



**HAL**  
open science

# Liaisons halogène et chalcogène : activation et applications en ingénierie cristalline

Maxime Beau

► **To cite this version:**

Maxime Beau. Liaisons halogène et chalcogène : activation et applications en ingénierie cristalline. Autre. Université de Rennes, 2022. Français. NNT : 2022REN1S105 . tel-04088661

**HAL Id: tel-04088661**

**<https://theses.hal.science/tel-04088661v1>**

Submitted on 4 May 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

**Maxime BEAU**

## **Liaisons halogène et chalcogène : activation et applications en ingénierie cristalline**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 31/01/2022

Unité de recherche : UMR6226

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Stéphane BAUDRON Directeur de recherche à l'Université de Strasbourg

Claire FAVE Chargée de recherche à l'Université de Paris

### **Composition du Jury :**

Examineurs : Narcis AVARVARI Directeur de recherche à l'Université d'Angers  
Cyprien LEMOUCHI Maître de conférence à l'Université de Normandie

Directeur de thèse : Marc FOUMIGUÉ Directeur de recherche à l'Université de Rennes 1  
Co-directrice de thèse : le-Rang JEON Chargée de recherche à l'Université de Rennes 1

## Remerciements

La thèse de doctorat représente un travail conséquent s'inscrivant dans la durée, et constitue donc une tranche de vie de son auteur. De nombreuses personnes se retrouvent ainsi de manière fortuite ou non entre le doctorant et son doctorat. Ce sont certaines de ces personnes que j'aimerais mettre en avant dans ces remerciements.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidés pendant l'élaboration de ma thèse et notamment mon directeur de thèse, Monsieur Marc FOURMIGUÉ, pour son soutien, sa grande pédagogie et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse. De plus, je remercie chaleureusement ma co-directrice de thèse Madame Ie-Rang JEON, pour son implication et sa gentillesse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien du CNRS et de l'Université de Rennes 1, qui m'ont permis, grâce à une allocation de recherches et diverses aides financières, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la disponibilité et l'accueil chaleureux que m'ont témoignés l'ensemble de l'équipe MaCSE : Frédéric Barrière, Jean-François Bergamini, Franck Camerel, Pascale Even-Hernandez, Bruno Fabre, Stéphanie Fryars, Didier Floner, Florence Geneste, Philippe Hapiot, Huu Tri Huynh, Corinne Lagrost, Yann Leroux, Gabriel Loget, Yann Le Gal, Dominique Lorcy, Valérie Marchi, Joëlle Rault-Berthelot, Cassandre Quinton, Cyril Poriel, Dominique Paris, Serge Roy, Antoine Vacher, Solène Guiheneuf-Vacher, Jean-Baptiste Pluta, Nicolas Quéméré, Geoffrey Tourneur, Quentin Lenne.

Je remercie également Olivier Jeannin pour ses précieux conseils d'une pertinence inégalable, aussi bien sur la chimie que sur la gestion du doctorat. Enfin, cette période aurait été beaucoup moins plaisante sans la présence d'Arun Dhaka. C'était toujours un plaisir de refaire le monde avec toi autour d'un café. J'aimerais également remercier toute l'équipe du docteur Won Sik Han et notamment Sunhee Lee pour leur accueil chaleureux lors de mon séjour en Corée.

Le début de mon doctorat a également été marqué par la présence de trois compères d'exception : Maxence Fernandez, Mathieu Ciancone et Hadi Hachem. Je remercie notamment Maxence pour m'avoir mis sur le chemin de la critique radicale et du creusé méthodologique.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à ma première correctrice : ma mère pour son soutien moral et sa confiance indéfectible dans mes choix. Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour ma compagne dont l'amour m'a transformé et qui a toujours su trouvé les mots juste.

*Je dédie cette œuvre à mon père,*

« Φύσις κρύπτεσθαι φιλεῖ » — Fragment d'Héraclite n°123

## Introduction générale

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Interactions de type $\sigma$ -hole..... | 3  |
| 2 | Objectif de la thèse .....               | 8  |
| 3 | Références .....                         | 11 |

## Chapitre I

### Activation du $\sigma$ -hole sur l'*o*-carborane halogéné et chalcogéné

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Les carboranes.....                                    | 13 |
| 2 | Synthèse de dérivés de l' <i>ortho</i> -carborane..... | 18 |
| 3 | Modélisation .....                                     | 23 |
| 4 | Interactions avec des halogénures .....                | 25 |
| 5 | Co-cristallisation avec des bases de Lewis.....        | 29 |
| 6 | Obtention de composés <i>nido</i> -carborane .....     | 33 |
| 7 | References.....  | 35 |

## Chapitre II

### Synthèses des nouveaux TTF pour l'ingénierie cristalline

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Méthodes générales pour la préparation de tétrathiafulvalènes (TTF)..... | 37 |
| 2 | Synthèses des nouveaux TTF pour l'ingénierie cristalline .....           | 50 |
| 3 | Oxydoréduction et transfert de charge .....                              | 63 |
| 4 | References.....  | 67 |

## Chapitre III

### Description et études des composés obtenus à base de TTF

|   |   |     |
|---|---|-----|
| 1 | Les matériaux conducteurs moléculaires : concepts et méthodes ..... | 69  |
| 2 | Liaison halogène dans $E-[(SMe)_2TTF(I)_2][Cl]$ .....               | 92  |
| 3 | Famille avec le donneur $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$ (1).....               | 98  |
| 4 | Composé avec le donneur $[E-(SeMe)_2Me_2TTF]$ .....                 | 108 |
| 5 | Famille avec le donneur <i>ortho</i> - $Me_2TTF(SeMe)_2$ (2) .....  | 110 |
| 6 | Famille des EDT- $TTF(SeMe)_2$ (3) .....                            | 118 |
| 7 | Annexes – Estimation du degré de transfert de charge (DTC) .....    | 134 |
| 8 | References.....   | 141 |

### Conclusion et perspectives

|   |                           |     |
|---|---------------------------|-----|
| 1 | Conclusion générale ..... | 145 |
| 2 | Perspectives .....        | 149 |

### Annexes

|   |                                     |     |
|---|-------------------------------------|-----|
| 1 | Experimental part : Chapter I.....  | 153 |
| 2 | Experimental part : Chapter II..... | 156 |
| 3 | Crystallographic table.....         | 174 |

# Introduction générale

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Interactions de type $\sigma$ -hole..... | 3  |
| 2 | Objectif de la thèse .....               | 8  |
| 3 | Références .....                         | 11 |

## 1 Interactions de type $\sigma$ -hole

L'interaction  $\sigma$ -hole est définie comme une force attractive entre une région à faible densité électronique d'un atome (appartenant au groupe 15, 16 ou 17) et un site riche en électron comme une paire libre. Grâce à des études de diffraction aux rayons X,<sup>[1]</sup> on a pu mettre en évidence une déformation ellipsoïdale de la densité électronique autour de l'atome d'halogène lorsqu'il est lié à un groupe électro-attracteur. Ceci se traduit par un déficit de densité électronique dans le prolongement de la liaison covalente, appelé  $\sigma$ -hole. En effet, les halogènes, les chalcogènes et les pnictogènes (éléments des groupes 17, 16 et 15 du tableau périodique, que l'on regroupe par la suite sous la lettre E) forment généralement une, deux et trois liaisons covalentes. Si une densité électronique comme un doublet libre d'une base de Lewis vient interagir de façon électrostatique avec ce « trou », on forme une liaison halogène, chalcogène et pnictogène.<sup>[2,3]</sup> Ces liaisons peuvent sembler contre-intuitives, car l'atome E et le donneur d'électrons sont tous deux des éléments électronégatifs. Le terme de liaison halogène a été introduit pour la première fois par Dumas et *al.*,<sup>[4]</sup> puis les caractéristiques géométriques intrinsèques à cette liaison sont établies pour des complexes dihalogènes inorganiques en phase gazeuse.<sup>[5]</sup> Ensuite, 2007 marque un tournant avec notamment la publication de P. Politzer, qui met en évidence avec des modélisations ESP (visible sur la Figure 1), le  $\sigma$ -hole sur les halogènes.<sup>[6]</sup>

La liaison halogène a été largement utilisée pour l'élaboration de réseaux étendus basés sur des molécules halogénées activées par des atomes de fluor comme le 1,2-diiodotétrafluoroéthane ou le 1,4-diodo-2,3,5,6-tétrafluorobenzène, interagissant avec diverses amines.<sup>[7,8]</sup> La propension à impliquer un atome E dans des interactions de ce type est d'autant plus élevée que l'on descend dans le tableau périodique. En effet, comme nous venons de le voir, ce phénomène est majoritairement la conséquence d'une distorsion du nuage électronique. Cette distorsion est dépendante de la polarisabilité de l'élément, qui augmente en descendant dans le tableau périodique. De plus, l'augmentation de l'électro-attractivité d'un résidu R lié à E augmente la force de l'interaction  $\sigma$ -hole à l'opposé de ce groupe R. Une application directe de cette propriété permet d'anticiper une intensité d'interaction croissante avec l'hybridation du carbone (C(sp)–

$E > C(sp^2)-E > C(sp^3)-E$ ). On peut s'essayer à résumer les caractéristiques précédentes en disant que le changement périodique des propriétés atomiques se reflète par un changement également périodique dans les interactions  $\sigma$ -hole formées par ces atomes.

## 1.1 À l'origine : les halogènes

La première observation indiquant une réactivité particulière des halogènes a été rapportée en 1863 par Guthrie.<sup>[9]</sup> Dans cet article, il confirme la formation de l'adduit  $NH_3 \cdot I_2$ . Avec le développement de la technique cristallographique, la structure cristalline du diiode  $I_2$  a pu être proprement résolue par Bolhuis *et al.*<sup>[10]</sup> Cette structure permet notamment i) d'obtenir la distance intra-moléculaire avec une grande précision  $d(I-I) = 2,715 \text{ \AA}$  mais surtout ii) de remarquer l'existence de contacts inter-moléculaires courts  $d(I \cdots I) = 3,50 \text{ \AA}$  (sachant que le rayon de van der Waals de l'iode est de  $1,98 \text{ \AA}$ ).<sup>[10]</sup> En 1970, Odd Hassel<sup>a</sup> a documenté la formation de plusieurs co-cristaux de 1,4-dioxane et d'halogènes tenus par des interactions non-covalentes.<sup>[11]</sup> En 1993, des calculs théoriques<sup>[12,13]</sup> ont permis de montrer que les atomes d'halogène liés de manière covalente à un groupe électroattracteur ont une valeur de potentiel électrostatique positive sur la surface extérieure, dans le prolongement de la liaison covalente avec ce groupe et des valeurs négatives sur les côtés latéraux (Figure 1).

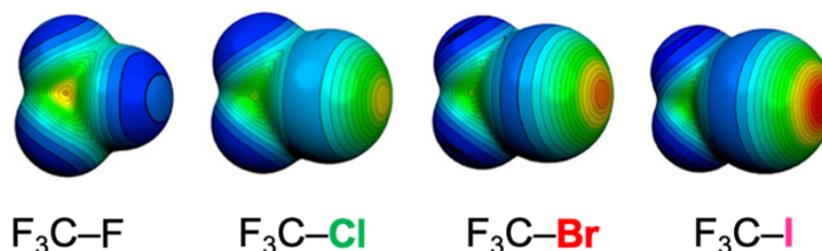


Figure 1 : Représentation du potentiel électrostatique moléculaire (en Hartrees) à la surface d'isodensité de  $0,001 \text{ électrons Bohr}^{-3}$ .<sup>[14]</sup>

La liaison halogène est une force d'attraction entre une région électrophile d'un atome d'halogène agissant en tant que donneur de liaison halogène et un nucléophile agissant en tant qu'accepteur de liaison halogène.<sup>[2]</sup> Elle est définie formellement par l'UICPA.<sup>[15]</sup> Les études théoriques et expérimentales confirment que les électrons sont distribués de manière anisotrope autour des atomes d'halogène dans une liaison C-X : i) une zone électropositive est constatée dans le prolongement de la liaison covalente C-X (le  $\sigma$ -hole) et ii) un potentiel négatif est présent sur le pourtour de l'atome. De par leurs tailles atomiques et leurs polarisabilités, on observe clairement la tendance  $I > Br \gg Cl$  concernant l'intensité du  $\sigma$ -hole comme l'illustre la Figure 1.<sup>[16]</sup>

<sup>a</sup> Il est le colauréat avec Derek Harold et Richard Barton du prix Nobel de chimie de 1969 et est notamment connu pour avoir élucidé la structure chaise du cyclohexane.

Dans la Figure 2, est représentée la distribution des électrons autour de l'halogène X avec les sites électrophiles  $\delta^+$  et nucléophiles  $\delta^-$ . L'interaction avec le doublet libre de l'azote<sup>a</sup> génère un transfert partiel d'électrons dans l'orbitale  $\sigma^*$  de la liaison C-X à partir d'une orbitale non liante p de l'azote. La force de cette interaction est en général corrélée au rapport de la distance  $X\cdots N$  et de la somme des rayons de van der Waals de X et N. On nomme cette grandeur ratio de réduction (RR).

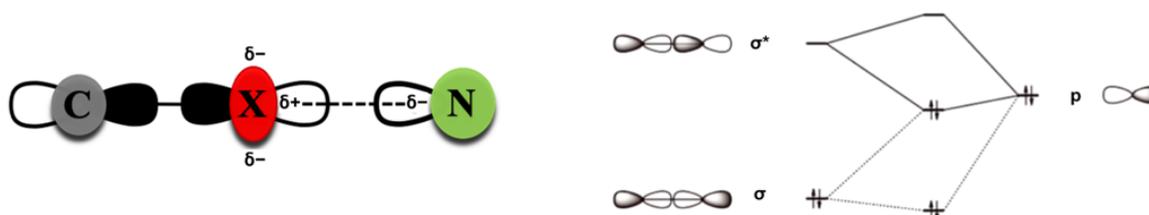


Figure 2 : Représentation de la liaison halogène (gauche) et des orbitales moléculaires en jeu (droite)

La distribution électronique anisotrope des halogènes conduit à classer les interactions qu'ils génèrent en deux types différents : le type I et le type II (Figure 3).

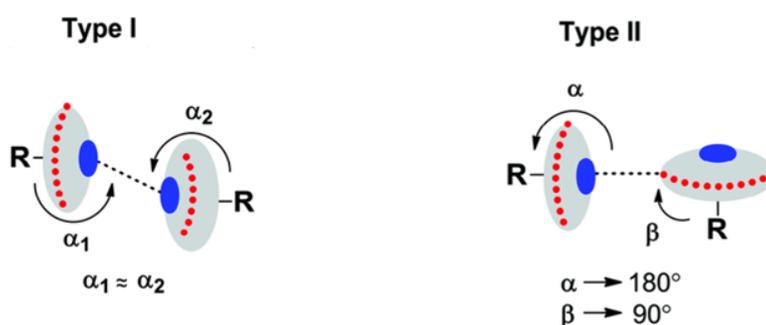


Figure 3 : Les deux cas limite d'interaction halogène $\cdots$ halogène.

L'interaction de type I est plutôt une interaction qui résulte du *packing* ; c'est-à-dire que les deux atomes d'halogène essaient de minimiser leur répulsion mutuelle en orientant leurs côtés neutres l'un vers l'autre, on a donc  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Dans l'interaction de type II, la région électrophile d'un atome d'halogène (en bleu) fait directement face à la région nucléophile (en rouge) de l'autre atome d'halogène et on a  $\alpha \approx 180^\circ$  et  $\beta \approx 90^\circ$ . L'interaction de type II est une conséquence du  *$\sigma$ -hole* et c'est elle que l'on désigne sous le nom de **liaison halogène**. Ces deux interactions peuvent être généralisées aux chalcogènes, comme détaillé ci-dessous.

<sup>a</sup> L'azote pouvant provenir d'une base de Lewis mais on pourrait aussi considérer un anion ou tout autre région à forte densité électronique.

## 1.2 Extension aux chalcogènes

Bien que des interactions entre des atomes de soufre (ou de sélénium) et les atomes d'oxygène ou d'azote peuvent stabiliser la structure des protéines et même contribuer à la reconnaissance moléculaire dans le domaine de la biologie,<sup>[17]</sup> ces interactions impliquant un chalcogène ne sont pas aussi étudiées que leurs analogues halogénés.

Une première contribution cristallographique à la compréhension des interactions impliquant des atomes de chalcogène a été rapportée en 1977.<sup>[18]</sup> On y comprend que les électrophiles approchent le soufre divalent d'un fragment R–S–R' à peu près perpendiculairement au plan (R, S, R') vers les paires libres du soufre, alors que les **nucléophiles** le font plutôt **dans le prolongement des liaisons covalentes** S–R ou S–R'. Cependant, ce n'est qu'après une formalisation théorique du modèle électronique<sup>[19,20]</sup> des chalcogènes en interaction qu'une attention majeure a commencé à leur être consacrée. On peut souligner l'importance de l'article de 2009 par *Wang et al.* pour avoir nommé cette interaction : **liaison chalcogène**.<sup>[21]</sup> Par rapport aux dérivés halogénés, les dérivés chalcogénés présentent une valence supplémentaire et donc deux  $\sigma$ -hole comme l'illustre la Figure 4. Pour une molécule donnée, l'intensité du  $\sigma$ -hole évolue dans l'ordre  $O \ll S < Se < Te$ , principalement influencée par la taille et la polarisabilité de l'atome.

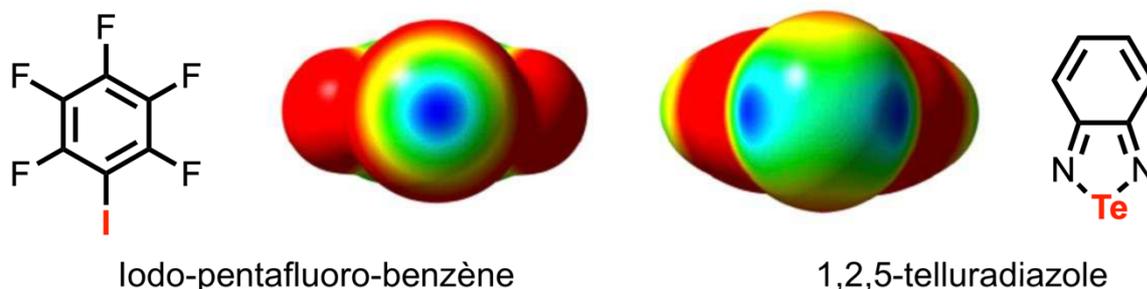


Figure 4 : Iodo-pentafluoro-benzène et 1,2,5-telluradiazole et leur ESP respective. Le bleu représente les régions positives et le rouge les régions négatives.<sup>[22,23]</sup>

Bien que très prometteuse, l'exploitation de la liaison chalcogène pour l'ingénierie cristalline par rapport à son analogue halogène présente plusieurs obstacles. En premier lieu, étant donné qu'il y a deux  $\sigma$ -hole, ces derniers sont diffus et peuvent éventuellement fusionner pour ne former qu'une seule zone électro-déficiente (comme illustré en bleu sur la Figure 5) qui réduit **a priori** la linéarité de la liaison chalcogène par rapport à la liaison halogène. Cette perte de linéarité potentielle entrave la prédictibilité de la structure. En second lieu, les éléments lourds de la colonne des chalcogènes et pnictogènes peuvent être hypervalents et compliquer le paysage.

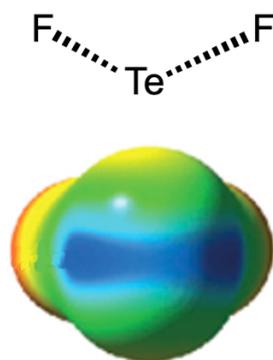


Figure 5 : ESP de  $\text{TeF}_2$  montrant une zone électronégative diffuse.

Depuis la formalisation de la liaison chalcogène, de nombreux donneurs de liaison chalcogène ont été développés. La Figure 6 présente des structures globalement neutres mono-composant (Figure 6a) ou bi-composants (Figure 6b).

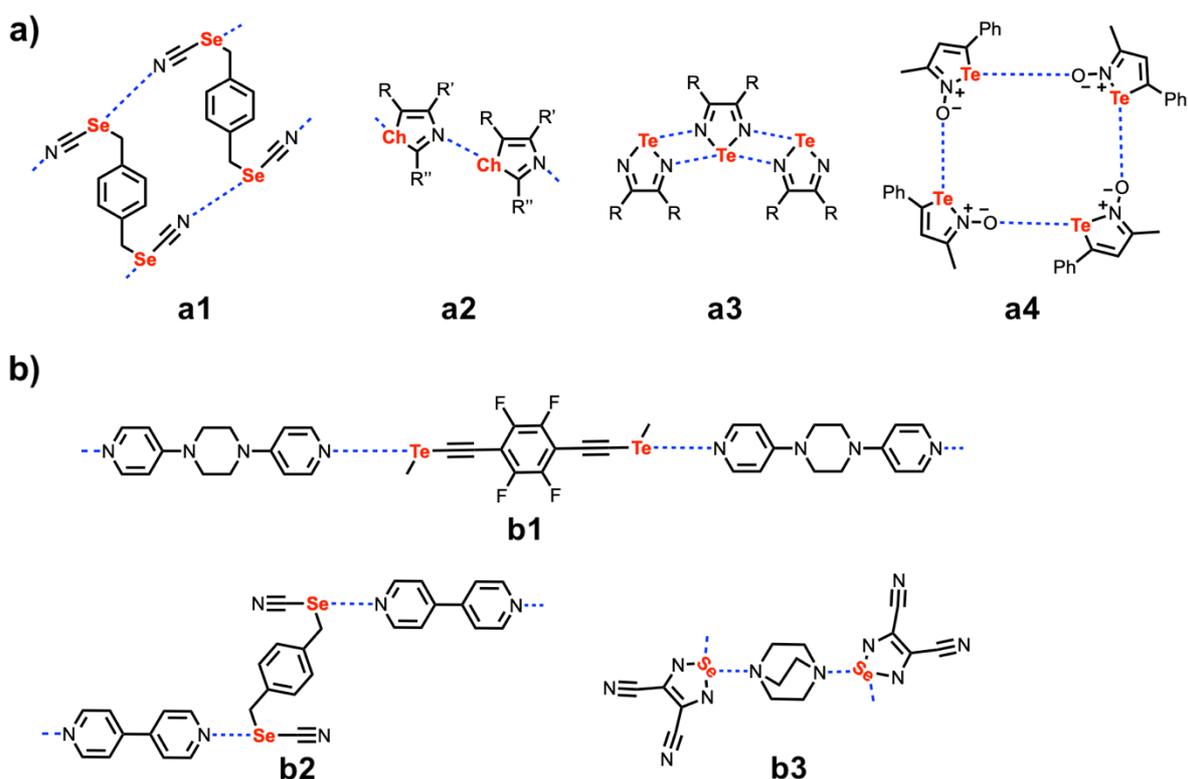


Figure 6 : a) auto-assemblage à l'état solide de donneur liaisons chalcogène | a1 : para-bis(selenocyanato-methyl)benzene<sup>[24]</sup> ; a2 : 1,3-chalcogenazoles<sup>[25]</sup> ; a3 : 1,2,5-chalcogénadizoles ; a4 : iso-tellurazole N-oxides<sup>[26]</sup>. b) Co-cristaux 1D entre donneur ChB et base de Lewis | b1 : 1,4-bis(methylselenoethynyl)perfluorobenzene et bipy-pip<sup>[27]</sup> ; b2 : para-bis(selenocyanato-methyl)benzene et 4,4'-bipyridine<sup>[24]</sup> ; b3 : dicyanoselenodiazole et DABCO

On peut notamment remarquer les travaux de D. Bonifazi sur les 1,3-chalcogenazoles (**a2**).<sup>[25]</sup> Également l'équipe de Vargas-Baca a contribué activement au domaine en utilisant les 1,2,5-chalcogénadiazoles et en montrant qu'ils ont une tendance récurrente à s'associer par liaison chalcogène.<sup>[22]</sup> Ce motif est d'ailleurs tellement robuste qu'il permet la conception de *framework* hôte poreux stables à l'échange de molécules incorporées.<sup>[28]</sup> Les dérivés des séléncyanoates (**a1** et **b2**, Figure 6) présentent également un motif robuste pour former des réseaux 1D de liaison chalcogène. Enfin, une approche un peu différente consiste à utiliser des dérivés des tellurazole N-oxides (**a4**),<sup>[26]</sup> ce qui permet de former des interactions très courtes (jusqu'à 63 % de la distance de contact Te•••O<sup>-</sup>).

Un autre domaine d'application des interactions de type liaison halogène / chalcogène est la reconnaissance supramoléculaire d'anions.<sup>[29]</sup> Dans cet objectif, plusieurs donneurs de liaison chalcogène ont été synthétisés (Figure 7). On remarque cependant, qu'il y a un recours abondant à des donneurs chargés positivement pour favoriser ces interactions.

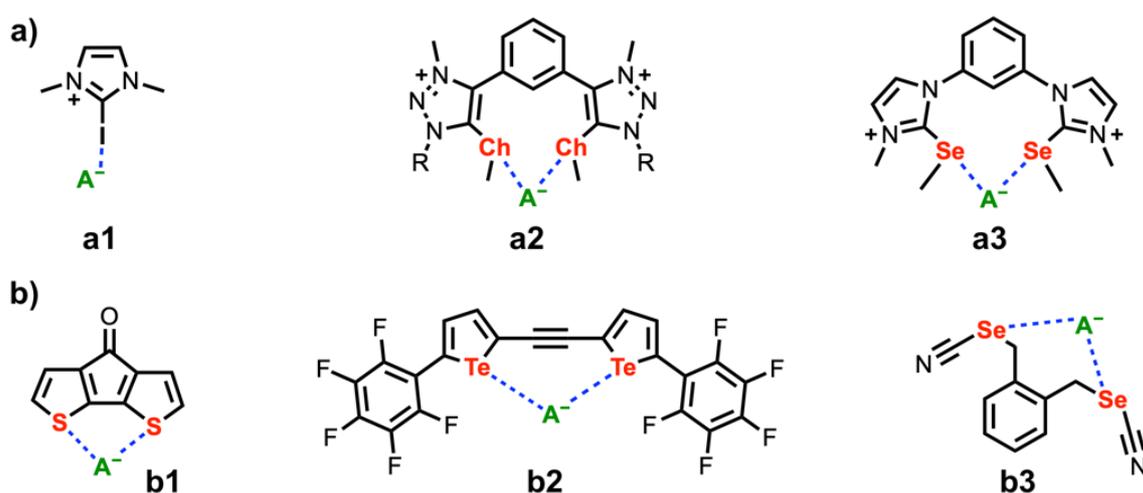


Figure 7 : a) Donneur de liaison chalcogène chargé en interaction avec des anions | a1 : Dérivé d'imidazolium<sup>[30]</sup> ; a2 : 5-(methylchalcogeno)-1,2,3-triazole<sup>[31]</sup> ; a3 : Imidazolium substitué dicationique<sup>[32]</sup>. b) Donneur de liaison chalcogène neutre en interaction avec des anions | b1 : Thiénothiophènes neutre<sup>[33]</sup> ; b2 : Tellurophène ditopique<sup>[34]</sup> ; b3 : bis(séléncyanoate)<sup>[35]</sup>

## 2 Objectif de la thèse

Les propriétés physiques et notamment électroniques d'un matériau organique sont directement liées à l'organisation des molécules à l'état cristallin. L'objectif, pour nous, est de contrôler cette organisation à l'état solide. Pour se faire, nous avons utilisé les interactions intermoléculaires  $\sigma$ -hole et notamment la liaison chalcogène. L'objectif de ma thèse est donc de concevoir et synthétiser différentes molécules halogénées ou chalcogénées susceptibles d'activer ce  $\sigma$ -

*hole*. Par la suite, la co-cristallisation des molécules développées avec des accepteurs judicieusement choisis permettra de savoir si ce  $\sigma$ -*hole* est suffisamment activé ou non. Ainsi, durant cette thèse, la liaison halogène et chalcogène sera mise en œuvre tout d'abord, dans la première partie (chapitre I) avec des molécules à base d'*ortho*-carborane **neutre** pour la reconnaissance d'anion et la co-cristallisation avec des bases de Lewis.

La deuxième partie sera consacrée à l'activation de la liaison chalcogène par l'oxydation de tétrathiafulvalènes portant des groupements –SeMe, à l'instar de ce qui a été fait avec des TTF halogénés (J. Lieffrig, Thèse 2012). Dans le chapitre II, nous détaillerons les méthodes de synthèse mise en œuvre et les propriétés des TTF isolés. Dans le chapitre III, nous décrirons les matériaux obtenus à partir de ces TTF et leurs propriétés structurales et physiques.

Chacun de ces trois chapitres inclut une partie bibliographique plus détaillée, consacrée à la chimie des boranes, à la chimie des TTF, aux complexes à transfert de charge.



### 3 Références

- [1] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Cryst. B Struct. Sci.* **1985**, *41*, 274–279.
- [2] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [3] P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1313–1324.
- [4] J.-M. Dumas, M. Gomel, M. Guerin, in *Halides, Pseudo-Halides and Azides: Part 2*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, **1983**, 985–1020.
- [5] A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *29*.
- [6] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [7] P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511–2519.
- [8] R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 165–175.
- [9] F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1863**, *16*, 239–244.
- [10] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 90–91.
- [11] O. Hassel, *Science* **1970**, *170*, 497–502.
- [12] T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 57–64.
- [13] T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *48*, 73–88.
- [14] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [15] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [16] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- [17] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2496–2517.
- [18] R. E. Rosenfield, R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4860–4862.
- [19] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1033–1038.
- [20] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 2286–2292.
- [21] W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8132–8135.
- [22] A. F. Cozzolino, I. Vargas-Baca, A. H. Mahmoudkhani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3184–3190.
- [23] G. E. Garrett, G. L. Gibson, R. N. Straus, D. S. Seferos, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4126–4133.
- [24] H.-T. Huynh, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8467–8469.
- [25] A. Kremer, A. Fermi, N. Biot, J. Wouters, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5665–5675.
- [26] P. C. Ho, P. Szydłowski, J. Sinclair, P. J. W. Elder, J. Kübel, C. Gendy, L. M. Lee, H. Jenkins, J. F. Britten, D. R. Morim, I. Vargas-Baca, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11299.
- [27] A. Dhaka, O. Jeannin, I.-R. Jeon, E. Aubert, E. Espinosa, M. Fourmigué, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *132*, 23789–23793.
- [28] B. J. Eckstein, L. C. Brown, B. C. Noll, M. P. Moghadasnia, G. J. Balaich, C. M. McGuirk, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 48.
- [29] N. H. Evans, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11716–11754.
- [30] S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 3606–3615.
- [31] J. Y. C. Lim, I. Marques, A. L. Thompson, V. Félix, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3122–3133.
- [32] S. Scheiner, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 213–226.
- [33] S. Scheiner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18850–18858.
- [34] G. E. Garrett, E. I. Carrera, D. S. Seferos, M. S. Taylor, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9881–9884.
- [35] A. M. S. Riel, H.-T. Huynh, O. Jeannin, O. Berryman, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1418–1425.



# Chapitre I

## Activation du $\sigma$ -hole sur l'*ortho*-carborane halogéné et chalcogéné

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Les carboranes.....                                    | 13 |
| 2 | Synthèse de dérivés de l' <i>ortho</i> -carborane..... | 18 |
| 3 | Modélisation .....                                     | 23 |
| 4 | Interactions avec des halogénures.....                 | 25 |
| 5 | Co-cristallisation avec des bases de Lewis.....        | 29 |
| 6 | Obtention de composés <i>nido</i> -carborane.....      | 33 |
| 7 | References.....  | 35 |

## 1 Les carboranes

### 1.1 Définition & nomenclature

On désigne sous le nom de carborane la famille dérivée des clusters polyédriques de bore dans lesquels un ou plusieurs atomes de bore ont été substitués par des atomes de carbone. Les principaux carboranes sont les dicarba-*closo*-dodécaboranes illustrés sur la Figure 1. Selon les positions relatives des atomes de carbone, on les nomme en suivant la nomenclature : *ortho*-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>), *méta*-(1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>), *para*-(1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>).

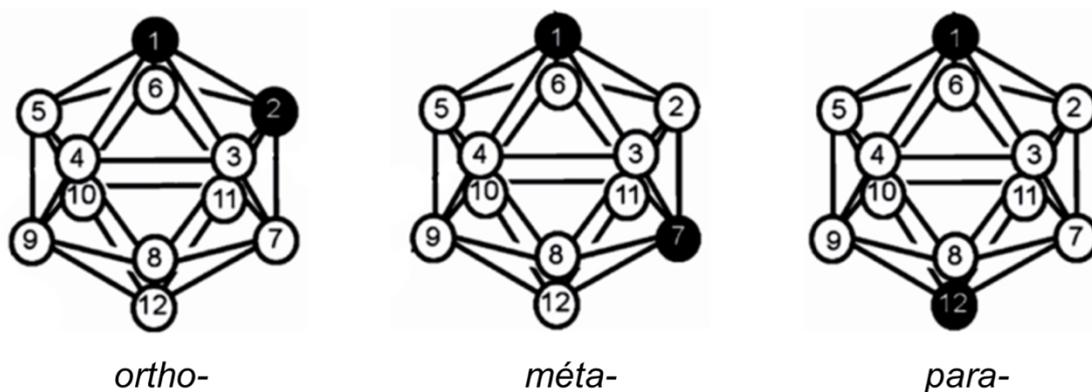


Figure 1 : Numérotation et configuration des carboranes. Les cercles blancs représentent les B–H et les noirs représentent les C–H.

Le préfixe *closo* indique que le polyèdre est fermé, toutes les faces sont triangulaires, tandis que les préfixes *nido*, *arachno* et *hypho* désignent respectivement des polyèdres auxquels ils manquent un, deux ou trois sommets. Dans ce type de structures chaque atome de carbone ou de bore a cinq ou six atomes voisins ; ainsi ces molécules ne peuvent être décrites avec le champ lexical habituel des liaisons covalentes, dans lesquels une liaison symbolise alors une mise en commun d'électrons pour former une paire. En effet, le bore possède une faible électronégativité (2.04 quand le carbone est à 2.55) ce qui lui confère un caractère hypervalent. De plus, avec pour structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^1$ , il ne possède que trois électrons de valence disposés sur quatre orbitales ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) ce qui le rend électro-déficient et donc propice à l'hypervalence.

Depuis les premières observations cristallographiques sur les boranes par *Lipscomb*, on comprend qu'il existe un lien étroit entre les orbitales disponibles et les électrons appariés dans la molécule. Cette compréhension a progressé jusqu'à aboutir aux règles de Wade (ou Wade-Mingos, ou plus connu sous le nom *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory* - PSEPT) qui prédisent avec précision la géométrie que va adopter un cluster en fonction du décompte d'électrons. Cette théorie est structurée sur un ensemble de règles dont les principales sont exposées ci-après :

- Pour rationaliser la formation de ces clusters, il convient de découper l'édifice chimique (squelette de la molécule) en motifs. Ainsi, on considère que les clusters sont construits à partir d'unités de base telles que BH, CH, NH, SH, chaque unité fournissant un nombre donné d'électrons au squelette et, dans la plupart des cas, utilisant trois orbitales pour se lier à ses voisins. Les unités structurales qui ont des orbitales frontières de même symétrie et qui fournissent le même nombre d'électrons (par exemple, BH et  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ) sont dites *isolobales*, un terme inventé par Hoffmann *et al.*<sup>[1]</sup>
- La géométrie du cluster est entièrement déterminée par le nombre total de paires d'électrons du squelette (en anglais : **SEP**, **Skeletal Electron Pair**) données par toutes les unités contributrices. Par exemple, pour un *closo*-polyèdre de  $n$  sommets, on a  $\text{SEP} = n + 1$ . En supposant que l'unité structurale apporte trois orbitales pour former le cluster, on a donc un total de  $3n$  orbitales moléculaires (OM). On suppose de plus, que chaque unité utilise une paire d'orbitales  $p_x$  et  $p_y$  tangentiellles à la surface du cluster et une orbitale hybride  $sp_z$  dirigée vers le centre, comme l'illustre la Figure 2. Il y a donc bien, de manière globale  $n$  OM  $sp_{x,y}$  sur la surface polyédrique ainsi qu'une formée par le recouvrement des orbitales  $sp_z$  dirigées vers le centre. Le nombre total d'OM de **liaison** est donc de  $n + 1$ .
- La suppression d'un nombre quelconque d'unités structurales d'un polyèdre à  $n$  sommets laisse le nombre total d'OM de **liaison** inchangé. Par conséquent, un polyèdre

*closo* à  $n$  sommets, un cluster *nido* à  $(n - 1)$  sommets, et un cluster *arachno* à  $(n - 2)$  sommets auront tous le même nombre SEP. Ainsi, tous les édifices d'une même ligne sur la Figure 3 ont le même nombre SEP.

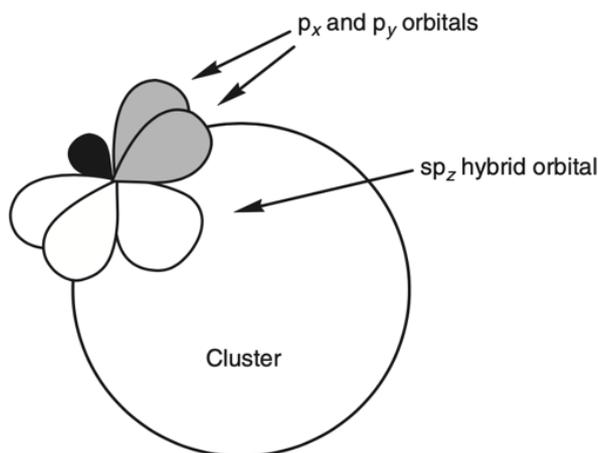


Figure 2 : Schématisation de l'organisation des orbitales autour du cluster.

Décompte électronique : Le motif BH possède 4 électrons de valence (3 apportés par le bore et 1 par l'hydrogène). Parmi ceux-ci, 2 sont utilisés pour former la liaison B-H, ce qui en laisse 2 pour le cluster. De manière analogue, le carbone ayant 4 électrons de valence, le motif C-H donne 3 électrons au cluster.

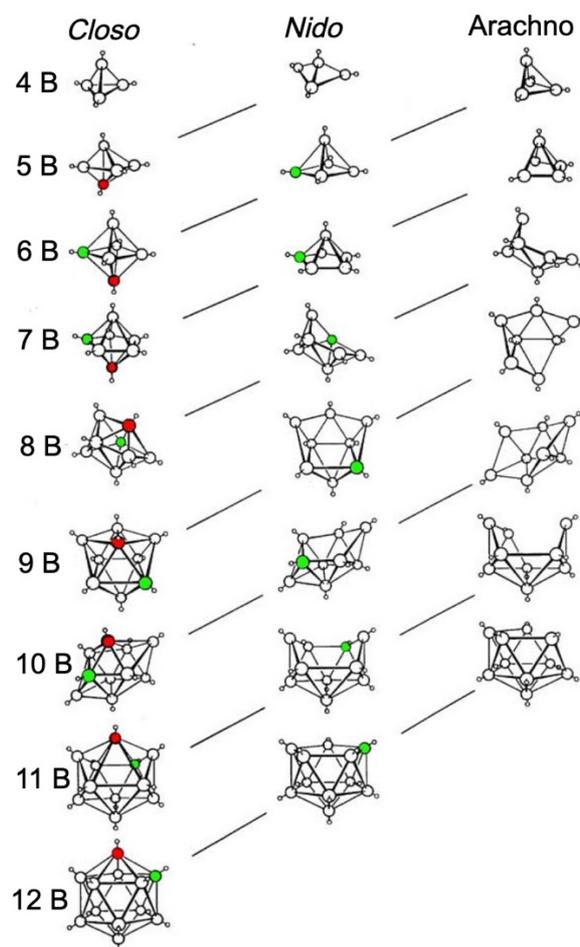


Figure 3 : Agencement du cluster en fonction du nombre SEP. En lisant de gauche à droite, le sommet rouge est le premier retiré suivi du vert.

## 1.2 Caractère électro-attractif des C-substituants sur l'*ortho*-carborane

Dans la suite de ce chapitre, les atomes d'hydrogène portés par les atomes de bore sont omis dans les schémas de synthèse pour plus de clarté. De plus, on retiendra Cb comme abréviation pour carborane.

Les carboranes en forme de cages icosaédriques<sup>a</sup> telles que  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et  $C_2B_{10}H_{12}$  sont des molécules stables thermodynamiquement. Elles ont donc précisément le bon nombre d'électrons et ne peuvent pas accueillir d'électrons supplémentaires sans subir une ouverture de la cage ; il en va de même pour les *closo*-carboranes en général. Néanmoins, l'étiquette "déficient en électrons" persiste pour désigner le pouvoir inductif (attraction d'électrons) bien connu de la cage d'*ortho*-carborane ( $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ ) envers les substituants liés au carbone. Cette propriété relève en fait de l'environnement local des atomes de carbone (qui ont un caractère électrophile dans

<sup>a</sup> En géométrie, un icosaèdre est un solide à trois dimensions, contenant exactement vingt faces. Le préfixe *icosa-*, d'origine grecque, signifie « vingt ».

le cluster). En effet, l'*ortho*-carborane est un donneur d'électrons pour les groupes liés à ses atomes de bore. On ne peut donc pas parler d'électro-déficié de la structure en général qui conduirait à un effet électro-attractif.

Un exemple indirect de l'électro-attractivité du carbone de l'*ortho*-carborane est illustré dans une publication de Clara Viñas *et al.*<sup>[2]</sup> Dans cet article, ils comparent une série de complexes de type R<sub>3</sub>PI<sub>2</sub> (voir Figure 4). L'objectif est de rationaliser l'influence que provoque la substitution du phosphore sur la distance I-I. En effet, dans ces molécules, l'allongement de la liaison I-I est associé au transfert de densité électronique dans l'orbitale σ\* du diiode par le donneur d'électrons (ici le phosphore) associé donc à une liaison halogène forte. Ainsi, plus les phosphanes sont basiques, plus la liaison I-I sera longue et donc, plus la liaison P-I sera courte. Or, le remplacement d'un groupe isopropyle (donneur d'électron) par l'*ortho*-carborane (lié par le carbone) réduit la liaison I-I de plus de 10 %. Ceci signifie que le cluster de bore joue ici un rôle très électro-attracteur en réduisant la basicité du phosphore. Les auteurs précisent d'ailleurs que ce composé (1-*PiPr*<sub>2</sub>-2-Me-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) · I<sub>2</sub> est l'un de ceux ayant la distance I-I la plus courte dans la chimie des organophosphorés. Cette même distance dans le diiode est de 2,660 Å à titre de comparaison.

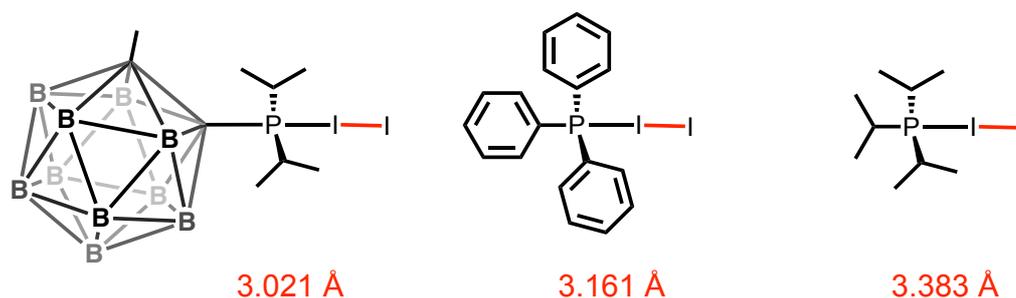


Figure 4 : Évolution de la distance I-I (en rouge) en fonction de différents substituants.<sup>[2]</sup>

En 2015, l'équipe de P. Hobza<sup>[3]</sup> avait déjà fait une étude théorique sur le σ-hole attendu pour ces composés. Comme on peut le voir sur la Figure 5, lorsque deux iodés substituent les atomes de bore de l'*ortho*-carborane, ils restent uniquement nucléophiles. Cependant, lorsque ces mêmes atomes d'iode sont attachés aux atomes de carbone, ils présentent alors une région fortement électropositive. Ainsi, introduire un halogène ou un chalcogène sur le carbone de l'*ortho*-carborane semble être un moyen efficace d'activer son σ-hole.

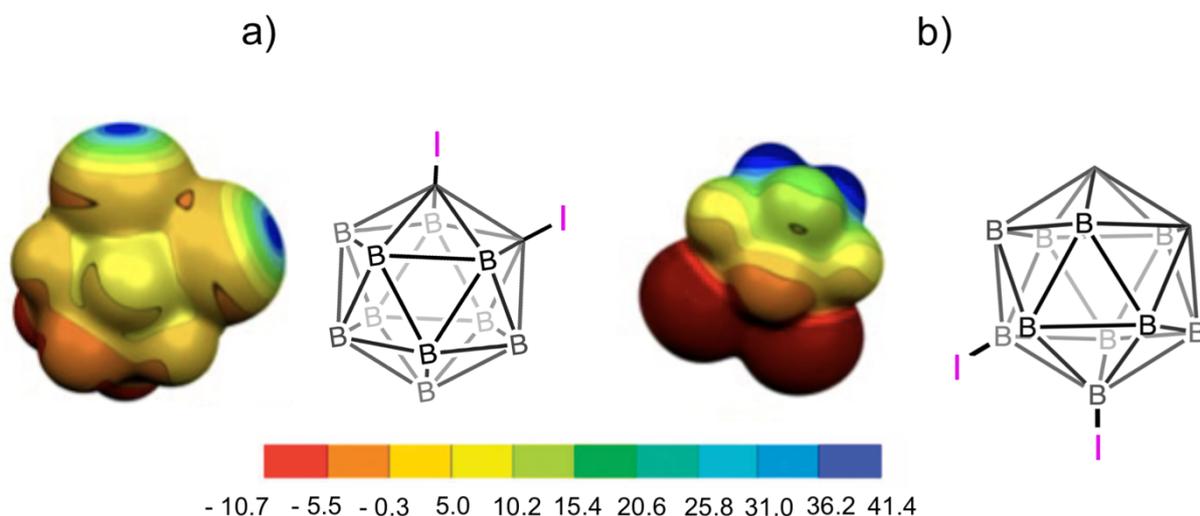


Figure 5 : Potentiels électrostatiques calculés sur une surface moléculaire fixée à 0,001 électron/bohr<sup>3</sup>. À gauche, les deux atomes d'iode sont placés sur les atomes de carbone de l'ortho-carborane (a) alors qu'à droite, ils sont placés sur deux atomes de bore (b).<sup>[3]</sup>

## 2 Synthèse de dérivés de l'ortho-carborane

L'ortho-carborane 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> est un solide blanc dont le point de fusion est de 295 °C, qui est thermiquement stable en dessous de 400 °C et se transforme quantitativement en méta-carborane (1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) entre 400 et 500 °C puis en para-carborane (1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) entre 600 et 700 °C. Ce composé est très stable dans une large gamme de conditions, comme par exemple l'exposition à des acides forts (acide nitrique concentré et même des vapeurs de F<sub>2</sub>) et à des oxydants. Cette extraordinaire robustesse permet de mener une chimie riche et variée sans craindre de perturber la cage icosaédrique. De plus, de par la délocalisation 3D que possède ce cluster, les effets électroniques sont facilement transmis sur la surface de la cage conférant une acidité aux protons attachés aux atomes de carbone. Les pK<sub>a</sub> associés à la dissociation de ces atomes d'hydrogène ont été mesurés expérimentalement<sup>[4]</sup> à 23,3 (ortho-), 27,9 (meta-) et 30,0 (meta-) sur l'échelle de Streitwieser<sup>a</sup>. Les o-carboranes C-lithiés, en particulier, sont des synthons remarquablement polyvalents ; contrairement à de nombreux réactifs organolithiés, ils peuvent être utilisés en présence de groupes fonctionnels réactifs tels que les cétones, les esters et les nitriles.<sup>[5]</sup>

<sup>a</sup> Streitwieser a mis au point une technique d'échange de proton/deutérium pour mesurer l'acidité des acides carboniques extrêmement faibles et a co-développé l'échelle d'acidité connue sous son nom.

## 2.1 Méthode de synthèse de dérivés carboranes C-substitués

### 2.1.1. Formation depuis l'hydruure de bore – décaborane $B_{10}H_{14}$

La principale voie d'accès au 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$  et, par conséquent à ses nombreux dérivés C-substitués, est la réaction du décaborane avec des alcynes (voir Figure 6). Ces produits d'addition sont obtenus par traitement de  $B_{10}H_{14}$  avec un donneur d'électrons, et peuvent être utilisés *in situ* pour la synthèse de carborane. Il est nécessaire d'utiliser une base de Lewis pour cette réaction. En pratique, le complexe  $L_2B_{10}H_{12}$  n'est pas isolé; la réaction est réalisée en une seule étape en traitant le  $B_{10}H_{14}$  avec un alcyne ( $RC\equiv CR'$ ) en présence de la base de Lewis.

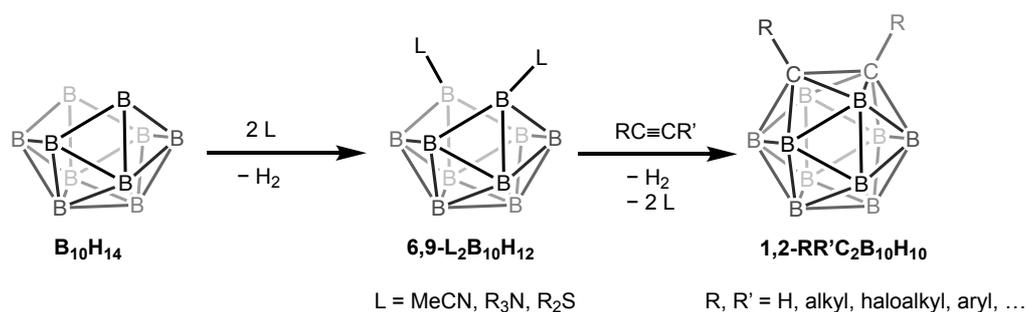


Figure 6 : Synthèse du carborane depuis l'hydruure de bore  $B_{10}H_{14}$

### 2.1.2. Mono ou polylithiation de l'*ortho*-carborane

Une variété d'*ortho*-carboranes monosubstitués sur le carbone ou disubstitués peut être obtenue par la réaction de l'alcyne  $RC\equiv CR'$  approprié avec du décaborane. Cependant, une approche plus polyvalente exploite la forte acidité de la liaison C–H du carborane. L'idée est de déprotoner un ou deux atomes de carbone(C–H) du carborane par un métal alcalin, par exemple Li, pour générer des espèces 1,2- $LiC_2B_{10}H_{11}$  ou 1,2- $Li_2C_2B_{10}H_{10}$ . Ces dernières sont très réactives au regard de réactifs de type  $RX$ .<sup>[6]</sup> L'équilibre présenté sur la Figure 7 est une limite de cette méthode. En effet, l'*ortho*-carborane mono-lithié est en équilibre avec l'*ortho*-carborane non lithié et le bi-lithié.

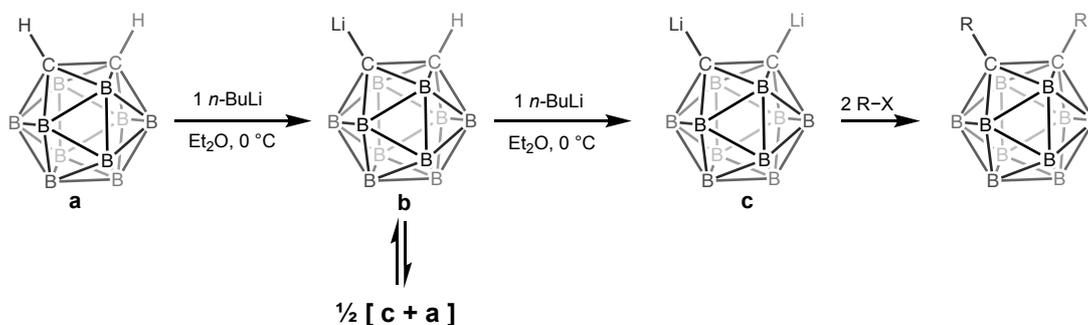


Figure 7 : Schéma de l'alkylation de l'*ortho*-carborane

Pour contrecarrer cette limitation, il est possible de réaliser la mono lithiation dans du diméthoxyéthane (DME) pour conduire majoritairement au 1,2-LiC<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>; il est vraisemblable que la formation de l'adduit **a** (présenté sur la Figure 8) entrave stériquement la métallation du carbone adjacent. Cette méthode a notamment été utilisée pour préparer le dérivé 1-SH-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> avec un rendement élevé de 93 %.<sup>[7]</sup>

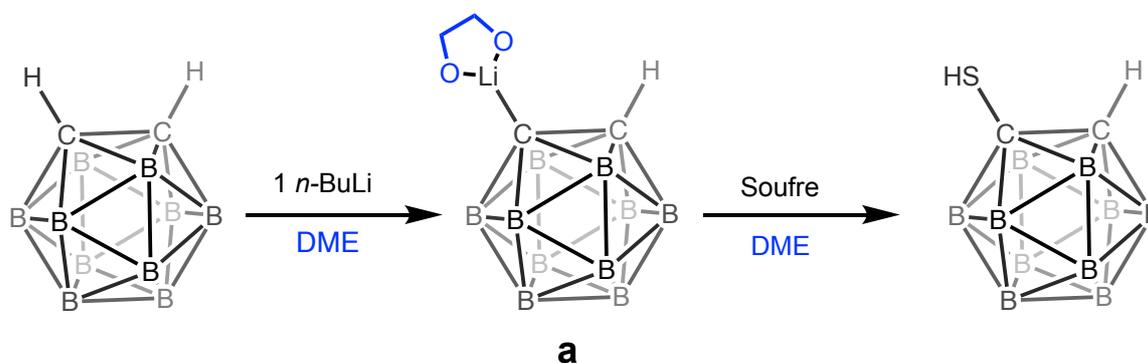


Figure 8 : Mono-lithiation de l'*ortho*-carborane dans le diméthoxyéthane (DME)

Mes essais pour obtenir un *ortho*-carborane mono-substitué par un groupe –TeMe se sont révélés bien moins prometteurs que ce qui est annoncé dans la littérature. Comme on l'observe sur la Figure 9, le signal correspondant au *o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub> est toujours largement présent. Malheureusement, la purification du mélange n'a pas été possible suite à une dégradation du produit.

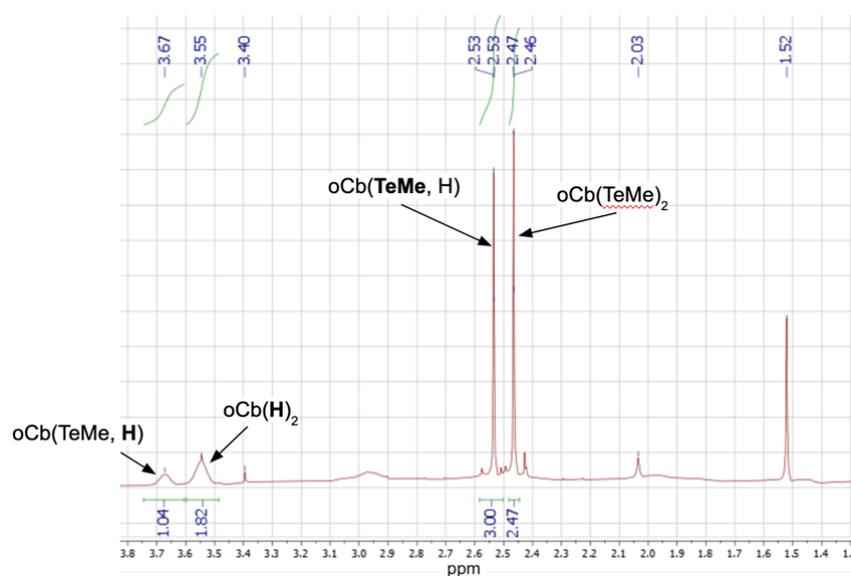


Figure 9 : Spectre RMN d'un essai de synthèse du *o*-Cb(TeMe, H)

Durant cette thèse, nous souhaitons exploiter l'effet électro-attractif que le groupe *ortho*-carborane génère sur les substituants des atomes de carbones dans l'objectif d'activer fortement le  $\sigma$ -

hole des halogènes et chalcogènes. Ainsi, nous avons substitué l'*ortho*-carborane (disponible commercialement) pour obtenir trois *ortho*-carboranes C-disubstitués par  $-I$  (composé **2**),  $-SeMe$  (composé **3**) et  $-TeMe$  (composé **4**). Ce travail a été fait en collaboration avec l'équipe du professeur Won-Sik Han<sup>a</sup> de la *Seoul Women's University* en Corée. Notamment, Sun Hee a synthétisé le composé **2** et réalisé plusieurs co-cristallisations avec ce composé.

## 2.2 Synthèse du dérivé halogéné – *o*-CbI<sub>2</sub>

Pour la synthèse de la molécule *o*-CbI<sub>2</sub>, on laisse réagir l'*ortho*-carborane (1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) avec 2 équivalents de *n*-BuLi, suivi de l'addition d'une solution de I<sub>2</sub>, selon une procédure précédemment décrite.<sup>[8,9]</sup> Le produit est purifié une première fois par chromatographie sur colonne de silice (en éluant lentement avec de l'éther de pétrole). Par la suite, on le purifie une seconde fois par sublimation sur doigt froid sous un vide dynamique. On récolte le dépôt du doigt froid qui est de couleur jaune pâle et a un aspect de "plastique / malléable". Nous ne sommes pas parvenus à cristalliser ce composé malgré plusieurs essais (par évaporation lente) dans différents solvants.

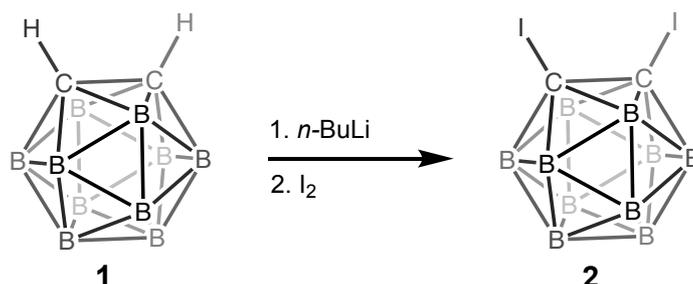


Figure 10 : Synthèse de *o*-CbI<sub>2</sub>

## 2.3 Synthèse et caractérisation structurale des dérivés chalcogénés - *o*-Cb(SeMe)<sub>2</sub> (**3**) et *o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub> (**4**)

La synthèse des dérivés chalcogénés du carborane a déjà été documentée dans la littérature.<sup>[10,11]</sup> Elle a été effectuée par réaction de l'*ortho*-carborane (1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) avec 2 équivalents de *n*-BuLi, suivie de l'addition de sélénium ou de tellure (Figure 11). Ceci est suivi d'une méthylation avec l'iodométhane pour donner des huiles jaunes. La chromatographie sur colonne de silice et plusieurs étapes de sublimation sur doigt froid ont donné des cristaux blancs en forme d'aiguille de 1,2-(SeMe)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (*o*-Cb(SeMe)<sub>2</sub>) et des cristaux jaunes en forme d'aiguille de 1,2-(TeMe)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (*o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>) avec un rendement de 68 % et 5 %, respectivement.

<sup>a</sup> <https://swuaml.weebly.com/han.html>

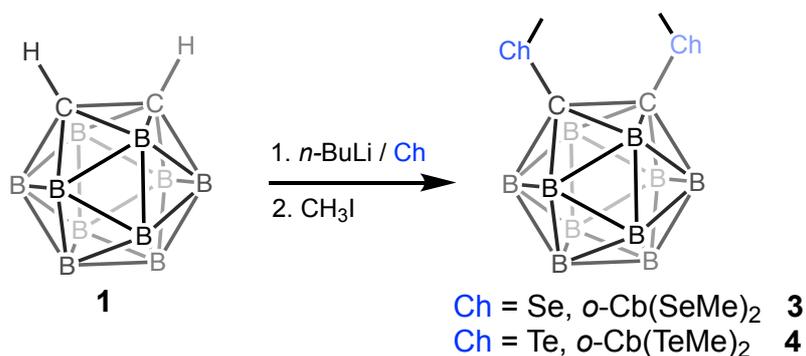


Figure 11 : Synthèse de  $o\text{-Cb}(\text{SeMe})_2$  et  $o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2$

### 2.3.1 Description cristalline de $o\text{-Cb}(\text{SeMe})_2$

Le composé cristallise dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espace  $Fdd2$ . La structure a été obtenue à température ambiante. On peut remarquer que les deux méthyles sont hors du plan moyen défini par  $\text{Se-C-C-Se}$  et *trans* l'un par rapport à l'autre. Les atomes de sélénium ne sont ici engagés dans aucune interaction intermoléculaire spécifique.

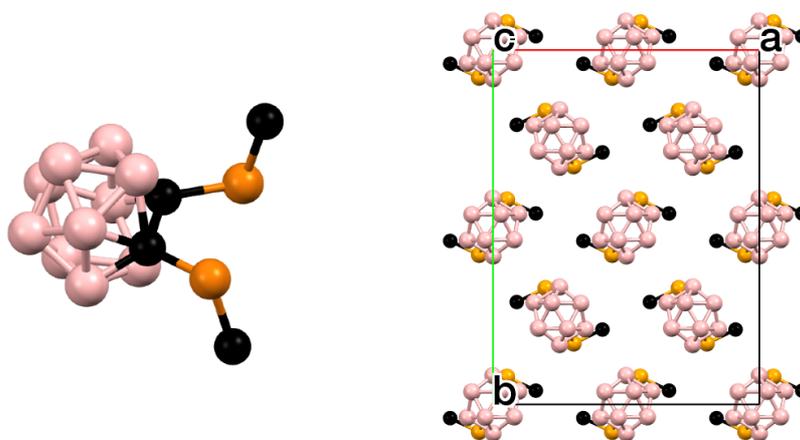


Figure 12 : Structure et organisation cristalline de  $o\text{-Cb}(\text{SeMe})_2$

### 2.3.2 Description cristalline de $o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2$

Un cristal compatible avec une résolution structurale par diffraction des rayons X (DRX) a été obtenu par sublimation sous un vide statique. Pour se faire, 5 mg de composé est introduit au fond d'un tube<sup>a</sup> qui est ensuite placé sous un vide de 0,5 mbar (pompe à palette). L'extrémité

<sup>a</sup> Le tube mesure 30 cm de long et le diamètre intérieur est de 20 mm.

du tube contenant le composé est ensuite chauffé à 60 °C pendant 5 à 7 jours. Malgré la dégradation notable du composé (huile jaunâtre), cette technique permet d'obtenir de petits cristaux jaune clair compatibles avec la DRX. Le composé est isostructural avec la phase précédente de l'*o*-Cb(SeMe)<sub>2</sub> ; il cristallise donc dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espace *Fdd*2. De manière analogue avec le composé précédent, les deux méthyles sont en opposition.

Le **Te1** est engagé dans une interaction Te•••H–B avec une distance (3,151 Å) qui est légèrement plus courte que la distance de contact (3,26 Å) avec une linéarité faible (B–H•••Te = 151°). Ce type d'interaction a déjà été constaté dans la littérature avec un carborane bromé.<sup>[12]</sup> Il s'agit probablement d'une liaison hydrogène faible.

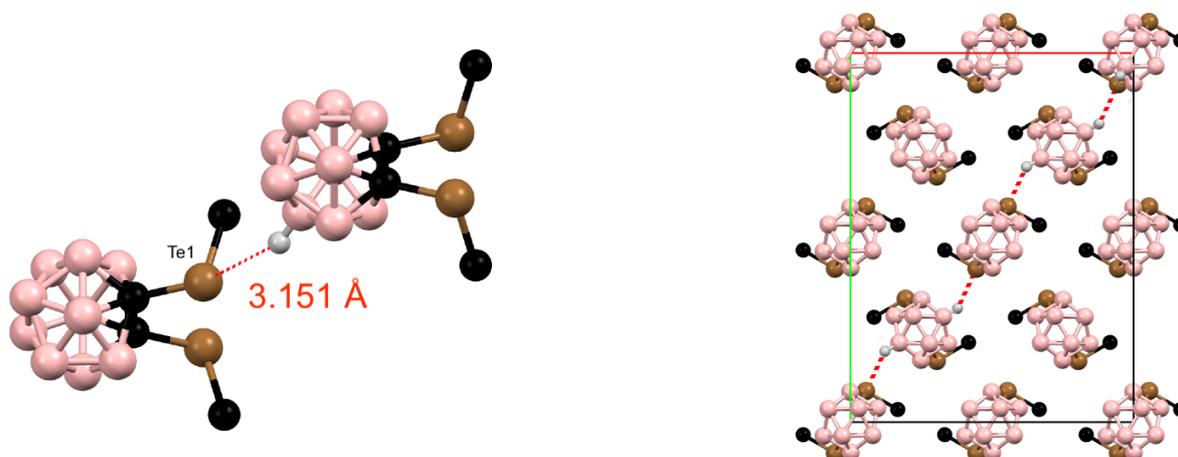


Figure 13 : Structure cristalline et liaison hydrogène de *o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>

### 3 Modélisation

Dans l'idée de confirmer notre hypothèse de l'activation du  $\sigma$ -hole sur les halogènes et chalcogènes substitués par un carborane, nous avons effectué, sur ces dérivés carboranes, des calculs de potentiel électrostatique (ESP). Comme le montre la Figure 14, la molécule **2** (*o*-CbI<sub>2</sub>) présente un  $\sigma$ -hole sur chaque atome d'iode dans le prolongement de la liaison C<sub>carborane</sub>–I, avec une valeur  $V_{s,max}$  de 36,4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Il est à noter que cette valeur est légèrement inférieure à celle calculée précédemment par un autre groupe ( $V_{s,max} = 41,3$  kcal.mol<sup>-1</sup>) en utilisant une méthode de calcul différente.<sup>[3]</sup> De même, la région fortement déficiente en électrons ( $\sigma$ -hole) est générée pour chaque atome de chalcogène dans **3** (Se) et **4** (Te) dans le prolongement de la liaison C<sub>carborane</sub>–Ch, avec une valeur  $V_{s,max}$  beaucoup plus grande pour **4** (34,4 kcal.mol<sup>-1</sup>) que pour **3** (27,5 kcal.mol<sup>-1</sup>). Il est intéressant de noter que le  $V_{s,max}$  du composé telluré **4** et quasiment aussi important que le  $V_{s,max}$  du composé iodé **2** ; ce qui laisse penser que ces deux  $\sigma$ -hole seront aussi intenses.

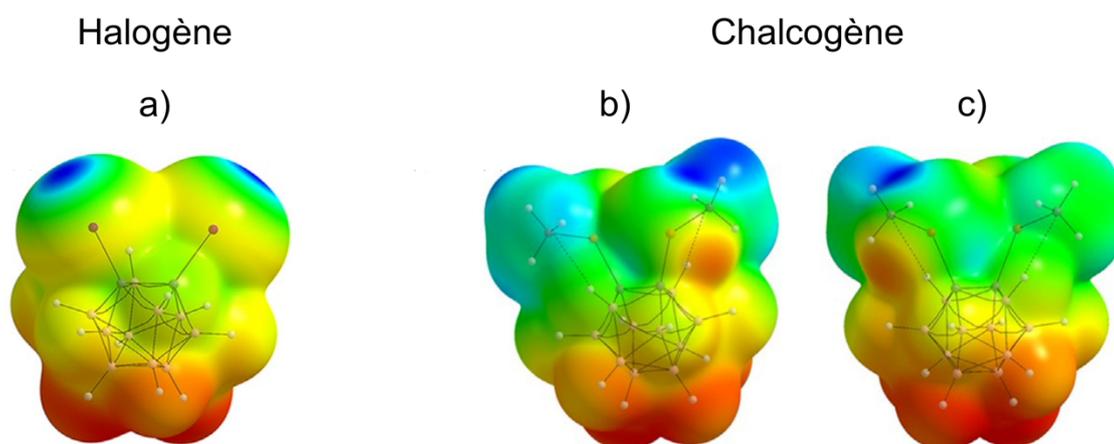


Figure 14 : Potentiel électrostatique calculé de **2** (a), **3** (b) et **4** (c) avec le contour à  $0,001$  électron/bohr<sup>3</sup> de densité électronique. L'échelle des potentiels varie de  $15,7$  (rouge) à  $36,4$  kcal.mol<sup>-1</sup> (bleu).

