	C4	C4	123.2(7)
O2	W2	O4	88.9(8)	S3	C5	S3	113.(1)
O3	W2	O4	103.3(7)	S3	C5	C5	123.7(7)
O4	W2	O4	83.4(8)	S3	C6	C6	116.(2)
W1	O6	W3	138.(1)	C1	S1	C2	95.(1)
O4	W3	O5	101.3(8)	C3	S2	C4	96.(1)
O4	W3	O6	89.7(7)	C5	S3	C6	98.(1)
O5	W3	O6	99.7(8)	C7	N	C7	104.(5)
O6	W3	O6	83.7(7)	C7	N	C9	114.(2)
W1	O2	W2	138.0(7)	C9	N	C9	98.(4)
W2	O4	W3	136(1)	N	C7	C8	111.(6)
O7	Si	O7	109.(1)	N	C9	C10	102.(5)



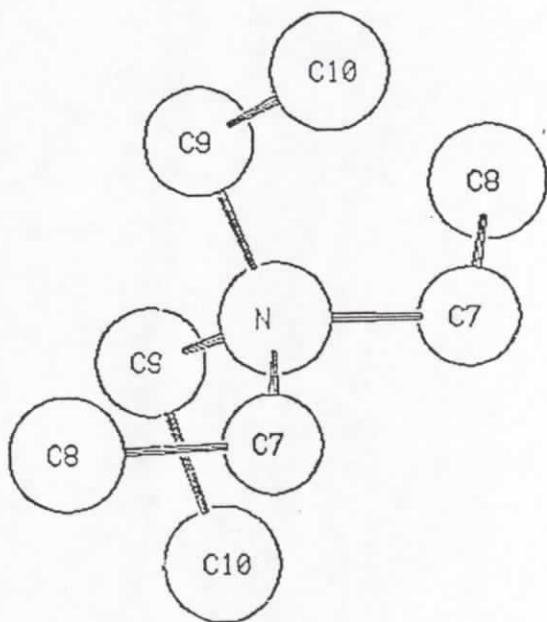
-(XW₁₂O₄₀)-



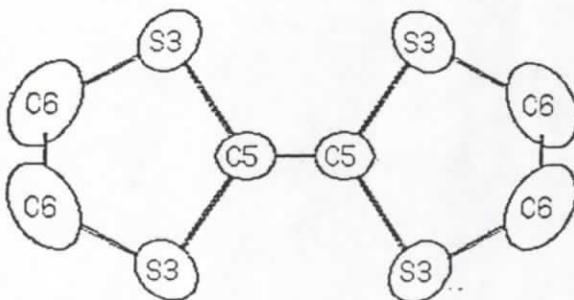
A



B



-(ET₄N)-



C

Figure 1. Numérotation des atomes.

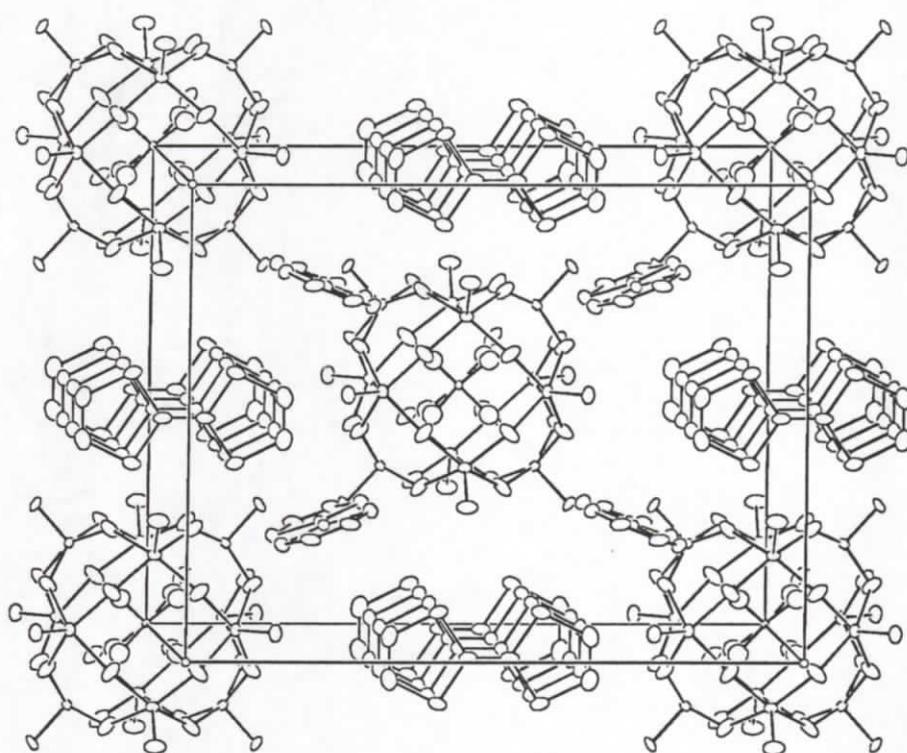


Figure 2. Vue en perspective du contenu de la maille.

[8] implantée sur un mini ordinateur PDP11/60. Les illustrations ont été réalisées à l'aide du programme ORTEP [9].

Les coordonnées atomiques, les distances et les angles de liaisons sont donnés dans les Tableaux 2 et 3 respectivement. La numérotation des atomes est donnée en Figure 1..

DISCUSSION

Structures moléculaires et cristallines

La structure cristalline est représentée sur les figure 2 et 3. Les anions $XW_{12}O_{40}^{4-}$ sont situés à l'origine du réseau C. Les cations $(Et_4N)^+$ sont au milieu de la maille. Les trois molécules indépendantes de TTF sont notées A, B et C. Les molécules A et B sont centrées sur les positions spéciales 4l $(1/2,0,z)$ du groupe Cmmm. La molécule C est centrée sur la position 4f $(1/4,1/4,1/2)$ (figure 3).

Organisation de la partie organique.

Les molécules de TTF du type A et B forment avec leurs équivalentes une chaîne organique monodimensionnelle avec une séquence d'empilement du type AABBA... (voir Figure 3). Cette chaîne organique se développe parallèlement à l'axe \vec{c} . Elle est isolée au milieu d'un canal formé par 4 polyanions $XW_{12}O_{40}$ et 4 molécules du type C qui sont perpendiculaires à la chaîne (figure 4a).

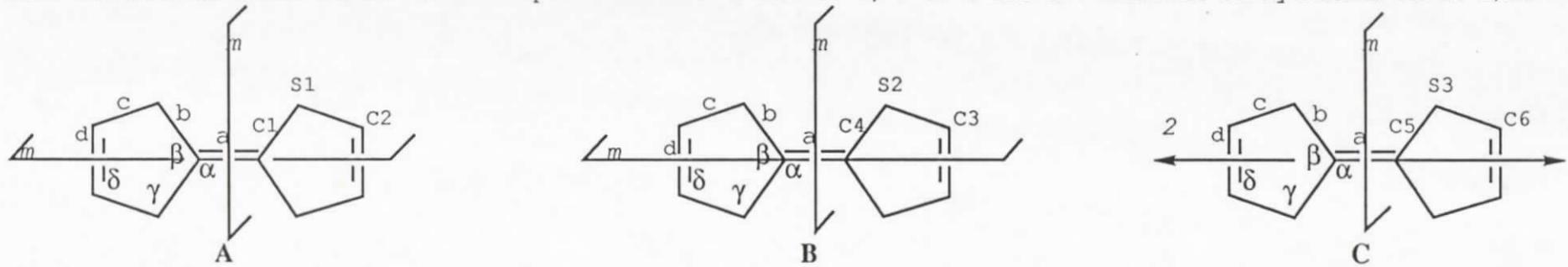
aux molécules de la chaîne

L'orbitale HOMO de TTF est liante pour les liaisons carbone-carbone centrale et latérale, elle est antiliante pour toutes les autres [10]. L'oxydation de TTF provoquerait un allongement des distances des liaisons centrales et latérales et un raccourcissement des autres liaisons. Le tableau 4. présente les valeurs des distances interatomiques par comparaison à d'autres sels de TTF connus.

dans le plan est l

28

Tableau 4.- Numérotation des atomes et des molécules de TTF. Comparaison de leurs distances interatomiques (Å) et angles (°) avec des données de la littérature. Dispositions des molécules A, B et C sur les éléments de symétrie mm et 2/m.



#, anion	1, PW ₁₂ O ₄₀			2, SiW ₁₂ O ₄₀			TCNQ	ClO ₄ ⁻	
mol.	A	B	C	A	B	C	TTF ⁰	TTF ^{+0.59}	TTF ⁺
a	1.31(3)	1.32(3)	1.31(3)	1.32(4)	1.31(4)	1.29(4)	1.349(2)	1.369(4)	1.404(13)
b	1.74(1)	1.75(1)	1.76(1)	1.74(2)	1.75(2)	1.77(2)	1.757(7)	1.743(3)	1.713(9)
c	1.74(2)	1.76(2)	1.73(2)	1.71(3)	1.80(3)	1.74(2)	1.726(1)	1.736(3)	1.725(9)
d	1.30(2)	1.32(2)	1.36(3)	1.28(3)	1.31(3)	1.42(4)	1.314(2)	1.323(4)	1.306(16)
α	123.5(5)	122.9(5)	123.1(4)	123.6(9)	123.2(7)	123.7(7)	123.0(3)	122.6(3)	122.3(7)
β	113.(1)	114.(1)	113.8(9)	113.(2)	114.(2)	113.(1)	113.9(7)	114.7(3)	115.4(5)
γ	96.1(8)	96.9(7)	95.9(8)	95.(1)	96.(1)	98.(1)	96.0(6)	94.9(3)	94.8(5)
δ	117.(1)	116.(1)	117.(1)	118.(2)	117.(2)	116.(2)	117.0(9)	117.7(2)	117.5(9)
Références	présent travail			présent travail			22	23	24

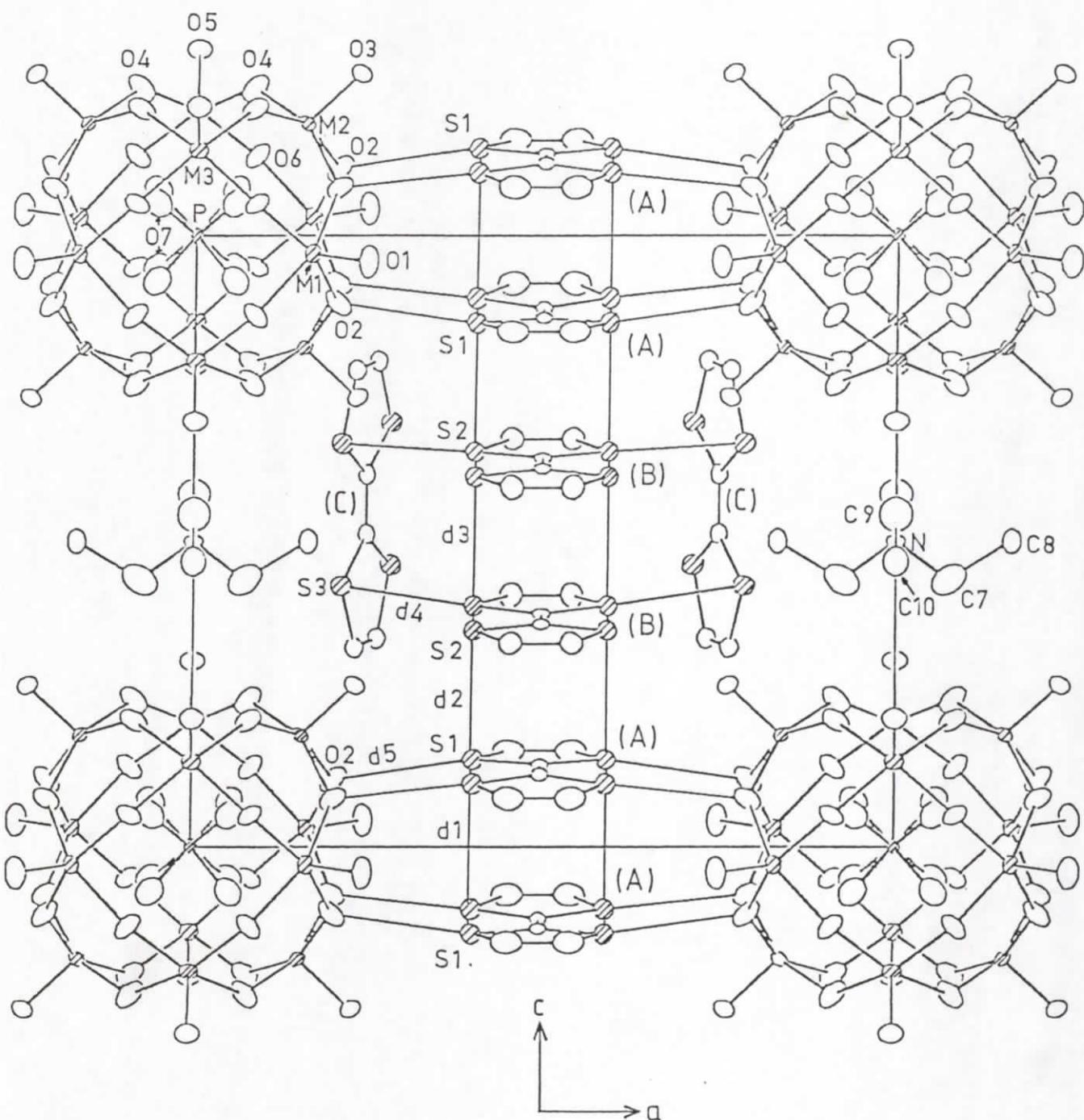


Figure 3. Contenu du plan (ac).

Il en ressort des valeurs du tableau 4 que les molécules du type C présentent des distances du même ordre de grandeur que les TTF neutres, exceptée la distance latérale du type d. Les valeurs des liaisons des molécules du type A et B, sont comprises entre celles rencontrées dans les composés où les molécules organiques TTF sont 0,59+ et 1+. Comme nous le constatons, l'examen du tableau 4 indique cependant qu'il n'est pas facile de fixer rigoureusement la charge qu'on pourrait attribuer aux molécules du type A et B. Cependant la régularité de la chaîne organique, c'est-à-dire la distance constante observée entre les TTF de l'empilement organique, laisse prévoir une distribution de charges égale entre les différentes molécules de TTF de la chaîne.

La chaîne formée par les molécules de TTF de types A et B est quasi-régulière. L'empilement des molécules le long de la chaîne se caractérise par une distance moyenne interplans moléculaires de 3,54 Å (figure 4b) et un mode de recouvrement totalement éclipsé qui maximalise les interactions intra-chaîne [11]. Il est à noter que les molécules qui constituent la séquence -(AABB)- ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation de réseau mais par inversion. Ceci implique que les distances S...S entre les molécules de TTF ne sont pas identiques (voir Tableau 5 et Figure 3).

Tableau 5. Distances intermoléculaires en Å dans les composés (TTF)₆[XM₁₂O₄₀](ET₄N).

n° composé X, M=	1 P, W	2 Si, W
d1: S1 - S1 ⁱ	3.464(6)	3.519(9)
d2: S1 - S2 ⁱⁱ	3.566(6)	3.534(9)
d3: S2 - S2 ⁱⁱⁱ	3.582(6)	3.567(9)
d4: S2 - S3 ^{iv}	3.509(5)	3.468(8)
d5: S1 - O2 ^v	3.24(1)	3.17(1)
d6: O3 - O3 ^{vi}	2.60(2)	2.65(3)

Code de symétrie: *i*(x,y,-z); *ii*(1-x,-y,z); *iii*(x,y,1-z); *iv*(1/2-x,1/2-y,1/2+z); *v*(1+x,y,z); *vi*(-1/2-x,-1/2-y,1/2-y).

Les contacts S...S intra-chaîne de 3,46-3,58 Å sont nettement inférieurs à la distance de Van der Waals (3,70 Å). Cette configuration affecte la planéité des molécules de TTF. En effet, l'essentiel de l'interaction est assurée par le recouvrement des orbitales de soufre ; la molécule de TTF n'est alors plus plane .

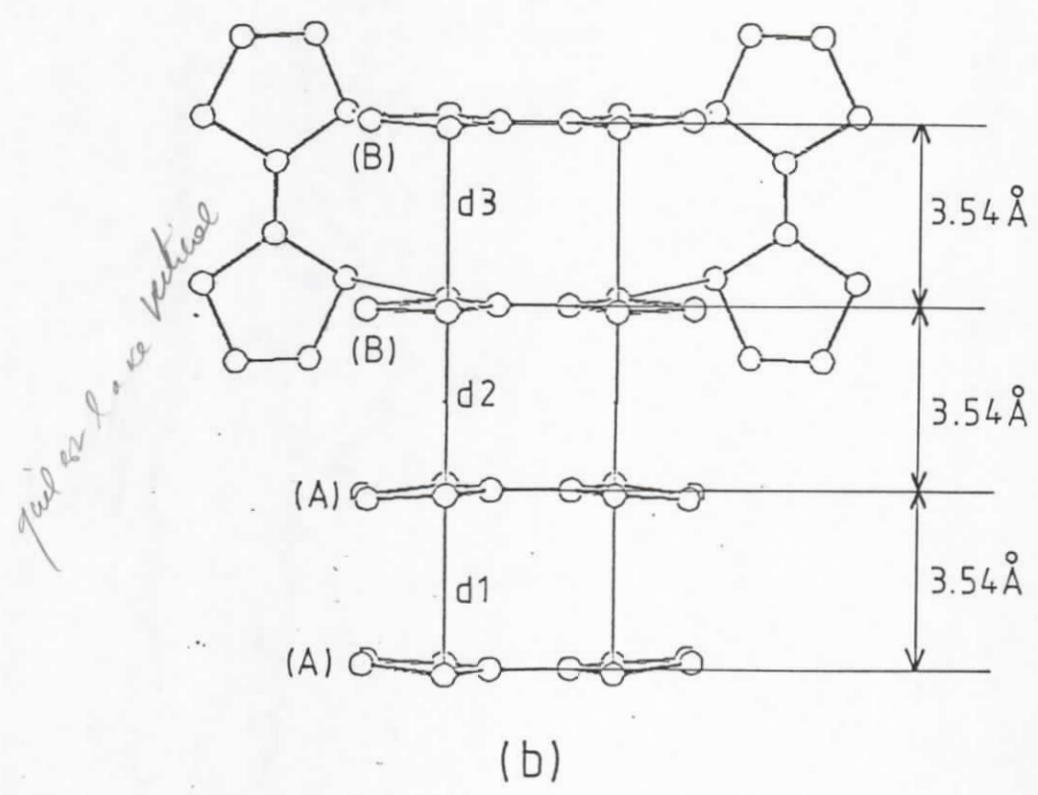
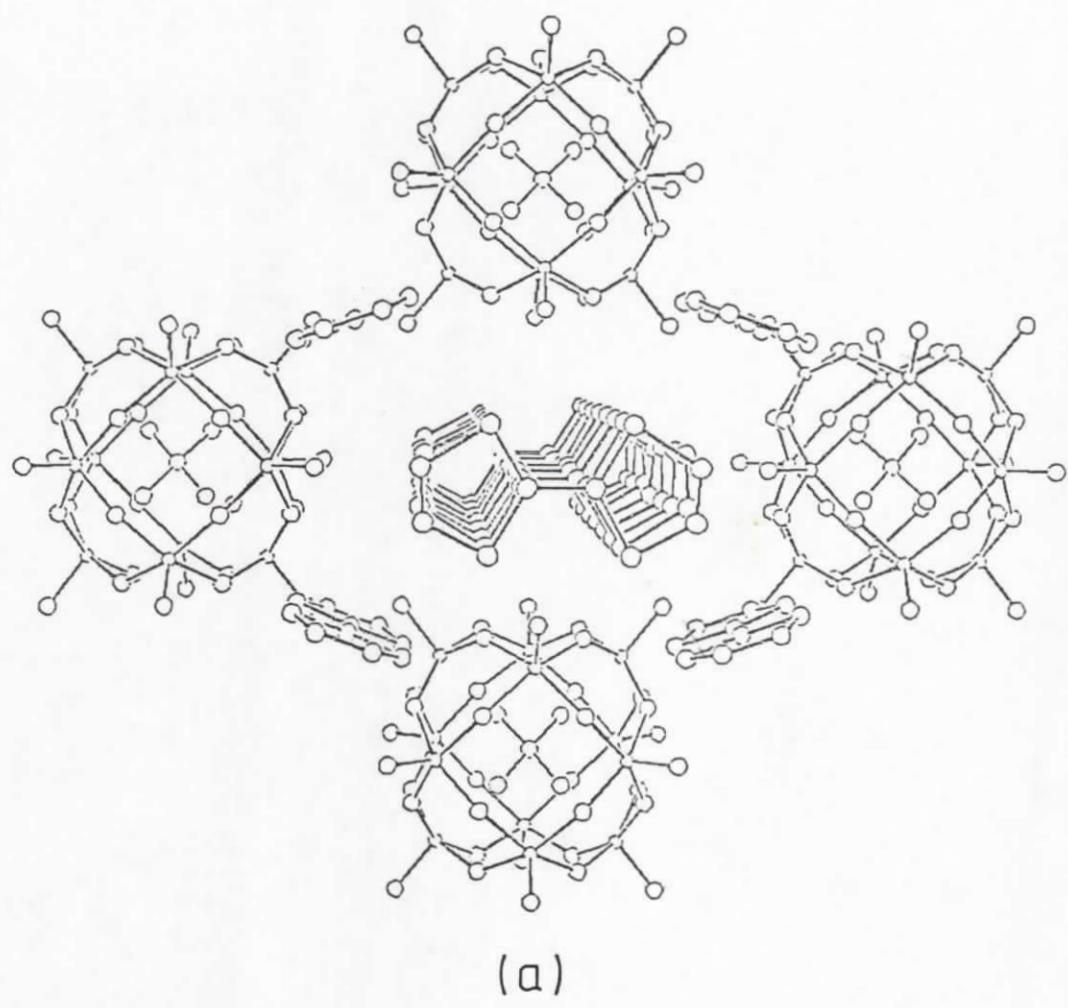


Figure 4. a)- Vue en perspective de la chaîne organique localisée dans un canal constitué par les anions minéraux et les molécules de type C.
 b)- Distances interplan et contacts S...S intermoléculaires (voir le tableau 5 pour les valeurs des distances d_j).

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) dans les entités [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ et ET₄N⁺.

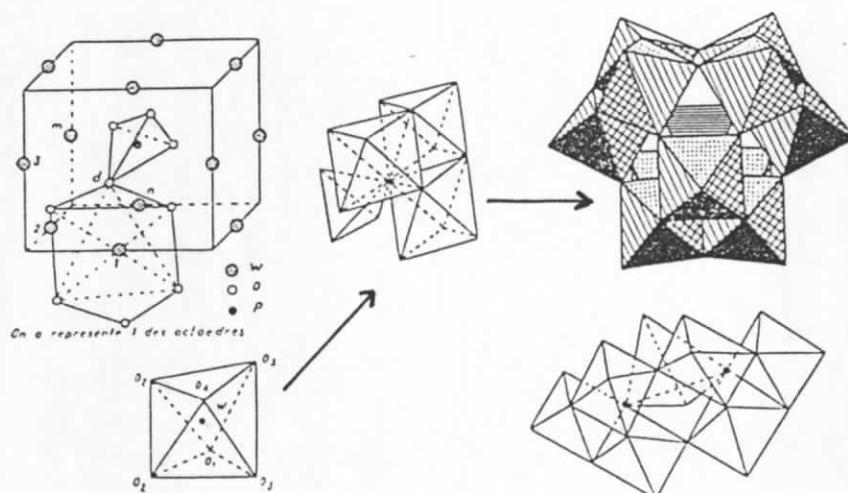
n° composé X, M=	1 P, W	2 Si, W
M1 - O1	1.66 (1)	1.66 (2)
M1 - O2	1.92 (1)	1.89 (2)
M1 - O6	1.88 (1)	1.89 (2)
M2 - O2	1.85 (1)	1.89 (2)
M2 - O3	1.68 (1)	1.67 (2)
M2 - O4	1.92 (1)	1.93 (2)
M3 - O4	1.88 (1)	1.88 (2)
M3 - O5	1.67 (2)	1.67 (2)
M3 - O6	1.89 (1)	1.89 (2)
X - O7	1.51 (1)	1.61 (2)
N - C7	1.48 (5)	1.40 (7)
N - C9	1.57 (5)	1.58 (8)
C7 - C8	1.64 (6)	1.67 (9)
C9 - C10	1.58 (6)	1.7 (1)
M1 - M2	3.564 (1)	3.534 (1)
M1 - M3	3.565 (1)	3.526 (1)
M2 - M3	3.564 (1)	3.525 (1)
O1-M1-O2	103.9 (5)	99.8 (7)
O1-M1-O6	102.9 (5)	102.6 (7)
O2-M1-O6	86.8 (4)	88.4 (7)
O6-M1-O6	89.4 (4)	90.4 (6)
O2-M2-O2	89.8 (4)	90.7 (7)
O2-M2-O3	100.8 (4)	98.4 (6)
O2-M2-O4	87.7 (4)	88.9 (8)
O3-M2-O4	104.6 (5)	103.3 (7)
O4-M2-O4	83.8 (4)	83.4 (8)
M1-O6-M3	142.0 (7)	138. (1)
O4-M3-O5	102.7 (5)	101.3 (8)
O4-M3-O6	87.8 (5)	89.7 (7)
O5-M3-O6	102.7 (5)	99.7 (8)
O6-M3-O6	84.4 (4)	83.7 (7)
M1-O2-M2	141.9 (5)	138.0 (7)
M2-O4-M3	139.8 (6)	136 (1)
O7-X -O7	107.3 (7)	109. (1)
C7-N -C7	107. (3)	104. (5)
C7-N -C9	110. (1)	114. (2)
C9-N -C9	111. (3)	98. (4)
N-C7 -C8	111. (3)	111. (6)
N-C9 -C10	112. (3)	102. (5)

10585 / 3
 10825 / 3528

Cette situation qui présente une régularité et un mode de recouvrement unique le long de la chaîne diffère de celle rencontrée dans la littérature où l'empilement organique est soit dimérisé ou se caractérise par un recouvrement décalé où encore par plusieurs types de recouvrement [11-13]. Cette particularité est à rapprocher de l'existence d'un canal formé par quatre anions inorganiques et quatre TTF dans lequel vient se loger la chaîne organique (figure 4a). Les interactions inter-moléculaires, aussi bien d'origine ionique que covalente d'une telle architecture favorisent le recouvrement totalement éclipsé.

Organisation de la partie inorganique

Les anions $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W} \dots$; $\text{X}=\text{Si}$ et $\text{P} \dots$) représenté sur le schéma 1, adoptent la structure dite α -Keggin [14]. Ils sont constitués d'octaèdres MO_6 dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et les centres par des atomes métalliques. Cette structure de Keggin est décrite par l'association de quatre entités M_3O_{13} reliées entre elles par des sommets. Chacune de ces entités résulte de la condensation de trois octaèdres MO_6 par mise en commun de trois arêtes. Le milieu de l'anion est occupé par un entité tétraédrique XO_4 . La symétrie de l'ensemble est T_d .



SCHEMA 1. Description de la structure α -Keggin [25].

Le tableau 6 rassemble les distances interatomiques dans les entités $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, la numérotation des atomes étant présentée sur la figure 1. Aucune différence significative n'est observée entre les deux composés.

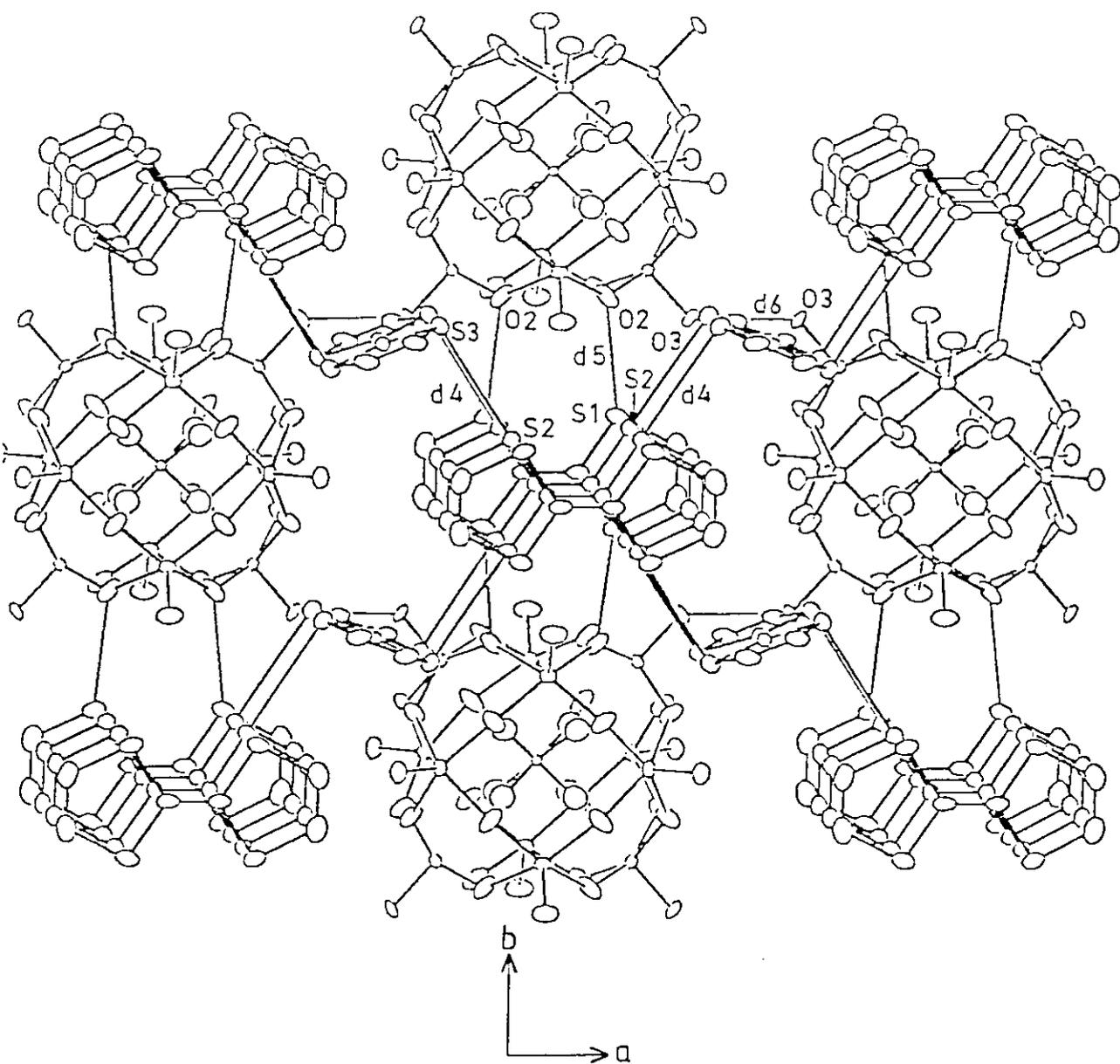
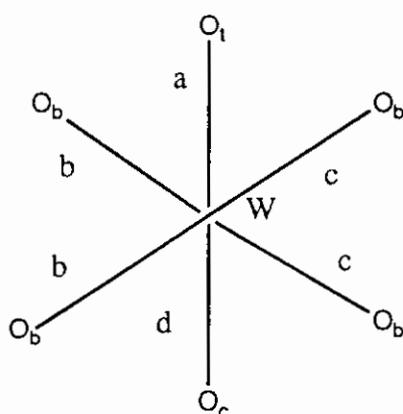


Figure 5. Mise en évidence des interactions intermoléculaires correspondantes aux valeurs données dans le Tableau 5.