Il est intéressant de noter ici que, comme vu au chapitre d'introduction, un deuxième  $\sigma$ -hole existe également sur les chalcogènes avec des valeurs  $V_{s,max}$  bien moins prononcées ( $12,8$  et  $19,9$  kcal.mol<sup>-1</sup> pour **3** et **4** respectivement).

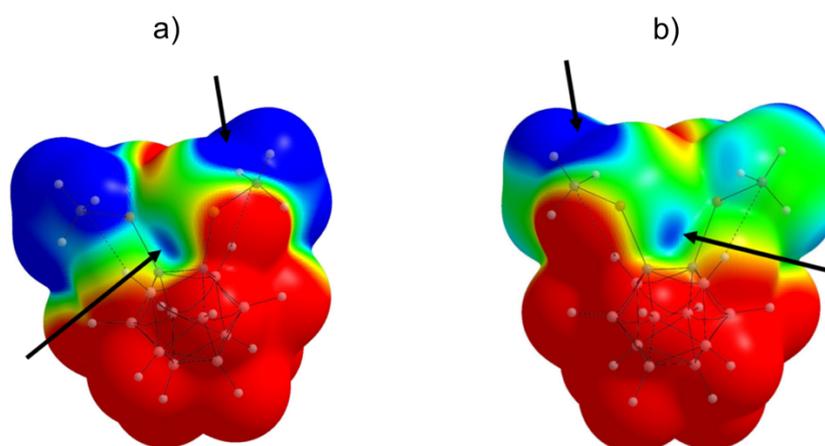


Figure 15 : ESP illustrant les deux  $\sigma$ -hole sur **3** (Se, a) et **4** (Te, b). L'échelle est de  $0,0$  (rouge) jusqu'à  $13,8$  kcal/mol (bleu) pour l'image a (Se) et  $0,0$  (rouge) jusqu'à  $21,3$  kcal/mol (bleu) pour l'image b (Te).

La valeur  $V_{s,max}$  de **3** est comparable à celle de certains composés sélénés substitués par des substituants attracteurs d'électrons, tels que le bis(p-nitrophényl)disélénure ( $22,5$  et  $17,3$  kcal.mol<sup>-1</sup> pour les directions Se–Se et C–Se respectivement) et le dicyanodisélénure ( $37,3$  et  $30,0$  kcal.mol<sup>-1</sup> pour les directions Se–Se et C–Se respectivement) (voir Figure 16).<sup>[13]</sup>

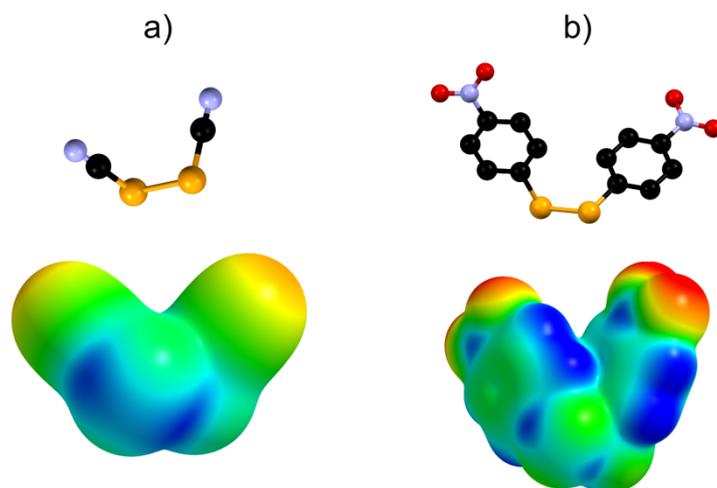


Figure 16 : ESP du bis(*p*-nitrophényl)diséleniure.<sup>[13]</sup> L'échelle varie du rouge (négatif) au bleu (positif).

De manière générale, les valeurs  $V_{s,max}$  de cette série de dérivés carboranes sont comparables à celles de molécules donneuses de liaison halogène forte telles que le 1,4-diiodotétrafluorobenzène (32,2 kcal.mol<sup>-1</sup>) et l'iodopenta-fluorobenzène (33,0 kcal.mol<sup>-1</sup>). Cette comparaison met en évidence que l'activation du  $\sigma$ -hole par le carborane se révèle d'une force comparable ou supérieure à celle des donneurs de liaison halogène déjà bien connus.

Tableau 1 : Valeur maximale dans la zone électro-déficiente

| Composé                                  | Valeur maximale de la zone $\delta^+$ |
|--|---------------------------------------|
| <i>o</i> -CbI <sub>2</sub> <b>2</b>      | 36.4 kcal.mol <sup>-1</sup>           |
| <i>o</i> -Cb(SeMe) <sub>2</sub> <b>3</b> | 27.5 kcal.mol <sup>-1</sup>           |
| <i>o</i> -Cb(TeMe) <sub>2</sub> <b>4</b> | 34.4 kcal.mol <sup>-1</sup>           |

Par la suite, l'activation de ce  $\sigma$ -hole va être mis en œuvre dans des co-cristallisations avec des bases de Lewis tel que : i) des anions halogénures et ii) des dérivés pyridiniques.

## 4 Interactions avec des halogénures

### 4.1 (NBu<sub>4</sub>)(*o*-CbI<sub>2</sub> · I)

Le composé cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Le cation Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> et l'anion I<sup>-</sup> sont en position générale. L'anion iodure est doublement coordonné avec un angle  $\angle I \cdots I \cdots I$  de 139°. Les  $\sigma$ -hole des deux atomes d'iode du carborane sont activés en formant un réseau supramoléculaire 1D, comme on peut l'observer sur la Figure 17. Les distances I $\cdots$ I<sup>-</sup> sont respectivement de 3,336 Å (RR  $\approx$  80 %) et 3,377 Å (RR  $\approx$  81 %) et les

angles  $\angle C-I \cdots I^-$  sont de 175 et 171° respectivement. Par analogie avec la chimie des complexes métalliques, on peut dire que l'iodure est  $\mu^2$ -coordonné.

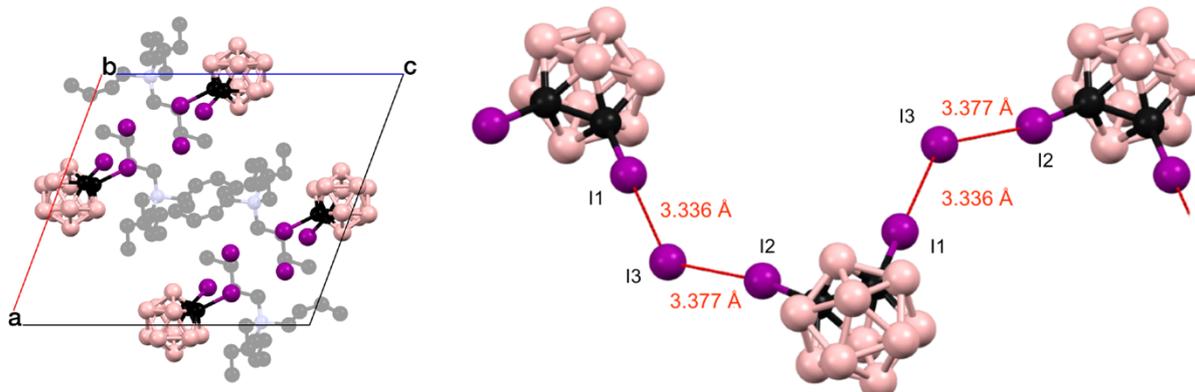


Figure 17 : Organisation cristalline et interactions dans  $(NBu_4)(o-CbI_2 \cdot I)$

#### 4.2 $(NBu_4)(o-CbI_2 \cdot Br)$ 2-Br

En remplaçant l'iodure par l'anion bromure, plus petit, on obtient des cristaux de  $(NBu_4)(o-CbI_2 \cdot Br)$  que l'on note 2-Br. Le composé 2-Br cristallise dans le système triclinique et dans le groupe d'espace  $P-1$ . Le bromure, également en environnement  $\mu^2$ , interagit avec les deux atomes d'iode du carborane. L'angle  $I \cdots Br^- \cdots I$  est de 116° (voir Figure 18). On peut observer dans cette structure deux liaisons halogène avec des distances  $I \cdots Br$  de 3,136 Å ( $RR \approx 80\%$ ) et 3,123 Å ( $RR \approx 79\%$ ). De plus, on remarque qu'ici l'angle de coordination avec l'halogénure ( $\angle C-I \cdots Br^- = 174$  et  $177^\circ$ ) est le plus linéaire de la série.

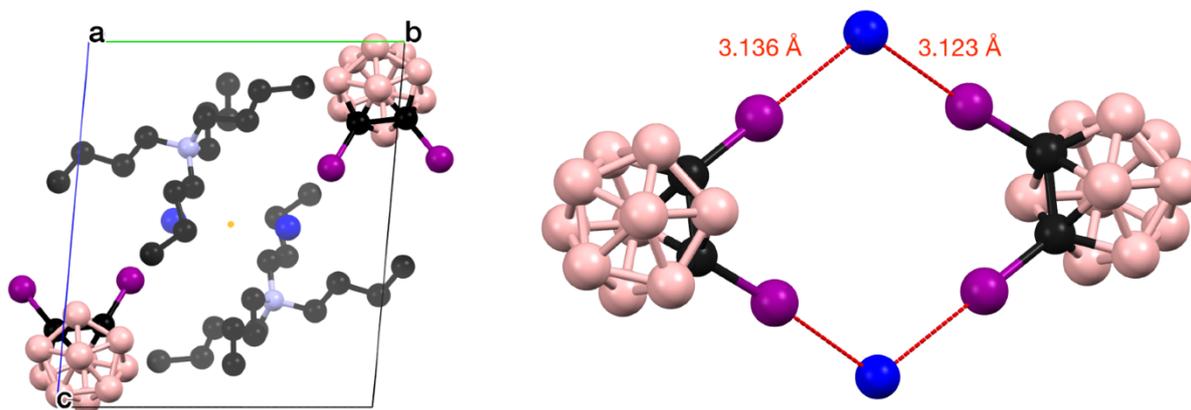


Figure 18 : Organisation cristalline et interaction dans  $(NBu_4)(o-CbI_2 \cdot Br)$

### 4.3 $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{SeMe})_2 \cdot \text{Br}]$ **3-Br**

Le sel  $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{SeMe})_2 \cdot \text{Br}]$  (que l'on note **3-Br**) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Le cation  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , l'anion  $\text{Br}^-$  et le borane se trouvent en position générale. Les deux groupes méthyles sont en configuration *trans*, comme observé dans la structure du donneur lui-même. Comme on peut l'observer sur la Figure 19, seul le sélénium **Se1** forme une liaison chalcogène avec le bromure laissant libre le second sélénium **Se2**. La distance  $\text{Se}\cdots\text{Br}^-$  est de 3,681 Å ; elle est donc plus courte que la distance de contact<sup>a</sup> (3,86 Å), ce qui donne un ratio de réduction (RR) de 95 %. L'interaction en question s'approche fortement de la linéarité avec un angle  $\angle\text{C-Se}\cdots\text{Br}^-$  de 173°.

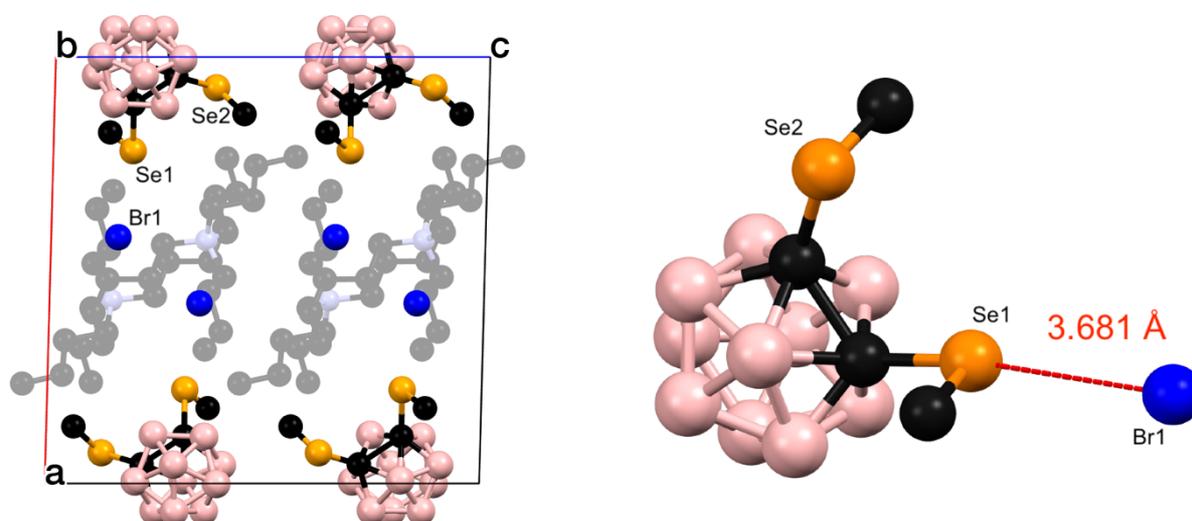


Figure 19 : Organisation et interaction cristalline dans  $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{SeMe})_2 \cdot \text{Br}]$

### 4.4 $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2 \cdot \text{Cl}]$ **4-Cl**

Des aiguilles de ce sel ont été obtenues par évaporation lente. Ainsi, 2,7 mg de *ortho*- $\text{Cb}(\text{TeMe})_2$  (**4**) et 4,7 mg de  $\text{NBu}_4\text{Cl}$  sont introduits dans un vial de dimensions  $\varnothing = 12$  mm et  $L = 50$  mm. L'ensemble est solubilisé par un peu plus de 0,2 mL d'isopropanol et est placé à l'abri de la lumière, sans bouchon pendant 3 jours. Les cristaux collectés ont été choisis à partir du fond du vial. Le composé cristallise sous forme  $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2 \cdot \text{Cl}]$  (que l'on note **4-Cl**) dans le système triclinique et dans le groupe d'espace  $P1$ . Les chlorures sont coordonnés par deux atomes de tellure de molécules carboranes adjacentes. Ceci forme ce qu'on peut ap-

<sup>a</sup> La distance de contact doit tenir compte de la distribution des charges. Ainsi, ici elle est déterminée comme la somme du rayon de van der Waals du sélénium (1,98 Å) et du rayon **ionique** du bromure (1,96 Å).

per une coordination  $\mu_2$ . Les angles  $\angle \text{Te} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{Te}$  sont compris entre 151 et 167°. Contrairement au dérivé séléné précédent, ici les deux atomes de tellure sont engagés dans des liaisons chalcogène.

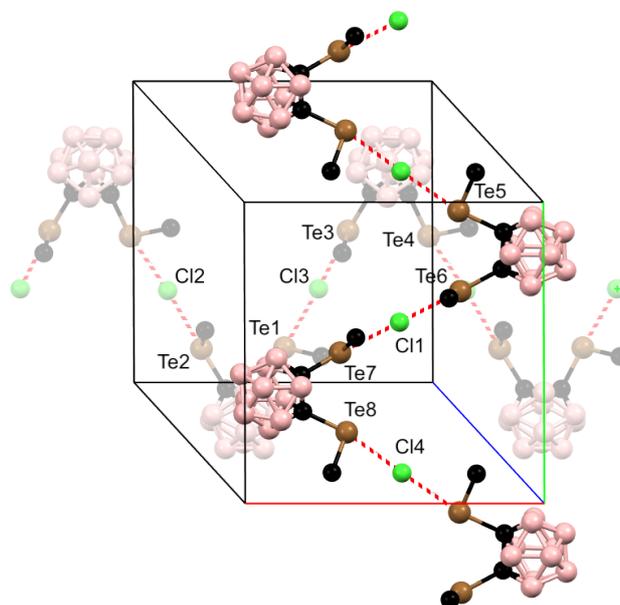


Figure 20 : Organisation et interactions dans  $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2 \cdot \text{Cl}]$

Les distances et les angles d'interaction varient et sont résumés dans le Tableau 2. La distance la plus courte est  $\text{Te3} \cdots \text{Cl3} = 3,064 \text{ \AA}$  ( $\text{RR} \approx 79 \%$ ) et l'angle le plus linéaire est  $\text{C}-\text{Te6} \cdots \text{Cl1} = 178^\circ$ . Cette liaison chalcogène est l'une des plus courtes à base de Te à notre connaissance. <sup>[14,15]</sup>

Tableau 2 : Détails des liaisons chalcogène dans  $[\text{NBu}_4][o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2 \cdot \text{Cl}]$

| Atomes | Distance $\text{Te} \cdots \text{Cl}^-$ (Å) | Angle $\angle \text{C}-\text{Te} \cdots \text{Cl}^-$ (°) |
|--------|---|--|
| Te1    | 3.154 (8)                                   | 177.3 (6)  |
| Te2    | 3.087 (8)                                   | 175.7 (6)  |
| Te3    | 3.064 (8)                                   | 170.9 (5)  |
| Te4    | 3.155 (10)                                  | 171.4 (5)  |
| Te5    | 3.143 (8)                                   | 170.6 (5)  |
| Te6    | 3.112 (7)                                   | 178.1 (5)  |
| Te7    | 3.120 (7)                                   | 173.1 (4)  |
| Te8    | 3.139 (9)                                   | 169.1 (5)  |

Comme on peut le voir sur la Figure 20, les deux  $\sigma$ -hole sont situés sur le prolongement de la liaison  $\text{C}_{\text{carborane}}-\text{Te}$ , et non le long de la liaison  $\text{C}_{\text{Me}}-\text{Te}$ . Ainsi, chaque carborane interagit avec deux anions chlorures différents en formant des liaisons chalcogène. Par conséquent, ces interactions s'organisent en formant deux réseaux supramoléculaires 1D en zig-zag. Les deux chaînes supramoléculaires sont orthogonales l'une par rapport à l'autre, une chaîne s'étendant le long de l'axe  $a$ , et l'autre le long de l'axe  $b$ .

## 5 Co-cristallisation avec des bases de Lewis

Comme nous l'avons vu précédemment, le  $\sigma$ -hole des atomes d'halogène et de chalcogène ont été activés avec succès pour interagir fortement avec un halogénure négativement chargé. Un halogénure est chargé et ponctuel, il est donc relativement facile d'interagir avec eux. Voyons maintenant ce qu'il est possible d'obtenir en utilisant des bases de Lewis **neutres** et ditopiques. La Figure 21 illustre les bases de Lewis utilisées dans ce projet.

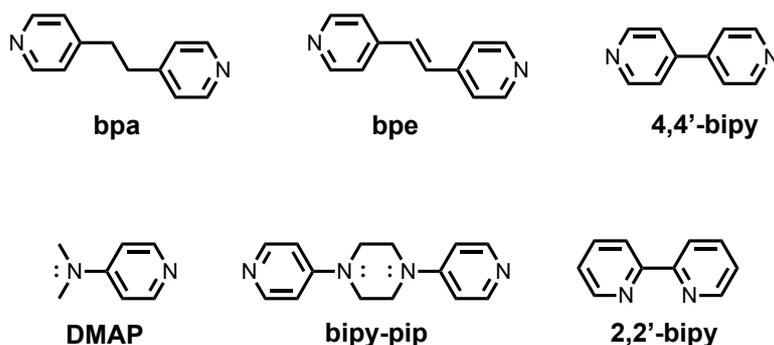


Figure 21 : Bases de Lewis utilisées dans cette thèse.

### 5.1 [1,2-Bis(4-pyridyl)éthane][*o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>]

Ce co-cristal a été obtenu par une technique de co-sublimation avec un montage qui sera décrit précisément dans le chapitre III. Ainsi, 15 mg de dérivé carborane (**4**) et 15 mg de 1,2-bis(4-pyridyl)éthane (**bpa**) ont été introduits dans le fond d'un tube. Ce dernier a été placé sous un vide de  $5 \times 10^{-3}$  mbar puis scellé. Le tube est mis à l'horizontale et l'extrémité est chauffée à 40 °C. La température est graduellement augmentée sur une période de trois semaines jusqu'à 85 °C. Des cristaux, convenables pour la diffraction X, se forment au milieu du tube.

Les molécules co-cristallisent en stœchiométrie 1:1 dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ , avec le borane (**4**) en position générale et la **bpa** sur un centre d'inversion. Les deux atomes de tellure sont tous deux engagés dans une liaison chalcogène courte avec l'azote voisin du **bpa**. La distance  $\text{Te1} \cdots \text{N1}$  (respectivement  $\text{Te2} \cdots \text{N2}$ ) est de 2,855 Å (respectivement 2,883 Å). Ceci correspond à des longueurs d'interaction au moins 20 % inférieures à la distance de contact. Ceci est tout à fait remarquable pour une association par liaison chalcogène avec des molécules organiques **neutres**. Les angles  $\text{C}_{\text{carborane}}-\text{Te} \cdots \text{N}$  sont proches de 180° ( $\angle \text{C}-\text{Te2} \cdots \text{N2} \approx 172^\circ$  et  $\angle \text{C}-\text{Te1} \cdots \text{N1} \approx 169^\circ$ ), ce qui témoigne ici de la présence d'une liaison chalcogène particulièrement marquée.

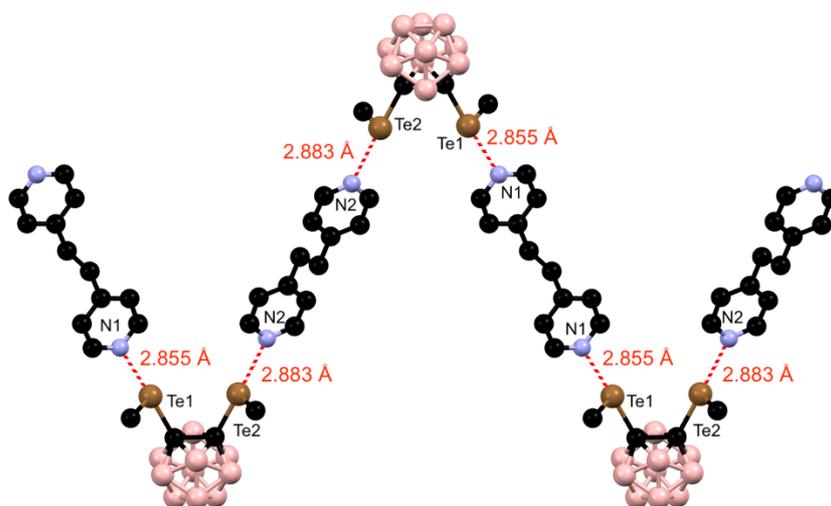


Figure 22 : Organisation en chaîne et interactions dans [1,2-Bis(4-pyridyl)ethane][*o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>]

## 5.2 [1,2-Bis(4-pyridyl)ethane][*o*-CbH(TeMe)]

Ici aussi le co-cristal a été obtenu par la technique de co-sublimation avec 15 mg de dérivé carborane et 15 mg de 1,2-bis(4-pyridyl)éthane (**bpa**) qui ont été placés chacun à une extrémité du tube. Le vide atteint dans le tube est de  $5 \times 10^{-4}$  mbar avant de le sceller. Les deux extrémités sont chauffées séparément pour atteindre les températures finales de 80 °C (coté *o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub> **4**) et 110 °C (coté **bpa**).

En plus des cristaux de **bpa** et de **4**, on a pu observer des cristaux de [**bpa**][*o*-CbH(TeMe)], convenables pour la diffraction X, au milieu du tube. Ce dérivé monosubstitué *o*-CbH(TeMe) peut être obtenu synthétiquement mais il était ici présent à l'état de trace dans la poudre cristalline **4** utilisée pour cette sublimation et s'est donc formé lors de la co-sublimation. Le composé cristallise en stœchiométrie 1:1 dans le système triclinique et dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Les deux atomes d'azote de la **bpa** sont en interaction avec l'atome de tellure du carborane avec une distance Te...N de 2,819(3) Å (RR = 78 %) et un angle  $\angle C-Te...N$  quasiment linéaire (177°). En plus de cette liaison chalcogène, on peut observer une liaison hydrogène entre le groupement C<sub>carborane</sub>-H et l'atome d'azote d'un autre **bpa**. Ceci permet la formation d'une liaison hydrogène extrêmement courte avec une distance C<sub>carborane</sub>-H...N de 2,087 Å. Les interactions hydrogène type C-H...N / O / Cl sont généralement désignées comme des liaisons faibles (en. *weak HB*) en comparaison avec des liaisons hydrogène normales. Cependant ici, celle-ci est très courte; à titre de comparaison, sur les 16724 structures répertoriées dans la CSD v5.41 (novembre 2019) présentant une interaction C-H...N (l'azote étant dans un cycle aromatique) seulement 9 ont une longueur inférieure à 2,087 Å.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Les codes CSD des structures en questions sont : ACOROZ, APUNEE, CMACRS10, DIRMOI, EJOAL, LETPOP, LINBOA, SUWVIQ, YUYVEV.

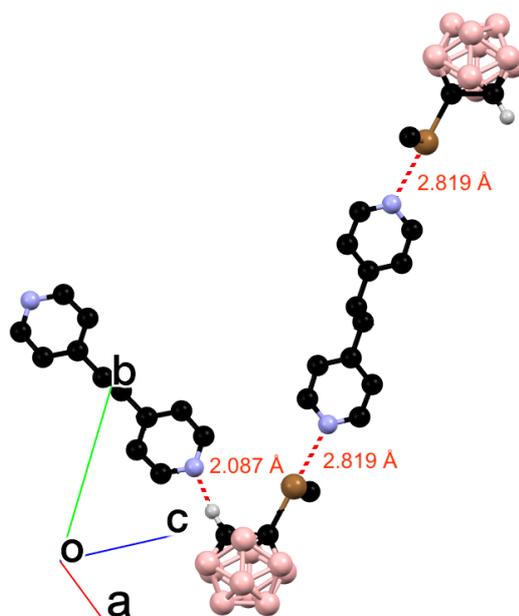


Figure 23 : Organisation et interactions dans [1,2-Bis(4-pyridyl)éthane][*o*-CbH(TeMe)]

### 5.3 [1,4-Di(4-pyridyl)pipérazine][*o*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>]

La 1,4-di(4-pyridyl)pipérazine (**bipy-pip**, Figure 21) est une base ditopique tout comme la 4,4'-bipyridine (**bipy**). De plus, ce dérivé de la pipérazine possède, à l'instar du DMAP, un caractère de base de Lewis fort accentué par l'effet mésomère donneur. Enfin, contrairement à la 4,4'-bipyridine, les deux atomes d'azote sont électroniquement déconnectés. Ceci fait de la **bipy-pip** un très bon accepteur de liaison halogène et chalcogène. Notre groupe a déjà utilisé cet accepteur conjointement avec des telluroacétylènes.<sup>[16]</sup> La bipy-pip et le dérivé carborane (**4**) sont introduits en quantité stœchiométrique dans un petit erlenmeyer. On ajoute de l'éthanol à 95 % (~ 0,5 mL) mais tout n'est pas soluble. On ajoute donc quelques gouttes de dichlorométhane pour obtenir une solution. L'ensemble est placé à l'abri de la lumière et sans bouchon. Une semaine plus tard, le solvant s'est évaporé et les cristaux de la partie centrale de la verrerie sont de qualité suffisante pour résoudre la structure. Le composé cristallise en stœchiométrie 1:1 dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2_1/m$ . La base de Lewis est située sur un centre d'inversion et le dérivé carborane est traversé par un plan miroir (Figure 24). Les deux atomes de tellure sont donc symétriquement équivalents. Les deux méthyles sont hors du plan moyen défini par Te-C<sub>carborane</sub>-C<sub>carborane</sub>-Te et en configuration *cis* l'un par rapport à l'autre. L'atome d'azote N1 du **bipy-pip** est dans le prolongement de la liaison C<sub>carborane</sub>-Te1 avec un angle de  $\angle C\text{-Te1}\cdots\text{N1} \approx 171^\circ$  ; on observe donc une liaison chalcogène entre le tellure Te1 du carborane **4** et l'azote N1 du **bipy-pip** avec une distance Te1 $\cdots$ N1 2,834(9) Å soit 78 % (RR) de la somme des rayons de van der Waals. De plus, par la symétrie on peut observer la formation de cette chaîne supramoléculaire 1D en zig-zag (Figure 24b).

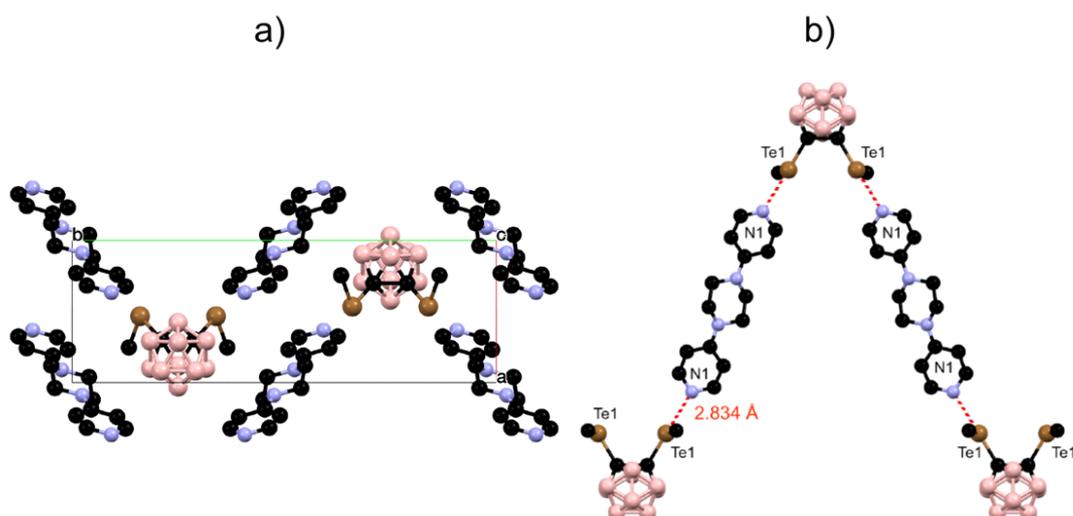


Figure 24 : Organisation et interactions dans  $[1,4\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{pipérazine}][o\text{-Cb}(\text{TeMe})_2]$

#### 5.4 $(2,2'\text{-bipyridine})(o\text{-CbI}_2)$

Les composés co-cristallisent en stœchiométrie 1:1 dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $C2/c$ . Le dérivé carborane est sur un axe binaire. La base de Lewis est située sur un centre d'inversion.

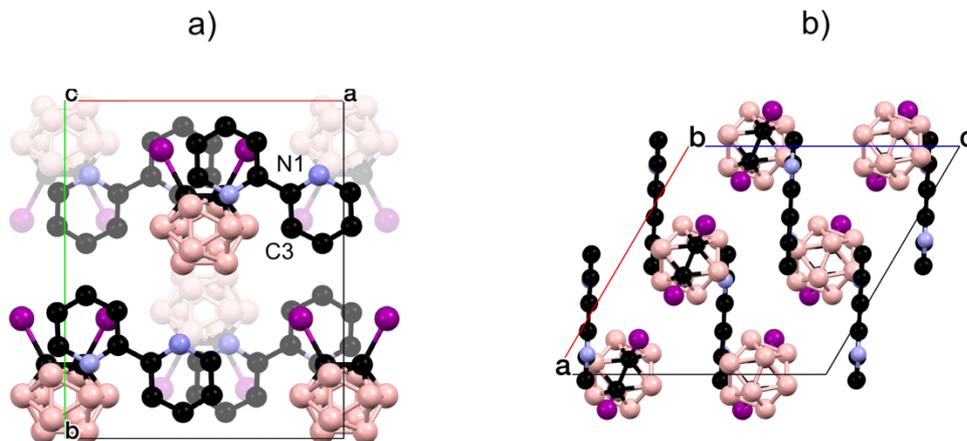


Figure 25 : Organisation dans  $(2,2'\text{-bipyridine})(o\text{-CbI}_2)$  et éléments de symétrie sur la 2,2'-bipyridine

Dans cette structure (Figure 25), la bipyridine est désordonnée sur elle-même; ainsi, l'azote N1 est situé à 50 % à la place du carbone C3. Il est remarquable ici de noter qu'il n'y pas d'interaction impliquant le  $\sigma\text{-hole}$ . Les atomes d'azote de cette base de Lewis sont plus difficilement accessibles par rapport à la 4,4'-bipyridine, ce qui peut expliquer en partie cette absence d'interaction.

## 6 Obtention de composés *nido*-carborane

L'ouverture de la cage *closo*-carborane  $C_2B_{10}H_{12}$  pour former un anion *nido*-carborane  $C_2B_9H_{12}^-$  a été documentée pour la première fois il y a plus de 30 ans.<sup>[17]</sup> Cette dé-boronation est la conséquence de l'attaque nucléophile d'une base (par exemple, des amines primaires ou secondaires)<sup>[18]</sup> sur l'atome de bore le plus électropositif (lié aux deux atomes de carbone). Nous avons obtenu trois structures de ce type, à savoir  $(NBu_4)(nido-o-CbI_2)$  (Figure 26a),  $[bipy-pip-H][nido-o-Cb(TeMe)_2]$  (Figure 26b) et  $(bpa)(nido-o-CbI_2)$  (Figure 26c). Toutes sont le fruit d'une cristallisation par évaporation lente d'une solution d'isopropanol (avec quelques gouttes de dichlorométhane) contenant 5 mg du dérivé carborane et un équivalent de la base de Lewis.

À cause de la charge négative du *nido*-carborane, on s'attend à ce que le  $\sigma$ -hole de l'halogène ou du chalcogène ne soit pas fortement activé. En effet, aucun de ces composés n'a révélé la présence d'interactions  $\sigma$ -hole.

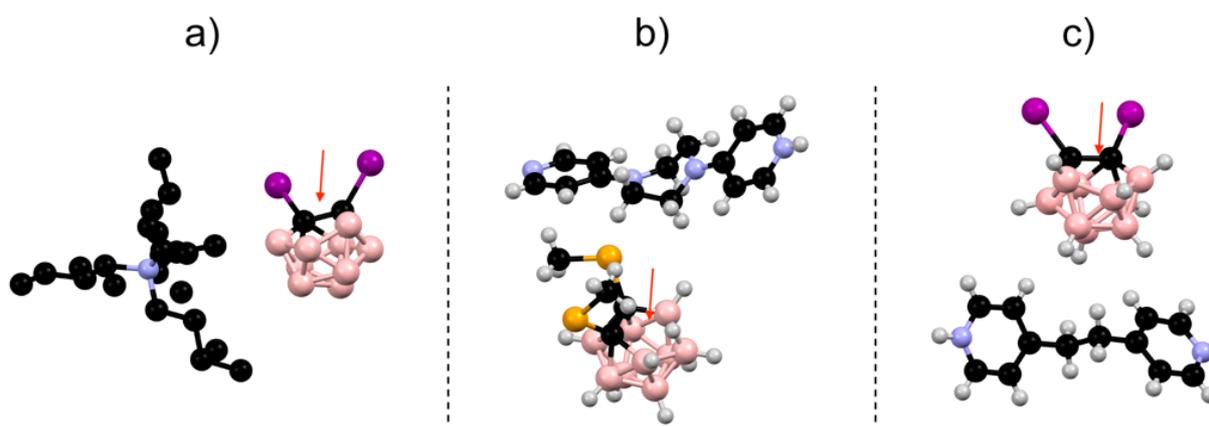


Figure 26 : Structure cristallographique de  $(NBu_4)(nido-o-CbI_2)$  (a),  $[bipy-pip-H][nido-o-Cb(TeMe)_2]$  (b) et  $(bpa-H)(nido-o-CbI_2)$  (c). Les chaînes butyles sont désordonnées. Les flèches rouges signalent l'emplacement du bore manquant.

Dans ce chapitre, nous avons vu comment le groupe *ortho*-carborane pouvait être utilisé pour activer fortement les  $\sigma$ -hole d'atomes d'halogène et de chalcogène. Les co-cristaux obtenus avec des anions halogénures et des bases de Lewis ditopiques présentent en effet des liaisons halogène et chalcogène très courtes (RR ~ 80 %), démontrant l'efficacité de notre stratégie.



## 7 References

- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711–724.
- [2] F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4460–4462.
- [3] R. Lo, J. Fanfrlík, M. Lepšík, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20814–20821.
- [4] K. Hermansson, M. Wójcik, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6039–6048.
- [5] J. Cai, H. Nemoto, B. Singaram, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3383–3386.
- [6] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223.
- [7] C. Vinas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabo, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3844–3845.
- [8] H. Ni, Z. Qiu, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 712–716.
- [9] G. Barberà, A. Vaca, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7309–7316.
- [10] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, T. Bauer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3238–3251.
- [11] M. Herberhold, W. Milius, G.-X. Jin, W. Kremnitz, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2031–2036.
- [12] J. Fanfrlík, M. Lepšík, D. Horinek, Z. Havlas, P. Hobza, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1100–1105.
- [13] P. Scilabra, J. S. Murray, G. Terraneo, G. Resnati, *Cryst. Growth & Des.* **2019**, *19*, 1149–1154.
- [14] N. Biot, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *413*, 213243.
- [15] P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1313–1324
- [16] A. Dhaka, O. Jeannin, I.-R. Jeon, E. Aubert, E. Espinosa, M. Fourmigué, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *132*, 23789–23793.
- [17] R. A. Wiesboeck, M. Frederick. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642–1643.
- [18] L. I. Zakharkin, V. S. Kirillova, *Russ. Chem. Bull.* **1975**, *24*, 2484–2486.



## Chapitre II

### Synthèses des nouveaux TTF pour l'ingénierie cristalline

|   |   |    |
|---|---|----|
| 1 | Méthodes générales pour la préparation de tétrathiafulvalènes (TTF) ..... | 37 |
| 2 | Synthèses des nouveaux TTF pour l'ingénierie cristalline .....            | 50 |
| 3 | Oxydoréduction et transfert de charge .....                               | 63 |
| 4 | References.....   | 67 |

#### 1 Méthodes générales pour la préparation de tétrathiafulvalènes (TTF)

##### 1.1 Préparation de TTF symétriques

Historiquement<sup>[1]</sup>, on peut distinguer trois stratégies (Figure 1) pour préparer des TTF. La première stratégie **I** est basée sur une double condensation d'entités dichalcogénolate avec le tétrachloroéthylène ; la deuxième stratégie **II**, consiste en une monocondensation de deux cycles 1,3-dichalcogénole ; enfin la dernière stratégie **III**, consiste à remplacer un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène sur un TTF déjà formé.

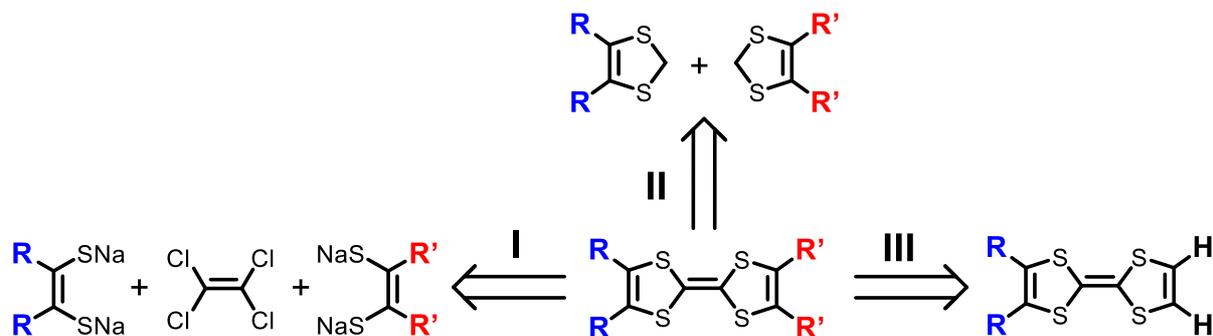


Figure 1 : Principales voies de synthèse des TTF symétriques (si  $R = R'$ ) ou dissymétrique (si  $R \neq R'$ )

La première stratégie est la plus ancienne et elle a notamment permis la préparation en 1926 du dibenzotétrathiafulvalène (DBTTF) par condensation de l'*ortho*-benzènedithiol avec le tétrachloroéthylène en milieu basique.<sup>[2]</sup> Cependant cette voie souffre de rendements très faibles et il n'existe pas une grande variété de 1,2-dithiolates éthyléniques commercialement accessibles.

La deuxième stratégie a été grandement utilisée dans cette thèse. Elle regroupe plusieurs approches dont notamment le couplage de sels de 1,3-dithiolium en milieu basique (II.a) et le

couplage avec un dérivé trivalent du phosphore (II.b). La dernière stratégie consiste à remplacer un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène dans le TTF par un substituant alkyl ou chalcogénoalkyle par exemple.

### 1.1.1 Homo couplage de sels de 1,3-dithiolium (voie de synthèse II.a)

Cette stratégie est employée pour faire des TTF symétriques et même dissymétriques comme nous le verrons plus bas. La Figure 2 montre un exemple de ce type de couplage avec la triéthylamine. Le principe de ce couplage est de déprotoner un sel de dithiolium et de le laisser réagir sur un autre sel de dithiolium pour former un TTF.

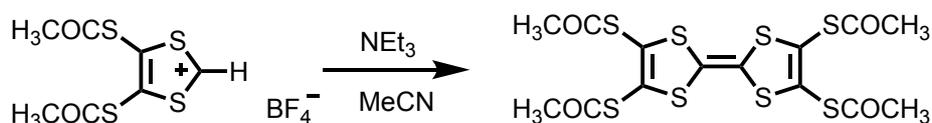


Figure 2 : Exemple de couplage 1,3-dithiolium <sup>[3]</sup>

Le mécanisme<sup>[1]</sup> de cette réaction passe par la génération d'un carbène suivie d'une dimérisation avec un autre carbène (voie a. sur la Figure 3) ou avec un dithiolium (voie b. sur la Figure 3, suivie d'une déprotonation avec la triéthylamine).

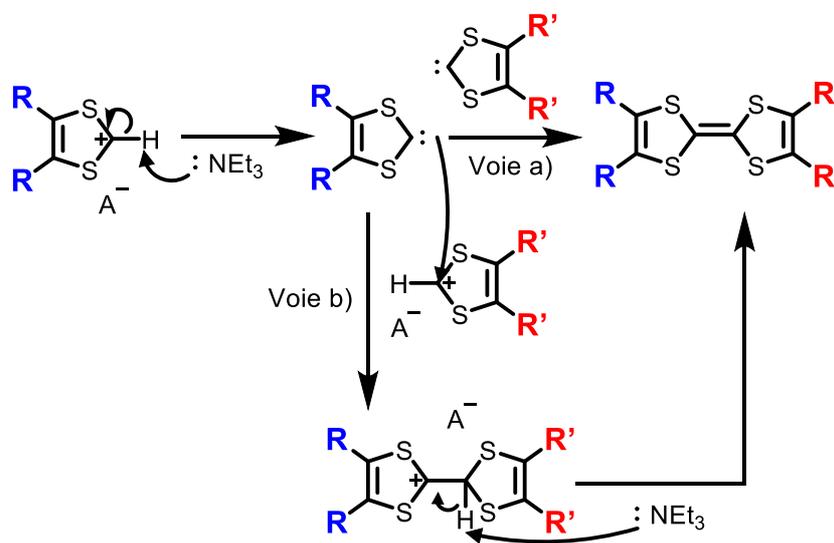


Figure 3 : Mécanisme réactionnel du couplage de 1,3-dithiolium

### 1.1.2 Homo couplage de 1,3-dithiole-2-chalcogénones (voie de synthèse II.b)

Ce couplage consiste à laisser réagir une dithiole-2-chalcogénone sur elle-même avec l'aide de phosphine ou plus couramment de phosphite. Il a été très largement utilisé pour la préparation

de TTF, comme par exemple le BEDT-TTF avec un rendement quasi-quantitatif de 96 %.<sup>[4]</sup> C'est un couplage qui permet aussi de construire des structures plus complexes comme des bis-TTF<sup>[5]</sup> à pont quadruple par exemple. Il a été démontré que la température, la concentration et la nature du réactif phosphoré jouent un rôle crucial pour optimiser la réaction. Le principal avantage de cette stratégie est l'accès facile (généralement en trois étapes)<sup>[1]</sup> à une très grande variété de 1,3-dichalcogénole-2-chalcogénonnes utilisées comme réactifs dans ces réactions.

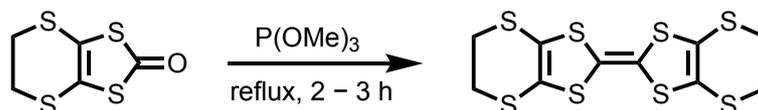


Figure 4 : Exemple d'homo couplage de EDT-dithiol-one conduisant au BEDT-TTF

## 1.2 Préparation de TTF dissymétriques

### 1.2.1 Couplage croisé de sels de 1,3-ditholium

À l'instar de ce qui a été vu en 1.1.1, le principe ici est de mettre en réaction deux sels de ditholium différents dans un milieu basique. Le principal inconvénient est la formation concomitante des deux sous-produits symétriques, nécessitant donc une séparation chromatographique pour isoler le TTF ciblé. Lorsque les polarités des trois produits de couplage sont trop proches, il est difficile de séparer le TTF non symétrique souhaité.<sup>[1,6]</sup> La Figure 5 donne un exemple dans lequel la séparation a été possible.

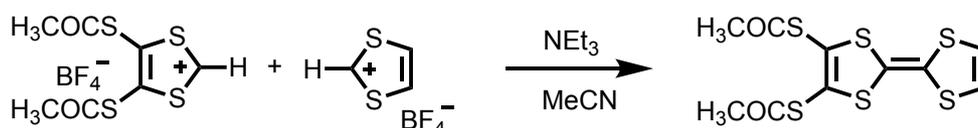


Figure 5 : Exemple de couplage de cations 1,3-ditholium différents<sup>[3]</sup>

### 1.2.2 Couplage croisé de 1,3-dithiole-2-chalcogénonnes

Comme l'illustre la Figure 6, l'idée de cette stratégie est d'associer deux dithiole-chalcogénonnes différentes pour former un TTF dissymétrique.

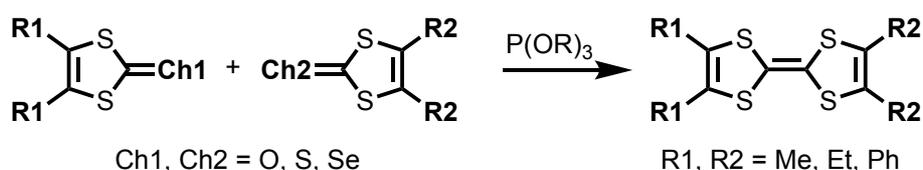


Figure 6 : Schématisation du couplage croisé entre deux 1,3-dithiole-2-chalcogénonnes différentes

Sans mentionner les conditions réactionnelles (solvant, température, temps...), on remarque qu'il y a déjà 4 paramètres différents : **R1**, **R2**, **Ch1** et **Ch2**. Ainsi, la mise au point et l'optimisation de ce genre de couplage est complexe. Le couplage croisé de deux 1,3-dichalcogénole-2-chalcogénonnes a été utilisé pour la première fois en 1970 par Hartzler.<sup>[7]</sup> Le premier inconvénient de cette stratégie est la formation des deux TTF symétriques, TTF-(**R1**)<sub>4</sub> et TTF-(**R2**)<sub>4</sub>, en plus du produit dissymétrique. Selon la polarité relative des trois produits, la séparation chromatographique du TTF cible peut être particulièrement difficile. De plus, cette stratégie souffre d'un autre désavantage : les substituants **R1**, **R2** de la chalcogénone ont une forte influence sur la réactivité. Il est connu que de substituer l'une des deux dithiole chalcogénonnes par un groupe électroattracteur comme CO<sub>2</sub>Me<sup>[8]</sup> ou thioproprionitrile (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN) permet d'augmenter le rendement en TTF dissymétrique. Cet effet est particulièrement notable sur le couplage mettant en jeu la sélénone substituée par deux groupements ester CO<sub>2</sub>Me et la sélénone substituée par un cycle benzénique (Figure 7). Ce dernier conduit effectivement au TTF dissymétrique espéré avec un rendement supérieur à 50 %<sup>[9]</sup> alors que le remplacement du benzène par un cyclopentyle ne donne le produit dissymétrique qu'avec un faible rendement.<sup>[10]</sup> On met ici clairement en évidence que les sélénones portant un groupement plutôt donneur (cyclopentyle) défavorisent le couplage par rapport au benzène (relativement attracteur). Ceci est général : le couplage à l'aide de phosphite fonctionne assez mal avec les dithioles portant des groupements donneurs. De plus, Cava *et al.* ont montré que si l'on utilise deux sélénones avec des réactivités très différentes (comme le couple (**a**, **b**) sur la Figure 7) on n'obtient pas le produit dissymétrique.<sup>[10]</sup> Ainsi il n'est pas évident de prévoir à priori l'impact qu'aura la substitution d'un dithiole sur le couplage.

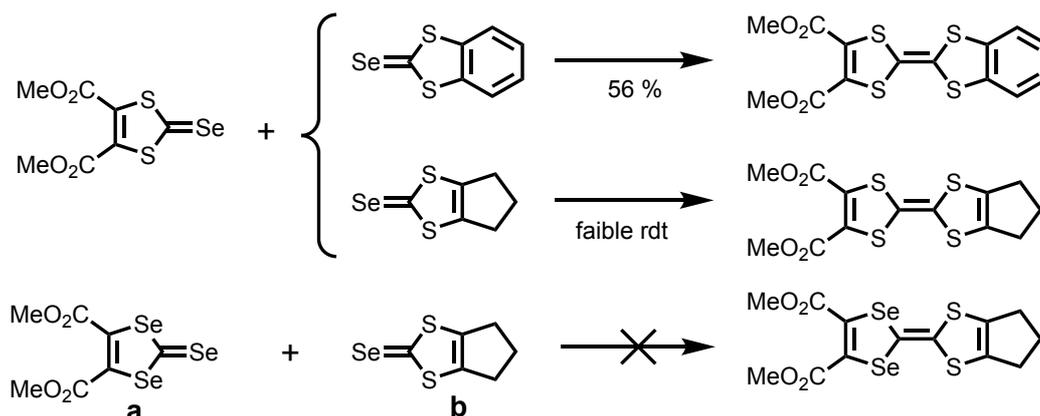


Figure 7 : Impact de la substitution des sélénones sur le rendement du TTF dissymétrique

Enfin, un autre inconvénient de cette stratégie réside dans le fait que le rendement de ce couplage est fortement affecté par le choix des chalcogénonnes utilisées (Ch1, Ch2). De nombreux rapports contradictoires ne permettent pas à ce jour de définir une règle générale. Le couplage

pour former le bis(cyanoéthylthio)TTF protégé (Figure 8) voit effectivement son rendement être multiplié par presque 4 selon le choix des deux chalcogénones.<sup>[1]</sup> Bien qu'il soit difficile de prévoir à priori le choix optimal des synthons, il semble clair que l'utilisation du couple dithiole-thione / dithiole-one améliore significativement le rendement du TTF dissymétrique par rapport au couple dithiole-thione / dithiole-thione.<sup>[11]</sup>

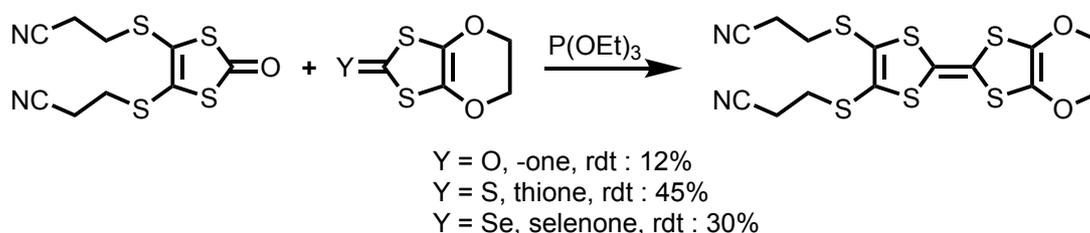


Figure 8 : Impact de la nature de la chalcogénone sur le couplage croisé

Cette stratégie est cependant l'une des plus utilisées encore aujourd'hui. Ce couplage a permis d'obtenir une grande variété de systèmes. Comme illustré sur la Figure 9, on peut citer notamment :

- la synthèse de TTF lié à un groupe porphyrine. <sup>[12]</sup>
- la synthèse de dérivés bis-condensés du TTF<sup>[13,14]</sup> comme le 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalène (BDT-TTP) connu pour donner des sels conducteurs. En effet, le BDT-TTP a tendance à former ce que l'on appelle le packing de type  $\beta$  (l'empilement des donneurs est uniforme), ce qui a pour conséquence de stabiliser l'état métallique même à basse température.

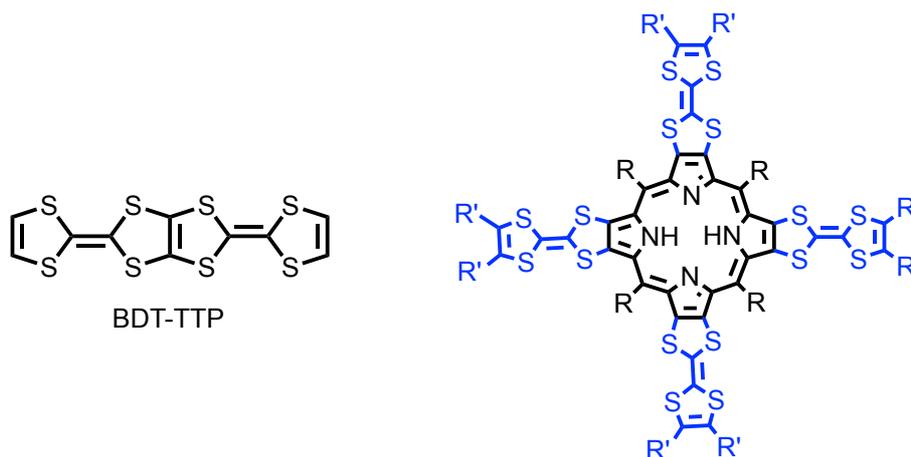


Figure 9 : BDT-TTP et TTF greffé sur une porphyrine

Le mécanisme réactionnel le plus communément admis pour tous ces couplages « phosphite » est présenté sur la Figure 10.

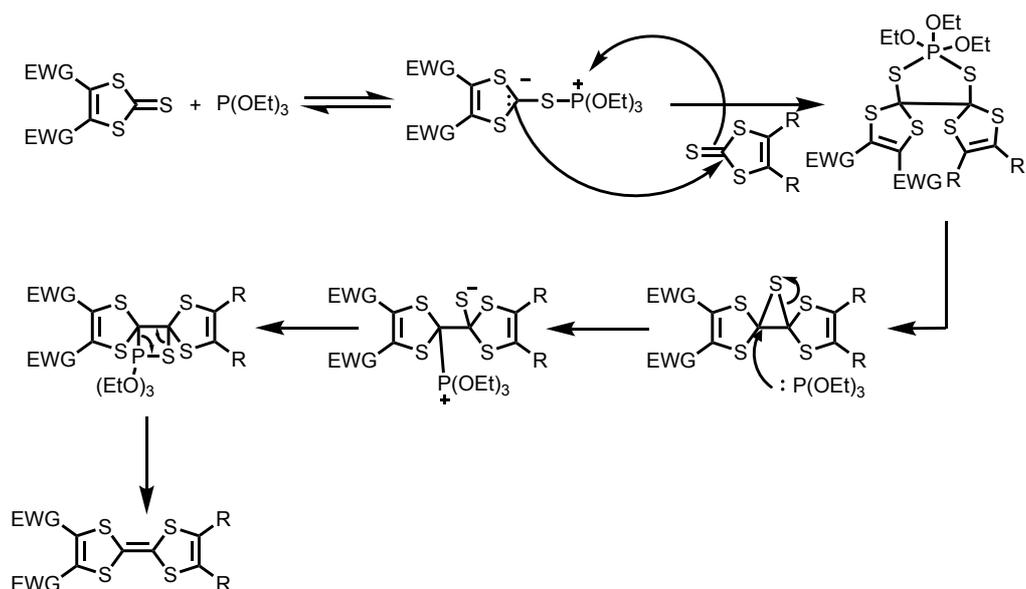


Figure 10 : Mécanisme réactionnel du couplage avec la triéthylphosphite  $P(OEt)_3$

### 1.2.3 Couplage croisé entre phosphonium et dithiolium (intermédiaire phosphorane)

Dans l'idée d'être toujours plus sélectif et d'éviter la formation des mélanges qui caractérisent les méthodes de synthèse précédentes, de nouvelles voies ont été recherchées. Par exemple, la synthèse des dérivés benzo-TTF par Cava *et al.* (Figure 11) est particulièrement intéressante car fortement sélective. Cette synthèse met en jeu un sel de phosphonium qui réagit sur un dithiolium substitué.<sup>[1]</sup> Les auteurs précisent qu'il n'y a presque pas de formation des TTF symétriques avec cette voie d'accès. Cependant, le milieu étant basique ( $NEt_3$ ), il n'est pas impossible d'obtenir le produit d'homo-couplage du dithiolium. Le schéma de synthèse est représenté sur la Figure 11.

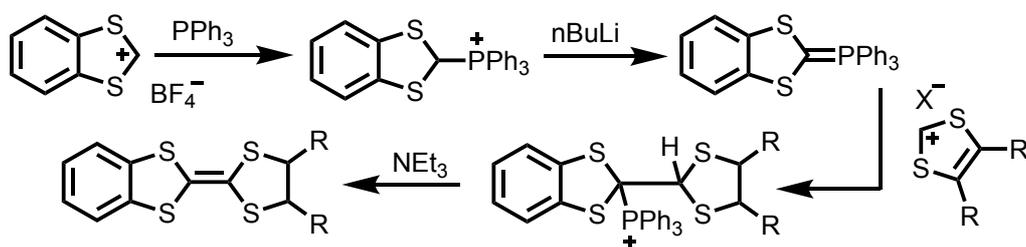


Figure 11 : Synthèse de TTF à partir de phosphonium et dithiolium

Une astuce utilisée pour éviter la réaction du dithiolium sur lui-même est de le remplacer par un sel de 2-chalcogénolium.<sup>[15]</sup> Cette technique a permis d'obtenir une série de TTF « bridge », c'est-à-dire reliés par l'extérieur du noyau TTF (Figure 12) avec de bons rendements.<sup>[16]</sup>

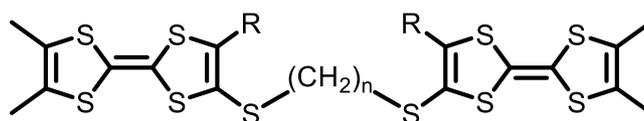


Figure 12 : TTF "bridge"

#### 1.2.4 Couplage croisé entre phosphonate d'ester et iminium (Horner-Wadsworth-Emmons)

Ce couplage répond ici encore à la recherche de sélectivité, il est illustré sur la Figure 13. Autrement dit, il est nécessaire de limiter voire de supprimer la formation des produits d'homocouplage. Dès 1988, Lerstrup *et al.* publient une synthèse faisant réagir un phosphonate et un sel d'iminium.<sup>[17]</sup> Il s'agit en quelque sorte d'une version améliorée de la réaction de Wittig en ce sens qu'elle tire parti de la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE).

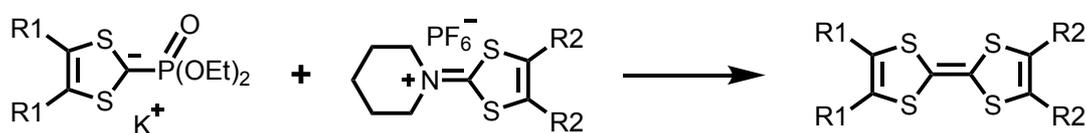


Figure 13 : Schéma réactionnel du couplage de Horner-Wadsworth-Emmons

Il a été établi que la première partie du mécanisme (jusqu'à l'obtention du composé **14d** sur la Figure 14) est quantitative.<sup>[18]</sup> La première étape consiste à abstraire le proton du phosphonate **14a**. La présence du groupe électroattracteur permet de stabiliser ce carbanion et par conséquent de faciliter la déprotonation. Il est ainsi possible d'utiliser des bases comme tBuOK. Ensuite, l'addition nucléophile du carbanion phosphonate **14b** sur le sel de pipéridinium **14c** permet la formation de l'adduit **14d**. Une bonne manière d'améliorer le rendement est d'ailleurs de ne pas chercher à isoler cet intermédiaire **14d** qui est assez sensible à l'air. La deuxième étape correspond à la déamination acide de **14d**. Cet intermédiaire est initialement protoné par MeCOOH anhydre pour donner **14e**, qui subit une désamination pour donner l'intermédiaire acétate **14f** par élimination de la pipéridine. Il s'en suit une cyclisation pour former l'intermédiaire de type oxaphosphétane **14g**. Enfin, l'addition nucléophile de l'anion acétate, permet de produire le TTF final **14h** ainsi que l'anhydride mixte (EtO)<sub>2</sub>PO(OAc).

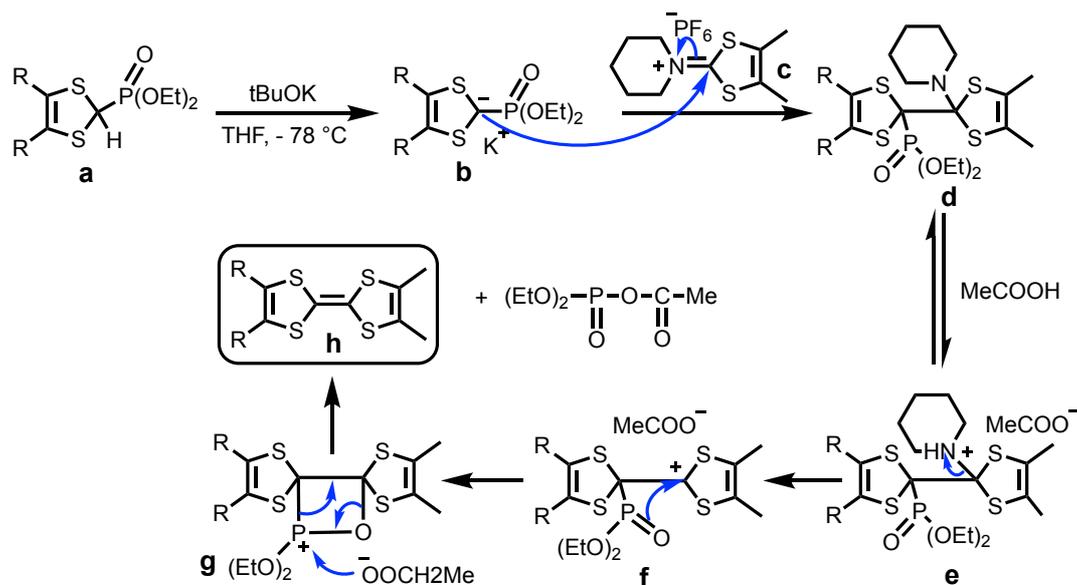


Figure 14 : Mécanisme réactionnel

L'avantage principal de la méthode est qu'elle est totalement sélective. De plus, elle fonctionne très bien pour concevoir des TTF portant des groupements donneur, ce qui était l'un des points limitant des couplages précédents. Le tableau suivant donne quelques exemples utilisant ce couplage (Figure 15).

| Phosphonates<br>Iminium<br>Salts |         |         |         |
|----------------------------------|---------|---------|---------|
|                                  | <br>58% | <br>79% | <br>50% |
|                                  | <br>61% | <br>68% | <br>58% |
|                                  |         | <br>80% | <br>82% |
|                                  | <br>23% | <br>40% |         |
|                                  | <br>40% | <br>38% | <br>17% |

Figure 15 : Exemples de couplage entre phosphonate et sel d'iminium

### 1.2.5 Couplage organométallique entre organostannique et ester

En 1995, Yamada *et al.* développent une synthèse organométallique entièrement sélective basée sur la réaction d'un dichalcogénolate d'organoétain avec un ester en présence d'un acide de Lewis tel que  $\text{Al}(\text{Me})_3$ .<sup>[19,20]</sup> Ce couplage conduit à l'obtention exclusive du TTF dissymétrique à cause de la nature chimique complètement différente des deux réactifs. Il s'agit d'un couplage entre le dithiolate protégé par un groupement  $\text{SnBu}_2$  (substitué par  $\text{R}_1$  sur la Figure 16) et un ester de dithiole (substitué par  $\text{R}_2$ ).

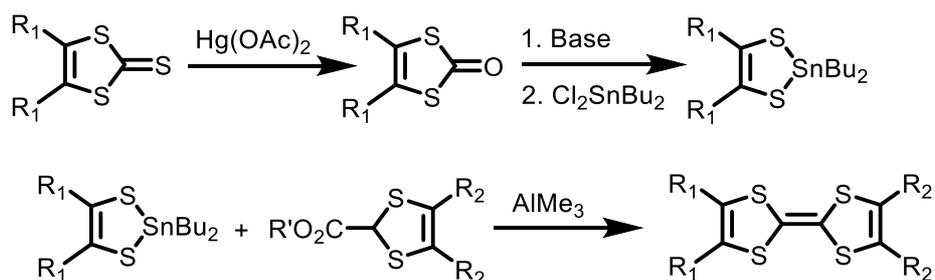


Figure 16 : Principe de la condensation Yamada

Bien que le mécanisme de cette réaction de couplage n'ait pas été étudié en détail, il est probable qu'il se déroule comme indiqué sur la Figure 17.<sup>[18]</sup> Il y a d'abord deux réactions d'échange de métaux en Sn et Al. Le dichalcogénolate de bis(diméthylaluminium) ainsi formé fait une addition nucléophile sur l'ester pour donner un « chalcogénoester ». Enfin, l'attaque nucléophile intramoléculaire du chalcogénolate d'aluminium restant sur la fonction carbonyle CO suivie de la perte de  $\text{Me}_2\text{AlOH}$  produit le TTF dissymétrique souhaité.

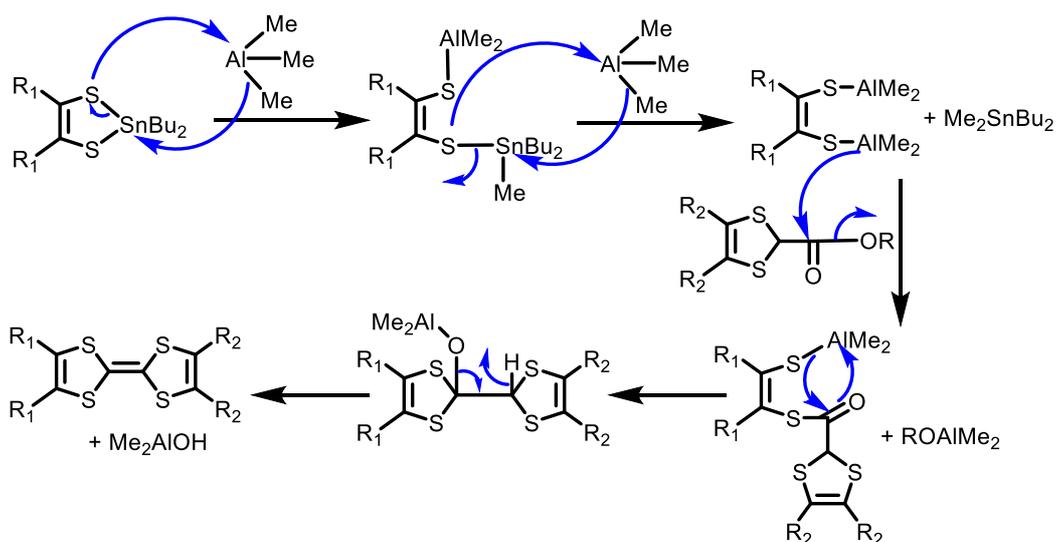


Figure 17 : Mécanisme de la condensation Yamada

### 1.3 Fonctionnalisation de tétrathiafulvalènes par lithiation

Cette stratégie a été proposée pour la première fois par Green<sup>[1]</sup> qui a pu obtenir de cette façon toute une série de composés substitués en partant du TTF. Le point clé de cette stratégie est lié au caractère acide des atomes d'hydrogène du TTF. Comme le pKa de ces hydrogène est estimé à 48,<sup>[21]</sup> il faudra donc une base forte pour les abstraire. Ils peuvent ainsi être substitués par du lithium dans une réaction de métallation avec du LDA ou du *n*BuLi. L'organolithien ainsi obtenu est évidemment sensible à l'air mais surtout très réactif même à basse température, et il réagit donc immédiatement avec divers électrophiles pour donner le TTF fonctionnalisé correspondant par substitution nucléophile. Comme le décrit Garin dans sa revue<sup>[22]</sup>, il existe un équilibre entre les espèces multi-lithiées à des températures plus élevées (cf Figure 18).