La symétrie T_d des anions de Keggin et la structure décrite plus haut imposent deux types de distances W-W [15]. Il s'agit des distances W-W internes à l'entité M_3O_{13} qui sont de l'ordre de 3.40Å et des distances W-W entre entités M_3O_{13} voisines et qui sont de l'ordre de 3.70Å. Cependant, si pour des raisons de symétrie du cristal, l'anion est situé sur un centre de symétrie comme c'est le cas dans les matériaux décrits dans ce memoire, Les distances W-W sont alors toutes égales entre elles. Elles sont de 3,56 et 3,53 Å pour les anions $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, respectivement. Nous noterons que ces distances correspondent à la moyenne des deux distances données plus haut dans le cas des structures non centrosymétriques. Cette situation a été récemment rencontrée dans $([H_2quin]_3[PW_{12}O_{40}].4EtOH.2H_2O)$ [16] où une distance de 3.55Å a été observé. Ces distances W-W sont supérieures à celles de 3,312 (7) Å et 2,50 (2) Å déterminées dans

Tableau 7. Comparaison des distances W - O et W - W dans différents composés.



O_t = Oxygène terminal
 O_c = Oxygène central
 O_b = Oxygène ponteur (bridging)

	$H_2W_{12}O_{40}^{6-}$	$H_2W_{12}O_{40}^{6-}$	$H_3PW_{12}O_{40}$	1	2
a	1.69(2)	2.13(2)	1.69(3)	1.67(3)	1.67(3)
b	1.90(5)	2.04(1)	1.898(3)	1.86(3)	1.86(3)
c	1.97(2)	1.80(3)	1.911(3)	1.93(3)	1.93(3)
d	2.32(2)	1.88(2)	2.439(4)	2.44(3)	2.44(3)
W-W ⁱⁿ	3.312(7)	2.50(2)	3.42	3.564(1)	3.528(1)
W-W ^{ex}	3.68(1)	-	3.69	3.564(1)	3.528(1)
Réf.	17	17	18	P. Tr	

ⁱⁿ Intra- M_3O_{13} ; ^{ex} Inter- M_3O_{13} ; P. Tr = Présent Travail.

$\text{Rb}_4\text{HO}[\text{H}_2\text{W}_3^{\text{IV}}\text{W}_9^{\text{VI}}\text{O}_{40}]$ pour le site de W^{VI} et W^{IV} respectivement. Le tableau 7 rassemble les différentes distances W-O, W-W dans $\text{Rb}_4\text{HO}[\text{H}_2\text{W}_3^{\text{IV}}\text{W}_9^{\text{VI}}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ [17], $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [18] et les compare à celles observées dans $(\text{TTF}_6)\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ (1) et $(\text{TTF}_6)\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ (2).

Une valence mixte sur l'anion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ due à la présence de W^{VI} et W^{IV} , serait accompagnée d'un allongement de la distance W-O_t et d'un raccourcissement des distances W-W et W-O_c [17]. Cette distorsion structurale, n'est pas une preuve définitive de l'existence d'entité $\text{W}_3^{\text{IV}}\text{O}_{13}$, au vu du désordre cristallographique observé dans ces composés, elle est utilisée ici à titre indicatif.

Interactions

Les interactions les plus significatives sont illustrées sur les figures 3-5 et données dans le tableau 5.

contacts dans le système organique

Outre les contacts intra-chaîne S...S : 3,49 Å et 3,56 Å, il en existe d'autres entre les hétéro-atomes de la molécule TTF du type C et celle constituant la chaîne (du type B).

La molécule TTF du type C forme un angle de 89,22° avec les molécules de la chaîne organique, par conséquent leurs orbitales moléculaires sont pratiquement orthogonales et il n'y a donc pas d'interactions électroniques entre-elles [19]. Nous noterons cependant la distance S₂(B)...S₃(C) de 3,49 Å comparable à la distance S...S intra-chaîne; la somme des rayons de Van der Waals étant de 3,6 Å. Sur la figure 5, nous représentons les divers contacts observés dans le système organique entre molécules oxydées de la chaîne et les molécules perpendiculaires neutres.

Contacts donneur-accepteur

Le tableau 5 regroupe les distances S-O de l'ordre de la somme des rayons de Van der Waals 3,5 Å.

Les contacts privilégiés sont $S_1 \cdots O_2$, entre les atomes du soufre de la chaîne organique et les oxygènes de l'anion, avec un contact plus faible donc pour l'oxygène terminal.

Le contact $S_3 \cdots O_5$ entre la molécule TTF du type C et l'anion semble indiquer un caractère très peu lié de la molécule ; en conséquence, la molécule C ne fait qu'occuper les sites vacants du composé. La figure 5. montre les différents contacts observés entre le système organique et minéral.

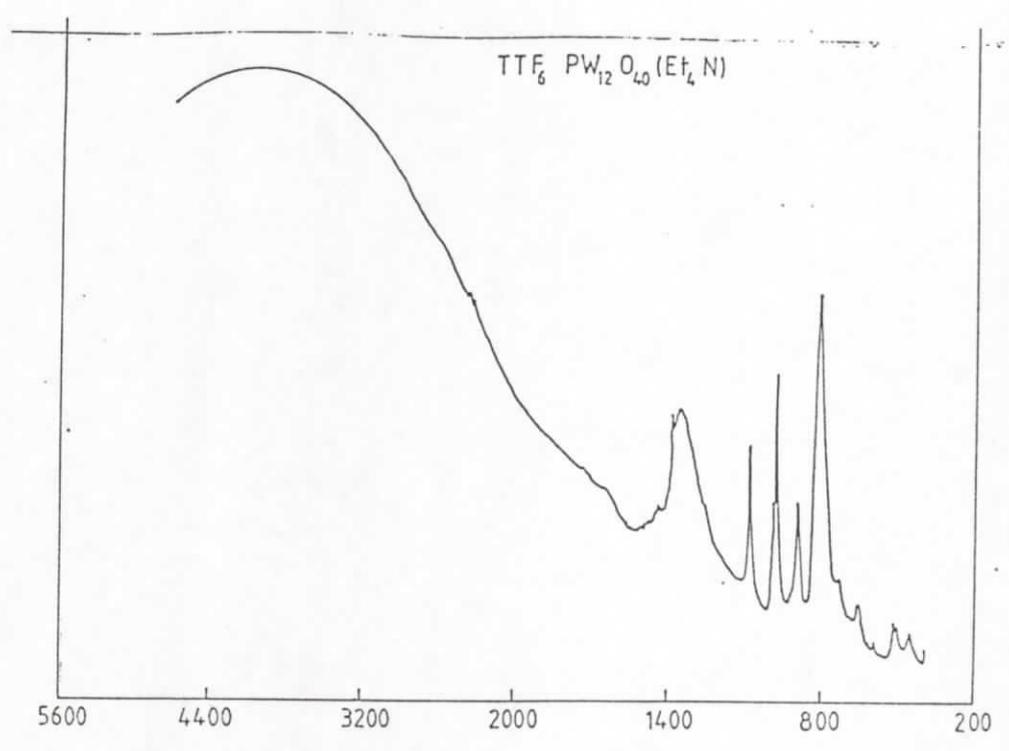
Contacts anion-anion

La plus courte distance est observée entre des oxygènes terminaux $O_3 \cdots O_3$ de 2,606 Å indiquant une interaction directe entre anions minéraux et leur tendance à un empilement compact (Tableau 5 et Figure 5).

Propriétés physiques

Conductivité électrique.

Les mesures de conductivité électriques ont été réalisées par Jean Padiou au laboratoire de chimie B de l'Université de Rennes I [1]. Ces mesures effectuées sur des monocristaux selon la méthode des quatre points a donnée les valeurs de conductivité à l'ambiante de $\sigma_{300K} = 3 \times 10^{-2}$ et $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ correspondants à des composés semi-conducteurs.



FTIR: TTF6PW12O40(ET4N) DUR13290 P 5-03-90 SP 14-03-90 975 10K
TTF6PW12O40(ET4N) DUR13290 P 5-03-90 SP 14-03-90 -4220 (302K)

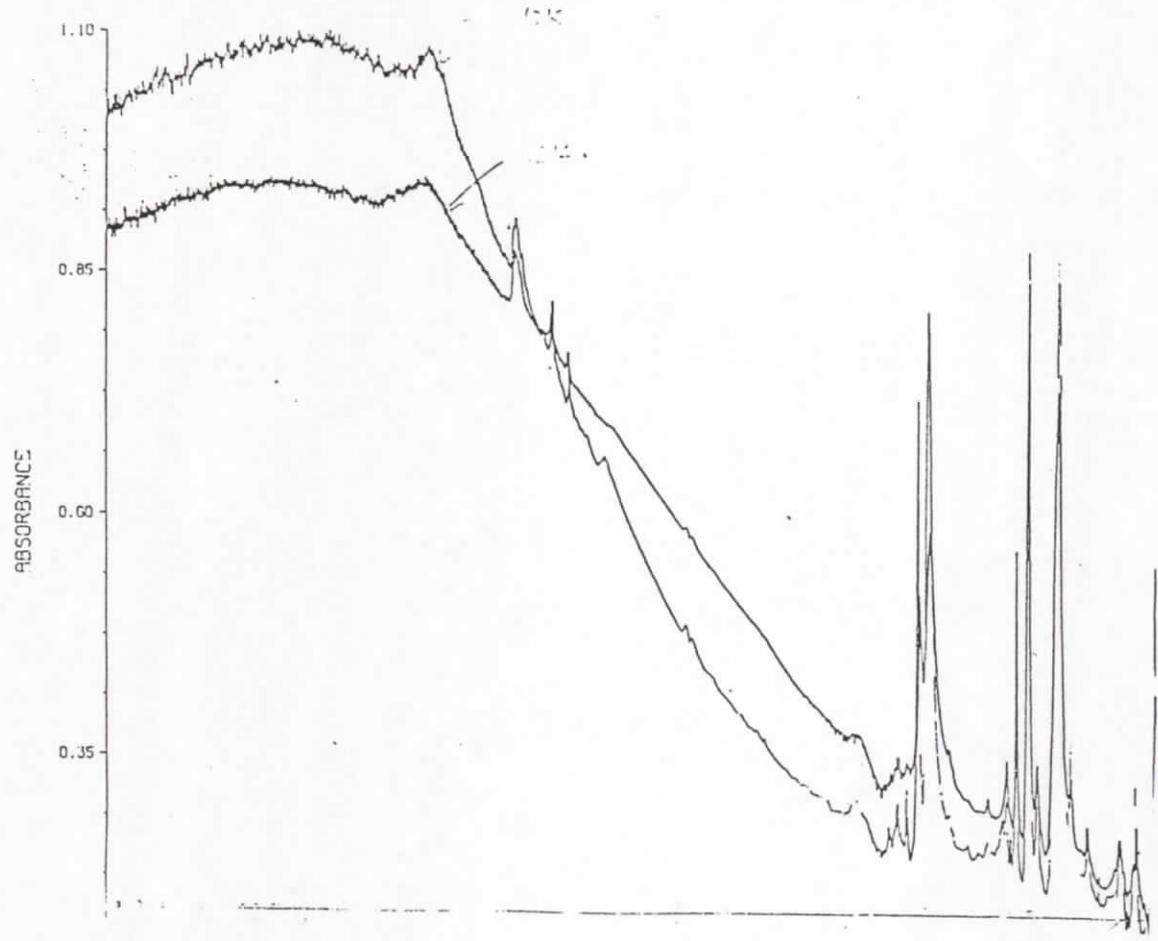


Figure 6. Spectres Infra Rouge réalisés en pastille de KBr.

Caractérisation par I.R.

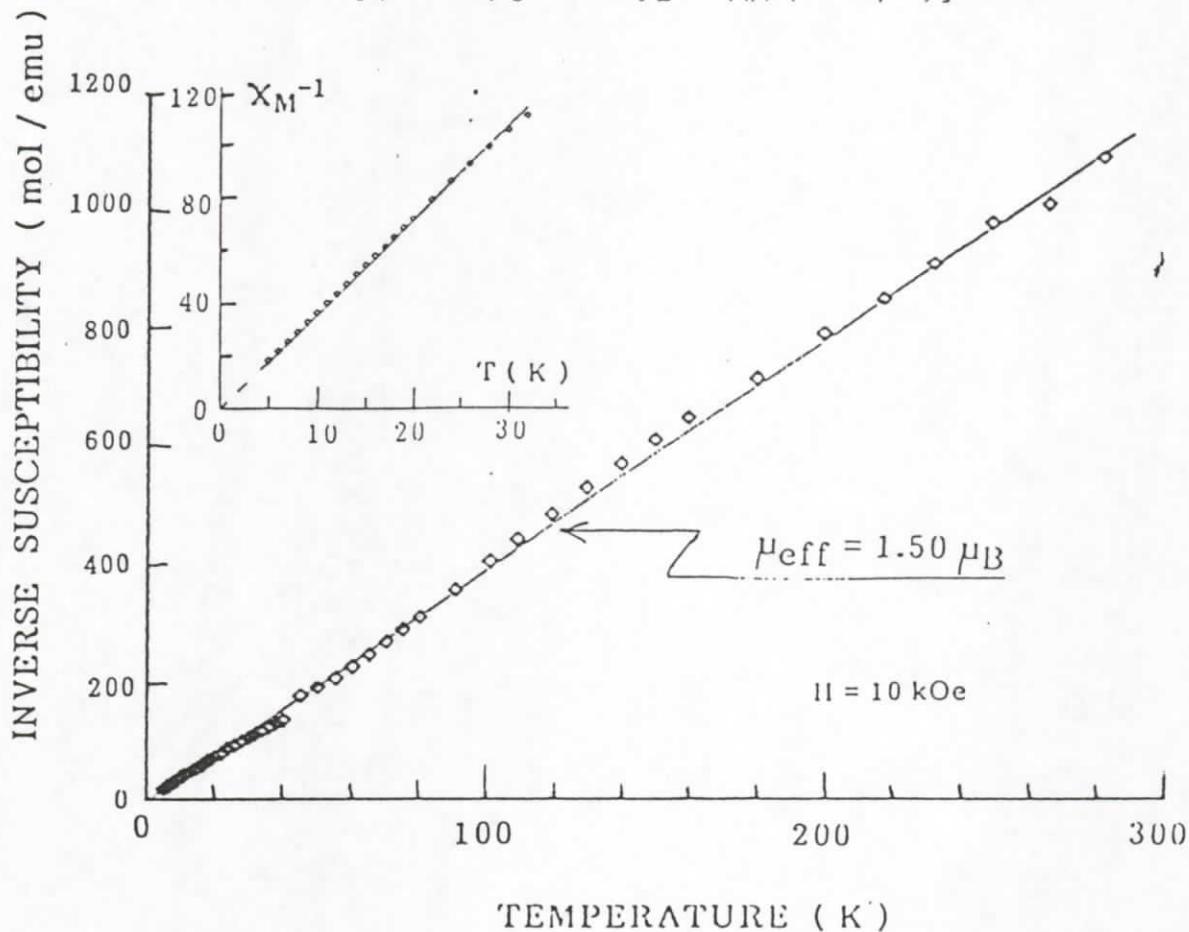
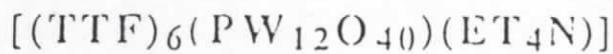
L'identification des composés à valence mixte est liée à la présence sur le spectre de mode de vibration, en particulier la raie vibronique μAg vers 1300 cm^{-1} [20]. Les spectres infra-rouges ont été réalisés entre 4800 et 350 cm^{-1} , en pastille KBr sur spectromètre à transformée de Fourier Nicolet [1]. Ils sont présentés en figure 6a et 6b des composés $\text{TTF}_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ et $\text{TTF}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ respectivement, laissant apparaître la raie vibronique caractéristique ainsi que les bandes de transfert de charge vers 3200 cm^{-1} caractéristiques de systèmes conducteurs. Les spectres par Chantal Garrigou-Lagrange au centre de Recherche Paul Pascal à l'Université de Bordeaux I.

Etude magnétique

Des mesures d'amiantation en fonction de la température ont été réalisées par O. Peña au laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de Rennes I [1]. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID (modèle SHE 906) sur quelques monocristaux, entre la température ambiante et 5 K sous un champ de 10 Koe .

Les moments magnétiques expérimentales ont été corrigés des contributions diamagnétiques de l'anion, du donneur et du tétraéthylamonium. Les conditions paramagnétiques indépendantes de la température, calculées à partir d'une représentation $\chi_{\mu}\text{T}$ en fonction de T sont déduites de la susceptibilité molaire expérimentale.

Les contributions diamagnétiques et paramagnétiques de Van-Vleck pour $\text{TTF}_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$, sont du même ordre de grandeur $\chi_{\text{d}} = -1292 \cdot 10^{-6}$ et $\chi_{\text{p}} = 1080 \cdot 10^{-6}$ uem/mole. La figure 7 représente les variations de l'inverse de la susceptibilité molaire corrigée, en fonction de la température. Pour le composé $\text{TTF}_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie, la constante de Curie, le moment magnétique effectif ($\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C}$) ont les valeurs suivantes :



Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility, corrected of diamagnetic ($\chi_{DIA} = -1292 \times 10^{-6}$) and paramagnetic ($\chi_{TIP} = +1080 \times 10^{-6}$ emu/mol) temperature-independent contributions.

Figure 7. Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour $[(TTF)_6(PW_{12}O_{40})(ET_4N)]$.

$C = 0,278 \text{ uem/mole}$, $\mu_{\text{eff}} = 1,49 \mu_B$ entre 5 et 100 K,

le point de Curie est pratiquement égal à zéro.

De cette mesure, nous déduisons que le moment magnétique correspond à un électron célibataire par unité, les spins n'interagissant pas entre-eux.

Le composé $\text{TTF}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ est diamagnétique.

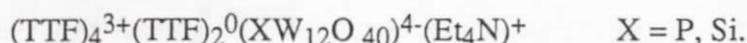
CONCLUSION

Partant de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, nous avons synthétisé les composés $\text{TTF}_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ et $\text{TTF}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ de même stoechiométrie.

La taille notable de l'anion, provoque dans ces composé des lacunes occupées par des molécules neutres (TTF)^o et par le cation amonium désordonné. Ces composés présentent une valence mixte sur la chaîne organique, dont le recouvrement est du type totalement éclipsé qui traduit une interaction de nature covalente entre les TTF. Cette chaîne organique impose la structure, le paramètre c étant de 14,178 Å et la distance moyenne inter-plan étant de 3,54 Å.

L'étude de la susceptibilité magnétique indique le caractère paramagnétique pour $\text{TTF}_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ et diamagnétique pour $\text{TTF}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$.

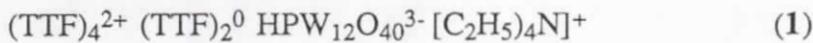
La détermination de leur structure cristalline, les études magnétiques et en spectroscopie IR, nous laissent envisager la formulation suivante :



Cette formulation implique l'existence dans les deux composés de spin $S=1/2$ sur la chaîne organique. Or, aucun signal RPE correspondant à l'existence de ce spin n'a été observé [1]. La formulation impliquant des charges impairs sur l'entité de base de la chaîne organique

(TTF)₄ n'est pas compatible avec ces observations. Par ailleurs, Les calculs théoriques réalisés par Jean François Halet (Universioté de Rennes 1) [1] corroborent l'hypothèse impliquant la formulation (TTF)₄²⁺. L'apport de charges + supplémentaires dans ce sel puet provenir de l'existence de protons qui auraient été fixé par les polyanions [21].

Au bilan de toutes les observations structurales, physiques et théoriques la formulation de ces sels serait la suivante:



Cette dernière formulation, qui implique la présence de protons, mérite cependant d'être confirmée par des mesures de RMN (en solution ou à l'état solide).

- RMN pour confirmer.

- Emplacement du proton des la meilleur compte tenir du groupe ammon.

- protonation de l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (chimie électrolytique de $(Et_4N)_3PW_{12}O_{40}$)

-II- (TTF)₇(SiW₁₂O₄₀)(CH₃CN)₂

Dans la partie précédente, notre première démarche a consisté à modifier la charge de l'anion en substituant le phosphore par le silicium. Les résultats montrent qu'à partir des deux anions ayant des charges différentes on aboutit à des sels isostructuraux. Ces sels [(TTF)₆XW₁₂O₄₀ (Et₄N)] cristallisent avec un cation tétraéthylammonium (Et₄N)⁺ provenant du sel de départ. Notre deuxième démarche consiste cette fois-ci à utiliser le sel de tétrabutylammonium, au cours des expériences d'électrocristallisation, et d'en étudier les répercussions structurales et électroniques qui en résultent en l'absence de cation (Et₄N)⁺. Nous avons pu ainsi isoler une nouvelle phase: (TTF)₇SiW₁₂O₄₀ (CH₃CN)₂ (3).

PREPARATION

(TTF)₇SiW₁₂O₄₀(CH₃CN)₂ a été préparé par électro-oxydation sur électrode de platine, du donneur TTF en présence du sel tétrabutylammonium dodecatungstosilicate (TBA)₄SiW₁₂O₄₀. Il cristallise sous forme de plaquettes noires. Les conditions expérimentales sont décrites dans le chapitre I.

ENREGISTREMENT, RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les conditions d'enregistrements des intensités diffractées, les données cristallographiques et les conditions d'affinements structuraux, menées sur un monocristal sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1

Conditions d'enregistrement et données cristallographiques
du composé (TTF)₇SiW₁₂O₄₀.(CH₃CN)₂.

1) Données cristallographiques

Formule : C₄₆H₃₄N₂S₂₈O₄₀SiW₁₂

Système cristallin : triclinique

Groupe spatial : P $\bar{1}$

Paramètres :	a =	12,742 (6) Å	$\alpha = 91,76(8)^\circ$
	b =	13,164 (2) Å	$\beta = 104,75(8)^\circ$
	c =	14,197 (1) Å	$\gamma = 89,98(1)^\circ$
Volume :	2302 Å ³	Z = 1	d _{cal} = 3,052

2) Conditions d'enregistrement :

Radiation utilisée : MoK α $\lambda = 0,71073$ Å

Monochromateur à lame graphite

Température : 293K

Mode de balayage : $\theta-2\theta$

Angle de balayage : $\Delta w = (1 + 0,35 \text{ tg}\theta)^\circ$

Ouverture du compteur : $(2 + 0,6 \text{ tg}\theta)$ mm

Limites d'enregistrement en θ : 1-25°

Espace réciproque exploré : $\pm h$; $\pm k$; + l

3) Conditions d'affinements structuraux

Nombre de réflexions

enregistrées : 5917

utilisées ($I \geq 3\sigma(I)$) : 4871

Nombre de paramètres : 266

Schéma de pondération $\omega : 4F_o^2/[\sigma^2(I) + (0,07 F_o^2)^2]$

Facteurs de reliabilité R = 0,13; R_w = 0,20

45

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalents pour (TTF)₇(SiW₁₂O₄₀)(CH₃CN)₂.

Atomes	x	y	z	B (Å ²)
Si	0.000	0.000	0.000	5.4 (7) *
W1	-0.2186 (2)	0.1086 (2)	-0.1692 (2)	2.47 (4) *
W2	0.0426 (2)	0.2315 (2)	0.1364 (2)	2.09 (4) *
W3	-0.2613 (2)	-0.1191 (2)	-0.0595 (2)	3.03 (5) *
W4	0.0026 (2)	0.0036 (2)	0.2501 (1)	1.58 (4) *
W5	-0.0428 (2)	-0.2274 (2)	0.1122 (2)	2.37 (4) *
W6	-0.2179 (2)	0.1118 (2)	0.0796 (2)	2.34 (4) *
O1	0.109 (4)	-0.223 (3)	0.153 (3)	3.2 (9) *
O2	0.138 (5)	-0.036 (5)	0.271 (4)	6 (1) *
O3	0.134 (4)	-0.013 (4)	0.024 (3)	4 (1) *
O4	-0.133 (4)	0.039 (3)	0.195 (3)	3.4 (9) *
O5	0.021 (4)	0.276 (4)	0.009 (3)	5 (1) *
O6	-0.276 (4)	-0.009 (4)	-0.158 (3)	5 (1) *
O7	-0.105 (4)	0.216 (4)	0.111 (3)	4 (1) *
O8	-0.185 (5)	-0.198 (5)	-0.137 (4)	6 (1) *
O9	-0.186 (4)	-0.205 (4)	0.049 (4)	5 (1) *
O10	0.061 (4)	0.133 (3)	0.239 (3)	3.4 (9) *
O11	-0.319 (3)	0.165 (3)	-0.249 (2)	1.7 (6) *
O12	0.044 (4)	0.335 (4)	0.203 (4)	5 (1) *
O13	-0.379 (5)	-0.176 (4)	-0.087 (4)	5 (1) *
O14	-0.006 (3)	0.014 (3)	0.369 (2)	2.0 (7) *
O15	-0.062 (4)	-0.334 (4)	0.171 (3)	3.7 (9) *
O16	-0.321 (4)	0.160 (4)	0.115 (4)	5 (1) *
O17	0.067 (4)	0.113 (4)	0.027 (3)	3.8 (9) *
O18	0.028 (3)	-0.075 (3)	-0.083 (3)	2.9 (8) *
O19	-0.266 (4)	-0.013 (4)	0.033 (3)	4 (1) *
O20	-0.047 (4)	-0.136 (4)	0.224 (3)	4 (1) *
O21	-0.034 (4)	0.070 (4)	-0.106 (3)	5 (1) *
O22	-0.231 (3)	0.158 (3)	-0.050 (3)	2.5 (7) *
S1	0.548 (1)	0.359 (1)	0.383 (1)	3.5 (3) *
S2	0.620 (1)	0.571 (1)	0.415 (1)	3.6 (3) *
S3	0.374 (1)	0.640 (1)	0.341 (1)	3.4 (3) *
S4	0.294 (2)	0.433 (2)	0.319 (1)	4.1 (4) *
C1	0.504 (4)	0.485 (4)	0.379 (3)	1.2 (8) *
C2	0.404 (6)	0.505 (6)	0.351 (5)	4 (2) *
C3	0.738 (7)	0.473 (7)	0.440 (6)	5 (2) *
C4	0.696 (7)	0.382 (7)	0.426 (6)	5 (2) *
C5	0.244 (6)	0.636 (5)	0.315 (5)	4 (1) *
C6	0.205 (4)	0.532 (4)	0.293 (3)	1.6 (9) *
S5	0.356 (2)	0.632 (2)	0.089 (1)	4.1 (4) *
S6	0.303 (1)	0.415 (1)	0.074 (1)	3.5 (3) *
S7	0.612 (2)	0.582 (2)	0.155 (1)	4.0 (4) *
S8	0.567 (2)	0.368 (2)	0.136 (1)	4.1 (4) *
C7	0.514 (5)	0.491 (5)	0.132 (4)	3 (1) *
C8	0.404 (8)	0.509 (7)	0.109 (6)	6 (2) *
C9	0.214 (6)	0.610 (6)	0.033 (5)	4 (1) *
C10	0.198 (5)	0.508 (5)	0.036 (4)	3 (1) *
C11	0.725 (6)	0.513 (6)	0.182 (5)	4 (2) *
C12	0.684 (6)	0.417 (6)	0.168 (5)	4 (2) *
S9	0.683 (1)	0.104 (1)	0.537 (1)	3.1 (3) *

S10	0.592 (1)	0.103 (1)	0.325 (1)	3.3 (3) *
S11	0.438 (1)	0.149 (1)	0.565 (1)	3.3 (3) *
S12	0.347 (2)	0.147 (2)	0.352 (1)	4.7 (4) *
C13	0.567 (5)	0.118 (5)	0.439 (4)	3 (1) *
C14	0.468 (5)	0.136 (5)	0.452 (4)	3 (1) *
C15	0.77 (1)	0.10 (1)	0.477 (8)	9 (3) *
C16	0.739 (8)	0.083 (7)	0.363 (6)	6 (2) *
C17	0.295 (4)	0.165 (4)	0.528 (3)	1.0 (8) *
C18	0.250 (8)	0.164 (7)	0.429 (6)	6 (2) *
S13	-0.017 (2)	0.360 (2)	0.404 (2)	5.6 (5) *
S14	0.040 (2)	0.391 (2)	-0.384 (2)	5.7 (5) *
C19	0.021 (6)	0.257 (6)	0.508 (5)	4 (1) *
C20	0.048 (8)	0.265 (8)	0.607 (6)	6 (2) *
C21	0.008 (5)	0.450 (5)	0.509 (4)	3 (1) *
N1	0.263 (9)	0.163 (9)	0.774 (7)	10 (3) *
C1S	0.467 (8)	0.096 (7)	0.876 (6)	6 (2) *
C2S	0.358 (8)	0.149 (7)	0.791 (6)	6 (2) *

*atomes affinés isotropiquement.