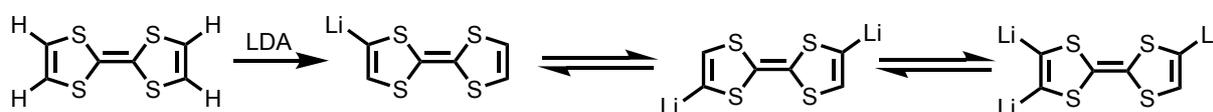


Figure 18 : Equilibre des TTF lithiés

De manière plus surprenante encore, même en utilisant un seul équivalent de LDA, on peut constater la formation des produits di-, tri- et tetra-substitués.<sup>[23]</sup> Avec deux équivalents de LDA, le produit di-substitué de la Figure 18 est généralement formé. Il est également intéressant de noter que la substitution des tétrathiafulvalènes par des groupes donneurs d'électrons (*i.e.* méthyle), dirigent la lithiation vers la moitié dithiole non substitué, tandis que les groupes attracteurs d'électrons (*i.e.* éthoxycarbone), augmentent l'acidité des protons adjacents, donnant ainsi naissance à des dérivés 4,5-disubstitués.<sup>[1]</sup> De plus, substituer le TTF avec des méthyles permet de limiter la lithiation aux sites non substitués (le Me<sub>3</sub>TTF ne peut être que mono-lithié par exemple). Comme l'illustre la Figure 19, cette stratégie permet d'accéder à une grande variété de fonctions.<sup>[24-27]</sup>

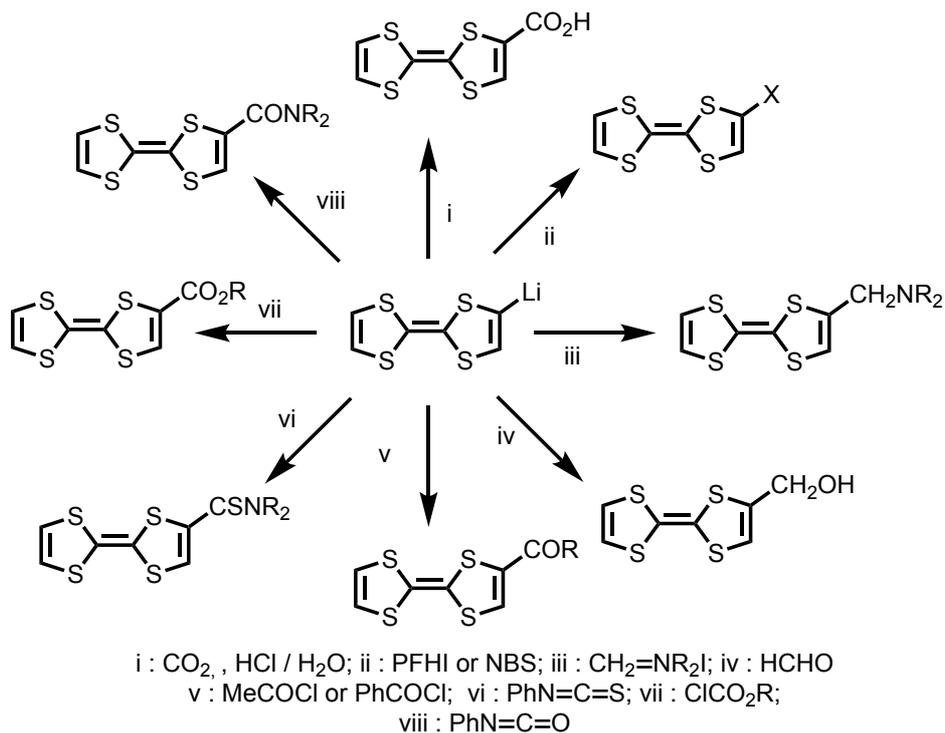


Figure 19 : Exemples de TTF accessibles avec la lithiation.<sup>[26]</sup>

### 1.3.1 Exemples de groupes organiques

Les structures cristallines des TTF neutres sont principalement contrôlées par des interactions non-directionnelles de type van der Waals. Pour diriger l'organisation cristalline des TTF de façon rationnelle et prédictible, ils ont été fonctionnalisés avec des groupes organiques capables d'être engagés dans des interactions intermoléculaires directionnelles, comme la liaison hydrogène. En effet, cette dernière paraît inévitable étant donné la nature organique de nos molécules. Les valeurs typiques à retenir pour la distance H...A sont de 1,60 – 1,80 Å pour les liaisons O-H...O et de 1,80 – 2,00 Å pour les liaisons N-H...O.

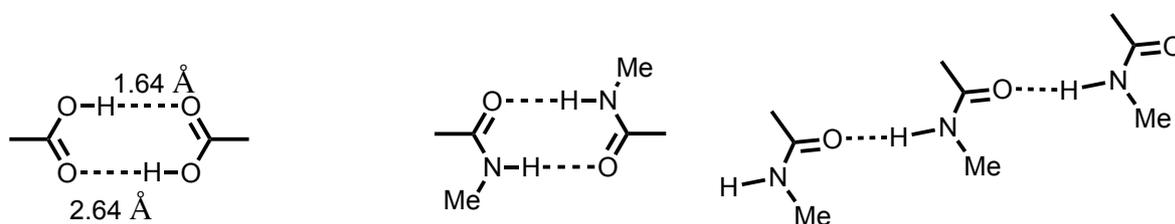


Figure 20 : Motifs d'association via des liaisons hydrogène

À l'état solide, les liaisons hydrogène ont tendance à former des motifs stables tels que ceux illustrés sur la Figure 20. Cependant, même dans un TTF neutre, on peut observer des réseaux

de liaisons hydrogène plus complexes comme les cycles illustrés sur la Figure 21. Les solvants peuvent aussi compléter le réseau (Figure 21b).

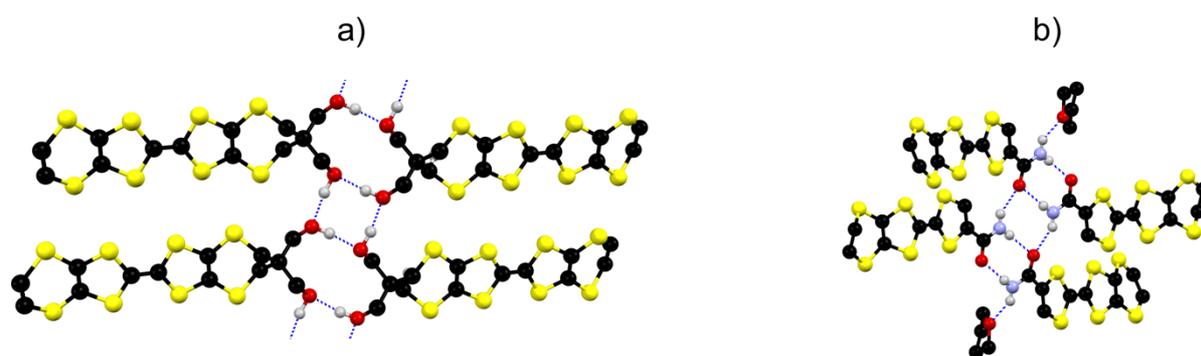


Figure 21 : Exemples de liaisons hydrogène dans EDT-PDT-(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>TTF<sup>[28]</sup> (a) et EDT-TTF-CONH<sub>2</sub> . THF<sup>[29]</sup> (b)

### 1.3.2 Introduction des halogènes et chalcogènes

Les interactions halogène•••halogène et chalcogène•••chalcogène ont été définies dans le chapitre d'introduction. Parmi les nombreux tétrathiafulvalènes halogénés dont la synthèse a été décrite jusqu'à présent, seuls quelques-uns ont été caractérisés par cristallographie ; seules quelques structures de donneurs neutres présentent des interactions halogène•••halogène. Le but ici n'est pas d'en faire une liste exhaustive (pour plus de détail voir la revue<sup>[30]</sup>) mais de donner quelques exemples en se focalisant sur des produits relativement analogues aux nouveaux TTF décrits dans la suite de ce chapitre. Ainsi, le *E*-di-iodoTTF cristallise avec deux interactions I•••I avec des angles  $\angle C-I\cdots I$  proches de 176° typiques des liaisons halogène de type II (Figure 22). L'*ortho*-TTFBr<sub>2</sub> a été également cristallisé et il contient uniquement une liaison Br•••Br de type I (cf Chapitre d'introduction). Au sein de notre équipe, les donneurs : EDT-TTFI<sup>[31]</sup> et EDT-TTFI<sub>2</sub><sup>[32]</sup> ont été synthétisés et cristallisés par J. Lieffrig (Thèse 2012) mais ces derniers ne présentent pas d'interaction remarquable à l'état neutre.

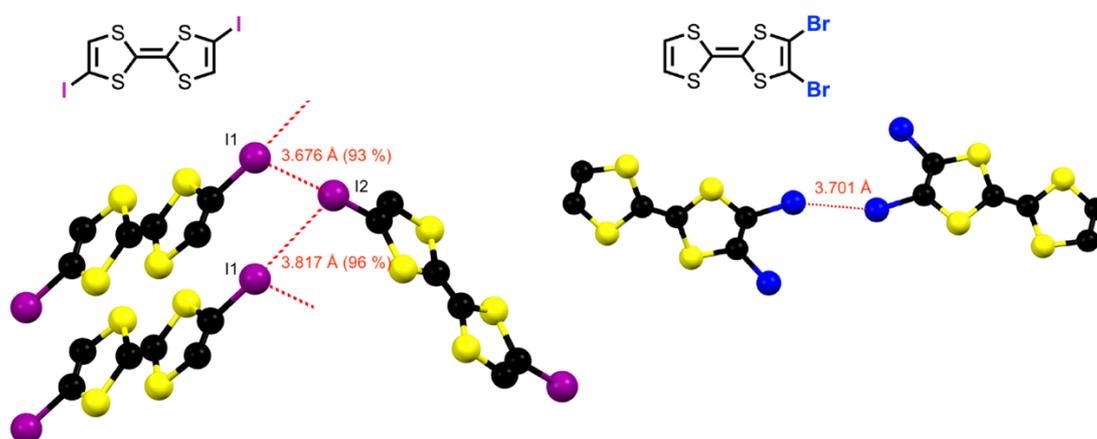


Figure 22 : Exemples de liaisons halogène dans *E*-TTFI<sub>2</sub><sup>[33]</sup> (gauche) et TTFBr<sub>2</sub><sup>[23]</sup> (droite)

Du point de vue synthétique l'iodation est réalisée le plus souvent à l'aide d'un réactif électrophile : l'iodure de perfluorohexyle ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{I}$ ). 1,5 Équivalent de ce réactif est ajouté à une solution de TTF lithié dans du THF à  $-60^\circ\text{C}$ . Le mélange réactionnel est agité à basse température (1 h) puis à température ambiante (1 h) pour ensuite être neutralisé avec de l'eau. Le produit ( $\text{TTFI}_2$ ) est extrait à l'éther diéthylique puis purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant  $\text{CS}_2$ :éther de pétrole, 1:1). Cette méthode permet d'obtenir de très bons rendements ( $\sim 70\%$ ). Le dérivé di-bromé est obtenu de la même manière mais avec le 1,2-dibromotétrachloroéthane ( $\text{BrCl}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{Br}$ ) comme source de brome électrophile.

Concernant  $\text{TTF}(\text{SeR})_4$  et  $\text{TTF}(\text{TeR})_4$  et ces composés ont été préparés directement à partir du TTF tétra-lithié. On laisse réagir ce dernier avec du sélénium ou du tellure en poudre (à  $-78^\circ\text{C}$ ) puis on ajoute l'halogénure d'alkyle correspondant. Les rendements reportés pour cette dernière étape se situent entre 51 % et 83 % selon la longueur de la chaîne.<sup>[36]</sup> D'une manière générale, on trouve peu d'interaction chalcogène-chalcogène dans les cristaux de ces molécules à l'état neutre. On trouve cependant quelques exemples avec les molécules sélénées de la Figure 23 et l'exemple telluré de la Figure 24.

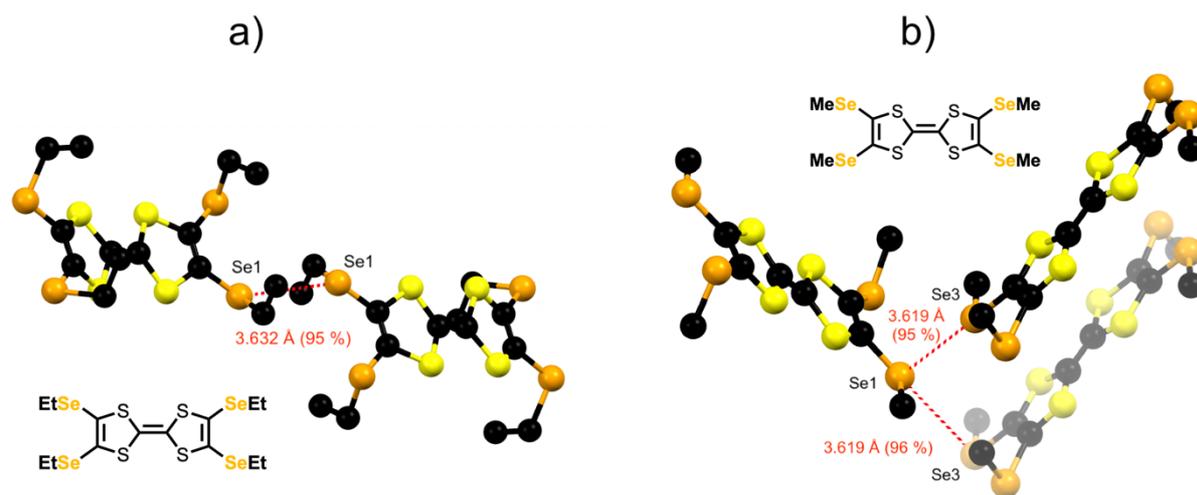


Figure 23 : Exemples de liaisons chalcogène dans  $\text{TTF}(\text{SeEt})_4$ <sup>[34]</sup> (a) et  $\text{TTF}(\text{SeMe})_4$ <sup>[35]</sup> (b)

La structure du  $\text{TTF}(\text{SeMe})_4$  est un bon exemple pour illustrer l'anisotropie du nuage électronique du sélénium (Figure 23b). En effet, **Se1** joue successivement le rôle de donneur et d'accepteur de liaison chalcogène. De plus, ces deux interactions sont très linéaires avec  $\angle\text{C}-\text{Se3}\cdots\text{Se1} \approx 179^\circ$  et  $\angle\text{C}-\text{Se1}\cdots\text{Se3} \approx 177^\circ$ .

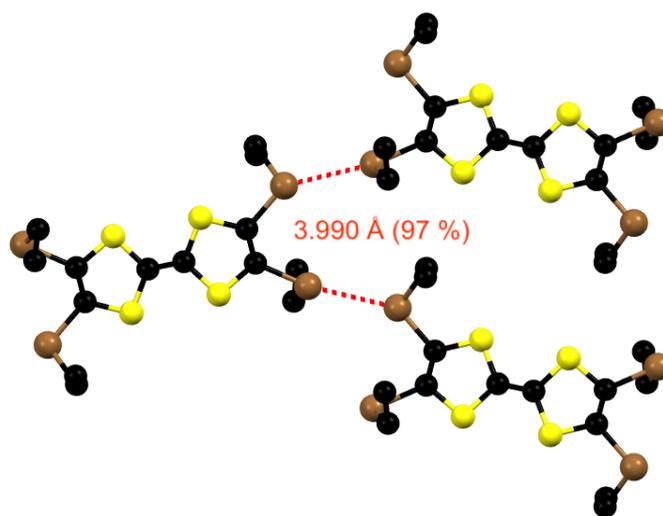


Figure 24 : Interaction tellure-tellure dans  $TTF(TeEt)_4$ <sup>[37]</sup>

## 2 Synthèses des nouveaux TTF pour l'ingénierie cristalline

Comme nous l'avons montré ci-dessus, les quelques exemples extraits de la littérature montrent que des interactions intermoléculaires directionnelles peuvent être générées sur les TTF chalcogénés, même à l'état neutre. Dans cette thèse, nous introduirons systématiquement des groupes –SeMe ou –I dans une série de différents cœurs TTF, et nous étudierons leurs structures et leurs propriétés physiques. Dans la suite de ce chapitre, la synthèse de ces nouvelles molécules TTF est présentée.

### 2.1 (Z,E)-(SMe)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TTF

#### 2.1.1 Synthèse

La préparation du TTF cible avait déjà été décrite précédemment.<sup>[38]</sup> Dans cette publication, l'abstraction des protons du (Z,E)-2,6(7)-bis(méthylthio)tétrathiafulvalène (parfois abrégé BMT-TTF, noté **5** sur la Figure 25) avec du *n*BuLi et la réaction de cet organolithien sur le 1,2-diiodoéthane dans l'éther conduisait au TTF **6**. Le BMT-TTF **5** a été préparé en adaptant des procédures publiées.<sup>[39]</sup> Le point de départ est le complexe de zinc **1** qui peut fournir la dithiole thione **2** lorsque l'hydrobromure de pyridine est ajouté au mélange réactionnel.<sup>[40]</sup> Il s'ensuit la séquence : oxymercuration pour conduire à **3** suivie d'un homocouplage à l'aide de P(OEt)<sub>3</sub> pour obtenir le TTF **4**. Le corps du TTF étant formé, il ne reste plus qu'à le substituer. Ainsi, on retire les groupements propionitrile avec de l'hydroxyde de césium<sup>a</sup> pour ensuite alkyler

<sup>a</sup> Le méthanolate, obtenu en laissant réagir du sodium métallique dans du méthanol sec, peut ici tout à fait convenir.

avec l'iodométhane. Pour finir, le TTF **6** est obtenu par déprotonation du **5** par le LDA, puis par la réaction du dilithien formé avec  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$  comme source électrophile d'iode. Ceci permet d'obtenir le  $(Z,E)$ - $(\text{SMe})_2\text{I}_2\text{TTF}$  avec un rendement de 60 %, après la recristallisation dans l'acétate d'éthyle.

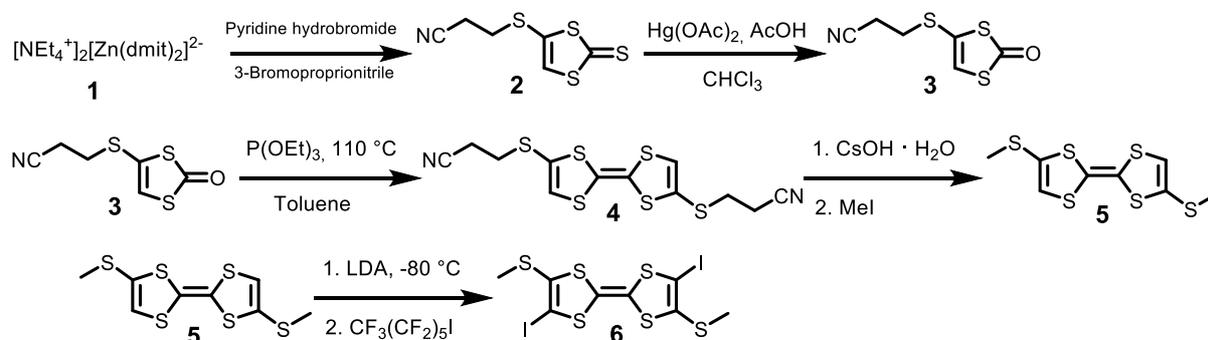


Figure 25 : Schéma de synthèse de  $(Z,E)$ - $(\text{SMe},\text{I})_2\text{TTF}$

### 2.1.2 Description structurale de $E$ - $(\text{SMe},\text{I})_2\text{TTF}$

La molécule **6** cristallise dans le système monoclinique, dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Elle est située sur un centre d'inversion ce qui lui confère une conformation  $E$ . Elle présente de légères distorsions de planéité avec les cycles dithioles pliés le long de la charnière S - - - S de  $6,7^\circ$  par rapport au plan central<sup>a</sup>  $\text{C}_2\text{S}_4$ . Les substituants méthyle sont orientés hors du plan moyen (visible sur la Figure 26). Les molécules s'empilent suivant l'axe  $a$  avec une distance plan-à-plan de 3,68 Å compatible avec leur caractère neutre. L'atome d'iode n'est pas engagé dans une liaison halogène  $\text{I}\cdots\text{I}$  et les contacts  $\text{I}\cdots\text{S}$  les plus courts dépassent 3,88 Å, au-dessus de la somme des rayons de van der Waals (3,78 Å).

<sup>a</sup> Dans cette thèse je nomme plan moyen, le plan défini par les quatre atomes de soufre du noyau d'un TTF.

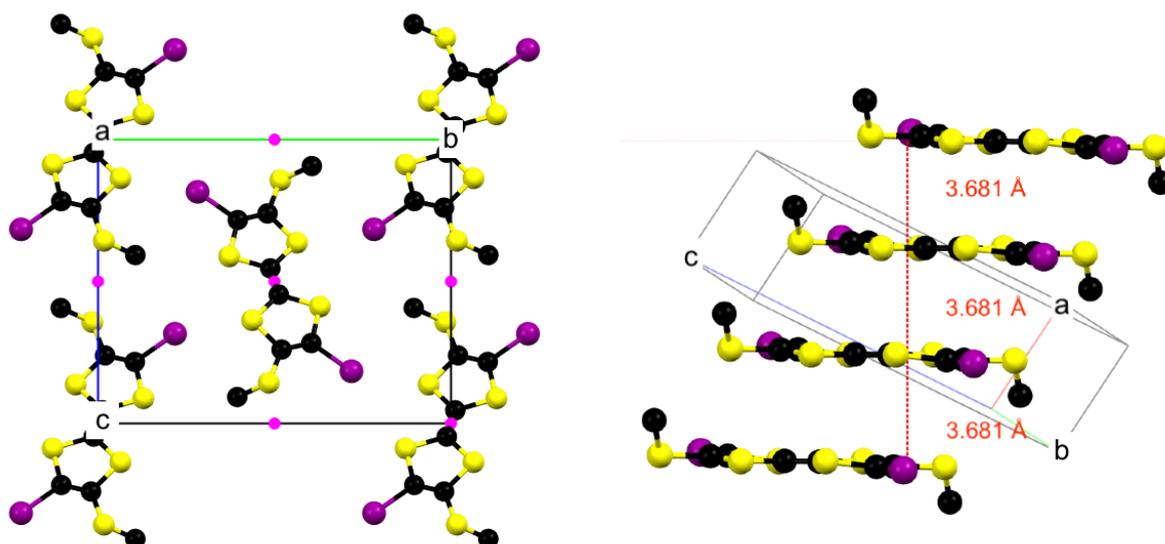


Figure 26 : Organisation cristalline de  $E-(SMe)_2I_2TTF$

## 2.2 *ortho*-(SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub>

### 2.2.1 Synthèse du vinylène trithiocarbonate

Bien que commercialement disponible, le vinylène trithiocarbonate a été abondamment utilisé dans cette thèse, il était donc préférable d'avoir une voie d'accès simple et efficace. En 1974 la synthèse de ce composé fut publiée par L. Russell Melby *et al.*<sup>[41]</sup>. Le même procédé est encore utilisé aujourd'hui, la Figure 27 donne une vue d'ensemble de la synthèse.

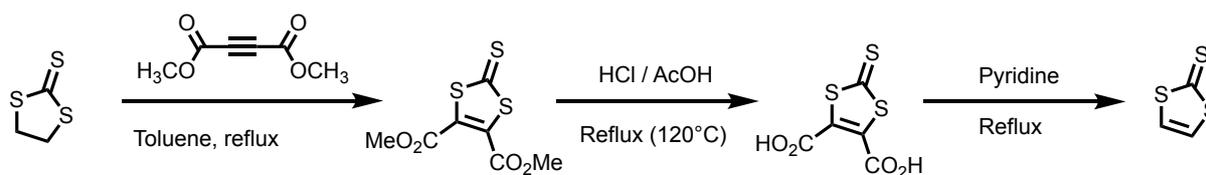


Figure 27 : Synthèse du vinylène trithiocarbonate

Elle se déroule en trois étapes : 1) addition 1,3-dipolaire entre l'éthylène trithiocarbonate et de l'éthyne dicarboxylate de diméthyle pour conduire au diester ; 2) hydrolyse en milieu acide pour conduire au diacide carboxylique correspondant ; 3) décarboxylation dans la pyridine pour obtenir le composé final. Lorsque ces étapes sont réalisées avec précaution, le rendement de chaque étape est supérieur à 80 %.

### 2.2.2 Synthèse de *ortho*-(SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub>

La conception du *ortho*-(SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub> utilise le couplage croisé à base de phosphite. Dans ce type de synthèse, on peut élaborer en parallèle les deux moitiés **7** et **9** sur la Figure 28.

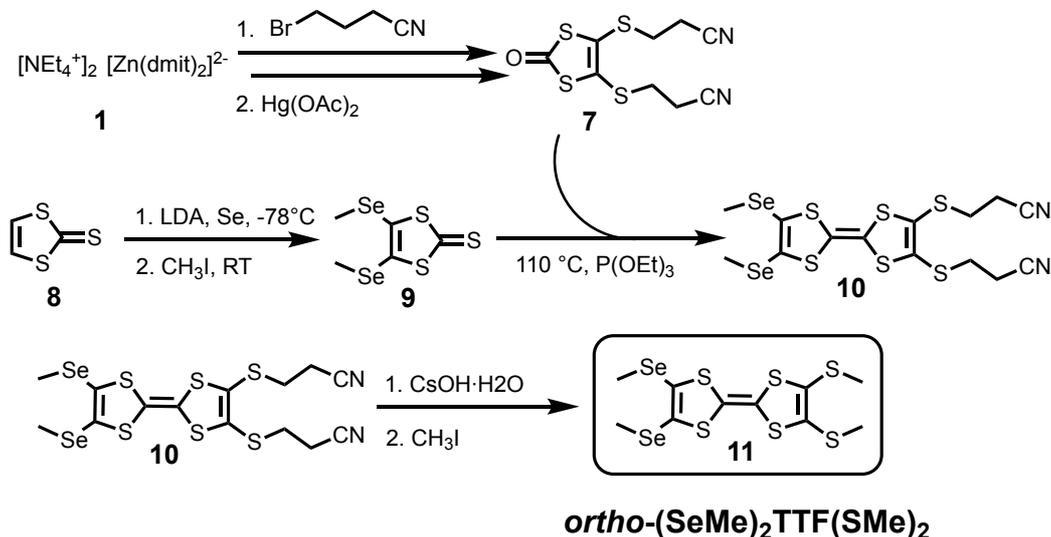


Figure 28 : Schéma de synthèse du (SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub>

La dithiol-one **7** est relativement facile d'accès : le [Zn(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> suspendu dans l'acétonitrile est chauffé à reflux en présence d'un excès de 3-bromopropionitrile conduisant à la dithiolthione correspondante puis le groupement thiocarbonyl est converti en carbonyle par la réaction avec l'acétate de mercure(II) pour conduire à la dithiolone **7**. L'autre moitié **9** est obtenue par la séquence lithiation, addition de sélénium métallique, alkylation avec l'iodométhane sur le vinylène trithiocarbonate **8**. Sur les deux moitiés, cette dernière est la plus laborieuse à réaliser car le vinylène trithiocarbonate **8** est lui-même le fruit de trois étapes de synthèse (*c.f.* ci-dessus). On réalise alors un couplage entre **7** et **9** avec P(OEt)<sub>3</sub> pour obtenir le TTF **10** que l'on peut isoler des produits symétriques par chromatographie sur colonne de silice. On réalise enfin une déprotection des groupements propionitrile avec CsOH·H<sub>2</sub>O et une alkylation avec CH<sub>3</sub>I pour obtenir le TTF final **11**.

### 2.2.3 Description structurale de l'*ortho*-(SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub> **11**

J'ai pu isoler deux phases cristallines de (SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub> **11**, toutes deux cristallisant dans le système monoclinique. Comme on peut le voir sur la Figure 29 ces deux phases,  $\alpha$  et  $\beta$ , sont isostructurales du TTF(SMe)<sub>4</sub> (CCDC DIFVET) et du TTF(SeMe)<sub>4</sub> (CCDC KERNAW) respectivement.

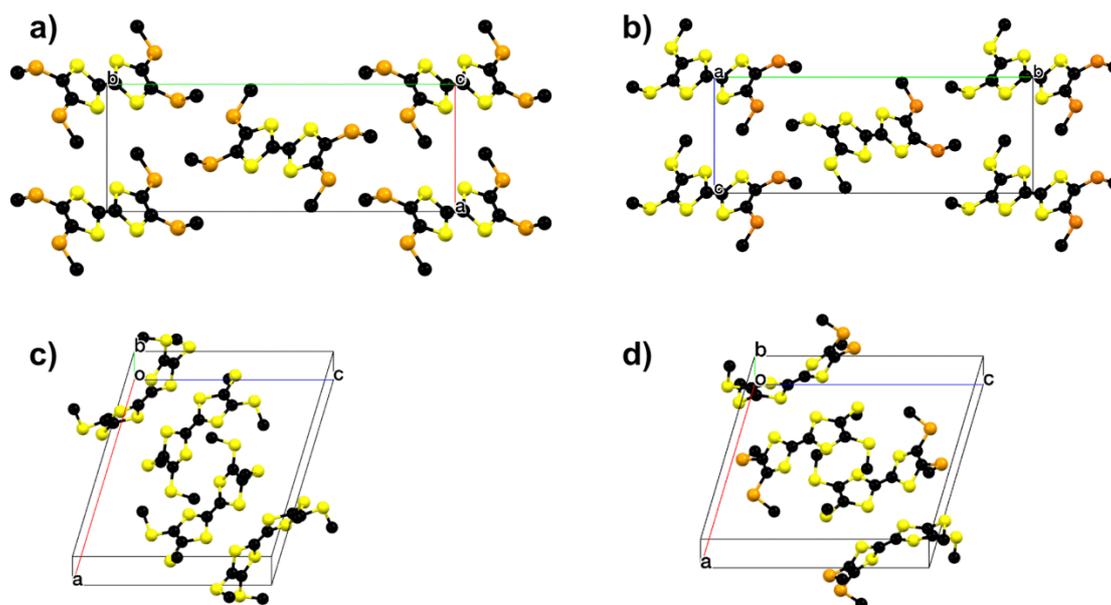


Figure 29 : a)  $TTF(SeMe)_4$ ; b)  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$  (phase  $\alpha$ ) ; c)  $TTF(SMe)_4$ ; d)  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$  (phase  $\beta$ )

La première phase ( $\alpha$ ) cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Elle (Figure 29b) est obtenue par lente évaporation d'une solution de **11** dans le dichlorométhane. Les cristaux de cette phase sont jaunes. Le cœur TTF s'éloigne fortement de la planéité avec les deux cycles dithiole pliés d'environ  $10^\circ$  et  $12^\circ$  du même côté de l'axe charnière S - - S. Les méthyles s'orientent également de ce même côté du plan conjugué moyen. Ce composé est isostructural d'un polymorphe du tétrathiométhyl-TTF ( $TTF(SMe)_4$ ) déjà publié.<sup>[42]</sup>

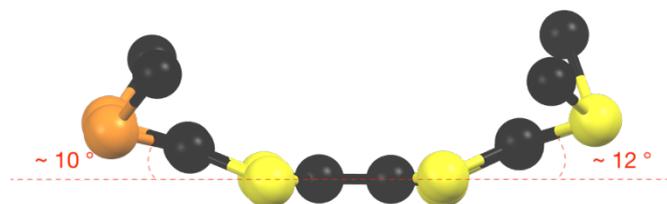


Figure 30 : Vue latérale de la phase  $\alpha$  de  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$

Les atomes de soufre et de sélénium sont désordonnés sur les positions exocycliques et les taux d'occupation affinés à 52,1 % et 47,9 %.

La seconde phase ( $\beta$ ) cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  et est isostructural à un polymorphe du tétrasélénométhyl-TTF ( $TTF(SeMe)_4$ ).<sup>[35]</sup> Cette phase a été obtenue à la sortie de la chromatographique sur colonne, dans un tube contenant 10 % de dichlorométhane et 90 % d'éther de pétrole. J'ai pu la reproduire également en solubilisant le composé par de l'hexane

et en laissant lentement évaporer la solution. La molécule est située sur le centre d'inversion. Dans cette seconde phase, le désordre S/Se est de 50/50 par symétrie. Comme on peut le voir sur la Figure 31, deux méthyles sont situés dans le plan moyen de la molécule et les deux autres sont orthogonaux à ce plan.

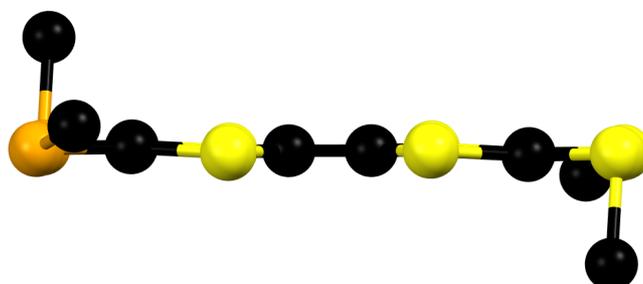


Figure 31 : Vue latérale de la phase  $\beta$  de  $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$

## 2.3 *ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

### 2.3.1 Synthèse de l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

L'approche la plus directe pour accéder à l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> est d'introduire les groupes sélénométhyles sur l'*ortho*-diméthyltétrathiafulvalène (Figure 32).

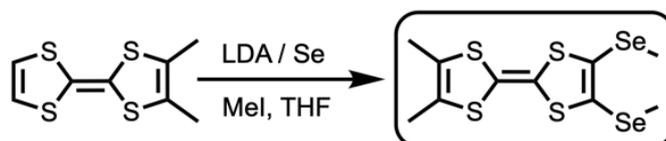


Figure 32 : Stratégie de synthèse de l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

La voie éprouvée pour préparer l'*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF est d'utiliser le couplage entre le phosphonate **20** (Figure 34) et le sel d'iminium **19**. Le mécanisme de ce couplage a déjà été décrit dans la section 1.2.4. Pour faciliter la formation du phosphonate<sup>a</sup>, le sel de ditholium **16** (Figure 33) est converti en sel d'iodure **17** qui génèrera donc de l'iodométhane (facilement éliminable car volatil) lors de la formation du phosphonate (réaction d'Arbuzov).

<sup>a</sup> Le phosphonate est le fruit d'une réaction de Michaelis-Arbuzov (DOI : 10.1002/cber.189803101190)

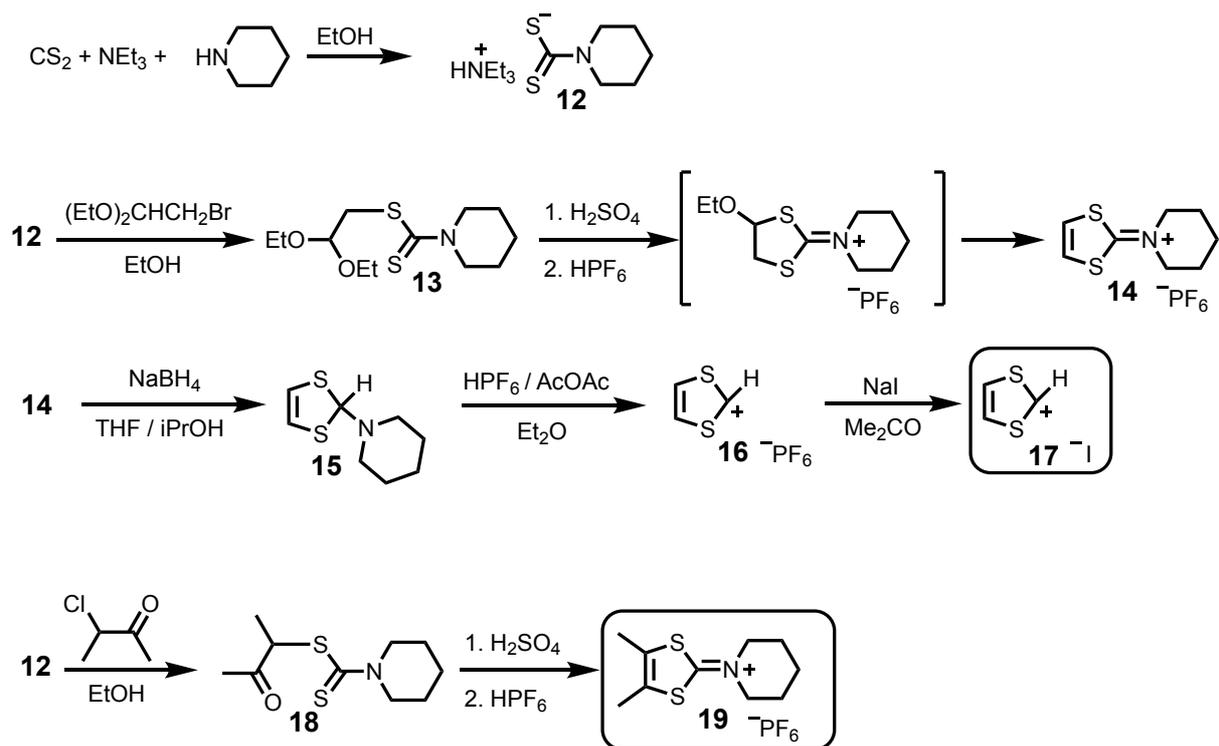


Figure 33 : Schéma de synthèse des précurseurs pour la synthèse de  $(\text{Me})_2\text{TTF}(\text{SeMe})_2$

Le phosphonate **20** (Figure 34) réagit ensuite avec l'iminium **19** pour conduire à l'intermédiaire **21**. L'élimination acide permet de former l'*ortho*-diméthyltétrathiafulvalène **22**. La dernière étape est la lithiation (à l'aide du LDA) suivie de l'addition de sélénium et de l'alkylation avec l'iodométhane conduisant au TTF final **23** avec un rendement de 73 %.

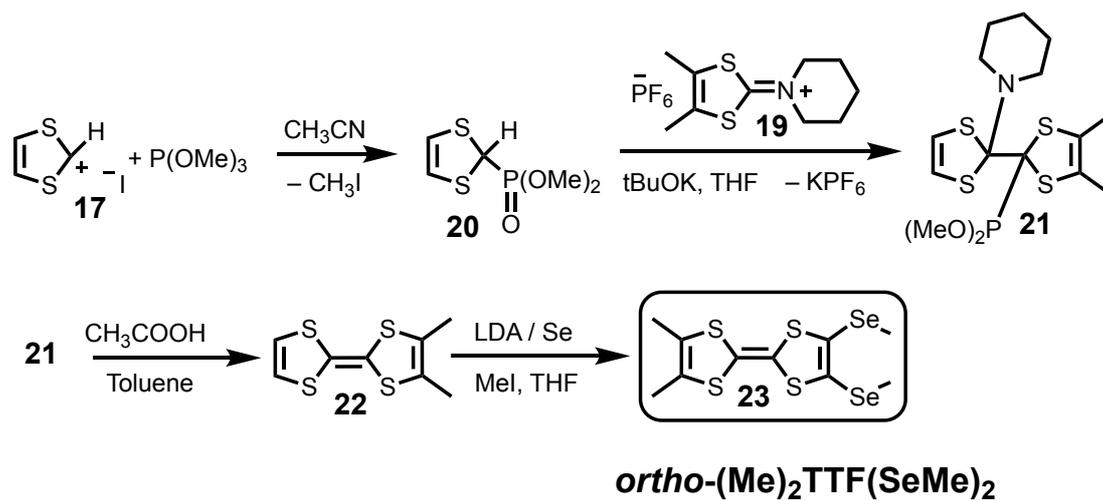


Figure 34 : Schéma de synthèse de l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

### 2.3.2 Description structurale de l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

En laissant lentement évaporer une solution d'acétate d'éthyle contenant le composé **23**, je suis parvenu à isoler des cristaux adaptés à la diffraction X. La molécule cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Le TTF est situé en position générale. La moitié dithiole portant les sélénométhyles est pliée le long de la charnière S - -S avec un angle de 26°. Le méthyle porté par le sélénium Se2 est perpendiculaire au plan conjugué moyen alors que les trois autres sont dans le plan moyen. Les molécules s'arrangent en adoptant un motif en chevron (*herringbone pattern* en anglais) comme illustré sur la Figure 35. À noter que les deux TTF se faisant face sont en configuration tête-à-queue (les diméthyles font face au disélénométhyle). La distance plan-à-plan entre deux TTF se faisant face est de 3,833 Å.

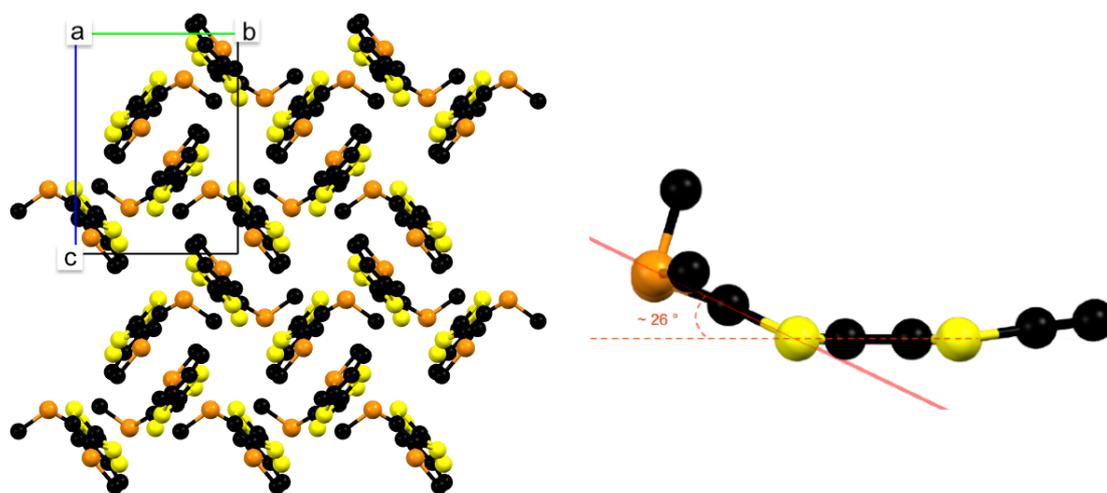


Figure 35 : Organisation cristalline de l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

Les deux atomes de sélénium interagissent dans cette structure. En effet, le centre d'inversion (point violet sur la Figure 36) génère une interaction chalcogène-chalcogène de type I entre les deux atomes de sélénium Se1 ( $d = 3,415$ ,  $RR \approx 90\%$ ). Il y a également une interaction chalcogène-chalcogène de type II (plus connue sous le nom de liaison chalcogène) entre les atomes de sélénium Se1 et Se2. Dans cette interaction, le Se2 joue le rôle de donneur de liaison chalcogène avec le  $\sigma$ -hole dans le prolongement de la liaison C-Se2. On peut d'ailleurs noter que l'angle  $\angle C-Se2 \cdots Se1$  est de 172° et que la distance  $Se1 \cdots Se2$  est de 3,620 Å ( $RR \approx 95\%$ ). Cette forte linéarité justifie l'hypothèse de la liaison. Enfin, l'un des deux groupe sélénométhyle (Se1-Me) est faiblement désordonné (Figure 36a).

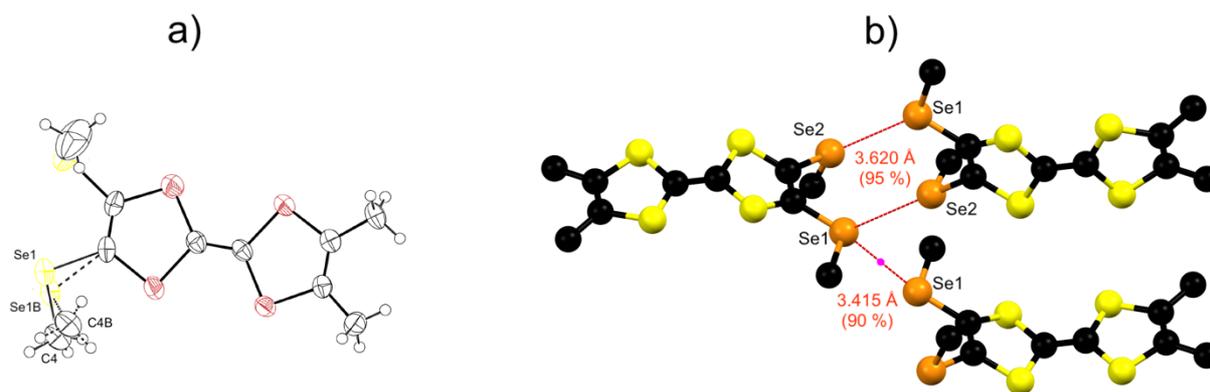


Figure 36 : Visualisation du désordre (a) et interactions chalcogène-chalcogène (b) au sein de l'*ortho*-(Me)<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

## 2.4 (Z,E)-(SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TTF

### 2.4.1 Synthèse du (Z,E)-(SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TTF

De manière analogue à l'*ortho*-diméthyltétrathiafulvalène, la stratégie utilisée pour synthétiser le (Z,E)-(SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>-TTF est de passer par le (Z,E)-Me<sub>2</sub>TTF (Figure 37) et donc comme nous l'avons vu plus haut, d'utiliser des couplages de sels de 1,3-dithiolium.

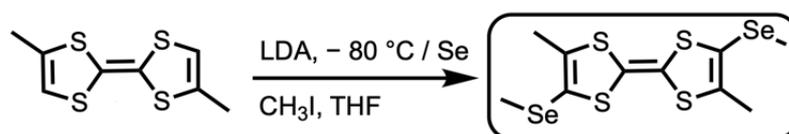


Figure 37 : Stratégie de synthèse du (Z,E)-(SeMe,Me)<sub>2</sub>-TTF

Ici l'accès est encore plus direct vu que l'on conçoit un TTF symétrique ; ainsi l'homo-couplage du dithiolium **26** (sur la Figure 38) sur lui-même en milieu basique (NEt<sub>3</sub>) permet d'obtenir le TTF **27**. Sur ce dernier composé, on greffe les groupements sélénométhyles avec la stratégie désormais usuelle : lithiation, addition de sélénium et alkylation avec l'iodométhane. La séquence pour obtenir le sel de dithiolium **26** est identique à celle utilisée pour obtenir le composé **6** dans la Figure 33 en dehors du fait qu'on utilise la 1-chloropropan-2-one (aussi nommé chloroacétone) à la place du 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane.

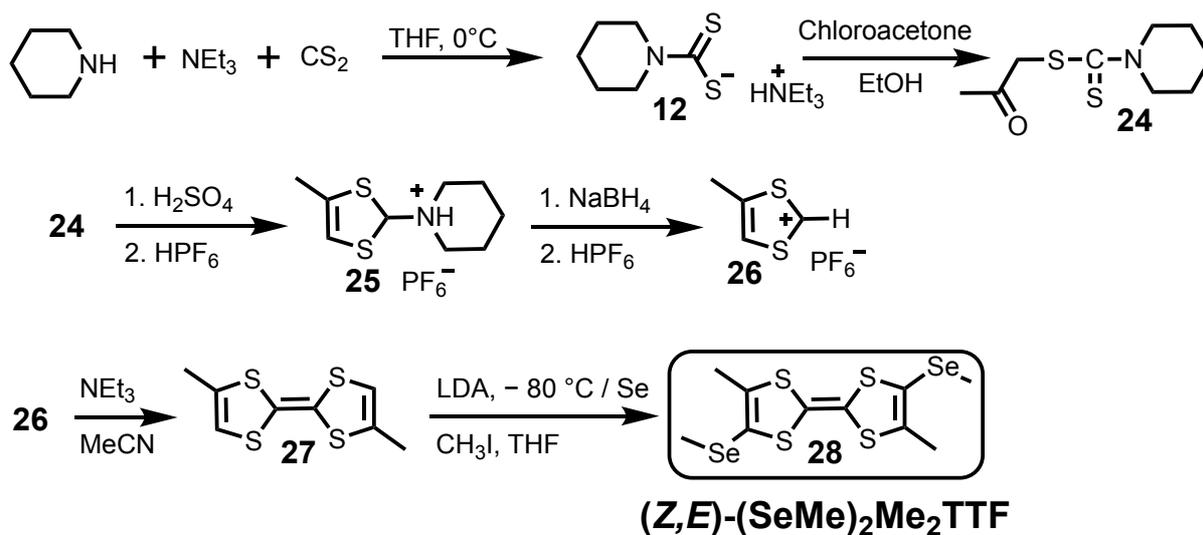


Figure 38 : Schéma réactionnel pour la synthèse de (Z,E)- (SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TTF

#### 2.4.2 Description structurale du E-(SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TTF

Les cristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution d'acétate d'éthyle contenant le composé **28**. Cependant, la qualité cristalline ainsi qu'un désordre difficile à modéliser ne permettent pas d'obtenir une bonne précision sur les longueurs de liaison. D'une part les substituants sont désordonnés et d'autre part le ratio *Z/E* est d'environ 5/95. Ainsi, ce donneur cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace *Cc*. La molécule est en position générale. On peut remarquer que les méthyles sont perpendiculaires au plan moyen (Figure 39b).

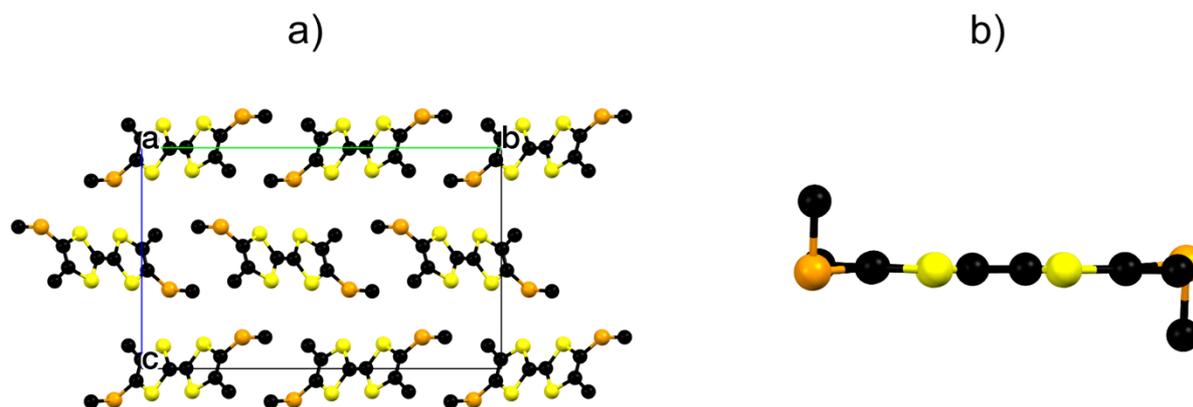


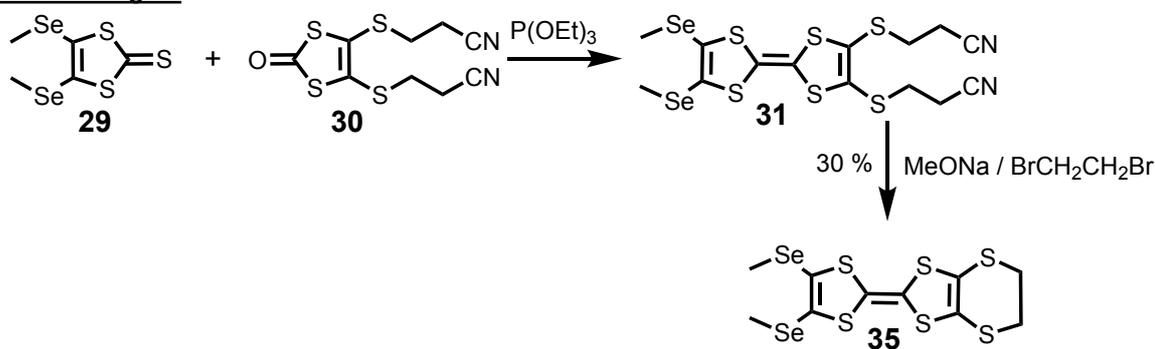
Figure 39 : Organisation cristalline (a) et vue latérale (b) de E-(Me<sub>2</sub>,(SeMe)<sub>2</sub>)TTF

## 2.5 EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

### 2.5.1 Synthèse de l'EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

Pour concevoir ce TTF, j'ai essayé plusieurs voies de synthèse. En effet, ce TTF comporte deux fonctions distinctes : d'une part le pont éthylènedithio, d'autre part les groupes sélénométhyles. Pour faciliter à la fois la séparation et permettre un bon rendement dans le couplage, il est nécessaire qu'une des deux moitiés porte les groupements protecteurs propionitrile. De plus, comme vu plus haut, il est recommandé de faire un couplage dithiole-thione / dithiole-one. Dès lors, deux stratégies sont possibles comme illustré sur la Figure 40.

#### Première stratégie :



#### Seconde stratégie :

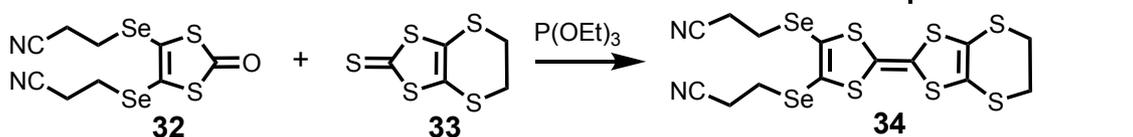


Figure 40 : Deux stratégies pour la synthèse du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

La première stratégie (présentée en détail sur la Figure 41) est d'utiliser les dithioles **29** et **30**, ce qui revient à former le groupe EDT en dernier (avec  $BrCH_2CH_2Br$ ). La seconde stratégie est d'utiliser les dithioles **32** et **33** formant ainsi les groupes sélénométhyles en dernier avec la séquence déprotection/alkylation :  $CsOH \cdot H_2O / CH_3I$ . C'est cette dernière stratégie que j'ai finalement adoptée. L'addition de  $BrCH_2CH_2Br$  sur **31** devant être intramoléculaire, cela semblait plus difficile. En pratique, je peux confirmer que le rendement de la dernière étape **31** → **35** est en effet plus faible (30 %) pour la première stratégie par rapport à la seconde **34** → **35** (80 %). De plus, la dithiole thione **32** a l'avantage de pouvoir être utilisée aussi pour la synthèse de certains des autres TTF. La seconde stratégie est donc un meilleur choix.

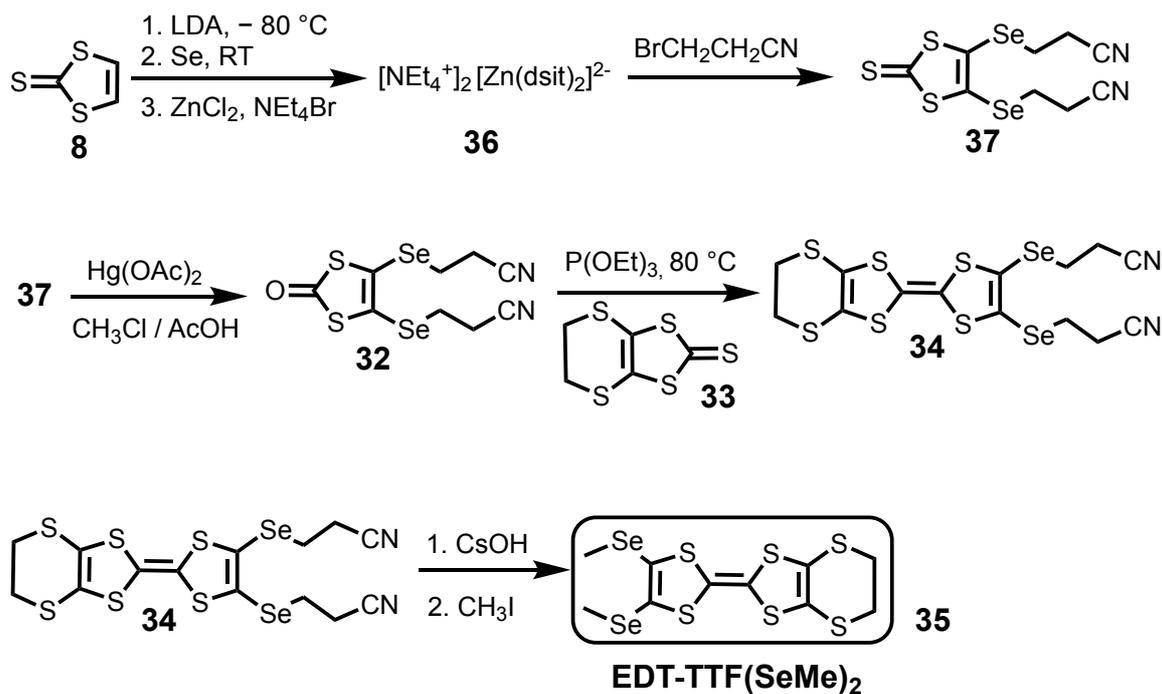


Figure 41 : Schéma réactionnel pour la synthèse de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

### 2.5.2 Description structurale de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

Je ne suis pas parvenu à cristalliser EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>, il semble être dans une sorte d'état *métab*-stable huileux avec une viscosité très importante. À noter qu'il finit par se solidifier quand on le laisse pendant plusieurs semaines à température ambiante. Cependant, il m'a été possible de le co-cristalliser avec le tétracyanobenzène (TCNB). Le TCNB est un accepteur  $\pi$  susceptible de subir une réduction réversible à un électron, cependant à un potentiel très bas de  $-0,64\text{ V vs ECS}$ .<sup>[43]</sup> Comme nous le verrons plus loin, le premier potentiel d'oxydation de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est de  $0,53\text{ V vs ECS}$ , soit  $\Delta E = E_{\text{red}}(\text{TCNB}) - E_{\text{ox}}(\text{EDT-TTF}(\text{SeMe})_2) = -1,17\text{ V}$ . Or, il est connu depuis 1980<sup>[1]</sup> que si  $\Delta E < -0,35\text{ V}$  alors le transfert de charge sera nul. La différence entre le potentiel de réduction de l'accepteur et le potentiel d'oxydation du donneur est importante, le donneur n'est pas oxydé et l'accepteur n'est pas réduit. Ils restent sous forme de molécules neutres. On peut ainsi anticiper que le TTF riche en électron et le TCNB très électro-déficient vont former des empilements alternés par  $\pi$ -stacking, DADA. Pour tester cette hypothèse, j'ai mélangé deux solutions de 1,1,1,2-tétrachloroéthane (environ 2 mL) contenant le TTF d'une part (0,019 mmol ; 8,9 mg) et le TCNB (0,019 mmol ; 3,3 mg) d'autre part dans un petit pilulier. Après une lente évaporation, j'ai pu récolter le lendemain des cristaux adaptés à la diffraction. On observe effectivement un empilement alterné DADA dans la structure cristalline sur la Figure 42.

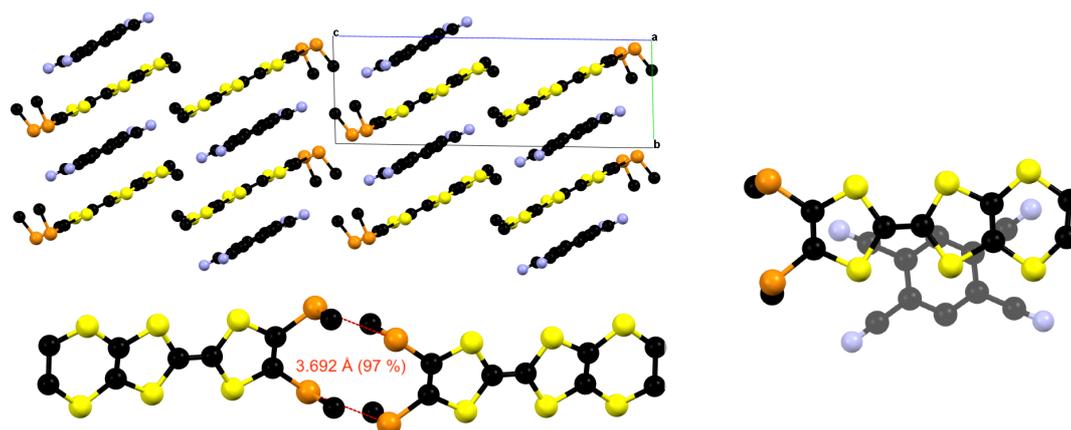


Figure 42 : Organisation cristalline et interactions dans  $(EDT-TTF(SeMe)_2)(TCNB)$

Dans cette structure, on peut noter une interaction chalcogène-chalcogène entre les atomes de sélénium du TTF. De plus, la distance entre le cycle benzénique du TCNB et le plan du TTF est de 3,504 Å et comme le montre la Figure 42, il n'y a pas vraiment de recouvrement entre le TTF et le TCNB.

## 2.6 Longueurs de liaisons intramoléculaires des nouveaux donneurs TTF

Les TTF étant des donneurs d'électrons, l'orbitale d'intérêt pour comprendre leurs interactions est la HOMO présentée en Figure 43. Comme on peut le voir pour cette orbitale, la liaison C=C centrale est liante et les liaisons C-S sont antiliantes. Ainsi, lors de l'oxydation du TTF, c'est-à-dire lorsqu'un électron est retiré de sa HOMO, la contribution liante diminue ce qui se traduit par une élongation de la liaison C=C centrale, tandis que les liaisons C-S, moins antiliantes se raccourcissent.

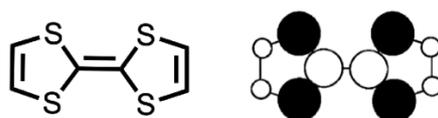


Figure 43 : HOMO du corps TTF

Les longueurs de liaisons intramoléculaires des donneurs TTF synthétisés dans cette thèse sont présentées dans le Tableau 1. Elles sont semblables à celles du TTF neutre.<sup>[44]</sup> Leur détermination nous servira par la suite de référence pour l'évaluation du degré de transfert dans les sels de ces TTF.

Tableau 1 : Longueurs des liaisons intramoléculaires des TTF 6, 11, 23 et 35.

| Donneurs  |               | C=C central | Moyenne C-S |
|---|---------------|-------------|-------------|
| TTF <sup>[44]</sup>                                     |               | 1,342 (1)   | 1,760 (8)   |
| <i>ortho</i> -Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub>    | <b>23</b>     | 1,347 (9)   | 1,754 (7)   |
| <i>ortho</i> -(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> | <b>11 (α)</b> | 1,327 (9)   | 1,756 (6)   |
| <i>ortho</i> -(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> | <b>11 (β)</b> | 1,319 (6)   | 1,759 (5)   |
| <i>E</i> -(SeMe) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TTF       | <b>28</b>     | 1,34 (2)    | 1,77 (2)    |
| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][TCNB]                     | <b>35</b>     | 1,348 (3)   | 1,760 (3)   |
| ( <i>Z,E</i> )-(SMe) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> TTF    | <b>6</b>      | 1,320 (9)   | 1,764 (7)   |

### 3 Oxydoréduction et transfert de charge

#### 3.1 Propriétés d'oxydoréduction des nouveaux donneurs

À l'aide d'un dispositif à trois électrodes (référence : ECS, travail : carbone vitreux Ø 5mm, et contre-électrode : platine Ø 1mm), on peut enregistrer la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel. Le potentiel est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, ce qui nous permet d'obtenir le voltammogramme des TTF présentés sur la Figure 44. On retrouve les deux oxydations réversibles typiques des TTF. À la fin de chaque mesure, j'ajoute du ferrocène (Fc) en tant qu'étalon interne.<sup>a</sup>

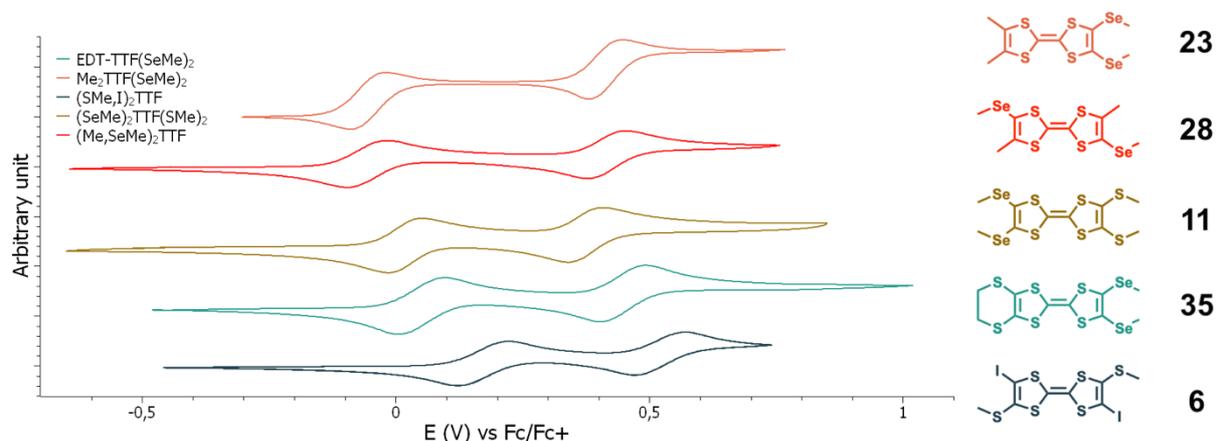


Figure 44 : Voltammogrammes des TTF dans le dichlorométhane avec 0.2 M de (NBu<sub>4</sub>) PF<sub>6</sub> à 100 mV/s. Électrode de travail au platine et contre-électrode au graphène.

On peut hiérarchiser ces résultats selon trois groupes. D'une part, les deux TTF isomère (*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> et (*Z,E*)-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>) ont les mêmes potentiels (E<sub>1</sub> = 0,33 V et E<sub>2</sub> = 0,80 V vs ECS); et sont surtout les plus réducteurs, les méthyles enrichissant le corps du TTF. À l'opposé, (*Z,E*)-(SMe)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TTF est le moins réducteur de la série et entre les deux se situe le

<sup>a</sup> Ceci permet de s'affranchir de toute erreur introduite par le montage.

groupe R-TTF(SeMe)<sub>2</sub> avec R = -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S- ou (SMe)<sub>2</sub> (voir Tableau 2). Il est intéressant d'observer que la jonction des deux méthyles dans le groupe EDT affaiblit le caractère donneur et augmente donc le potentiel. À titre de comparaison, les premiers potentiels d'oxydation de EDT-TTFI et EDT-TTFI<sub>2</sub> sont de E = 0,46 V et E = 0,57 V vs ECS. Ainsi, les dérivés EDT-TTF-R<sub>2</sub> sont de proches analogues en termes d'oxydo-réduction lorsque R = I ou SeMe.

Tableau 2 : Potentiel d'oxydation des nouveau TTF

| Donneurs  |           | E <sub>1</sub> vs Fc | E <sub>1</sub> vs ECS | E <sub>2</sub> vs Fc | E <sub>2</sub> vs ECS |
|---|-----------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| (Z,E)-(SeMe) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TTF   | <b>28</b> | -0,035               | 0,331                 | 0,414                | 0,801                 |
| ortho-Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub>    | <b>23</b> | -0,035               | 0,331                 | 0,414                | 0,801                 |
| ortho-(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> | <b>11</b> | 0,017                | 0,467                 | 0,375                | 0,825                 |
| EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub>                      | <b>35</b> | 0,051                | 0,531                 | 0,449                | 0,929                 |
| (Z,E)-(SMe) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> TTF     | <b>6</b>  | 0,173                | 0,629                 | 0,522                | 0,981                 |
| TTF(SMe) <sub>4</sub> <sup>[45]</sup>           |           | 0,04                 | 0,48                  | 0,36                 | 0,80                  |
| BEDT-TTF <sup>[46]</sup>                        |           | /                    | 0,49                  | /                    | 0,89                  |

### 3.2 Relation entre les potentiels et le transfert de charge

Cela fait maintenant plus d'un siècle environ, que nous connaissons les complexes moléculaires à transfert de charge. Dans ce type d'édifices chimiques, deux molécules s'associent avec un transfert électronique de l'une vers l'autre. La première molécule D donne des électrons vers la seconde molécule A qui est donc l'accepteur. On peut donc écrire formellement :  $mA + nD \rightarrow A_m^{-\rho} D_n^{+\rho}$  avec  $\rho$  le nombre d'électron(s) transféré. J'attire l'attention ici sur le fait que ce nombre  $\rho$  n'a pas a priori à être entier. Lorsque ces complexes possèdent un état fondamental essentiellement neutre ( $\rho \approx 0$ ), la théorie quantique développé par Mulliken<sup>[47]</sup> donne une description satisfaisante du complexe. Dans ce type de complexe, les interactions intermoléculaires sont faibles. Lorsque les interactions entre le donneur et l'accepteur deviennent fortes, l'état fondamental du système peut être soit ionique ( $\rho = 1$ ) soit partiellement ionique ( $0 < \rho < 1$ ). Dans le second cas, on parle de système dont l'état de valence est mixte ; c'est l'une des conditions nécessaires pour obtenir un solide conducteur.