42

4-

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) dans
(TTF)₇SiW₁₂O₄₀(CH₃CN)₂

Si - O3	1.66(5)	W3 - O13	1.63(6)	N1 - C2S	1.2(1)
Si - O3	1.66(5)	W3 - O19	1.90(5)	C1S - C2S	1.8(1)
Si - O17	1.70(5)	W4 - O2	1.75(6)	S9 - C13	1.77(5)
Si - O17	1.70(5)	W4 - O4	1.78(4)	S9 - C15	1.6(1)
Si - O18	1.62(4)	W4 - O10	1.88(5)	S10 - C13	1.74(6)
Si - O18	1.62(4)	W4 - O14	1.72(4)	S1 - C1	1.75(5)
Si - O21	1.75(5)	W4 - O20	1.94(5)	S1 - C4	1.85(9)
Si - O21	1.75(5)	W5 - O1	1.87(4)	S2 - C1	1.81(5)
W1 - O1	2.02(5)	W5 - O5	1.90(5)	S2 - C3	1.94(9)
W1 - O2	2.18(6)	W5 - O9	1.85(5)	S3 - C2	1.82(8)
W1 - O6	1.75(5)	W5 - O15	1.71(5)	S3 - C5	1.61(7)
W1 - O11	1.67(3)	W5 - O20	1.97(5)	S4 - C2	1.65(8)
W1 - O22	1.84(4)	W6 - O4	1.99(4)	S4 - C6	1.71(6)
W2 - O5	1.87(5)	W6 - O7	1.95(5)	C1 - C2	1.27(9)
W2 - O7	1.83(5)	W6 - O16	1.64(6)	C3 - C4	1.3(1)
W2 - O8	1.87(7)	W6 - O19	1.80(5)	C5 - C6	1.44(9)
W2 - O10	1.95(4)	W6 - O22	1.93(4)	S5 - C8	1.7(1)
W2 - O12	1.63(5)	S10 - C16	1.8(1)	S5 - C9	1.80(7)
W3 - O6	2.02(5)	S11 - C14	1.74(7)	S6 - C8	1.8(1)
W3 - O8	1.93(7)	S11 - C17	1.78(5)	S6 - C10	1.80(7)
W3 - O9	1.98(5)	S12 - C14	1.81(6)	S7 - C7	1.69(6)
S7 - C11	1.67(8)	S12 - C18	1.9(1)	S13 - C21	1.84(6)
S8 - C7	1.76(6)	C13 - C14	1.3(1)	S14 - C20	1.7(1)
S8 - C12	1.58(8)	C15 - C16	1.6(1)	S14 - C21	1.68(7)
C7 - C8	1.4(1)	C17 - C18	1.38(9)	C19 - C20	1.4(1)
C9 - C10	1.4(1)	S13 - C19	2.00(7)	C21 - C21	1.37(9)
C11 - C12	1.3(1)				

Tableau 4. Angle de liaisons (deg.) dans (TTF)₇SiW₁₂O₄₀(CH₃CN)₂

03	SI	03	180.	(3)	017	SI	021	74.	(2)	07	W2	08	158.	(2)
03	SI	017	67.	(2)	018	SI	018	180.	(3)	07	W2	010	90.	(2)
03	SI	017	113.	(2)	018	SI	021	75.	(2)	07	W2	012	93.	(2)
03	SI	018	71.	(2)	018	SI	021	105.	(2)	08	W2	010	84.	(2)
03	SI	018	109.	(2)	018	SI	021	105.	(2)	08	W2	012	109.	(3)
03	SI	021	104.	(3)	018	SI	021	75.	(2)	010	W2	012	99.	(2)
03	SI	021	76.	(3)	021	SI	021	180.	(4)	06	W3	08	88.	(2)
03	SI	017	113.	(2)	01	W1	02	87.	(2)	06	W3	09	157.	(2)
03	SI	017	67.	(2)	01	W1	06	161.	(2)	06	W3	013	105.	(2)
03	SI	018	109.	(2)	01	W1	011	97.	(2)	06	W3	019	87.	(2)
03	SI	018	71.	(2)	01	W1	022	83.	(2)	08	W3	09	86.	(2)
03	SI	021	76.	(3)	02	W1	06	88.	(2)	08	W3	013	101.	(3)
03	SI	021	104.	(3)	02	W1	011	99.	(2)	08	W3	019	152.	(2)
017	SI	017	180.	(3)	02	W1	022	156.	(2)	09	W3	013	99.	(3)
017	SI	018	119.	(2)	06	W1	011	102.	(2)	09	W3	019	89.	(2)
017	SI	018	61.	(2)	06	W1	022	94.	(2)	013	W3	019	107.	(3)
017	SI	021	74.	(2)	011	W1	022	104.	(2)	02	W4	04	165.	(2)
017	SI	021	106.	(2)	05	W2	07	87.	(2)	02	W4	010	84.	(2)
017	SI	018	61.	(2)	05	W2	08	89.	(2)	02	W4	014	99.	(2)
017	SI	018	119.	(2)	05	W2	010	156.	(2)	02	W4	020	90.	(2)
017	SI	021	106.	(2)	05	W2	012	105.	(2)	04	W4	010	94.	(2)
04	W4	014	97.	(2)	07	W6	022	81.	(2)	W6	07	018	73.	(2)
04	W4	020	87.	(2)	016	W6	019	103.	(3)	W2	08	W3	139.	(3)
010	W4	014	99.	(2)	016	W6	022	106.	(2)	W2	08	017	67.	(2)
010	W4	020	163.	(2)	019	W6	022	92.	(2)	W3	08	017	72.	(2)
014	W4	020	98.	(2)	W1	01	W5	133.	(2)	W3	09	W5	135.	(3)
01	W5	05	85.	(2)	W1	02	W4	129.	(3)	W2	010	W4	136.	(2)
01	W5	09	164.	(2)	SI	03	017	57.	(2)	SI	017	03	55.	(2)
01	W5	015	97.	(2)	SI	03	018	53.	(2)	SI	017	08	145.	(3)
01	W5	020	89.	(2)	SI	03	019	143.	(3)	SI	017	018	57.	(2)
05	W5	09	88.	(2)	SI	03	021	54.	(2)	SI	017	021	54.	(2)
05	W5	015	105.	(2)	017	03	018	98.	(3)	03	017	08	103.	(3)
05	W5	020	161.	(2)	017	03	019	106.	(3)	03	017	018	97.	(3)
09	W5	015	98.	(2)	017	03	021	88.	(3)	03	017	021	86.	(3)
09	W5	020	93.	(2)	018	03	019	104.	(3)	08	017	018	106.	(3)
015	W5	020	93.	(2)	018	03	021	83.	(3)	08	017	021	160.	(3)
04	W6	07	87.	(2)	019	03	021	163.	(3)	018	017	021	90.	(3)
04	W6	016	104.	(2)	W4	04	W6	140.	(3)	SI	018	03	55.	(2)
04	W6	019	85.	(2)	W2	05	W5	139.	(3)	SI	018	07	145.	(3)
04	W6	022	149.	(2)	W1	06	W3	139.	(2)	SI	018	017	61.	(2)
07	W6	016	106.	(2)	W2	07	W6	141.	(3)	SI	018	021	55.	(2)
07	W6	019	151.	(2)	W2	07	018	69.	(2)	03	018	07	103.	(3)
03	018	017	101.	(3)	S1	C1	C2	120.	(5)	S7	C11	C12	102.	(6)
03	018	021	85.	(3)	S2	C1	C2	130.	(5)	S8	C12	C11	136.	(7)
07	018	017	103.	(3)	S3	C2	S4	113.	(4)	C13	S9	C15	99.	(5)
07	018	021	159.	(3)	S3	C2	C1	114.	(6)	C13	S10	C16	99.	(4)
017	018	021	94.	(3)	S4	C2	C1	133.	(6)	C14	S11	C17	101.	(3)
W3	019	W6	146.	(3)	S2	C3	C4	109.	(7)	C14	S12	C18	96.	(3)
W3	019	03	72.	(2)	S1	C4	C3	122.	(7)	S9	C13	S10	114.	(4)
W6	019	03	75.	(2)	S3	C5	C6	110.	(5)	S9	C13	C14	123.	(5)
W4	020	W5	129.	(3)	S4	C6	C5	121.	(4)	S10	C13	C14	123.	(4)
SI	021	03	50.	(2)	C8	S5	C9	102.	(4)	S11	C14	S12	112.	(4)
SI	021	017	52.	(2)	C8	S6	C10	92.	(4)	S11	C14	C13	125.	(4)
SI	021	018	50.	(2)	C7	S7	C11	102.	(4)	S12	C14	C13	124.	(5)
03	021	017	85.	(3)	C7	S8	C12	88.	(4)	S9	C15	C16	120.	(9)
03	021	018	80.	(3)	S7	C7	S8	113.	(4)	S10	C16	C15	106.	(8)
017	021	018	88.	(2)	S7	C7	C8	125.	(6)	S11	C17	C18	116.	(5)
W1	022	W6	139.	(2)	S8	C7	C8	122.	(6)	S12	C18	C17	115.	(6)
C1	S1	C4	99.	(3)	S5	C8	S6	114.	(5)	C19	S13	C21	83.	(3)
C1	S2	C3	100.	(3)	S5	C8	C7	120.	(7)	C20	S14	C21	115.	(4)
C2	S3	C5	100.	(4)	S6	C8	C7	125.	(7)	S13	C19	C20	133.	(6)
C2	S4	C6	95.	(3)	S5	C9	C10	106.	(5)	S14	C20	C19	97.	(6)
S1	C1	S2	110.	(3)	S6	C10	C9	126.	(5)	S13	C21	S14	113.	(4)
S13	C21	C21	117.	(4)	S14	C21	C21	130.	(5)	N1	C2S	C1S	142	(1)

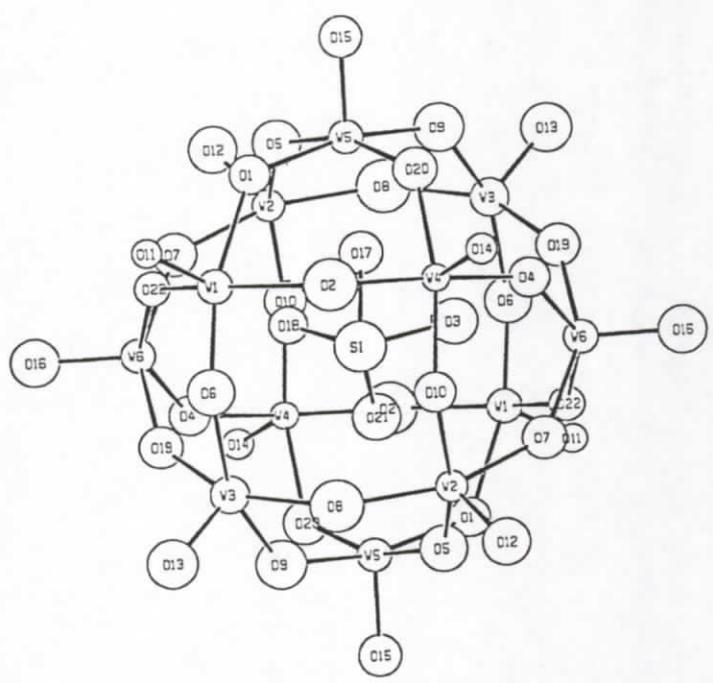
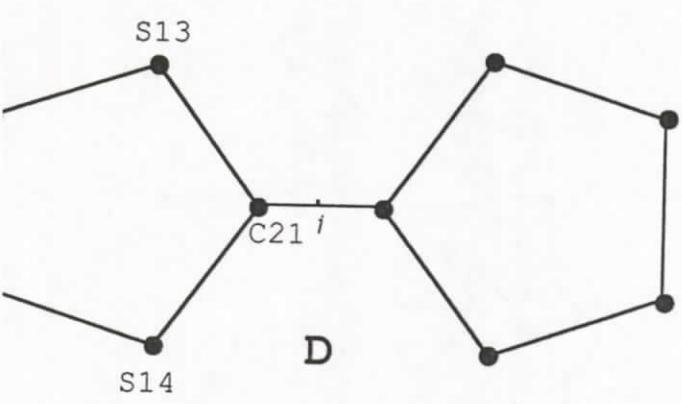
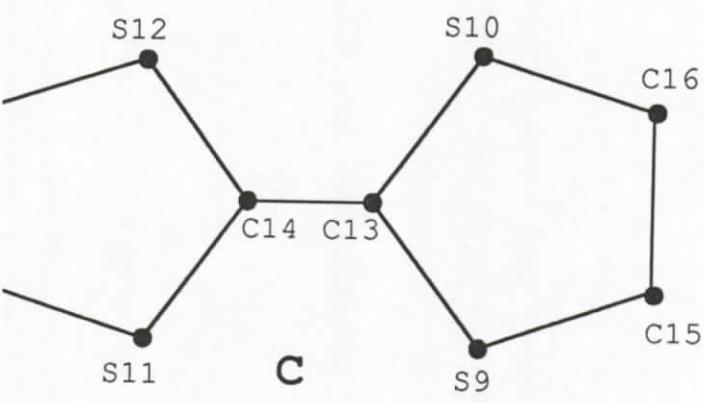
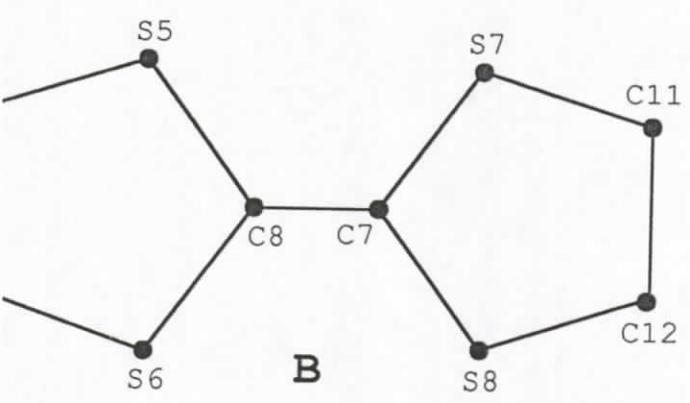
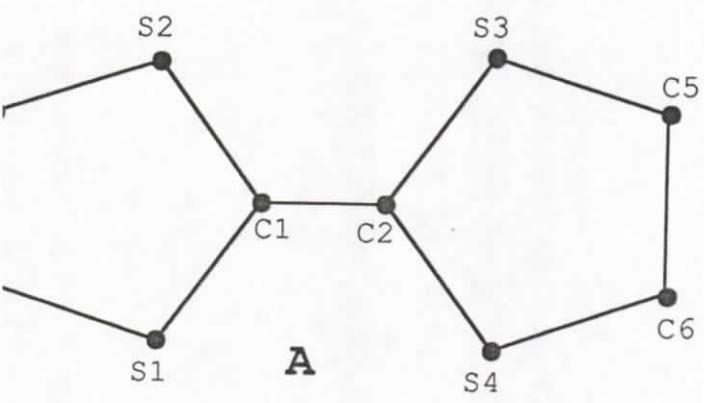


Figure 1. numérotation des atomes et des molécules dans $(TTF)_7[SiW_{12}O_{40}](CH_3CN)_2$.

Les intensités diffractées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ont été effectuées à l'aide du programme DIFABS [4]. Des 5917 réflexions indépendantes enregistrées, 4871 sont utilisées pour les affinements. Le groupe d'espace est $P\bar{1}$. Les atomes de tungstène (W), de l'unité asymétrique ont été obtenus à partir de la solution MULTAN [6] présentant les meilleures figures de mérite. Les atomes (S, O, C, N) ont été déduits à l'aide de synthèses de Fourier différences successives.

Les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées selon une distance $d_{(C-H)} = 1 \text{ \AA}$ et un facteur d'agitation thermique isotrope $B = 4 \text{ \AA}^2$. En introduisant les facteurs de température isotropes, l'affinement en matrice complète conduit au facteur de reliabilité : $R = 0,13$. Les facteurs de diffusion atomique ont été pris des Table Internationales de Cristallographie [7]. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programmes SDP [8] implantée sur un mini ordinateur PDP11/60. Les illustrations ont été réalisées à l'aide du programme ORTEP [9].

Les coordonnées atomiques, les distances et les angles de liaisons sont donnés dans les Tableaux 2 et 3 respectivement. La numérotation des atomes est donnée en Figure 1.

DISCUSSION

Les valeurs élevées des facteurs de reliabilité sont dues à l'existence de corrélations entre les différents paramètres à affiner. Nous avons entrepris une étude sur chambres classiques de weissenberg et de precession afin de déterminer la symétrie exacte de ce composé. Les clichés de weissenberg réalisés sur une dizaine de cristaux révèlent tous un dédoublement de l'un des axes. Un de ces clichés est représenté en figure 2. Ceci peut être dû soit à une macule soit à un phénomène plus complexe. Cependant, la localisation de toutes les entités constitutives du composé, en accord avec les résultats de microanalyse (voir chapitre I),

51

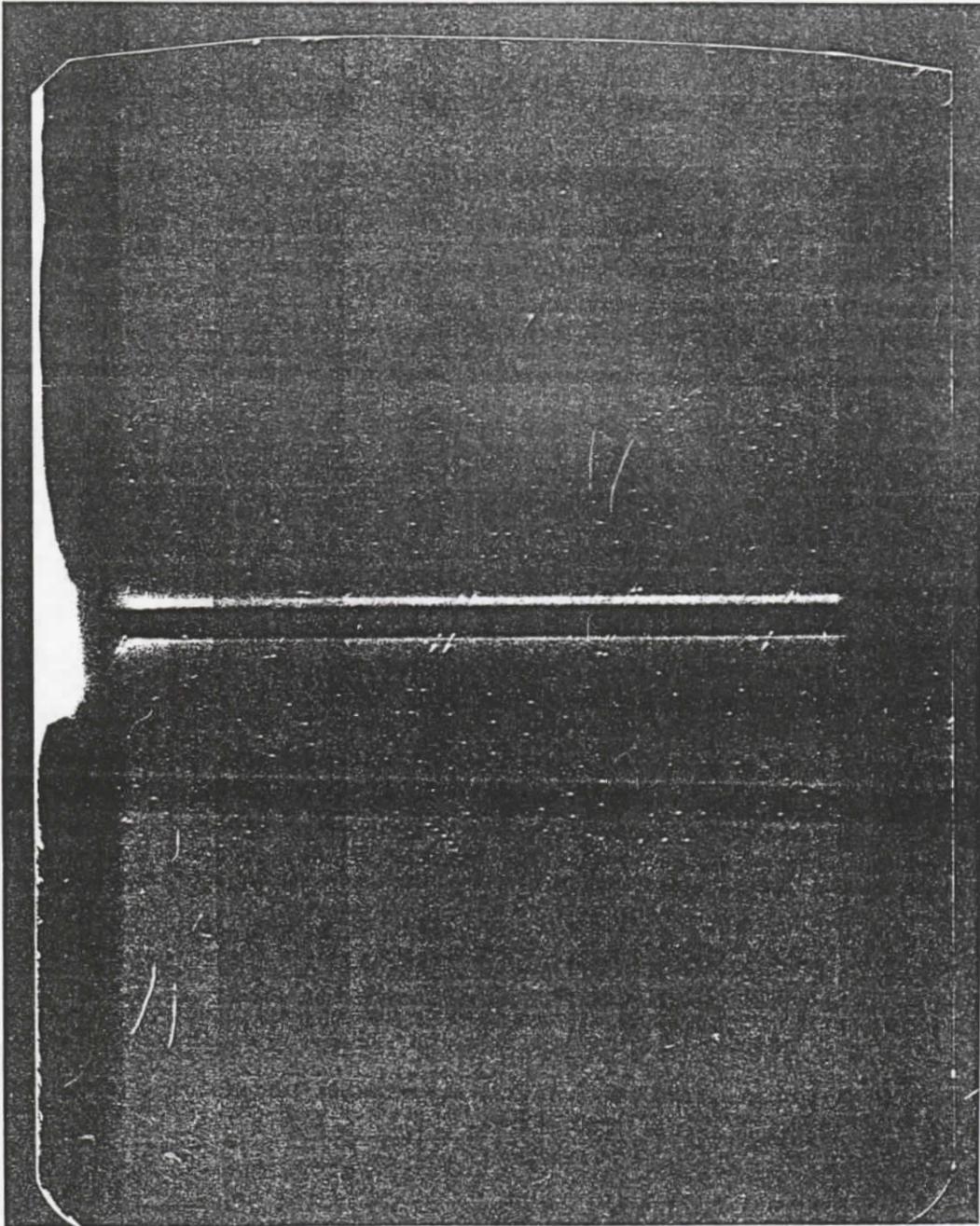


Figure 2. Cliché de weissenberg réalisé par M. Fettouhi. Mise en évidence du dédoublement systématique de l'un des axes.

(ref)

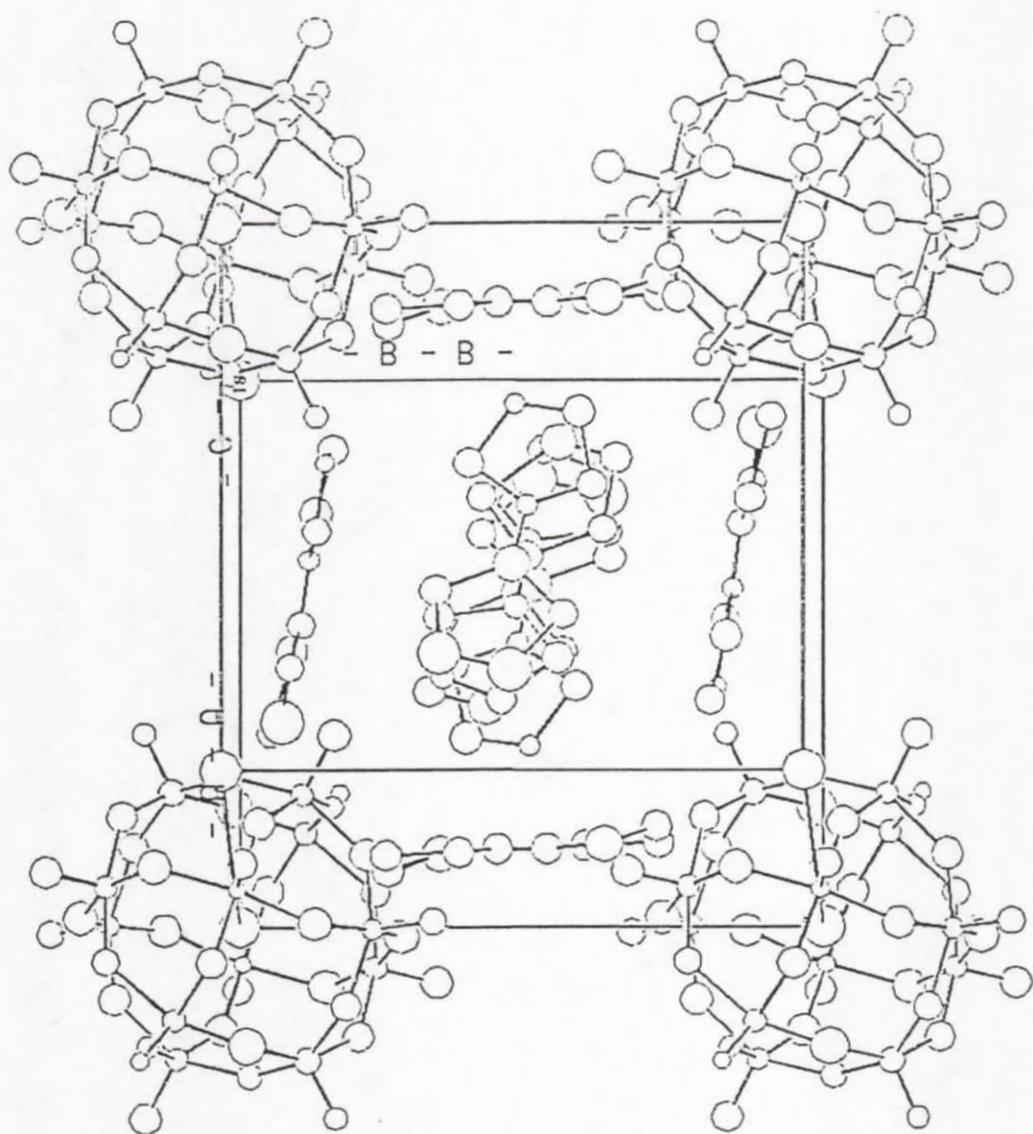


Figure 3. Contenu de la maille.

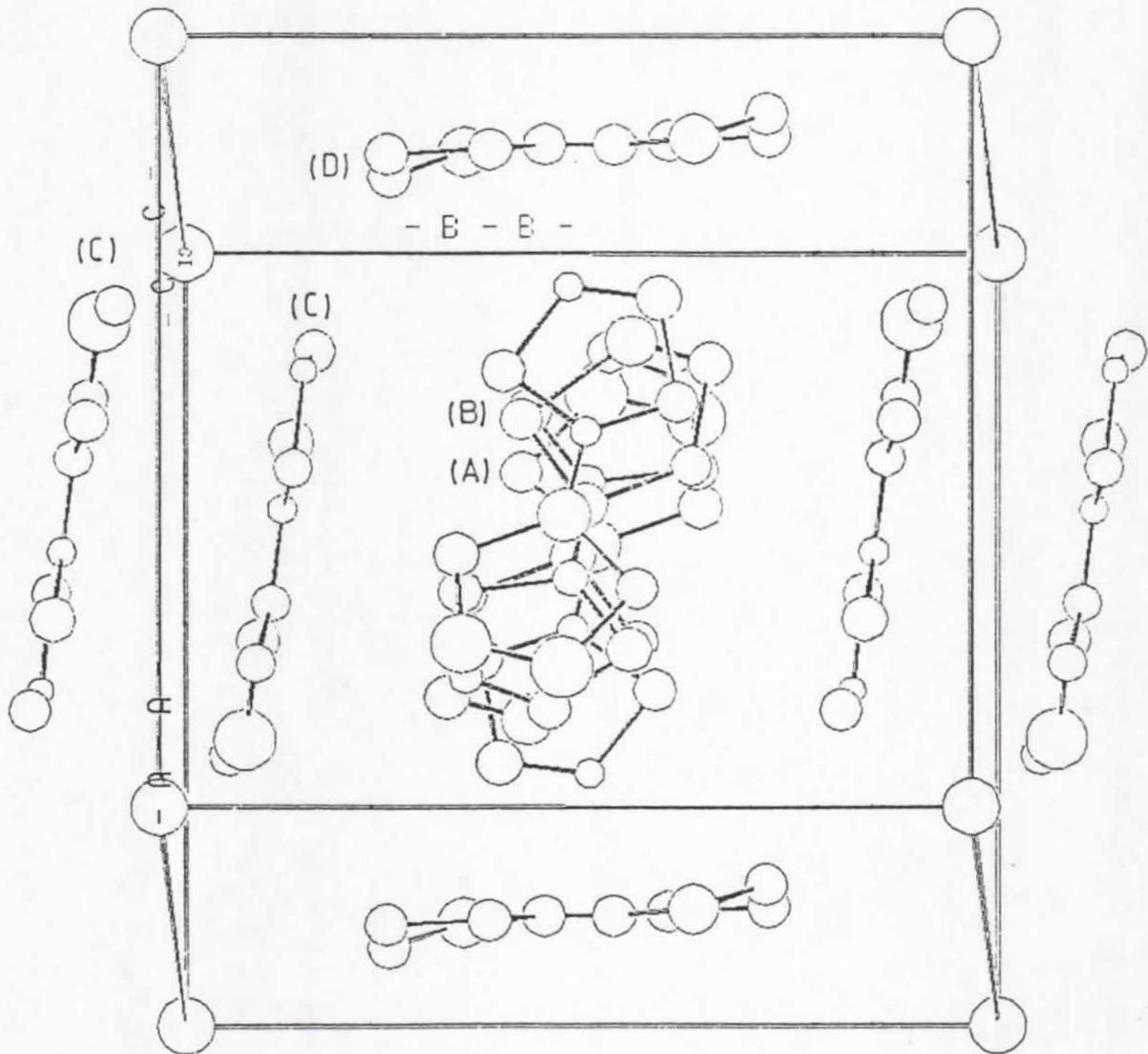


Figure 4. Identification des molécules de TTF dans la maille.

nous permet d'avancer que la structure est correcte. Néanmoins, à cause de ces imprécisions, nous nous limiterons uniquement à la description de la structure cristalline.

Description de la structure

La structure représentée en Figure 3 est constituée par :

- Un anion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ centré à l'origine de la maille.
- Une chaîne organique constituée de molécules de type A et B.
- Un dimère organique formé à partir de la molécule de type C.
- Une molécule isolée de TTF centrée en $(0, 1/2, 1/2)$. 
- Une molécule de solvant.

Organisation des molécules organiques

Sur la figure 4, seules les molécules organiques sont représentées. Il y a 3 types de molécules TTF :

- deux molécules de type A et B, au milieu de la maille à partir desquelles se développe la chaîne suivant c .
- une molécule du type C formant un dimère centré en $(1/2, 0, 1/2)$
- une molécule du type D centrée en $(0, 1/2, 1/2)$

Les radicaux cations composant la chaîne organique présentent un recouvrement décalé (Figure 5) différent de celui observé précédemment dans $(\text{TTF})_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Et}_4\text{N})$ qui est du type totalement éclipsé. Les distances entre les plans formés par les cations radicaux ne sont pas uniformes conférant ainsi à la chaîne organique une dimérisation relatée par des contacts S---S de 3,50 Å et 3,65 Å.

Structure moléculaire des molécules de TTF

Dans la figure 1 sont reportées les numérotations et les distances interatomiques des molécules du type A, B et C et D. L'état actuel des affinements de la structure ne nous permet pas de déterminer les degrés d'oxydation dans les différentes molécules à partir de leurs distances interatomiques. Ces distances sont données dans le Tableau 5 à titre indicatif.