On sait depuis les années 1980,<sup>[48]</sup> qu'il existe un lien entre la différence de potentiel d'oxydo-réduction ( $\Delta E = E_{\text{red}}(A) - E_{\text{ox}}(D)$ ) et la possibilité ou non de former un complexe avec un transfert de charge partiellement ionique. En effet, si :

- $\Delta E < -0,35$  V : le transfert de charge nul,  $\rho = 0$ , les molécules restent neutres. Ce type de complexe a tendance à former des empilements alternés de type DADADA.

- $\Delta E > 0 \text{ V}$  : le transfert de charge est total, le donneur et l'accepteur sont sous forme radicalaires et ioniques ( $D^{+\bullet}$  et  $A^{-\bullet}$ ). On parle alors de sel à transfert de charge. Les espèces étant radicalaires, il n'est pas rare d'observer une dimérisation donnant  $(D^{+\bullet})_2$  et/ou  $(A^{-\bullet})_2$  qui stabilise la structure, ou bien une alternance  $(D^{+\bullet})(A^{-\bullet})(D^{+\bullet})(A^{-\bullet})$ .
- $-0,35 \text{ V} < \Delta E < 0 \text{ V}$  : le transfert de charge est partiel. Les espèces partiellement chargées ( $A^{-\rho}$  et  $D^{+\rho}$  avec  $0 < \rho < 1$ ) forment un complexe à transfert de charge à valence mixte potentiellement conducteur. Une grande variété d'organisations structurales est possible avec la possibilité très intéressante d'empilement ségrégués DDD et AAA et un transfert de charge partiel (comme dans TTF-TCNQ), et un comportement métallique.

Le graphique suivant (Figure 45) est une compilation des co-cristaux de dérivés du TTF et de dérivés du TCNQ pour lesquels le transfert de charge a été déterminé sans ambiguïté. Ainsi on voit qu'avec la série de donneurs précédemment synthétisés, on peut espérer des cristaux à transfert de charge avec des accepteurs plus oxydants que TCNQ comme FTCNQ ou  $F_2$ TCNQ.

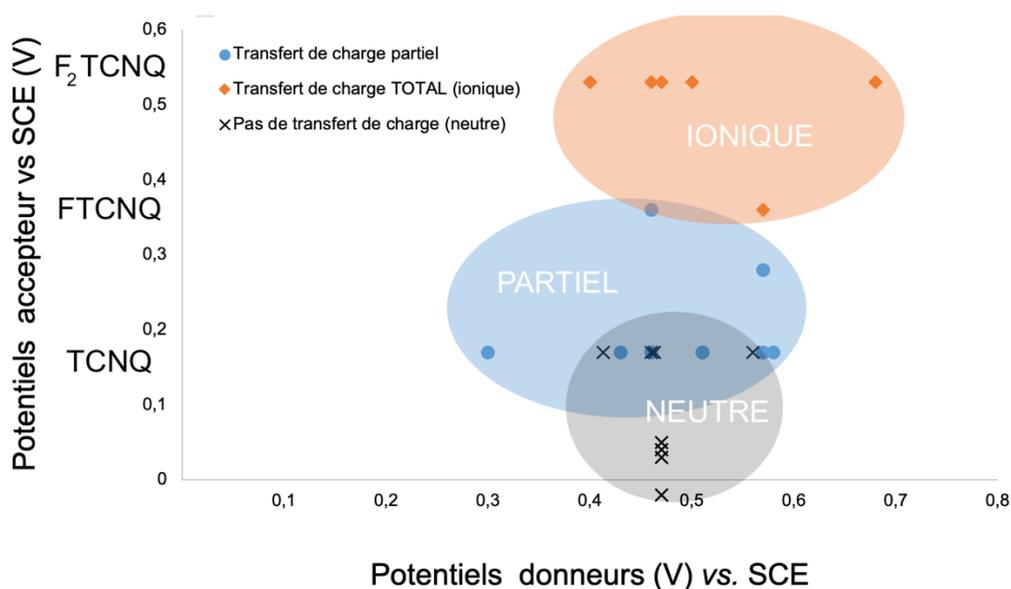


Figure 45 : Potentiels redox (vs SCE) des dérivés de TTF et de TCNQ ayant conduit à un composé : i) partiellement chargé (cercle bleu) ; ii) totalement ionique (losange orange) ; iii) neutre (croix noire). Le premier potentiel d'oxydation de TTF/TTF<sup>+</sup> est de 0,30 V vs ECS.

Tableau 3 : Détails des composés présentés sur la Figure 45

| Entrée | Donneur<br>( $E_{ox}$ [V] vs ECS)                           | Accepteur<br>( $E_{red}$ [V] vs ECS) | Ration<br>D:A | DCT     | Référence |
|--------|---|--------------------------------------|---------------|---------|-----------|
| 1      | TTF (0,30)  | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Partiel | [49]      |
| 2      | EDT-TTFI (0,46)   | F <sub>2</sub> TCNQ (0,36)           | 2:1           | Partiel | [31]      |
| 3      | EDT-TTFI (0,46)   | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Partiel | [31]      |
| 4      | EDT-TTFI <sub>2</sub> (0,57)                                | TCNQ (0,17)                          | 2:1           | Partiel | [32]      |
| 5      | EDT-TTFI <sub>2</sub> (0,57)                                | FTCNQ (0,28)                         | 2:1           | Partiel | [32]      |
| 6      | TTF(TeEt) <sub>4</sub> (0,51)                               | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Partiel | [50]      |
| 7      | CHET-TTF (0,43)   | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Partiel | [51]      |
| 8      | TTF(SeCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0,58) | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Partiel | [34]      |
| 9      | TTF(SeCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0,51) | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Partiel | [34]      |
| 10     | EDT-TTFI (0,46)   | F <sub>4</sub> TCNQ (0,53)           | 1:1           | Ionique | [31]      |
| 11     | EDT-TTFI <sub>2</sub> (0,57)                                | F <sub>2</sub> TCNQ (0,36)           | 2:1           | Ionique | [32]      |
| 12     | EDT-TTFCl <sub>2</sub> (0,68)                               | F <sub>4</sub> TCNQ (0,53)           | 2:1           | Ionique | [52]      |
| 13     | EDO-TTFCONH <sub>2</sub> (0,40)                             | F <sub>4</sub> TCNQ (0,53)           | 1:1           | Ionique | [53]      |
| 14     | EDT-TTFCONH <sub>2</sub> (0,50)                             | F <sub>4</sub> TCNQ (0,53)           | 2:1           | Ionique | [53]      |
| 15     | EDT-TTF-EDO (0,47)  | F <sub>4</sub> TCNQ (0,53)           | 1:1           | Ionique | [54]      |
| 16     | EDT-TTF-CF <sub>3</sub> (0,56)                              | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Neutre  | [55]      |
| 17     | EDT-TTF-EDO(0,47)   | (MeO) <sub>2</sub> TCNQ (0,05)       | 1:1           | Neutre  | [54]      |
| 18     | <i>o</i> -(I,Me)TTF(SeMe) <sub>2</sub> (0,41)               | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Neutre  | [56]      |
| 19     | <i>o</i> -(I,H)TTF(SeMe) <sub>2</sub> (0,46)                | TCNQ (0,17)                          | 1:1           | Neutre  | [56]      |
| 20     | EDT-TTFI (0,46)   | TCNQ (0,17)                          | 2:1           | Neutre  | [31]      |
| 21     | EDT-TTF-EDO(0,47)   | QBr <sub>4</sub> (0,04)              | 3:2           | Neutre  | [54]      |
| 22     | EDT-TTF-EDO(0,47)   | QCl <sub>4</sub> (-0,02)             | 2:1           | Neutre  | [54]      |
| 23     | EDT-TTF-EDO (0,47)  | BTDA-TCNQ (0,03)                     | 1:1           | Neutre  | [54]      |

Dans ce chapitre, un travail de synthèse conséquent a été effectué afin d'obtenir un ensemble de nouveaux donneurs TTF iodé ou séléniés dans une gamme variée de potentiels résumée sur la Figure 46. En ayant en tête les règles de design exposées plus haut (*c.f.* 3.2), je présenterai dans le prochain chapitre comment ces nouvelles molécules TTF peuvent être utilisées pour la formation de complexes à transfert de charge et de sels radicaux.

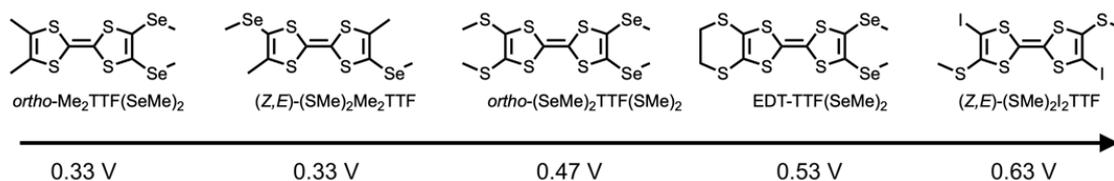


Figure 46 : Donneurs TTF synthétisés au cours de cette thèse et leur potentiel d'oxydation (vs ECS). Le premier potentiel d'oxydation de TTF/TTF<sup>•+</sup> est de 0,30 V vs ECS.

## 4 References

- [1] L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 783.
- [2] W. R. H. Hurtley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 2263–2270.
- [3] P. Hudhomme, S. Le Moustarder, C. Durand, N. Gallego-Planas, N. Mercier, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, A. Gorgues, A. Riou, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5070–5083.
- [4] J. Larsen, C. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 1989, 134–134.
- [5] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203–211.
- [6] N. Bellec, D. Lorcy, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3189–3191.
- [7] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1412–1413.
- [8] R. P. Parg, J. D. Kilburn, T. G. Ryan, *Synthesis* **1994**, 1994, 195–198.
- [9] H. K. Spencer, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 966–967.
- [10] M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 355–360.
- [11] T. Konoike, K. Namba, T. Shinada, K. Sakaguchi, G. C. Papavassiliou, K. Murata, Y. Ohfuné, *Synlett* **2001**, 2001, 1476–1478.
- [12] S. Sadaïke, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 161–165.
- [13] T. Khan, P. J. Skabara, P. Frère, M. Allain, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2535–2539.
- [14] Y. Misaki, M. Taniguchi, K. Tanaka, K. Takimiya, A. Morikami, T. Otsubo, T. Mori, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 608–615.
- [15] J. M. Fabre, A. Javidan, L. Binet, J. Ramos, P. Delhaes, *Synth. Met.* **1997**, 86, 1889–1890.
- [16] I. V. Sudmale, G. V. Tormos, V. Yu. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neilands, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1355–1358.
- [17] K. Lerstrup, I. Johannsen, M. Jørgensen, *Synth. Met.* **1988**, 27, 9–13.
- [18] J. M. Fabre, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5133–5150.
- [19] J. Yamada, S. Satoki, S. Mishima, N. Akashi, K. Takahashi, N. Masuda, Y. Nishimoto, S. Takasaki, H. Anzai, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3987–3995.
- [20] J. Yamada, S. Tanaka, J. Segawa, M. Hamasaki, K. Hagiya, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3952–3960.
- [21] A. J. Moore, M. R. Bryce, G. Cooke, G. J. Marshall, P. J. Skabara, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, S. T. A. K. Daley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1403.
- [22] J. Garin, in *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 62, 249–304.
- [23] J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, L. Shahal, S. S. Shaik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 92–93.
- [24] G. Cooke, M. R. Bryce, M. C. Petty, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *Synthesis* **1993**, 1993, 465–467.
- [25] D. C. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 161–162.
- [26] D. C. Green, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1476–1479.
- [27] A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. C. Cole, J. A. K. Howard, *Synthesis* **1995**, 675–682.
- [28] S.-X. Liu, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, J. D. Wallis, S. Decurtins, *Polyhedron* **2004**, 23, 1185–1189.
- [29] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2373–2379.
- [30] M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5379–5418.
- [31] J. Lieffrig, O. Jeannin, T. Guizouarn, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Cryst. Growth & Des.* **2012**, 12, 4248–4257.

- [32] J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14804–14813.
- [33] C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Bernstein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 983–984.
- [34] K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwasawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2159–2168.
- [35] P. Wang, T. Inabe, C. Nakano, Y. Maruyama, H. Inokuchi, N. Iwasawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2252–2257.
- [36] H. Yamochi, N. Iwasawa, H. Urayama, G. Saito, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 2265–2268.
- [37] E. Aharon-Shalom, J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Shaik, *Synth. Met.* **1985**, *11*, 213–220.
- [38] E. Wang, H. Li, W. Hu, D. Zhu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2707–2713.
- [39] M. Beau, O. Jeannin, S. Lee, F. Barrière, M. Fourmigué, I. Jeon, *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 2136–2142.
- [40] C. Jia, D. Zhang, W. Xu, D. Zhu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1941–1944.
- [41] L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2456–2458.
- [42] C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, J. Tanaka, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2272–2278.
- [43] M. Moscherosch, E. Waldhoer, H. Binder, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4326–4335.
- [44] P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, *Faraday Discuss.* **2006**, *135*, 217–235.
- [45] K. Nakamura, T. Takashima, T. Shirahata, S. Hino, M. Hasegawa, Y. Mazaki, Y. Misaki, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3122–3125.
- [46] C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *Synth. Met.* **2003**, *132*, 249–255.
- [47] S. Nagakura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *126*, 9–18.
- [48] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 253–257.
- [49] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79–86.
- [50] E. Aharon-Shalom, J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, S. Shaik, *Synth. Met.* **1985**, *11*, 213–220.
- [51] N. Sakurai, H. Mori, S. Tanaka, H. Moriyama, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1191–1192.
- [52] M. Iyoda, H. Suzuki, S. Sasaki, H. Yoshino, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, H. Matsuyama, T. Mori, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 501.
- [53] S. A. Baudron, C. Mézière, K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, P. Molinié, P. Auban-Senzier, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 668–674.
- [54] G. Saito, H. Sasaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi, O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1640–1649.
- [55] O. Jeannin, F. Barrière, M. Fourmigué, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 647–658.
- [56] A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. Chesney, J. A. K. Howard, D. E. John, A. J. Moore, C. L. Wood, H. Gershtenman, J. Y. Becker, V. Y. Khodorkovsky, A. Ellern, J. Bernstein, I. F. Perepichka, V. Rotello, M. Gray, A. O. Cuello, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2181–2191.

## Chapitre III

### Description et études des composés obtenus à base de TTF

|   |   |     |
|---|---|-----|
| 1 | Les matériaux conducteurs moléculaires : concepts et méthodes ..... | 69  |
| 2 | Liaison halogène dans $E-[(SMe)_2TTF(I)_2][Cl]$ .....               | 92  |
| 3 | Famille avec le donneur $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$ (1) .....              | 98  |
| 4 | Composé avec le donneur $[E-(SeMe)_2Me_2TTF]$ .....                 | 108 |
| 5 | Famille avec le donneur <i>ortho</i> - $Me_2TTF(SeMe)_2$ (2) .....  | 110 |
| 6 | Famille des EDT- $TTF(SeMe)_2$ (3) .....                            | 118 |
| 7 | Annexes – Estimation du degré de transfert de charge (DTC) .....    | 134 |
| 8 | References.....   | 141 |

#### 1 Les matériaux conducteurs moléculaires : concepts et méthodes

La conduction d'un matériau est déterminée par la densité et la mobilité des porteurs de charges (électrons et trous) du matériau en question. Une densité de charge élevée ( $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) exige que le matériau contienne une forte concentration de porteurs de charge faiblement liés. Ces porteurs peuvent être soit des porteurs libres, comme dans les conducteurs métalliques, soit des porteurs activés thermiquement, comme dans les semi-conducteurs.

Dans les conducteurs métalliques, les bandes sont remplies jusqu'au niveau de Fermi ( $E_F$ ), qui se trouve au milieu d'une bande (Figure 1a). Cette bande est appelée bande de conduction et n'est pas complètement remplie. Les électrons de cette bande sont tous des porteurs de charge libre et, par conséquent, la densité de charge dans un conducteur métallique est généralement supérieure à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui donne lieu à une conductivité électrique élevée ( $\sigma_{RT} > 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[1]</sup> Pour un métal, lorsque la température diminue, le libre parcours moyen des électrons augmente et donc la conductivité augmente (Figure 1b).

Dans les semi-conducteurs et les isolants, le niveau de Fermi se situe dans une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Au zéro absolu, la bande de valence est complètement remplie, tandis que la bande de conduction est complètement vide. La différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence ou le minimum de la bande de conduction est appelée énergie d'activation. À une température donnée, les électrons

de la bande de valence sont thermiquement promus dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Les électrons et les trous deviennent des porteurs de charges libres. La conductivité d'un semi-conducteur<sup>a</sup> ( $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} < \sigma_{RT} < 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) diminue lorsque la température diminue, ceci car le nombre de porteurs de charge disponibles (électrons et trous) diminue avec la température (Figure 1b). Le comportement activé par la température pour un semi-conducteur est décrit par une loi de la forme :  $\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$  (Figure 1b). On a également la relation  $E_a = \frac{1}{2} E_g$ .

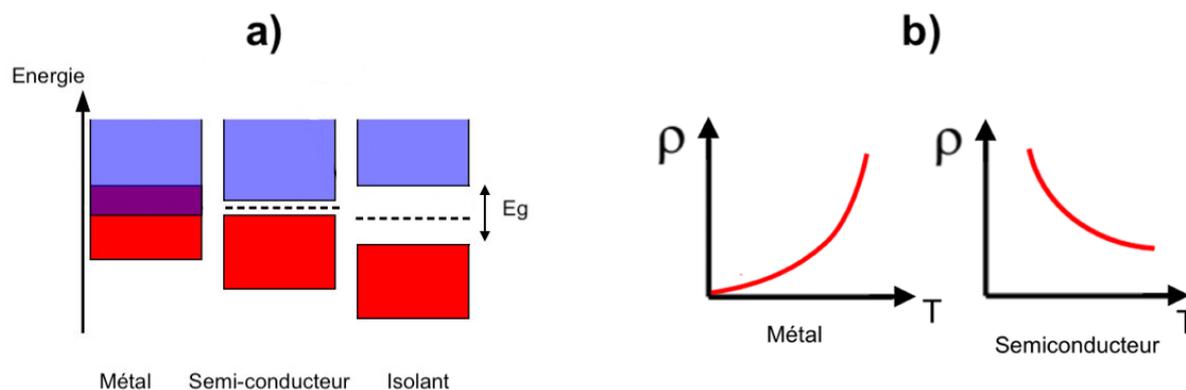


Figure 1 : Illustration simplifiée d'un diagramme des structures de bande électronique avec *en rouge* la bande de valence et *en bleu* la bande de conduction (a). Dépendance en température de la résistivité dans les métaux et les semi-conducteurs (b).

Pour obtenir une conductivité électrique élevée dans les matériaux moléculaires, il est indispensable d'avoir de forts recouvrements d'orbitales pour assurer une dispersion de bande suffisante. De plus, pour obtenir un état métallique stable, la répulsion coulombienne doit être réduite et la dimensionnalité augmentée afin d'éviter les transitions de Mott et de Peierls respectivement. Ainsi, la conception de conducteurs moléculaires implique généralement l'utilisation de structures planaires avec une conjugaison  $\pi$ , favorisant la formation de piles, ainsi que l'utilisation d'atomes lourds tels que les chalcogènes.

Le sel de Krogmann  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , connu sous le nom de KCP, représente probablement l'exemple le plus connu pour illustrer les conducteurs unidimensionnels. Il est constitué d'une simple chaîne d'ions platine dont les orbitales d se recouvrent (Figure 2) et assure la conductivité. Dans les conducteurs organiques, il n'y a pas d'atome métallique mais, c'est bien le recouvrement des orbitales frontières qui permet la formation de la bande de conduction.

<sup>a</sup> À titre d'exemple : le diamant est un isolant avec  $\sigma_{RT} \approx 10^{-14} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , le silicium est un semi-conducteur avec  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} < \sigma_{RT} < 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et l'argent est un conducteur avec  $\sigma_{RT} \approx 10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

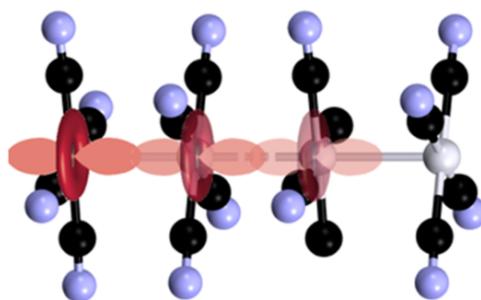


Figure 2 : Structure cristalline de  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}$  avec certaines orbitales d représentées

Voyons maintenant en quoi les empilements de TTF peuvent (sous certaines conditions) être compris comme des conducteurs organiques unidimensionnels.

### 1.1 Organisation des empilements $TTF^{+}$ au sein des matériaux

Dans ce domaine, nous sommes souvent confrontés à des sels de radicaux cations  $TTF^{+}$  plans. Une interaction intermoléculaire entre deux  $TTF^{+}$  est due à la formation d'une liaison à deux électrons, par le recouvrement direct de leurs orbitales moléculaires (SOMO) partiellement occupés (Figure 3, gauche). La SOMO des molécules de tétrathiafulvalène est présentée sur la Figure 3. Ainsi le caractère  $\pi$  s'étend essentiellement sur le motif central  $C_2S_4$ . Le rapprochement progressif et face-à-face de deux  $TTF^{+}$  correspond donc à la formation d'une combinaison liante  $\sigma$  et d'une antiliante  $\sigma^*$  (à gauche sur la Figure 3). L'orbitale liante  $\sigma$  est alors totalement peuplée, ce qui conduit à une entité dyadique  $(TTF)_2^{2+}$  entièrement diamagnétique. Du point de vue structural, les deux molécules sont en configuration *éclipsée*. Une chaîne de tels radicaux  $TTF^{+}$  formera une bande remplie à moitié, comme le montre la partie gauche de la Figure 3.

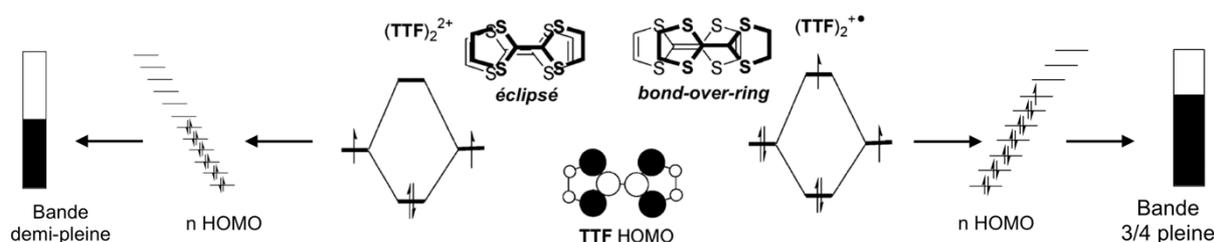


Figure 3 : Configurations attendues pour un empilement de TTFs

Un second cas fréquent dans l'organisation d'un empilement de TTF à valence mixte  $(TTF)_2^{+}$ , est la configuration limite « *bond-over-ring* ». Cette dernière (à droite de la Figure 3) correspond à un glissement relatif d'un des deux TTF selon l'axe  $C=C$  central. Dans cette configuration, la force de liaison nette est plus faible (à cause du peuplement de la  $\sigma^*$ ), mais l'interaction

attractive est toujours présente. En conséquence, la distance plan à plan augmente, par comparaison avec le dimère dication  $(\text{TTF})_2^{2+}$ . Comme le montre la partie droite de la Figure 3, une chaîne à valence mixte constituée de  $(\text{TTF})_2^{*+}$  formera une bande remplie aux  $\frac{3}{4}$ . Une configuration proche de « *bond-over-ring* » est par exemple observée dans  $(\text{TTF})(\text{TCNQ})$ .

Une telle formation de bandes partiellement remplies permet potentiellement d'obtenir un composé métallique. Le principe de formation des bandes dans les chaînes radicalaires du TTF est appliqué de la même manière pour les chaînes radicalaires du TCNQ, en considérant le recouvrement de ses LUMO.

## 1.2 Le cas TTF-TCNQ

La découverte du comportement métallique dans les matériaux moléculaires organiques cristallins est à la jonction de plusieurs domaines de recherche différents impliquant la chimie et la physique. L'exemple le plus notable est le composé donneur-accepteur à transfert de charge,  $(\text{TTF})(\text{TCNQ})$ , qui a été le premier conducteur organique à présenter une conductivité métallique sur une large plage de température allant jusqu'à 59 K (Figure 4), il devient ensuite isolant.<sup>[2]</sup>

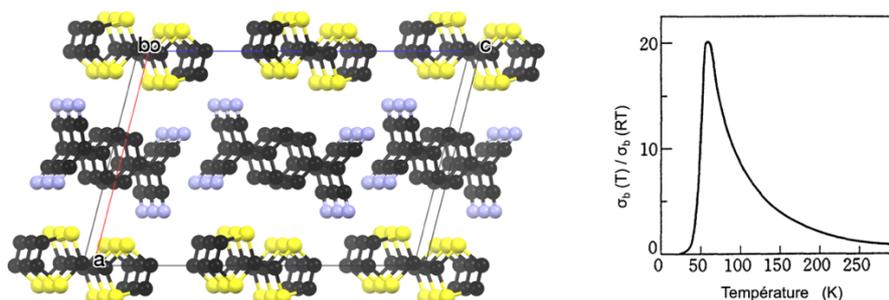


Figure 4 : Empilement ségrégué en colonne selon *b* de TTF-TCNQ (gauche) et dépendance en température de conductivité électrique selon cet axe (droite).

Ce composé est constitué de molécules de TTF et de TCNQ en stœchiométrie 1:1. Le TTF présente deux oxydations réversibles à 1 électron tandis que le TCNQ présente deux réductions également réversibles (voir Figure 5).

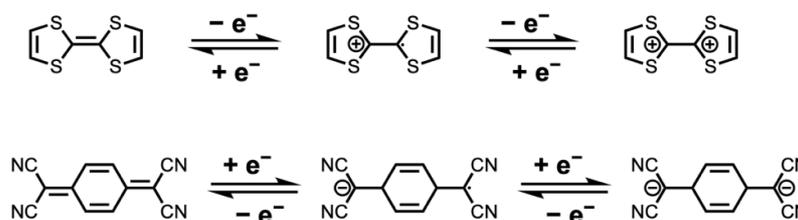


Figure 5 : Les deux états redox stables de TTF et de TCNQ

Les premiers potentiels redox de TTF et TCNQ sont respectivement de 0,30 V vs. SCE et 0,17 vs SCE soit  $\Delta E = -0,13$  (c.f. 3.2 du chapitre II), il y a donc possibilité d'un transfert de charge comme représenté schématiquement sur la Figure 6. La formation d'une bande partiellement remplie explique son comportement métallique.

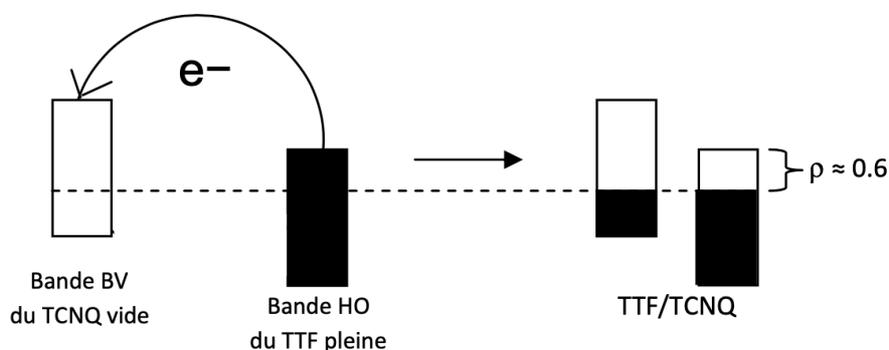


Figure 6 : Transfert d'électrons entre TTF et TCNQ

La première synthèse du TTF-TCNQ a été réalisée en 1970 et des monocristaux ont été fabriqués en 1973. La même année, des mesures de la conductivité électrique ont montré qu'en diminuant la température, la conductivité augmente beaucoup plus rapidement que ce qui est attendu pour les métaux ordinaires. La conductivité maximale est de l'ordre de  $400 \pm 100 (\Omega \cdot m)^{-1}$  (Figure 4)<sup>[3]</sup>, ce qui est beaucoup plus élevé que les valeurs observées dans les conducteurs organiques classiques.

Comme le montre le comportement de la résistivité en fonction de la température (Figure 4), à partir de 54 K, le composé montre une transition métal-isolant. Ce comportement a été assez bien expliqué à partir de données de diffraction, de transport, de magnétisme, de calorimétrie et d'imagerie par l'apparition d'une onde de densité de charge dans le système de chaînes conductrices de TCNQ et de TTF.<sup>[4]</sup>

Un certain nombre d'études expérimentales<sup>[4]</sup> sur TTF-TCNQ suggèrent que l'origine de la transition métal-isolant est due à la transition de Peierls sur les empilements de TCNQ. Des résultats<sup>[5]</sup> obtenus récemment à l'aide d'un microscope à effet tunnel fonctionnant sous ultravide et à basse température indique qu'en effet, en dessous de 54 K, une superstructure bidimensionnelle devient apparente sur les chaînes TCNQ.

### 1.3 Le cas TTF-Chloranil

Dans les matériaux moléculaires à base de TTF, il est aussi possible d'obtenir un empilement ADAD, où A et D sont respectivement des molécules accepteuse et donneuse d'électrons. On

nomme cette architecture « *mixed-stack* ». Deux configurations sont possibles : soit l'ensemble est ionique  $A^-D^+A^-D^+$ , soit l'ensemble est neutre  $A^0D^0A^0D^0$ . Le gain d'énergie associé à la formation de l'édifice ionique s'appelle l'énergie de Madelung<sup>a</sup>. Dans le cas de TTF-Chloranil (TTF-CA ou TTF-QCl<sub>4</sub>), la différence entre le potentiel d'oxydation du TTF ( $E_{ox} = 0,30$  V vs ECS)<sup>[6]</sup> et le potentiel de réduction du chloranil ( $E_{red} = 0,05$  V vs. ECS)<sup>[7]</sup> étant importante  $\Delta E = E_{red} - E_{ox} = -0,25$  (c.f. 3.2 du chapitre II), le complexe a un transfert de charge presque nul à température et pression ambiante. Plus précisément, ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  avec les molécules TTF et CA, respectivement, situées sur un centre d'inversion pour former des empilements alternés le long de l'axe cristallographique  $a$ . L'empilement est régulier avec une distance entre le plan moyen du TTF et le centroïde du CA de 3,397 Å. Le degré de transfert de charge (DTC) dans cet état est d'environ 0,2 – 0,3 (déterminé par les méthodes de spectroscopies et optiques vibrationnelles).<sup>[8]</sup>

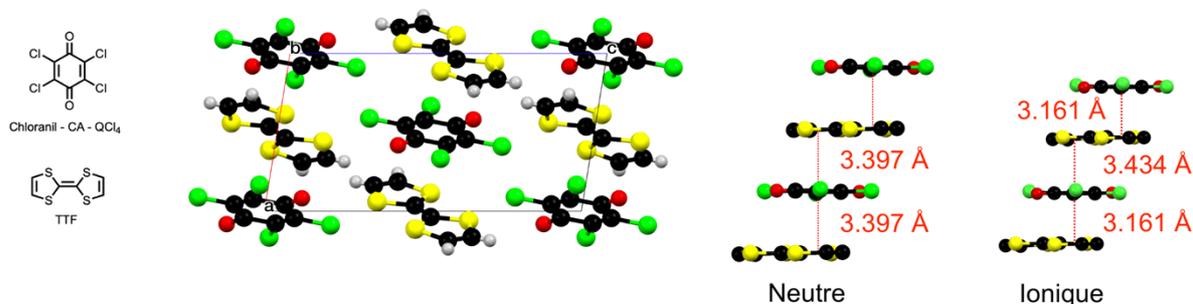


Figure 7 : Organisation cristalline de TTF-CA.<sup>[9]</sup>

Cependant, cet état (neutre) est en équilibre avec un transfert de charge partiel qui à température ambiante et pression ambiante est défavorable. Le composé devient chargé au refroidissement (état ionique), cela s'accompagne d'une augmentation des interactions intermoléculaires (attraction électrostatique entre le TTF<sup>+</sup> et Chloranil<sup>-</sup>) et donc d'un rapprochement des molécules au sein d'une même colonne pour conduire éventuellement à une dimérisation (voir Figure 7). Cette transition est nommée **NIT** pour **N**eutral-**I**onic-**T**ransition.<sup>[10]</sup> De par l'empilement qu'adopte ce composé, ses propriétés physiques sont plutôt unidimensionnelles.<sup>[11]</sup> Le transfert de charge entre le TTF (+ $\rho$ ) et le CA (- $\rho$ ) dépend fortement de la température. À température ambiante, le matériau est un isolant paraélectrique avec  $\rho = 0,2$ <sup>[8]</sup>. Cette phase est désignée comme **quasi neutre**. Lors du refroidissement, l'ionicité augmente progressivement jusqu'à  $\rho = 0,3$  jusqu'à la transition de premier ordre (à  $T_{N-I} = 81$  K) caractérisée par un saut de l'ionicité où le TTF-CA entre dans la phase quasi-ionique (le degré de transfert de charge augmente à

<sup>a</sup> Elle permet de quantifier le potentiel électrostatique créé autour d'un des ions du cristal par l'ensemble des autres ions. Elle est sans unité. Elle doit son nom à Erwin Madelung, un physicien allemand. Comme les anions et les cations d'un solide ionique s'attirent mutuellement en vertu de leurs charges opposées, la séparation des ions pour passer en solution nécessite une certaine quantité d'énergie.

environ  $\rho = 0,7$ ). Cette transition peut s'observer à l'aide de plusieurs éléments dont notamment le volume de la maille (Figure 8). Le groupe d'espace de la phase ionique est  $Pn$  ( $P2_1/n$  lorsque le composé est neutre avec deux dimères DA équivalent reliés par le plan de glissement. La perte de symétrie se manifeste par l'apparition de faibles réflexions  $(0k0)$  :  $k = 2n + 1$  indiquant la perte de l'axe hélicoïdal.<sup>[12]</sup>

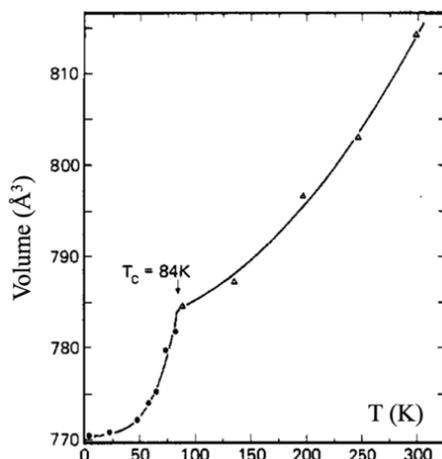


Figure 8 : Évolution du volume de la maille cristallographique de TTF-CA en fonction de la température.<sup>[13]</sup>

L'oxydation du TTF ( $\text{TTF}^{+0,7}$ ) active ses atomes d'hydrogène, ce qui engendre un raccourcissement des liaisons hydrogène  $\text{C}_{\text{TTF}}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}_{\text{Chloranil}}$  qu'il a avec les atomes d'oxygène du chloranil (Figure 9). Il a été démontré que cette interaction participe à la stabilisation de la structure du cristal.

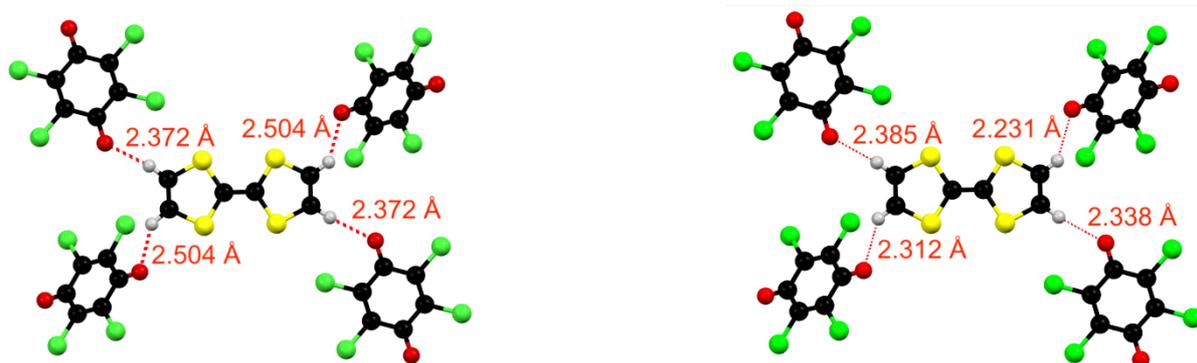


Figure 9 : Liaisons hydrogène dans le composé TTF-CA à pression atmosphérique. À gauche, la phase neutre<sup>[14]</sup> (à 105 K) et à droite, la phase ionique<sup>[15]</sup> (à 90 K).

Les composés de type TTF-CA présentent de nombreux états fondamentaux exotiques comme la ferroélectricité qui a déjà des applications depuis un siècle.<sup>[16,17]</sup> Pour atteindre cet état ferroélectrique, il est nécessaire d'avoir un dipôle dans une structure **non centrosymétrique**. En

fait, la plupart des empilements mixtes sont centrosymétriques et donc paraélectriques. Néanmoins, avec les systèmes à base de TTF, il est possible de diminuer la symétrie du réseau par transition neutre-ionique (NIT) pouvant conduire à une dimérisation et donc à la perte du centre d'inversion. Cette transition de phase NIT peut être induite par une augmentation de la pression ou par une diminution de la température (connue sous le nom de transition neutre-ionique induite par la température, TINIT) puisque le volume de la phase ionique est plus faible (Figure 8). C'est donc la dimérisation des empilements qui conduit à des dipôles permanents et donc à un état ferroélectrique.<sup>[12,18,19]</sup>

La ferroélectricité a été largement étudiée pour les matériaux inorganiques tels que le BaTiO<sub>3</sub> depuis la découverte des sels de Rochelle il y a près d'un siècle, mais les matériaux à base organique sont nouveaux dans ce domaine. Ils présentent cependant de nombreux avantages, comme une faible densité, un faible coût et une facilité de mise en œuvre des solutions. Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée de façon macroscopique en utilisant un champ électrique externe. La tendance actuelle dans la communauté est d'induire cette transition à une température proche de la température ambiante. En effet, seuls quelques systèmes basés sur des TTF sont connus pour montrer une NIT avec une température de transition ( $T_C$ ) jusqu'à 81 K. Ainsi, à la place de TTF des études ont été faites avec les couples : (Z,E)-Me<sub>2</sub>TTF / CA ( $T_C = 65$  K),<sup>[20]</sup> BEDT-TTF / CMe-TCNQ (transition à 200 MPa)<sup>[21]</sup> ou bien encore TTF / QCl<sub>3</sub>Br<sup>[22]</sup> (QCl<sub>4</sub> = CA).

Pour les composés montrant une transition NIT, on peut observer un changement de pente dans la résistivité électrique du composé indiquant un changement de  $E_g$  (plusieurs exemples sont illustrés sur la Figure 10) . Il sera donc intéressant de suivre la résistivité électrique (en fonction de la température et de la pression) des monocristaux **quasi neutre** produits dans ce travail, pour identifier la possibilité d'une transition neutre-ionique.

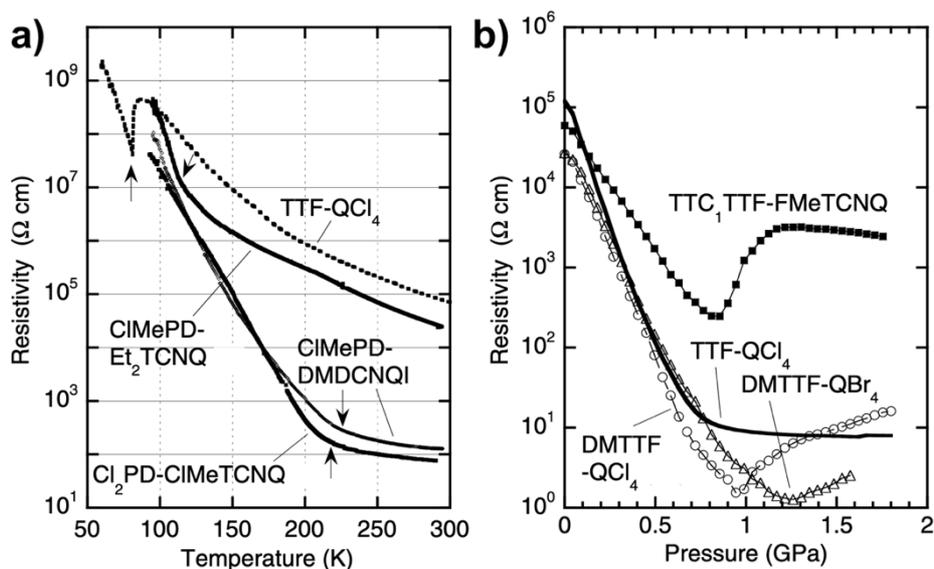


Figure 10 : Dépendance en température (a) et en pression (b) de la résistivité en courant continu des cristaux TTF-QCl<sub>4</sub>, DM TTF-QCl<sub>4</sub>, DM TTF-QBr<sub>4</sub>, CIMEPD-DMDCNQI, CIMEPD-Et<sub>2</sub>TCNQ, Cl<sub>2</sub>PD-CIME TCNQ, et TTC<sub>1</sub>TTF-FMeTCNQ. Les flèches indiquent le point de transition de phase neutre-ionique.<sup>[23]</sup>

#### 1.4 Le transfert de charge

Comme vu plus haut, le degré de transfert de charge (DTC, noté aussi  $\rho$ ) est un paramètre crucial pour générer des propriétés physiques intéressantes dans un matériau. Par exemple, une valeur de  $\rho$  proche de 0,5 peut indiquer un comportement conducteur. Par ailleurs, si  $\rho \approx 0$  et selon l'organisation cristalline, il est possible d'observer une transition neutre-ionique.<sup>[10,13]</sup> C'est également un paramètre qui influence l'organisation structurale car il module les interactions intermoléculaires. Il est intéressant de connaître quelques éléments pour tenter de contrôler ce DTC. Dans le cas des sels d'ions radicaux avec un seul composant électroactif, le DTC découle directement de la stœchiométrie entre l'espèce électroactive et son contre-ion. C'est ce que nous verrons avec les composés obtenus par électro-cristallisation. Dans le cas des systèmes donneur-accepteur, on peut jouer non seulement sur la stœchiométrie, mais surtout sur la différence des potentiels redox entre le donneur et l'accepteur pour contrôler le DTC.<sup>[24]</sup> C'est par exemple ce qui a été fait dans des co-cristaux pérylène-TCNQ.<sup>[25]</sup> Dans cette publication, lorsque la proportion du donneur (pérylène) augmente (1:1 puis 2:1 et enfin 3:1), le degré de transfert de charge augmente. Une autre méthode pour moduler le degré de transfert de charge consiste à modifier l'accepteur tout en gardant le même donneur. Il s'agit de garder la HOMO du donneur fixe et de moduler le niveau d'énergie de la LUMO de l'accepteur en changeant son affinité électronique. C'est la stratégie qui a été employée dans cette thèse. Ainsi, on sait que pour TTF-TCNQ, composé à transfert de charge partiel, cette différence de potentiel  $\Delta E = E_{\text{red}}(A) - E_{\text{ox}}(D)$  vaut  $-0,13$  V alors que dans le cas de TTF-CA,<sup>[13,26]</sup> composé à transfert de charge nul à température ambiante, elle est de  $-0,30$  V. Ainsi, il convient d'utiliser des composés ayant une différence de potentiel redox proche de ces valeurs afin de tenter d'obtenir

des complexes dont l'ionicité serait similaire. Du point de vue électronique, l'introduction d'atomes d'halogène sur des dérivés de TTF augmente leurs potentiels d'oxydation. Par exemple, le EDT-TTFI<sub>2</sub> a un potentiel d'oxydation de 0,57 V vs. ECS quand le BEDT-TTF est à 0,49 V vs. ECS<sup>[27]</sup> et TTF à 0,30 V vs. ECS.<sup>[28]</sup> Il en va de même lorsque l'on substitue le TTF par des groupements -ChMe (Ch = S, Se, Te). Avec de tels donneurs, pour observer un transfert de charge, il faudra donc utiliser des dérivés de TCNQ avec des potentiels de réduction plus élevés. On peut augmenter le potentiel de réduction du TCNQ en le substituant avec des groupes électroattracteurs comme des atomes de fluor. Ainsi nous utiliserons des accepteurs comme FTCNQ ( $E_{red} = 0,28$  vs. ECS) ou F<sub>2</sub>TCNQ ( $E_{red} = 0,36$  V vs. ECS). À l'inverse des groupements ChMe, la substitution du cœur TTF par un méthyle (Me) augmente sa capacité de donneur d'électron. On peut donc ajuster le potentiel du cœur TTF en le substituant à façon ; ainsi durant cette thèse j'ai synthétisé l'ensemble des TTF présenté sur la Figure 11 avec des potentiels d'oxydoréduction allant de 0,33 à 0,63 V vs ECS.

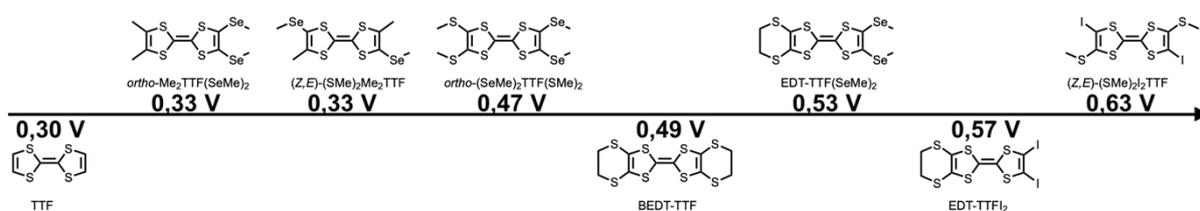


Figure 11 : TTFs synthétisé au cours de ce travail (haut) et TTF de référence (bas). Les valeurs indiquées sont les potentiels de première oxydation par rapport à l'ECS.

## 1.5 Matériaux connus à base de TTF présentant une liaison chalcogène

La synthèse de nouveaux matériaux fonctionnels est le résultat d'un auto assemblage de molécules cibles par des interactions non covalentes. Notre objectif, dans ce contexte, est d'améliorer la prédictibilité de la structure par un contrôle de l'organisation des molécules. Comme il existe une compétition entre les différentes interactions intermoléculaires, il est nécessaire de disposer d'interactions fortes et directionnelles comme la liaison halogène ou chalcogène. Alors que la liaison halogène a été largement utilisée comme stratégie d'ingénierie cristalline dans les matériaux à base de TTF, la liaison chalcogène n'a pas été étudiée dans le même but jusqu'à récemment. Néanmoins, une recherche dans le CSD montre plusieurs exemples de liaisons chalcogène. En effet, moins de 10 composés à transfert de charge à base de TTF chalcogéné (noté TTF-Ch) et TCNQ sont documentés et illustrés ci-dessous.

### 1.5.1 Matériaux donneur-accepteur (TTF-Ch)(TCNQ) présentant des liaisons chalcogène

Ci-dessous est présenté l'ensemble des matériaux impliquant un TTF substitué par un chalcogène et un dérivé de TCNQ reportés dans la CSD v5.41 (Novembre 2019). Il y a relativement

peu de résultats par rapport à ce qui existe sur avec des TTF halogénés.<sup>[29]</sup> Tous les exemples de la Figure 12 impliquent le TCNQ comme accepteur. Ainsi, les matériaux sont globalement neutres ou peu chargés. On remarque sur le Tableau 1 que les liaisons chalcogène sont faibles (RR ~ 95 %) ou modestes dans le cas de l'interaction Te–Te...N (HEYCUJ, RR ~ 89 %), en accord avec le faible degré de transfert de charge.

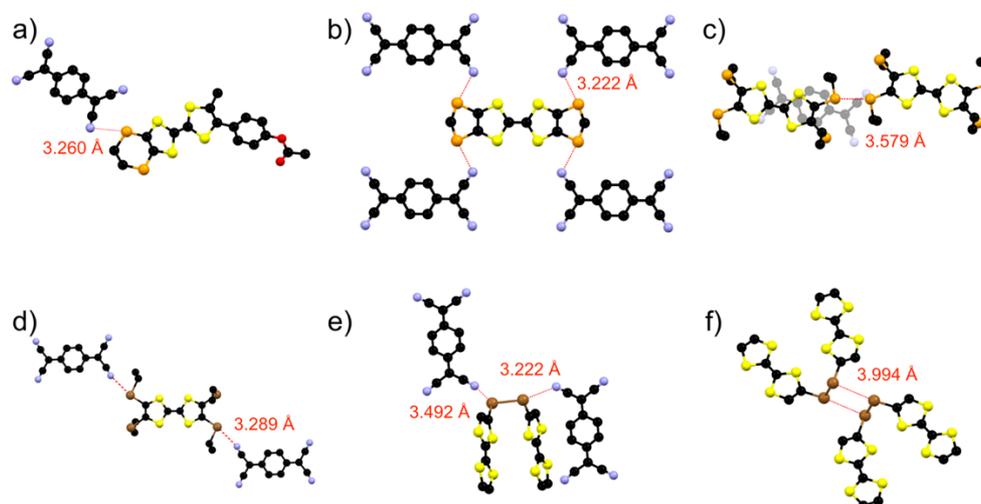


Figure 12 : Exemples de matériaux impliquant un TTF-Ch (Ch = Se (orange), Te (marron) et un TCNQ avec des liaisons chalcogène. a) ASIHFUF ; b) HOBMUG ; c) JOBTEZ ; d) FAKDEA ; e) HEYCUJ et f) HEYCUJ.

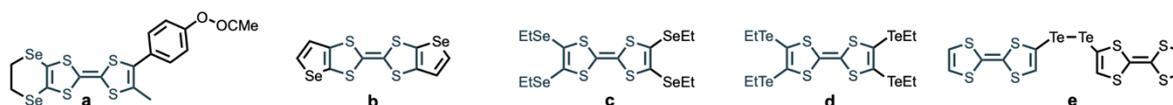


Figure 13 : Structures des TTFs chalcogénés impliqués dans la formation de composés à transfert de charge.

Tableau 1 : Détails des interactions chalcogène des composés [TTF-Ch][TCNQ] illustrés Figure 12

| CCDC                     | Composé                 | Liaison chalcogène (Å) | RR (%) | Angle  | SP          | Empilement |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|--------|--|-------------|------------|
| ASIHUF <sup>[30]</sup>   | [a] <sub>2</sub> [TCNQ] | 3,260                  | 94     | $\angle C-Se\cdots N \approx 171^\circ$            | <i>I2/a</i> | Ségrégé    |
| HOBMUG <sup>[31]</sup>   | [b]TCNQ                 | 3,222                  | 93     | $\angle C-Se\cdots N \approx 156^\circ$            | <i>C2/m</i> | DADA       |
| JOBTEZ <sup>[32]</sup>   | [c]TCNQ                 | 3,579                  | 94     | $\angle C-Se\cdots Se \approx 144^\circ$<br>Type I | P-1         | DADA       |
| FAKDEA <sup>[33]</sup>   | [d]TCNQ                 | 3,289                  | 91     | $\angle C-Se\cdots N \approx 166^\circ$            | P-1         | DADA       |
| FAKDEA01 <sup>[33]</sup> | [d]TCNQ                 | 3,279                  | 95     | $\angle C-Se\cdots N \approx 166^\circ$            | P-1         | DADA       |
| HEYCUJ <sup>[34]</sup>   | [e]TCNQ                 | 3,492                  | 97     | $\angle Te-Te\cdots N \approx 117^\circ$           | P-1         | /          |
|                          |                         | 3,222                  | 89     | $\angle Te-Te\cdots N \approx 155^\circ$           |             |            |
|                          |                         | 3,994                  | 97     | Type I   |             |            |

### 1.5.2 Sels de cations radicaux de TTF chalcogénés

Une recherche CSD v5.41 (Novembre 2019) pour un sel de cation radical impliquant un TTF substitué par un atome de sélénium retourne moins d'une vingtaine de résultats (présentés sur la Figure 14 et la Figure 15). Le détail des interactions est rassemblé dans le Tableau 2. On remarque que les 41 interactions chalcogène listées sont globalement linéaires avec un angle moyen d'interaction entre le donneur de liaison chalcogène et l'accepteur de  $162^\circ$ . Ainsi, malgré encore le trop faible nombre d'exemples, il apparaît clairement que l'oxydation d'un TTF-SeMe sous forme cation radical permet d'activer le  $\sigma$ -hole du sélénium et donc de générer une liaison chalcogène avec l'anion de l'électrolyte comme accepteur de liaison chalcogène. C'est lorsqu'un contre-ion oxygéné comme  $\text{ClO}_4^-$  ou  $\text{ReO}_4^-$  est utilisé que les interactions sont les plus fortes (RR  $\sim 85\%$ , Figure 14f et Figure 15e). De plus, les atomes de soufre du cœur TTF sont aussi impliqués dans des liaisons chalcogène, en prenant en "étai" l'anion (cf. la Figure 14c et f ; et Figure 15abdeg).

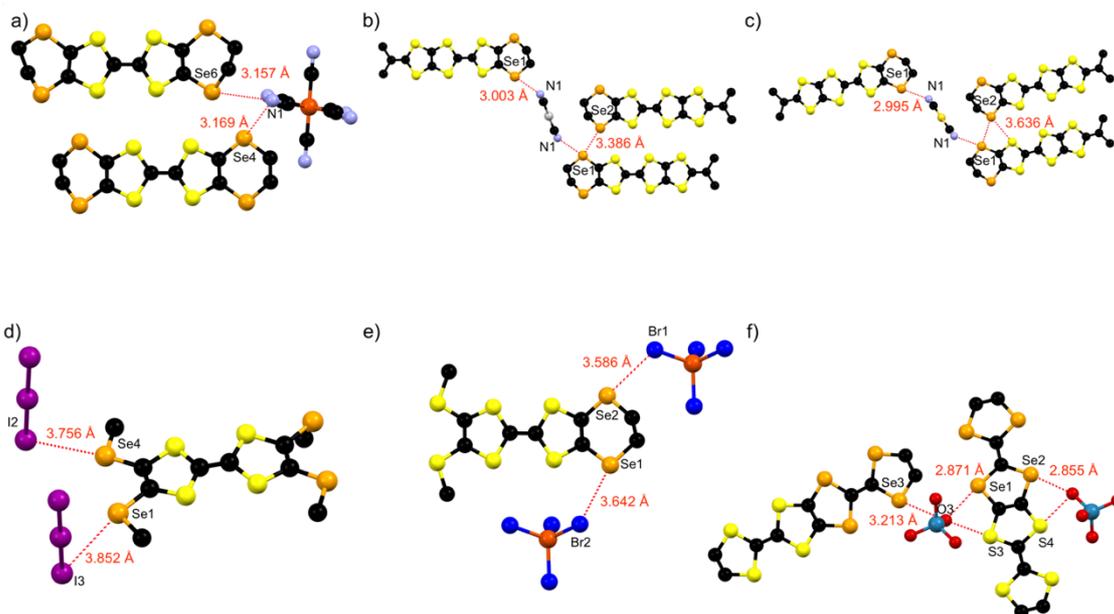


Figure 14 : a) AKAMOO ; b) HODZEH ; c) HODZIL ; d) KERNEA ; e) SIVJUD ; f) UJECOC

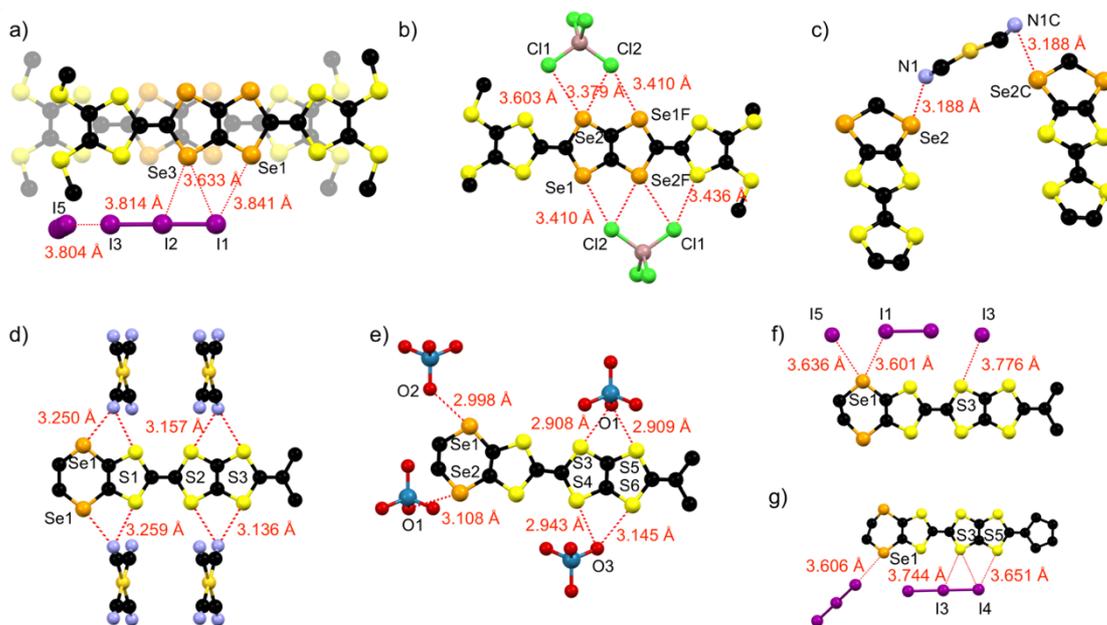


Figure 15 : a) WAJMAW ; b) WAJMEA ; c) WEPWET ; d) YEBZAI ; e) YEBZEM ; f) YEBZIQ ;  
g) YEBZOW

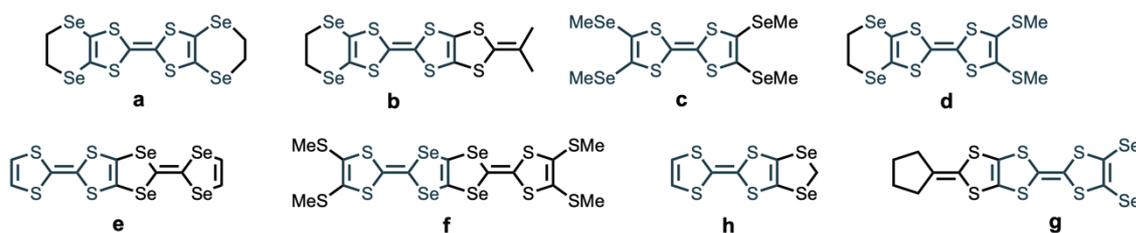


Figure 16 : Structures des TTFs chalcogénés impliqués dans la formation de sels d'ion radical.

Tableau 2 : Détail des liaisons chalcogène des sels d'ions radicaux présentés sur les Figure 14 et Figure 15

| CCDC                   | Composé                                 | Liaison chalcogène (Å) | RR (%) | Angle               | SP                 |
|------------------------|---|------------------------|--------|---------------------|--------------------|
| AKAMOO <sup>[35]</sup> | [a] <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | Se6•••N1 = 3,157       | 91     | ∠C-Se6•••N1 ≈ 149°  | P-1                |
|                        |   | Se4•••N1 = 3,169       | 92     | ∠C-Se6•••N1 ≈ 135°  |                    |
| HODZEH <sup>[36]</sup> | [b] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] | Se1•••N1 = 3,003       | 87     | ∠C-Se1•••N1 ≈ 169°  | P-1                |
|                        |   | Se1•••Se2 = 3,386      | 89     | ∠C-Se2•••Se1 ≈ 148° |                    |
| HODZIL <sup>[36]</sup> | [b] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] | Se1•••N1 = 2,995       | 86     | ∠C-Se1•••N1 ≈ 169°  | P-1                |
|                        |   | Se1•••Se2 = 3,382      | 89     | ∠C-Se2•••Se1 ≈ 158° |                    |
|                        |   | Se2•••S = 3,636        | 98     | ∠C-S•••Se2 ≈ 152°   |                    |
| KERNEA <sup>[37]</sup> | [c][I <sub>3</sub> ]                    | Se1•••I3 = 3,852       | 99     | ∠C-Se1•••I3 ≈ 170°  | P2 <sub>1</sub> /a |
|                        |   | Se4•••I2 = 3,756       | 96     | ∠C-Se4•••I2 ≈ 173°  |                    |
| SIVJUD <sup>[38]</sup> | [d][FeBr <sub>4</sub> ]                 | Se1•••Br2 = 3,642      | 97     | ∠C-Se1•••Br2 ≈ 155° | C2/c               |
|                        |   | Se2•••Br1 = 3,586      | 95     | ∠C-Se2•••Br1 ≈ 174° |                    |
| UJECOC <sup>[39]</sup> | [d][ReO <sub>4</sub> ]                  | Se3•••O3 = 3,213       | 93     | ∠C-Se1•••O3 ≈ 161°  | P2 <sub>1</sub> /c |
|                        |   | Se1•••O3 = 2,871       | 84     | ∠C-Se1•••O3 ≈ 174°  |                    |
|                        |   | Se2•••O = 2,855        | 83     | ∠C-Se2•••O ≈ 167°   |                    |
|                        |   | S3•••O3 = 2,870        | 86     | ∠C-S3•••O3 ≈ 171°   |                    |
|                        |   | S4•••O = 2,854         | 85     | ∠C-S4•••O ≈ 162°    |                    |
| WAJMAW <sup>[40]</sup> | [f][I <sub>3</sub> ]                    | Se3•••I2 = 3,814       | 98     | ∠C-Se3•••I2 ≈ 138°  | P-1                |
|                        |   | Se3•••I1 = 3,633       | 93     | ∠C-Se3•••I1 ≈ 169°  |                    |
|                        |   | Se1•••I1 = 3,841       | 99     | ∠C-Se1•••I1 ≈ 176°  |                    |
| WAJMEA <sup>[40]</sup> | [f][GaCl <sub>4</sub> ]                 | Se2•••Cl1 = 3,603      | 98     | ∠C-Se1•••Cl1 ≈ 151° | C2/c               |
|                        |   | Se2•••Cl2 = 3,379      | 92     | ∠C-Se2•••Cl2 ≈ 176° |                    |
|                        |   | Se1•••Cl2 = 3,410      | 93     | ∠C-Se1•••Cl2 ≈ 174° |                    |
|                        |   | S4•••Cl1 = 3,346       | 94     | ∠C-S4•••Cl1 ≈ 136°  |                    |
| WEPWET <sup>[41]</sup> | [h] <sub>2</sub> [AuCN <sub>2</sub> ]   | Se2•••N1 = 3,188       | 92     | ∠C-Se2•••N1 ≈ 165°  | P2n2n              |
| YEBZA <sup>[42]</sup>  | [b][AuCN <sub>4</sub> ]                 | Se1•••N1 = 3,250       | 94     | ∠C-Se1•••N1 ≈ 156°  | Pnma               |
|                        |   | S1•••N1 = 3,259        | 97     | ∠C-S1•••N1 ≈ 153°   |                    |
|                        |   | S2•••N2 = 3,157        | 94     | ∠C-S2•••N2 ≈ 162°   |                    |
|                        |   | S3•••N2 = 3,136        | 93     | ∠C-S3•••N2 ≈ 164°   |                    |
| YEBZEM <sup>[42]</sup> | [b] [ReO <sub>4</sub> ]                 | Se1•••O2 = 2,998       | 87     | ∠C-Se1•••O2 ≈ 172°  | P-1                |
|                        |   | Se2•••O1 = 3,108       | 90     | ∠C-Se2•••O1 ≈ 161°  |                    |
|                        |   | S3•••O1 = 2,908        | 87     | ∠C-S3•••O1 ≈ 175°   |                    |
|                        |   | S5•••O1 = 2,909        | 87     | ∠C-S5•••O1 ≈ 176°   |                    |
|                        |   | S6•••O3 = 3,145        | 94     | ∠C-S6•••O3 ≈ 168°   |                    |
|                        |   | S4•••O3 = 2,943        | 88     | ∠C-S4•••O3 ≈ 164°   |                    |
| YEBZIQ <sup>[42]</sup> | [b][I <sub>2</sub> ][I]                 | Se5•••I5 = 3,636       | 93     | ∠C-Se5•••I5 ≈ 161°  | P-1                |
|                        |   | Se1•••I1 = 3,601       | 92     | ∠C-Se1•••I1 ≈ 154°  |                    |
|                        |   | S3•••I3 = 3,776        | 99     | ∠C-S3•••I3 ≈ 159°   |                    |
| YEBZOW <sup>[42]</sup> | [g][I <sub>3</sub> ]                    | Se1•••I2 = 3,606       | 92     | ∠C-Se1•••I2 ≈ 164°  | P-1                |
|                        |   | S3•••I3 = 3,744        | 98     | ∠C-S3•••I3 ≈ 138°   |                    |
|                        |   | S3•••I4A = 3,654       | 96     | ∠C-S3•••I4A ≈ 169°  |                    |
|                        |   | S5•••I4A = 3,651       | 96     | ∠C-S5•••I4A ≈ 166°  |                    |

## 1.6 Méthodes de préparation des matériaux

La synthèse de ces matériaux moléculaires cristallins se fait en deux étapes, tout d'abord la synthèse des molécules, puis leur oxydation / cristallisation. La synthèse des molécules donneuses a été décrite dans le chapitre précédent. Lors de l'oxydation / cristallisation on cherche à auto-assembler les molécules grâce à des liaisons intermoléculaires non-covalentes formant une organisation supramoléculaire à l'état solide. Le domaine s'intéressant à ces liaisons non-covalentes dans un cristal est appelé chimie supramoléculaire. Il y existe tout un arsenal de méthodes pour parvenir à co-cristalliser les composés d'intérêt. Voici ci-dessous un bref descriptif des différentes méthodes que j'ai pu employer au cours de cette thèse.