55

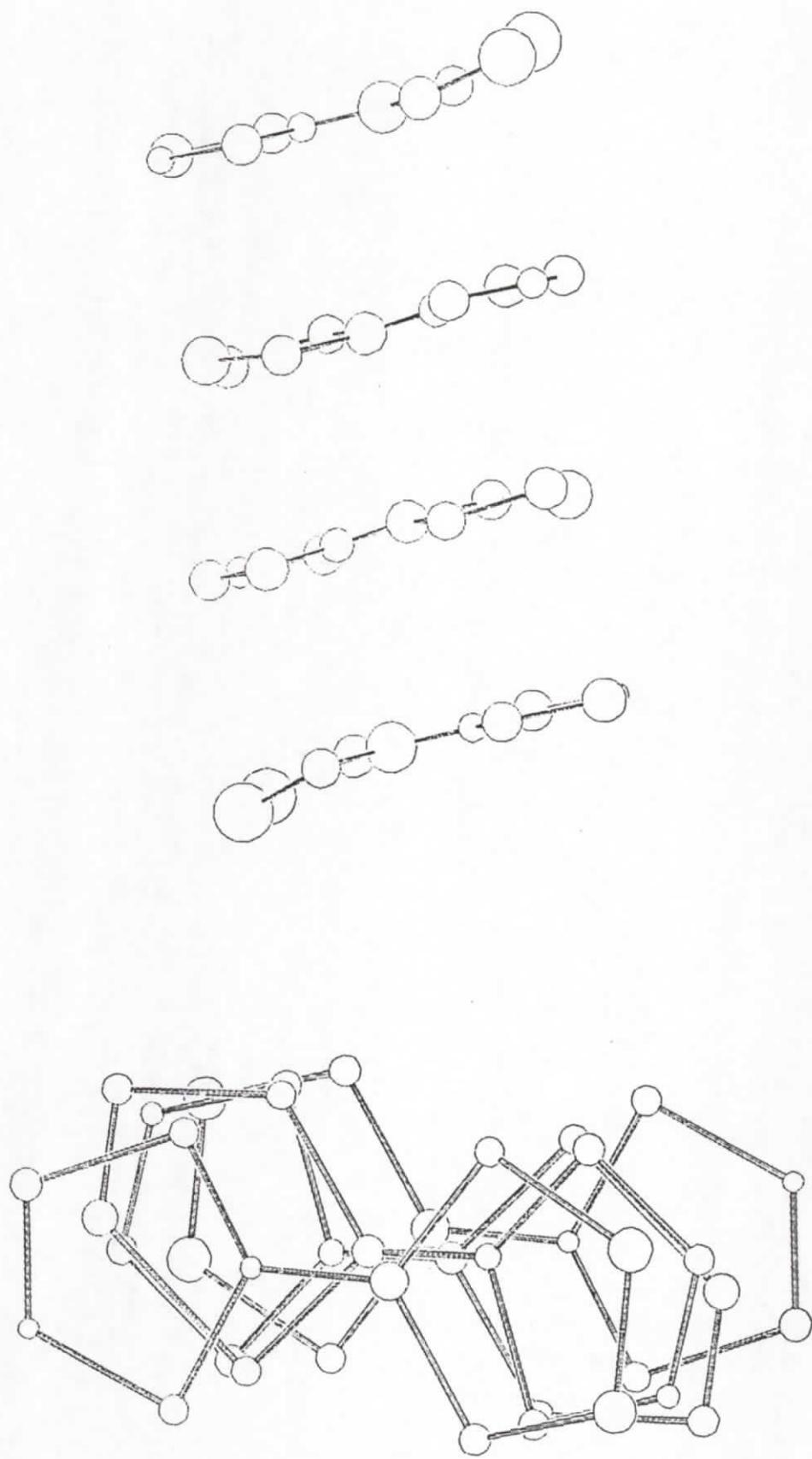
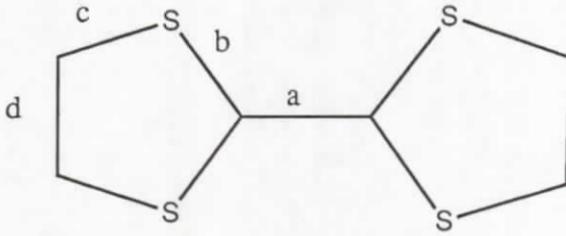


Figure 5. Inclinaison de la chaîne de TTF et recouvrements intermoléculaires.

Tableau 5. Variation des distances de type a, b, c et d dans $(TTF)_7SiW_{12}O_{40}(CH_3CN)_2$ et celles rencontrées dans la littérature.



ρ (TTF)	0	+	+	0,59 +	A	B	C	D
a	1,349	1,403	1,382	1,369	1,27	1,4	1,3	1,37
b	1,757	1,713	1,719	1,743	1,76	1,73	1,75	1,76
c	1,726	1,725	1,728	1,736	1,77	1,71	1,77	1,85
d	1,314	1,306	1,322	1,323	1,37	1,35	1,49	1,4
Ref.	22	24	26	23	P.Tr	P.Tr	P.Tr	P.Tr

Organisation de la partie inorganique

L'anion $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ présente le même type d'architecture que l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. C'est une structure type Keggin avec une entité centrale SiO_4^{4-} . La position du polyanion sur un centre de symétrie induit un désordre du même type que celui observé récemment dans $[H_2quin]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 4EtOH \cdot 2H_2O$ [16]

Géométrie de SiO_4

Le désordre cité plus haut se voit surtout au niveau de l'entité SiO_4 dans laquelle les atomes d'oxygène sont distribués statistiquement sur les sommets d'un cube. Le tétraèdre formé par les quatre atomes d'oxygène (O18, O17, O21 et O3) n'est pas régulier. Les distances Si-O varient de 1,62 à 1,75 Å, les angles O-Si-O vont de 105 à 119° (Tableau 6).

Tableau 6. Distances et angles dans SiO_4^{4-}

Distances (Å)		Angles (°)	
Si—O ₃	1,66 (5)	O ₃ —Si—O ₁₇	113(2)
Si—O ₁₇	1,70 (5)	O ₃ —Si—O ₂₁	104(3)
Si—O ₁₈	1,62 (4)	O ₃ —Si—O ₁₈	109(2)
		O ₁₇ —Si—O ₁₈	119(2)
		O ₁₇ —Si—O ₂₁	106(2)
Si—O ₂₁	1,75 (5)	O ₁₈ —Si—O ₂₁	105(2)

Géométrie de l'octaèdre WO₆

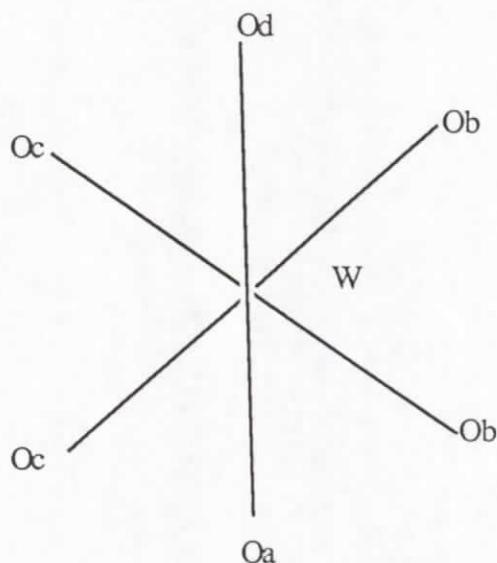
La géométrie de l'octaèdre WO₆ est irrégulière. Le tableau 7 indique les distances W-O dans les différents octaèdres.

Tableau 7. Valeurs des distances W-O dans les différents octaèdres WO₆

W ₁ —O ₂₁	2,36 (5)	W ₂ —O ₁₇	2,24 (5)	W ₃ —O ₃	2,33 (6)
W ₁ —O ₆	1,75 (5)	W ₂ —O ₇	1,83 (5)	W ₃ —O ₈	1,93 (7)
W ₁ —O ₂₂	1,84 (4)	W ₂ —O ₈	1,87 (7)	W ₃ —O ₁₁	1,90 (5)
W ₁ —O ₂	2,08 (6)	W ₂ —O ₅	1,87 (5)	W ₃ —O ₉	1,98 (5)
W ₁ —O ₁	2,02 (5)	W ₂ —O ₁₀	1,95 (4)	W ₃ —O ₆	2,02 (5)
W ₁ —O ₁₁	1,67 (3)	W ₂ —O ₁₂	1,63 (5)	W ₃ —O ₁₃	1,63 (6)
W ₄ —O ₂₁	2,36 (5)	W ₅ —O ₁₇	2,48 (5)	W ₆ —O ₃	2,38 (6)
W ₄ —O ₄	1,78 (4)	W ₅ —O ₁	1,87 (4)	W ₆ —O ₁₉	1,80 (5)
W ₄ —O ₂	1,75 (6)	W ₅ —O ₅	1,90 (5)	W ₆ —O ₂₂	1,93 (4)
W ₄ —O ₁₀	1,88 (5)	W ₅ —O ₉	1,85 (5)	W ₆ —O ₄	1,99 (4)
W ₄ —O ₂₀	1,94 (5)	W ₅ —O ₂₀	1,97 (5)	W ₆ —O ₇	1,95 (5)
W ₄ —O ₁₄	1,72 (4)	W ₅ —O ₁₅	1,71 (5)	W ₆ —O ₁₆	1,64 (6)

Nos valeurs ne diffèrent pas de manière significative de celles rencontrées dans la littérature [27-30]. Le tableau 8 indique une comparaison entre les valeurs moyennes. Elles indiquent, comme pour toutes les structures de polyanions, une élongation de l'octaèdre dans la direction de l'oxygène de la cavité tétraédrique, telle que les atomes de tungstène soient déplacés vers l'extérieur de l'entité W₃O₁₃, mettant ainsi en relief une répulsion W-W.

Tableau 8. Comparaison des distances moyennes avec celles rencontrées dans la littérature.



	α -SiW ₁₂ O ₄₀ Réf. 30	β -SiW ₁₂ O ₄₀ Réf. 28	présent travail
W—O _a	2,3	2,35 (4)	2,36 (5)
W—O _b	1,9	1,92 (2)	1,91 (5)
W—O _c	1,85	1,93 (4)	1,91 (5)
W—O _d	1,7	1,71 (1)	1,67 (5)

O_a représente l'atome d'oxygène lié au silicium et à trois atomes de tungstène, O_b est l'atome d'oxygène commun à deux atomes de tungstène de différentes entités W₃O₁₃, O_c est l'atome d'oxygène commun à deux atomes de tungstène d'une même entité W₃O₁₃ et O_d est l'atome d'oxygène terminal. Cette numérotation provient de la classification donnée par Evans [15] adoptée couramment en bibliographie.

INTERACTIONS

Contacts dans le système organique

Nous avons constaté précédemment des interactions intra-dimères et intra-chaîne de l'ordre de 3,50 à 3,65 Å. D'autres contacts sont observés entre la chaîne organique constituée de molécules du type A et B et les molécules de type C. Une courte distance a été observée entre les TTF du type A et C : S₁₀-S₁ = 3,54 Å.

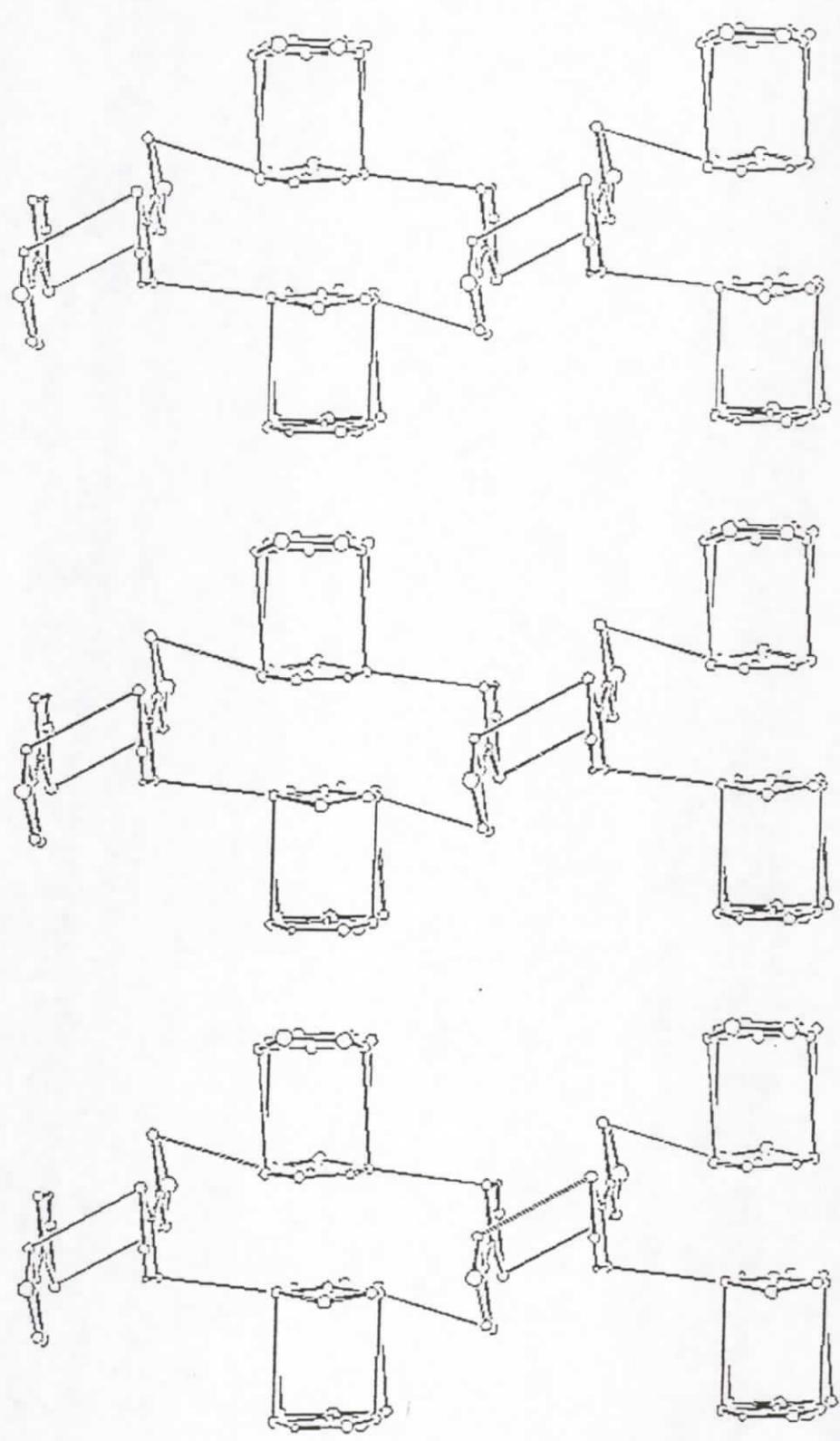


Figure 6. Mise en évidence de l'empilement bidimensionnelle des dimère organiques.

Sur la figure 6, nous représentons les divers contacts observés dans le système organique. Il n'y a pas d'interaction significative avec les molécules de type D. Ces résultats laissent supposer une interaction inter-chaînes par l'intermédiaire des molécules de type C. La molécule de type D étant neutre. La structure peut être décrite par l'empilement de dimères de TTF.

Contacts donneur-accepteur

Le tableau 9 présente les distances S-O de l'ordre de la somme des rayons de Van der Waals. La plupart des interactions se fait pas les atomes d'oxygènes terminaux.

Tableau 9. Principaux contacts (\AA) Donneurs-Accepteurs.

S3 - O11	2.99	S4 - O12	3.42	S5 - O22	3.18
S6 - O13	3.29	S8 - O16	3.13	S9 - O11	3.13
S9 - O2	3.23	S12 - O6	3.17	S13 - O12	3.15
S14 - O15	3.08				

Caractérisation par infra-rouge

En accord avec les mesures de conductivité électrique $\sigma_{300K} = 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, le spectre présenté figure 7 révèle une bande de transfert de charge et une raie vibronique vers 1300 cm^{-1} caractéristiques de système conducteur à valence mixte.

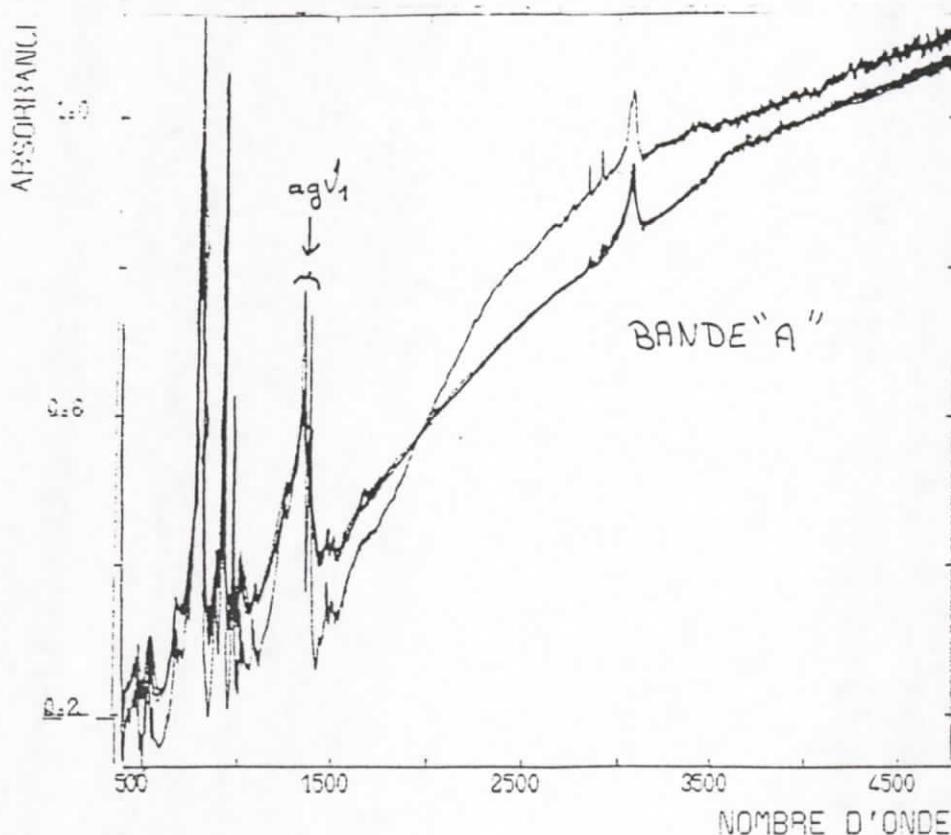


Figure 7. spectre infra rouge en pastille de KBr de $(\text{TTF})_7[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}](\text{CH}_3\text{CN})_2$

Références Bibliographiques.

1. - Ouahab, L., Bencharif, M., Mhanni, A., Pelloquin, D., Halet, J.F., Peña, O., Padiou, J., Grandjean, D., Garrigou-Lagrange, C., Amiell, J. and Delhaes, P., *Inorg. Chem.*, **1991**, soumise.
- 2.- Ouahab, L., Bencharif, M. and Grandjean, D., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1988**, 307 II, 749.
- 3.- Ouahab, L., Triki, S., Grandjean, D., Bencharif, M., Garrigou-Lagrange, C. and Delhaes, P., *NATO-ASI (JUNE 1989) (GREECE)*, **1989**, Topic in Plenum press (sous presse).
- 4.- Walker, N. and Stuart, D., *Acta Crystallogr.*, **1983**, A39, 158.
- 5.- Pelloquin D., rapport de stage de Magister Matériaux, Rennes, 1990.
- 6.- Main, P.; Fiske, S.J.; Hull, S.E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq J.P. and Woolfson, M.M., *MULTAN 84, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, Universities of York (England) and Louvain (Belgium), **1984**.
- 7.- *International Table for X-ray Crystallography 1974, vol IV*, Birmingham: Kynoch press. Present distributor D. Reidel, Dordrecht.
- 8.- Frenz, B.A. & Associates Inc. **1985**. *SDP structure Determination Package*. College Station, Texas, USA, and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- 9.- Johnson, C.K., *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, **1965**.
- 10.- Shaik, S.S.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1201.
- 11.- Lowe, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1262.
- 12.- a)- Brun, G., Liautard, B., Peytavin, S., Maurin, M., Toreilles, E., Fabre, J. M., Giral, L., Galigné, J.L., *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **1977**, 38, (12, C7), 266. b)-

- Bechgaard, K.; Jacobsen, S.; Mortensen, K.; Pedersen, H.J. and Thorup, N., *Sol. State Commun.*, **1980**, *33*, 1119. c)-Thorup, N.; Rindorf, G.; Soling, H. and Bechgaard, K., *Acta Crystallogr.*, **1981**, *B37*, 1236. d)- Williams, J.M.; Beno, M.A.; Appelman, E.H.; Capriotti, J.M.; Wudl, F.; Aharon-Sharon, E. and Nalewajek, D., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1982**, *79*, 319. e)- Williams, J.M.; Beno, M.A.; Wang, H.H.; Leung, P.C.W.; Emge, T.J.; Geiser, U. and Carlson, K.D., *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 261. f)- Williams, J.M., *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *V33*, 183. and references therein.
- 13-Bouherour, S., Ouahab, L., Peña, O., Padiou, J. et Grandjean, D., *Acta Crystallogr.*, **1989**, *C45*, 371.
- 14.- Keggin, J.F., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1934**, *144*, 75.
- 15.-a)- Evan, H.T. Jr. in "*Perspectives in Structural Chemistry.*" **1971**, *4*, 1. b)- Pope, M. T. in "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", Springer-Verlag New York, **1983**. c)- Allmann, R. and D'Amour, H., *Z. Krist.*, **1975**, *141*, 161. D'Amour, H. and Allmann, R., *Z. Krist.*, **1976**, *143*, 1. d)- Kobayashi, A. and Sasaki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1975**, *48*, 885.
- 16.- Attanazio, D., Bonamico, M., Fares, V., Imperatori, P., Suber, L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 3221.
- 17.- Jeannin, Y., Launay, P. and Sedjadj, M.A., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*? 2933.
- 18.- Spirlet, M.R. and Busing, W.R., *Acta Crystallogr.*, **1978**, *B34*, 907.
- 19.- Penicaud, A., *Thesis*, Université de Rennes I, France, (**1988**)
- 20.- Delhaes, P., Garrigou-Lagrange, C., Dupart, E., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1986**? *137*, 151.
- 21.- Pope, M.T. and Müller, A., *Engew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34.
- 22.- Philips T.E., Kistenmacher, T.J., Ferraris, J.P. and Cowan, D.O., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1973**, 471.
- 23.- Kistenmacher, T.J., Philips, J.P. and Cowan, D.O., *Acta Cryst.*, **1974**, *B30*, 763.

- 24.- Yakushi, K., Nishimura, S., Sugano, T. and Kuroda, H., *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 358.
- 25.- Souchay, P., "Ions minéraux condensés." **1969**, Ed. Masson & Cie, page 235.
- 26.- R.C. Teitelbaum, T.J. Marks and C.K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2986.
- 27.- A. Tézé et G. Hervé, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, *39*, 2151-2154.
- 28.- F. Robert, A. Tézé, G. Hervé et Y. Jeannin, *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 11-15.
- 29.-K.Y. Matsumoto, A. Kobayashi, et Y. Sasaki, *Bull. chem. soc. Jpn*, **1975**, *48*, 3146-3151.
- 30.- A. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1975**, *48* (3) 885-888.

65

CHAPITRE III

LES SELS DU TETRAMETHYLLSELENOFULVALENE
(TMTSF)

ET DU BIS-(ETHYLENEDITHIO-TETRATHIAFULVALENE)

(BEDT-TTF) :

COMPOSITION ENTRE LE TMTSF ET BEDT-TTF ET

L'ANION $PW_{12}O_{40}^{3-}$

I - (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀

PREPARATION:

L'électro-oxydation du donneur TMTSF en présence du sel tétraéthylamonium dodécawngstophosphate [Et₄N]₃PW₁₂O₄₀] dans un mélange d'acétonitrile (ACN) et de diméthylformamide (DMF) dans un rapport 4:1 respectivement, nous a permis d'obtenir le composé (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀.

Ce composé cristallise sous forme de "dendrides". Un tri sous microscope nous a permis d'isoler quelques cristaux en forme d'aiguilles de couleur noire.

Les conditions expérimentales d'obtention par électrocristallisation, sur électrode de platine, de ce composé sont décrites dans le chapitre I.

ENREGISTREMENT, RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les conditions des affinements structuraux, menées sur un monocristal de ((TMTSF)₃PW₁₂O₄₀) (3) sont rassemblées dans le tableau 1.

Sur 5917 réflexions indépendantes mesurées dans le domaine angulaire $1 \leq \theta \leq 25^\circ$, 3152 réflexions répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$ ont été retenues pour les affinements. Les extinctions systématiques inhérentes au groupe d'espace P2₁/n ($0\ k\ 0 : k = 2n+1$ et $h\ 0\ 1 : h+1 = 2n+1$) ont été observées.

Les intensités mesurées ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation. Pour la radiation K α utilisée le coefficient d'absorption linéaire $\mu_{K\alpha}(\text{Mo})$ est de 265.07 cm⁻¹. Une correction d'absorption, a été effectuée en utilisant le programme DIFABS [1].

64

Tableau 1 Conditions d'enregistrement et données cristallographiques du composé (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀.

1) Données cristallographiques

Formule : (C₁₀H₁₂Se₄)₃PW₁₂O₄₀
 Masse moléculaire: 4221,3
 Système cristallin : monoclinique
 Groupe spatial : P2₁/n
 Paramètres : a = 11,733 (5) Å
 b = 18,461 (5) Å β = 98,05 (4) °
 c = 16,223 (6) Å
 Volume : 3479 Å³ z = 2 d_{cal} = 4,03

2) Conditions d'enregistrement :

Radiation utilisée : MoKα 1 = 0,71073 Å
 Monochromateur à lame graphite
 Température : 293K
 Mode de balayage : θ-2θ
 Angle de balayage : Δw = (1 + 0,35 tgθ) °
 Ouverture du compteur : (2 + 0,6 tgθ) mm
 Limites d'enregistrement en θ : 1-25°
 Espace réciproque exploré : 0-13 ; 0-22 ; ±19

3) Conditions d'affinements structuraux

Nombre de réflexions

enregistrées : 5917
 utilisées (I ≥ 3σ(I)) : 3152

Nombre de paramètres : 266

Schéma de pondération: ω = 4 F_o² / [σ²(I) + (0,07 F_o²)²]

Facteurs de reliabilité: R = 0,053; R_w = 0,072

G.O.F.: 1.58; (Δ/σ)_{max} = 0.01; Δρ_{max} = 2.37e Å⁻³

Tableau 2. Coordinnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalents (\AA^2) de $(\text{TMTSF})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

$$B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
W1	0.2152(1)	-0.06833(8)	0.15749(8)	2.49(3)
W2	-0.1516(1)	0.07007(7)	0.15758(8)	1.87(2)
W3	-0.0784(1)	-0.11723(7)	0.15696(8)	2.00(3)
W4	0.1413(1)	0.11867(7)	0.15476(8)	2.26(3)
W5	0.0771(1)	-0.18702(6)	0.00123(8)	2.06(3)
W6	0.2949(1)	0.04654(7)	-0.00117(8)	2.13(3)
Se1	0.1526(4)	-0.0498(2)	0.3944(2)	3.47(8)
Se2	0.1872(3)	-0.0520(2)	0.5896(2)	2.72(7)
Se3	0.1281(3)	0.1276(2)	0.5905(2)	2.93(7)
Se4	0.0935(4)	0.1274(2)	0.3961(2)	3.39(8)
Se5	0.5467(3)	-0.0761(2)	0.3968(2)	3.33(8)
Se6	0.4611(3)	0.0840(2)	0.3947(2)	3.42(8)
P	0	0	0	1.2(2)
O1	0.193(2)	-0.147(1)	0.080(1)	4.1(6)
O2	0.318(2)	-0.102(1)	0.230(1)	3.0(5)
O3	0.075(2)	-0.098(2)	0.199(2)	5.5(7)
O4	0.305(2)	-0.025(1)	0.083(2)	6.0(7)
O5	0.192(3)	0.023(1)	0.193(2)	8.0(8)
O6	-0.115(2)	-0.024(1)	0.201(2)	4.0(6)
O7	0.157(2)	-0.149(1)	-0.081(2)	5.0(6)
O8	0.000(2)	0.099(1)	0.205(2)	4.1(6)*
O9	-0.227(2)	0.103(2)	0.233(2)	4.6(6)
O10	0.269(2)	-0.028(1)	-0.080(1)	4.1(6)
O11	-0.218(2)	-0.111(1)	0.085(2)	4.7(6)
O12	-0.115(2)	-0.172(1)	0.229(2)	4.0(6)
O13	-0.025(2)	-0.184(2)	0.086(2)	5.2(6)
O14	0.251(2)	0.114(1)	0.080(2)	6.7(7)
O15	0.209(2)	0.173(1)	0.229(2)	3.8(6)
O16	0.057(2)	0.185(1)	0.083(1)	4.2(6)
O17	0.106(2)	-0.275(1)	0.001(1)	2.6(4)*
O18	0.432(2)	0.071(1)	-0.001(2)	3.4(5)
O19	0.021(4)	-0.063(2)	-0.054(3)	2.5(8)*
O20	-0.036(3)	0.066(2)	-0.056(2)	1.4(7)*
O21	-0.089(4)	-0.015(3)	0.052(3)	4(1)*

83

Tableau 2 (suite)

O22	0.123 (3)	0.020 (2)	0.059 (2)	1.3 (7) *
C1	0.149 (3)	0.002 (2)	0.490 (2)	3.8 (8)
C2	0.203 (3)	-0.136 (2)	0.452 (2)	3.4 (7)
C3	0.212 (3)	-0.139 (2)	0.526 (2)	2.4 (6)
C4	0.132 (2)	0.071 (1)	0.496 (2)	1.8 (6)
C5	0.086 (3)	0.216 (2)	0.533 (2)	3.0 (8)
C6	0.074 (3)	0.213 (2)	0.455 (2)	2.4 (7)
C7	0.213 (4)	-0.198 (2)	0.392 (3)	4.6 (9) *
C8	0.252 (3)	-0.199 (2)	0.589 (3)	4.6 (9)
C9	0.046 (4)	0.282 (2)	0.398 (4)	6 (1)
C10	0.085 (3)	0.275 (2)	0.591 (2)	3.5 (8)
C11	0.503 (3)	0.001 (2)	0.457 (2)	2.3 (6) *
C12	0.541 (3)	-0.025 (2)	0.298 (2)	3.1 (8)
C13	0.506 (3)	0.044 (2)	0.299 (2)	2.9 (7)
C14	0.576 (3)	-0.061 (2)	0.220 (3)	6 (1)
C15	0.501 (4)	0.097 (2)	0.227 (3)	4.5 (9) *

* Atomes affinés isotropiquement.

30

Tableau 3. Longueurs (en Å) et angles (en degrés) de liaisons.

W1- O1	1.91 (2)	W6- O18	1.66 (2) ,
W1- O2	1.67 (2) ,	P - O19	1.49 (4)
W1- O3	1.94 (3)	P - O20	1.53 (4)
W1- O4	1.88 (3)	P - O21	1.46 (5)
W1- O5	1.78 (3)	P - O22	1.65 (3)
W2- O6	1.87 (2)	Se1-C1	1.82 (4)
W2- O7	1.90 (3)	Se1-C2	1.88 (3)
W2- O8	1.91 (2)	Se2-C1	1.89 (3)
W2- O9	1.72 (3) ,	Se2-C3	1.93 (3)
W2- O10	1.89 (2)	Se3-C4	1.85 (3)
W3- O3	1.87 (2)	Se3-C5	1.89 (3)
W3- O6	1.92 (2)	Se4-C4	1.91 (3)
W3- O11	1.87 (2)	Se4-C6	1.86 (3)
W3- O12	1.64 (2) ✓	Se5-C11	1.81 (3)
W3- O13	1.85 (3)	Se5-C12	1.84 (3)
W4- O5	1.92 (3)	Se6-C11	1.85 (3)
W4- O8	1.98 (3)	Se6-C13	1.86 (3)
W4- O14	1.89 (3)	C1 -C4	1.27 (4)
W4- O15	1.66 (2) ✓	C2 -C3	1.19 (5)
W4- O16	1.86 (2)	C2 -C7	1.50 (5)
W5- O1	1.87 (2)	C3 -C8	1.53 (5)
W5- O7	1.86 (3)	C5 -C6	1.25 (5)
W5- O13	1.95 (3)	C5 -C10	1.42 (5)
W5- O16	1.94 (2)	C6 -C9	1.56 (5)
W5- O17	1.63 (2) ,	C11-C11	1.41 (4)
W6- O4	1.88 (3)	C12-C13	1.32 (5)
W6- O10	1.86 (2)	C12-C14	1.53 (6)
W6- O11	1.92 (3)	C13-C15	1.50 (6)
W6- O14	1.92 (3)		
O1 - W1- O2	102. (1)	O10- W6- O11	87. (1)
O1 - W1- O3	89. (1)	O10- W6- O14	155. (1)
O1 - W1- O4	86. (1)	O10- W6- O18	105. (1)
O1 - W1- O5	154. (1)	O11- W6- O14	87. (1)
O2 - W1- O3	102. (1)	O11- W6- O18	102. (1)
O2 - W1- O4	101. (1)	O14- W6- O18	100. (1)
O2 - W1- O5	104. (1)	O20- P - O21	109. (2)
O3 - W1- O4	157. (1)	O20 -P - O22	109. (2)
O3 - W1- O5	88. (1)	O21 -P - O22	110. (2)
O4 - W1- O5	87. (1)	W1 - O1- W5	139. (1)
O6 - W2- O7	157. (1)	W1 - O3- W3	138. (2)

Tableau 3 (suite)

O6 - W2- O8	87.(1)	W1 - O4- W6	140.(2)
O6 - W2- O9	100.(1)	W1 - O5- W4	142.(2)
O6 - W2- O10	90.(1)	W2 - O6- W3	136.(1)
O7 - W2- O8	90.(1)	W2 - O7- W5	141.(1)
O7 - W2- O9	103.(1)	W2 - O8- W4	132.(1)
O7 - W2- O10	85.0(9)	W2 - O10-W6	142.(2)
O8 - W2- O9	99.(1)	W3 - O11-W6	140.(1)
O8 - W2- O10	158.(1)	W3 - O13-W5	139.(2)
O9 - W2- O10	102.(1)	W4- O14-W6	138.(1)
O3 - W3- O6	87.(1)	W4- O16-W5	140.(1)
O3 - W3- O11	158.(1)	C1- Se1-C2	93.(1)
O3 - W3- O12	101.(1)	C1- Se2-C3	90.(1)
O3 - W3- O13	88.(1)	C4- Se3-C5	96.(1)
O6 - W3- O11	87.7(9)	C4- Se4-C6	92.(1)
O6 - W3- O12	100.(1)	C11-Se5-C12	96.(1)
O6 - W3- O13	159.(1)	C11-Se6-C13	93.(1)
O11- W3- O12	101.(1)	Se1-C1 -C4	127.(3)
O11- W3- O13	90.(1)	Se2-C1 -C4	118.(3)
O12- W3- O13	101.(1)	Se1-C2 -C3	120.(3)
O5 - W4- O8	87.(1)	Se1-C2 -C7	111.(3)
O5 - W4- O14	88.(1)	C3 -C2 -C7	128.(3)
O5 - W4- O15	102.(1)	Se2-C3 -C2	121.(3)
O5 - W4- O16	155.(1)	Se2-C3 -C8	106.(2)
O8 - W4- O14	160.(1)	C2 -C3 -C8	132.(3)
O8 - W4- O15	99.(1)	Se3-C4 -Se4	112.(1)
O8 - W4- O16	88.(1)	Se3-C4 -C1	129.(3)
O14- W4- O15	101.(1)	Se4-C4 -C1	119.(3)
O14- W4- O16	89.(1)	Se3-C5 -C6	116.(3)
O15- W4- O16	103.(1)	Se3-C5 -C10	110.(3)
O1 - W5- O7	87.(1)	C6 -C5 -C10	134.(3)
O1 - W5- O13	88(1)	Se4-C6 -C5	124.(3)
O1 - W5- O16	156.(1)	Se4-C6 -C9	113.(3)
O1 - W5- O17	104.(1)	C5 -C6 -C9	123.(3)
O7 - W5- O13	156.(1)	Se5-C11-Se6	114.(2)
O7 - W5- O16	86.(1)	Se5-C11-C11	125.(2)
O7 - W5- O17	103.(1)	Se6-C11-C11	120.(2)
O13- W5- O16	89(1)	Se5-C12-C13	116.(3)
O13- W5- O17	100.(1)	Se5-C12-C14	122.(3)
O16- W5- O17	100.(1)	C13-C12-C14	122.(3)
O4 - W6- O10	89.(1)	Se6-C13-C12	120.(3)
O4 - W6- O11	156.(1)	Se6-C13-C15	114.(3)
O4 - W6- O14	86.(1)	C12-C13-C15	125.(3)
O4 - W6- O18	103.(1)		

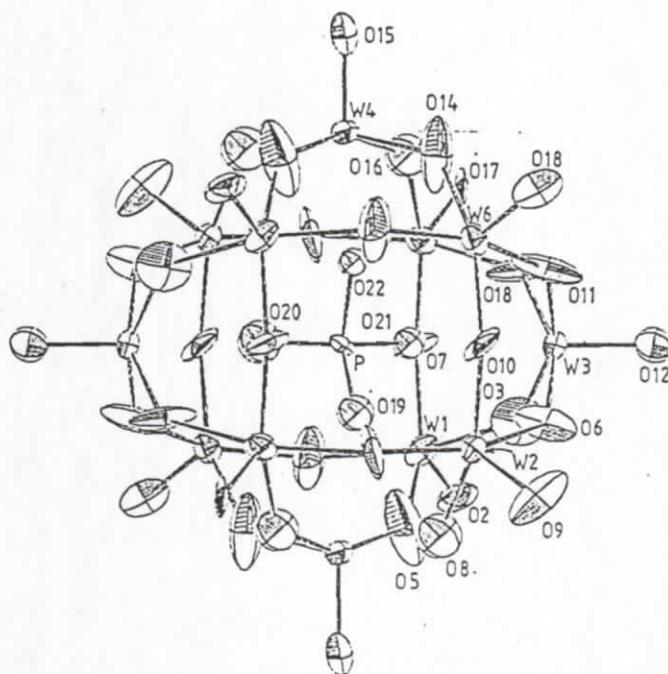
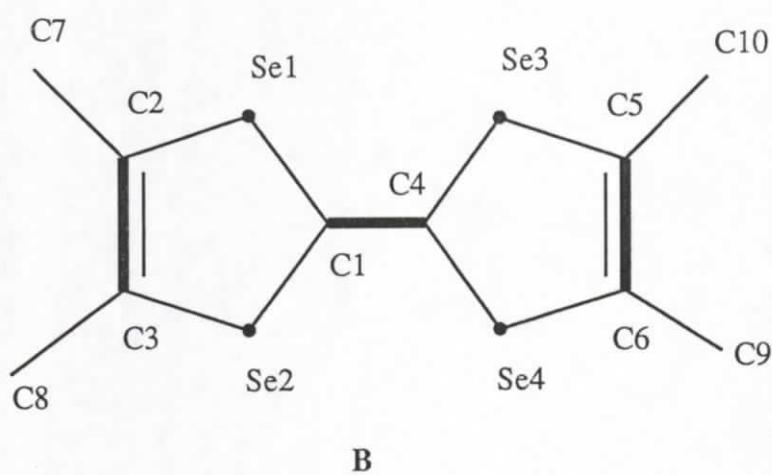
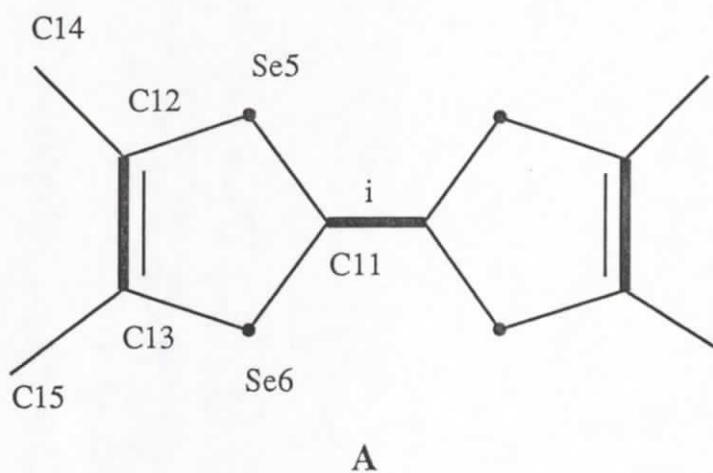


Figure 1. numérotation des atomes.

La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme MULTAN [2]. Dans la synthèse de Fourier, qui suivait le programme MULTAN, nous avons observé des pics intenses dont l'interprétation les identifiait aux atomes de tungstène de l'anion. Un pic en position spéciale (0,0,0), à l'origine de la maille, a été attribué à l'atome de phosphore.

L'affinement de la constante d'échelle, et les fouriers différences successives ont, par la suite, permis l'identification de tous les autres atomes.

Introduisant les facteurs de température anisotropes, excepté pour les oxygène (O₁₉, O₂₀, O₂₁, O₂₂) de l'entité PO₄, l'affinement en matrice complète des 266 paramètres conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,053 et R_ω = 0,072.

Les coordonnées atomiques, les valeurs des distances et des angles de liaisons sont données dans les Tableaux 2 et 3. La numérotation des atomes est donnée dans la figure 1.

DISCUSSION

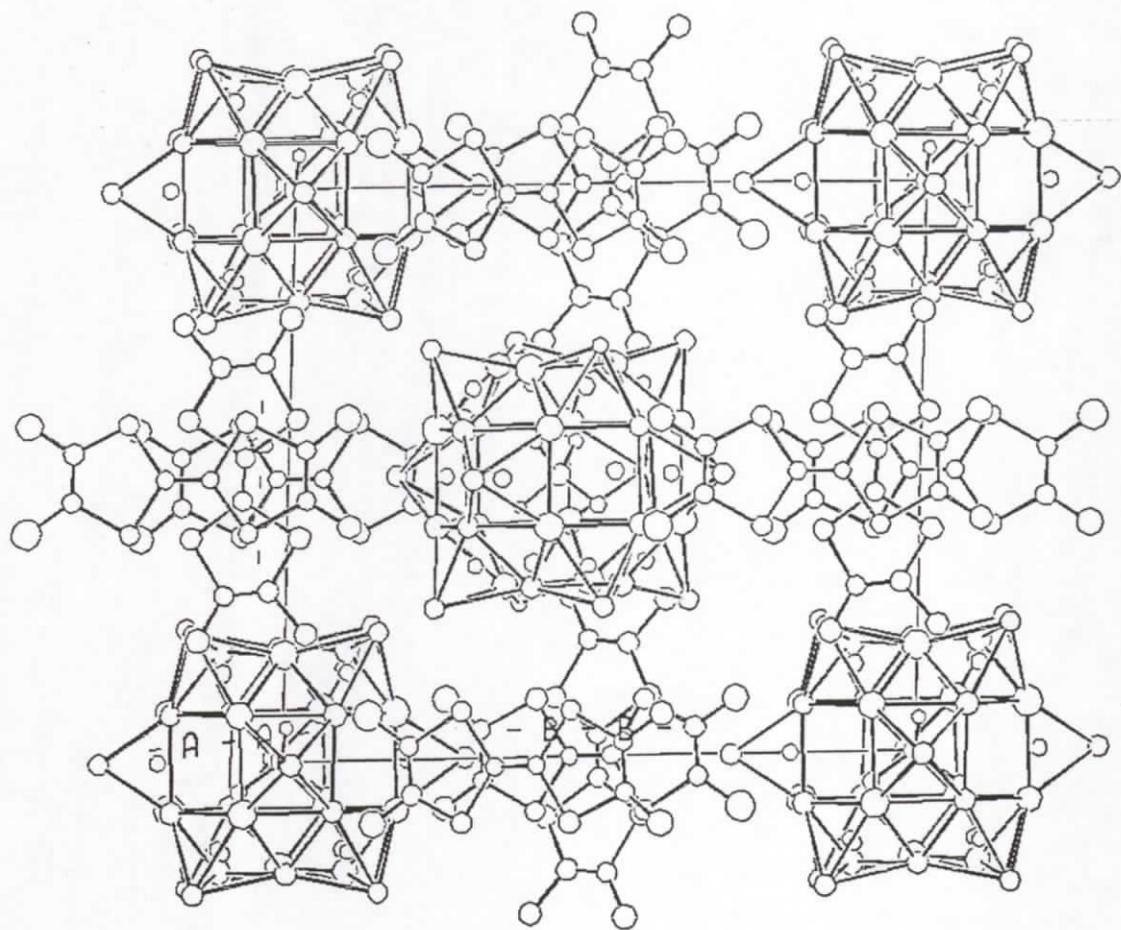
Description de la structure

Le contenu de la maille élémentaire est représenté dans la Figure 2. Cette structure peut être décrite par la présence d'un anion PW₁₂O₄₀³⁻ à l'origine et au centre de la maille en position (1/2, 1/2, 1/2), d'une part, et par l'existence de chaînes unidimensionnelles de molécules organiques se développant le long de l'axe \vec{a} d'autre part.

//lelemer

L'entité organique

La figure 3 représente la chaîne organique en projection sur les plans (010) et (001). Il existe une molécule A centrée en (1/2, 0, 1/2) et une molécule B en position générale.



a

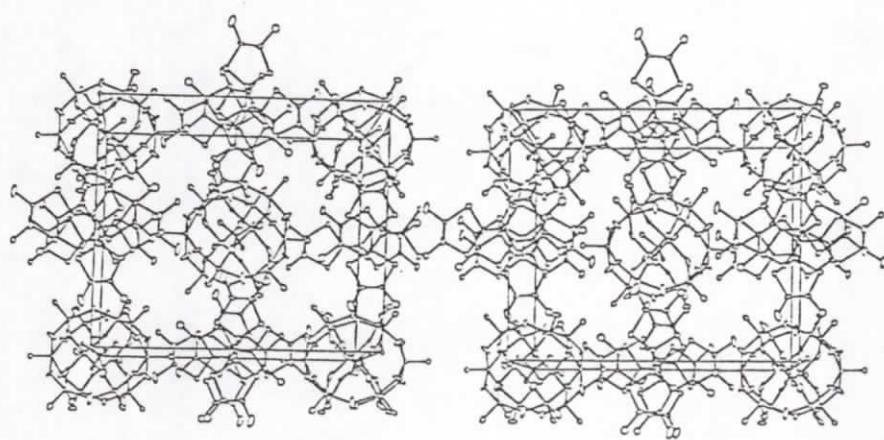


Figure 2. Contenu de la maille. a)- Projection dans le plan bc. b)- vue stéréoscopique.

Les deux molécules forment avec leurs équivalentes, par inversion, une chaîne organique monodimensionnelle. Ces chaînes organiques sont isolées les unes des autres par des empilements d'anions collinéaires à \vec{a} (Figure 2). Il y a deux types de recouvrement intermoléculaire, l'un est décalé, l'autre en croix. L'organisation de l'empilement se fait selon un ensemble de dimères centrosymétriques. Ces dimères présentent un recouvrement semi-décalé (Figure 3). Ce type de recouvrement est intermédiaire entre le recouvrement totalement décalé, observé habituellement dans les sels $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ [3] et ceux à recouvrement totalement éclipsé tel que $(\text{TMTTF})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ [4]. Les dimères sont séparés par des entités centrosymétriques du radical cation, occupant le centre de la face (010). On observe en particulier un recouvrement du type "croix" entre les molécules A et B (Figures 2 \rightarrow 4).

Les plus courtes distances intra-dimères sont celles qui assurent un contact entre hétéroatomes $\text{Se}_1 \cdots \text{Se}_3 = 3,63$ (2) Å et $\text{Se}_2 \cdots \text{Se}_4 = 3,61$ (4) Å. Ces distances sont notées respectivement d_1 et d_2 sur la figure 4. La valeur de ces distances est inférieure au rayon de van der Waals (4 Å) et à celle observée dans les sels de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [5] de l'ordre de 3,90 Å. Les distances d_1 et d_2 sont comparables à celles observées dans les interactions intermoléculaires dans $\text{TMTSF} \cdot \text{FeCl}_4$ [6] de l'ordre de 3,56 Å et 3,59 Å dont la chaîne organique est dimérisée.

Nous noterons les interactions entre dimères (B-B) et la molécule organique (A) présentant un recouvrement en croix par rapport à celui-ci (Figures 2 et 4). Ces interactions illustrées par les distances d_3 et d_4 de 3,909 (5) et 3,898(5) Å. L'angle entre les plans moyens de A et B est de 15°.

Les liaisons interatomiques dans les molécules de TMTSF sont comparées dans le Tableau 4 avec celles connues dans la littérature dans TMTSF neutre [7], $(\text{TMTSF}^+)_2\text{PF}_6^-$ [5] et dans $(\text{TMTSF})^+\text{FeCl}_4^-$ [6].

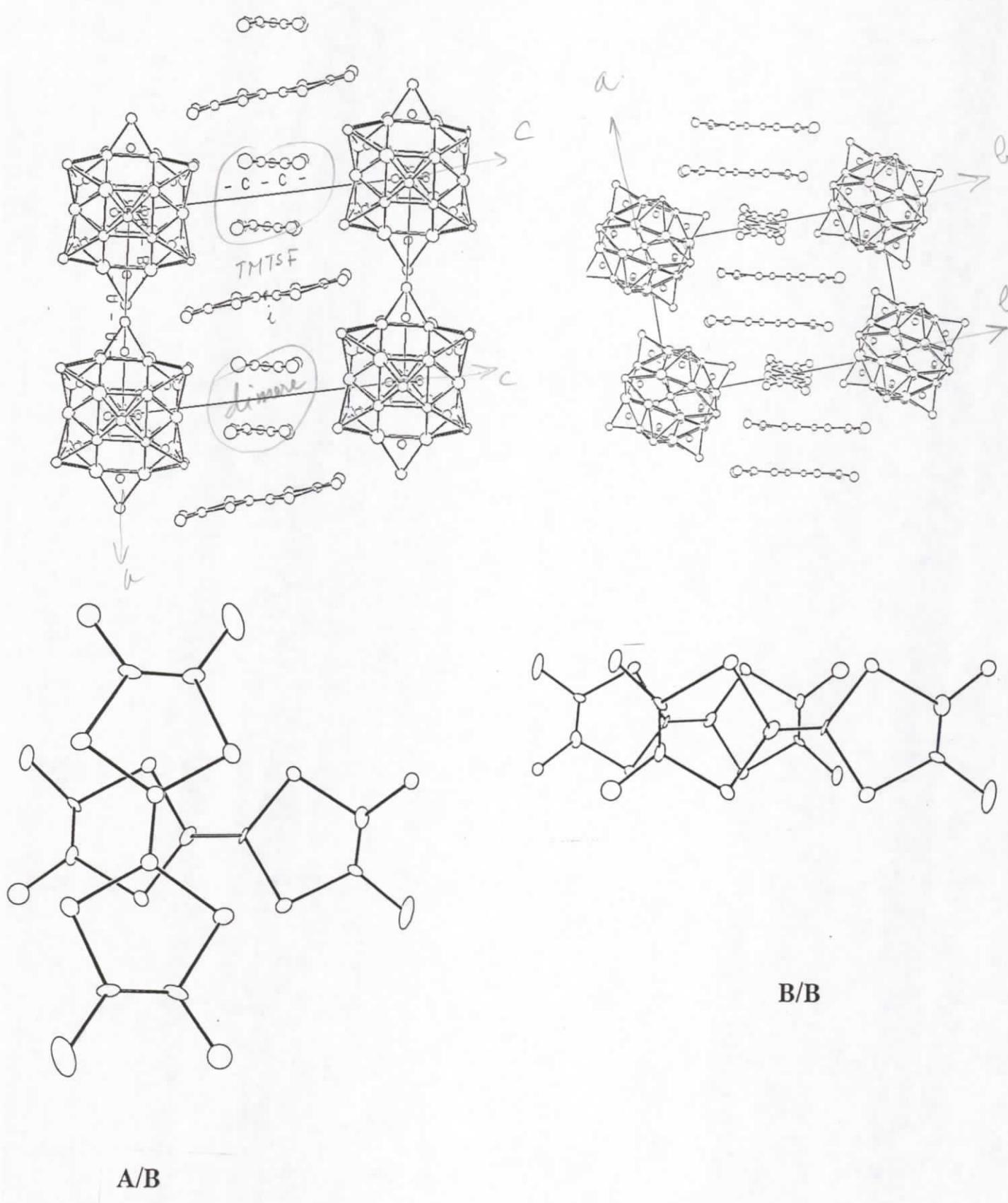
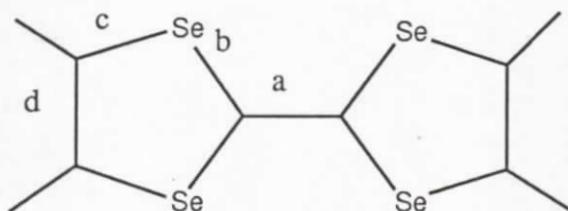


Figure 3. Projection de la structure dans les plans *ac* et *ab*. Mise en évidence des deux types de recouvrements "décalé" et "croisé".

Tableau 4. Comparaison des distances et angles des molécules de TMTSF (A et B) avec ceux de la littérature.



composés	TMTSF	(TMTSF) ₂ PF ₆	(TMTSF)FeCl ₄	A	B
a	1.35(1)	1.369(14)	1.47(2)	1.41(4)	1.27(4)
b	1.892(7)	1.875(9)	1.85(2)	1.83(3)	1.87(3)
c	1.906(7)	1.892(10)	1.91(2)	1.85(3)	1.89(3)
d	1.32(1)	1.329(15)	1.27(2)	1.32(5)	1.25(5)
Réf.	7	5	6	P. Tr	

P.Tr= Présent travail.

L'entité inorganique

La numérotation des atomes de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ est présentée dans les Figures 1 et 4. Les distances interatomiques sont réunies au tableau 3. L'anion consiste en un groupe PO_4 tétraédrique dont chaque atome d'oxygène est commun à une unité W_3O_{13} . Ce dernier groupement résulte de la mise en commun d'un côté de trois octaèdres WO_6 .

Les octaèdres WO_6 sont déformés. Les plus courtes distances correspondent aux liaisons W-O oxygène terminaux. Elles sont comprises entre 1,64 Å à 1,67 Å. Les distances tungstène-oxygènes communs aux octaèdres varient de 1,85 Å à 1,98 Å, elles sont de l'ordre de 2,44 Å quant aux atomes d'oxygènes communs avec l'atome de phosphore occupant le centre de l'anion dans une cavité tétraédrique déformée : la distance P-O variant de 1,46 Å à 1,65 Å (Tableau 3).

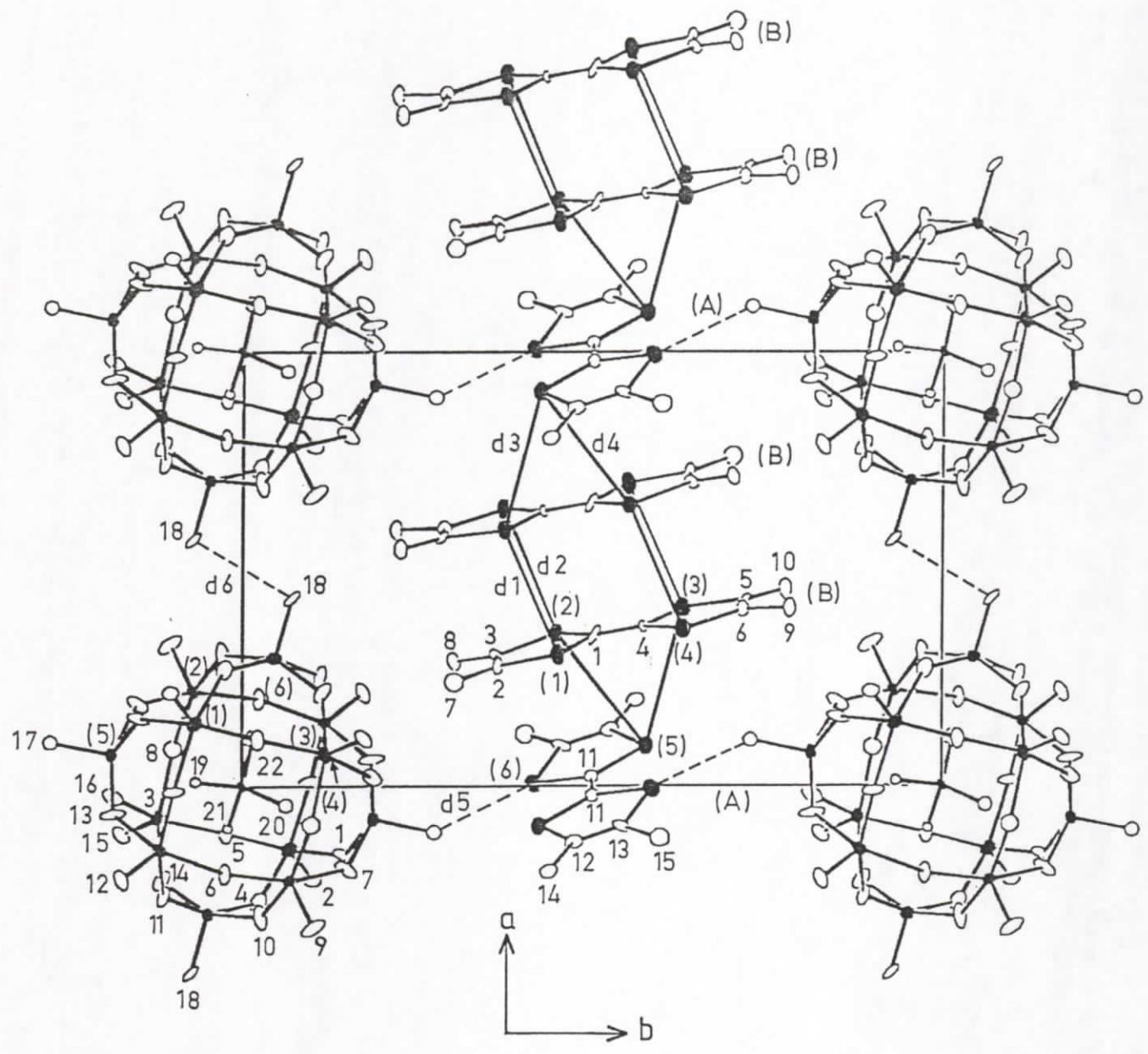
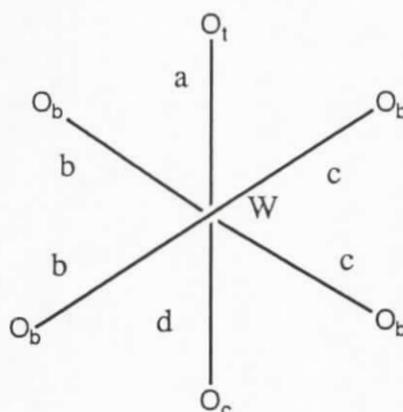


Figure 4. Mise en évidence des interactions intermoléculaires.

Dans le tableau 5 nous avons reporté les distances de l'entité WO_6 dans $(TMTSF)_3PW_{12}O_{40}$ et des composés de référence.

TABLEAU 5. Comparaison des distances W - O dans différents composés.



O_t = Oxygène terminal
 O_c = Oxygène central
 O_b = Oxygène ponteur (bridging)

	$H_2W_{12}O_{40}^{6-}$	$H_2W_{12}O_{40}^{6-}$	$H_3PW_{12}O_{40}$	$(TMTSF)_3PW_{12}O_{40}$
a	1.69(2)	2.13(2)	1.69(3)	1.67(3)
b	1.90(5)	2.04(1)	1.898(3)	1.86(3)
c	1.97(2)	1.80(3)	1.911(3)	1.93(3)
d	2.32(2)	1.88(2)	2.439(4)	2.44(3)
Réf.	8	8	9	P. Tr

P. Tr = Présent Travail.

Nous remarquons dans $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ deux séries de longueurs pour une même entité : dans la première colonne, il s'agit de longueurs de liaisons W-O dans les sites où W est de degré d'oxydation VI, la deuxième colonne concerne les sites où W est de degré d'oxydation IV [8].

Nos différentes valeurs W-O dans $(TMTSF)_3PW_{12}O_{40}$ s'écartent notablement de la série où W est de degré IV et ont le même ordre de grandeur que dans $H_3PW_{12}O_{40}$. Par conséquent, l'anion est chargé 3-.