### 1.6.1 Électro-cristallisation

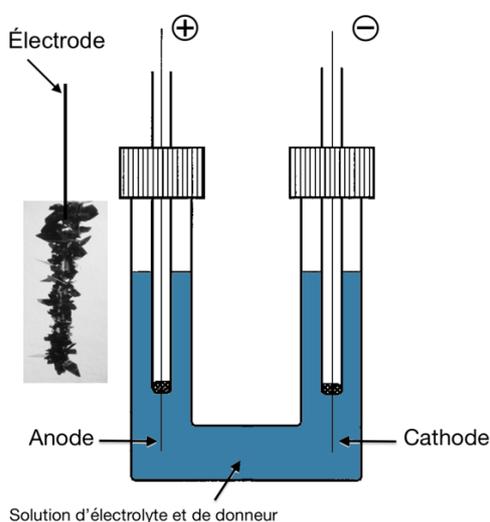


Figure 17 : Exemple de cristaux présents sur l'électrode (gauche) et schéma d'une cellule d'électro-cristallisation (droite)

Les sels d'ions radicaux de molécules donneuses ( $D^+$ ) peuvent être obtenus par une oxydation électrochimique qu'on nomme électro-cristallisation.<sup>[43]</sup> Pour ce procédé, il est nécessaire de disposer d'une espèce électroactive qui par oxydation (ou réduction) conduit à un ion radical stable. Le donneur est solubilisé dans un solvant organique en présence d'un électrolyte. En plus de son rôle de transporteur de courant, l'électrolyte apporte aussi le contre-ion nécessaire à la formation du sel sous forme cristalline (exemple  $(TTF)_2X$  avec l'anion  $X^-$ ). L'ensemble est placé dans une cellule d'électro-cristallisation (cf. Figure 17) soigneusement nettoyée.<sup>a</sup> L'application d'un courant de l'ordre de quelques micro-ampères entre les deux électrodes baignant dans la solution précédemment décrite, permet d'oxyder la molécule donneuse à la surface de l'anode, puis (dans le meilleur des cas) de précipiter le cation radical avec l'anion  $X^-$ . Un mécanisme possible pour la formation des sels à valence mixte comme  $(D)_2X$  est la formation du

<sup>a</sup> 4 cycles de 15 min d'électrolyse d'une solution nettoyante à 1M de  $H_2SO_4$  suivi d'un rinçage très soigné et d'une pyrolyse au bec Busen.

dimère  $(D_2)^{+•}$  en solution puis sa cristallisation avec l'anion ; ceci a notamment été confirmé avec le fluoranthène et le pérylène comme donneur (D) avec l'anion  $PF_6^-$  (X).<sup>[44]</sup> Sans mention contraire, lorsqu'on parle d'électro-cristallisation, on se réfère généralement au système fonctionnant en mode *galvanostatique* (courant constant), mais il est également possible d'imposer un potentiel (mode *potentiostatique*). Ce dernier mode permet d'ailleurs d'obtenir une phase 1:1 de  $(BEDT-TTF^{+•})(PF_6^-)$ , contrairement à la phase 2:1, en imposant un potentiel de 1,30 V vs SCE au-dessus du second potentiel d'oxydation du BEDT-TTF (0,90 V vs SCE).<sup>[45]</sup> Notons tout de suite que les paramètres : concentrations des espèces, solvant, température et intensité du courant influencent directement le résultat de l'expérience d'électro-cristallisation. Il est tout à fait possible de réduire une molécule  $\pi$ -accepteuse avec ce procédé, par exemple  $(DMDCNQI)_2Cu$  a été obtenu *via* ce procédé.<sup>[46]</sup> Enfin, l'électro-cristallisation est la méthode de choix pour l'obtention de complexes métalliques conducteurs à base de dithiolène.<sup>[47]</sup>

En résumé, l'électro-cristallisation est une technique de choix pour préparer des matériaux cristallins en oxydant les TTF et donc en générant un ensemble d'interactions prédictibles.

Voyons maintenant quelles méthodes de co-cristallisation sont à notre disposition lorsque l'oxydation du TTF est faite avec un accepteur comme R-TCNQ. On peut répertorier quatre techniques de co-cristallisation (Figure 18). Il est bien sûr possible de combiner plusieurs méthodes, par exemple réaliser une diffusion liquide-liquide à basse température.

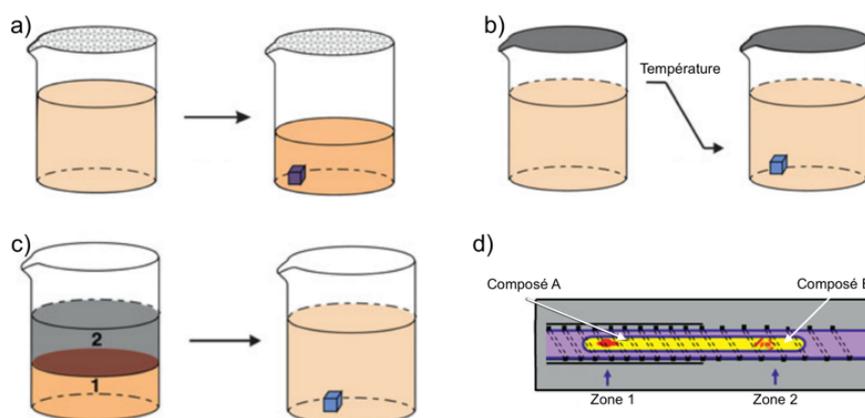


Figure 18 : Vue d'ensemble des différentes techniques de cristallisation. a) Évaporation ; b) Refroidissement ; c) Diffusion ; d) Co-sublimation.

### 1.6.2 Cristallisation par évaporation

La méthode d'évaporation (Figure 18a) de solvant est la méthode la plus simple et la plus efficace pour faire croître des monocristaux. On utilise des solvants organiques volatils tels que le dichlorométhane ou le chloroforme. En pratique, une solution saturée est placée dans un bécher couvert de façon non hermétique pour permettre au solvant de s'évaporer lentement conduisant à une solution sursaturée. Ensuite, des germes (en. *seeds*) se forment spontanément et évoluent

en cristaux plus grands. Il est également possible de chauffer les solvants afin de faciliter la dissolution. Je n'ai pas utilisé cette méthode, car elle conduit trop souvent à une précipitation trop rapide du composé, dès le mélange des solutions.

### 1.6.3 Cristallisation par diffusion liquide-liquide

Dans cette méthode (Figure 18c), on utilise (au moins) deux couches de solvants différents. Généralement, un composé est dissous dans un solvant hautement solubilisant pour former une solution saturée. Un second (mauvais) solvant est ajouté au-dessus de cette solution. On peut également utiliser cette méthode pour réaliser des co-cristallisations de composés type donneur-accepteur. Pour se faire, le donneur est par exemple solubilisé dans un solvant S1 dense et l'accepteur dans un solvant S2 moins dense (Figure 19). C'est cette méthode qui a permis à J. Lieffrig (Thèse 2012) d'obtenir par exemple la série de composés avec le donneur EDT-TTFI<sub>2</sub>.<sup>[48]</sup> La méthode de diffusion liquide-liquide génère souvent de petits cristaux de haute qualité, généralement de taille micrométrique, car les cristaux se développent à l'interface des solvants sans aucune contrainte de la part des substrats.

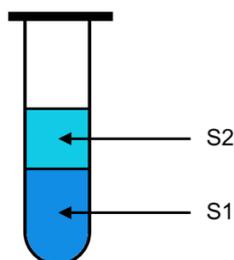


Figure 19 : Schématisation d'une cristallisation liquide-liquide à deux solvants.

### 1.6.4 Cristallisation par co-sublimation

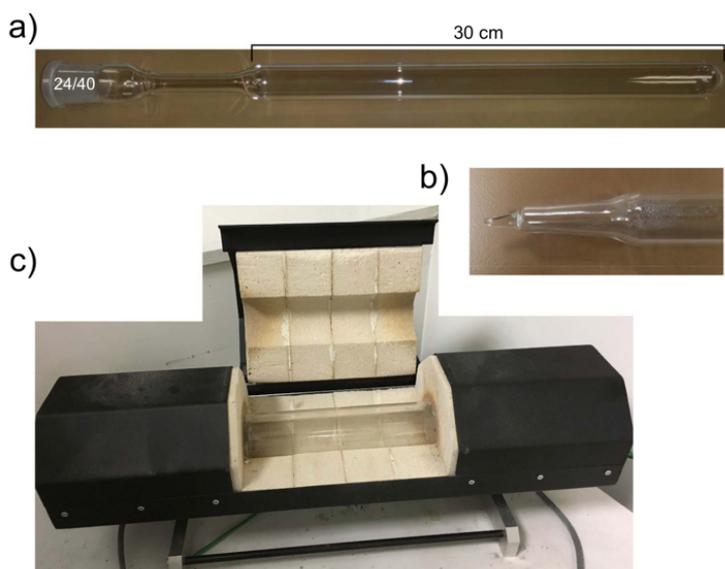


Figure 20 : a) Le tube en entier ; b) Extrémité du tube scellé ; c) Four tubulaire à deux zones utilisé pour les cosublimations.

Cette méthode requiert un four tubulaire semblable à celui présenté sur la Figure 20c. Il dispose de deux zones de chauffe, de part et d'autre. La température des deux zones est ajustable séparément par un contrôleur et réglée par des thermocouples. Aux deux extrémités d'un tube en verre sont placées les deux composés (*i.e.* un donneur et un accepteur) que l'on cherche à co-cristalliser. Le tube est ensuite placé sous un vide de  $5 \times 10^{-4}$  mbar puis scellé (Figure 20b) pour être enfin introduit à l'intérieur du four. La fenêtre centrale permet l'inspection visuelle de l'échantillon tout le long du processus. Deux gradients de température s'établissent entre les extrémités et le centre. Les deux zones (Figure 18d) sont ensuite chauffées séparément en partant de la température ambiante pour atteindre une température prédéfinie et inférieure à la température de fusion. Les deux molécules se rencontrent donc en phase gaz, interagissent, et forment un matériau à transfert de charge qui condense et peut cristalliser au centre du tube. On peut ensuite récupérer les cristaux, en entaillant le tube à l'aide d'un couteau à verre.

### 1.7 Méthodes d'estimation du degré de transfert de charge (DTC)

L'organisation structurale et donc les propriétés des matériaux sont intimement liées au degré de transfert de charge entre le donneur et l'accepteur. Plusieurs méthodes sont possibles pour évaluer ce transfert (noté  $\rho$ ). La Figure 21 montre la LUMO des dérivés TCNQ et l'HOMO du TTF et nomme certaines liaisons caractéristiques. Lorsque l'on forme un co-cristal avec des dérivés de TTF et TCNQ, le TTF est oxydé (ce qui revient à retirer des électrons de la HOMO) et le TCNQ est réduit (ce qui revient à promouvoir des électrons sur la LUMO). Autrement dit, lors de la co-cristallisation, la contribution de la HOMO du TTF diminue alors celle de la LUMO du TCNQ augmente. En détail sur le TTF, on s'attend à une diminution de la contribution :

- liante de la liaison C=C centrale ce qui implique une augmentation des distances **e** et **h**
- antiliante des liaisons C-S ce qui implique un raccourcissement des distances **f** et **g**.

Les coefficients sur les carbones extérieurs sont plus faibles donc les évolutions des longueurs **h** et **g** sont rarement considérées comme significatives.

Par un raisonnement similaire, lors de la réduction du TCNQ, on s'attend à une augmentation de la contribution :

- liante de la liaison **b** (donc un raccourcissement)
- antiliante de la liaison **c** (donc une élongation)
- antiliante de la liaison triple C≡N, ainsi l'énergie  $E$  de la liaison diminue. Or, sachant que  $E = h \times \nu$ , on s'attend à ce que la fréquence d'élongation associée à la vibration de la liaison C≡N ( $\nu_{CN}$ ) diminue lors de la réduction du TCNQ.

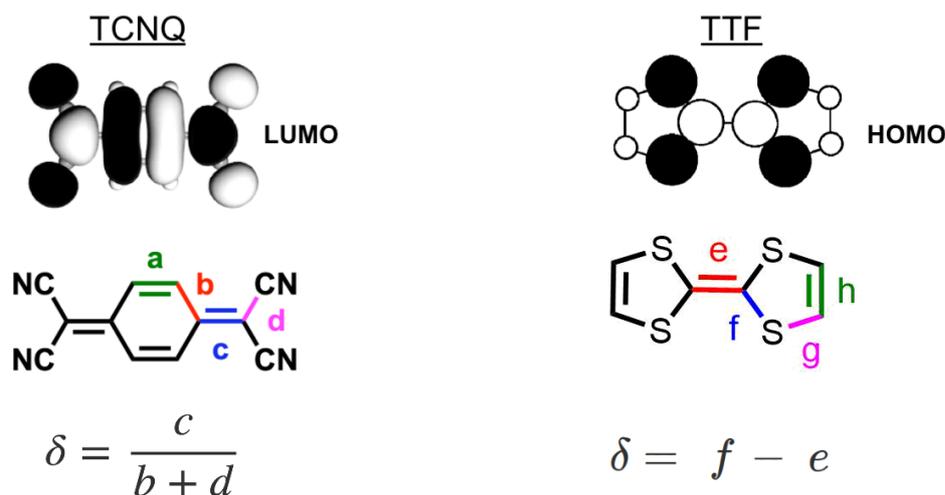


Figure 21 : Représentation des paramètres utiles à la détermination du transfert de charge par la méthode cristallographique. Le carbone à la jonction de la liaison  $c$  et  $d$  ainsi que les carbones des groupes cyano ont la même phase.

Comme nous venons de le voir à partir des orbitales frontière, il existe donc deux grandeurs influencées par le degré de transfert de charge : les longueurs de liaisons intramoléculaires du donneur et de l'accepteur ; ainsi que la fréquence de vibration des modes actifs en infrarouge (dont le groupe cyano du TCNQ).

### 1.7.1 Longueurs des liaisons intramoléculaires

Après avoir résolu la structure cristalline d'un matériau bimoléculaire, il est possible d'utiliser les longueurs des liaisons intramoléculaires pour estimer la charge portée par chaque molécule. Par exemple, pour les dérivés TCNQ, dès 1977, Flandrois et Chasseau<sup>[49]</sup> utilisent les liaisons  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  du TCNQ (Figure 21) pour estimer le degré de transfert de charge (DTC). Cette méthode a été largement utilisée dans les composés à transfert de charge à base de TCNQ<sup>[50-52]</sup> ou TCNQ fluoré ( $F_x$ TCNQ).<sup>[53-55]</sup> Les longueurs de liaison  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  des dérivés TCNQ (Figure 21) sont directement influencées par le degré de transfert de charge (DTC) entre le donneur et l'accepteur. Cependant, les liaisons  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont les plus sensibles à l'ionicté, et c'est donc le paramètre  $\delta = c / (b + d)$  qui est choisi dès le début pour rendre compte du DTC.<sup>[56]</sup> De la même manière, il est possible de construire un paramètre  $\delta$  pour estimer la charge avec les longueurs de liaison du TTF. Généralement, pour le TTF on choisit  $\delta = (f + g) - (e + h)$ . Cependant, dans cette thèse il sera question de TTF différemment substitués, ainsi on prendra  $\delta = f - e$ . Ce choix est motivé par le fait que : i) les liaisons  $g$  et  $h$  sont en périphérie du cœur TTF et sont donc influencées par les différents substituants ; ii) les coefficients les plus importants de la HOMO sont sur  $f$  et  $e$ .

Ensuite, pour relier  $\delta$  et  $\rho$ , une première approche consiste à considérer la forme neutre (dont le  $\delta$  associé sera noté  $\delta_0$ ) et la forme radicalaire (dont le  $\delta$  associé sera noté  $\delta_1$ ) de la molécule en question, TTF ou TCNQ. Ensuite, en faisant l'hypothèse d'une relation linéaire entre  $\delta$  et  $\rho$ , on

utilise la formule  $\rho_1$  avec le couple  $(\delta_0, \delta_1)$  adéquat (Figure 22). Dans le cas des dérivés de TCNQ, une compilation de plusieurs matériaux (dont le  $\rho$  est connu sans ambiguïté) impliquant ces derniers a été faite, [28] permettant d'obtenir la relation affine  $\rho_2$  et les couples (A, B) (spécifique pour chaque accepteur, voir 7.1). Ainsi, par la suite on notera  $\rho_1$  et  $\rho_2$  la charge portée par un dérivé TCNQ dans un composé et  $\rho_{\text{TCNQ}}$ , la moyenne de ces deux dernières.

$$\rho_1 = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_1 - \delta_0} \quad \rho_2 = A \times \delta + B$$

Figure 22 : Formules pour le calcul de charge à partir des données cristallographique.

Pour la plupart des donneurs utilisés dans cette thèse, nous sommes parvenus à obtenir un sel avec un mono anion de stœchiométrie 1:1 (permettant de déterminer  $\delta_1$ ) et la structure du donneur dans un état neutre (permettant de déterminer  $\delta_0$ ). On notera donc  $\rho_{\text{TTF}}$  la charge portée par le TTF dans un composé et qui est le résultat de l'équation  $\rho_1$  en utilisant le couple  $(\delta_0, \delta_1)$ .

### 1.7.2 Fréquences de vibration

Les fréquences de vibration du groupe  $\text{C}\equiv\text{N}$  sont très sensibles à la charge des dérivés TCNQ. Les différents modes des groupes cyano du TCNQ sont suffisamment distincts des autres modes pour être utilisés. Le groupe  $\text{C}\equiv\text{N}$  dans le TCNQ a trois modes de vibration : le premier est actif en Raman ( $a_g$ ) =  $2229 \text{ cm}^{-1}$  et les deux autres sont actifs en infrarouge ( $b_{1u}$ ) =  $2228 \text{ cm}^{-1}$ , ( $b_{2u}$ ) =  $2228 \text{ cm}^{-1}$ . [57] Le mode  $b_{1u}$  est celui qu'on utilise afin de déterminer la charge de la molécule, car ce mode ne couple presque pas avec les électrons. Les dérivés proches de ce modèle TCNQ, comme FTCNQ, ou  $\text{F}_2\text{TCNQ}$  sont suffisamment semblables pour continuer d'utiliser ce mode et donc cette méthode.

Depuis les années 80, une relation entre la fréquence de vibration de l'un des modes du groupement cyano (notée  $\nu_{\text{CN}}$ ) du TCNQ et la charge portée par cette molécule a été établie. [58] Il est possible de généraliser cette approche aux dérivés  $\text{F}_x\text{TCNQ}$ . [59]

Pour obtenir la fréquence  $\nu_{\text{CN}}$ , différentes techniques présentées sur la Figure 23 sont utilisables. En pratique, j'ai pu comparer l'ATR et le DRIFTS. Dans les deux cas, les échantillons sont préparés en réduisant en poudre les cristaux et en les mélangeant avec du KBr. Il s'avère que la technique avec un rayon diffus DRIFTS donne des spectres ayant un meilleur ratio signal/bruit. C'est donc cette dernière qui a été retenue pour les spectres suivants. La relation liant  $\nu_{\text{CN}}$  et  $\rho_{\text{CN}}$  est présentée sur la Figure 24. Dans le calcul du DTC ( $\rho_{\text{CN}}$ ), il est nécessaire de connaître la fréquence de vibration du TCNQ neutre et anionique ; les composés neutres ont été

mesurés au laboratoire (avec  $\nu_0(\text{Me}_2\text{TCNQ}) \approx 2223 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_0(\text{TCNQ}) \approx 2224 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_0(\text{FTCNQ}) \approx 2223 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_0(\text{F}_2\text{TCNQ}) \approx 2230 \text{ cm}^{-1}$ ). Par contre les valeurs  $\nu_1$  (TCNQ radicalaire anionique) sont extraites de la littérature ( $\nu_1(\text{Me}_2\text{TCNQ}) \approx 2183 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[60]</sup>  $\nu_1(\text{TCNQ}) \approx 2183 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[61]</sup>  $\nu_1(\text{FTCNQ}) \approx 2201 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[60]</sup>  $\nu_1(\text{F}_2\text{TCNQ}) \approx 2201 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[60]</sup>

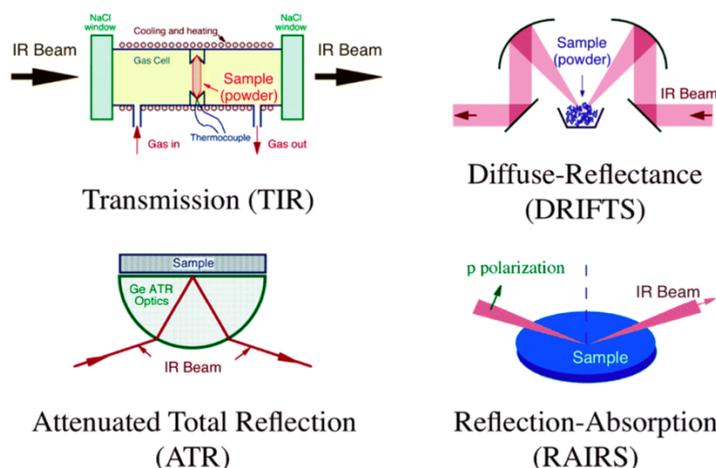


Figure 23 : Schématisation des techniques d'infrarouge

$$\begin{aligned} \nu_0 &: \text{R-TCNQ}^0 \text{ neutral} \\ \nu_1 &: \text{R-TCNQ}^{\cdot-} \text{ radical anion} \\ \Delta\nu &= \nu_{CN} - \nu_0 \end{aligned} \quad \rho_{CN} = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0} \left[ 1 - \frac{\nu_1^2}{\nu_0^2} \right]^{-1}$$

Figure 24 : Relation entre la charge portée par le R-TCNQ ( $\rho_{CN}$ ) et la fréquence de vibration  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\nu_{CN}$ ) dans le matériau.

Bien que très fiable et précise cette technique n'est pas infaillible. En effet, cette mesure infrarouge est affectée par l'environnement de groupe cyano. Or, comme nous le verrons dans nos matériaux, c'est bien souvent l'azote de ce groupe qui interagit avec des chalcogènes. Lorsqu'il y a une telle interaction, le DTC a tendance à être surestimé.

## 1.8 Mesures de la résistivité

Étant donné la nature conductrice des matériaux produits dans cette thèse la mesure de la conductivité et son évolution en fonction de la température (et éventuellement de la pression) sont indispensables (Figure 1). Il est important de prêter beaucoup de soin à la réalisation des contacts. C'est-à-dire faire des contacts électriques qui soient les moins résistifs possibles. En effet, un échantillon soumis à un courant aura tendance à chauffer localement si la résistance du contact est élevée. Le réchauffement étant localisé, le thermomètre peut rater cette variation et donc sous-estimer la température réelle de l'échantillon. Ces mesures sont faites par Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à l'université de Paris-Saclay. À l'aide

de masques, on dépose de l'or sur quatre emplacements du cristal. Certains cristaux sont trop petits et fragiles pour recevoir quatre contacts, dans ce cas seulement deux contacts sont déposés. Attention cependant, la méthode à deux contacts mesure la somme des résistances du matériau, des fils et des contacts. Cette méthode exige donc que le matériau soit nettement plus résistif que les fils et les contacts. Si l'on désire mesurer la résistance suivant l'axe des chaînes, ces dépôts sont des anneaux entourant l'échantillon, alignés suivant cet axe. L'échantillon, une résistance de chauffage et le thermomètre sont disposés sur une plaque en saphir qui est un bon isolant électrique mais un excellent conducteur thermique (cf Figure 25). Ce dispositif offre un maximum de précision sur la température des échantillons et une analyse quasi instantanée des variations thermiques de ce dernier.

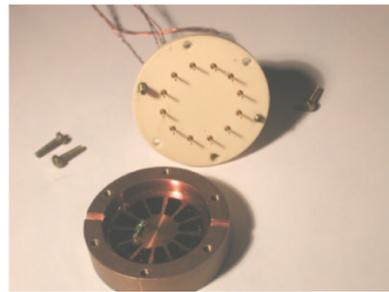
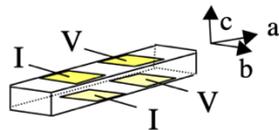


Figure 25 : Disposition des contacts électriques pour les mesures de transport (gauche) et photographie du porte-échantillon montrant la plaque de saphir (droite).

Par définition, la caractérisation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) implique la mesure de la conductance électrique ( $G$ ), de la longueur ( $l$ ) et la surface ( $A$ ) du canal de conduction ; on a alors les équations : ( $\rho$  est ici la notation pour la résistivité)

$$\sigma = G \frac{l}{A} = \frac{I}{V} \times \frac{l}{A} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

Quand les cristaux ne permettent pas une mesure en quatre points ou en deux points, il est possible de faire une mesure en pastille compressée. Les pastilles pressées sont facilement accessibles et faciles à manipuler, mais présentent l'inconvénient majeur de masquer toute anisotropie potentielle du transport de charge. En plus, de l'anisotropie, broyer et compresser une poudre cristalline fait apparaître des « joints de grains », c'est-à-dire des interfaces entre deux cristaux de même structure cristalline et de même composition, mais d'orientation différente. Ainsi, la conductivité de la pastille est limitée par la direction la moins conductrice du matériau, ce qui contribue à sous-estimer la valeur de la conductivité intrinsèque.<sup>[62]</sup>

Nous allons maintenant voir les sels d'ions radicaux et les composés à transfert de charge obtenus avec les nouveaux TTF synthétisés dans ce travail (Figure 26).

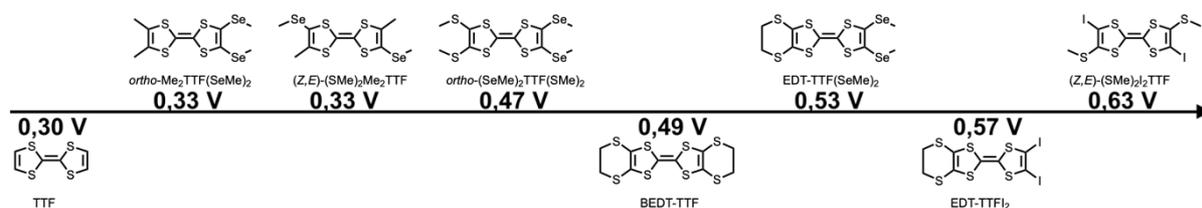


Figure 26 : TTFs synthétisé au cours de ce travail (haut) et TTF de référence (bas). Les valeurs indiquées sont les potentiels de première oxydation par rapport à l'ECS.

À la fin du chapitre précédent, nous avons vu que la condition  $-0,35 \text{ V} < \Delta E < 0 \text{ V}$  était primordiale pour espérer obtenir un composé à transfert de charge. Ci-dessous (Figure 27) sont ajoutés les composés réalisés pendant cette thèse. On peut remarquer que les donneurs choisis (Figure 11) sont tout à fait appropriés pour être utilisés avec TCNQ, FTCNQ et  $F_2$ TCNQ.

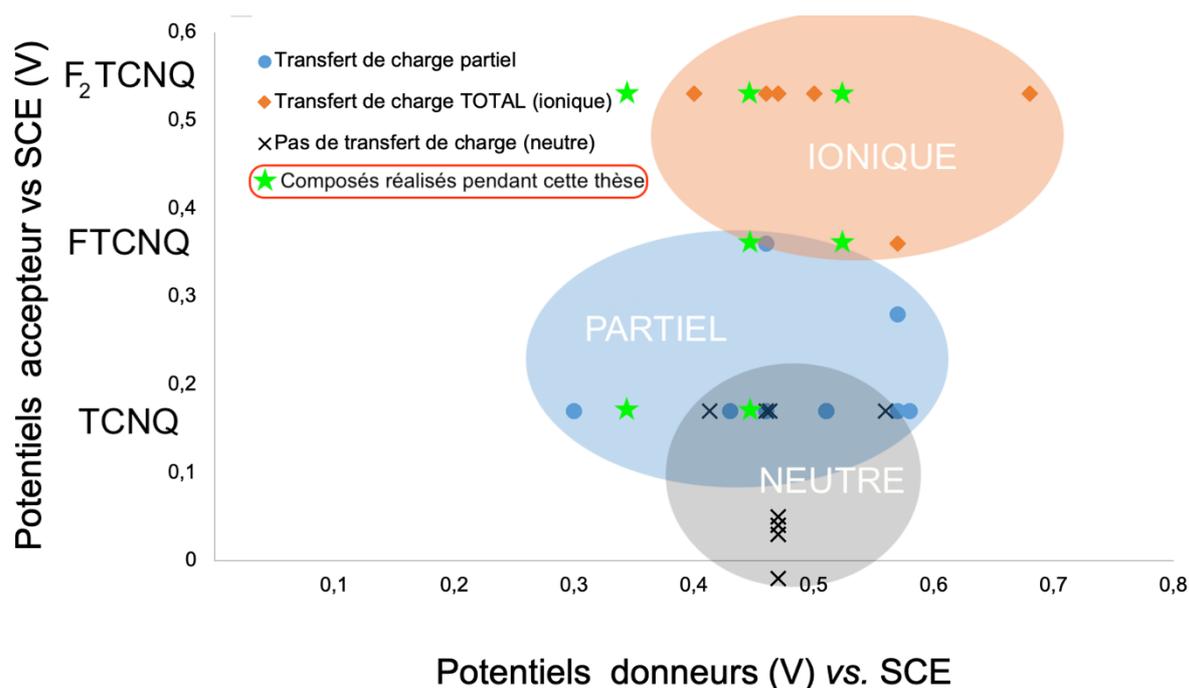


Figure 27 : Potentiels redox (vs SCE) des dérivés de TTF et de TCNQ ayant conduit à un composé : i) partiellement chargé (cercle bleu) ; ii) totalement ionique (losange orange) ; iii) neutre (croix noire). Les étoiles vertes représentent les composés synthétisés pendant cette thèse.

Nous présenterons tout d'abord, un travail réalisé en début de thèse sur un TTF halogéné.

## 2 Liaison halogène dans $E-[(SMe)_2TTF(I)_2][Cl]$

Contrairement aux molécules symétriques TTF, TMTTF, TTM-TTF et BEDT-TTF, ce donneur peut exister sous les formes  $Z$  et  $E$ , et les deux s'intervertissent facilement en solution lors de l'oxydation, ce qui rend leur (électro)cristallisation souvent difficile. Cette difficulté est clairement illustrée par la rareté des structures RX de sels à transfert de charge à base de donneur-accepteur comprenant à la fois les isomères  $Z$  et  $E$ . Il est parfois possible de séparer ces deux stéréo-isomères par cristallisation même si cela reste relativement rare (Figure 28a).<sup>[63]</sup> Ainsi, lorsque le donneur  $(Z,E)$ - $Me_2I_2TTF$  (Figure 28b) co-cristallise avec l'ion bromure, on peut observer que les isomères  $Z$  et  $E$  forment des empilements séparés.<sup>[64]</sup> De plus, le donneur  $(Z,E)$ - $(SMe)_2Me_2TTF$  (Figure 28c) avait déjà fait l'objet d'une publication<sup>[65]</sup> dans laquelle uniquement l'isomère  $E$  cristallise (seul) ou co-cristallise (avec TCNQ). Ainsi, il est tout à fait naturel de se demander quelle configuration adoptera le nouveau donneur  $(Z,E)$ - $(SMe)_2I_2TTF$  en cristallisant dans des sels d'ion radicaux.

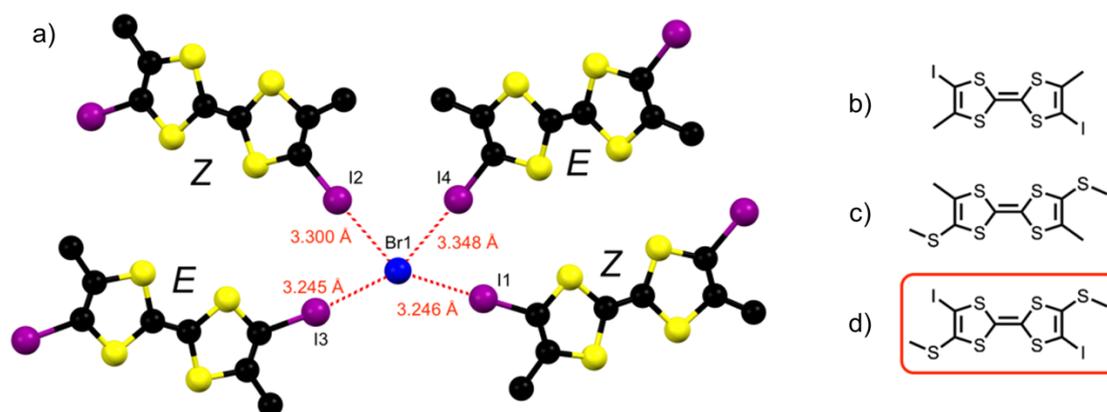


Figure 28 : Interactions dans  $[(Z,E)-Me_2I_2TTF]Br$  (a) et différents donneurs (b-d) synthétisés dans des travaux préalables.<sup>[63]</sup>

Le sel de chlorure est obtenu sous forme de très petites aiguilles par électrocristallisation de  $(Z,E)$ - $(SMe)_2TTF(I)_2$  en présence de chlorure de tétrabutylammonium comme électrolyte. Le solvant est ici l'éthanol (95 %, 10 mL). Il cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2/n$  (Figure 29). Le cation  $TTF^{+}$  est en position générale alors que deux chlorures sont situés sur un axe binaire, d'où la stœchiométrie 1:1. La molécule est essentiellement plane et adopte une conformation  $E$ , comme dans son état neutre. L'évolution des longueurs des liaisons intramoléculaires du donneur<sup>a</sup> confirme son caractère oxydé, avec un allongement des doubles liaisons C=C (1,320 Å → 1,401 Å) et un raccourcissement de la moyenne des liaisons simples C-S (1,764 Å → 1,721 Å), par rapport à l'état neutre.

<sup>a</sup> La structure est de faible qualité ce qui limite la précision sur les distances intramoléculaires. Ceci est notamment dû au fait que le donneur était relativement peu soluble, donnant donc de très petits cristaux du sel (0.10 × 0.02 × 0.01 mm).

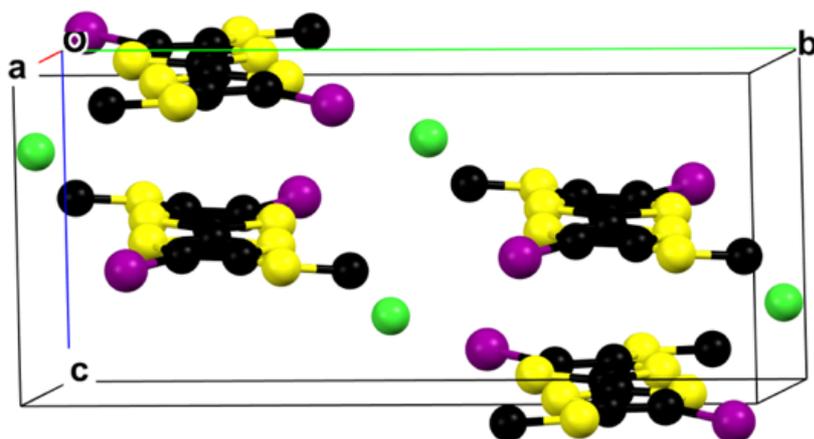


Figure 29 : Organisation cristalline de  $[E-(SMe)_2TTF(I)_2]Cl$

Comme le montre la Figure 30, les atomes d'iode du TTF sont engagés dans des interactions directionnelles avec l'anion chlorure ( $\angle C-I \cdots Cl \approx 175^\circ$ ), avec des distances  $I \cdots Cl$  (2,96 Å) beaucoup plus courtes que la distance de contact (3,79 Å, RR = 78 %). Ces fortes interactions sont une conséquence de l'oxydation en radical cation ce qui active la liaison halogène. De plus, l'environnement du chlorure est complété par deux liaisons chalcogènes  $S \cdots Cl$ .

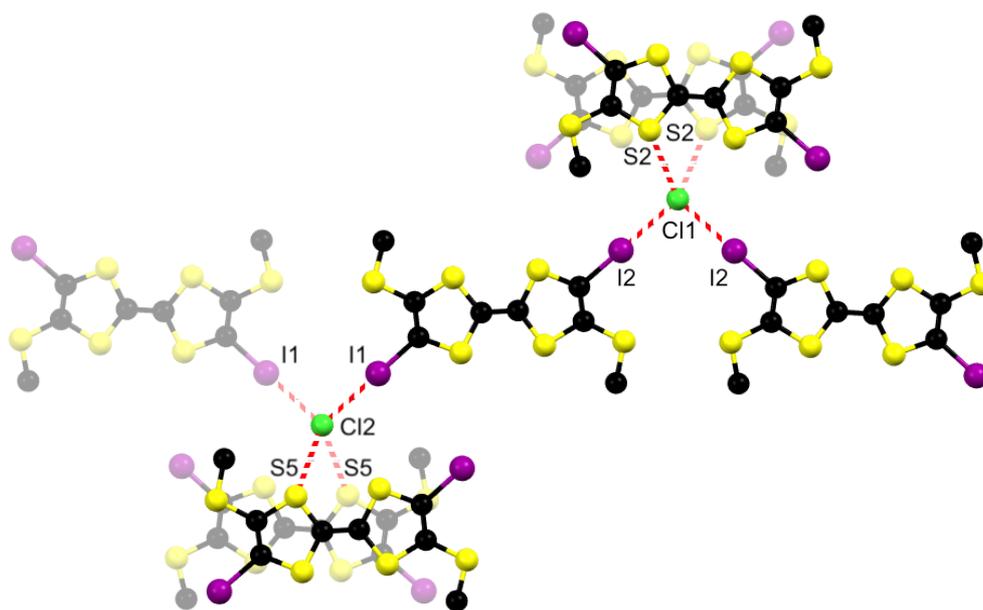


Figure 30 : Interactions dans le sel  $[E-(SMe)_2TTF(I)_2]Cl$ . Par souci de clarté, l'opacité a été réduite pour les molécules situées sous le plan moyen du TTF central.

Les calculs de potentiel électrostatique ESP des TTF neutres et cation sont présentés sur la Figure 31. Les échelles sont précisées sous la figure. Comme on peut le voir, l'activation par l'oxydation du TTF des atomes de soufre des cycles 1,3-dithiole ( $V_{s,max} = 87,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) est tout à fait comparable avec celle des atomes d'iode ( $V_{s,max} = 87,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

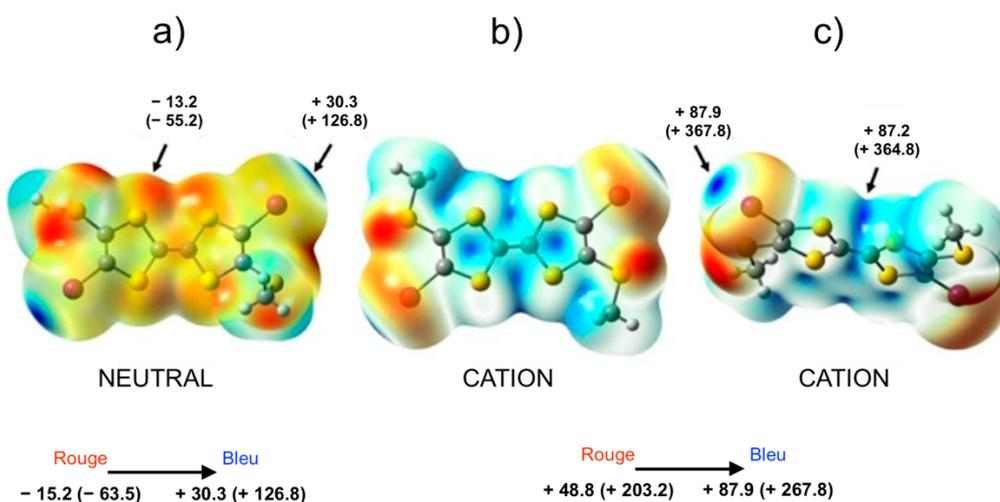


Figure 31 : Représentation des ESP du  $E\text{-(SMe)}_2\text{TTF(I)}_2$  neutre (gauche) et cationique (droite). Les contours des surfaces isopotentielle sont à  $0.001 e^- \text{au}^{-3}$ . La première valeur est en kcal/mol et celle entre parenthèses en kJ/mol.

Une autre caractéristique très intéressante de ce sel est qu'il met en évidence (Figure 30) des contacts courts  $\text{S}\cdots\text{Cl}$ . La distance  $\text{S2}\cdots\text{Cl1}$  est de 3,410 Å et celle de  $\text{S5}\cdots\text{Cl2}$  est de 3,390 Å, ce qui correspond à un rapport de réduction notable de 90 % par rapport à la distance de contact ( $3,61 \text{ Å} = 1,80 (\text{S}) \text{ Å} + 1,81 \text{ Å} (\text{Cl}^-)$ ). Ces deux interactions sont des liaisons chalcogène et elles complètent la sphère de coordination de l'anion chlorure qui adopte ainsi une géométrie  $\mu_4$ . Comme nous l'avons vu en 1.6.1, les atomes de soufre ont les plus gros coefficients de la HOMO du TTF. Ce type d'interaction a été rarement observée dans d'autres sels de chlorure de TTF. Comme l'illustre la Figure 32a,b on trouve des contacts courts  $\text{S}\cdots\text{Cl}$  dans les structures de  $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}^{[66]}$  et de  $(\text{BMDT-TTF})\text{Cl}_2^{[67]}$ . De plus, dans ces dernières le chlorure adopte également une géométrie  $\mu_4$ . Cependant, cette interaction reste relativement rare, car dans la plupart des sels, comme  $(\text{tTTF})_2\text{Cl}^{[68]}$  et  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2^{[69]}$  (Figure 32c,d), les chlorures se situent dans le prolongement de l'axe principal du TTF et ne peuvent donc pas interagir latéralement avec les atomes de soufre.

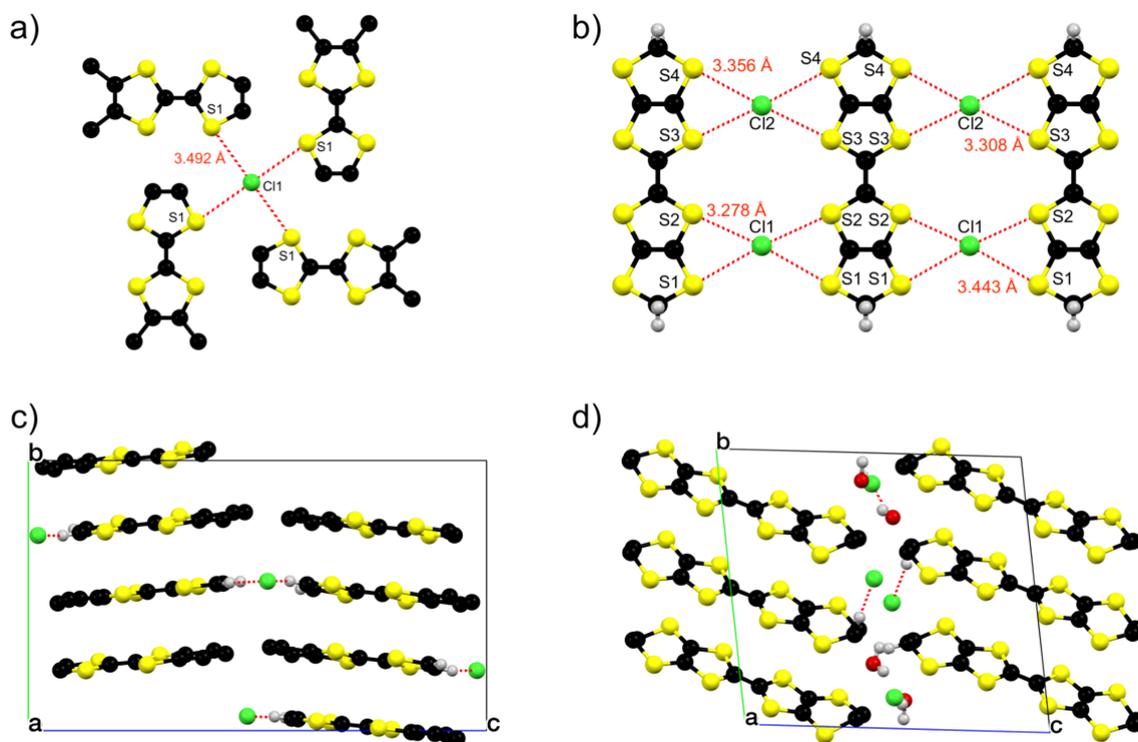


Figure 32 : Exemples de sels de TTF avec des chlorures. a)  $o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$  [66] ; b)  $(\text{BMDT-TTF})\text{Cl}_2$  [67] ; c)  $(t\text{TTF})_2\text{Cl}$  [68] ; d)  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  [69]

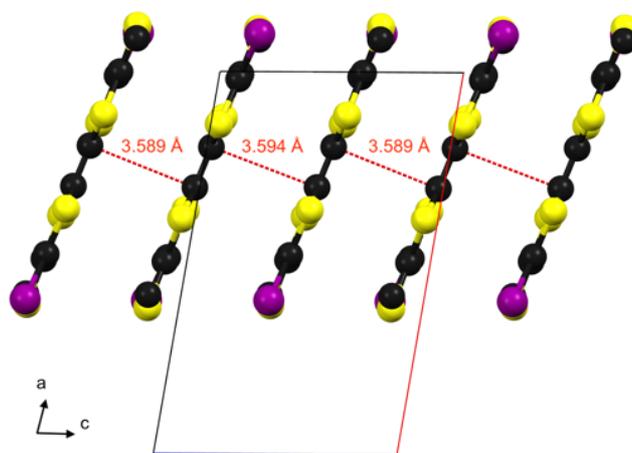
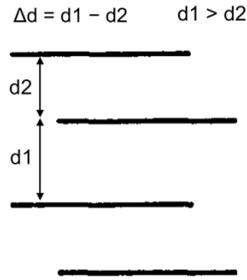


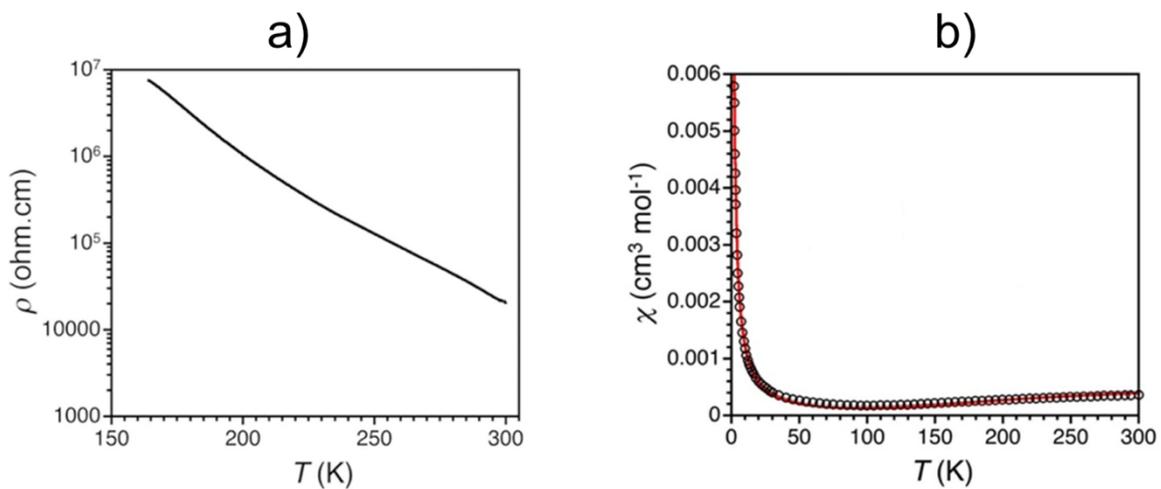
Figure 33 : Illustration de la dimérisation de  $E\text{-(SMe)}_2\text{TTF(I)}_2$  dans le co-cristal.

Pour les conducteurs moléculaires unidimensionnels tels que la série des sels de TMTTF (sels de Fabre), on peut définir le degré de dimérisation (dd) par  $\Delta d / d_{\text{moyen}} = 2(d_1 - d_2) / (d_1 + d_2)$ , où  $d_1 > d_2$  comme illustré sur la Figure 33. Ce paramètre permet de rationaliser certains comportements physiques.<sup>[70]</sup>



*Figure 34 : Degré de dimérisation dans un empilement ségrégué*

Comme on peut le voir sur la Figure 34, les radicaux cations dans  $[(SMe)_2TTF(I)_2] \cdot Cl$  forment des empilements très faiblement dimérisés selon l'axe  $c$  avec ici  $dd = 0,001$ . Cette faible dimérisation laisse penser que le matériau doit avoir un comportement proche d'une chaîne de spin où chaque charge est localisée. Il est donc possible d'anticiper un comportement semi-conducteur. Il s'est avéré difficile d'obtenir un monocristal utilisable pour les études physiques. Ainsi, la résistivité de ce matériau en fonction de la température a été mesurée (Figure 35a) sur une pastille constituée de poudre cristalline compactée. Le spectre de diffraction de l'échantillon constituant la pastille est tout à fait compatible à celui simulé à partir de la structure cristallographique (Figure 36), démontrant la pureté de la poudre utilisée.



*Figure 35 : Dépendance en température de la résistivité (gauche) et la susceptibilité magnétique (droite) sous un champ de 1000 Oe pour le matériau  $[E-(SMe)_2TTF(I)_2]Cl$ . ( $\chi = M/H$  par mole de composé et la courbe rouge est la représentation graphique du modèle discuté).*

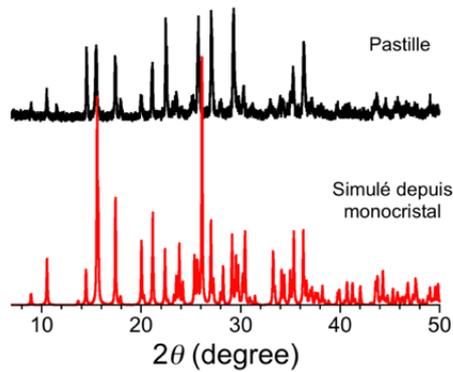


Figure 36 : Diffractogramme de la poudre de  $[(SMe)_2TTF(I)_2][Cl]$  collecté à 298 K et comparé avec le spectre simulé à partir des données monocristallines recueillies à 150 K.

Le matériau est effectivement un semi-conducteur avec une dépendance de la résistivité en fonction de la température qui est de la forme  $\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$  (Figure 35a). À pression et température ambiante, la résistivité est de  $\rho_{RT} \approx 2,1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  soit une conductivité de  $\sigma_{RT} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . L'énergie d'activation est estimée à  $E_a = 0,18 \text{ eV}$ .

Pour comprendre l'état fondamental du composé, nous avons mesuré sa susceptibilité magnétique à différentes températures sur un échantillon polycristallin de  $[E-(SMe)_2TTF(I)_2]Cl$ . Contrairement aux complexes métalliques, les matériaux organiques avec des spins  $S = 1/2$  ont une réponse magnétique beaucoup plus faible. Il a donc fallu accumuler environ 12 mg de composé (6 cellules d'électro-cristallisation) pour réaliser la mesure. Comme le montre la Figure 35b, la susceptibilité de spin  $\chi$  diminue progressivement, en partant de  $3,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  à 300 K pour atteindre  $1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  à 100 K. Il s'en suit une très forte augmentation à plus basse température due vraisemblablement à des défauts et/ou des impuretés magnétiques. Sur la base de la structure cristalline et du comportement semi-conducteur du composé, on s'attend à un régime localisé unidimensionnel où chaque donneur porte un spin  $1/2$  dans un empilement non uniforme. Il n'a pas été possible en effet de faire correspondre la réponse magnétique (Figure 35b) avec un modèle de Bonner-Fisher (chaîne de spin régulière, Figure 37) ou celui de Bleaney-Bower (chaîne totalement dimérisé). Il semble que la réponse soit intermédiaire entre les deux avec donc deux paramètres  $J$  et  $\alpha J$ ; l'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = -2J \sum_{i=1}^{n/2} (S_{A2i} \cdot S_{A2i-1} + \alpha S_{A2i} \cdot S_{A2i+1})$$

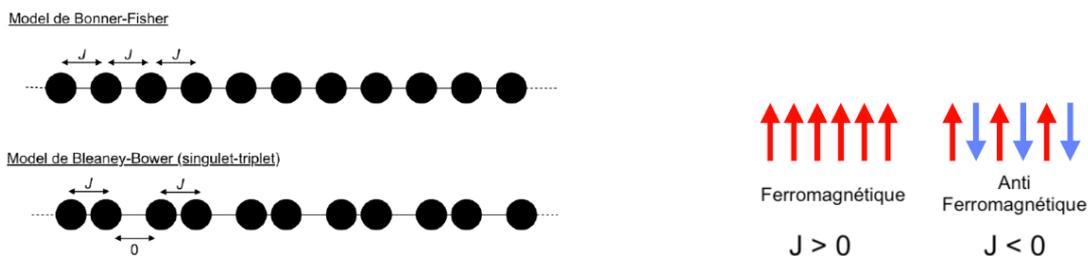


Figure 37 : Illustration simplifiée du modèle de Bonner-Fisher et Bleaney-Bower

Une modélisation des données conduit à  $\alpha = 0,26$  et  $J / k_B = - 350$  K, ce qui confirme que les spins localisés dans la chaîne ne sont pas régulièrement espacés et interagissent de manière antiferromagnétique.

### 3 Famille avec le donneur $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$ (1)

Nous avons pu obtenir six composés avec ce donneur (Figure 38) : un composé de formule  $(\text{SMe})_2\text{TTF}(\text{SeMe})(\text{SeBr}_2)$ , un sel de perchlorate, une phase avec TCNQ, une phase avec FTCNQ et une phase avec  $\text{F}_2\text{TCNQ}$ .

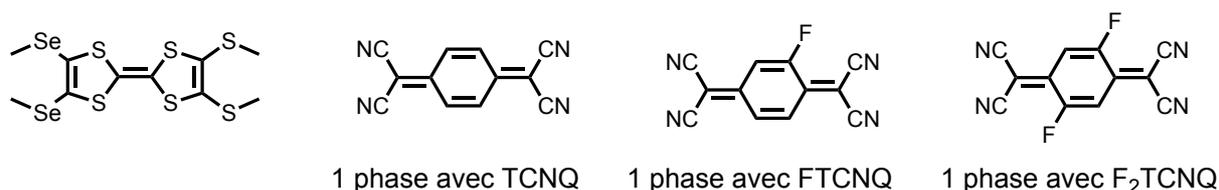


Figure 38 : Résumé des composés obtenus avec le donneur ortho- $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$

Les co-cristaux générés avec ce donneur sont systématiquement sujet à un désordre au niveau des groupes  $-\text{SeMe}$  et  $-\text{SMe}$ . Plus précisément, les atomes de soufre et de sélénium sont comme intervertis, les méthyles n'étant pas sujet à ce désordre. Dans les structures cristallines qui vont suivre, le  $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$  est donc présent simultanément sous deux configurations différentes (notée A et B sur la Figure 39).

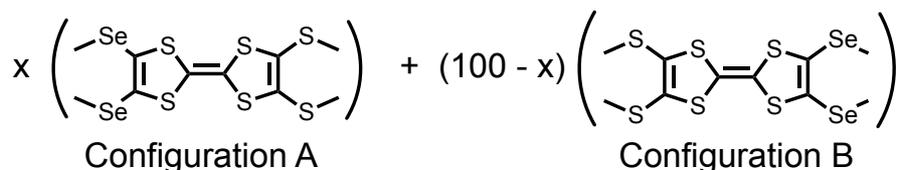


Figure 39 : Représentation du désordre récurrent dans cette famille.

### 3.1 $(SMe)_2TTF(SeMe)(SeBr_2)$

En conduisant des essais d'électro-cristallisation sur  $(SMe)_2TTF(SeMe)_2$  en présence de  $NBu_4Br$  nous avons obtenu des cristaux. Cependant, la structure de ces cristaux n'est pas celle d'un sel comme on aurait pu s'y attendre ; il s'agit ici d'un nouveau composé. La cellule d'électro-cristallisation a été le siège de la réaction chimique présentée sur la Figure 40. On peut comprendre le produit de cette réaction comme l'association d'un  $[(SMe)_2TTF(SeMe)(SeBr)]^+$  mono oxydé en interaction avec un bromure  $Br^-$  (Figure 40). Ainsi, la liaison  $Se1 \cdots Br2$  peut être vue comme une liaison chalcogène ( $RR = 71\%$ ) très forte dans le prolongement de la liaison covalente  $Se1-Br1$ . Cela peut aussi être vu comme un atome de sélénium hypervalent,  $-SeBr_2$ , comme cela a pu être observé dans la littérature.<sup>[71,72]</sup>

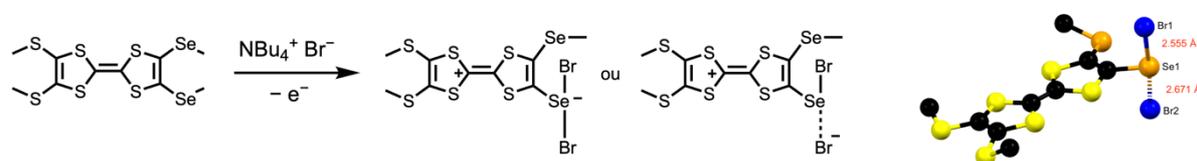


Figure 40 : Réaction de  $(SMe)_2TTF(SeMe)_2$  avec l'électrolyte sous courant oxydatif

Le sel cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $C2/c$ . Le composé est situé en position générale. Sur la Figure 41, les plans moyens définis par les 4 atomes de soufre sont en rouge. Le plan  $P1$  et  $P2$  ne sont pas parallèles. Ainsi pour estimer la distance au sein d'un dimère on peut moyenner les distances entre un centroïde de  $P2$  et le plan  $P1$  et inversement. On obtient une distance moyenne intra-dimère de  $3,240 \text{ \AA}$  et inter-dimère de  $3,466 \text{ \AA}$ .

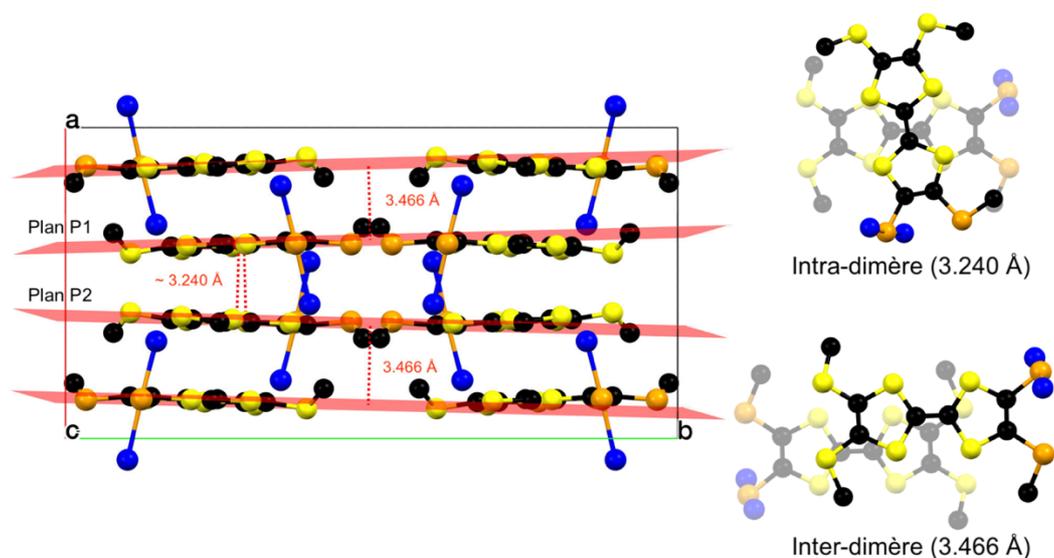


Figure 41 : Organisation cristalline et recouvrement de  $(SMe)_2TTF(SeMe)(SeBr_2)$

Cette structure est riche en interactions chalcogène, la Figure 42 les résume. Il y a deux paires d'interaction : Se1•••Br2 de longueur 3,374 Å (RR  $\approx$  90 %,  $\angle$ C–Se1•••Br2  $\approx$  170°) et Se2•••Br2 de longueur 3,560 Å (RR  $\approx$  95 %,  $\angle$ C<sub>Me</sub>–Se2•••Br2  $\approx$  172°). L'activation du  $\sigma$ -hole peut être comprise par l'oxydation du cœur TTF en radical cation.

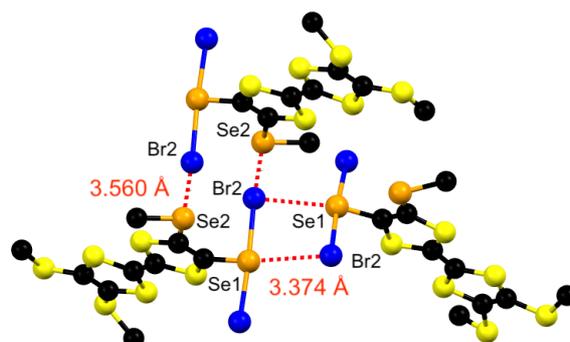


Figure 42 : Liaisons chalcogène dans  $(SMe)_2TTF(SeMe,SeBr_2)$

### 3.2 1 · (ClO<sub>4</sub>)

Ce sel est le fruit d'une électro-cristallisation dans un solvant relativement peu utilisé : l'éthanol. J'ai ici pu solubiliser 5 mg de donneur et 20 mg du sel  $NEt_4ClO_4$ . Après avoir placé la cellule sous un courant de 0,5  $\mu$ A pendant 15 jours, on obtient des cristaux de qualité pour une résolution structurale. Comme l'illustre la Figure 43, l'anion perchlorate et le monocation  $[(SeMe)_2TTF(SMe)_2]^+$  co-cristallisent en stœchiométrie 1:1, dans le système triclinique et le groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Les substituants –SeMe et –SMe se trouvent dans le plan moyen défini par les quatre atomes de soufres du TTF.

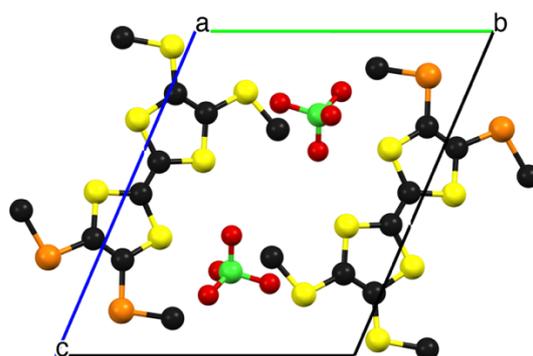


Figure 43 : Organisation cristalline de  $[(SeMe)_2TTF(SMe)_2] \cdot [ClO_4]$

Les TTF s'empilent tête-bêche selon l'axe  $a$  comme le montre la Figure 44. La structure a été collectée à 296 K. Comme discuté sur la structure de  $[E-(SMe)_2TTF(I)_2]Cl$ , le degré de dimérisation dans la chaîne est de  $dd = 0,10$ . Le dimère adopte une configuration éclipsée avec une

distance intra-dimère plan-à-plan de 3,344 Å et inter-dimère de 3,702 Å (Figure 44). Pour résumer, il s'agit d'un sel 1:1 dans lequel le TTF est mono-oxydé sous forme de radicaux cations qui s'arrangent en entités dyadiques  $(\text{TTF})_2^{2+}$ .

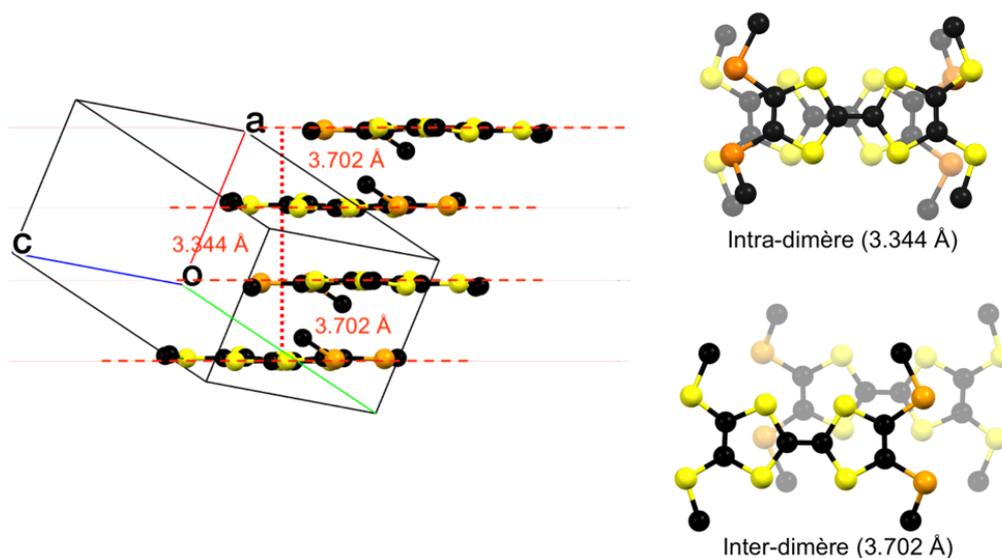


Figure 44 : Vue de l'empilement des TTF dans  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2] \cdot [\text{ClO}_4]$

Par ailleurs, on observe plusieurs sources de désordre dans la structure. Ainsi, comme abordé en début de discussion, les atomes de sélénium et de soufre des groupements SeMe/SMe sont désordonnés. Le taux d'occupation du sélénium sur la Figure 45 est de 71%. Les atomes d'oxygène O2, O3 et O4 de l'anion perchlorate sont également désordonnés autour de l'axe Cl-O1.

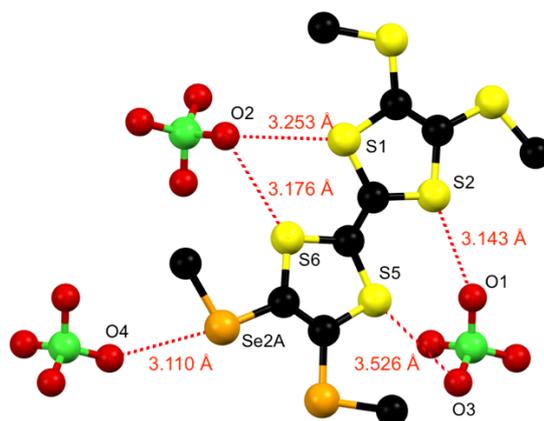


Figure 45 : Interactions au sein de  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2] \cdot [\text{ClO}_4]$

Dans ce cristal, on peut toutefois observer une liaison chalcogène bien définie ( $d = 3,110$  et  $\text{RR} = 90\%$ ) entre l'atome de sélénium Se2A et l'atome d'oxygène O4 avec un angle

$\angle C-Se2A \cdots O4 = 165^\circ$ . De plus, les atomes de soufre du cœur TTF interagissent tous avec les atomes d'oxygène. Cette structure est comparable avec la structure vue sur la Figure 15e.

La longueur de la double liaison C=C centrale du  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$  ainsi que la moyenne des liaisons C-S de ce composé permettent de calculer le point de référence  $\delta_1 = 0,3400$  pour cette famille de composés. On pourra donc déterminer la charge portée par les  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$  engagés dans les co-cristaux présentés ci-dessous.

### 3.3 (1)(TCNQ)

Ce composé a été préparé par diffusion liquide-liquide en plaçant une solution S1 de donneur en dessous d'une solution S2 de TCNQ dans un tube ( $\varnothing = 4$  mm,  $L = 10$  cm) fermé hermétiquement. S1 correspond à 5 mg de **(1)** dans 0,5 mL de dichlorométhane et S2 correspond à environ 2 mg de TCNQ solubilisé dans 0,5 mL d'acétonitrile (il est nécessaire de chauffer à  $40^\circ C$  pour préparer la solution). Après 11 jours la diffusion est totale mais aucun cristal n'est présent. Le tube est donc placé au *freezer* ( $-15^\circ C$ ) pour obtenir les cristaux permettant la résolution structurale présentée ici. Le composé cristallise dans le système triclinique et groupe d'espace  $P-1$ . Le TTF et le TCNQ sont situés en position générale (Figure 46). La stœchiométrie est de 1:1. En dépit du fait que la structure a été collectée à 150 K, elle présente plusieurs désordres. Les atomes de soufre des groupements -SMe et les atomes de sélénium des groupements -SeMe sont désordonnés avec un taux d'occupation de 68,9 % pour le sélénium. Les molécules s'empilent selon l'axe  $c$  en configuration alternée, mais suivant un motif ici de double dimère AADDAADD.

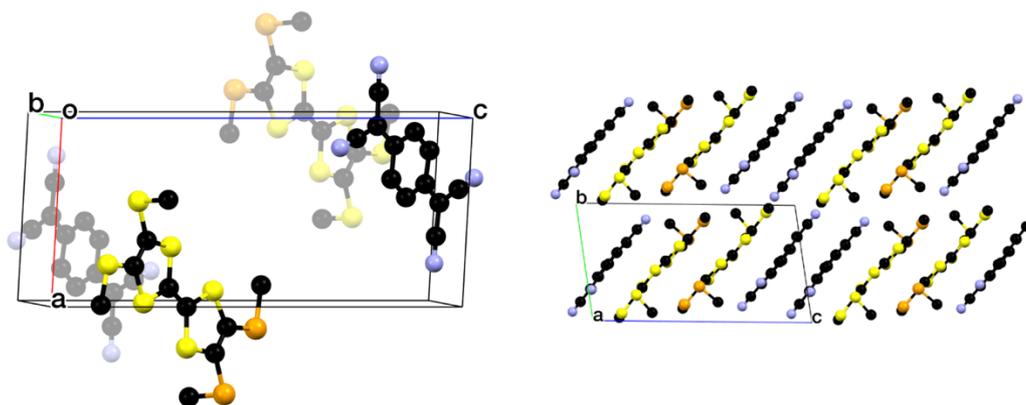


Figure 46 : Organisation cristalline au sein de  $[(SeMe)_2TTF(SMe)_2][TCNQ]$  (gauche) et vue selon le plan  $(ab)(ac)$  (droite)

Le chalcogène d'un des substituants (-SMe ou -SeMe) de chaque côté interagit avec l'azote du groupement cyano du TCNQ. L'interaction majoritaire reste celle du sélénium avec une

distance  $\text{Se}\cdots\text{N} = 3,081 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire un ratio de réduction de 89 %, soit une très nette inter-pénétration des sphères du sélénium et de l'azote (Figure 46). La linéarité est aussi présente ( $\angle\text{C}-\text{Se}\cdots\text{N} \approx 172^\circ$ ), ce qui confirme qu'il s'agit d'une liaison chalcogène. La seconde interaction est plus faible :  $\text{S}\cdots\text{N} = 3,325 \text{ \AA}$  ( $\angle\text{C}-\text{S}\cdots\text{N} \approx 125^\circ$ ,  $\text{RR} \approx 99 \%$ ). Cependant, la forte intensité de cette liaison chalcogène est à nuancer ; en effet comme expliqué plus haut, il y a un désordre entre les atomes de sélénium et de soufre ( $\sim 70:30$ ).