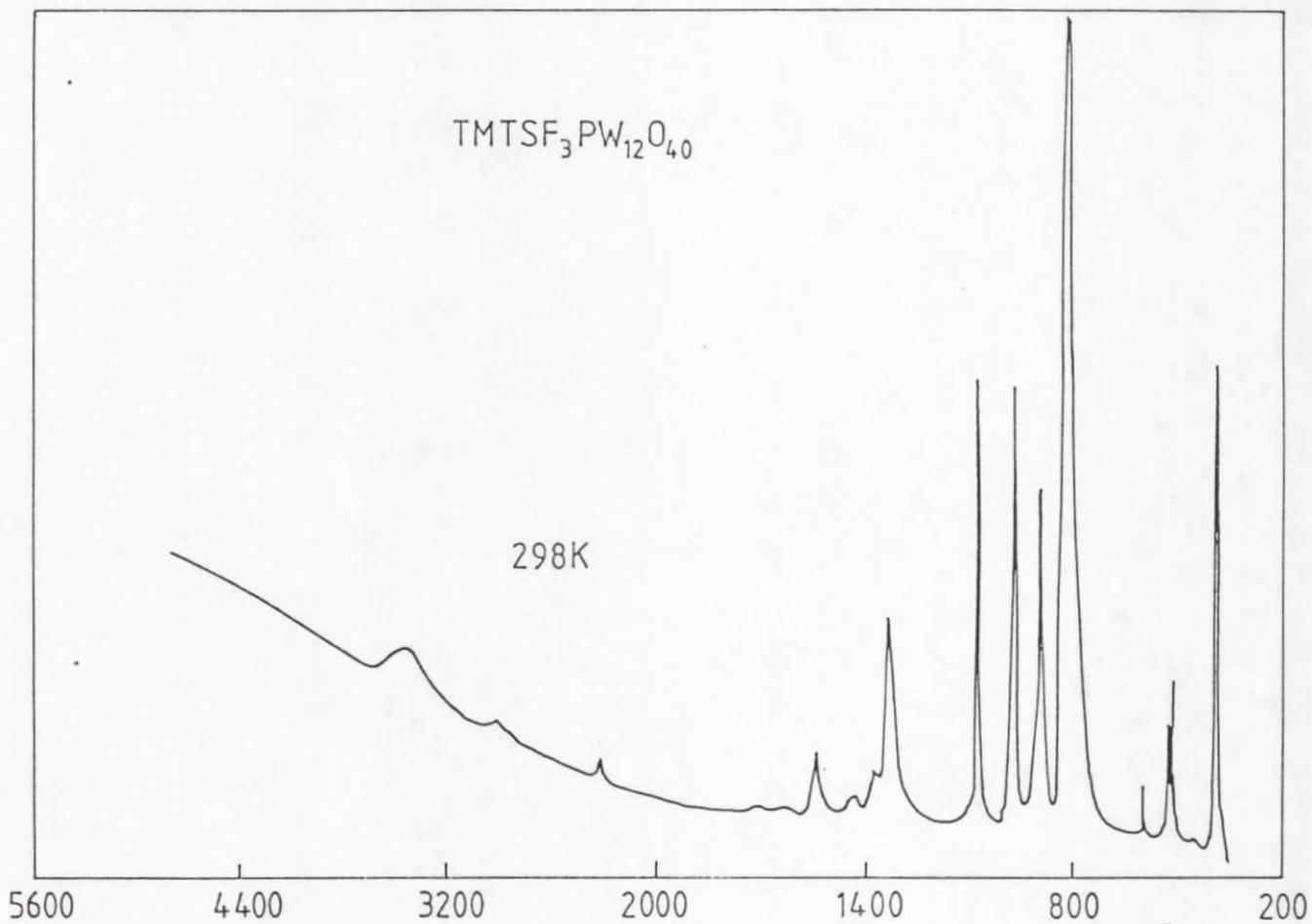


Figure 5. Spectre infra rouge en pastille de KBr.

Nous noterons l'existence d'interactions entre chaîne organique et partie minérale. Les contacts cation-anion significativement inférieurs à la somme des rayons de van der Waals (3,4 Å) sont présentés dans la figure 4 et le tableau 6.

Tableau 6. Distances intermoléculaires les plus courtes observées dans (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀. (voir figure 4 pour illustration).

d1(Se1...Se3 ⁱ) = 3.633(6)	d2(Se2...Se4 ⁱ) = 3.613(5)
d3(Se3...Se5 ⁱⁱ) = 3.909(5)	d4(Se2...Se5 ⁱⁱ) = 3.898(5)
d5(Se6...O17 ⁱⁱⁱ) = 3.27(2)	d6(O18...O18 ^{iv}) = 3.06(3)

Code de symétrie: $i = (-x, -y, 1-z)$, $ii = (1-x, -y, 1-z)$; $iii(1/2-X, 1/2+y, 1/2-z)$, $iv = (1-x, -y, -z)$.

CONCLUSION

Dans le composé (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀, la chaîne organique présente deux types de recouvrements l'un à configuration décalée, l'autre en croix. Nous aurons ainsi un empilement organique A-A...B...A-A...B... (décalé-croix-croix-...). En plus des interactions Se...Se le long de la chaîne, il y a les interactions Se₂...C₁₃ : 3,79 (2) et Se₂...C₁₂ ; 3,70 (3), qui laissent prévoir pour cette configuration la participation conjointe des orbitales des atomes de sélénium et de carbone au recouvrement, l'essentiel de l'interaction d'échange intra-dimère se faisant par l'intermédiaire des orbitales des atomes de sélénium.

La caractérisation par infrarouge de (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀ (Figure 5) ne présente pas la bande de transfert de charge caractéristique d'un système conducteur..

L'étude cristallographique confirmant la stoechiométrie (TMTSF)₃PW₁₂O₄₀, implique un transfert de charge complet, une oxydation totale de la chaîne organique et par suite le caractère isolant de ce composé.

II - (BEDT-TTF)₃PW₁₂O₄₀

Les sels du radical-cation bis(éthylendithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF), appelé plus communément «ET», sont particulièrement étudiés depuis la découverte de la supraconductivité à pression ambiante dans β-(BEDT-TTF)₂I₃ en 1984 [10,11] à T_c = 1,5 K et plus tard en 1986 dans χ-(ET)₂Cu(NCS)₂ [12] à T_c = 10 K et α-(ET)₂I₃ à T_c = 8 K.

La molécule BEDT-TTF présente quatre atomes de soufre en plus de son entité centrale TTF. De nombreux composés préparés avec ce donneur [13] présentent des structures bidimensionnelles .

Nous présentons dans cette partie la composition entre cette molécule et l'anion [PW₁₂O₄₀]³⁻.

Préparation

Dans l'électrolyte support [(C₄H₉)₄N]₃PW₁₂O₄₀, nous avons procédé à l'oxydation sur l'électrode de platine de BEDT-TTF dans un mélange d'acétonitrile (ACN) et de tétrahydrofurane (THF). Des cristaux noirs en forme d'aiguilles ont été obtenus à température ambiante et sous un courant de 1 μA. Parmi les cristaux extraits, la plupart présentent des mâcles.

Enregistrement, résolution et affinement de la structure.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les conditions des affinements de la structure sont rassemblées dans le tableau I.

La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes. Au cours des affinements successifs de la constante d'échelle, suivit alternativement de synthèses de fourier-

Tableau I. Conditions d'enregistrement et données cristallographiques du composé (BEDT-TTF)₃PW₁₂O₄₀(THF)

1) Données cristallographiques

Formule : (C₁₀S₈H₈)₃PW₁₂O₄₀(C₄H₈O)

Système cristallin : triclinique

Groupe spatial : P $\bar{1}$

Paramètres : a = 12,715 (8) Å α = 77,98 (8)°

b = 13,612 (3) Å β = 62,77 (8)°

c = 13,511 (5) Å γ = 74,07 (1)°

Volume : 1990,3 Å³ z = 1 d_{cal} = 3,363

2) Conditions d'enregistrement :

Radiation utilisée : MoKα λ = 0,71073 Å

Monochromateur à lame graphite

Température : 293°K

Mode de balayage : θ-2θ

Angle de balayage : Δw = (1 + 0,35 tgθ)°

Ouverture du compteur : (2 + 0,5 tgθ)mm

Limites d'enregistrement en θ : 1-25°

Espace réciproque exploré : + h ; ± k ; ± l

3) Conditions d'affinements structuraux

Nombre de réflexions

enregistrées : 7307

utilisées (I ≥ 6σ(I)) : 2854

Nombre de paramètres : 329

Schéma de pondération w : 4 F_o² / [σ²(I) + (0,07 F_o²)²]

Facteurs de reliabilité R = 0,064; R_w = 0,115

Tableau 2. Coordonnées atomiques de (BEDT-TTF)₃PW₁₂O₄₀.

Atomes	x	y	z	Beq (Å ²)
W1	0.1506(2)	-0.0932(2)	0.1786(1)	2.65(5)
W2	0.2610(2)	-0.1156(2)	-0.2242(1)	2.51(5)
W3	-0.0246(2)	-0.1729(1)	-0.1483(1)	2.36(4)
W4	-0.1358(2)	-0.1489(2)	0.2562(1)	2.86(5)
W5	0.2856(2)	0.0572(2)	-0.0770(1)	2.50(5)
W6	0.1246(2)	-0.2663(2)	0.0310(2)	2.91(5)
O1	0.001(3)	-0.126(3)	0.265(2)	8.(1)
O2	0.075(3)	0.036(2)	0.222(2)	4.6(9)
O3	0.263(3)	-0.046(2)	0.054(2)	4.1(9)
O4	0.189(3)	-0.207(2)	0.101(2)	6.0(9)
O5	0.133(3)	-0.153(3)	-0.234(2)	9(1)
O6	0.248(2)	-0.224(3)	-0.100(3)	6(1)
O7	-0.213(4)	-0.018(3)	0.299(3)	8(1)
O8	0.329(2)	-0.053(2)	-0.161(2)	9.1(7)
O9	0.035(3)	-0.262(3)	-0.043(3)	6(1)
O10	0.177(3)	0.150(2)	0.026(3)	6(1)
O11	-0.235(3)	-0.143(3)	0.191(2)	9(1)
O12	-0.027(3)	-0.250(2)	0.162(2)	5.1(8)
O13	0.079(3)	0.024(3)	0.045(3)	0.9(8)
O14	0.054(3)	-0.094(3)	-0.059(3)	1.0(8)
O15	0.125(4)	0.013(4)	-0.095(4)	2(1)
O16	-0.024(5)	0.098(4)	-0.096(4)	3(1)
O21	0.222(3)	-0.139(3)	0.254(3)	6(1)
O22	0.379(3)	-0.171(2)	-0.330(2)	4.9(9)
O23	-0.044(4)	-0.252(3)	-0.214(2)	8(1)
O24	-0.205(4)	-0.218(3)	0.382(3)	7(1)
O25	0.419(3)	0.079(2)	-0.107(2)	4.3(8)
O26	0.181(3)	-0.389(2)	0.050(3)	6(1)
P	0.000	0.000	0.000	2.5(4)
S1	0.180(1)	0.031(1)	0.438(1)	3.5(3)
S2	0.085(1)	-0.1564(9)	0.5304(9)	2.6(3)
S3	0.426(1)	-0.064(1)	0.404(1)	4.4(4)
S4	0.316(1)	-0.290(1)	0.511(1)	3.3(3)
C1	0.055(4)	-0.019(4)	0.494(3)	4(1)
C2	0.234(4)	-0.166(4)	0.493(3)	3(1)
C3	0.281(4)	-0.080(4)	0.449(4)	4(1)
C4	0.520(5)	-0.195(4)	0.394(4)	7(1)
C5	0.455(5)	-0.266(3)	0.400(4)	5(2)
S5	0.134(1)	0.2932(9)	0.433(1)	3.6(3)
S6	0.088(1)	0.449(1)	0.264(1)	3.7(3)
S7	0.320(1)	0.370(1)	0.077(1)	5.0(4)
S8	0.379(1)	0.195(1)	0.275(1)	4.4(4)
S9	-0.129(1)	0.3712(9)	0.619(1)	3.3(3)
S10	-0.176(1)	0.532(1)	0.4526(8)	3.3(3)
S11	-0.426(2)	0.614(2)	0.597(1)	6.7(6)
S12	-0.373(2)	0.424(1)	0.799(1)	5.9(5)
C6	0.037(4)	0.387(4)	0.403(3)	5(1)
C7	0.219(4)	0.366(3)	0.221(3)	3(1)
C8	0.253(4)	0.308(5)	0.298(4)	10(2)
C9	0.387(4)	0.164(5)	0.152(3)	8(1)
C10	0.406(4)	0.235(4)	0.059(3)	5(1)
C11	-0.079(3)	0.430(3)	0.487(3)	3.5(8)
C12	-0.275(4)	0.445(3)	0.654(3)	3(1)
C13	-0.532(6)	0.576(4)	0.729(4)	12(2)
C14	-0.290(4)	0.524(3)	0.579(4)	5(1)
C15	-0.499(8)	0.539(5)	0.815(5)	10(3)
C16	-0.187(9)	0.592(8)	0.169(8)	3(2)
C18	0.05(1)	0.58(1)	0.18(1)	8(5)
C19	-0.16(1)	0.58(1)	0.10(1)	8(4)
C20	-0.32(1)	0.65(1)	0.20(1)	8(4)
C21	-0.26(1)	0.53(1)	0.25(1)	7(3)
C22	-0.229(9)	0.445(8)	0.349(8)	3(2)

Table 3. Distances interatomiques (Å) dans (BEDT-TTF)₃PW₁₂O₄₀

W1-O1	1.85 (3)	S2-C1	1.81 (5)
W1-O2	1.83 (3)	S2-C2	1.69 (5)
W1-O3	1.77 (3)	S3-C3	1.72 (6)
W1-O4	1.88 (4)	S3-C4	1.85 (5)
W1-O21	1.59 (4)	S4-C2	1.75 (5)
W2-O5	1.90 (4)	S4-C5	1.78 (5)
W2-O6	1.97 (3)	C2-C3	1.37 (7)
W2-O8	1.90 (4)	C4-C5	1.40 (9)
W2-O22	1.66 (3)	S5-C6	1.64 (5)
W3-O5	1.86 (3)	S5-C8	1.77 (4)
W3-O9	1.95 (4)	S6-C6	1.79 (4)
W3-O14	2.41 (5)	S6-C7	1.66 (4)
W3-O23	1.67 (5)	S6-C18	1.98 (16)
W4-O1	1.90 (4)	S7-C7	1.77 (4)
W4-O7	1.85 (3)	S7-C10	1.87 (5)
W4-O11	1.82 (4)	S8-C8	1.85 (5)
W4-O12	1.87 (3)	S8-C9	1.75 (6)
W4-O24	1.73 (3)	S9-C11	1.70 (3)
W5-O3	1.98 (3)	S9-C12	1.75 (4)
W5-O8	1.87 (3)	S10-C11	1.72 (4)
W5-O10	1.86 (3)	S10-C14	1.66 (4)
W5-O15	2.41 (6)	S11-C13	1.76 (5)
W5-O25	1.65 (4)	S11-C14	1.77 (5)
W6-O4	1.90 (4)	S12-C12	1.78 (4)
W6-O6	1.86 (3)	S12-C15	1.87 (7)
W6-O9	1.82 (4)	C6-C11	1.44 (5)
W6-O12	1.92 (2)	C7-C8	1.33 (7)
W6-O26	1.65 (3)	C9-C10	1.38 (6)
O13-O15	1.73 (6)	C12-C14	1.36 (6)
O13-P	1.52 (5)	C13-C15	1.37 (11)
O14-P	1.48 (5)	C16-C19	0.92 (19)
O15-P	1.55 (4)	C16-C20	1.57 (17)
O16-P	1.73 (5)	C16-C21	1.34 (16)
S1-C1	1.69 (5)	C20-C21	1.69 (19)
S1-C3	1.72 (5)	C21-C22	1.73 (17)

Tableau 4. Angles ($^{\circ}$) dans $(\text{BED-TTF})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

O1-W1-O2	85. (2)	W4-O12-W6	140. (2)
O1-W1-O3	154. (2)	W3-O14-P	130. (3)
O1-W1-O4	87. (2)	W5-O15-P	127. (8)
O1-W1-O21	104. (2)	O13-P-O14	114. (2)
O2-W1-O3	92. (1)	O13-P-O16	111. (3)
O2-W1-O4	156. (2)	O14-P-O16	106. (2)
O2-W1-O21	103. (2)	C1-S1-C3	98. (2)
O3-W1-O4	85. (1)	C1-S2-C2	95. (2)
O3-W1-O21	102. (2)	C3-S3-C4	105. (3)
O4-W1-O21	100. (2)	C2-S4-C5	94. (2)
O5-W2-O6	89. (2)	S1-C1-S2	113. (3)
O5-W2-O8	155. (1)	S2-C2-S4	116. (3)
O5-W2-O22	101. (2)	S2-C2-C3	118. (4)
O6-W2-O8	86. (2)	S4-C2-C3	125. (4)
O6-W2-O22	102. (1)	S1-C3-S3	114. (3)
O8-W2-O22	104. (2)	S1-C3-C2	116. (4)
O5-W3-O9	87. (1)	S3-C3-C2	130. (4)
O5-W3-O23	106. (2)	S3-C4-C5	110. (4)
O9-W3-O23	105. (2)	S4-C5-C4	127. (4)
O14-W3-O23	164. (2)	C6-S5-C8	93. (2)
O1-W4-O7	87. (2)	C6-S6-C7	93. (2)
O1-W4-O11	156. (1)	C6-S6-C18	141. (4)
O1-W4-O12	86. (2)	C7-S6-C18	125. (4)
O1-W4-O24	103. (2)	C7-S7-C10	103. (2)
O7-W4-O11	90. (2)	C8-S8-C9	98. (3)
O7-W4-O12	157. (1)	C11-S9-C12	92. (2)
O7-W4-O24	99. (2)	C11-S10-C14	94. (2)
O11-W4-O12	87. (2)	C13-S11-C14	105. (3)
O11-W4-O24	101. (2)	C12-S12-C15	101. (2)
O12-W4-O24	104. (1)	S5-C6-S6	117. (2)
O3-W5-O8	87. (1)	S5-C6-C11	123. (3)
O3-W5-O10	86. (1)	S6-C6-C11	119. (3)
O3-W5-O15	89. (2)	S6-C7-S7	120. (3)
O3-W5-O25	101. (2)	S6-C7-C8	118. (3)
O8-W5-O10	155. (2)	S7-C7-C8	122. (3)
O8-W5-O25	101. (1)	S5-C8-S8	111. (3)
O10-W5-O15	92. (2)	S5-C8-C7	115. (3)
O10-W5-O25	104. (2)	S8-C8-C7	126. (3)
O15-W5-O25	162. (1)	S8-C9-C10	121. (5)
O4-W6-O6	84. (2)	S7-C10-C9	119. (3)
O4-W6-O9	154. (2)	S9-C11-S10	119. (2)
O4-W6-O12	89. (1)	S9-C11-C6	120. (3)
O4-W6-O26	101. (2)	S10-C11-C6	122. (3)
O6-W6-O9	91. (2)	S9-C12-S12	113. (2)
O6-W6-O12	156. (1)	S9-C12-C14	116. (3)
O6-W6-O26	102. (2)	S12-C12-C14	129. (3)
O9-W6-O12	86. (1)	S11-C13-C15	120. (6)
O9-W6-O26	105. (2)	S10-C14-S11	116. (3)
O12-W6-O26	102. (1)	S10-C14-C12	118. (3)
W1-O1-W4	143. (2)	S11-C14-C12	126. (3)
W1-O3-W5	143. (3)	S12-C15-C13	120. (5)
W1-O4-W6	140. (2)	C19-C16-C20	104. (15)
W2-O5-W3	142. (2)	C19-C16-C21	115. (18)
W2-O6-W6	136. (2)	C16-C21-C22	127. (13)
W2-O8-W5	139. (2)	C20-C21-C22	150. (11)
W3-O9-W6	142. (2)		

différence, tous les pics ont été identifiés. Le composé cristallise avec une molécule de THF désordonnée. Les affinements sur l'ensemble des atomes aboutissent à un indice résiduel de 0,063. Le traitement anisotrope des facteurs thermiques n'a concerné que les six atomes de tungstène et les douze atomes de soufre.

Les coordonnées atomiques, les valeurs des distances et des angles de liaisons sont donnés dans les Tableaux 2, 3 et 4 respectivement. La numérotation des atomes est représentée en figure 1.

Description de la structure

La structure cristalline de $(\text{BEDT-TTF})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figure 2) consiste en un réseau d'anions centrés à l'origine de la maille et des molécules de BEDT-TTF empilées au milieu des faces (100) parallèlement à l'axe \vec{b} .

L'unité asymétrique contient un demi-anion en (0,0,0) et une molécule et demie de BEDT-TTF notées A et B. La molécule A est centrée en (0,0,1/2) et la molécule B est en position générale.

L'entité organique

Les molécules de BEDT-TTF

La figure I représente la numérotation des molécules du type A et B. Le tableau 5 rassemble les distances interatomiques moyennes dans les molécules. Les états d'oxydation formels des molécules (BEDT-TTF) dans différents composés sont corrélés avec les longueurs de liaison et la géométrie de la molécule [13]. Comme pour TTF (cf Chap. I), quand l'état d'oxydation d'une molécule (BEDT-TTF) augmente, les liaisons C=C s'allongent et les longueurs de liaisons C-S diminuent. La comparaison des valeurs moyennes des distances de

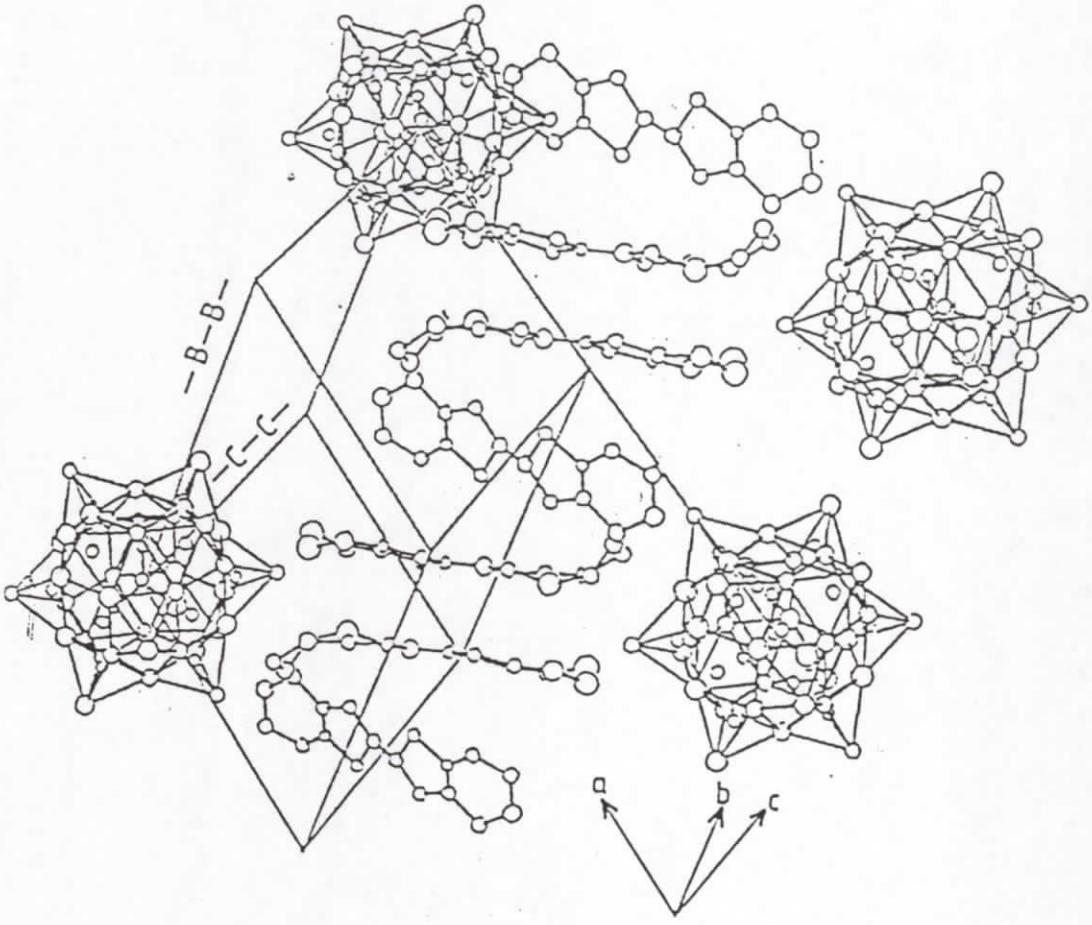
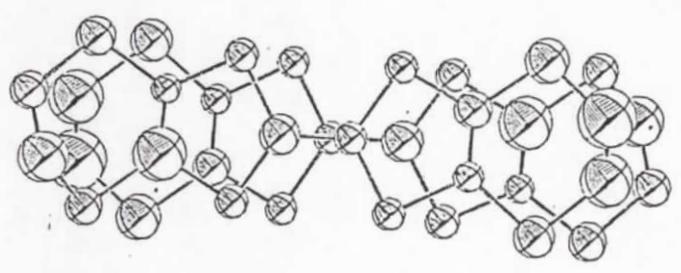
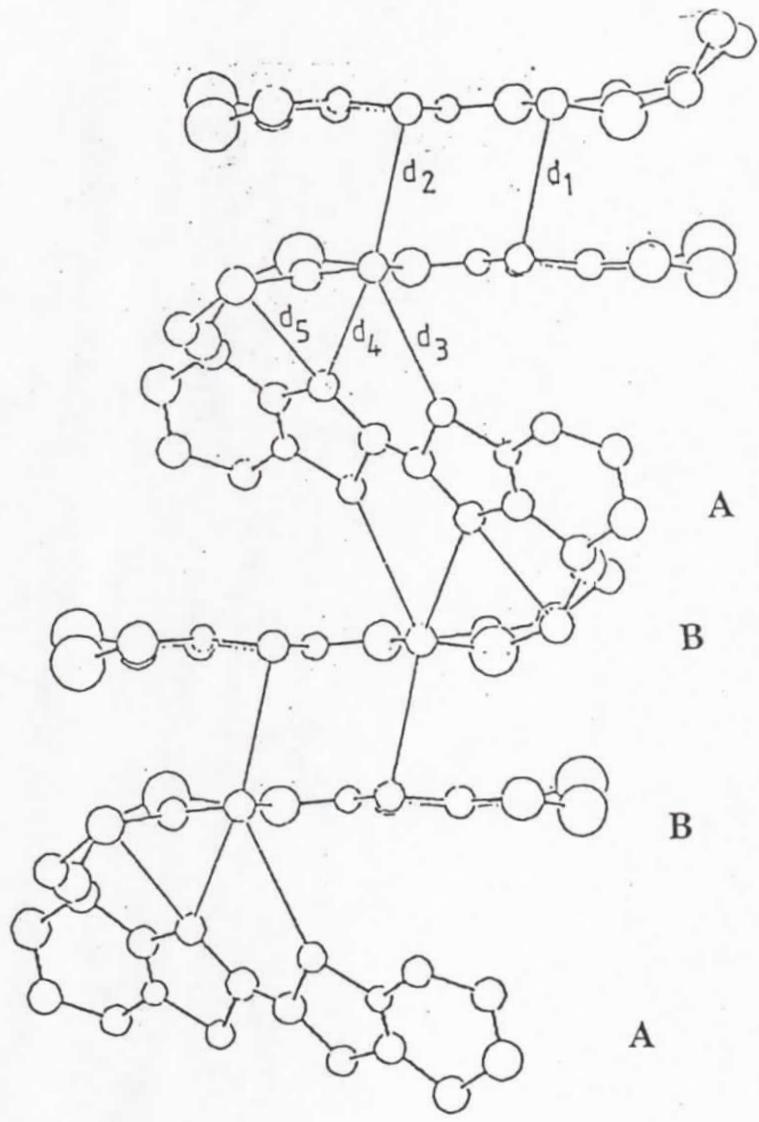


Figure 2. Contenu de la maille

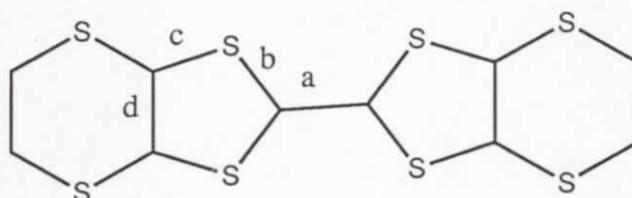


B/B

Figure 3. Interaction S...S les plus significatives entre les molécules de BEDT-TTF. Recouvrement entre les molécules de type B.

ces liaisons avec celles de ET dans différents états d'oxydation semble indiquer que la molécule B est fortement chargée par rapport à la molécule A (voir Tableau 5).

Table 5. Comparaison des distances interatomiques (Å) moyennes des molécules de BEDT-TTF avec celles de la littérature.



	ET ₃ PW ₁₂ O ₄₀		ET ⁰	ET ^{+1/2}	ET ⁺¹	ET ⁺²
	A	B				
a	1.30 (7)	1.44 (5)	1.319 (10)	1.360 (10)	1.388 (14)	1.436 (7)
b	1.75 (5)	1.71 (4)	1.757 (10)	1.732 (9)	1.720 (11)	1.669 (6)
c	1.71 (5)	1.71 (5)	1.753 (10)	1.744 (9)	1.737 (10)	1.710 (6)
d	1.37 (7)	1.34 (6)	1.331 (10)	1.340 (10)	1.345 (15)	1.369 (7)
ref	P. Tr		14	15	16	17

Conformations des cycles extérieurs des molécules de BEDT-TTF.

Par ailleurs les groupements éthyléniques terminaux des molécules de BEDT-TTF peuvent avoir plusieurs types de conformations comme l'indique le schéma I [13, 18].

Le tableau 6 donne les écarts des atomes aux plans moyens des molécules de BEDT-TTF. Il en ressort de ce tableau que la molécule A présente une conformation du type "b". Les atomes C4 et C5 sont à 0.37 et 0.86Å du plan moyen calculé sur la partie centrale de la molécule. Dans la molécule B il y a deux types de conformations. L'une est du type "b" comme le montre les valeurs des écarts des atomes C9 et C10 (1.34 et 1.12Å) par rapport au plan moyen. L'autre est du type "c" comme l'indique les valeurs des écarts des atomes C13 et C15 (0.55 et -0.25Å) par rapport au même plan moyen.

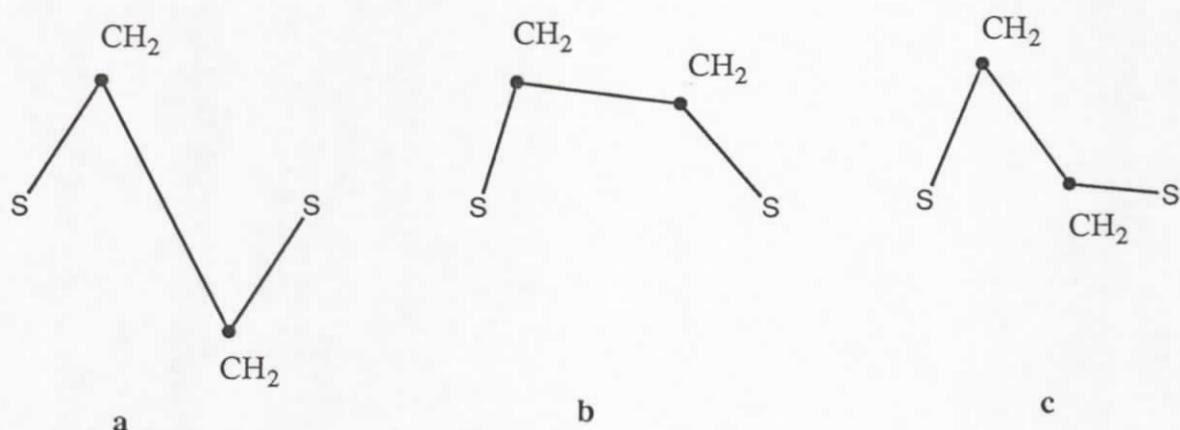


Schéma 1. Conformations des groupements éthyléniques terminaux dans une molécule de "ET".

Description de la chaîne organique.

Les molécules (BEDT-TTF) forment une chaîne unidimensionnelle se développant le long de l'axe \vec{b} , au milieu du plan (bc). Cette chaîne est générée par les molécules A et B et leurs équivalentes par inversion (Figures 2 et 3). Les molécules de type B forment des dimères. Ces dimères sont séparés par la molécule de type A. Le recouvrement intradimère est du type cycle-double liaison (figure 3). Le recouvrement entre les molécules A et B est original. C'est un recouvrement en croix suivi d'une rotation de la molécule A autour de son plus grand axe. Les molécules A et B ne sont plus parallèles. Elles forment entre elles un angle dièdre de 53°. Les contacts S...S les plus significatifs sont représentés dans la figure 3 par les distances d1→d5 : [d1= 3.365(3), d2= 3.439(3), d3= 3.559(3), d4= 3.446(3) et d5= 3.491(3)Å]

Il faut remarquer cependant l'absence de contacts inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals entre les chaînes organiques et par suite l'absence du caractère 2D dans ce composé.

- Tableau 6 -

The equation of the plane is of the form: $A*x + B*y + C*z - D = 0$
 where A,B,C & D are constants and x,y & z are orthogonalized
 coordinates.

Plane No.	A	B	C	D
1	-0.2889	-0.2675	-0.9192	-6.5446

Atom	x	y	z	Distance
------	---	---	---	----------

-----Atoms in Plane-----

S1	5.1119	0.9152	5.2377	0.008
S2	3.7752	-1.4304	6.3426	0.006
S1'	1.0694	0.2479	6.7205	-0.008
S2'	2.4062	2.5934	5.6156	-0.006
C1	3.6819	0.3258	5.9074	-0.036
C1'	2.4994	0.8372	6.0509	0.036

Chi Squared = 0.

-----Other Atoms-----

C4	8.3188	-2.0943	4.7115	0.371
C5	7.2642	-3.0167	4.7833	0.856
S3	7.6747	-0.3679	4.8311	-0.015
S4	6.0934	-3.2017	6.1107	0.024
C2	5.4026	-1.5995	5.8954	-0.008
C3	6.0495	-0.5250	5.3692	0.002

2	-0.7238	-0.6491	-0.2339	-7.9615
---	---------	---------	---------	---------

-----Atoms in Plane-----

S5	5.4754	4.3415	5.1779	-0.031
S6	4.4278	6.1844	3.1570	0.004
S9	3.5725	5.5789	7.4021	0.023
S10	2.5469	7.4902	5.4123	-0.010
C6	4.4070	5.5345	4.8192	0.052
C11	3.6119	6.1950	5.8237	-0.037

Chi Squared = 0.

-----Other Atoms-----

C9	6.4727	2.3235	1.8177	1.343
C10	6.4046	3.1447	0.7055	1.119
C13	-0.1067	8.3876	8.7176	0.555
C15	0.7063	8.0033	9.7460	-0.025

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	53.29

L'entité minérale.

L'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$

L'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ présente le même type d'architecture que la structure type Keggin [19]. La position du polyanion sur un centre de symétrie induit un désordre du même type que celui observé récemment dans $[H_2quin]_3[PW_{12}O_{40}]. 4EtOH.2H_2O$ [16]

Les atomes de tungstène se trouvent en coordination octaédrique. Les octaèdres WO_6 s'assemblent pour former les anions condensés de formule $XW_{12}O_{40}$ ayant la structure de Keggin. La figure 1 représente la structure de l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et la numérotation de ses atomes. Les distances interatomiques sont portés aux tableaux 3, 6 et 7.

Géométrie de l'entité PO_4^{3-}

Le désordre cité plus haut se voit surtout au niveau de l'entité PO_4 dans laquelle les atomes d'oxygène sont distribués statistiquement sur les sommets d'un cube. Le tétraèdre formé par les quatre atomes d'oxygène (O_{13} , O_{14} , O_{15} et O_{16}) n'est pas régulier. Les distances P-O varient de 1,48 à 1,73 Å, les angles O-P-O vont de 106 à 113° (Tableau 7). Une distorsion prononcée apparaîtrait quand on passe de la symétrie T_d de l'isomère α , à la symétrie C_{3v} de l'isomère β qui est instable en solution [21]. Ce passage s'effectue par la rotation d'un groupe W_3O_{13} de l'isomère α , autour de l'axe d'ordre 3. Les écarts observés sur les longueurs et angles de liaisons sont dûs probablement au désordre imposé.

95

Tableau 7. Distances et angles dans PO_4^{3-}

Distances (Å)		Angles (°)	
P—O13	1,52 (5)	O13—P—O14	113(2)
P—O14	1,48 (5)	O13—P—O15	111(3)
P—O15	1,55 (4)	O13—P—O16	111(3)
		O14—P—O15	108(2)
		O14—P—O16	106(2)
P—O16	1,73 (5)	O15—P—O16	108(2)

Géométrie des octaèdres WO_6

La géométrie des octaèdres WO_6 est irrégulière. Le tableau 8 indique les distances W-O dans les différents octaèdres.

Tableau 8. Valeurs des distances W-O dans les différents octaèdres WO_6

W ₁ —O16	2,36 (5)	W ₂ —O15	2,44 (5)	W ₃ —O14	2,41 (5)
W ₁ —O1	1,85 (3)	W ₂ —O5	1,90 (4)	W ₃ —O2	2,01 (5)
W ₁ —O2	1,83 (3)	W ₂ —O6	1,97 (3)	W ₃ —O5	1,86 (3)
W ₁ —O3	1,77 (3)	W ₂ —O7	1,97 (3)	W ₃ —O9	1,95 (4)
W ₁ —O4	1,88 (4)	W ₂ —O8	1,90 (4)	W ₃ —O10	1,88 (5)
W ₁ —O21	1,59 (4)	W ₂ —O22	1,66 (3)	W ₃ —O23	1,67 (5)
W ₄ —O16	2,33 (5)	W ₅ —O15	2,41 (6)	W ₆ —O16	2,42 (5)
W ₄ —O1	1,90 (4)	W ₅ —O3	1,98 (3)	W ₆ —O4	1,90 (4)
W ₄ —O7	1,85 (3)	W ₅ —O8	1,87 (3)	W ₆ —O6	1,86 (3)
W ₄ —O11	1,82 (4)	W ₅ —O10	1,86 (3)	W ₆ —O9	1,82 (4)
W ₄ —O12	1,87 (3)	W ₅ —O11	1,97 (5)	W ₆ —O12	1,92 (2)
W ₄ —O24	1,73 (3)	W ₅ —O25	1,65 (4)	W ₆ —O26	1,65 (3)

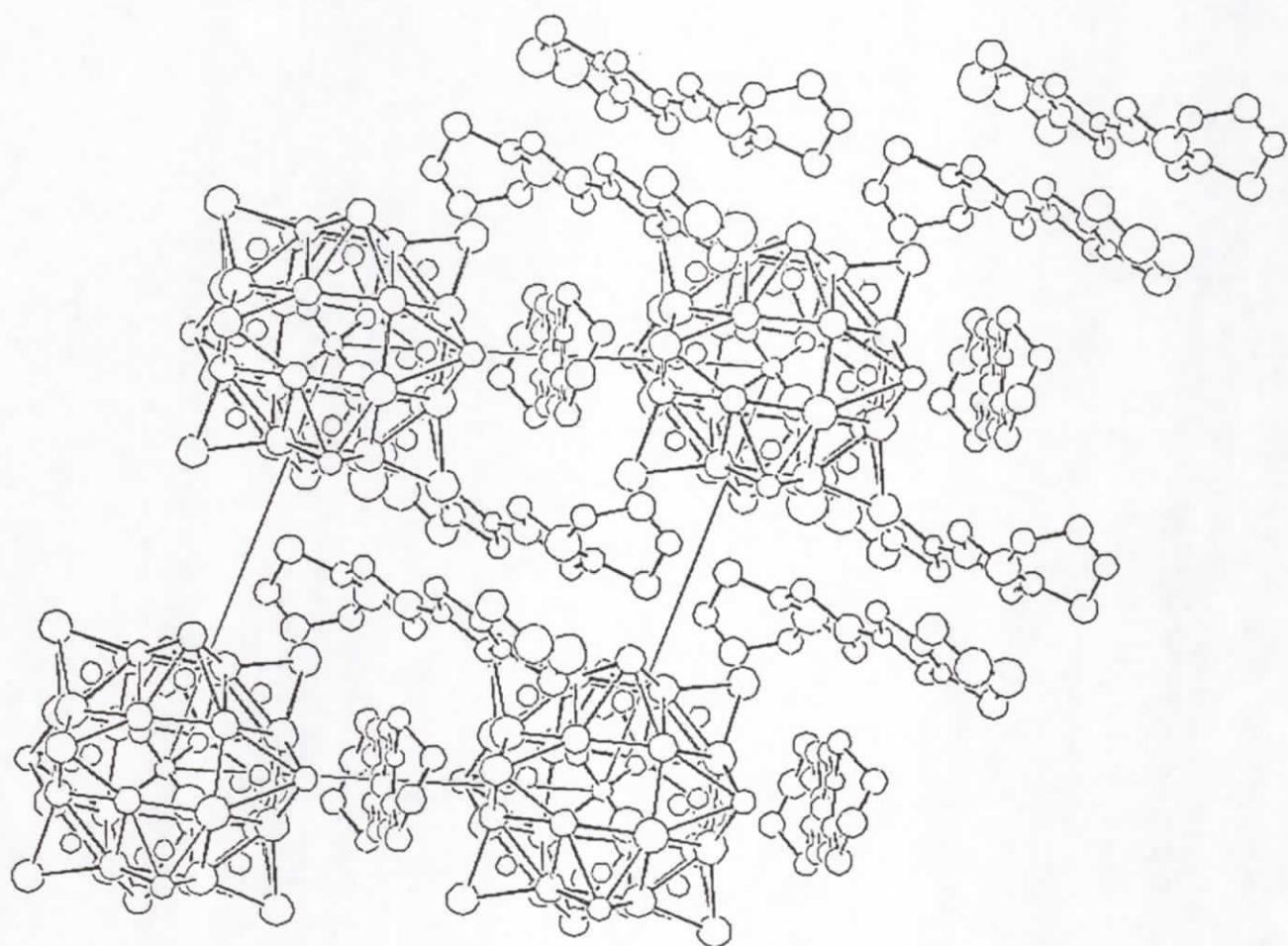


Figure 4. Projection de la structure dans le plan bc.

Nos valeurs ne diffèrent pas de manière significative de celles rencontrées dans la littérature [23- 28]. Elles indiquent, comme pour toutes les structures de polyanions, une élongation de l'octaèdre dans la direction de l'oxygène de la cavité tétraédrique, telle que les atomes de tungstène soient déplacés vers l'extérieur de l'entité W_3O_{13} , mettant ainsi en relief une répulsion W-W.

Interaction anions-cations

Les interactions interchaînes se font par l'intermédiaire des anions. Des contacts entre oxygènes terminaux et soufre de la molécule organique sont significativement inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals (3,4 Å) et sont présentées dans le tableau 8.

Tableau 10. Principaux contacts (Å) Donneurs-Anions.

S2 - O23 ⁱ	3.23	S6 - O23 ⁱⁱⁱ	3.14	S8 - O22 ^v	3.40
S2 - O21	3.31	S6 - O26 ^{iv}	3.20	S10 - O24 ^{iv}	3.30
S5 - O24 ⁱⁱ	2.93	S7 - O26 ^{iv}	3.31	S11 - O22 ^{vi}	3.27

i: (x,y,1+z); ii: (-x,-y,1-z); iii: (-x,-y,-z); iv: (x,1+y,z); v: (1-x,-y,-z); vi: (-2+x,1+y,1+z).

Il n'y a pas d'interaction directes entre les chaînes organiques

CONCLUSION

Nous avons synthétisé le composé à transfert de charge complet (BEDT-TTF)₃PW₁₂O₄₀(THF), à caractère unidimensionnel. Les groupements éthyléniques terminaux des molécules de BEDT-TTF présentent plusieurs types de conformation. Les recouvrements intradimères (entre les molécules du type B) sont du type cycle-double-liaison alors que le recouvrement entre les molécule A et B est du type "croix" suivit d'une rotation de la molécule A autour de son axe d'allongement.

98

La stoechiométrie 3:1 impose une charge (+1) à la molécule BEDT-TTF et caractérise une propriété isolante pour le composé. Cependant, d'autres études concernant le magnétisme, la spectroscopie, la mesure de la conductivité sont à entreprendre pour mieux caractériser ce composé.

Références .

- 1.- Walker, N. and Stuart, D., *Acta Crystallogr.*, **1983**, A39, 158.
- 2.- Main, P.; Fiske, S.J.; Hull, S.E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq J.P. and Woolfson, M.M., MULTAN 84, *a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, Universities of York (England) and Louvain (Belgium), **1984**.
- 3.- a)- Bechgaard, K.; Jacobsen, S.; Mortensen, K.; Pedersen, H.J. and Thorup, N., *Sol. State Commun.*, **1980**, 33, 1119. b)-Thorup, N.; Rindorf, G.; Soling, H. and Bechgaard, K., *Acta Crystallogr.*, **1981**, B37, 1236. c)- Williams, J.M.; Beno, M.A.; Appelman, E.H.; Capriotti, J.M.; Wudl, F.; Aharon-Sharon, E. and Nalewajek, D., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1982**, 79, 319. d)- Williams, J.M.; Beno, M.A.; Wang, H.H.; Leung, P.C.W.; Emge, T.J.; Geiser, U. and Carlson, K.D., *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 261. e)- Williams, J.M., *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, V33, 183.
- 4.- Ouahab, L.; Batail, P.; Perrin, C.; Garrigou-Lagrange, C., *Mat. Res. Bull.*, **1986**, 51, 1223.
- 5.-Thorup, N.; Rindorf, G.; Soling, H. and Bechgaard, K., *Acta Crystallogr.*, **1981**, B37, 1236.
- 6.- Batail, P., Ouahab, L., Torrance, J.B.; Pylmann, M.L., Parkin, S.S.P., *J. Solid State Commun.*, **1987**, 52, 1610.
- 7.- Kistenmacher, T. J.; Emge, T.J.; Shu, P.; Cowan, D.O., *Acta Crystallogr.*, **1979**, B35, 772.
- 8.- Jeannin, Y., Launay, P. and Sedjadj, M.A., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2933.
- 9.- Spirlet, M.R. and Busing, W.R., *Acta Crystallogr.*, **1978**, B34, 907.
- 10-Williams, J.M.; Emge, T.J.; Wang, H.H.; Beno, M.A.; Copps, P.T.; Hall, L.N. and Carlson, K.D., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2558.

- 11.- Yagubski, E.B.; Shegolev, I.F. et Lankin, V.N. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1985**, 365-377.
- 12.- Urayama, H.; Yamoch, H.; Saïto, G.; Nozawa, K.; Sugano, T.; Kinoshita, M.; Sato, S.; Oshima, K.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. ;*Chem. Lett.*,**1988**, 55.
- 13.- Williams, J.M., *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, V33, 183.
- 14.- Kobayashi, H., Kobayashi, A. , Sasaki, Y. , Saïto, G. and Inokuchi, H. (1986), *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **59**, 301-302.
- 15.- Mallah, T., Hollis, C., Bott, S, Kurmoo, M., Day, P., Allan, M., Friend, R. H., (1990), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* ,**3**, 859-865.
- 16.- Triki, S.; Ouahab, L., Grandjean, D. & Fabre, J.M., *Acta. Cryst.*, **1991**, C47, 645-648.
- 17.- Shibaeva, R. P., Lobkovskaya, R. M., Korotkov, V. E., Kushch, N. D., Yagubskii, E.B. and Makova, M. K., (1988). *Synthetic Metals*, **27**, A457- A463.
- 18.- Jung, D.; Evain, M.; Novoa, J.J.; Whangbo, M.-H.; Beno, M.A.; Kin, A.M.; Schultz, A.J.; Williams, J.M. and Nigrey, P.J.; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 4516-4522.
- 19.- Keggin, J.F., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1934**, 144, 75.
- 20.- Attanazio, D., Bonamico, M., Fares, V., Imperatori, P., Suber, L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 3221.
- 21.- Evans, H.T. Jr; Pope, M.T.; *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 501.
- 22.- Fuchs, J., Thiele, A.; Palm, R.; *Angew. Chem. int. ed. Engl.*, **1982**, 23, 789.
- 23.- Teitelbaum, R.C.; Marks, T.J. and Jonson, C.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2986.
- 24.- Tezé, A. & Hervé, G.J.; *Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, 39, 2151-2155.
- 25.- Robert, F.; Tezé, A.; Hervé, G.J; & Jeannin, Y., *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 11-15.

101

26.-Matsumoto, K.Y.; Kobayashi, A. and Sasaki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1975**, *48*, 3146-3151.

27.- Evan, H.T. Jr. in "*Perspectives in Structural Chemistry*." **1971**, *4*, 1.

28.- Kobayashi, A. and Sasaki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1975**, *48*, 885.

CHAPITRE IV

LES SELS DU TETRAMETHYLTETRATHIOFULVALENE (TMTTF)
ET L'ANION $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

Introduction.

Dans le contexte de la recherche de nouvelles compositions entre donneurs organiques, dérivants du TTF, et anions minéraux, nous nous sommes intéressés aux anions plans $M(CN)_4^{2-}$ ($M = Pt, Ni$). Ces anions portent deux charges négatives et sont plans. D'autre part, les anions $Pt(CN)_4^{2-}$ sont bien connus dans les sels de Krogmann pour leur propriétés de donner également des chaînes conductrices monodimensionnelles [1]. Nous présentons la préparation et les caractéristiques structurales et physique de deux composé obtenus dans cette série. Il s'agit de $(TMTTF)_2Ni(CN)_4$ et $(TMTTF)_3Ni(CN)_4$ [2,3]. Seule la structure cristalline du premier a été résolue; celle du second a été déduite par isotypie avec $(TMTSF)_3M(CN)_4$; $M = Pt, Ni$ [3].

Partie Expérimentale.

Préparation.

Les cristaux de ce composé ont été obtenus par oxydation anodique sur électrode de platine, sous un courant constant de 1,5 mA d'une solution (80% acétonitrile et 20% eau) saturée

Tableau 1. Conditions d'enregistrement et données cristallographiques des composés $(TMTTF)_2Ni(CN)_4$ (6) et $(TMTTF)_3Ni(CN)_4$ (7).

1) Données cristallographiques

Formule	$(C_{10}H_{12}S_4)_2Ni(CN)_4$	$(C_{10}H_{12}S_4)_3Ni(CN)_4$
Masse Mol.	683,71	944,17
Syst.crist.	triclinique	triclinique
Gr. spat.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	8,186 (4)	7,800 (3)
b	8,574 (4)	10,579 (6)
c	10,361 (6)	12,495 (6)
α (°)	92,54 (6)	85,42 (4)
β	97,47 (6)	86,83 (4)
γ	98,14 (7)	77,16 (5)
Volume (Å ³)	712,3	1001,3
Z	1	1
d _{cal} g.cm ⁻³	1,594	1,566

2) Conditions d'enregistrement pour (6):

Diffractomètre: Nonius CAD4

Radiation utilisée : $MoK\alpha$ $\lambda = 0,71073$ Å

Monochromateur à lame graphite

Température : 293°K

Mode de balayage : $\theta-2\theta$

Angle de balayage : $\Delta w = (1 + 0,35 \operatorname{tg}\theta)^\circ$

Ouverture du compteur : $(2 + 0,6 \operatorname{tg}\theta)$ mm

Limites d'enregistrement en θ : 1-25°

Espace réciproque exploré (h,k,l) : ± 9 ; ± 10 ; 0→13

3) Conditions d'affinement pour (6)

Nombre de réflexions

enregistrées : 2505

utilisées ($I \geq 3\sigma(I)$) : 1705

Nombre de paramètres : 170

Schéma de pondération : $\omega = 4 F_o^2 / [\sigma^2(I) + (0,04 F_o^2)^2]$

Facteurs de reliabilité: $R = 0,038$; $R_w = 0,048$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,02$; $\Delta\rho_{\max} = 0,39e\text{Å}^{-3}$, G.O.F. = 1.63

105

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermiques équivalents. Les équarts types sont donnés entre parenthèses.

$$B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	X	y	z	B_{eq}
Ni	0	0	0	2.69(2)
S(1)	2073(1)	3755(1)	3821(1)	2.54(2)
S(2)	2708(1)	6477(1)	5669(1)	2.56(2)
S(3)	4857(1)	4573(1)	7701(1)	2.54(2)
S(4)	4085(1)	1790(1)	5944(1)	2.73(2)
N(1)	2472(6)	2981(5)	283(5)	4.6(1)
N(2)	1273(6)	-953(5)	-2474(4)	4.5(1)
C(1)	3023(5)	4573(5)	5316(4)	2.14(8)
C(2)	1421(5)	6646(5)	4221(4)	2.54(9)
C(3)	1117(5)	5376(5)	3366(4)	2.69(9)
C(4)	3882(5)	3729(5)	6223(4)	2.18(8)
C(5)	5552(5)	2882(5)	8269(4)	2.55(9)
C(6)	5198(5)	1579(5)	7450(4)	2.61(9)
C(7)	802(6)	8187(6)	4053(5)	3.7(1)
C(8)	56(6)	5212(6)	2063(5)	3.5(1)
C(9)	6463(6)	2980(6)	9629(5)	3.5(1)
C(10)	5600(7)	-28(6)	-7738(5)	3.8(1)
C(21)	1523(6)	1847(5)	180(5)	3.2(1)
C(22)	773(6)	-605(5)	-1541(5)	3.3(1)

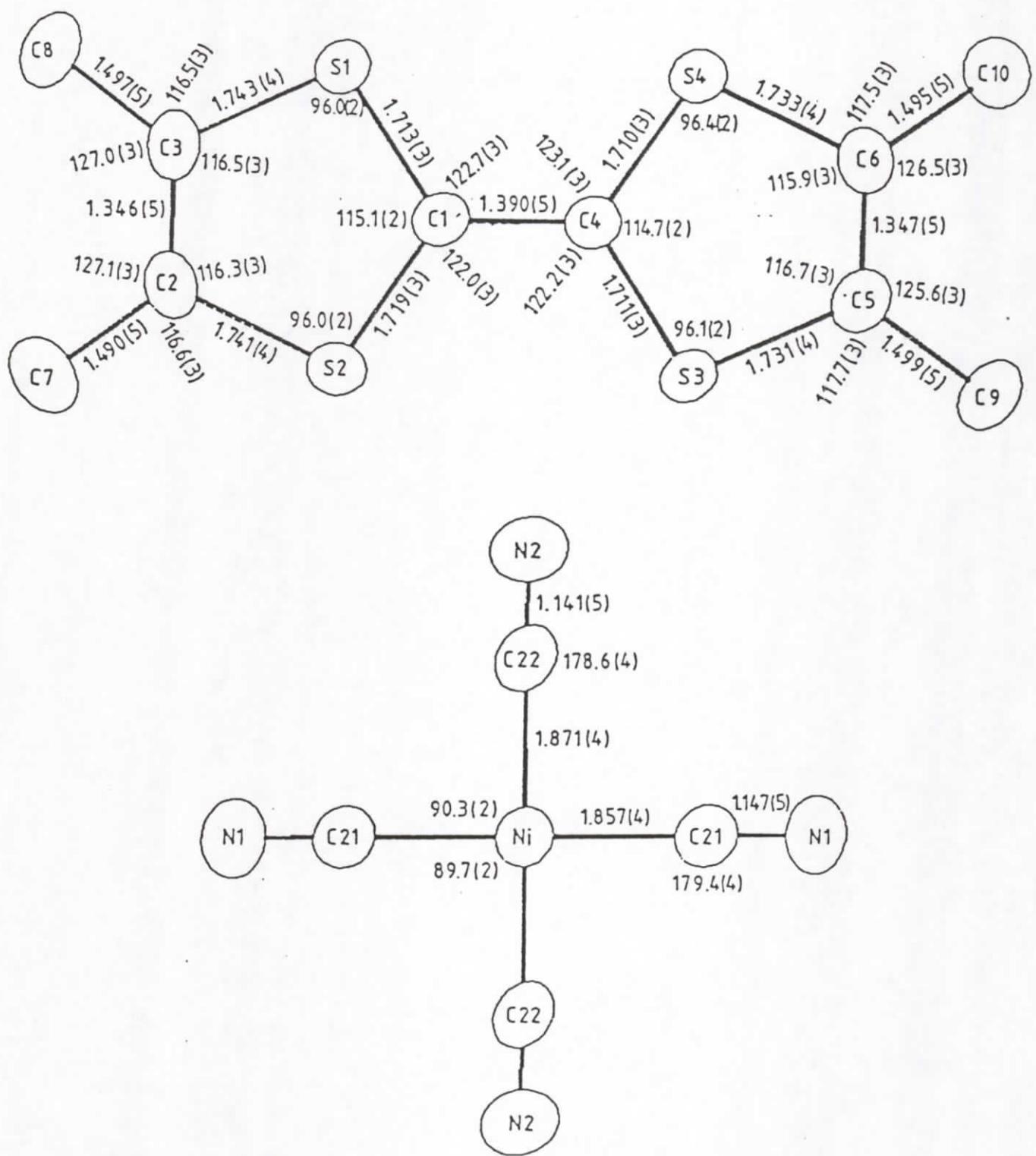


Figure 1. Longueurs (en Å) et angles (en degres) de liaisons dans (TMTTF)₂Ni(CN)₄.

de $K_2Ni(CN)_4$ en présence de TMTTF ($10^{-3}M$). Les cristaux se présentent sous forme de cubes pour $(TMTTF)_2Ni(CN)_4$ et sous forme de plaquettes noires pour $(TMTTF)_3Ni(CN)_4$.

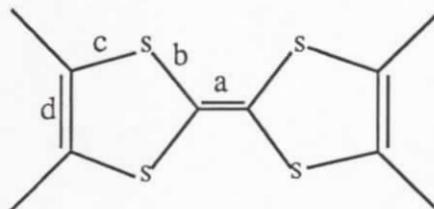
Enregistrement, résolution et affinements de la structure de $(TMTTF)_2Ni(CN)_4$.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont rassemblées dans le tableau 1. Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions centrées ($\theta \leq 14^\circ$). Les intensités diffractées ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation. Les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées. La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes en utilisant le programme MULTAN [4] et des séries de Fourier différences successives. Les atomes d'hydrogène ont été placés par le programme HYDRO ($d_{C-H} = 1\text{\AA}$, $B=4\text{\AA}^2$). Les affinements de la structure ont été menés par une méthode de moindres carrés (matrice complète) en minimisant la fonction $\sum w(|F_O| - |F_C|)^2$; $w = 4 F_O^2 / [\sigma^2(I) + (0,04 F_O^2)^2]$. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène, ont été introduits dans les affinements. Les atomes d'hydrogène ont été introduits uniquement dans le calcul des facteurs de structure. Les facteurs de diffusions atomiques ont été pris des *Table International de Cristallographie* [5]. Les calculs ont été menés à l'aide de la chaîne SDP [6] implantées sur PDP11/60 (Université de Rennes I).

Discussions.

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 2. La numérotation des atomes les distances et les angles de liaisons sont données dans la Figure 1.

Table 3. Comparaison des distances (Å) interatomiques de TMTTF avec homologues de charges variées.



composés	Réf.	ρ	a	b	c	d
(D) ₂ Br	11	+1/2	1.349 (12)	1.739 (7)	1.744 (7)	1.323(12)
(D) ₂ Mo ₆ Cl ₁₄	9	+1	1.379 (4)	1.715 (3)	1.737 (3)	1.347 (5)
(D) ₂ W ₆ O ₁₉	10	+1	1.37 (2)	1.72 (2)	1.73 (2)	1.34 (2)
(D) ₂ W ₆ O ₁₉	10	+1	1.39 (2)	1.72 (2)	1.73 (2)	1.35 (2)
(D) (ClO ₄) ₂	12	+2	1.452 (3)	1.681 (3)	1.711 (3)	1.364 (5)
(D) ₂ Ni (CN) ₄	<i>P.Tr</i>	+1	1.390 (5)	1.713 (3)	1.737 (3)	1.347 (5)

D = TMTTF; *P.Tr* = Présent Travail.