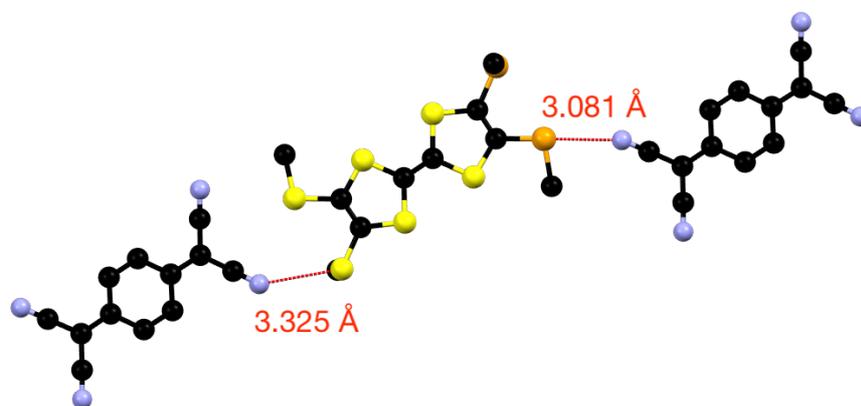


Figure 47 : Liaison chalcogène au sein du composé  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2][\text{TCNQ}]$

Nous avons pu mesurer la résistivité d'un monocristal de  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2][\text{TCNQ}]$  le long de l'axe de croissance. Le matériau présente le comportement d'un semi-conducteur, avec une énergie d'activation de  $E_a = 0,36 \text{ eV}$  (Figure 48). La résistivité et conductivité électrique à température ambiante sont respectivement de  $\rho_{\text{RT}} \approx 9,5 \times 10^4 \text{ \Omega.cm}$  et  $\sigma_{\text{RT}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du TCNQ est d'environ  $-0,43$  ( $\rho_1 = 0,45$  et  $\rho_2 = 0,41$ , voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du TTF est d'environ  $+0,57$  (voir 7.3). L'estimation avec l'infrarouge donne  $\rho_{\text{IR}} = 0,54$ . Ainsi, on peut penser que chaque TTF porte une charge de presque  $+0,5$  et chaque TCNQ de  $-0,5$ . L'organisation le long de la pile serait donc :  $(\text{D}_2)^{+\bullet} (\text{A}_2)^{+\bullet} (\text{D}_2)^{+\bullet} (\text{A}_2)^{+\bullet}$ .

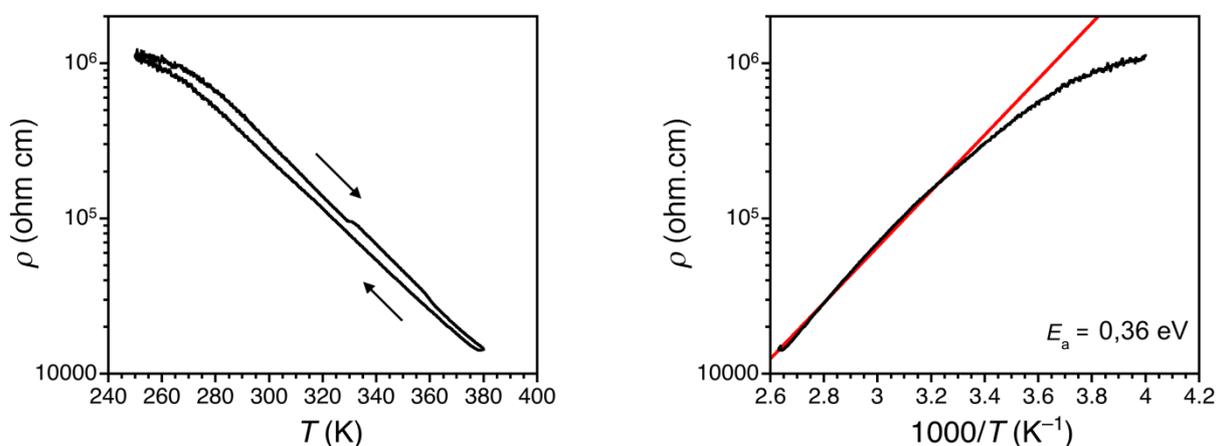


Figure 48 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2][\text{TCNQ}]$ . La droite en rouge représente l'équation  $\rho = \rho_0 \exp(E_a / T)$ .

Ceci est cohérent avec le fait que la distance plan à plan entre deux donneurs (respectivement accepteur) est de 3,437 Å (respectivement 3,243 Å). La distance du centre du TCNQ au plan moyen du TTF n'est que de 3,084 Å, certainement due à l'attraction électrostatique ( $A^{-p} D^{+p}$ ). Comme l'illustre la Figure 49, les deux dimères (DD et AA) adoptent une configuration « *bond-over-ring* », mais en étant fortement décalé, il n'y a quasiment pas de recouvrement au sein de chaque dimère mais plutôt entre dimères.

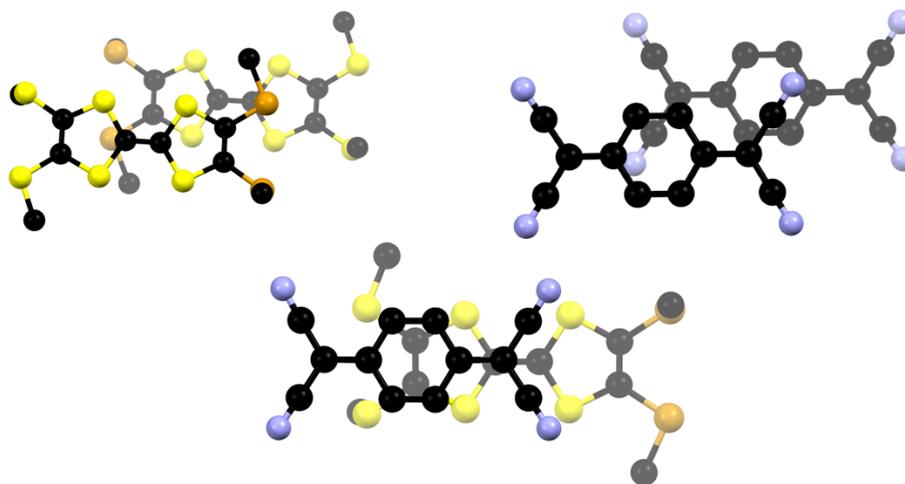


Figure 49 : Vue du recouvrement TTF-TTF (gauche), TCNQ-TTF (milieu) et TCNQ-TCNQ (droite)

### 3.4 (1)(FTCNQ)

Ce composé a été préparé par diffusion liquide-liquide en plaçant une solution S1 de donneur en dessous d'une solution S2 d'accepteur dans un tube ( $\varnothing = 4$  mm,  $L = 10$  cm) fermé hermétiquement. S1 correspond à 10 mg de (1) dans un faible volume de dichlorométhane ( $\sim 1$  mL) et S2 correspond à environ 4 mg de FTCNQ solubilisé dans environ 1 mL d'acétate d'éthyle. Après 10 jours la diffusion est totale et permet d'obtenir les cristaux permettant la résolution structurale présentée ici (Figure 50). Le composé cristallise dans le système triclinique et groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Le TTF et le FTCNQ sont situés en position générale. La stœchiométrie est de 1:1. La structure présente plusieurs désordres. Le fluor est désordonné sur les quatre positions avec des taux d'occupation de : F1 53 %, F2 10 %, F3 26 % et F4 11 %. Les atomes de soufre des groupements –SMe et les atomes de sélénium –SeMe sont désordonnés avec un taux d'occupation de 54,6 % pour les atomes de sélénium. Comme on peut le voir sur la Figure 50, l'empilement selon l'axe  $a$  adopte une configuration alternée DADA. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas d'interaction chalcogène notable entre le TTF et le FTCNQ.

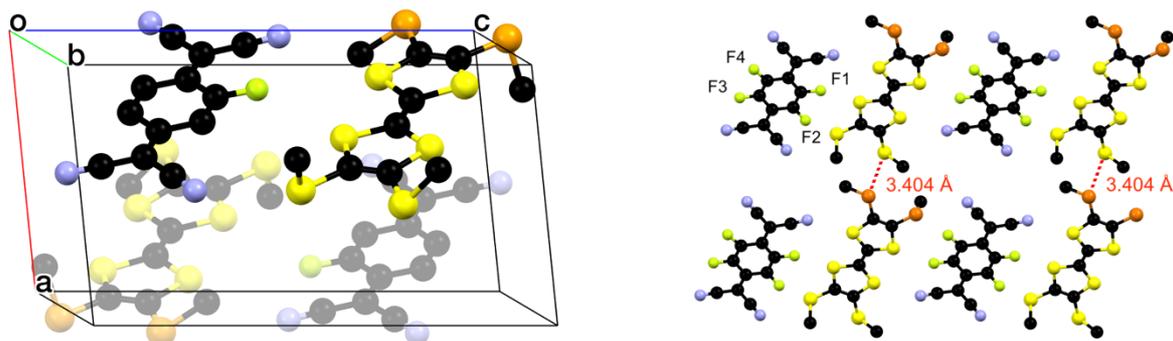


Figure 50 : Organisation cristalline au sein de (1)[FTCNQ] (gauche) et vue de l'interaction chalcogène de type I (droite)

La mesure de la résistivité électrique le long de l'axe de croissance sur un monocristal est présentée ci-dessous (Figure 51). Comme on peut le voir, le matériau présente un comportement semi-conducteur. La résistivité et conductivité électrique à température ambiante sont respectivement de  $\rho_{RT} \approx 3,29 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $\sigma_{RT} \approx 3,04 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . L'énergie d'activation est de  $E_a = 0,35 \text{ eV}$ .

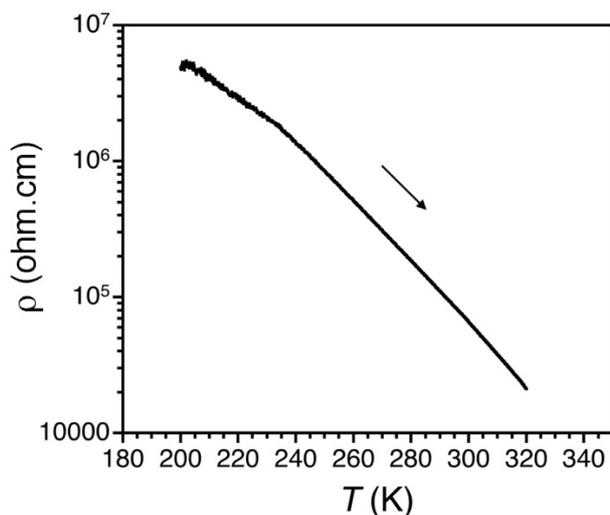


Figure 51 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2][\text{FTCNQ}]$ .

D'après les données cristallographiques de FTCNQ, la charge de ce dernier est estimé à  $-0,60$  ( $\rho_1 = -0,62$  et  $\rho_2 = -0,58$ , voir 7.1). La charge sur le TTF estimé avec les longueurs de liaison du TTF est d'environ  $+0,50$  (voir 7.3). L'estimation avec la vibration du  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\nu_{\text{CN}} = 2198 \text{ cm}^{-1}$ ) donne un DTC à 1,47. Il faut toutefois immédiatement nuancer cette estimation en observant qu'ici il y a une liaison chalcogène et que de par le désordre du FTCNQ, tous les groupes cyano voient leur environnement modifié. En conclusion, le TTF est partiellement oxydé (probablement autour de 0,5), ce qui est probablement cohérent avec l'activation d'un seul  $\sigma$ -hole sur l'un des deux séléniums. La distance entre le centre du FTCNQ et du plan moyen

du TTF est de 3,248 Å. Comme on peut le voir sur la Figure 52 il n'y a que peu de recouvrement ce qui explique cette faible conductivité.

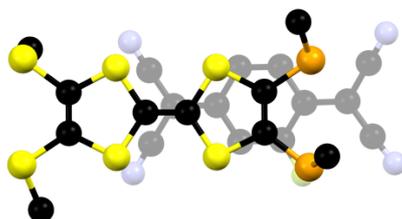


Figure 52 : Recouvrement entre FTCNQ et  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2]$

### 3.5 $(\mathbf{1})[\text{F}_2\text{TCNQ}]$

Ce composé a été préparé par diffusion liquide-liquide en plaçant une solution S1 de donneur en dessous d'une solution S2 d'accepteur dans un tube ( $\varnothing = 4$  mm,  $L = 10$  cm) fermé hermétiquement. S1 correspond à 5 mg de  $(\mathbf{1})$  dans 0,5 mL de dichlorométhane et S2 correspond à environ 2 mg de  $\text{F}_2\text{TCNQ}$  solubilisé dans 0,5 mL d'acétonitrile. Le tube est directement placé au *freezer* ( $-15$  °C) pour obtenir les cristaux permettant la résolution structurale présentée ici. Le composé cristallise dans le système triclinique et groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Les deux molécules sont situées en position générale. La stœchiométrie est de 1:1. Les donneurs et accepteurs s'empilent selon l'axe  $a$  en configuration alternée DADA. La collecte de la diffraction du cristal a été faite à température ambiante et on constate le désordre entre  $-\text{SMe}$  et  $-\text{SeMe}$  avec un taux d'occupation du sélénium de 53,6 % pour la structure ici représentée. Les deux atomes de fluor sont également désordonnés avec un taux d'occupation de 65,8 %.

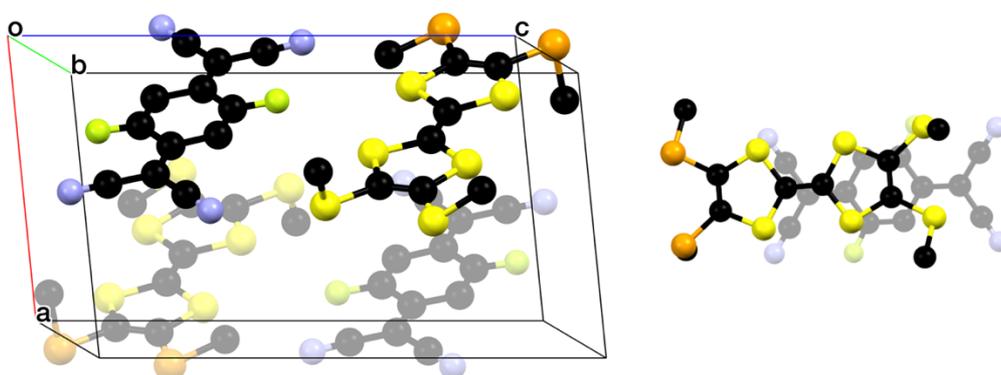


Figure 53 : Organisation cristalline au sein de  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2][\text{F}_2\text{TCNQ}]$  (gauche) et recouvrement donneur-accepteur (droite)

Il n'y a pas d'interaction notable entre le TTF et le TCNQ. On retrouve par contre l'interaction chalcogène-chalcogène de **type I** de longueur  $d(\text{Se}\cdots\text{S}) = 3,331$  Å ( $\text{RR} \approx 90$  %) entre deux TTF. Par définition de cette interaction on a ici l'égalité  $\angle\text{C}-\text{Se}\cdots\text{S} \approx \angle\text{C}-\text{S}\cdots\text{Se} \approx 158^\circ$ .

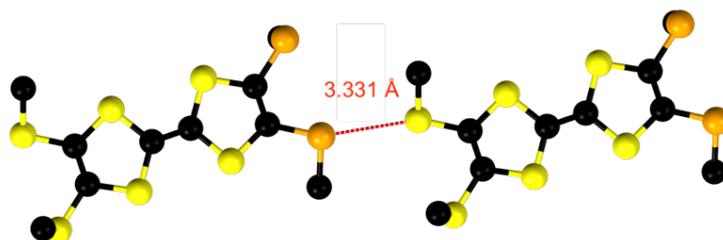


Figure 54 : Interaction chalcogène-chalcogène entre deux  $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$  dans  $[(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2][\text{F}_2\text{TCNQ}]$

D'après les données cristallographiques de ce matériau, la charge sur le  $\text{F}_2\text{TCNQ}$  est estimée à  $-0,64$  ( $\rho_1 = -0,65$  et  $\rho_2 = -0,63$ , voir 7.1) et la charge sur le TTF estimée avec ses longueurs de liaison est d'environ  $+0,64$  (voir 7.3), soit très légèrement supérieure au matériau analogue avec  $\text{FTCNQ}$ .

### 3.6 Conclusions sur la famille $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$

Comme nous l'avons vu en introduction, il existe deux cas limites d'interaction chalcogène  $\cdots$  chalcogène. Ces deux configurations limites sont rappelées ci-dessous (Figure 55).

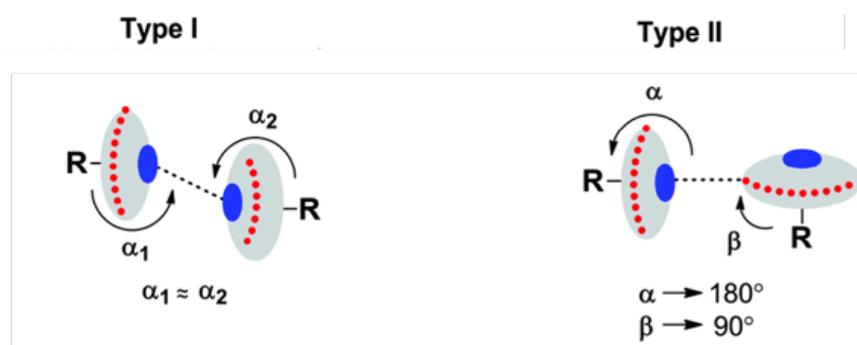


Figure 55 : Illustration des deux différents types d'interaction halogène  $\cdots$  halogène / chalcogène  $\cdots$  chalcogène

Le tableau suivant résume les principaux éléments de l'ensemble des structures de la série impliquant le donneur  $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$ .

Tableau 3 : Comparaison des différents matériaux obtenus avec le donneur  $(\text{SeMe})_2\text{TTF}(\text{SMe})_2$ . Le paramètre  $\rho_{\text{TCNQ}}$  correspond à l'estimation de la charge portée par le dérivé TCNQ. Les valeurs entre parenthèses sont les estimations de cette même charge, calculées avec la fréquence de vibration du groupe cyano. Le paramètre  $\rho_{\text{TTF}}$  correspond à l'estimation de la charge portée par le TTF (c.f. 1.7.1).

| Accepteur<br>(Température) | Empilement            | $\rho_{\text{TCNQ}}$<br>(pCN) | $\rho_{\text{TTF}}$ | Désordre<br>SeMe/SMe<br>(%) | $E_a$ (eV) | ChB (Å)<br>type I | ChB (Å)<br>type II |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|------------|-------------------|--------------------|
| TCNQ<br>(150 K)            | DDAA                  | -0,43<br>(0,54)               | +0,57               | 69                          | 0,36       | /                 | 3,081<br>(89 %)    |
| FTCNQ                      | DADA                  | -0,60<br>(1,47)               | +0,50               | 54                          | 0,40       | 3,404<br>(98 %)   | /                  |
| F <sub>2</sub> TCNQ        | DADA                  | -0,64                         | +0,64               | 54                          | N / D      | 3,331<br>(90 %)   | /                  |
| $\text{ClO}_4^-$           | Dimérisé<br>dd = 0,10 | /                             | +1                  | 71                          | N / D      | /                 | 3,110<br>(90 %)    |

La charge estimée à partir des liaisons intramoléculaires des dérivés TCNQ et TTF sont globalement comparables. Malgré les nombreux désordres que présente cette famille de molécules, on peut observer que lorsque le transfert de charge augmente, on observe un léger raccourcissement dans l'interaction de type I ( $d(\text{Se}\cdots\text{S}) = 3,404 \text{ \AA} \rightarrow 3,331 \text{ \AA}$ ).

#### 4 Composé avec le donneur [*E*-(SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TTF]

Nous n'avons pu obtenir qu'un seul composé avec ce donneur, avec l'accepteur Me<sub>2</sub>TCNQ (Figure 56) en stœchiométrie 1:1.

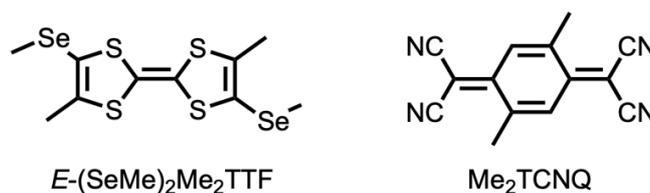


Figure 56 : Schéma du donneur et de l'accepteur utilisé pour ce composé

Ce composé a été préparé par diffusion liquide-liquide en plaçant une solution S1 de donneur en dessous d'une solution S2 d'accepteur dans un tube ( $\varnothing = 4 \text{ mm}$ ,  $L = 10 \text{ cm}$ ) fermé hermétiquement. S1 correspond à 5 mg de (1) dans 0,5 mL de dichlorométhane et S2 correspond à environ 2 mg de Me<sub>2</sub>TCNQ solubilisé dans 0,5 mL d'acétate d'éthyle. Le tube est laissé à température ambiante pour obtenir les cristaux permettant la résolution structurale présentée ici.

Le composé cristallise dans le système monoclinique et groupe d'espace  $P2_1/n$ . Le donneur et l'accepteur sont situés sur un centre d'inversion. Les deux molécules sont totalement planes cependant leurs plans moyens ne sont pas parallèles (Figure 57). La distance entre le centroïde du cycle de Me<sub>2</sub>TCNQ et le plan moyen du TTF est de 3,550 Å.

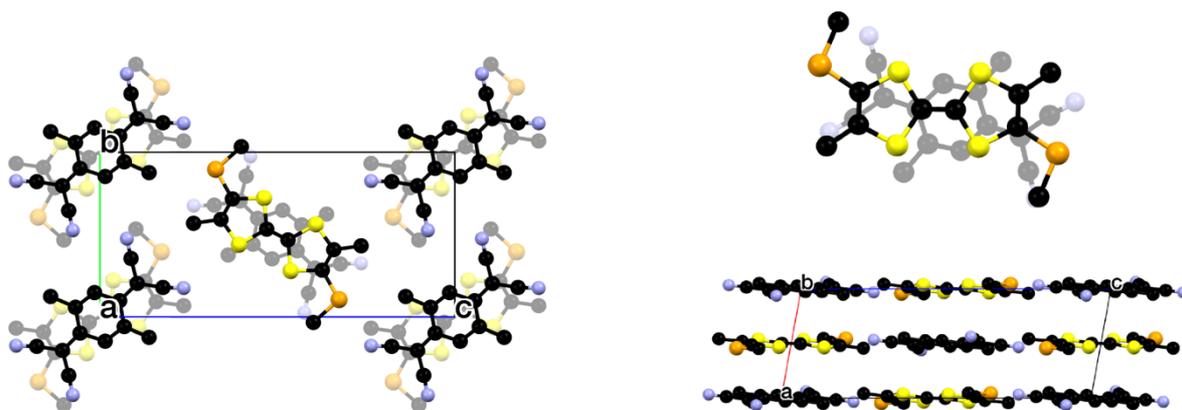


Figure 57 : Organisation cristalline de [(Z,E)-(SeMe,Me)<sub>2</sub>TTF][Me<sub>2</sub>TCNQ]

Les deux atomes de sélénium du TTF forment une forte liaison chalcogène avec  $d(\text{Se1} \cdots \text{N1}) = 3,130 \text{ \AA}$  et  $\text{RR} \approx 90 \%$  et  $\angle \text{C-Se1} \cdots \text{N1} \approx 171^\circ$ .

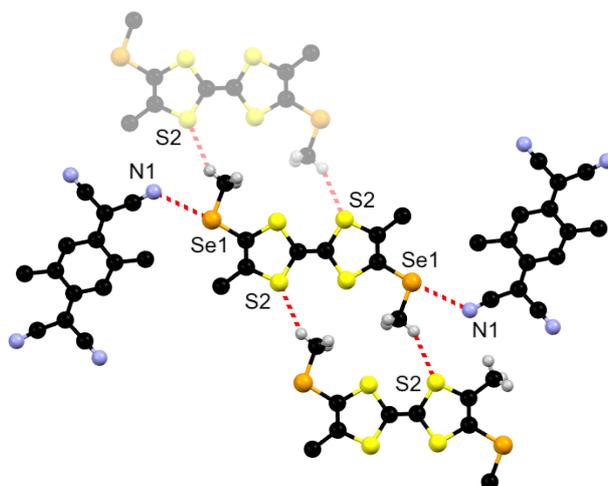


Figure 58 : Interactions dans [E-(SeMe,Me)<sub>2</sub>TTF][Me<sub>2</sub>TCNQ]. L'opacité de ce qui se trouve sous le plan moyen du TTF central a été réduite.

Les longueurs des liaisons intramoléculaire du Me<sub>2</sub>TCNQ permettent d'estimer une charge de  $\rho_{\text{TCNQ}} = -0,07$  (c.f. 7.1), ce qui suggère que ce composé est neutre.

## 5 Famille avec le donneur *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> (2)

Nous avons pu obtenir quatre composés avec ce donneur (Figure 59) : un sel avec du bromure, une phase avec TCNQ et trois phases avec F<sub>2</sub>TCNQ.

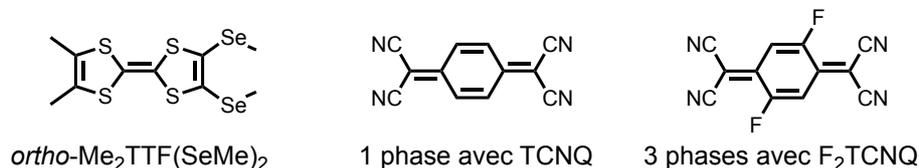


Figure 59 : Résumé des composés obtenus avec le donneur *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

### 5.1 2 · (Br)

Ce sel est obtenu par électro-cristallisation avec 10 mg de *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> et PPh<sub>4</sub>Br (100 mg) comme électrolyte dans 8 mL de MeCN. La cellule d'électrocristallisation est placée sous un courant de 0,1 μA pendant environ une semaine pour fournir des cristaux compatibles avec une résolution structurale. Le sel cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace *P*2<sub>1</sub>/*n*. Le TTF ainsi que le bromure sont situés en position générale. La stœchiométrie est de 1:1, le TTF est donc sous forme radicalaire. L'*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> est parfaitement plan et s'empile selon l'axe *a*. On remarque une dimérisation dans la pile TTF avec une distance intra-dimères de 3,398 Å et une distance inter-dimère de 3,601 Å (Figure 60). Le degré de dimérisation est donc relativement faible  $dd = 0,06$  (cf. 1.6).

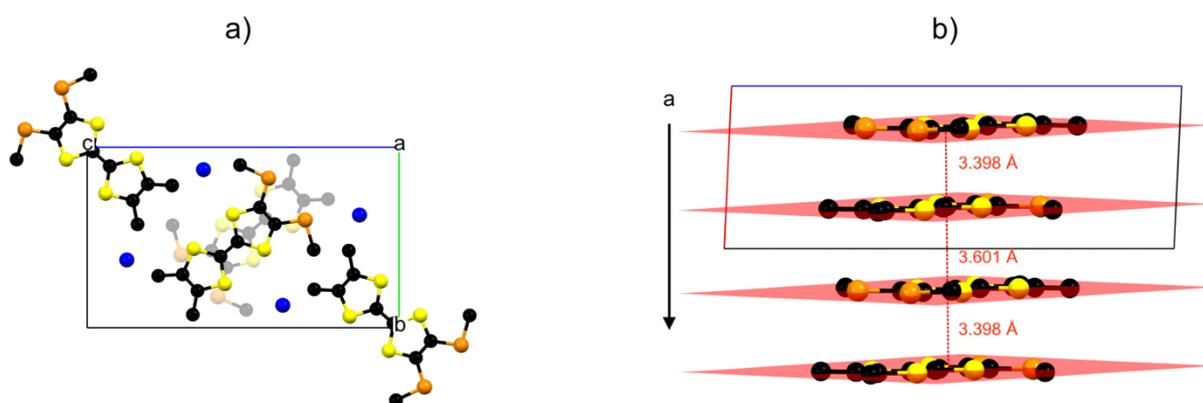


Figure 60 : Organisation cristalline de [*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][Br] (a) et vue de la dimérisation des TTF (b)

Comme on peut le voir sur la Figure 61b, les TTF sont en configuration « *bond-over-ring* ». Au niveau des interactions, le bromure complète sa sphère de coordination avec 4 interactions avec des chalcogènes dont trois vraies liaisons chalcogène dont les paramètres sont :

- $d(\text{Se1} \cdots \text{Br1}^-) = 3,367 \text{ \AA}$  ;  $RR \approx 87 \%$  ;  $\angle \text{C-Se1} \cdots \text{Br1}^- \approx 177^\circ$
- $d(\text{Se2} \cdots \text{Br1}^-) = 3,442 \text{ \AA}$  ;  $RR \approx 89 \%$  ;  $\angle \text{C-Se2} \cdots \text{Br1}^- \approx 176^\circ$

-  $d(S1 \cdots Br1^-) = 3,640 \text{ \AA}$  ;  $RR \approx 97 \%$  ;  $\angle C2-S1 \cdots Br1^- \approx 139^\circ$

La quatrième interaction est légèrement plus longue que la somme des rayons de Van der Waals ( $RR \approx 101 \%$ ) avec  $d(S4 \cdots Br1^-) = 3,835 \text{ \AA}$  et  $\angle C8-S4 \cdots Br1^- \approx 145^\circ$ . On note que les deux liaisons chalcogène les plus courtes sont aussi celles présentant la plus forte linéarité.

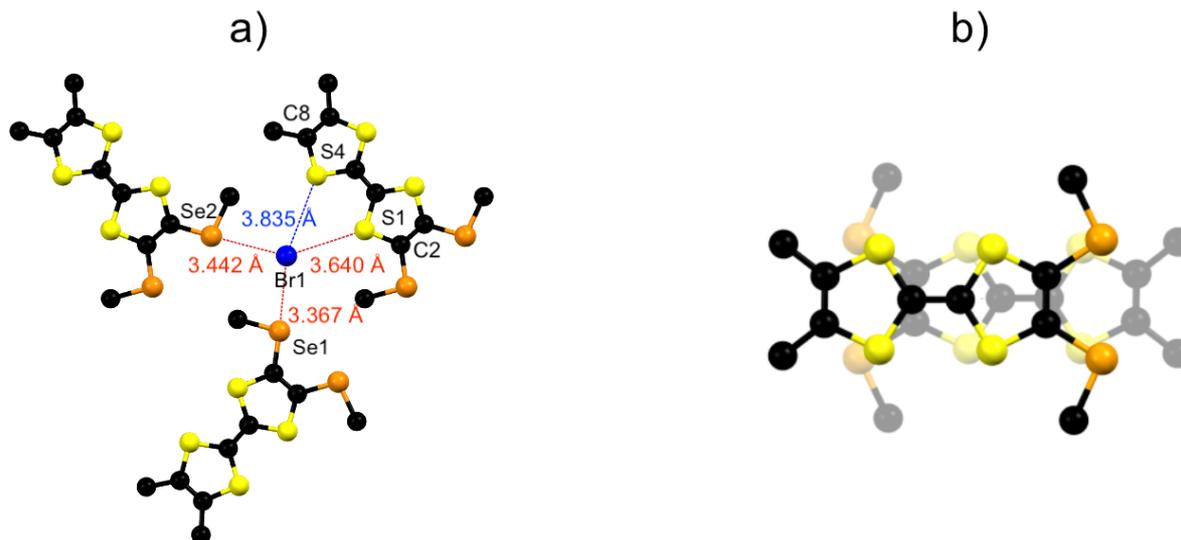


Figure 61 : Interaction dans  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2]Br$  (a) et vue du recouvrement des TTF (b)

La longueur de la double liaison C=C centrale du *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> ainsi que la moyenne des liaisons C-S de ce composé permettent de calculer le point de référence  $\delta_1 = 0,3365$  pour cette famille de composés. On pourra donc déterminer la charge portée par les *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> engagés dans les co-cristaux présentés ci-dessous.

## 5.2 (2)(TCNQ)

Ce composé a été préparé par diffusion liquide-liquide en plaçant une solution S1 de donneur en dessous d'une solution S2 d'accepteur dans un tube ( $\varnothing = 4 \text{ mm}$ ,  $L = 10 \text{ cm}$ ) fermé hermétiquement. S1 correspond à 5 mg de (1) dans 0,5 mL de dichlorométhane et S2 correspond à environ 2 mg de Me<sub>2</sub>TCNQ solubilisé dans 0,5 mL d'acétonitrile. Le tube est laissé à température ambiante pour obtenir les cristaux permettant la résolution structurale présentée ici.

Les molécules co-cristallisent dans le système monoclinique et groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les deux molécules sont en position générale. Les molécules sont empilées suivant l'axe *a* de façon alternée DADA. Comme on peut le voir sur la Figure 62, un TTF d'une pile est au même niveau qu'un TCNQ d'une autre pile.

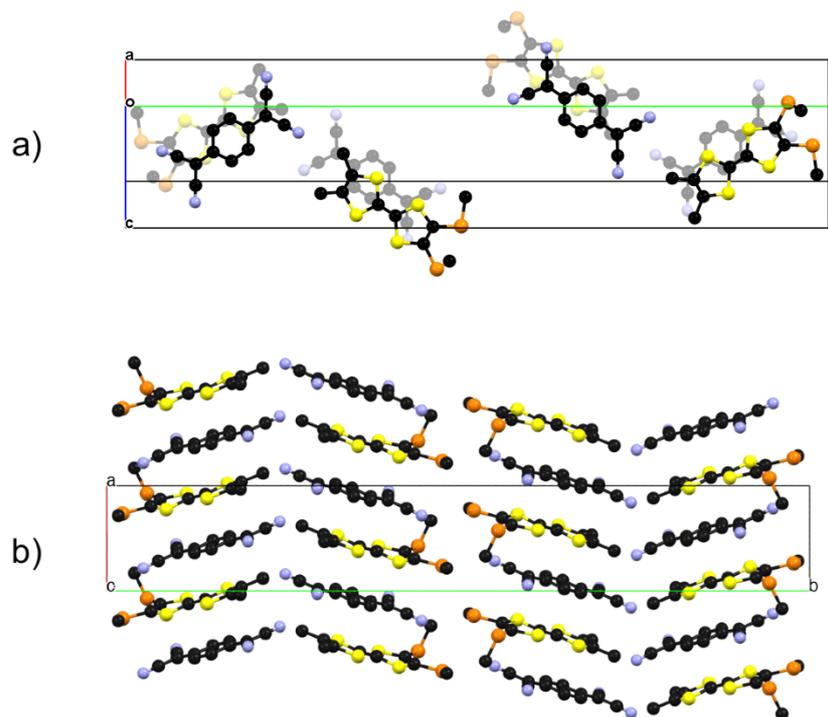


Figure 62 : Organisation cristalline de  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][TCNQ]$

Ces interactions entre piles sont représentées sur la Figure 63. Cet arrangement permet à deux TTF et deux TCNQ d'être connectés par des liaisons chalcogène faibles. Les paramètres de ces interactions sont :  $d(Se1 \cdots N1) = 3,423 \text{ \AA}$  ;  $RR \approx 99 \%$  ;  $\angle C-Se1 \cdots N1 \approx 160^\circ$  et  $d(Se2 \cdots N1) = 3,353 \text{ \AA}$  ;  $RR \approx 97 \%$  ;  $\angle C-Se2 \cdots N1 \approx 148^\circ$ . Le méthyle porté par Se2 est perpendiculaire au plan moyen alors que celui du Se1 est dans ce plan.

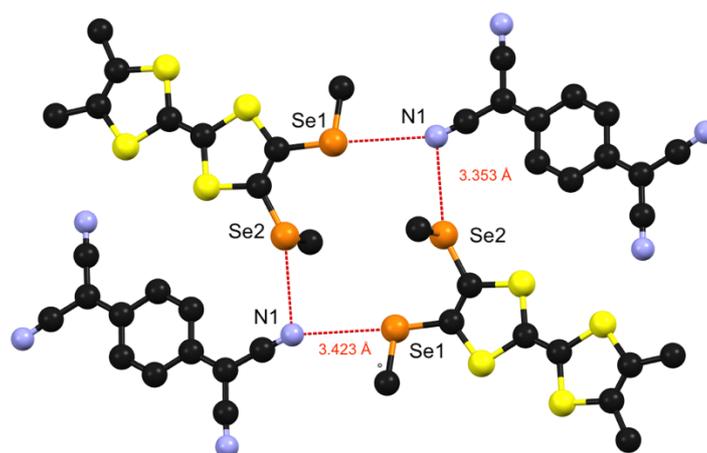


Figure 63 : Interactions dans  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][TCNQ]$

À partir des longueurs des liaisons intramoléculaires de TCNQ, le degré de transfert de charge (DTC) est estimé à environ  $0,30e$  ( $\rho_{TCNQ} = -0,30$  avec  $\rho_1 = -0,31$  et  $\rho_2 = -0,28$  ; voir 7.1). Le

transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du TTF est d'environ +0,21 (voir 7.3). La fréquence de vibration (en infrarouge) du groupe cyano du TCNQ dans ce matériau est de  $2199\text{ cm}^{-1}$  ce qui conduit à estimer un DTC de 0,63 (cf. 1.7.2) ; attention toutefois ici le groupe  $-\text{C}\equiv\text{N}$  interagit ce qui modifie son environnement et fausse partiellement cette estimation. Les molécules sont donc dans un état que l'on qualifie de **quasi neutre** (comme TTF-CA neutre pour qui  $\rho_{\text{TTF}} = +0,2$ ). Cependant, vu que la différence de potentiel  $\Delta E = 0,17 (E_{\text{red}}(\text{TCNQ})) - 0,33 (E_{\text{ox}}(o\text{-Me}_2\text{TTF}(\text{SeMe})_2))$  vaut  $-0,16\text{ V}$  on pourrait s'attendre à observer une transition neutre-ionique à l'instar de TTF-CA. Nous avons donc procédé aux mesures de conductivité de ce matériau et les résultats sont présentés ci-dessous.

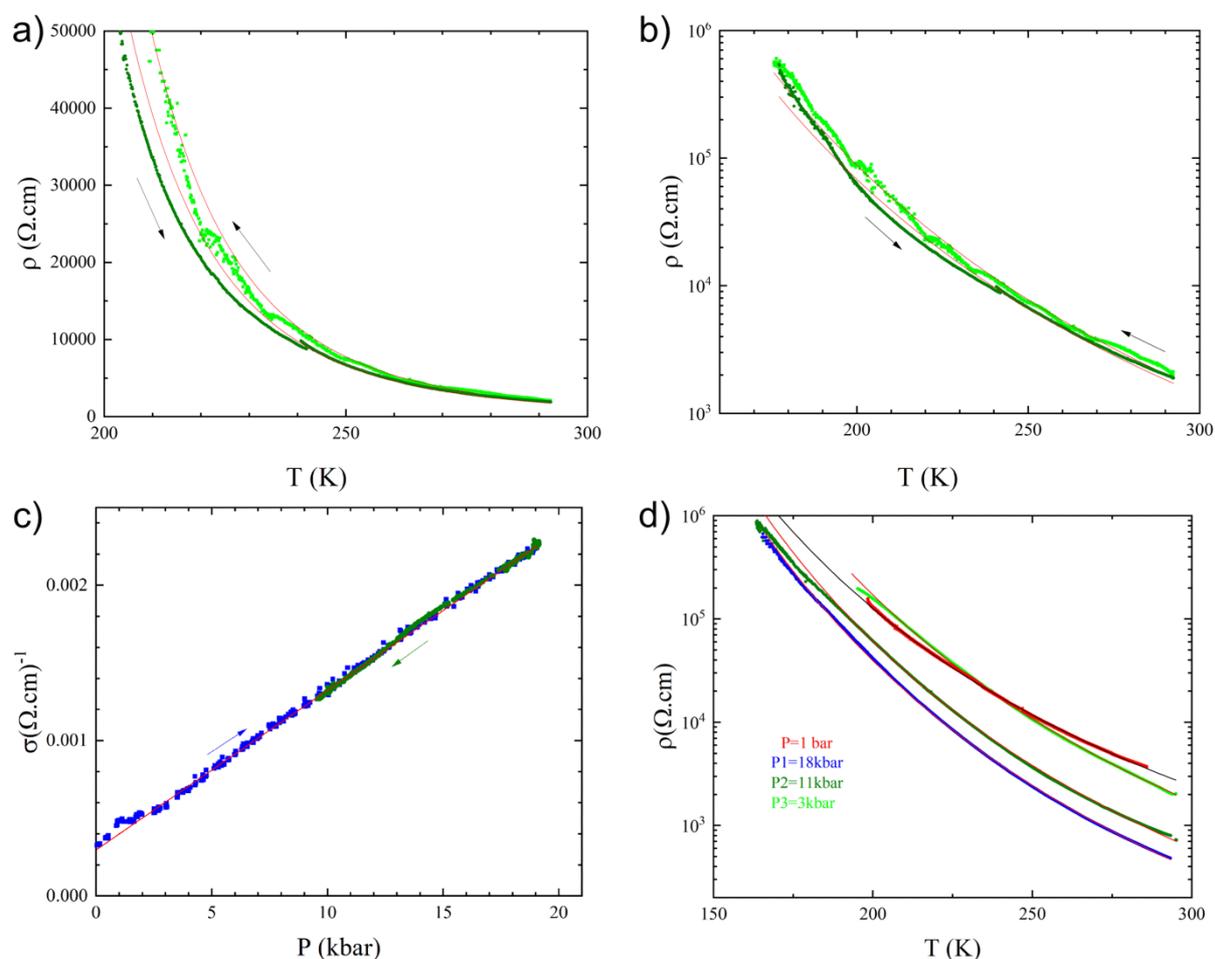


Figure 64 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal [ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][TCNQ] (a, b et d) et dépendance en pression de la conductivité électrique de ce même co-cristal (c).

Comme on peut le voir sur la Figure 64a et b, le matériau [Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][TCNQ] présente un caractère semi-conducteur. La conductivité à température ambiante est de  $\sigma_{\text{RT}} \approx 5-7 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  soit une résistivité à température ambiante de  $\rho_{\text{RT}} \approx 1,4 - 1,9 \times 10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ . Connaissant la relation  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$ , on en déduit l'énergie d'activation, qui se situe entre 0,20 et 0,24 eV. Graphiquement (Figure 64d), on remarque que l'énergie d'activation ne varie presque

pas sous pression. La faible augmentation de l'énergie d'activation de la courbe à 3 kbar (par rapport à celle à 1 bar), peut être attribuée à une perte de pression dans les cellules de type *clamp* au cours du refroidissement, perte d'autant plus forte que la pression est basse. Une régression linéaire de l'ensemble des mesures de conductivité  $\sigma$  dans la gamme de pression 0 – 20 kbar permet d'obtenir l'équation :  $\sigma(P) = 2,96 \times 10^{-4} + 1,028 \times 10^{-4} P$ . La dépendance en pression est linéaire avec un gain de 35 % par kbar. L'absence de changement de régime dans l'évolution en température et en pression ne permet pas de conclure à ce stade à la possibilité d'une transition neutre ionique (NIT) « abrupte », mais n'exclut pas celle d'une conversion continue ou la présence d'une NIT en dehors des conditions expérimentales (température plus basse ou plus forte pression).

### 5.3 (2)(F<sub>2</sub>TCNQ)

Ce couple donneur/accepteur a généré de nombreuses phases et le contrôle du polymorphisme s'avère assez difficile. En effet, nous avons obtenu trois phases de même composition : (2)(F<sub>2</sub>TCNQ) lors de cristallisations réalisées dans des conditions différentes. De plus, chaque phase n'était pas homogène : elle contenait également des cristaux des autres phases. Ainsi, les études physiques n'ont pas pu être conduites. Dans ce qui suit, les cristaux adaptés à la diffraction X ont été obtenus par la technique de diffusion. Les structures ont été enregistrées à température ambiante. Pour préparer ces cristaux, on solubilise séparément 5 mg d'ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> dans un volume minimum de dichlorométhane (< 1 mL) (solution S1) et 2 mg du dérivé TCNQ adapté dans un volume minimum d'acétonitrile (< 1 mL)<sup>a</sup> (solution S2). Entre les deux solutions, un solvant tampon (~ 1 mL) est introduit pour ralentir la diffusion comme l'illustre la Figure 65.

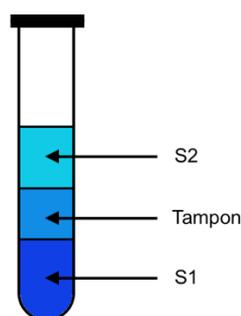


Figure 65 : Schématisation des cristallisations par diffusion liquide-liquide avec trois solvants (S1 : solution de donneur, S2 : solution d'accepteur)

<sup>a</sup> Il est nécessaire de chauffer à 40 °C pour avoir une dissolution correcte du composé. L'usage de contenants en plastique limite la réduction (coloration verdâtre) des dérivés TCNQs dans la verrerie classique.

Première phase ( $\alpha$ ) : Les conditions spécifiques pour obtenir ce composé sont : le chlorobenzène en tant que solvant tampon et une température de cristallisation de 5 °C. Le composé cristallise dans le système triclinique et groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Le donneur et l'accepteur sont situés en position générale. La stœchiométrie de cette phase est 1:1. Comme le montre la Figure 66, l'empilement (selon l'axe  $b$ ) est ici alterné DADA.

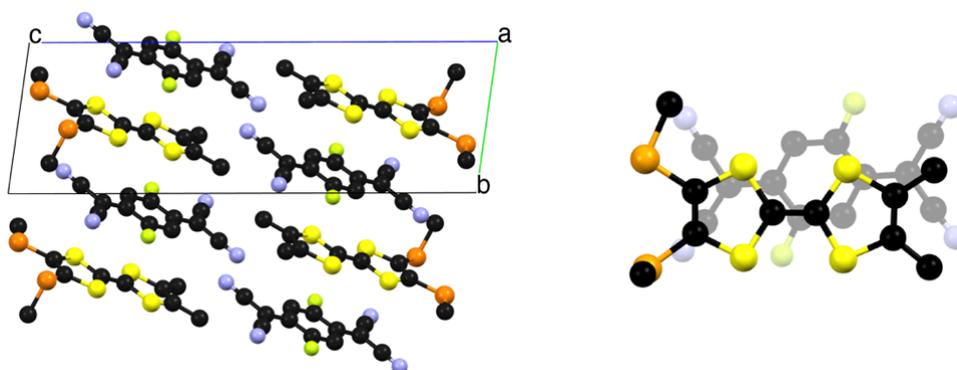


Figure 66 : Organisation cristalline de  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (phase  $\alpha$ )

À partir des longueurs des liaisons intramoléculaires de  $F_2TCNQ$ , le degré de transfert de charge (DTC) est estimé à environ 1,35e ( $\rho_{TCNQ} = -1,35$ , voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du TTF est d'environ +1,17 (voir 7.3). La fréquence de vibration du groupe cyano du TCNQ dans ce matériau est de  $2192\text{ cm}^{-1}$  ce qui conduit à un estimer un DTC de 1,32. En conclusion, toutes ces estimations concordent pour décrire le TTF comme étant mono-oxydé ( $2^+$ ) et le  $F_2TCNQ$  sous forme mono anionique. Le transfert de charge est donc total.

Seconde phase ( $\beta$ ) : Les conditions spécifiques pour obtenir ce composé sont : l'acétone en tant que solvant tampon et une température de cristallisation de 5 °C. Ce composé  $\beta$  cristallise dans le système ortho-rhombique et groupe d'espace  $Pnmm$  (Figure 67). Le donneur et l'accepteur sont situés sur un centre d'inversion et ils sont traversés par un plan miroir. La stœchiométrie de cette phase est 1:1. Les empilements sont ségrégués et réguliers (température de collecte : 296 K). De plus, les deux molécules s'orientent perpendiculairement l'une de l'autre. La distance plan à plan est de  $3,427\text{ \AA}$  pour les TTF. Les deux atomes de fluor sont désordonnés sur les 4 positions disponibles<sup>a</sup>, ce qui génère deux  $F_2TCNQ$  cristallographiquement indépendants (voir Figure 68). La distance moyenne<sup>b</sup> entre deux accepteurs est de  $3,480\text{ \AA}$ .

<sup>a</sup> Le taux d'occupation par site est donc de 50 %.

<sup>b</sup>  $(7,023 + 6,898) / 4$

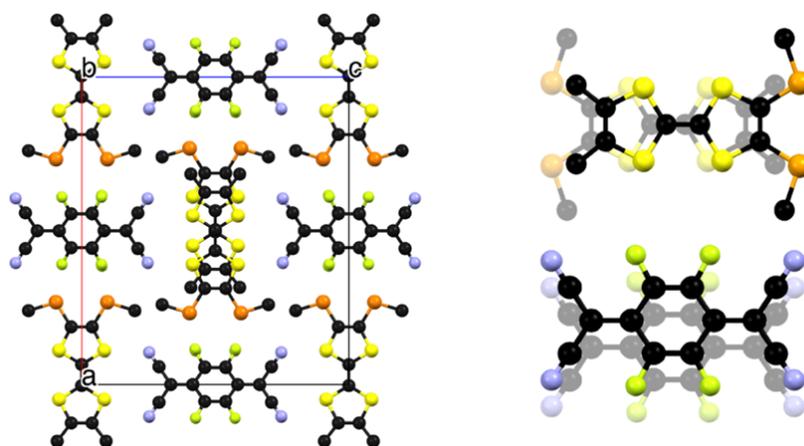


Figure 67 : Organisation cristalline de  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (phase  $\beta$ ) et recouvrement DD et AA.

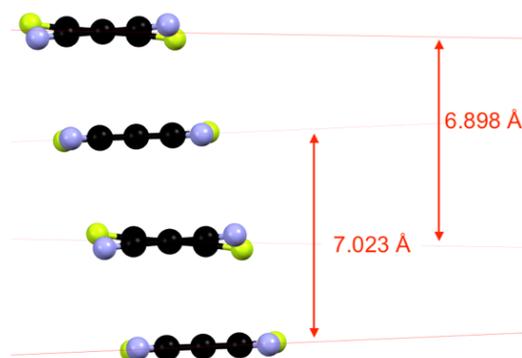


Figure 68 : Empilement des  $F_2TCNQ$  dans  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (phase  $\beta$ )

À partir des longueurs de liaisons intramoléculaires et de la fréquence de vibration du groupe cyano de  $F_2TCNQ$ , sa charge dans ce composé est estimée à  $1,35e$  ( $\rho_{TCNQ} = \rho_{CN} = -1,35$  ; voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du TTF est d'environ  $+0,99$  (voir 7.3). En conclusion, on peut considérer que ce composé est également sous la forme  $(2)^+(F_2TCNQ)^-$ , c'est-à-dire un transfert de charge total.

Troisième phase ( $\gamma$ ) : Les conditions spécifiques pour obtenir ce composé sont : l'acétone (avec 10 % de dichlorométhane) en tant que solvant tampon et une cristallisation à température ambiante. Les deux molécules co-cristallisent dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $C2/c$ . Le  $F_2TCNQ$  est situé sur un centre d'inversion alors que l'*ortho*- $Me_2TTF(SeMe)_2$  est traversé par un plan miroir. La stœchiométrie de cette phase est également 1:1. Les deux atomes de fluor sont désordonnés sur les quatre positions avec un taux d'occupation de 75 % pour F1 et 25 % pour F2 (cf. Figure 69). Les empilements sont ségrégués et réguliers à température ambiante (296 K).

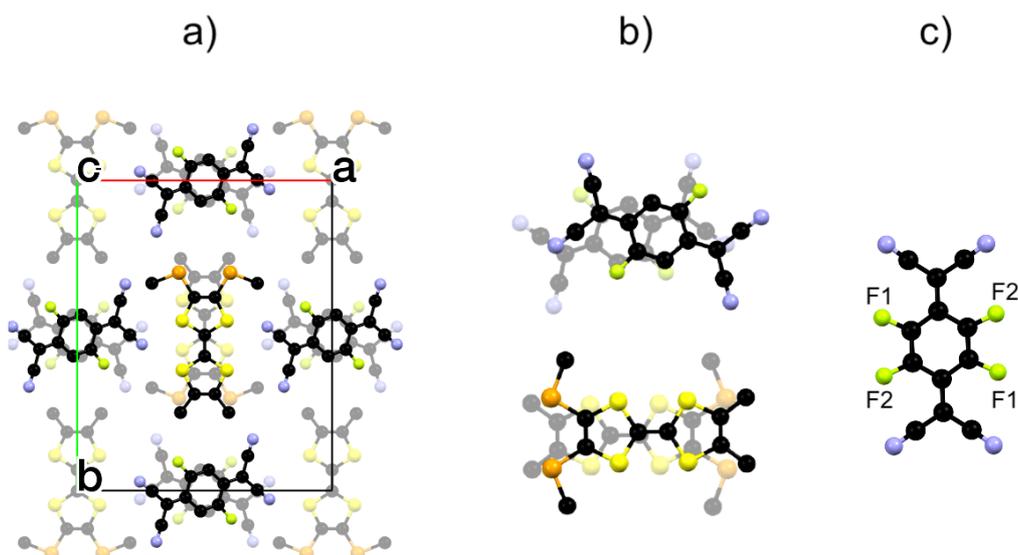


Figure 69 : Organisation cristalline de la phase  $\gamma$  de  $[\textit{ortho}\text{-Me}_2\text{TTF}(\text{SeMe})_2][\text{F}_2\text{TCNQ}]$  (a), recouvrement DD et AA (b) et positions des atomes de fluor (c).

Cet arrangement particulier autorise les deux atomes de sélénium du TTF à former une liaison chalcogène courte ( $d(\text{Se}\cdots\text{N1}) = 3,118 \text{ \AA}$  et  $\text{RR} \approx 90 \%$ ) et linéaire ( $\angle\text{C-Se}\cdots\text{N1} \approx 170^\circ$ ) qui est visible sur la Figure 70.

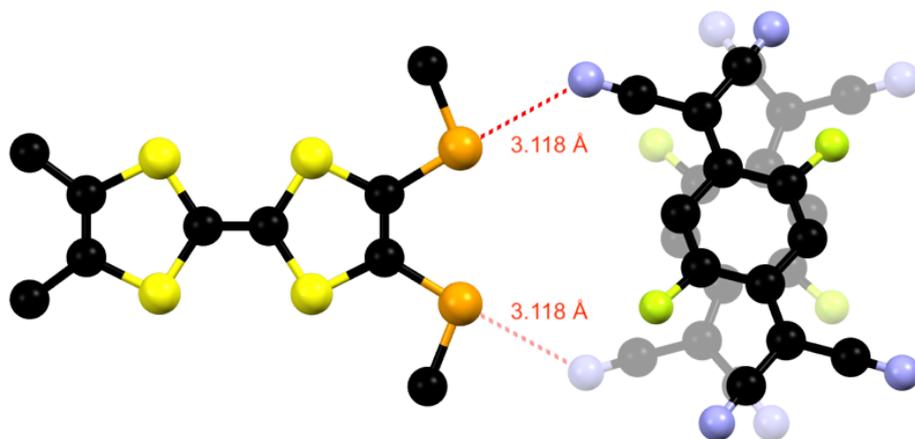


Figure 70 : Interactions dans  $[\textit{ortho}\text{-Me}_2\text{TTF}(\text{SeMe})_2][\text{F}_2\text{TCNQ}]$  ( $\gamma$ )

À partir des longueurs des liaisons intramoléculaires de  $\text{F}_2\text{TCNQ}$ , sa charge dans ce composé est estimée à  $-1,13$  (voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du TTF est d'environ  $+1,11$  (voir 7.3). La fréquence de vibrations du CN est de  $2190 \text{ cm}^{-1}$  soit une charge estimée à  $-1,39$ . En conclusion, on peut considérer que ce composé est également sous la forme  $(\mathbf{2})^+(\text{F}_2\text{TCNQ})^-$ , c'est-à-dire un transfert de charge total.

## 5.4 Conclusions sur la famille de l'*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>

Le tableau suivant regroupe plusieurs paramètres afin de comparer les différents matériaux de cette série. Dans ce tableau toutes les collectes ont été faites à 296 K. Le complexe avec TCNQ apparaît comme étant plutôt neutre, tandis que les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) obtenus avec F<sub>2</sub>TCNQ sont toutes ioniques et permettent d'anticiper un caractère plutôt semi-conducteur pour les trois.

Tableau 4 : Comparaison des différents matériaux obtenus avec le donneur *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>. Le paramètre  $\rho_{\text{TCNQ}}$  correspond à l'estimation de la charge portée par le dérivé TCNQ. Les valeurs entre parenthèses sont l'estimation de cette même charge, calculée avec la fréquence de vibration du groupe cyano. Le paramètre  $\rho_{\text{TTF}}$  correspond à l'estimation de la charge portée par le TTF (c.f. 1.7.1).

| Accepteur<br>(Température)       | Empilement             | $\rho_{\text{TCNQ}}$ ( $\rho_{\text{CN}}$ ) | $\rho_{\text{TTF}}$ | E <sub>a</sub> (eV) | ChB (Å) type II |
|----------------------------------|------------------------|---|---------------------|---------------------|-----------------|
| TCNQ                             | DADA                   | - 0,29 (0,63)                               | + 0,21              | ~ 0,22              | 3,353<br>(97 %) |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\alpha$ ) | DADA                   | - 1,35 (/)                                  | + 1,17              | N / D               | /               |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\beta$ )  | Ségrégé<br>d = 3,427 Å | - 1,35 (/)                                  | + 0,99              | N / D               | /               |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\gamma$ ) | Ségrégé<br>d = 3,716 Å | - 1,12 (/)                                  | + 1,11              | N / D               | 3,118<br>(90 %) |
| Br <sup>-</sup>                  | Dimérisé<br>dd = 0,06  | - 1   | + 1                 | N / D               | 3,110<br>(90 %) |

## 6 Famille des EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (3)

Nous avons pu obtenir sept composés avec ce donneur (Figure 71) : un sel 1:1 avec du bromure, un second sel isostructural au premier avec du chlorure, une phase (1:1) avec TCNQ, deux phases avec Me<sub>2</sub>TCNQ (l'une de stœchiométrie 1:1 et l'autre de stœchiométrie 2:1), une phase avec FTCNQ (1:1) et deux phases 1:1 avec F<sub>2</sub>TCNQ.

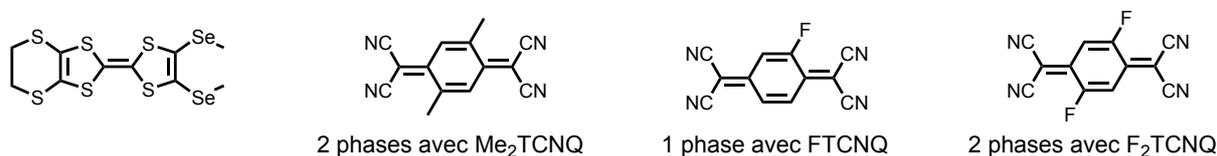


Figure 71 : Résumé des composés obtenu avec le donneur EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

## 6.1 3 · Br et 3 · Cl

Ces deux sels isostructuraux ont été obtenus par électro-cristallisation. **3 · Br** a été obtenu en utilisant 10 mg de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et NEt<sub>4</sub>Br (100 mg) comme sel de fond dans 10 mL de MeCN. **3 · Cl** est obtenu de manière similaire avec 100 mg de NEt<sub>4</sub>Cl comme sel de fond. La cellule d'électrocristallisation est placée sous un courant de 1 μA pendant 7 jours pour fournir des cristaux compatibles avec une résolution structurale. Le sel cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace *P*2<sub>1</sub>/*c*. Le TTF ainsi que le bromure sont situés en position générale. La stœchiométrie est de 1:1, le TTF est donc sous forme radical cation. Les EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> sont globalement plans et s'empilent selon l'axe *a* en gardant la même orientation relative (cf. Figure 72). Les sélénométhyles sont dans le plan moyen (noté *P*) défini par les 4 atomes de soufre du cœur TTF.

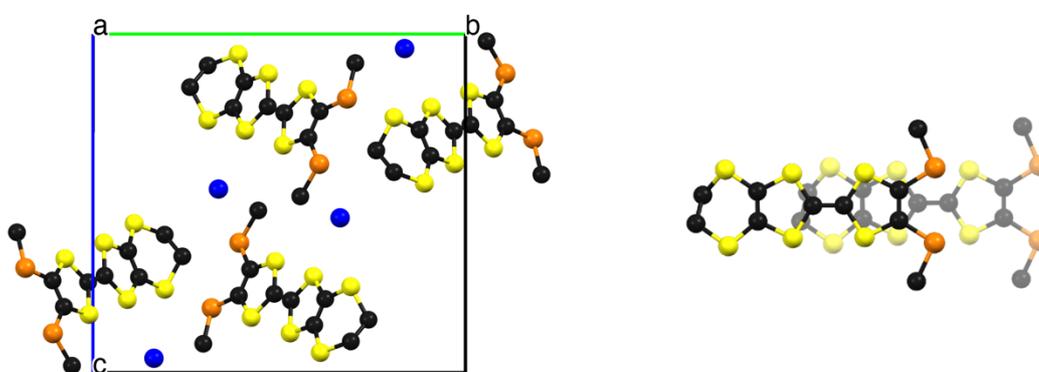


Figure 72 : Organisation cristalline de [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>]Br (gauche) et vue du recouvrement donneur-donneur (droite)

Dans cette structure, on peut observer des interactions entre le bromure et le donneur, mais aussi entre deux donneurs. On peut observer une interaction chalcogène-chalcogène entre Se2 et S6 avec une distance Se2...S6 est de 3,592 Å (RR ≈ 97 %) et l'angle ∠C-Se2...S6 est de 146° (Figure 73a). Cependant, les interactions chalcogène principales se trouvent dans le plan moyen *P*, vues plus haut. La liaison chalcogène Se1...Br1 a une longueur de 3,502 Å (RR ≈ 91 %) avec un angle de ∠C-Se1...Br1 ≈ 174°. De plus, le bromure complète son environnement en interagissant avec les atomes de soufre S4 et S6. Les distances d'interaction sont : d(S4...Br1) = 3,430 Å (RR ≈ 91 %) et d(S6...Br1) = 3,449 Å et (RR ≈ 92 %) (Figure 73b).

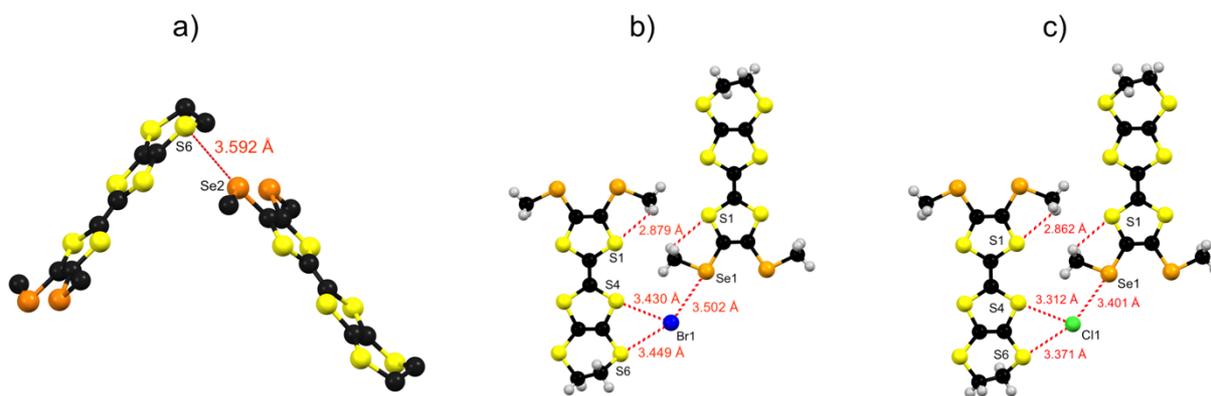


Figure 73 : Interaction chalcogène-chalcogène entre deux donneurs (a) et liaison chalcogène entre EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et le bromure (b) ou le chlorure (c).

On peut d'ailleurs remarquer que le bromure **Br1** est dans le plan contenant **Se1** et le cœur TTF (cf. Figure 74).

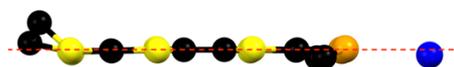


Figure 74 : Vue selon le plan moyen défini par les 4 sulfures centraux du TTF

Il a également été possible d'obtenir un sel isostructural en utilisant le  $\text{NEt}_4\text{Cl}$ . Les interactions de ce dernier sont présentées sur la Figure 73c et ont les mêmes ratios de réduction (RR) que le sel de bromure. Ainsi nous avons décidé de ne poursuivre l'analyse physique que sur le matériau  $[\text{EDT-TTF}(\text{SeMe})_2]\text{Br}$  dont les résultats sont présentés ci-dessous.

Comme l'illustre la Figure 75, le sel ionique de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> avec le bromure est un semi-conducteur avec une énergie d'activation qui se situe entre 0,12 et 0,16 eV. La résistivité à température ambiante est de  $\rho_{\text{RT}} \approx 25 \Omega \cdot \text{cm}$  soit  $\sigma_{\text{RT}} \approx 0,04 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ce comportement est cohérent pour un sel 1:1, avec une structure de chaîne de spin ; les interactions entre radicaux cations dans la chaîne sont sans doute faibles, vu le recouvrement (Figure 72) et la distance entre plans 3,562 Å. La longueur de la double liaison C=C centrale du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> ainsi que la moyenne des liaisons C-S de ce composé permettent de calculer le point de référence  $\delta_1 = 0,3408$  ( $\text{Br}^-$ ) (et  $\delta_1 = 0,3460$  ( $\text{Cl}^-$ )) pour cette famille de composés. On pourra donc déterminer la charge portée par les EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> engagés dans les co-cristaux présentés ci-dessous.

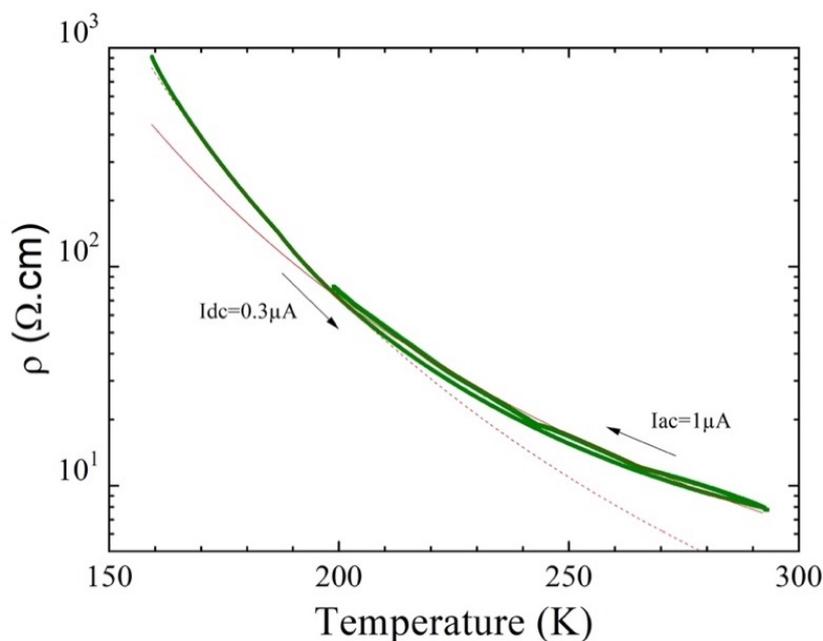


Figure 75 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>]Br. La mesure a été réalisée en quatre points.