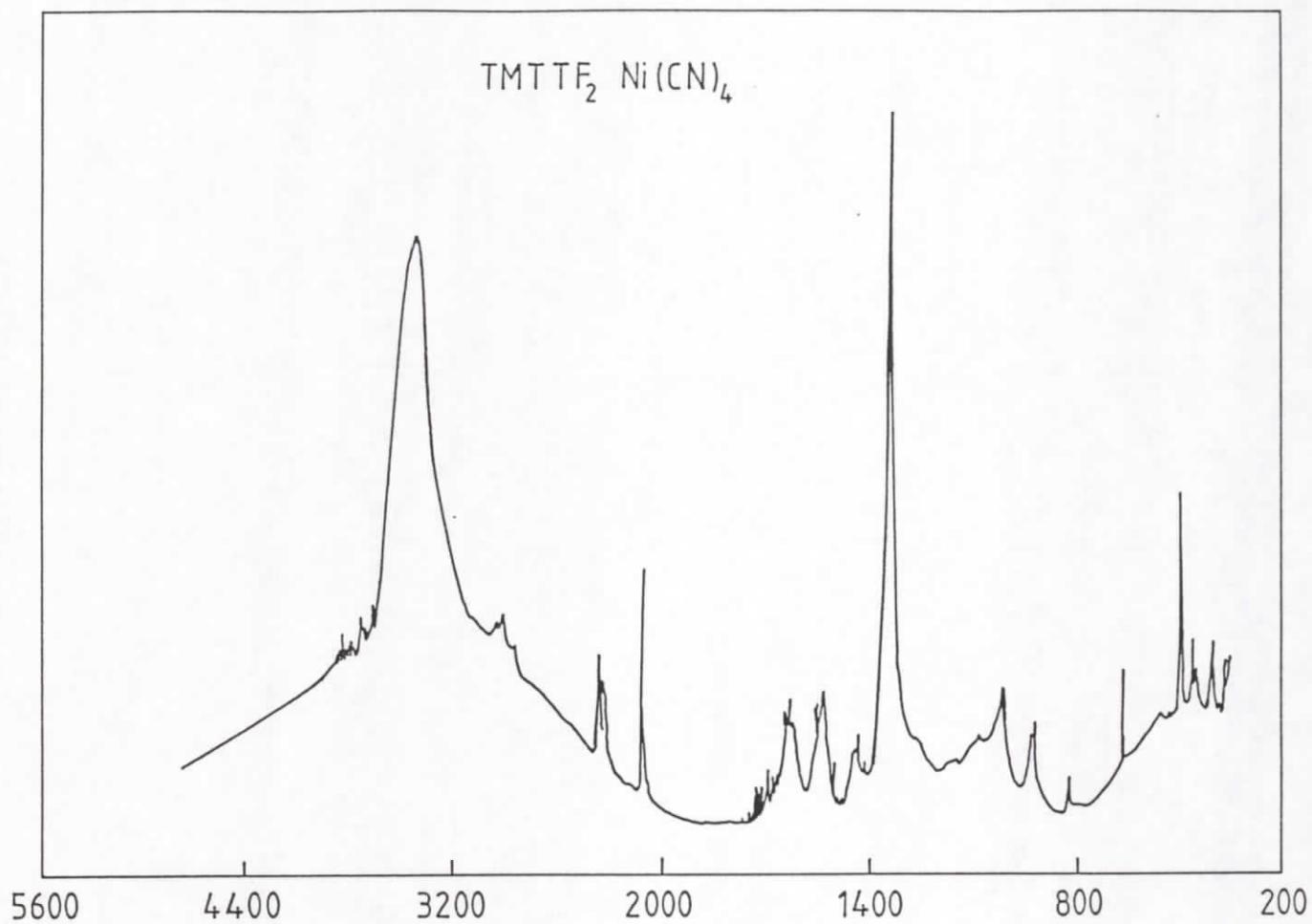


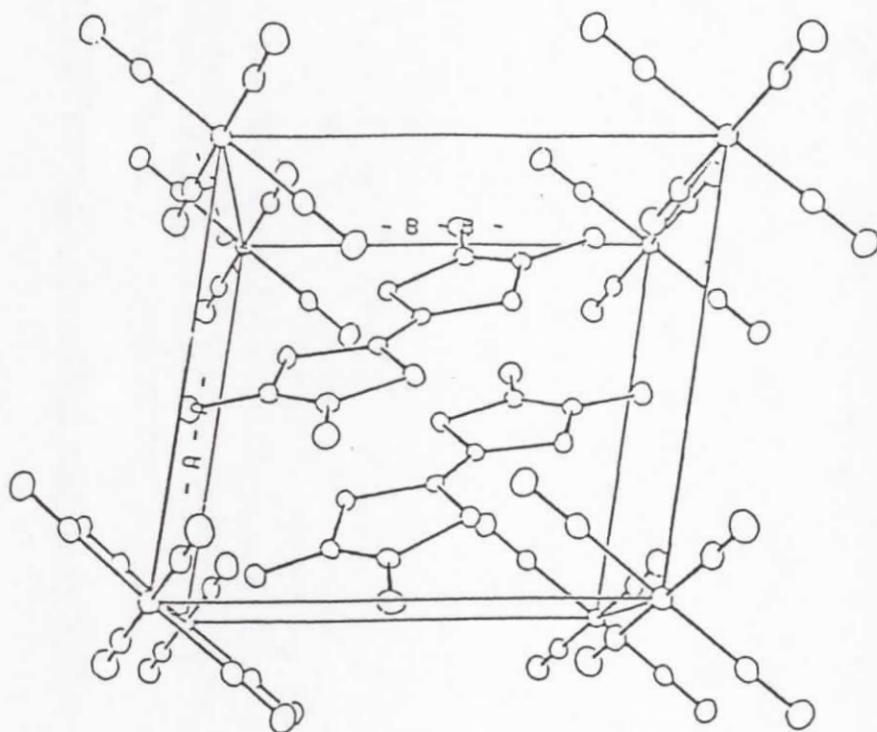
Figure 2. Spectre IR en pastille de KBr.

Les valeurs des distances et des angles de liaisons observées dans l'anion $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ sont en bon accord avec celles observées pour le même anion dans son sel de bis (N-méthylpyridinium-4)-1,3 $[(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [7].

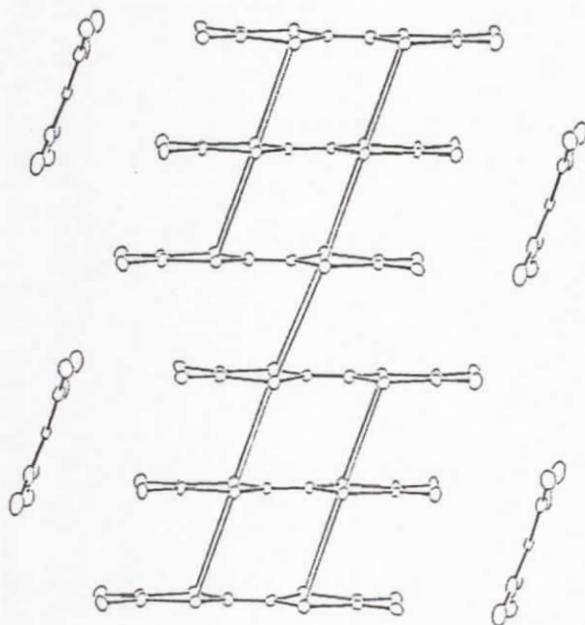
Les valeurs des distances et des angles de liaison de la molécule organique ont été moyennées en symétrie D_{2h} et comparées dans le tableau 3 à celles observées dans d'autres molécules de TMTTF ayant des charges variées. Il en ressort nettement de ce tableau que la molécule organique est totalement oxydée. Ceci est en parfait accord avec d'une part la stoechiométrie 2:1 qui implique un transfert de charge complet et avec d'autre part les mesures physiques: (i) Ce sel est isolant. (ii) Le spectre infrarouge représenté en figure 2 ne révèle pas de bande de transfert de charge observée habituellement vers 3200cm^{-1} dans les composés non isolants. Les molécules organiques forment des dimères avec des recouvrements intermoléculaires (ou intradimères plus précisément) totalement éclipsés. Ce mode de recouvrement qui maximalise les interactions [8] résulte en effet dans des contacts S...S de $3.327(1)\text{Å}$ sensiblement inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals ($3,70\text{Å}$). Les molécules de TMTTF ne sont pas planes. Ceci a été déjà observé dans d'autres composés contenant des dimères de TMTTF totalement oxydés et à recouvrements éclipsés tels que $(\text{TMTTF})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ [9] ou $(\text{TMTTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ [10].

La structure cristalline représentée dans la figure 3a est constituée d'anions $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ centrés à l'origine de la maille triclinique et de dimères organiques centrés au milieu de la maille. Les dimères organiques sont sans interactions entre eux. Ils sont isolés au milieu des huit anions occupant les sommets de la maille rappelant ainsi la structure minérale CsCl. Les molécules organiques forment avec les anions minéraux un angle dièdre de 102° .

Le composé $(\text{TMTTF})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$, présente quant à lui une structure en chaînes monodimensionnelles et trimérisée (Figure 3b) [3]. Ce composé est semi-conducteur $s_{300\text{K}} = 0.55\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.



- a -



- b -

Figure 3. a)- Vue en perspective du contenu de la maille de $(\text{TMTTF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. b)- mise en évidence de la structure en chaînes trimérisées dans $(\text{TMTTF})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$.

Références

(1)- Krogmann, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 35.

(2)- Bencharif, M. et Ouahab, L., *Acta Cryst.*, **1988**, C44, 1514.

(3)- Ouahab, L., Padiou, Grandjean D., Garrigou-Lagrange, C., Delhaes, P., Bencharif, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 1068.

(4)- Main, P.; Fiske, S.J.; Hull, S.E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq J.P. and Woolfson, M.M., *MULTAN 84, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, Universities of York (England) and Louvain (Belgium), **1984**.

(5)- *International Table for X-ray Crystallography (1974)*, vol IV, Birmingham: Kynoch press. Present distributor D. Reidel, Dordrecht.

(6)- Frenz, B.A. & Associates Inc. (1985). *SDP structure Determination Package*. College Station, Texas, USA, and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

(7)- Leipoldt, J.C., Basson, S.S., Bock, L.D.C., *Acta Cryst.*, **1970**, B26, 361.

(8)- Lowe, J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1262.

(9)- Ouahab, L., Batail, P., Perrin, C., Garrigou-Lagrange, C., *Mat. res. Bull.*, **1986**, 21, 1223.

(10)- Triki, S., Ouahab, L., Grandjean, D., Fabre, J.M., *Acta Cryst.*, **1991**, sous presse.

(11)- Galigné, J. L., Liautard, B., Peytavin, S., Brun, G., Fabre, J. M. Torreilles, E. & Giral, L. (1978). *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 620.

(12)- Shibaeva, R. P., *Kristallografiya*, **1984**, 480.

ANNEXE

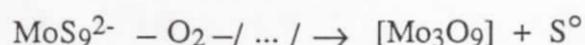
THIOMETALLATES

De l'étude des composés obtenus précédemment et de celle des matériaux rencontrés dans la littérature, il apparaît que la conductivité des matériaux organiques est liée, en partie, à leur dimensionnalité. Celle-ci est la conséquence de la proportion accrue d'atomes de soufre dans les molécules organiques dérivées du TTF [1].

Il nous est apparu alors intéressant d'étudier la composition de TTF avec les anions thiométallates dans le but d'augmenter éventuellement la dimensionnalité du matériau par l'apport des atomes de soufre de l'anion et d'en déduire, par la suite les propriétés qui en découlent.

L'intérêt porté à l'anion MoS_9^{2-} provient aussi de l'aptitude du ligand MoS_4^{2-} à faciliter une délocalisation des e^- [2] et de sa possibilité d'établir des interactions S-S entre l'anion et la molécule organique.

système [5], qui à notre connaissance n'est pas encore bien connu. Il nous est donc difficile de proposer un schéma réactionnel, tenant compte des moyens dont nous disposons, mais nous envisagerions la procédure suivante inspirée de l'hypothèse de Coucouvanis *et al.* [3].



Ce processus n'est illustré qu'à titre indicatif. Il est à signaler que les espèces intermédiaires n'ont pas été isolées.

Les cristaux jaunes qui se déposent lors des réactions d'électrocrystallisation ont été identifiés comme étant du soufre. Par contre, nous avons entrepris la résolution de la structure des cristaux cubiques noirs décrits plus haut.

Enregistrement, résolution et affinement de la structure

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les conditions d'affinements structuraux menées sur un monocristal de $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{PF}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$, sont rassemblées dans le tableau 1.

Les dimensions et la qualité des quelques cristaux obtenus ne nous ont pas permis de mener à terme la résolution structurale. D'autres problèmes, en particulier l'obtention des cristaux de meilleure qualité, nous ont empêché, pour l'instant de résoudre entièrement la structure. Nous ne disposons que de 1638 réflexions pour 414 variables.

La précision des distances et angles de liaisons sont donc affectées au regard de l'affinement obtenu, mais l'organisation cristalline de l'anion nous est maintenant connue.

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinements.

Syst. Cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace.	$P2_1/n$
a, Å	14,149 (6)
b, Å	13,242 (8)
c, Å	19,808 (7)
β , °	93,80 (7)
V, Å ³	3703
Z	4
Diffractomètre	NONIUS CAD4
Radiation	MoK α
longueur d'onde, Å	0,71073
Mode de balayage	$\theta-2\theta$
Limites en 2θ , deg.	2-50
no de rflcns:	
$-I \geq 3\sigma(I)$	1638
no variables	414
R	0,11

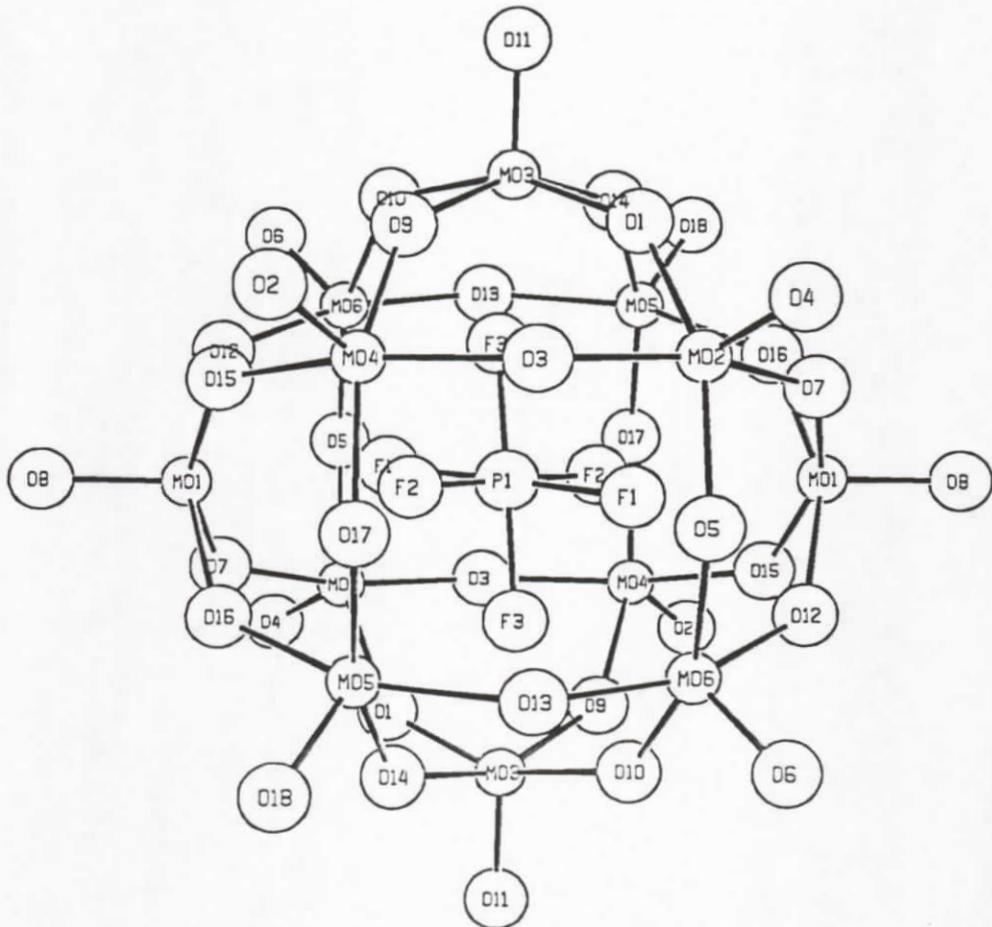


Figure 1. Numérotation des atomes.

Description et discussion de la structure

La maille cristalline est représentée le long de l'axe \vec{c} , sur la figure 1. Elle est constituée d'anion $\text{PF}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}^-$ centré à l'origine de la maille et des cations $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ en position générale.

La structure moléculaire de l'ion $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{PF}_6$ et sa nomenclature sont représentées sur la figure 2.

La structure de ce complexe s'apparente à celles des phases de Keggin. Il possède une symétrie plus haute imposée par l'octaèdre PF_6 , à première vue. Or nous ne tenons pas compte, du désordre d'orientation de l'anion PF_6^- , la structure peut alors être décrite comme un assemblage de pyramides carrées WO_5 dans un environnement octaédrique [6].

Si nous considérons la structure, tenant compte du désordre positionnel de PF_6 , avec des atomes de fluor statistiquement répartis sur leur site, ayant une multiplicité 1/2 pur F_1 et F_3 , l'architecture apparaît alors identique aux phases de Keggin dans laquelle l'oxygène commun à trois octaèdres MoO_6 est remplacé par un fluor.

Géométrie octaédrique de l'entité centrale PF_6

L'octaèdre formé par les six atomes de fluor n'est pas régulier. Il y a deux types de liaisons P-F: L' une de 1,65 Å [P-F1=1,65(8) et P-F3 =1,66(10) Å] et l'autre de 1,51(6) Å (P-F2). Ceci donne quatre liaisons équatoriales P-F de longueur 1,65 Å et deux de 1,51 Å. Dans le premier cas, le fluor se trouve à une distance 2,60(2) de Mo_1 , 2,55(7) de Mo_2 et 2,407 Å de Mo_4 ; dans le deuxième cas, il se trouve à une distance de 2,17(3) Å de Mo_3 et 2,457 Å de Mo_6 .

L'empilement de l'entité $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$ est du même type que celui observé dans les hétéropoly complexes [7]. La cavité centrale n'est plus occupée par l'ion PO_4^{--} qui impose sa

symétrie tétraédrique, mais par l'ion PF_6^- dont la symétrie octaédrique O_h reste discutable pour l'anion $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{PF}_6^-$. En effet, les distances Mo-F varient de 2,17 à 2,60 Å. De plus, l'atome de molybdène se trouve à une même distance de deux fluor $\text{Mo}_5\cdots\text{F}_3$: 2,55 (4), $\text{Mo}_5\cdots\text{F}_2$: 2,55(7).

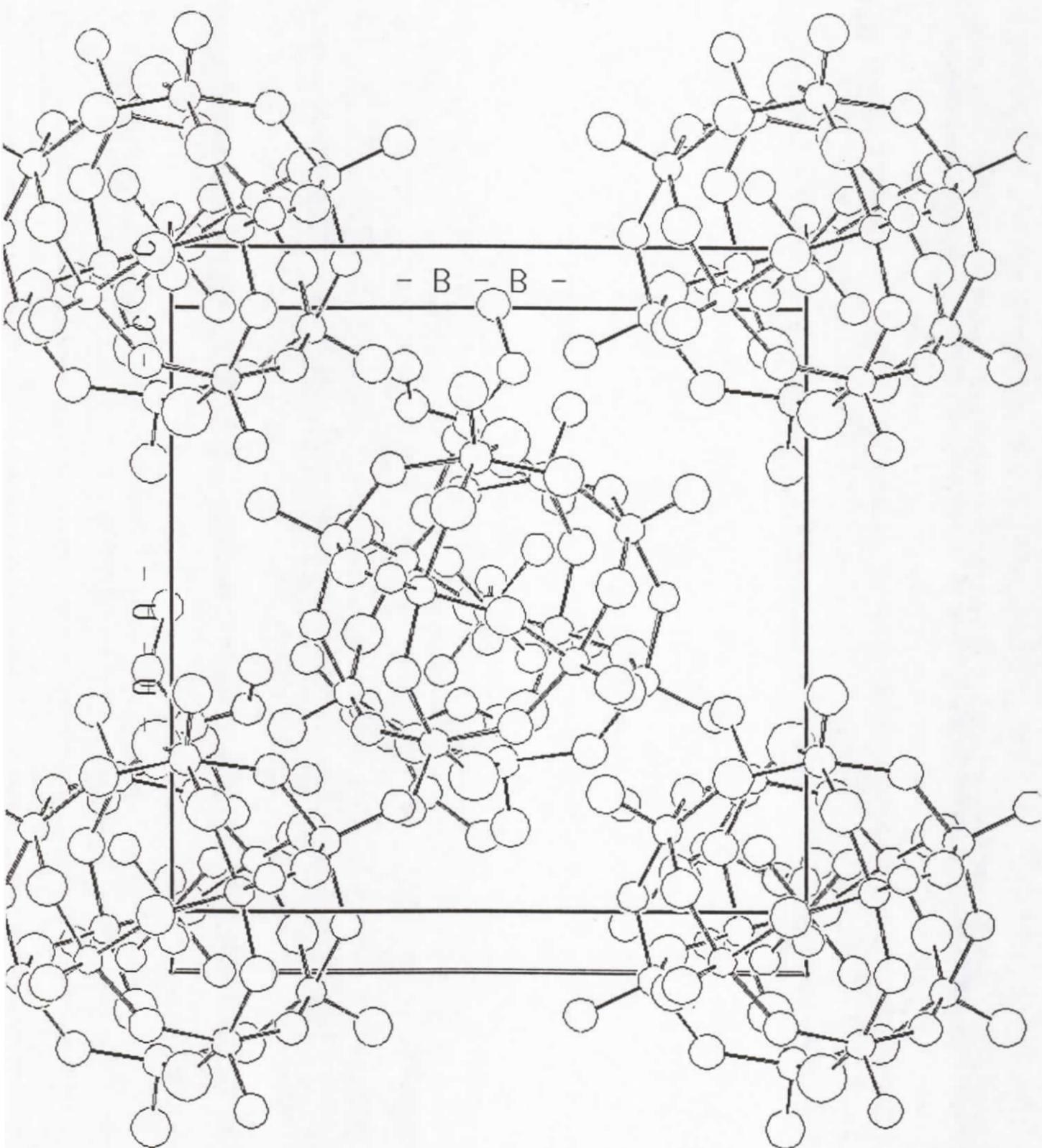
Géométrie octaédrique de MoO_5F

Les entités Mo_3O_{13} , constituant la phase de Kegin sont remplacées dans notre cas par un groupe de trois octaèdres $\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{F}$ indiquant ainsi la substitution de l'oxygène commun à trois octaèdre MoO_6 par un pseudoatome de fluor.

Les valeurs des longueurs de liaisons sont :

Mo-O_b (O_b : oxygène commun à 2 W_3O_{13})	= 1,87 à 1,98 Å
Mo-O_c (O_c : oxygène commun dans un même W_3O_{13})	= 1,81 à 1,92 Å
Mo-O_d (O_d : oxygène terminal)	= 1,56 à 1,75 Å.
$\text{Mo}\cdots\text{F}$ (pseudo atome de fluor)	= 2,17 (5) à 2,60 Å.

Les angles $\text{Mo-O}_a\text{-Mo}$: 97° et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$: 130 à 140° ne sont pas constants, la distance F-Mo indiquent un déplacement de l'atome de molybdène le long de la diagonale F- MoO_d , comme s'il y avait répulsion entre les atomes de Mo dans le groupe $\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{F}$, l'angle $\text{O}_b\text{-Mo-O}_c$ étant de 154 à 162° .



CONCLUSION

La composition électrochimique de TEA_2MoS_9 et TEAPF_6 a permis la synthèse d'un nouvel anion $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{PF}_6^-$.

La structure de $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{PF}_6^-$ est désordonnée, elle s'apparente à la famille des phases de Keggin. Par analogie au résultat obtenu par Fuch *et al.* [8] pour le $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et tenant compte des interprétations structurales données par Evans *et al.* [6]. $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{PF}_6^-$ représenterait une molécule de type Keggin avec un désordre 2 autour de l'axe impropre 4.

Une optimisation des conditions de cristallisation pour l'obtention de cristaux de qualité est en cours pour améliorer les résultats de l'affinement afin d'examiner en détail la structure.

Références

- 1.- Williams, J.M., *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, V33, 183.
- 2.- Coucouvanis, D., Simon, E.D., Baenziger, N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6646.
- 3.- Simo, E.D., Baenziger, N.C., Kanatzidis, M., Graganjac, M. and Coucouvanis, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1218.
- 4.- a)- Müller, A., Jaegerman, W., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2631. b)- Coucouvanis, D., Simon, E.D., Swenson, D. Baenziger, N.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 361. c)- Müller, A., Nolte, W.O., Krebs, B., *Angew. Chem. , Int. ed. Engl.*, **1978**, 17, 279.
- 5.- Draganjac, M., Simhon, E., Chan, L.T., Kanatzidis, M., Baenziger, N.C. and Coucouvanis, D., *Inorg. Chem.*, **1982**, 3321.
- 6.- Evans, H.T. and Pope, M.T., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 501.
- 7.- a) Keggin, J.F., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1934**, 144, 75. b)- Figgis, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 3794. c)- Evan, H.T. Jr. in "*Perspectives in Structural Chemistry.*" **1971**, 4, 1. d)- Pope, M. T. in "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", Springer-Verlag New York, **1983**. e)-Allmann, R. and D'Amour, H., *Z. Krist.*, **1975**, 141, 161. D'Amour, H. and Allmann, R., *Z. Krist.*, **1976**, 143, 1. d)- Kobayashi, A. and Sasaki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1975**, 48, 885.
- 8.-Fuchs, J., Thiele, A. and R. Palm, *Angew. chem. int. ed. Engl.*, **1982**; 21, 789.

CONCLUSION

L'utilisation de l'électrocrystallisation comme méthode de préparation, nous a permis d'obtenir une nouvelle série de matériaux. Ces matériaux sont constitués de donneurs organiques, dérivés du TTF, et soit d'anions polytungstates $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ [$X=P$ ($n=3$) ou $X=Si$ ($n=4$)] pour les sels **1** → **5** soit d'anions tétracyanonickellates $[Ni(CN)_4]^{2-}$ pour les sels **6** et **7**.

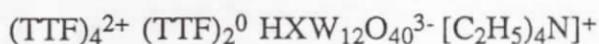
Ces composés ont été caractérisés par leur structure cristalline, des études magnétiques (pour **1** et **2**) et spectroscopiques (IR) ainsi que par des calculs théoriques (pour **1** et **2**)

La taille notable de l'anion, provoque dans ces composé (**1**, **2**, **3** et **5**) des lacunes occupées par des molécules neutres (TTF)⁰ et/ou des cations tétraéthylammonium ou des molécules de solvant désordonnées.

Partant des anions $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, de charges différentes, nous avons synthétisé les composés $TTF_6PW_{12}O_{40}(Et_4N)$ (**1**) et $TTF_6SiW_{12}O_{40}(Et_4N)$ (**2**) de même stoechiométrie indiquant ainsi que l'anion $PW_{12}O_{40}$ a accepté un électron au cours du processus de synthèse. Ces composés présentent une valence mixte sur la chaîne organique, dont le recouvrement est du type totalement éclipsé.

L'étude de la susceptibilité magnétique indique le caractère paramagnétique pour $TTF_6PW_{12}O_{40}(Et_4N)$ et diamagnétique pour $TTF_6SiW_{12}O_{40}(Et_4N)$.

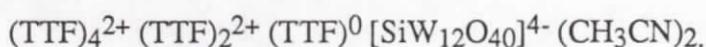
Au bilan de toutes les observations structurales, physiques et théoriques la formulation de ces sels serait la suivante:



Cette dernière formulation, qui implique la présence de protons, mérite cependant d'être confirmée par des mesures de RMN (en solution ou à l'état solide).

L'utilisation du $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ au lieu du $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ nous a permis d'obtenir une nouvelle phase $(\text{TTF})_7\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (3). La structure de ce composé est caractérisée par un chaîne organique du même type que celle observée dans les composés 1 et 2. Cette chaîne est construite à partir de l'entité de base $(\text{TTF})_4^{2+}$. Les chaînes sont connectées entre elles par des dimères $(\text{TTF})_2^{2+}$.

La détermination de sa structure cristalline en accord avec les résultats des analyses élémentaires et les mesures de conductivité et de spectroscopie IR laissent envisager la formulation suivante :



Dans le composé $(\text{TMTSF})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (4), la chaîne organique présente deux types de recouvrements l'un à configuration décalée, l'autre en croix. Nous aurons ainsi un empilement organique A-A...B...A-A...B... (décalé-croix-croix-...). La stoechiométrie $(\text{TMTSF})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, implique un transfert de charge complet, un oxydation totale de la chaîne organique et par suite le caractère isolant de ce composé. En effet, le spectre infrarouge de ce sel ne présente pas de bande de transfert de charge caractéristique d'un système conducteur.

Le composé $(\text{BEDT-TTF})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{THF})$ (5) présente une structure à caractère monodimensionnel. Les chaînes organiques ne sont pas corrélées entre elles. Les groupements éthyléniques terminaux des molécules de BEDT-TTF présentent plusieurs types de conformation. Les recouvrements intradimères (entre les molécules du type B) sont du type cycle-double-liaison alors que le recouvrement entre les molécule A et B est du type "croix" suivit d'une rotation de la molécule A autour de son axe d'allongement. La stoechiométrie 3:1 impose une charge (+1) chaque molécule BEDT-TTF et induit une propriété isolante pour le composé.

Dans tous ces sels nous avons observé que les anions sont localisés sur des centres de symmétrie s'écartant ainsi de la symmétrie T_d . La chaîne organique semble imposée la structure. Les anions occupent les cavités modelées entre les entités organiques avec un désordre. Ceci est le cas des sels de la serie $(\text{TMTCF})_2\text{X}$ où X est un anion de symmétrie T_d tel que ReO_4^- , BF_4^- , ClO_4^- . Dans tous les sels de cette série les anions désordonnés sont situés sur des centres de symmétrie.

L' électrocomposition de TMTTF avec l'anion $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ nous a permis d'isoler deux phases de structures et de propriétés distinctes. La structure cristalline du composé $(\text{TMTTF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (6) est constituée d'anions $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ centrés à l'origine de la maille triclinique et de dimères organiques centrés au milieu de la maille. Les dimères organiques sont sans interactions entre eux. Ce composé est isolant. Le composé $(\text{TMTTF})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ (7) présente quant à lui une structure en chaînes monodimensionnelles et trimérisées. Ce composé est semi-conducteur .

Enfin, les expériences et les résultats préliminaires obtenus avec les anions thiométallates sont présentés en annexe. Les tentatives d'utilisation de certains anions thiométallates, comme MoS_9^{2-} par exemple, dans la préparation de nouveaux matériaux par électrocristallisation ont aboutit : (i) à la mise en évidence de l'instabilité de ces anions en oxydation. Celle-ci se traduit par une substitution du soufre par de l'oxygène. (ii) Cette substitution serait suivit d'une "polymérisation" des entités MoO_y qui conduirait en présence du sel $(\text{Et}_4\text{N})\text{PF}_6$ à la formation du polyanion $[(\text{PF}_6)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$. Les caractérisations réalisées sur les quelques cristaux obtenus ne nous permettent pas actuellement de confirmer ce dernier résultat. D'autres investigations sont en cours afin d'apporter des réponses à ces hypothèses.

repetition - corrigé
en page 2

- 99 erreurs de frappe ex:
- pagination
- coherence des expressions. / ~~preparation de l'essai~~
oxydation
chap 1
chap 2
chap 3 } II

- physique octaédrique (p 29
p 34) / chap IV

- Chap 4 - II conclusion / ~~l'essai~~ p 9
l'essai

- tableau page 35 data (1) (2).

→ in valeur tableau page 78.

← comparaison des taux w-o de (1/2) et (1/2) ??

ref: 22 / ~~l'essai~~
26 / ~~de la suite~~

maqu le page 115

page 11 classification solvants

$PuW_{12}O_{40}^{3-}$ reçoit $1e^-$ de $(TTF)_6 PuW_{12}O_{40}(Et_4N)$ préparé à 15 mA
et ne reçoit pas $1e^-$ de $(TMTSF)_3 PuW_{12}O_{40} I = 1 \mu A$