## 6.2 (3)(Me<sub>2</sub>TCNQ)

Ce co-cristal a été obtenu par diffusion lente de solutions de donneur et d'accepteur. On solubilise séparément 6,4 mg de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et 3 mg de Me<sub>2</sub>TCNQ dans respectivement 1 mL de MeCN. On remplit un tube ( $\varnothing = 4$  mm, L = 10 cm) par couches successives : solution de donneur, interface (ici, 0,3 mL de MeCN), solution d'accepteur. Le tube est hermétiquement fermé et laissé à température ambiante pour obtenir des cristaux collectables. Le composé cristallise dans le système triclinique et groupe d'espace P $\bar{1}$ . Le donneur et l'accepteur sont situés en position générale. La stœchiométrie de cette phase est 1:1. Les deux molécules sont planes, exception faite d'un des deux méthyles du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>. En effet, ce dernier se place perpendiculairement au plan moyen. Comme le montre la

Figure 76a, l'empilement (selon l'axe *a*) est ici alterné (en. *mixed-stack*) DADA et les deux molécules ont un décalage relatif.

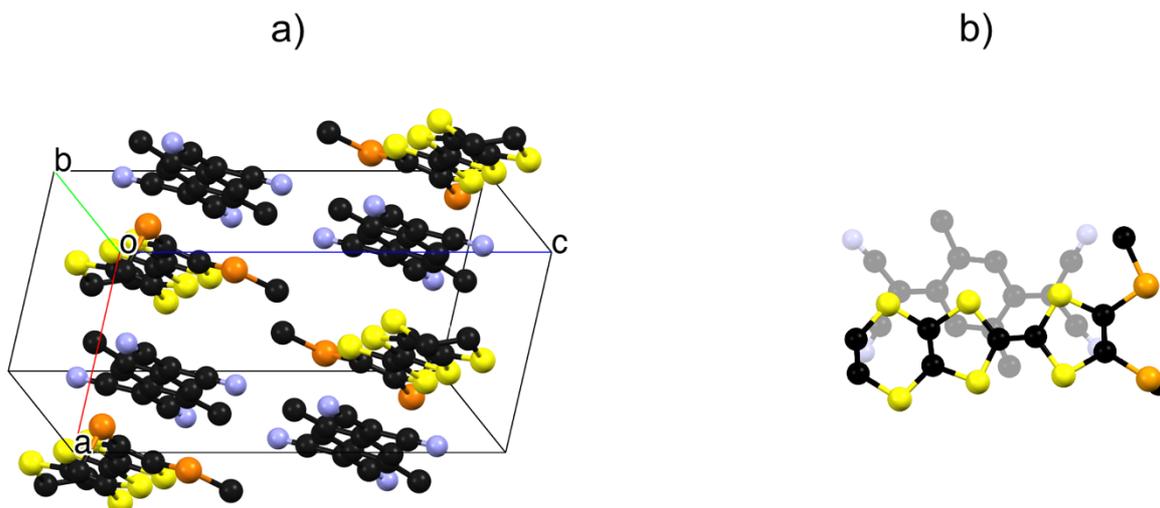


Figure 76 : Organisation cristalline au sein de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][Me_2TCNQ]$  (a) et vue du recouvrement donneur-accepteur (b)

La structure a été collectée à 150 K. À partir des longueurs des liaisons intramoléculaires, on peut estimer une charge sur le  $Me_2TCNQ$  de  $-0,04$  (voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du  $EDT-TTF(SeMe)_2$  est d'environ  $+0,03$  (voir 7.3). La fréquence de vibrations du CN est de  $2213\text{ cm}^{-1}$  soit une charge estimée à  $-0,23$ . En conclusion, on peut considérer que les deux molécules sont neutres, le transfert de charge est nul, ce qui est attendu au vu de leur différence de potentiel  $\Delta E = E_{red}(Me_2TCNQ) - E_{ox}(3) = 0,15^{[73]} - 0,53 = -0,38 < -0,35$ .

Dans cette structure, l'atome de sélénium dont le méthyle est hors du plan moyen est en contact avec deux atomes de soufre du TTF lui faisant face (Figure 77). Cette configuration est tout à fait similaire aux interactions bromure-soufre du sel  $[EDT-TTF(SeMe)_2]Br$ . Les distances d'interaction restent proches du contact ( $3,557\text{ \AA}$ ,  $RR \approx 96\%$  et  $3,647\text{ \AA}$ ,  $RR \approx 98\%$ ).

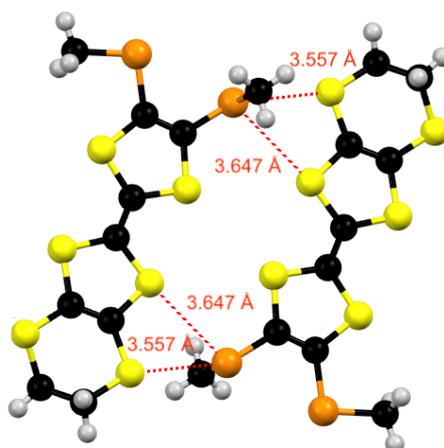


Figure 77 : Interaction chalcogène-chalcogène entre deux  $EDT-TTF(SeMe)_2$

L'évolution de la résistivité du composé [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][Me<sub>2</sub>TCNQ] est représentée sur la Figure 78. Elle présente un caractère isolant avec une résistivité à température ambiante de  $\rho_{RT} \approx 6 - 8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . L'énergie d'activation est de 0,44 eV. Ce résultat est cohérent avec d'une part i) la quasi-absence de transfert de charge et ii) l'organisation structurale DADA.

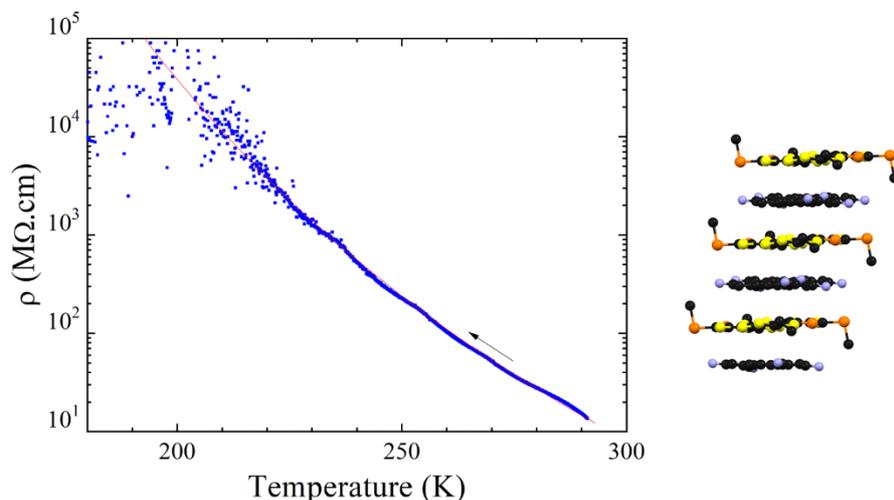


Figure 78 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal 1:1 [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][Me<sub>2</sub>TCNQ]. La mesure a été réalisée avec deux contacts et sous une tension de 10V.

### 6.3 (3)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>TCNQ)

Il a été possible d'isoler une seconde phase avec les mêmes réactifs. Cependant celle-ci est de stœchiométrie 2:1 (ratio D:A). Les données cristallographique ont été collectées à température ambiante. Les composés co-cristallisent dans le système triclinique et groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Le donneur est situé en position générale et Me<sub>2</sub>TCNQ est sur un centre d'inversion. Les composés s'empilent selon une architecture alternée et avec le motif ADDADD.

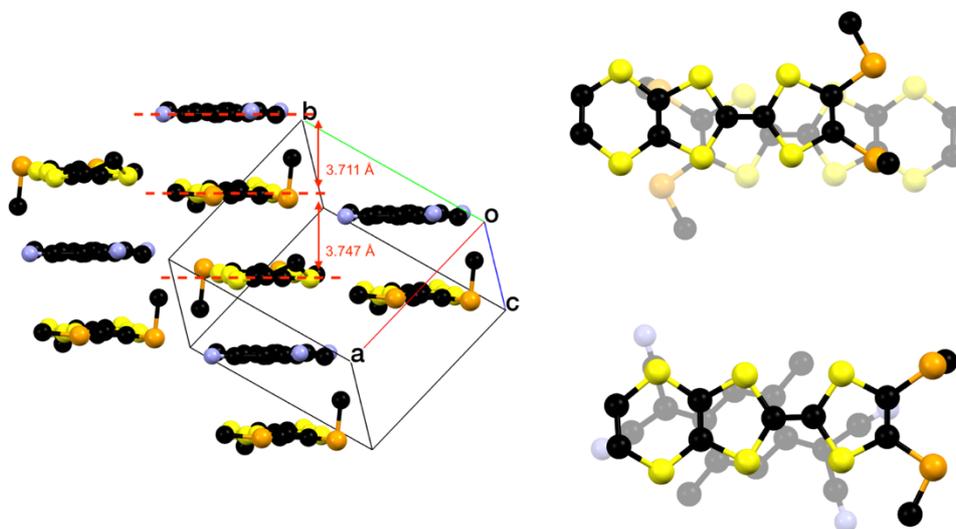


Figure 79 : Organisation cristalline au sein de [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Me<sub>2</sub>TCNQ] (gauche) et vue du recouvrement donneur-accepteur (droite)

À partir des longueurs de liaisons intramoléculaires, on peut estimer une charge sur le Me<sub>2</sub>TCNQ de +0,04 (voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est d'environ +0,09 (voir 7.3). La fréquence de vibration du CN est de 2213 cm<sup>-1</sup> soit une charge estimée à -0,23. En conclusion, on peut considérer que les deux molécules sont neutres, c'est-à-dire un transfert de charge nul, ce qui est attendu au vu de leur différence de potentiel  $\Delta E = -0,38$  (c.f. 6.2).

#### 6.4 (3)(FTCNQ)

Le EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (**3**) (10 mg) et FTCNQ (4 mg) ont été solubilisés ensemble dans le volume minimum d'acétone (5 – 6 mL) sans chauffage. La solution résultante est filtrée et placée dans deux cristallisoirs pour une évaporation lente. Ceci donne une poudre cristalline qui n'était pas compatible pour une résolution structurale. Par contre, en solubilisant ce solide dans un très faible volume de dichlorométhane (2 mL) puis en ajoutant une couche d'acétate d'éthyle (> 4 mL) et en la laissant diffuser, on parvient à obtenir des monocristaux.

Les molécules co-cristallisent dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Le EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (**3**) ainsi que le FTCNQ sont situés en position générale. La stœchiométrie est de 1:1. Le fluor est désordonné sur 4 positions. Les deux molécules sont planes sauf l'un des deux méthyles du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> qui est perpendiculaire au plan moyen. Comme le montre la Figure 80, l'empilement (selon l'axe *b*) est ici alterné DADA.

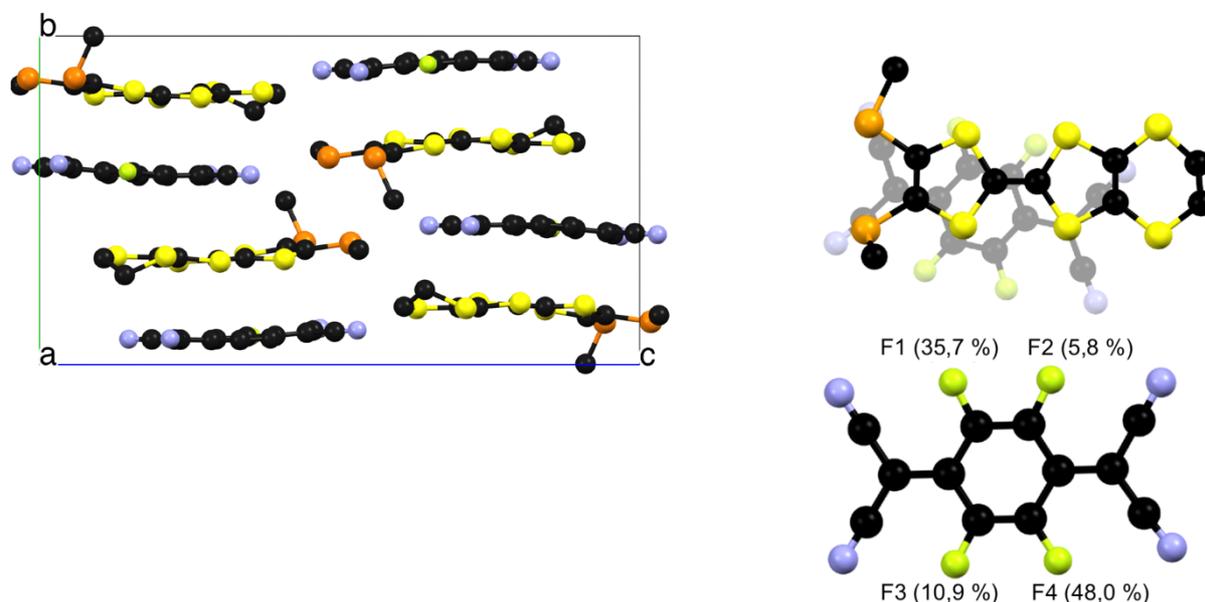


Figure 80 : Organisation cristalline de [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][FTCNQ] (gauche), recouvrement donneur-accepteur (haut droit) et les taux d'occupation du fluor (bas droit).

Dans cette structure, on observe une liaison chalcogène entre l'atome de sélénium Se1 et un atome d'azote du TCNQ dont la longueur est  $d(\text{Se1}\cdots\text{N}) = 3,301 \text{ \AA}$  (RR  $\approx 96 \%$  et

$\angle C-Se1 \cdots N \simeq 173^\circ$ ). De plus, les TTF (**3**) interagissent latéralement par l'intermédiaire des contacts  $Se2 \cdots S$  (3,622 Å, RR  $\simeq$  98 %) et  $S \cdots S$  (3,512 Å, RR  $\simeq$  98 %) du corps TTF (Figure 81).

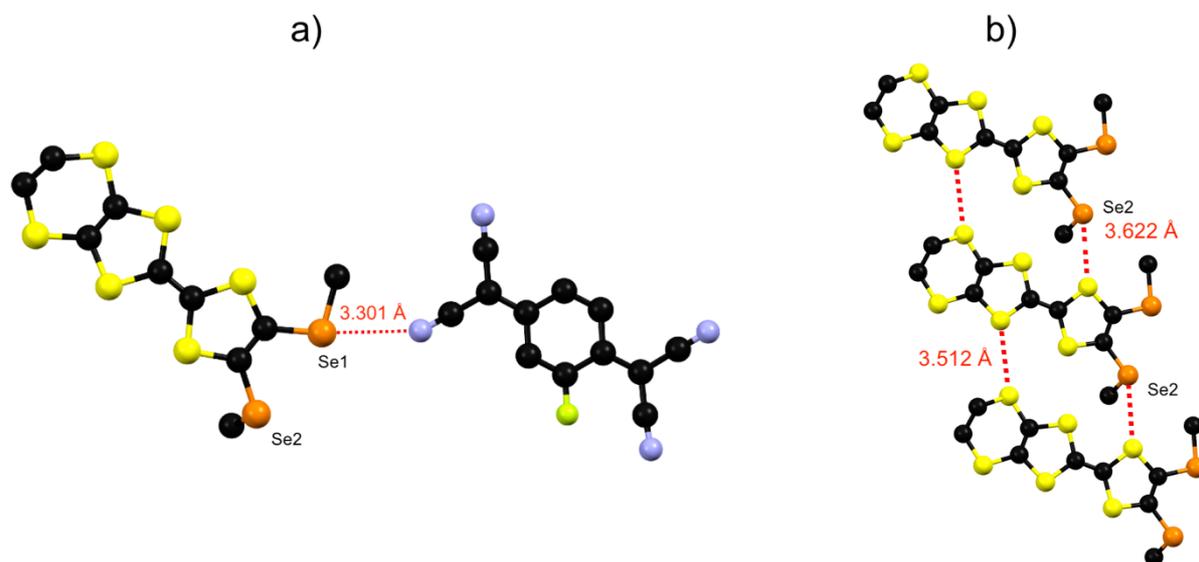


Figure 81 : Liaison chalcogène entre EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (a) et FTCNQ et interaction chalcogène-chalcogène entre deux donneurs (b)

À partir des longueurs des liaisons intramoléculaires, on peut estimer une charge sur le FTCNQ de  $\rho_{TCNQ} = -0,56$  ( $\rho_1 = -0,57$  et  $\rho_2 = -0,55$  voir 7.1). Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est d'environ +0,42 (voir 7.3). La fréquence de vibrations du CN est de  $2194 \text{ cm}^{-1}$  soit une charge estimée à  $-1,23$ . Il faut ici aussi nuancer cette dernière estimation étant donné que le groupe cyano est en interaction. En conclusion, on peut considérer que les deux molécules sont partiellement chargées :  $(3)^{+0,5} (\text{FTCNQ})^{-0,5}$ .

Passons maintenant aux composés obtenus avec l'accepteur F<sub>2</sub>TCNQ. Selon les conditions de cristallisation nous avons obtenu deux phases très intéressantes.

### 6.5 (3)(F<sub>2</sub>TCNQ) (phase $\alpha$ )

Une solution de F<sub>2</sub>TCNQ en contact avec une solution de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> conduit rapidement à une précipitation. Ainsi, pour obtenir des cristaux utilisables, on dissout 10 mg d'EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> dans 0,5 mL de 1,1,2-trichloroéthane (1,1,2-TCE) et séparément 4 mg de F<sub>2</sub>TCNQ dans 1 mL d'acétonitrile. La solution du donneur est placée au fond d'un tube ( $\varnothing_{\text{intérieur}} = 4 \text{ mm}$ ), on coule au-dessus environ 2,5 mL d'une solution de toluène avec 10 % de 1,1,2-TCE de telle sorte à former deux couches. Enfin, la solution de F<sub>2</sub>TCNQ est coulée au-dessus et le tube est hermétiquement fermé et laissé à température ambiante et à l'abri de la lumière. Après deux

semaines, on obtient suffisamment de cristaux pour une résolution structurale et les analyses physiques.

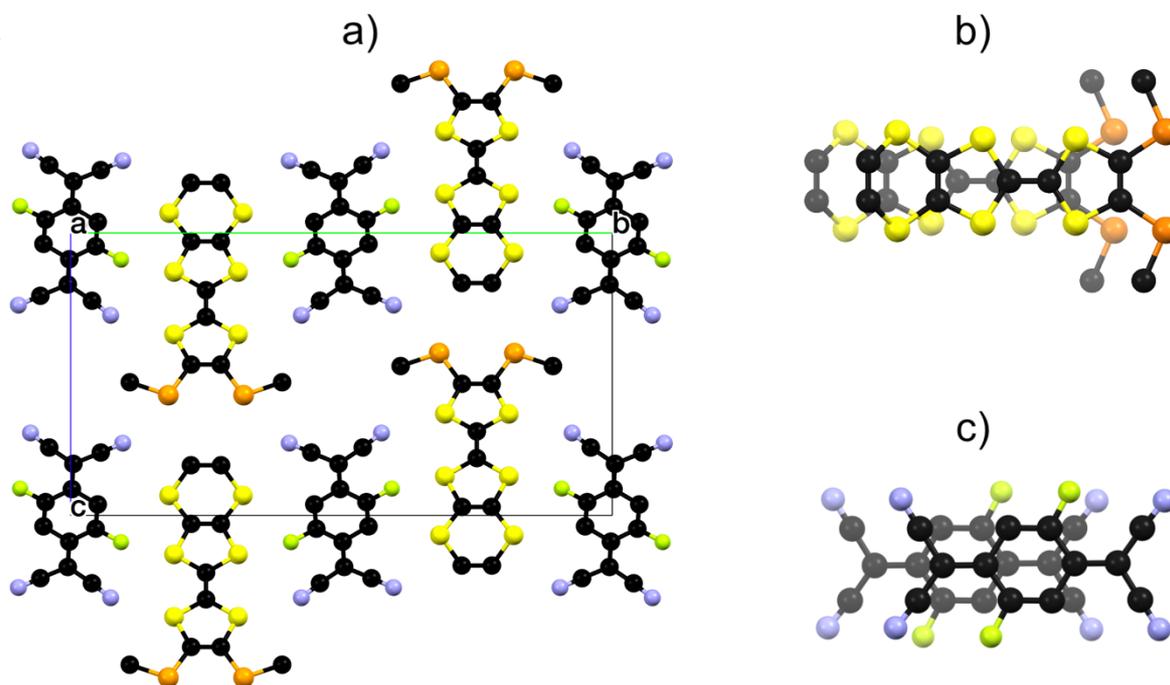


Figure 82 : Organisation cristalline de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  phase  $\alpha$  (a) et recouvrement donneur-donneur (b) et accepteur-accepteur (c).

Les donneurs et accepteurs co-cristallisent dans le système monoclinique et groupe d'espace  $P2_1/m$ . La molécule de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est située sur un plan miroir perpendiculaire au plan moléculaire alors que le F<sub>2</sub>TCNQ est sur un centre d'inversion. Il n'y a pas de désordre dans cette structure. La stœchiométrie de cette phase est également 1:1. La distance entre deux molécules de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (respectivement F<sub>2</sub>TCNQ) est de 3,565 Å (respectivement 3,355 Å).

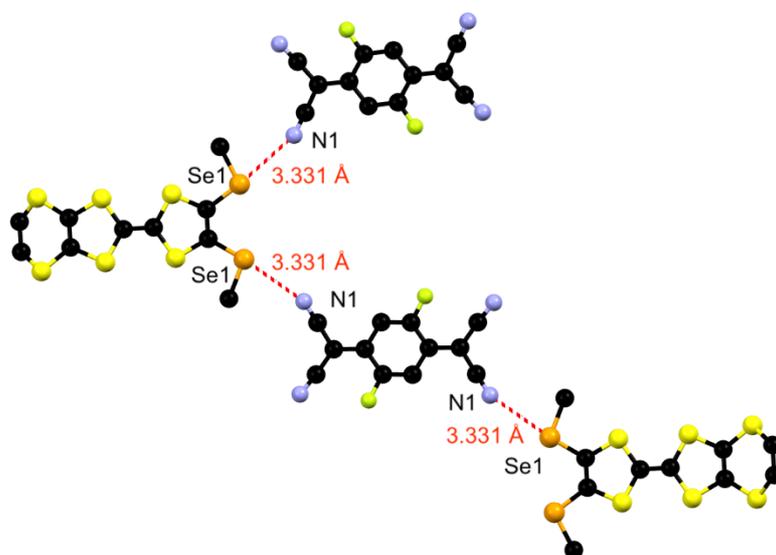


Figure 83 : Vue des interactions entre EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et F<sub>2</sub>TCNQ (phase  $\alpha$ ).

Dans cette structure, ce sont les interactions chalcogène qui assurent la jonction entre les empilements de F<sub>2</sub>TCNQ et de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>. On observe une liaison chalcogène entre l'atome de sélénium Se1 de (3) et l'atome d'azote N1 du F<sub>2</sub>TCNQ de longueur d(Se1•••N1) = 3,331 Å (RR ≈ 97 % et ∠C–Se1•••N1 ≈ 173°).

Le transfert de charge est estimé à 1,12 avec les longueurs de liaisons du F<sub>2</sub>TCNQ ( $\rho_{\text{TCNQ}} = -1,12$ , voir 7.1) et  $\rho_{\text{CN}} = -1,49$  avec l'infrarouge. Le transfert de charge estimé avec les longueurs de liaison du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est d'environ +0,98 (voir 7.3). Il est donc clair qu'ici les deux molécules sont sous forme ionique. Ceci est cohérent avec le fait que la distance inter-plan (d = 3,565 Å) entre deux TTF est ici quasiment identique à celle du sel [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>]Br (d = 3,562 Å).

Nous avons réalisé un suivi de la résistivité en fonction de la température et de la pression sur un monocristal de [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] (phase α). Comme l'illustre le graphique de droite de la Figure 84, ce matériau présente un comportement semi-conducteur avec une énergie d'activation à pression atmosphérique de  $E_a = 0,16$  eV.

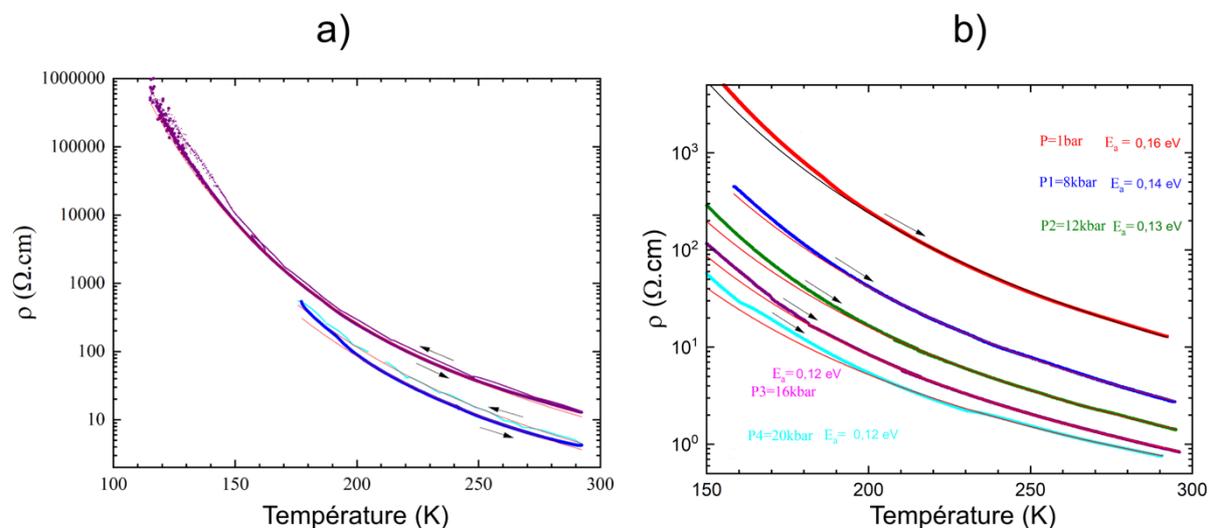


Figure 84 : Dépendance en température de la résistivité du co-cristal [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] (phase α). Les mesures ont été faites avec deux contacts. Sur le graphe de gauche, pour la courbe bleue, le courant est imposé avec  $I_{dc} = 0.1 - 0.01 \mu\text{A}$  alors que pour la courbe violette la tension est imposée avec  $V = 2$  V.

Sous pression, comme l'illustre la Figure 85, l'énergie d'activation diminue régulièrement de la pression de 0 à 20 kbar (les énergies d'activation ont été déterminées sur les courbes de réchauffement entre 200 et 300 K). La variation de la conductivité avec la pression à température ambiante n'est ni exponentielle ni linéaire et elle fait apparaître au-dessus de 15 kbar une hystérèse inhabituelle entre les pressions croissantes et décroissantes. En cherchant à reproduire cette observation, on obtient une amplitude différente à chaque fois, peut-être pour des raisons cinétiques (vitesses de balayage différentes). Au-dessous de 15 kbar, il n'y a pas de différence entre

la courbe obtenue en compression et celle en décompression. Il serait nécessaire de tester un second échantillon pour être sûr que cela soit bien intrinsèque au matériau.

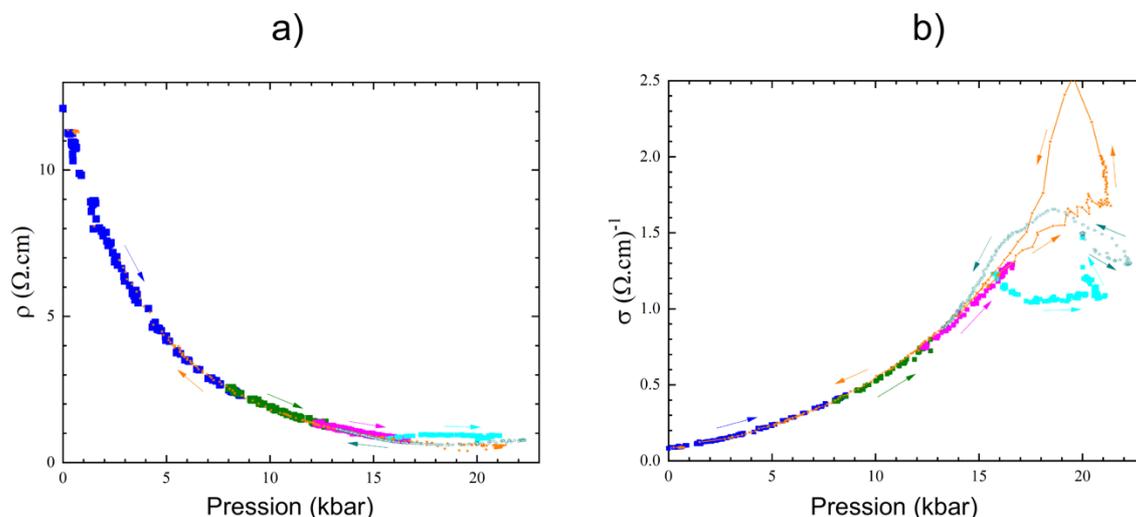


Figure 85 : Dépendance en température (a) et en pression (b) de la résistivité électrique du co-cristal  $[\text{EDT-TTF}(\text{SeMe})_2][\text{F}_2\text{TCNQ}]$  (phase  $\alpha$ ).

### 6.6 $(\mathbf{3})(\text{F}_2\text{TCNQ})$ (phase $\beta$ )

Pour obtenir cette nouvelle phase, j'ai dissous 10 mg d'EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> dans 0,7 mL de dichloromethane et séparément 4 mg de F<sub>2</sub>TCNQ dans 1 mL d'acétonitrile. La solution du donneur est placée au fond d'un tube ( $\varnothing_{\text{interieur}} = 4$  mm), on coule au-dessus environ 2,5 mL d'une solution de toluène avec 10 % de DCM de telle sorte à former deux couches. Enfin, la solution de F<sub>2</sub>TCNQ est coulée au-dessus et le tube est hermétiquement fermé et placé au réfrigérateur (5 °C) pour une diffusion lente. Après deux semaines, on obtient suffisamment de cristaux pour une résolution structurale et les analyses physiques.

Le composé cristallise dans le système monoclinique et groupe d'espace  $C2/c$ . La molécule de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est sur un axe de symétrie 2 alors que le F<sub>2</sub>TCNQ est sur un centre d'inversion. Ainsi, il n'y a pas de désordre dans cette structure. La stœchiométrie de cette phase est 1:1. Les deux molécules sont parfaitement planes. Comme l'illustre la Figure 86, l'empilement selon l'axe  $c$  est ségrégué (en. *segregated stack*) et régulier, comme couramment observé dans les composés hautement conducteurs. Comme on peut le voir sur la Figure 86, les TTF adoptent une configuration proche du « *bond-over-ring* » en alternant leur orientation relative (sélénométhyle en face du pont éthylène). Ce qui est particulier ici, c'est que le grand axe du TTF (défini par la liaison C=C centrale) et l'axe du TCNQ sont perpendiculaires. La distance entre deux molécules de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (respectivement F<sub>2</sub>TCNQ) est de 3,812 Å (respectivement 3,236 Å). Notons que ces valeurs sont bien plus grandes que celles connues pour la structure à température ambiante de (TTF)(TCNQ) (3,451 et 3,188 Å respectivement)<sup>[56]</sup>, ce qui

indique que les interactions intermoléculaires seront possiblement plus faibles le long de l'axe d'empilement.

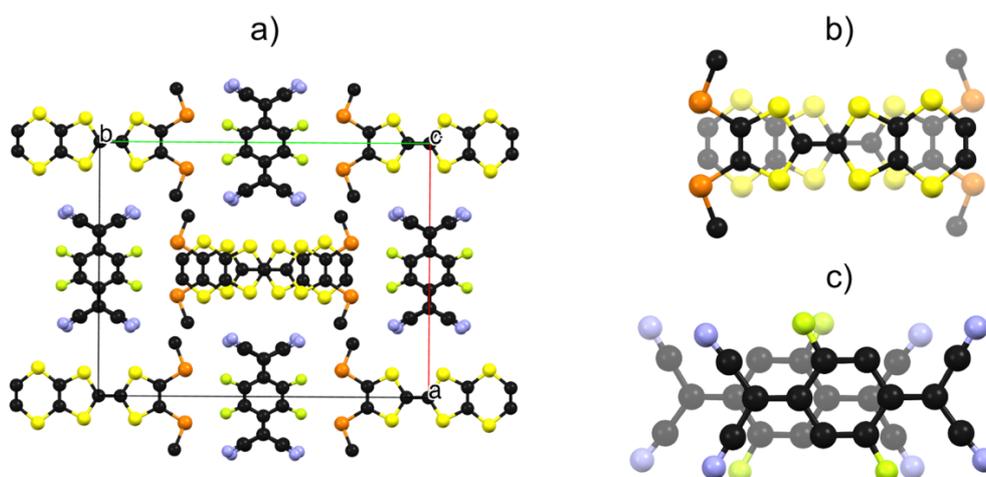


Figure 86 : Organisation cristalline de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (a) de la phase  $\beta$  et recouvrement donneur-donneur (b) et accepteur-accepteur (c).

Cet arrangement particulier autorise les deux atomes de sélénium du TTF à former une liaison chalcogène assez courte ( $d(Se\cdots N1) = 3,248 \text{ \AA}$  et  $RR \approx 94 \%$ ) et linéaire ( $\angle C-Se\cdots N1 \approx 178^\circ$ ).

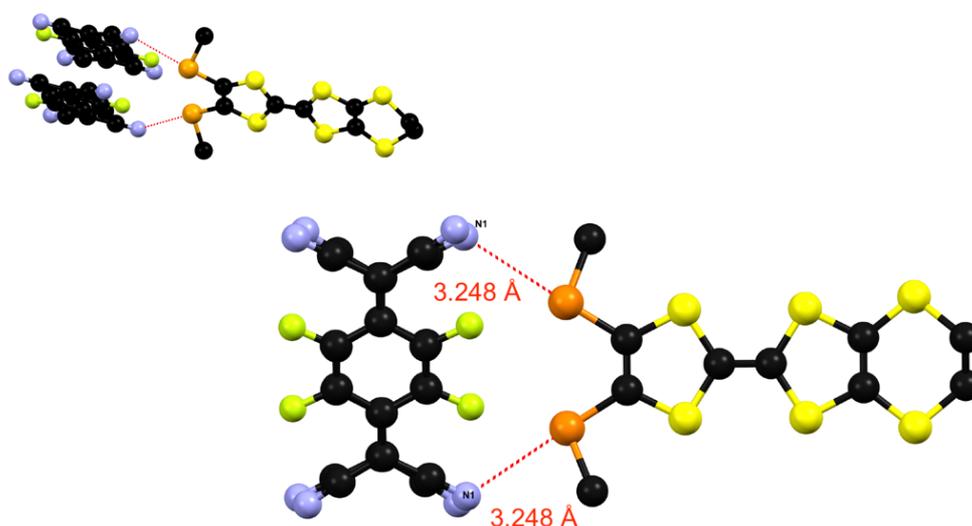


Figure 87 : Interactions entre  $EDT-TTF(SeMe)_2$  et  $F_2TCNQ$  dans la phase  $\beta$

Le DTC estimé à partir des longueurs des liaisons intramoléculaires du F<sub>2</sub>TCNQ est proche de 0,70 ( $\rho_{TCNQ} = -0,70$  ; voir 7.1). La charge estimée avec les longueurs de liaisons du EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> est d'environ +0,81 (voir 7.3). Le matériau, à température ambiante est donc **quasi ionique** et présente donc un DTC comparable à TTF-TCNQ, on s'attendrait donc à observer le

comportement d'un conducteur. Les études physiques de ce matériau sont présentées ci-dessous.

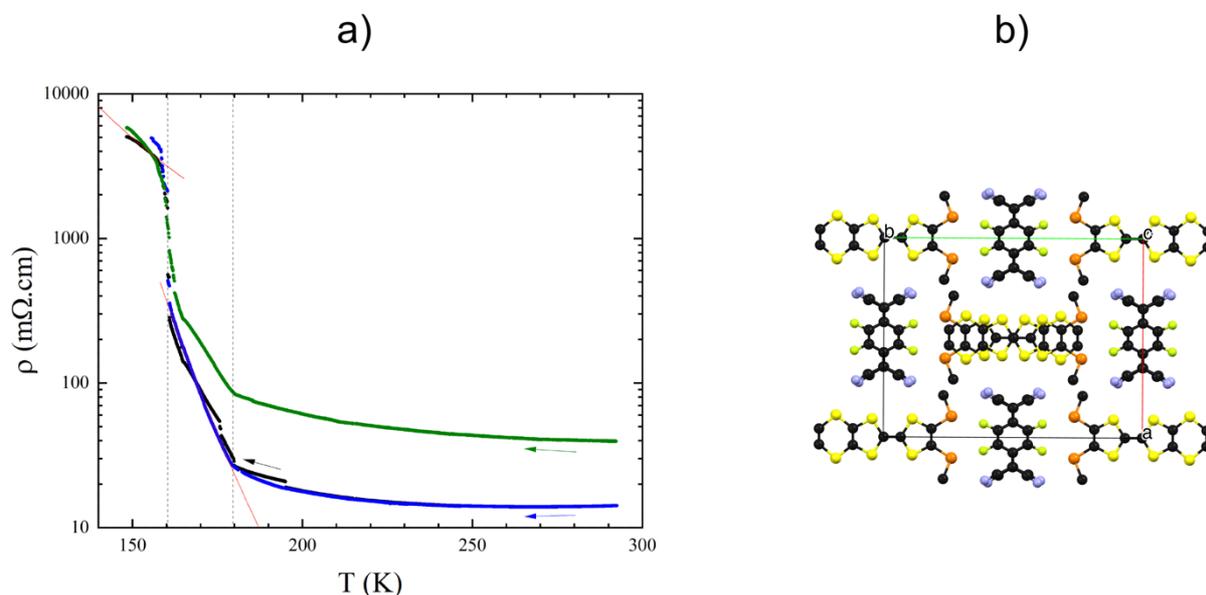


Figure 88 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] (phase β) sous pression atmosphérique (a) et vue de l'empilement (b). Les mesures ont été effectuées avec quatre contacts pour les courbes bleue, noire et avec deux contacts pour la verte. Le courant imposé est de  $I_{ac} = 1 \mu A$  (bleue, noire) et  $I_{dc} = 5 \mu A$  (verte).

Comme on peut le voir sur la Figure 88, la phase β présente un comportement quasi métallique à température ambiante avec une résistivité qui varie assez peu entre 300K et 200K. On remarque ensuite deux transitions successives à 180 K puis 160 K. L'énergie d'activation du premier régime semi-conducteur (180 K – 160 K) est de  $E_{a1} = 0,34$  eV alors que celle du second régime ( $< 160$  K) est de  $E_{a2} = 0,09$  eV.

En vue de suivre ces transitions, les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$ ) ont été mesurés à différentes températures (Figure 89 et Figure 90). Tous les cristaux obtenus dans ces conditions de cristallisation sont maclés, ils contiennent deux domaines avec une répartition relative d'environ  $\frac{2}{3}$  (twin1) et  $\frac{1}{3}$  (twin2). La loi de maillage est une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe d'empilement  $c$ . L'évolution des paramètres de maille pour le domaine majoritaire (twin 1) est présentée sur la Figure 89. Aucun changement de symétrie n'a été observé dans le domaine de température étudié (de l'ambiante à 130K) et les deux transitions n'apparaissent pas aussi clairement que sur la courbe de dépendance de la résistivité en fonction de la température. Cependant on remarque un raccourcissement des paramètres  $a$  et  $c$  un peu avant 180K qui pourrait être associé à la première transition. En plus du suivi des paramètres de maille, des collectes complètes ont été réalisées, sur le même cristal, à 210K, 170K et 130K. L'affinement de la structure du cristal, de qualité moyenne et de petite taille, à 210K ne présente pas de

difficulté particulière. Par contre l'affinement de la structure à 170K est nettement moins bon qu'à 210K avec une augmentation de 3 % du facteur d'accord et des atomes plus agités, ce qui est inhabituel. À 130K la qualité de l'affinement de la structure décroît encore ce qui suggère fortement que les intensités mesurées sont impactées par les transitions successives. Il faut noter que la présence de diffusion diffuse n'a cependant pas pu être clairement mise en évidence sur les reconstructions de clichés de précession réalisés à partir des images des collectes. Pour pouvoir approfondir l'exploration de ces transitions successives par diffraction des rayons X, il conviendra dans un premier temps d'obtenir des cristaux de meilleure qualité, si possible non maclés et d'utiliser un détecteur plus récent que celui utilisé (détecteur CCD APEXII), avec une gamme dynamique plus étendue, comme le PHOTON III récemment installé sur un diffractomètre de l'institut.

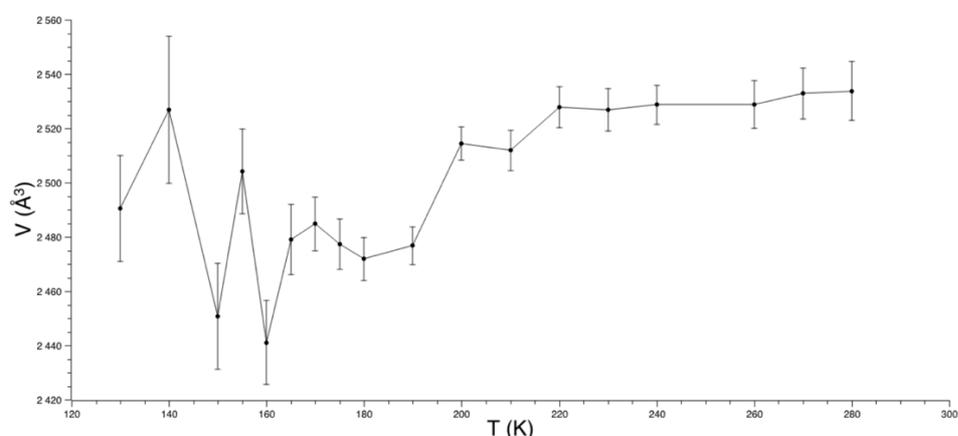


Figure 89 : Évolution du volume de la maille (C2/c) d'un cristal de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (phase  $\beta$ ) en fonction de la température.

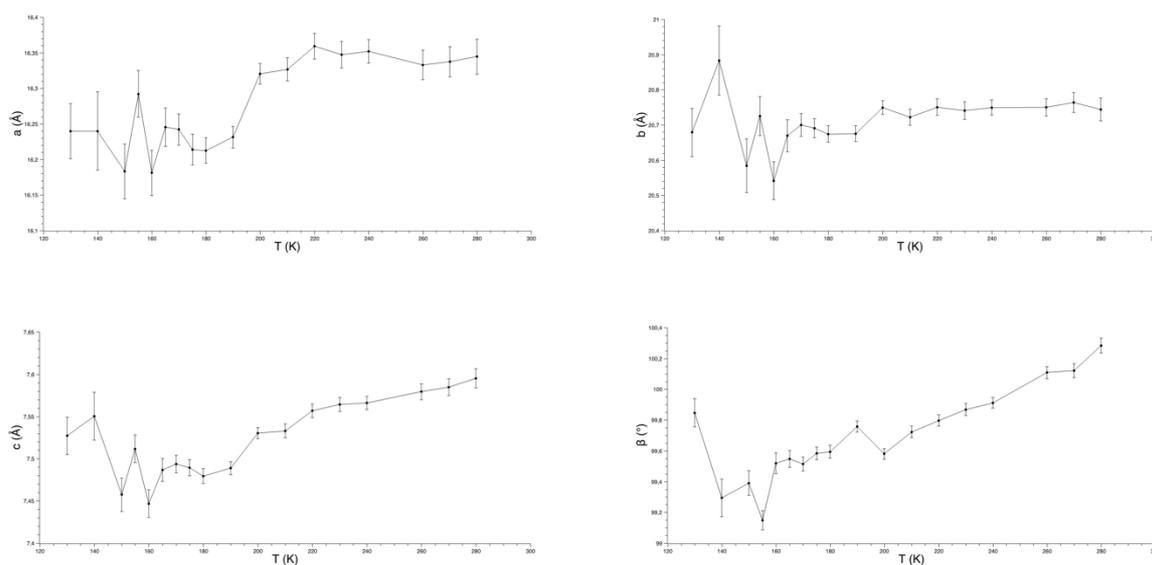


Figure 90 : Évolution des paramètres de la maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ) (C2/c) d'un cristal de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (phase  $\beta$ ) en fonction de la température.

Comme l'illustre la Figure 91, la variation de la résistivité en fonction de la pression à température ambiante montre une diminution jusqu'à environ 16 kbar puis une remontée qui est réversible à la décompression. La réversibilité confirme que ce comportement est intrinsèque à l'échantillon.

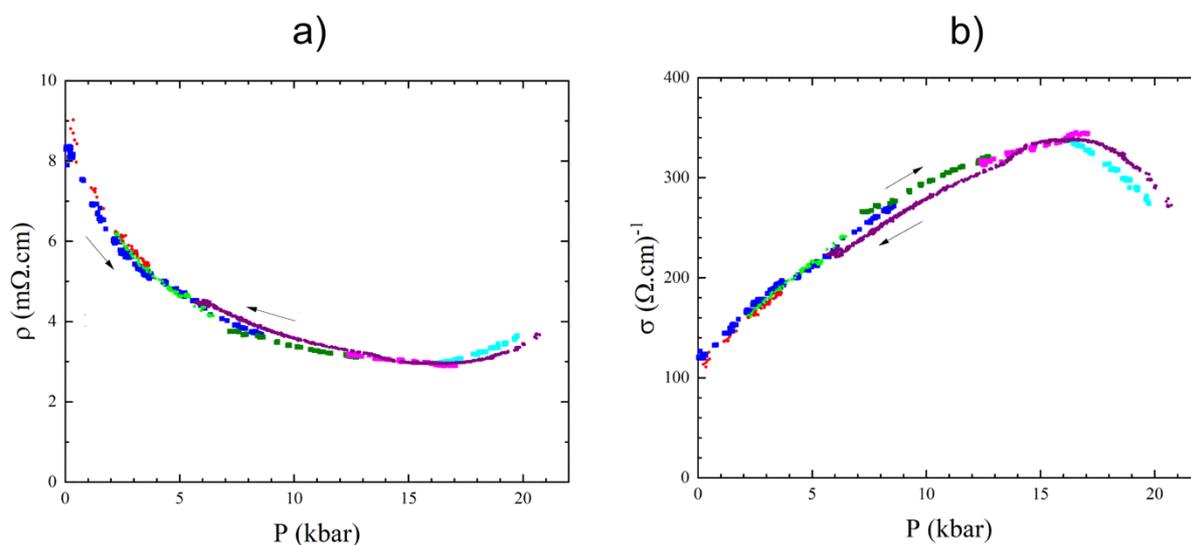


Figure 91 : Dépendance en pression de la résistivité électrique à température ambiante (a) et de la conductivité électrique (b) du co-cristal [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] (phase β).

Sur la Figure 92, on peut remarquer que la température de transition diminue avec la pression jusqu'à 16kbar, l'énergie d'activation diminue aussi sous pression. Cependant au-dessus de 16 kbar (courbe à 18.5 kbar), le comportement s'inverse, la température de transition augmente ainsi que l'énergie d'activation.

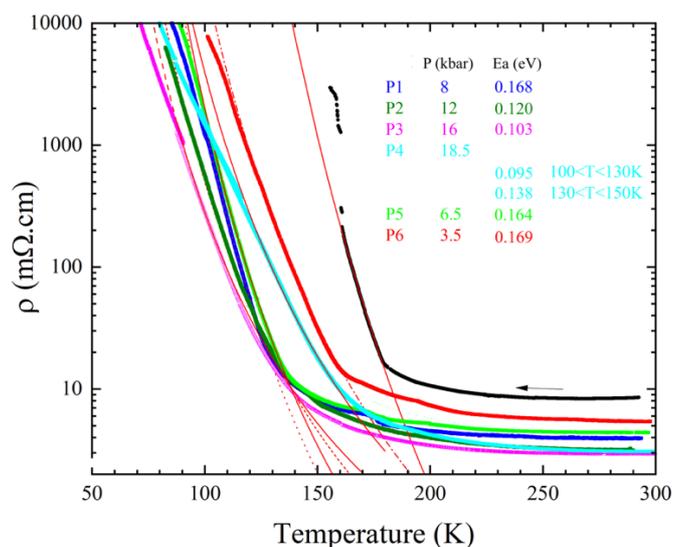


Figure 92 : Dépendance en température de la résistivité électrique sous différentes pressions du co-cristal [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] (phase β).

## 6.7 Conclusions sur la famille des EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

Le tableau 5 ci-dessous, regroupe les principales caractéristiques des matériaux obtenus avec le donneur EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>. On remarque également que l'augmentation du DTC, s'accompagne d'une diminution : i) de la distance inter-plan  $d$  et ii) de la liaison chalcogène lorsque celle-ci est présente.

Tableau 5 : Comparaison des différents matériaux obtenus avec le donneur EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>. Le paramètre  $\rho_{TCNQ}$  correspond à l'estimation de la charge portée par le dérivé TCNQ. Les valeurs entre parenthèses sont l'estimation de cette même charge, calculée avec la fréquence de vibration du groupe cyano. Le paramètre  $\rho_{TTF}$  correspond à l'estimation de la charge portée par le TTF (c.f. 1.7.1).

| Accepteur<br>(Température)       | Empilement                          | $\rho_{TCNQ}$ ( $\rho_{CN}$ ) | $\rho_{TTF}$ | $E_a$ (eV) | ChB (Å) type II |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------|------------|-----------------|
| TCNB                             | DADA                                | /                             | $\sim 0$     | N / D      | /               |
| Me <sub>2</sub> TCNQ<br>(150 K)  | DADA                                | 0,04 (0,23)                   | + 0,03       | N / D      | /               |
| FTCNQ                            | DADA                                | 0,55 (1,01)                   | + 0,42       | N / D      | 3,301<br>(96 %) |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\beta$ )  | Ségrégé<br>$d = 3,812 \text{ \AA}$  | 0,70 (1,22)                   | + 0,81       | *          | 3,248<br>(94 %) |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\alpha$ ) | Ségrégé<br>$d = 3,565 \text{ \AA}$  | 1,12 (1,49)                   | + 0,98       | 0,17       | 3,331<br>(97 %) |
| Br <sup>-</sup>                  | Régulier<br>$d = 3,562 \text{ \AA}$ | 1                             | + 1          | 0,14       | 3,502<br>(91 %) |

\* quasi métallique puis deux transitions vers des phases semi-conductrices avec  $E_a = 0,34$  puis  $0,09$ .

Il est intéressant de comparer les deux phases différentes de [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ]. Malgré la formation d'empilements ségrégués dans les deux cas, la phase  $\alpha$  présente un comportement semi-conducteur tandis que la phase  $\beta$  présente un comportement quasi-métallique. Cette différence est probablement liée à la différence de DTC. Le calcul de la structure de bande des deux phases est en cours en collaboration avec le Dr. Enric Canadell pour une compréhension approfondie.

## 7 Annexes – Estimation du degré de transfert de charge (DTC)

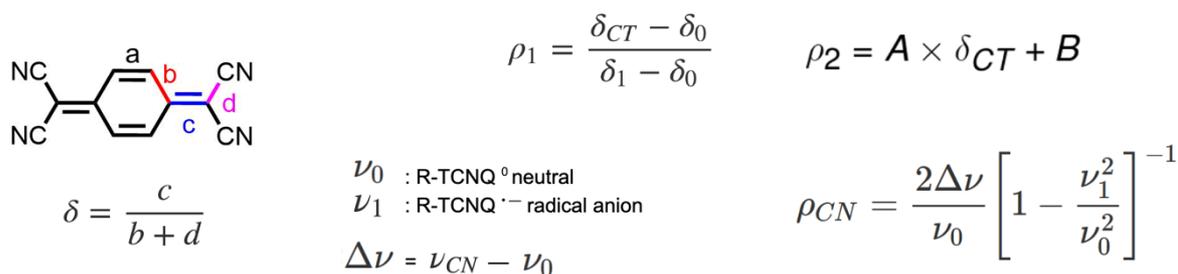


Figure 93 : Formules utilisées pour estimer le degré de transfert de charge ( $\rho$ ).

Tableau 6 : Les couples A, B sont extraits de travaux précédents de l'équipe.<sup>[28]</sup>

| Accepteur            | $\delta_0$ | $\delta_1$ | A       | B      |
|----------------------|------------|------------|---------|--------|
| Me <sub>2</sub> TCNQ | 0,4779     | 0,5054     | N / D   | N / D  |
| TCNQ                 | 0,4756     | 0,4986     | -41,667 | 19,833 |
| FTCNQ                | 0,4785     | 0,4974     | -57,87  | 27,79  |
| F <sub>2</sub> TCNQ  | 0,4778     | 0,4956     | -56,78  | 27,15  |

Tableau 7 : Paramètres  $\delta_0$  et  $\delta_1$  calculés pour les donneurs synthétisés dans cette thèse.

| Donneur  | $\delta_0$ | $\delta_1$ |
|--|------------|------------|
| (SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub>            | 0,4349     | 0,3400     |
| <i>ortho</i> -Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub> | 0,4070     | 0,3365     |
| EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub>                           | 0,4120     | 0,3434     |

### 7.1 Liaisons intra-moléculaires des dérivés TCNQs

Ci-dessous est regroupé l'ensemble des paramètres qui ont permis d'estimer la charge portée par chaque R-TCNQ dans les matériaux présentés au cours de ce chapitre.

Tableau 8 : Longueurs des liaisons des R-TCNQ et DTC pour la famille à base de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

| Accepteur                        | b     | c     | d     | $\delta$ | $\rho_1$ | $\rho_2$ | $\nu_{CN}$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\rho_{CN}$ |
|----------------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|--------------------------------|-------------|
| Me <sub>2</sub> TCNQ (150 K)     | 1.450 | 1.383 | 1.437 | 0.479    | -0.04    | /        | 2213                           | 0,23        |
| FTCNQ                            | 1.427 | 1.396 | 1.425 | 0.489    | -0.57    | -0.55    | 2194                           | 1,23        |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\alpha$ ) | 1.422 | 1.411 | 1.412 | 0.497    | -1.12    | -1.11    | 2187                           | 1,49        |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\beta$ )  | 1.421 | 1.397 | 1.428 | 0.490    | -0.70    | -0.68    | 2200                           | 1,03        |

Tableau 9 : Longueurs des liaisons des R-TCNQ et DTC pour la famille à base de  $Me_2TTF(SeMe)_2$

| Accepteur                        | b     | c     | d     | $\delta$ | $\rho_1$ | $\rho_2$ | $\nu_{CN} (cm^{-1})$ | $\rho_{CN}$ |
|----------------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------------------|-------------|
| TCNQ                             | 1.444 | 1.388 | 1.431 | 0.479    | -0.31    | -0.28    | 2199                 | 0,63        |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\alpha$ ) | 1.414 | 1.421 | 1.417 | 0.502    | -1.36    | -1.35    | 2192                 | 1,32        |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\beta$ )  | 1.411 | 1.416 | 1.41  | 0.502    | -1.36    | -1.35    | 2191                 | 1,35        |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\gamma$ ) | 1.417 | 1.412 | 1.419 | 0.498    | -1.13    | -1.12    | 2190                 | 1,39        |

Tableau 10 : Longueurs des liaisons des R-TCNQ et DTC pour la famille à base de  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$

| Accepteur           | b     | c     | d     | $\delta$ | $\rho_1$ | $\rho_2$ | $\nu_{CN} (cm^{-1})$ | $\rho_{CN}$ |
|---------------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------------------|-------------|
| TCNQ (150K)         | 1.435 | 1.391 | 1.428 | 0.486    | -0.45    | -0.41    | 2203                 | 0,54        |
| FTCNQ               | 1.422 | 1.395 | 1.424 | 0.490    | -0.62    | -0.58    | 2192                 | 1,47        |
| FTCNQ (2:1)         | 1.401 | 1.427 | 1.374 | 0.514    | -1.89    | -1.97    | /                    | /           |
| F <sub>2</sub> TCNQ | 1.42  | 1.393 | 1.427 | 0.489    | -0.65    | -0.64    | /                    | /           |

Tableau 11 : Longueurs des liaisons de  $[E-(SeMe,Me)_2TTF][Me_2TCNQ]$

| Accepteur            | b     | c     | d     | $\delta$ | $\rho_1$ |
|----------------------|-------|-------|-------|----------|----------|
| Me <sub>2</sub> TCNQ | 1.464 | 1.392 | 1.437 | 0.479    | -0.07    |

## 7.2 Spectres infrarouge (IR)

L'utilisation de la fréquence de vibration du groupe cyano des dérivés TCNQ pour estimer le transfert de charge connaît certaines limitations. Lorsque ces dérivés TCNQ établissent des liaisons chalcogène (entre l'atome d'azote du cyano et l'atome de sélénium du TTF), cela modifie fortement l'environnement électronique des groupes cyano. Cette estimation du DTC par IR s'appuie sur le fait que la réduction du TCNQ (c'est-à-dire la promotion d'un électron sur sa LUMO) augmente la contribution antiliante de CN sur la LUMO ; se faisant, l'énergie de la liaison diminue (et donc  $\nu_{CN}$  diminue). Cependant ici, une partie de la densité électronique de l'azote (doublet libre) est utilisée pour combler l'interaction  $\sigma$ -hole. Ainsi la densité électronique effectivement sur le groupe  $C\equiv N$  est plus faible et donc  $\nu_{CN}$  est plus faible que s'il n'y avait pas d'interaction  $Se\cdots N$ . Le DTC est donc probablement plus faible que le résultat donné par cette méthode.

### 7.2.1 $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$ (T = 296 K)

Les spectres infrarouge de la série de matériaux  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2/R$ -TCNQ sont représentés sur la Figure 94. Les valeurs des  $\nu_{CN}$  et donc l'estimation de la charge portée par les dérivés TCNQs sont regroupées dans le Tableau 12.

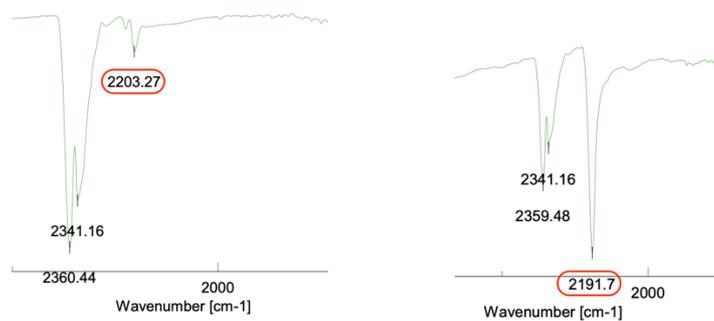


Figure 94 : Spectre infrarouge de  $[(SeMe)_2TTF(SMe)_2][TCNQ]$  (gauche) et  $[(SeMe)_2TTF(SMe)_2][FTCNQ]$  (droite)

Tableau 12 : Valeur des  $\nu_{CN}$  et  $\rho_{CN}$  pour la série  $(SeMe)_2TTF(SMe)_2$  et R-TCNQ

| Accepteur | $\nu_{CN}$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\rho_{CN}$ |
|-----------|--------------------------------|-------------|
| TCNQ      | 2203                           | 0,54        |
| FTCNQ     | 2192                           | 1,47        |

### 7.2.2 ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> (T = 296 K)

Les spectres infrarouge de la série de matériaux *ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>/R-TCNQ sont représentés sur la Figure 95. Les valeurs des  $\nu_{CN}$  et donc l'estimation de la charge portée par les dérivés TCNQs sont regroupées dans le Tableau 14.

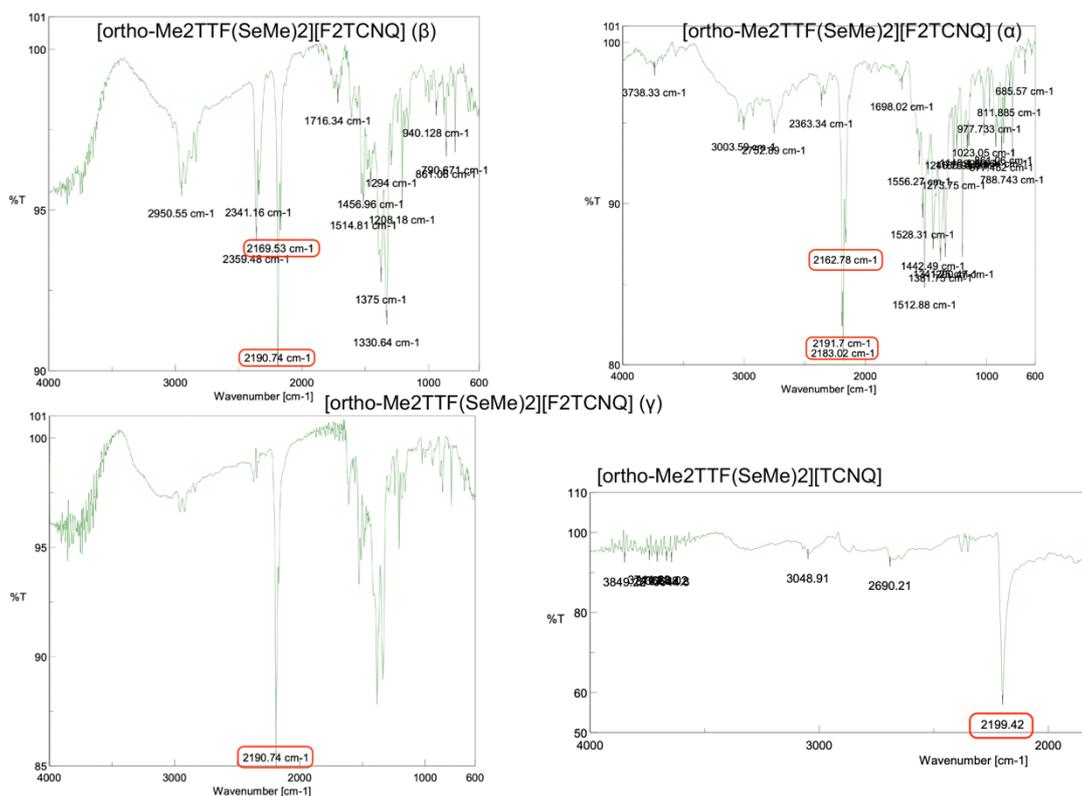


Figure 95 : Spectre infrarouge de la série de *ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>* et *R-TCNQ*

Tableau 13 : Valeur des  $\nu_{CN}$  et  $\rho_{CN}$  pour la série *ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>* et *R-TCNQ*

| Accepteur                        | $\nu_{CN}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\rho_{CN}$ | $\rho_{DRX}$ |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------|
| TCNQ                             | 2199                            | 0,63        | 0,29         |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\alpha$ ) | 2192                            | 1,32        |              |
|                                  | 2183                            | 1,63        | 1,35         |
|                                  | 2163                            | 2,32        |              |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\beta$ )  | 2191                            | 1,35        | 1,35         |
|                                  | 2169                            | 2,12        |              |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\gamma$ ) | 2190                            | 1,39        | 1,12         |
|                                  | 2168                            | 2,15        |              |

### 7.2.3 EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> (T = 296 K)

Les spectres infrarouge de la série de matériaux EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>/R-TCNQ sont représentés sur la Figure 96. Les valeurs des  $\nu_{CN}$  et donc l'estimation de la charge portée par les dérivés TCNQs sont regroupées dans le Tableau 14.

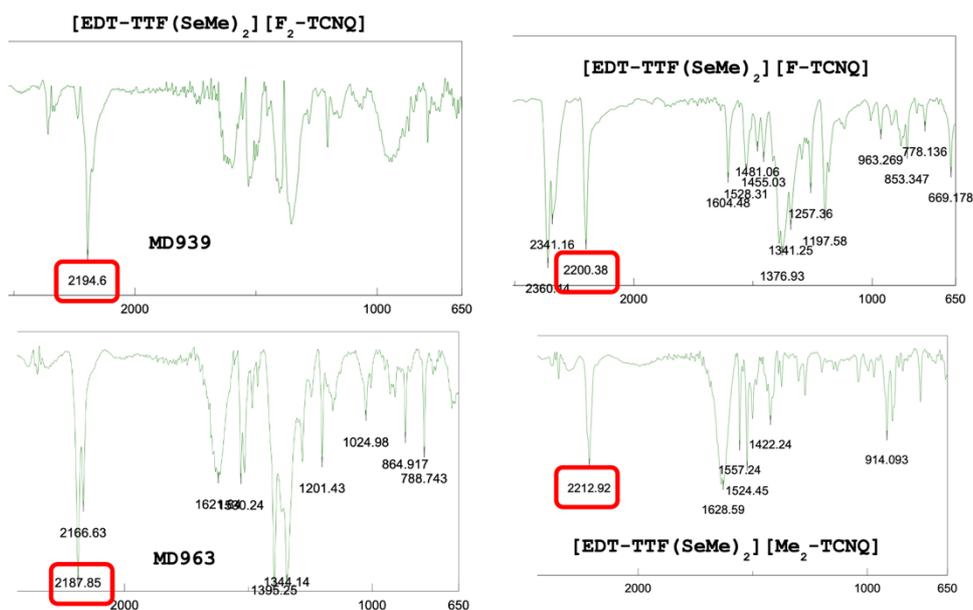
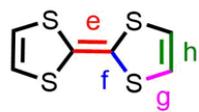


Figure 96 : Spectre infrarouge de la série de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et R-TCNQ

Tableau 14 : Valeur des  $\nu_{CN}$  et  $\rho_{CN}$  pour la série EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et R-TCNQ

| Accepteur                        | $\nu_{CN}$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\rho_{CN}$ | $\rho_{DRX}$ |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------|--------------|
| Me <sub>2</sub> TCNQ             | 2213                           | - 0.23      | - 0.04       |
| F <sub>2</sub> TCNQ              | 2200                           | - 1.03      | - 0.57       |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\alpha$ ) | 2188                           | - 1.49      | - 1.12       |
| F <sub>2</sub> TCNQ ( $\beta$ )  | 2195                           | - 1.22      | - 0.70       |

### 7.3 Liaisons intra-moléculaire des dérivés TTF 1, 2 et 3



$$\delta = f - e$$

$$\rho_1 = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_1 - \delta_0}$$

Figure 97 : Paramètres permettant le calcul la charge portée par le TTF ( $\rho$ ) dans un composé

Tableau 15 : Longueurs des liaisons intramoléculaires de (SeMe)<sub>2</sub>TTF(SMe)<sub>2</sub> et DTC pour la série.

| Composé                        | C=C (e)   | Moyenne C-S (f) | δ      | ρ <sub>TTF</sub> |
|--------------------------------|-----------|-----------------|--------|------------------|
| Neutre (isoSe) (1)             | 1,319 (6) | 1,759 (5)       | 0,4400 | 0                |
| Neutre (isoS) (1)              | 1,327 (9) | 1,757 (6)       | 0,4298 | 0                |
| <b>1</b> · (ClO <sub>4</sub> ) | 1,384 (6) | 1,724 (5)       | 0,3400 | + 1              |
| (1)(TCNQ)                      | 1,365 (4) | 1,746 (3)       | 0,3813 | + 0,57           |
| (1)(FTCNQ)                     | 1,356 (6) | 1,743 (5)       | 0,3870 | + 0,50           |
| (1) (F <sub>2</sub> TCNQ)      | 1,366 (7) | 1,740 (6)       | 0,3743 | + 0,64           |

Tableau 16 : Longueurs des liaisons intramoléculaires de ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> et DTC pour la série.

| Composé                    | C=C (e)   | Moyenne C-S (f) | δ      | ρ <sub>TTF</sub> |
|----------------------------|-----------|-----------------|--------|------------------|
| Neutre (isoSe) (2)         | 1,347 (9) | 1,754 (7)       | 0,4070 | 0                |
| <b>2</b> · (Br)            | 1,389 (9) | 1,726 (9)       | 0,3365 | +1               |
| (2)(TCNQ)                  | 1,359 (8) | 1,751 (6)       | 0,3923 | + 0,21           |
| (2)(F <sub>2</sub> TCNQ) α | 1,394 (4) | 1,718 (3)       | 0,3243 | + 1,17           |
| (2)(F <sub>2</sub> TCNQ) β | 1,385 (8) | 1,722 (7)       | 0,3370 | + 0,99           |
| (2)(F <sub>2</sub> TCNQ) γ | 1,390 (9) | 1,719 (8)       | 0,3285 | + 1,11           |

Tableau 17 : Longueurs des liaisons intramoléculaires de EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub> et DTC pour la série.

| Composé                                 | C=C (e)   | Moyenne C-S (f) | δ      | ρ <sub>TTF</sub> |
|---|-----------|-----------------|--------|------------------|
| (3)(TCNB)                               | 1,348 (3) | 1,760 (3)       | 0,4120 | 0                |
| <b>3</b> · (Br)                         | 1,385 (5) | 1,726 (4)       | 0,3408 | +1               |
| <b>3</b> · (Cl)                         | 1,382 (6) | 1,728 (4)       | 0,3460 | + 1              |
| (3)(Me <sub>2</sub> TCNQ)               | 1,352 (3) | 1,762 (3)       | 0,4103 | + 0,03           |
| (3) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> TCNQ) | 1,349 (9) | 1,755 (6)       | 0,4060 | + 0,09           |
| (3)(FTCNQ)                              | 1,363 (3) | 1,746 (3)       | 0,3830 | + 0,42           |
| (3)(F <sub>2</sub> TCNQ) α              | 1,379 (9) | 1,724 (9)       | 0,3450 | + 0,98           |
| (3)(F <sub>2</sub> TCNQ) β              | 1,372 (9) | 1,729 (9)       | 0,3565 | + 0,81           |



## 8 References

- [1] G. Grosso, G. P. Parravicini, in *Solid State Physics*, Second edition.; Academic Press, Elsevier: Amsterdam, **2014**, 483–528 (Chapter 11).
- [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948–949.
- [3] D. Jérôme, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5565–5592.
- [4] D. Jérôme, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **1982**, *31*, 299–490.
- [5] Z. Z. Wang, J. C. Girard, C. Pasquier, D. Jérôme, K. Bechgaard, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 121401.
- [6] M. R. Bryce, G. J. Marshall, A. J. Moore, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4859–4862.
- [7] G. Saito, H. Sasaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi, O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1640–1649.
- [8] M. H. Lemée-Cailleau, M. Le Cointe, H. Cailleau, T. Luty, F. Moussa, J. Roos, D. Brinkmann, B. Toudic, C. Ayache, N. Karl, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1690–1693.
- [9] J. J. Mayerle, J. B. Torrance, J. I. Crowley, *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 2988–2995.
- [10] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 253–257.
- [11] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda, G. Saito, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 8224–8232.
- [12] M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, N. Karl, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 3374–3386.
- [13] P. Batail, S. J. LaPlaca, J. J. Mayerle, J. B. Torrance, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 951–953.
- [14] P. Garcia, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, CCDC 612477 (ref code TTFCAN04).<sup>15</sup>
- [15] P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, *Faraday Discuss.* **2006**, *135*, 217–235.
- [16] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 031101.
- [17] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh, *Phys. Today* **2010**, *63*, 38–43.
- [18] A. Girlando, M. Masino, A. Painelli, N. Drichko, M. Dressel, A. Brillante, R. G. Della Valle, E. Venuti, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 045103.
- [19] H. Kishida, H. Takamatsu, K. Fujinuma, H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 205201.
- [20] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 665–670.
- [21] M. H. Lemée-Cailleau, E. Collet, M. Buron-Le Cointe, N. Grach, B. Ouladdiaf, F. Moussa, T. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Roisnel, H. Cailleau, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6167–6172.
- [22] F. Kagawa, S. Horiuchi, H. Matsui, R. Kumai, Y. Onose, T. Hasegawa, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 227602.
- [23] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 78–91.
- [24] G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2141–2145.
- [25] D. Vermeulen, L. Y. Zhu, K. P. Goetz, P. Hu, H. Jiang, C. S. Day, O. D. Jurchescu, V. Coropceanu, C. Kloc, L. E. McNeil, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24688–24696.
- [26] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1747–1750.
- [27] B. Barszcz, A. Graja, G. Soras, N. Psaroudakis, G. A. Mousdis, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1364–1374.
- [28] J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14804–14813.
- [29] M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *13*, 36–45.
- [30] L. Kaboub, J.-P. Legros, B. Donnadieu, A.-K. Gouasmia, L. Boudiba, J.-M. Fabre, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 351–356.
- [31] T. Jigami, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8865–8872.
- [32] K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwasawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2159–

2168.

- [33] E. Aharon-Shalom, J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, S. Shaik, *Synth. Met.* **1985**, *11*, 213–220.
- [34] J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, A. Ellern, L. Shahal, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 758–761.
- [35] M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, J. M. Fabre, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 616
- [36] K. Furuta, S. Kohno, T. Shirahata, Y. Misaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3982–3988.
- [37] P. Wang, T. Inabe, C. Nakano, Y. Maruyama, H. Inokuchi, N. Iwasawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2252–2257.
- [38] M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 459–470.
- [39] M. Ashizawa, K. Ishidzu, M. Watanabe, T. Tanahashi, T. Shirahata, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1093–1095.
- [40] M. Ashizawa, A. Akutsu, B. Noda, H. Nii, T. Kawamoto, T. Mori, T. Nakayashiki, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1449–1458.
- [41] H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1993**, *88*, 411–415.
- [42] K. Furuta, S. Kohno, T. Shirahata, K. Yamasaki, S. Hino, Y. Misaki, *Crystals*, **2012**, *2*, 393.
- [43] P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué, J.-C. P. Gabriel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3005–3015.
- [44] V. Enkelmann, B. S. Morra, Ch. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* **1982**, *66*, 303–313.
- [45] P. Frère, R. Carlier, K. Boubekour, A. Gorgues, J. Roncali, A. Tallec, M. Jubault, P. Batail, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2071–2072.
- [46] S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1469–1479.
- [47] H. Hachem, N. Bellec, M. Fourmigué, D. Lorcy, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 6056–6064.
- [48] J. Lieffrig, O. Jeannin, T. Guizouarn, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4248–4257.
- [49] S. Flandrois, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1977**, *33*, 2744–2750.
- [50] M. A. Dobrowolski, G. Garbarino, M. Mezouar, A. Ciesielski, M. K. Cyrański, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 415–429.
- [51] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1982**, *38*, 1193–1199.
- [52] H. Kobayashi, J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2408–2411.
- [53] L. Zhu, E.-G. Kim, Y. Yi, J.-L. Brédas, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5149–5159.
- [54] B. Mahns, O. Kataeva, D. Islamov, S. Hampel, F. Steckel, C. Hess, M. Knupfer, B. Büchner, C. Himcinschi, T. Hahn, R. Renger, J. Kortus, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 1338–1346.
- [55] T. Murata, G. Saito, K. Nakamura, M. Maesato, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2778–2792.
- [56] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1974**, *30*, 763–768.
- [57] A. Girlando, C. Pecile, *Spectroc. Acta A* **1973**, *29*, 1859–1878.
- [58] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442–2443.
- [59] P. Hu, K. Du, F. Wei, H. Jiang, C. Kloc, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3019–3027.
- [60] T. Murata, G. Saito, K. Nishimura, Y. Enomoto, G. Honda, Y. Shimizu, S. Matsui, M. Sakata, O. O. Drozdova, K. Yakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 331–344.
- [61] H. Méndez, G. Heimel, S. Winkler, J. Frisch, A. Opitz, K. Sauer, B. Wegner, M. Oehzelt, C. Röthel, S. Duhm, D. Töbrens, N. Koch, I. Salzmann, *Nat Commun* **2015**, *6*, 8560.
- [62] L. Sun, M. G. Campbell, M. Dină, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566–3579.
- [63] R. Makhoul, Y. Kumamoto, A. Miyazaki, F. Justaud, F. Gendron, J.-F. Halet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3899–3911.

- [64] O. Jeannin, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2015**, 52, 308–311.
- [65] Y. Kiyota, I.-R. Jeon, O. Jeannin, M. Beau, T. Kawamoto, P. Alemany, E. Canadell, T. Mori, M. Fourmigué, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 22639–22646.
- [66] M. Fourmigué, E. W. Reinheimer, K. R. Dunbar, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, C. Coulon, *Dalton Trans.* **2008**, 4652–4658.
- [67] X.-W. Xiao, W. Xu, H. Xu, D.-Q. Zhang, D.-B. Zhu, *Acta Cryst E* **2005**, 61, 111–113.
- [68] M. Fourmigué, E. W. Reinheimer, A. Assaf, O. Jeannin, A. Saad, P. Auban-Senzier, P. Alemany, A. Rodríguez-Forteza, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4171–4181.
- [69] M. J. Rosseinsky, M. Kurmoo, D. Watkinb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 88–90.
- [70] Y. Nogami, T. Ito, K. Yamamoto, N. Irie, S. Horita, T. Kambe, N. Nagao, K. Oshima, N. Ikeda, T. Nakamura, *J. Phys. IV France* **2005**, 131, 39–42.
- [71] E. Paegle, S. Belyakov, G. Kirsch, P. Arsenyan, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4554–4557.
- [72] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5299–5302.
- [73] G. Saito, H. Sasaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi, O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1640–1649.



# Conclusion et perspectives

## 1 Conclusion générale

Nous savons que les propriétés physiques macroscopiques des matériaux organiques sont des conséquences de l'organisation cristalline des molécules. C'est notamment le cas pour les propriétés électroniques et magnétiques. Tout le long de cette thèse, nous nous sommes efforcés de contrôler cette organisation à l'état solide à l'aide notamment d'interactions intermoléculaires courtes et directionnelles. Pour se faire, nous nous sommes appuyés sur l'interaction qui est générée autour d'un  $\sigma$ -hole lorsque celui-ci est suffisamment activé.

Ainsi, dans un premier chapitre, nous avons vu comment le groupe *ortho*-carborane pouvait être utilisé pour activer fortement les  $\sigma$ -hole d'atomes d'halogène et de chalcogène. Ceci nous a permis de co-cristalliser ces dérivés du carborane avec des anions et des bases de Lewis pour obtenir un ensemble de structures (Figure 1) : 0D (dimère) ou 1D (chaîne infinie) présentant des liaisons chalcogène très courtes (RR ~ 80 %). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication.<sup>a</sup> À ce jour, ces liaisons halogène et chalcogène font partie des plus courtes pour des molécules donneuses **neutres**.

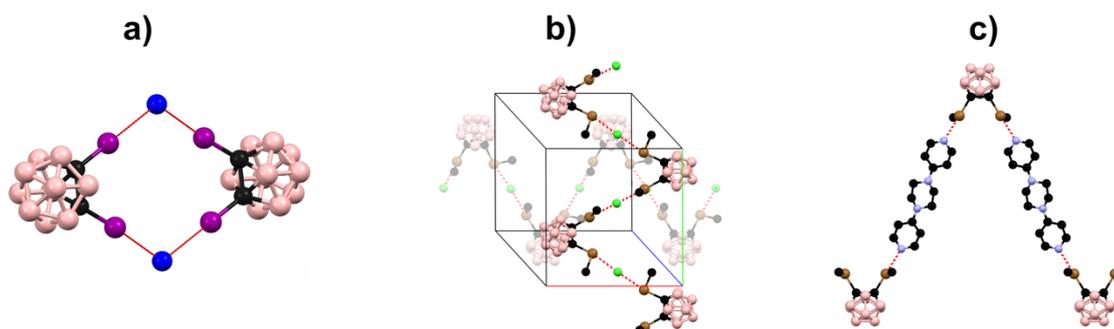


Figure 1 : Structure de  $(NBu_4)(o-CbI_2Br)$  (a), de  $[NBu_4][o-CbTe(Me)_2 \cdot Cl]$  et de  $[bipy-pip][o-Cb(TeMe)_2]$

Le deuxième chapitre présente le travail de synthèse conséquent effectué afin d'obtenir un ensemble de nouveaux donneurs TTF iodé ou sélénés dans une gamme variée de potentiels (Figure 2).

<sup>a</sup> M. Beau, S. Lee, S. Kim, W.-S. Han, O. Jeannin, M. Fourmigué, E. Aubert, E. Espinosa, I.-R. Jeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 366–370.

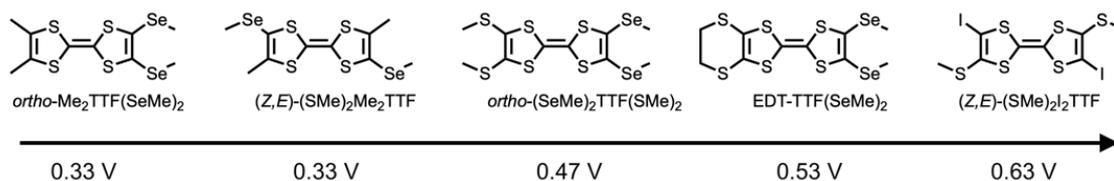


Figure 2. Donneurs TTF synthétisés au cours de cette thèse et leur potentiel de première oxydation TTF/TTF<sup>•+</sup> (vs ECS)

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons utilisé ces donneurs afin de former des matériaux possiblement conducteurs. Comme nous l'avons vu précédemment, la famille des conducteurs organiques se divise en deux groupes, d'une part les sels d'ions radicaux, composés dans notre cas d'un donneur d'électron de type TTF et d'un contre-ion non électroactif, d'autre part, les complexes à transfert de charge, composés d'un accepteur et d'un donneur d'électron.

Dans la première catégorie, nous avons obtenu un ensemble de sels (Figure 3) présentant la particularité d'être tous de stœchiométrie 1:1. Ils présentent également tous des liaisons halogène / chalcogène linéaires, prouvant ainsi que les TTF halogénés et chalcogénés sont des candidats de premier choix pour explorer ces interactions de type  $\sigma$ -hole. La détermination structurale de ces sels à transfert de charge  $\rho = 1$  a été un élément clé, avec celles des molécules neutres, pour établir des corrélations structurales permettant d'évaluer le degré de transfert de charge dans des complexes donneur-accepteur obtenus avec des dérivés du TCNQ. Dans ce contexte, l'étude du sel du TTF iodé (Figure 3a), qui a montré l'activation de la liaison halogène et chalcogène, a donné lieu à une publication.<sup>a</sup>

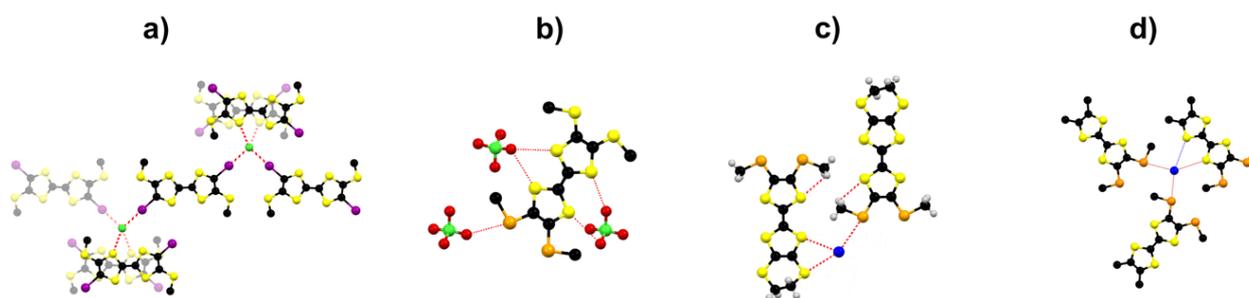


Figure 3 : Interactions dans :  $[E-(SMe)_2TTF(I)_2]Cl$  (a) ;  $[(SeMe)_2TTF(SMe)_2][ClO_4]$  (b) ;  $[EDT-TTF(SeMe)_2]Br$  (c) ;  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2]Br$  (d)

Concernant les complexes à transfert de charge, chaque donneur sélénié (Figure 2) a donné une variété de co-cristaux avec des dérivés du TCNQ, mettant en jeu des liaisons chalcogène (Figure 4).

<sup>a</sup> M. Beau, O. Jeannin, S. Lee, F. Barrière, M. Fourmigué, I. Jeon, *ChemPlusChem* **2020**, 85, 9, 2136-2142.

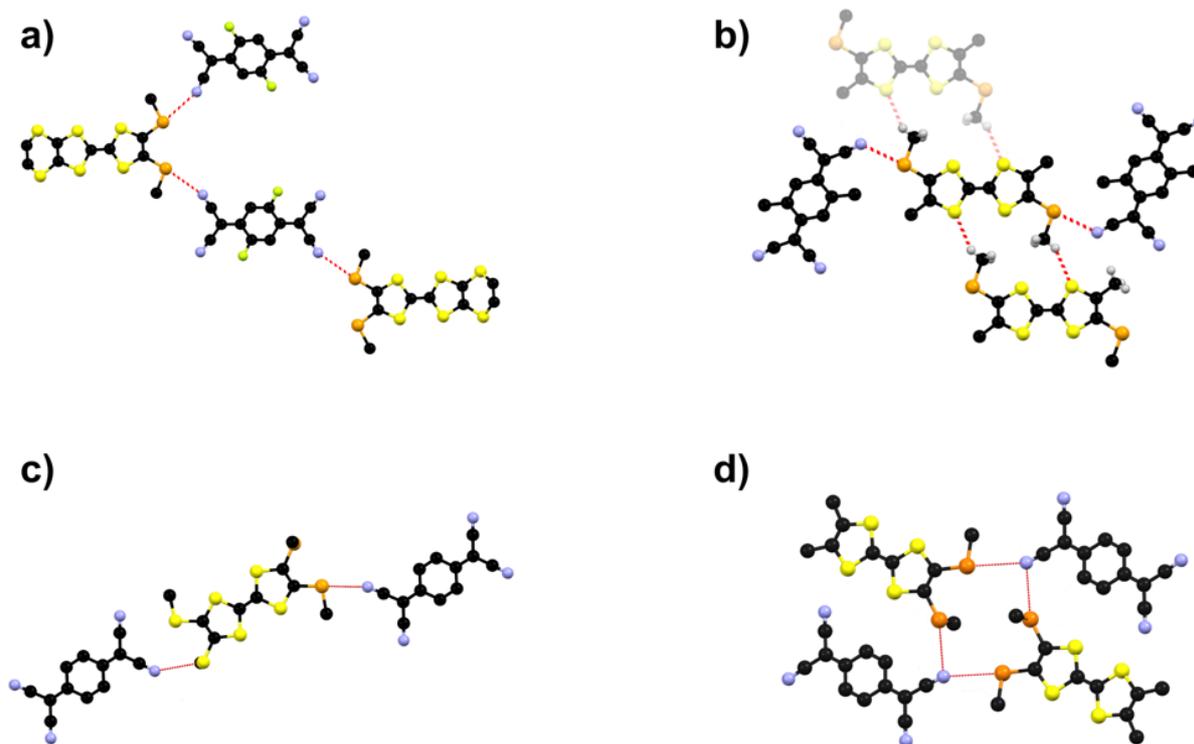


Figure 4 : Interactions dans :  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  (phase  $\alpha$ ) (a) ;  $[E-(SeMe)_2Me_2TTF][Me_2TCNQ]$  (b) ;  $[ortho-(SeMe)_2TTF(SMe)_2][TCNQ]$  (c) et  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][TCNQ]$  (d)

Le polymorphisme ainsi que la difficulté à reproduire certaines phases ont été des facteurs limitant la caractérisation physique systématique des composés. Cependant, nous avons pu produire des composés très intéressants, notamment la phase  $\beta$  de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  et le composé  $[ortho-Me_2TTF(SeMe)_2][TCNQ]$ . En effet, la phase  $\beta$  de  $[EDT-TTF(SeMe)_2][F_2TCNQ]$  présente un comportement quasi métallique suivi de deux transitions qui restent à caractériser totalement (Figure 5). Des études théoriques de la structure de bande de ce composé (et de la phase  $\alpha$  semiconductrice) sont en cours, en collaboration avec Enric Canadell (Barcelone). La capacité à contrôler la croissance cristalline pour favoriser la formation de l'une ou l'autre des deux phases sera un élément clé du succès.

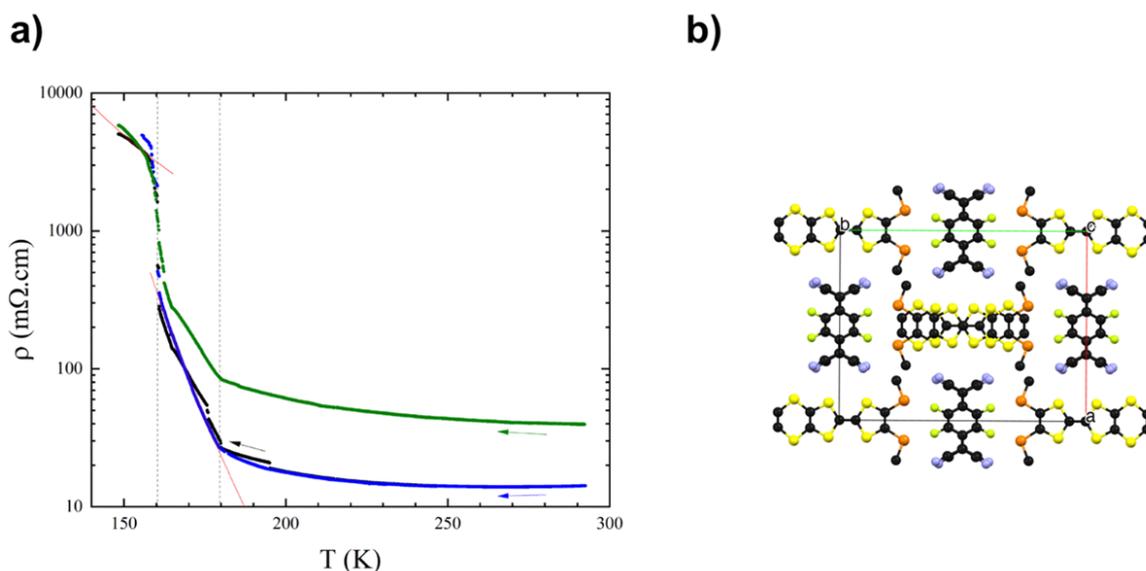


Figure 5 : Dépendance en température de la résistivité électrique du co-cristal [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] (phase β) sous pression atmosphérique (a) et vue de l'empilement (b). Les mesures ont été effectuées avec quatre contacts pour les courbes *bleu*, *noir* et avec deux contacts pour la *verte*. Le courant imposé est de  $I_{ac} = 1 \mu A$  (*bleu*, *noir*) et  $I_{dc} = 5 \mu A$  (*verte*).

Le composé [ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][TCNQ] cristallise sous forme d'un empilement alterné DADA et il n'y a quasiment pas de transfert de charge à température et pression ambiante, comme le montre l'analyse des longueurs de liaisons intramoléculaires. Cette organisation structurale et le faible écart entre le potentiel d'oxydation du o-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub> et le potentiel de réduction du TCNQ laisse penser qu'il est susceptible de présenter une transition neutre ionique (NIT). Celle-ci n'est pas été observée au-dessus de 150 K et en dessous de 3 kbar. (Figure 6). Des mesures à plus basse température et sous plus hautes pressions sont prévues pour explorer le diagramme de phase de ce composé.

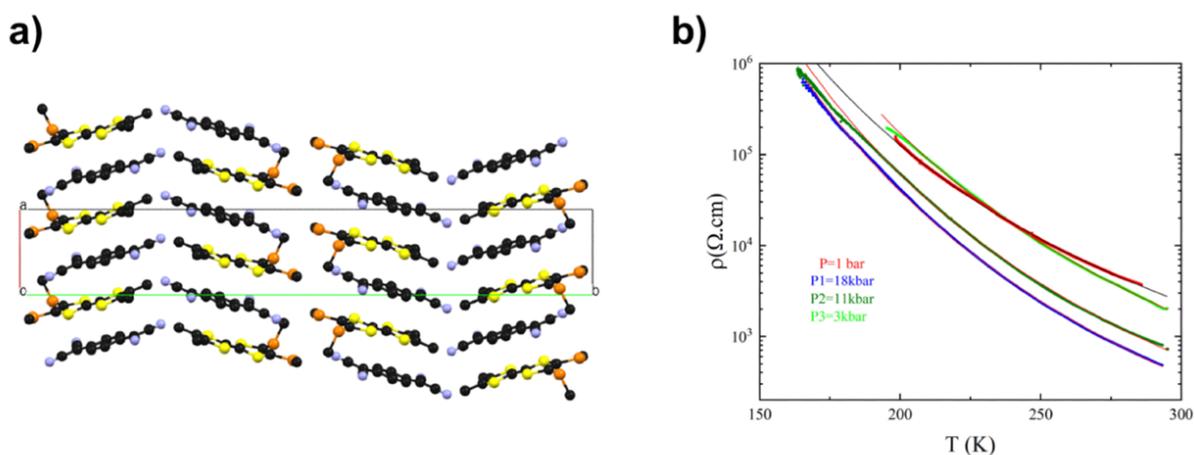


Figure 6 : Organisation cristalline (a) et dépendance en température de la conductivité électrique (sous différentes pressions) du composé [ortho-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][TCNQ]

## 2 Perspectives

Dans cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés au  $\sigma$ -hole présent dans le prolongement de la liaison covalente EWG–E (avec EWG : un groupe électro attracteur et E pouvant être un halogène ou un groupement –ChMe). Nous avons démontré que les interactions chalcogène permettent un contrôle effectif des structures des sels de tétrathiafulvalène de type TTF–SeMe. Il est connu par ailleurs que des motifs R–Se–Se–R conduisent également à l'apparition de  $\sigma$ -hole sur les deux atomes de sélénium, comme décrit dans un article de revue récent.<sup>a</sup> Il serait possible de combiner nos deux approches, à savoir (i) l'activation dans des sels d'ion radical et (ii) la mise en œuvre des  $\sigma$ -hole de diséléniures, dans des sels d'ions radical construits sur des donneurs d'électron portant des fonctions Se–Se. C'est dans ce but, que nous nous sommes intéressés à la molécule de tétrasélénonaphtalène (Figure 7a). Comme on peut le voir sur la Figure 7b, la HOMO du TSN est fortement délocalisée sur les quatre atomes de sélénium. Par ailleurs, on observe Figure 7c (zones bleues), la présence de trois  $\sigma$ -holes, deux dans le prolongement de la liaison Se–Se et un entre les deux atomes de sélénium. La présence de ces  $\sigma$ -holes est confirmée par la structure décrite d'un sel de chlorure du TSN<sup>b</sup> (Figure 7d) où le chlorure s'engage clairement dans le  $\sigma$ -hole situé dans le prolongement de la liaison Se–Se.

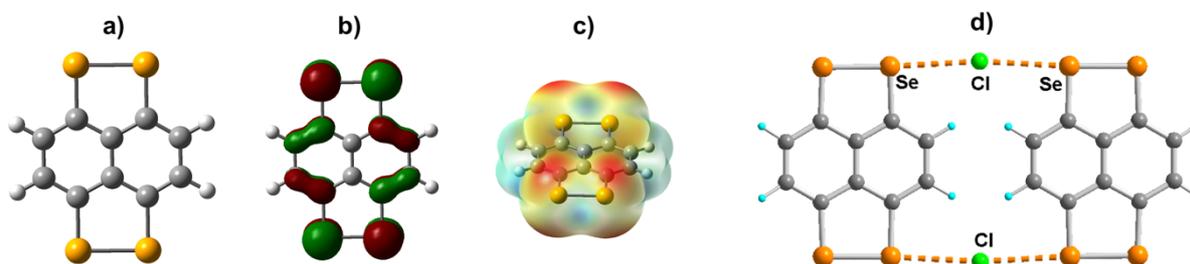


Figure 7 : (a) Schéma, (b) SOMO, (c) ESP du tétrasélénonaphtalène, et (d) structure du sel de chlorure. Contours d'isodensité pour l'ESP à 0.001 e/au<sup>3</sup> et les valeurs vont de + 63 kcal/mol en rouge à + 110 kcal/mol en bleu.

Ce dérivé tétrasélénonaphtalène a déjà été synthétisé,<sup>c</sup> ainsi que des analogues alkylés. Ils présentent tous une solubilité extrêmement faible et nous avons choisi de nous concentrer sur le dérivé du 2,7-diméthylaphtalène, décrit comme étant le plus soluble (le moins insoluble) de la

<sup>a</sup> M. Fourmigué, A. Dhaka, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 403, 213084

<sup>b</sup> L. A. Acampora, B. S. Elman, D. J. Sandman, S. Jansen, M. T. Jones, R. D. Rataicza, B. M. Foxman *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1579.

<sup>c</sup> T. Otsubo, N. Sukenobe, Y. Aso, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1987**, 315; *Synth. Metals* **1988**, 27, B509 et references incluses.

série. Comme détaillé Figure 8, la synthèse se fait en deux étapes. On ne rencontre pas de difficulté particulière concernant la chloration, par contre la dernière étape donne un produit très insoluble difficile à caractériser mais qui ne semble pas être le DM-TSeN.

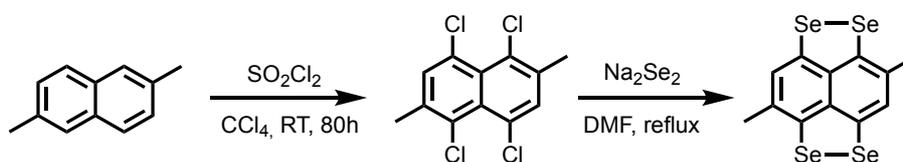
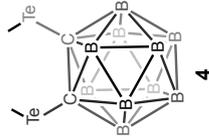
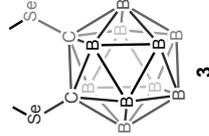


Figure 8 : Schéma de synthèse décrit du diméthyl-tétratétrasénonaphthalène (DM-TSeN)<sup>a</sup>

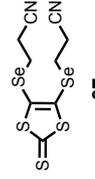
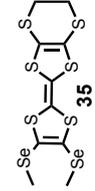
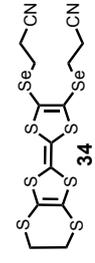
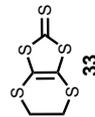
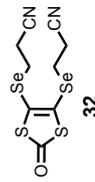
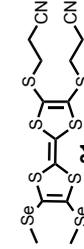
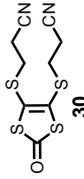
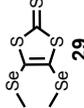
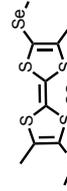
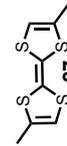
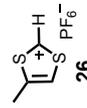
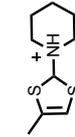
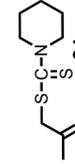
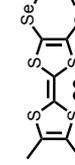
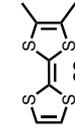
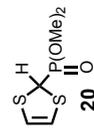
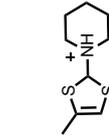
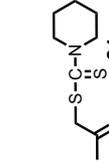
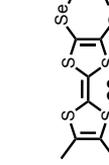
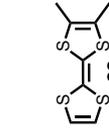
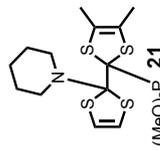
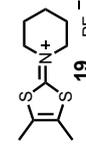
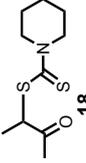
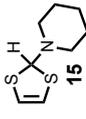
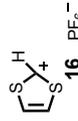
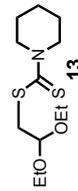
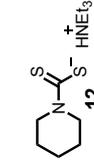
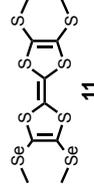
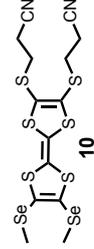
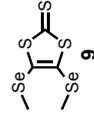
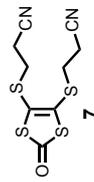
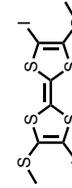
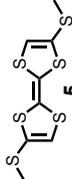
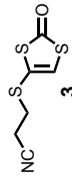
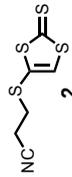
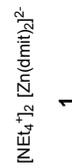
Notre équipe poursuit aujourd'hui cette approche, en mettant en œuvre de nouvelles voies de synthèse de ces diséléniures, pour les associer par électrocristallisation, non seulement à des halogénures, mais aussi à des anions magnétiques comme  $\text{FeCl}_4^-$  ( $S = 5/2$ ) de façon à favoriser des interactions magnétiques dites  $\pi$ -d, entre électrons de conduction (issus de la bande HOMO des TSN) et spins métalliques du  $\text{FeCl}_4^-$  et cela *via* des liaisons chalcogène.

<sup>a</sup> Kodama, T., Kodani, M., Takimiya, K., Aso, Y. and Otsubo, T., Methyl and dimethyl derivatives of tetrathionaphthalene and tetraselenonaphthalene as novel electron donors. *Heteroatom Chem.*, **2001**, 12, 287–292.

# Chapitre I : Les carboranes



# Chapitre II : Les tétrathiafulvalène





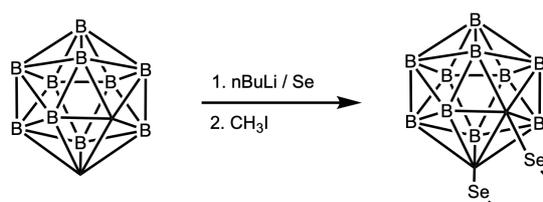
## Experimental part : Chapter I

|  |     |
|--|-----|
| General methods.....   | 153 |
| Synthesis of 1,12-diselenomethy-1,2-dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane ( <i>oCb</i> -(SeMe) <sub>2</sub> ) .....  | 153 |
| Synthesis of 1,12-ditelluromethy-1,2-dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane ( <i>oCb</i> -(TeMe) <sub>2</sub> ) ..... | 154 |
| Synthesis of 1,12-diiodo-1,2-dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane ( <i>oCb</i> -I <sub>2</sub> ) .....              | 155 |
| Crystallization conditions .....   | 155 |
| References .....   | 155 |

### General methods

Chemicals and materials from commercial sources were used without further purification. Solvents were dried using a commercial solvent purification system from Inert. Melting points were measured using a Kofler hot-stage apparatus. NMR spectra were recorded on a Bruker AV III 300 MHz NMR spectrometer at room temperature using CDCl<sub>3</sub>. Column chromatography was performed using Teledyne Isco CombiFlash® Rf400.

### Synthesis of 1,12-diselenomethy-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane (*oCb*-(SeMe)<sub>2</sub>)

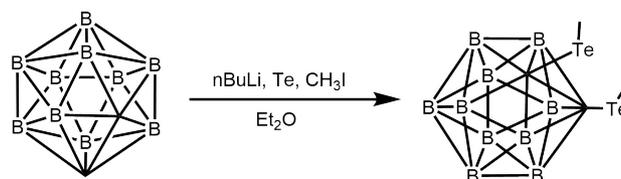


Procedure adapted from Hu et al. <sup>[1]</sup>

A solution of ortho-carborane (100 mg, 0.69 mmol) in dry diethylether (40 mL) is cooled down to 0 °C and then a 2.5 M solution of n-BuLi (0.55 mL, 1.38 mmol) was added under argon atmosphere. A white precipitate can be observed. After 30 min, selenium (164 mg, 2.08 mmol) was added at 0°C. The resulting mixture was stirred for 30 min, and then iodomethane (0.13 mL, 2.08 mmol) was added in one portion still at 0 °C. Stirring was maintained overnight and the temperature gradually rose to ambient temperature. 40 mL of distilled water is added and organic phase was extracted with DCM (3 x 40 mL). Organics layers were combined and dried

over  $\text{MgSO}_4$  and solvents were evaporated under reduced pressure to yield a yellow oil. The components of the residue were separated by column (flash) chromatography on silica gel. Elution with petroleum ether (or hexane) gave compound as white solid (150 mg, 0.47 mmol, 68% yield). Sublimation on cold finger at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  with dynamic vacuum afforded pure compound as white long needle-like crystals.  $R_f = 0.36$  (pentane);  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.39 (s, 6H). Signal at 2.448 ppm indicate the presence of *o*Cb-(SeMe,H). **m.p.**  $79\text{--}81\text{ }^\circ\text{C}$ . 3.5–1.6 (br m, BH);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$   $-2.74$  (2B),  $-8.50$  (6B),  $-10.79$  (2B);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  75.13 (cage C), 12.21 ( $\text{CH}_3$ ); **HRMS** (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{ClB}_{10}\text{Se}_2^+\text{Cl}^-$ : 369.0207 [ $\text{M}^+\text{Cl}^-$ ]; Found: 369.0201; **elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{Se}_2$ : C, 14.55; H, 4.88; found: C, 14.98; H, 4.77.

### Synthesis of 1,12-ditelluromethy-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane (*o*Cb-(TeMe)<sub>2</sub>)



A solution of ortho-carborane (500 mg, 3.47 mmol) in dry diethylether (110 mL) is cooled down to  $0\text{ }^\circ\text{C}$  and then a 2.5 M solution of *n*-BuLi (2.8 mL, 7.00 mmol) was added under argon atmosphere. A white precipitate can be observed. After 30 min, tellurium powder 100 mesh (1330 mg, 10.40 mmol) was added at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . The resulting mixture was stirred for 30 min, and then iodomethane (0.65 mL, 10.40 mmol) was added in one portion still at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . The solution turn purple and then brown. Stirring was maintained overnight and the temperature gradually rose to ambient temperature. 40 mL of distilled water is added and organic phase was extracted with DCM (3 x 40 mL). Organics layers were combined and dried over  $\text{MgSO}_4$  and solvents were evaporated under reduced pressure to yield a yellow oil. The components of the residue were separated by column (flash) chromatography on silica gel. Elution with petroleum ether (or hexane) gave compound as yellow solid (53 mg, 0.17 mmol, 5% yield). Sublimation under  $5 \times 10^{-4}$  Pa static vacuum and at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  afforded yellow long needle-like crystals suitable for X-ray diffraction.  $^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  2.46 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.7–1.7 (br m, BH);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$   $-0.78$  (2B),  $-6.05$  (2B),  $-7.47$  (4B),  $-8.44$  (2B);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  45.15 (cage C),  $-7.99$  ( $\text{CH}_3$ ); **HRMS** (MALDI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{Te}_2$ : 434.030 [ $\text{M}^+$ ]; Found: 434.028; Anal. Calcd. for  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{Te}_2$ : C, 11.23; H, 3.77; found: C, 11.69; H, 3.75.

## Synthesis of 1,12-diiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (oCb-I<sub>2</sub>)

To a stirring solution of 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (0.5 g, 3.47 mmol, 1 equiv.) in diethyl ether (40 mL) cooled to 0 °C in an ice-water bath was added, dropwise, a solution of n-BuLi (2.5 M in Hx) (2.78 mL, 6.94 mmol, 2.1 equiv.) under nitrogen atmosphere. The suspension was stirred at room temperature for 1 h, then cooled again to 0 °C, at which point I<sub>2</sub> (1.86 g, 7.32 mmol, 2.11 equiv.) was added in one portion. The resulting solution was stirred at 0 °C for 1 h and at room temperature for further 1 h, then extracted with 5% aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 mL) and washed with water. The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, evaporated in vacuo. The mixture was purified by sublimation in vacuo at (65 ~ 75 °C) to give a pale yellow crystal mixture of 1,2-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 1-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.3 – 1.7 (br m, BH); **m.p.** 130-132 °C.

## Crystallization conditions

The crystallizations were performed in glass vials of 12 mm diameter and 35 mm length. 5 mg of the appropriate carborane and one equivalent of the ammonium salt was added and solubilized by solvent as mentioned below. The vial is left open for slow evaporation on a periode of 3 days. Crystals suitable for diffraction were collected from the bottom of the vial.

**(oCb-I<sub>2</sub>)(TBA Br)** : 4.1 mg TBA Br, 0.5 mL tBuOH

**(oCb-I<sub>2</sub>)(TBA I)** : 4.7 mg TBA I, 0.3 mL tBuOH + 0.2 mL EtOH

**(oCb-(SeMe)<sub>2</sub>)(TBA Br)** : 5 mg TBA Br, 0.2 mL (iPr)<sub>2</sub>OH

**(oCb-(TeMe)<sub>2</sub>)(TBA Cl)** : 2.7 mg oCb-(TeMe)<sub>2</sub>, 4.7 mg TBA Cl, 0.2 mL (iPr)<sub>2</sub>OH

## References

[1] J. R. Hu, H. D. Ye, Y. H. Wang, F. Y. Chen, *Russ J Coord Chem* **2014**, *40*, 413–418.

## Experimental part : Chapter II

|  |     |
|--|-----|
| General methods.....   | 156 |
| Syntheses (Z,E)-4,4'(5')-bis(methylseleno)-5,5'(4')-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) ..... | 157 |
| Syntheses of 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) .....     | 160 |
| Syntheses 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) .....               | 162 |
| Syntheses 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-ethylenedithio-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) .....         | 166 |
| Syntheses 4,5-diiodo-4',5'-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene).....                    | 170 |
| References .....   | 173 |

### General methods

Chemicals and materials from commercial sources were used without further purification. Solvents were dried using a commercial solvent purification system from Inert. Melting points were measured using a Kofler hot-stage apparatus. NMR spectra were recorded on a Bruker AV III 300 MHz NMR spectrometer at room temperature using CDCl<sub>3</sub>. Column chromatography was performed using Teledyne Isco CombiFlash® Rf400. Cyclic voltammetry measurements were carried out in a one-compartment cell under argon, equipped with a platinum wire, a glassy carbon, and a saturated calomel electrode (SCE) as working, counter, and reference electrodes, respectively, using a Bio-Logic SP-50 potentiationstat. Analyte solutions were prepared in 0.2 M solutions of (NBu<sub>4</sub>)(PF<sub>6</sub>) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

There are several ways to name the compounds synthesized in this work. We have chosen to describe the core unit (Figure 1) as 2-2'-bi(1,3-dithiolylidene). It is also known as tetrathiafulvalene (TTF).

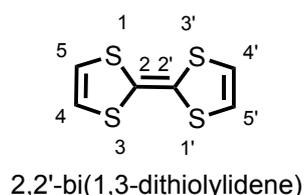
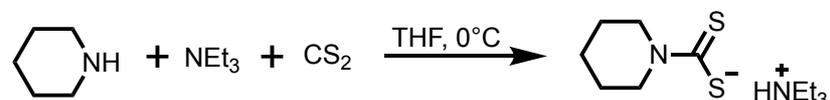


Figure 1 : Numbered tetrathiafulvalene core

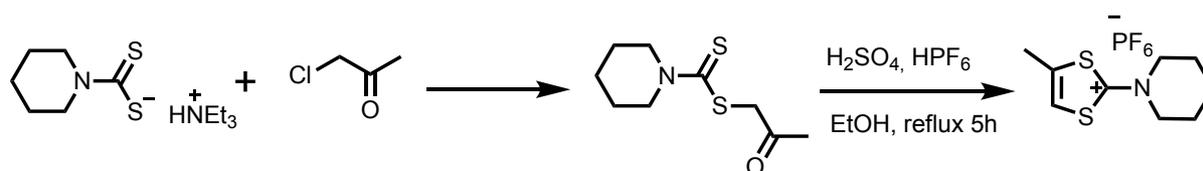
Syntheses (Z,E)-4,4'(5')-bis(methylseleno)-5,5'(4')-dimethy-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) – (Z,E)- (SeMe)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TTF

**Synthesis of sodium piperidine-1-carbodithioate** <sup>[1]</sup>



To a 500 mL beaker cooled by an ice bath, 200 mL THF, 25 mL piperidine and 35 mL triethylamine were added under stirring. Dropwise 15 mL carbon disulfide was added resulting in an immediate precipitation of the salt. The medium is kept for 30 min under stirring at 0°C. The precipitate is filtered off and rinsed with ether.

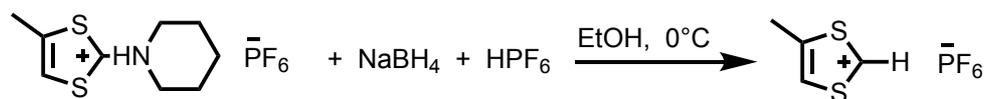
**Synthesis of 2-piperidino-4-methyl-1,3-dithiolium hexafluorophosphate** <sup>[2]</sup>



In a 250 mL round bottom flask, sodium piperidine-1-carbodithioate (24.60 g, 93.58 mmol) was introduced, an air condenser was added and the whole system was purged with argon. 40 mL of EtOH (95%) and chloroacetone (8.05 mL, 93.58 mmol) were added and refluxed at 90 °C during 5 h. The crude product was solubilized in dichloromethane and washed with water (2 x 100 mL), dried on MgSO<sub>4</sub> and partial evaporation (9/10) of solvent led to an oil. The latter was slowly added to sulfuric acid (98%, 20 mL) in a flask cooled by ice. After 30 min, hydrolysis was done by adding 50 mL of ice-cold water.

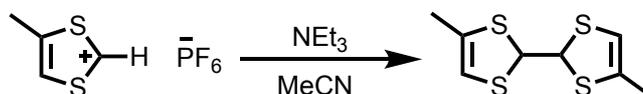
10 mL of hexafluorophosphoric acid was slowly added to the reaction medium cooled to 0 °C under vigorous stirring. The salt precipitated and was filtered. This salt was then solubilized by dichloromethane, washed with water (2 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and solvents were removed affording 19.46 g of product. Recrystallization with EtOH (95°) led to 16.86 g (48.84 mmol, 49%) of salt as off-white crystals.

## Synthesis of 4-methyl-1,3-dithiolium hexafluorophosphate <sup>[2]</sup>



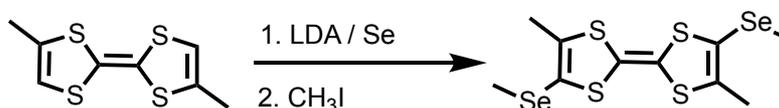
To a stirred suspension of 2-piperidino-1,3-dithiolium hexafluorophosphate (15.69 g, 45.44 mmol) salt in EtOH (150 mL from anhydrous bottle) at 0°C was added portionwise finely ground NaBH<sub>4</sub> (2.06 g, 54.34 mmol) slowly in order to maintain mixture at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C for 30 min, then the reaction was hydrolysed with 100 mL of distilled water to yield to a beige precipitate. The product was extracted with dichloromethane and washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure to led to yellow oil which was solubilized with 100 mL of Et<sub>2</sub>O and hexafluorophosphoric acid (60 wt % in H<sub>2</sub>O, 23 mL) was added to give 8 g (30.51 mmol, 67 %) of final product as white powder. It was used without further purification.

## Synthesis of (*Z,E*)-5,5'(4')-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) <sup>[2]</sup>



Prior to reaction the triethylamine was dried over KOH for at least 48 h. In a large schlenk flask (200 mL), 4-metyl-1,3-dithiolium hexafluorophosphate (1.00 g, 3.81 mmol) was introduced and 3 cycles of argon-vacuum were performed. 50 mL of dry acetonitrile was added. The system was then cooled down with an ice bath. Triethylamine (0.51 mL, 1.38 mmol) was added dropwise. Stirring was maintained for 15 min then 30 mL of water was added leading to a milky suspension. Acetonitrile was removed under reduced pressure and the crude product was solubilized in Et<sub>2</sub>O, washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>. The organic layer was evaporated affording 350 mg of orange/brown powder. Purification was performed on silica column with toluene (containing 1% NEt<sub>3</sub>) as eluent. The fractions were combined and reduced to dryness. The product was then recrystallized with ethyl acetate and placed in the freezer to provide 280 mg (1.20 mmol, 63%) of the desired product. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.85 (s, 2H), 2.07 (s, 6H).

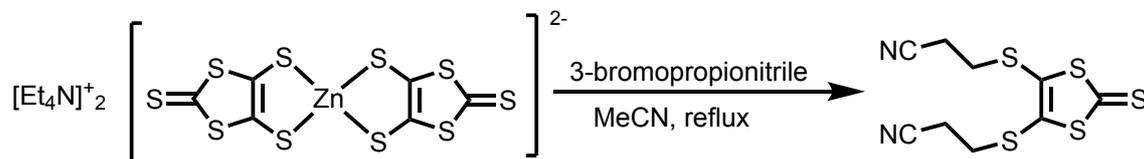
### Synthesis of (*Z,E*)-4,4'(5')-bis(methylseleno)-5,5'(4')-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



In a large schlenk previously dried, 400 mg of (*Z,E*)-4,6-dimethyltetra-thiafulvalene (which was freshly recrystallized with MeOH) was introduced. Three argon-vacuum cycles were performed. 50 mL of freshly distilled THF was introduced. The solution became clear and dark orange. The system was cooled down with an acetone / liquid nitrogen bath at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In parallel, in a small schlenk containing 10 mL of distilled THF, 0.72 mL (5.16 mmol) of diisopropylamine and 2.3 mL (2.5 M in hexane, 5.10 mmol) of nBuLi were introduced. The latter solution was added to the TTF solution and stirred for 1 h at  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . We could observe the formation of a yellow precipitate. The reaction was stirred 3 h, while maintaining temperature below  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dried selenium (200 mesh, 408 mg, 5.16 mmol) was added in one portion and the temperature was allowed to rise overnight. Iodomethane (0.34 mL, 5.51 mmol) was added in one portion at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  and stirring was maintained for 2 h. Solvents were evaporated under reduced pressure and the crude residue was solubilized in dichloromethane, washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Dichloromethane was evaporated and the compound was separated by flash chromatography on 12 g silica gel column affording 250 mg (0.60 mmol, 35%) of desired product. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 2.22$  (s, 6H), 2.15 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 133.56, 111.02, 110.22, 16.78, 16.76, 9.65$ . **elemental analysis** calcd (%) for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>: C, 28.71; H, 2.89; found: C, 29.08; H, 2.98. **m.p.** 148-150  $^{\circ}\text{C}$ .

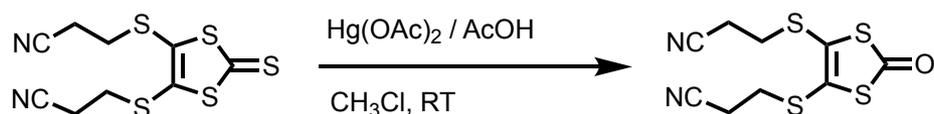
## Syntheses of 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) — (SeMe,SMe)<sub>2</sub>TTF

### Synthesis of 4,5-Bis(2'-cyanoethylthio)-1,3-dithiol-2-thione<sup>[3]</sup>



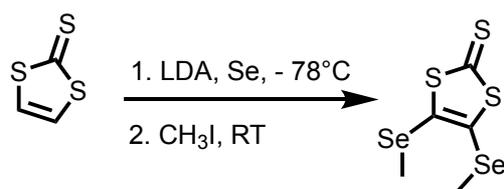
Bis(tetraethylammonium)-bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dimercapto) zincate (3.0 g, 2.26 mmol) and 3-bromopropionitrile (1.8 mL, 21.70 mmol) were added together to dry acetonitrile (50 mL) under argon atmosphere. The suspension was stirred and heated to reflux 110 °C for 6 h. The red solution took a caramel color. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated under vacuum and the crude product was solubilized in dichloromethane, washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvents were evaporated under reduced pressure and the compound was recrystallized with toluene. Mother liquor was concentrated and recrystallized twice to lead to 2.06 g (6.77 mmol, 81%) of product as orange sharp needle. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.16 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.80 (t, J=6.9 Hz, 2H).

### Synthesis of 4,5-Bis(2'-cyanoethylthio)-1,3-dithiol-2-one<sup>[3]</sup>



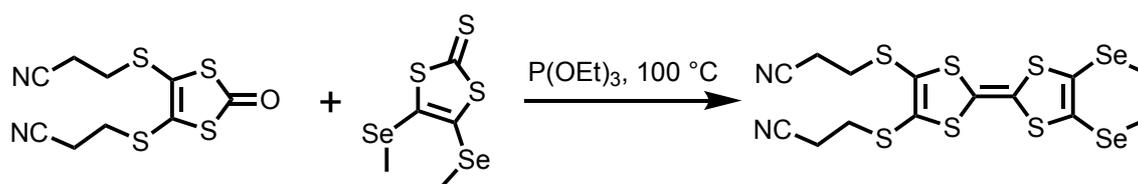
4,5-Bis(2'-cyanoethylthio)-1,3-dithiol-2-thione (4.145 g, 13.615 mmol) was solubilized by 125 mL of CHCl<sub>3</sub> and 40 mL of acetic acid. Mercury (II) acetate (10.4 g, 32.67 mmol) was added in one portion. The orange solution became a white suspension. Stirring was maintained overnight at room temperature. Mixture was then filtered through Celite to provide a clear yellow solution. The solution was washed with a saturated NaHCO<sub>3</sub> solution until neutralization. Organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure and the compound was recrystallized with ethanol inside the freezer (-15 °C) to yield 3.53 g (12.24 mmol, 90%) of orange crystalline powder. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.14 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.79 (t, J=6.9 Hz, 2H).

### Synthesis of 4,5-bis(methylselanyl)-1,3-dithiole-2-thione<sup>[4]</sup>



1,3-dithiol-2-thione (1.00 g, 7.45 mmol) was added to a dry schlenk under argon atmosphere and solubilized in 6 mL of dried THF. The solution was cooled down to -78 °C with acetone / liquid nitrogen bath. Freshly prepared LDA (14.6 mL in hexane, 18.55 mmol) was added dropwise to the mixture and stirred during 3 h. Selenium powder (200 mesh, 1.2 g, 15.20 mmol) was added in one portion and the stirring was maintained 1 h at -78 °C. Temperature was allowed to rise to room temperature overnight. The mixture was cooled down to 0 °C (with ice bath) and iodomethane (1.4 mL, 22.48 mmol) was added in one portion to the red solution. Stirring at room temperature was maintained overnight. The resulting red-dark solution was diluted with 20 mL of water and extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). Organic phase was combined and dried with MgSO<sub>4</sub>. Crude residue was solubilized by a small amount of dichloromethane (~ 10 mL) and divided into three small vials. Pentane (ten times the volume of dichloromethane) was put on top of the dichloromethane layer to diffuse. This crystallization took place in the fridge (5 °C) to result in greenish/dark needles. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.41 (s, 6H).

### Synthesis of 4,5-bis(methylseleno)-bis(2-cyanoethyl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)<sup>[5]</sup>

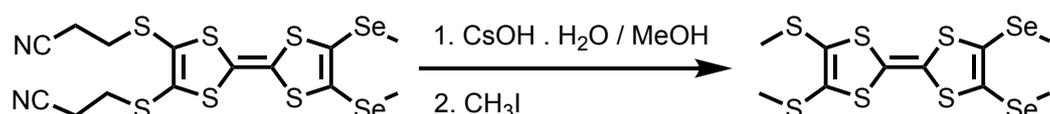


4,5-Bis(2'-cyanoethylthio)-1,3-dithiol-2-thione (420 mg, 1.46 mmol) and 4,5-bis(methylseleno)-1,3-dithiole-2-thione (468 mg, 1.46 mmol) were added to round bottom flask under argon atmosphere. Freshly distilled triethyl phosphite (13.6 mL) was added. The solution was stirred and heated to 100 °C for 1.5 h. Solvent and remaining of P(OEt)<sub>3</sub> were evaporated under high vacuum and the compound was isolated by flash chromatography (12 g column,

flow rate 80 mL / min) using 30-35 % of dichloromethane in petroleum ether as eluent. The product was recrystallized with ethyl acetate to lead to 460 mg of orange powder.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.09 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 2.74 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 2.36 (s, 6H).

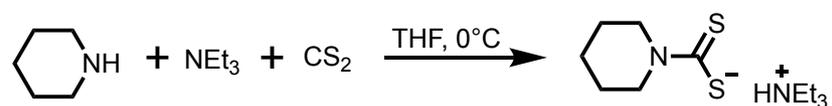
### Synthesis of 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



A solution of 2,3-bis(methylseleno)-6,7-bis(2-cyanoethyl)-tetrathiafulvalene (760 mg, 1.36 mmol) in air-free dimethylformamide (15 mL) was cooled down to  $0^\circ\text{C}$  and then a solution of  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (660 mg, 3.93 mmol) in MeOH (5 mL) was added dropwise under argon atmosphere. The red/orange solution was stirred for 1h30. Iodomethane (0.30 mL, 4.75 mmol) was added in one portion at  $0^\circ\text{C}$  and stirring was maintained for 45 min. An orange precipitate appeared and was filtered off. The filtrate was concentrated and the crude residue was solubilized in dichloromethane, washed with water and dried over  $\text{MgSO}_4$ . Solvents were evaporated under reduced pressure and the compound was separated by flash chromatography on 24 g silica gel column. Elution with a gradient 0  $\rightarrow$  20% of dichloromethane in petroleum ether gave compound as red powder (540 mg, 1.12 mmol, 83%).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.42 (s, 3H), 2.34 (s, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  127.72, 118.79, 19.34, 9.96. **m.p.**  $98\text{-}100^\circ\text{C}$ .

### Syntheses 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) — *ortho*- $\text{Me}_2\text{TTF}(\text{SeMe})_2$

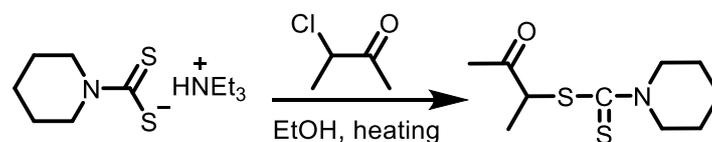
#### Synthesis of piperidine-1-carbodithioate<sup>[1,2]</sup>



To a 500 mL beaker cooled by an ice bath, 200 mL THF, 25 mL piperidine and 35 mL triethylamine was added under stirring. Dropwise 15 mL carbon disulfide was added resulting in an immediate precipitation of salt. The mixture was kept for 30 min under stirring at  $0^\circ\text{C}$ .

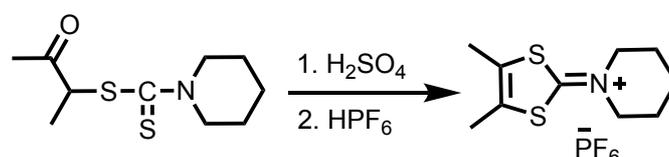
The precipitate was filtered off and rinsed with diethyl ether.

### Synthesis of 3-oxobutan-2-yl piperidine-1-carbodithioate <sup>[6]</sup>



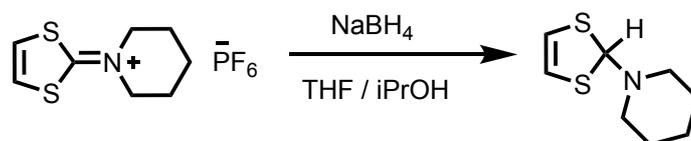
To the solution obtained after dissolving piperidine-1-carbodithioate (10 g, 38 mmol) in 20 mL of ethanol (95%) by heating to 70 °C and then 3-chlorobutan-2-one (0.9 mL, 8.0 mmol) was added dropwise with stirring. After 24 h of reaction at 70 °C, the solid obtained after evaporation of ethanol under reduced pressure, was dissolved into 30 mL of dichloromethane. The organic phase is washed with water and then dried with anhydrous magnesium sulfate before being evaporated under reduced pressure. After recrystallization of the collected oil with pentane, 1-methylacetyl piperidinocarbodithioate (6.7 g, 28.8 mmol, 76 %) was isolated and used without further purification.

### Synthesis of 2-piperidino-4,5-dimethyl-1,3-dithiolium hexafluorophosphate <sup>[6]</sup>



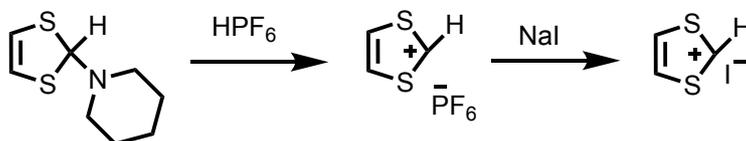
To a 250 mL erlenmeyer flask cooled by an ice bath was added 9 mL of sulfuric acid (98 %). Around 1 mL of diethyl ether was added to dry the acid; then 3-oxobutan-2-yl piperidine-1-carbodithioate (10.00 g, 43.22 mmol) was added by small portions and the mixture was stirred during 45 min. In another flask, ice and hexafluorophosphoric acid (60 wt % in water, 6.50 mL) were added. The first solution is then poured on top of the second one containing HPF<sub>6</sub> to result in an immediate precipitation of salt. The solid product was filtered off and washed with water until neutralization. The crude product was solubilized by the minimum amount of dichloromethane and poured into Et<sub>2</sub>O to precipitate. The product was filtered and dried overnight. Recrystallization was performed in EtOH with some dichloromethane. 11.33 g of final product was obtained as white crystalline powder dried over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## Synthesis of 2-piperidino-1,3-dithiol<sup>[1]</sup>



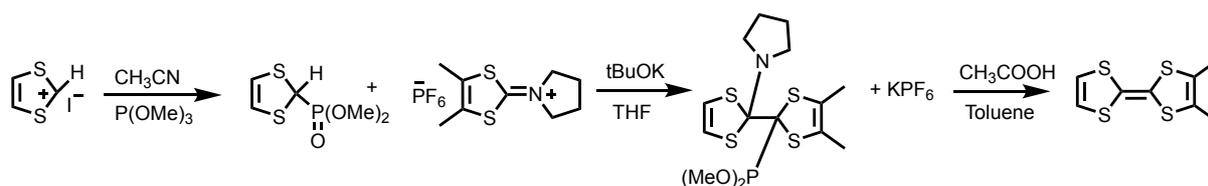
To a stirred suspension of 2-piperidino-1,3-dithiolium hexafluorophosphate (18.00 g, 54.34 mmol) salt in THF/*i*-PrOH (1:1, 100 mL in total) at 0 °C under argon atmosphere was added portionwise finely ground NaBH<sub>4</sub> (2.06 g, 54.34 mmol) slowly in order to maintain the mixture at 0 °C. Stirring and temperature was maintained for 2 h, then the reaction was allowed to warm to room temperature and the mixture stirred for 2 more days. After concentration to ca. 20 mL, H<sub>2</sub>O (100 mL) was added cautiously and the compound was extracted with Et<sub>2</sub>O. The combined organic phases was washed with water, dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated under reduced pressure to afford 9.19 g (49.07 mmol, 90%) of the compound as a yellow oil which was used without further purification.

## Synthesis of 1,3-dithiolium iodide<sup>[1]</sup>



To an ice-cooled and stirred solution of acid anhydride Ac<sub>2</sub>O (64 mL) under argon atmosphere was cautiously added HPF<sub>6</sub> (60 wt% in H<sub>2</sub>O, 17.40 mL). To this ice-cooled solution was added dropwise (temperature should remain below 10 °C) a Et<sub>2</sub>O (70 mL) solution of 2-piperidino-1,3-dithiol (9.19 g, 49.07 mmol) was added to precipitate out the PF<sub>6</sub> salt. The mixture was stirred for one more hour and product was collected by filtration and washed with Et<sub>2</sub>O affording PF<sub>6</sub> salt as an off-white solid. This solid was redissolved in acetone and put in a dropping funnel. Separately, NaI (8.59 g, 57.28 mmol) was dissolved in 50 mL of acetone. The solution from the dropping funnel was slowly added to the NaI solution. The product was formed as a golden precipitate. It was filtered off, washed (quickly) with cold acetone then several times with diethyl ether and dried under high vacuum (rotary vane pump) affording 9.03 g (39.22 mmol, 80%) of desired product.

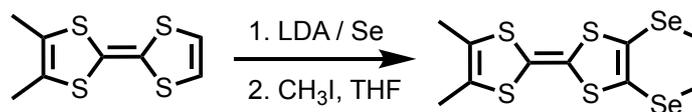
## Synthesis of 4,5-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) <sup>[7]</sup>



The freshly prepared 1,3-dithiolium iodide (4.47 g, 19.43 mmol) was solubilized in 40 mL of dry acetonitrile. It remains as a suspension. The freshly distilled trimethyl phosphite (2.30 mL, 19.50 mmol) was added with a syringe. The solution became light brown. Stirring is maintained during 30 min. Acetonitrile was then evaporated with a rotary vane pump to give a brown oil. The resulting oil was then solubilized with 80 mL of dry THF and was cooled down to  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In another schlenk, *t*BuOK (2.20 g, 19.61 mmol) was solubilized by 30 mL of dry THF and was added to the previous mixture with a dropping funnel while keeping the temperature below  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . This led to a white / light yellow suspension. 2-piperidino-4,5-dimethyl-1,3-dithiolium hexafluorophosphate (7.00 g, 19.49 mmol) was then finely ground and added to the mixture by small portions under good stirring. The temperature was allowed to rise to  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  in less than 2 h. The mixture became clear.

110 mL of diethyl ether was added to precipitate the salts (KPF<sub>6</sub>), which was then filtered off over celite. The filtrate was concentrated under reduced pressure almost to dryness and 40 mL of toluene was added, followed by 7.8 mL of acetic acid in one portion which was exothermic. The solution changed from black to red to black again while stirring was maintained for 20 min. The organic layer was then washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to dryness. A purification on a short silica column (deactivated with 0.5 % NEt<sub>3</sub>) using toluene as eluent allowed us to obtain 1.958 g (8.43 mmol, 43%) of product as red crystalline solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.28 (s, 2H), 1.94 (s, 6H). **m.p.** 117 - 119  $^{\circ}\text{C}$

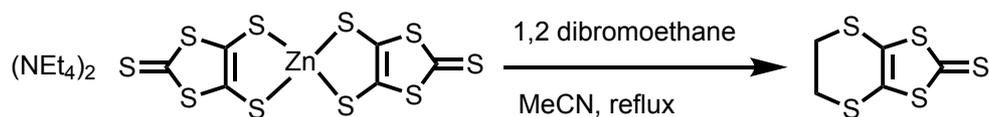
## Synthesis of 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-dimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



A solution of diisopropylamine (1.21 mL, 8.61 mmol) in dry THF (50 mL) was cooled down to  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *n*BuLi (2.5M in hexane, 3.6 mL, 8.95 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for 30 min. *ortho*-3,4-dimethyltetraathiafulvalene (800 mg, 3.44 mmol) was dissolved separately in 5 mL of dry and degassed THF and added dropwise to the LDA solution. The mixture turned red and when the temperature rose to  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  to result in a yellow precipitate. The mixture was stirred for 2 h and selenium powder (200 mesh, dried under vacuum, 820 mg, 10.39 mmol) was added in one portion. The temperature was allowed to rise to room temperature overnight. The mixture was dark red at this point. Iodomethane (0.54 mL, 8.61 mmol) was added in one portion and stirred for 1 h. THF was then evaporated under reduced pressure, the crude product was dissolved with dichloromethane and washed three times with brine solution. Flash chromatography (24 g SiO<sub>2</sub>, 35 mL / min, solid deposit, gradient 0 to 50 % of dichloromethane in petroleum ether) was performed to obtain 1050 mg of pure product as red powder (2.51 mmol, 73% yield). Product was recrystallized with EtOAc. **m.p.** 110 - 112  $^{\circ}\text{C}$ . **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.33 (s, 6H), 1.94 (s, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (133 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 122.93, 118.87, 112.61, 108.95, 13.85, 9.91. **elemental analysis** calcd (%) for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>: C, 28.71; H, 2.89; found: C, 29.08; H, 2.92.

## Syntheses 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-ethylenedithio-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) — EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>

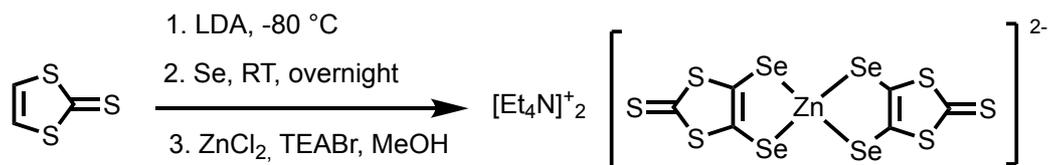
### Synthesis of 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-thione <sup>[8]</sup>



Bis(tetraethylammonium)-bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dimercapto) zincate, (7.2 g, 10.0 mmol) and 1,2-dibromoethane (4.5 mL, 52.22 mmol) were stirred and refluxed in 100 mL of acetonitrile for 2 h under argon atmosphere. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in dichloromethane and water was added. The

product was filtered off and washed with water (3 x 150 mL) and ethanol (150 mL). A chromatography using dichloromethane as eluent afforded 2.8 g (62 %) of yellow crystals, **m.p.** 122 °C, lit. 120-123 °C.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 3.40$  (s, 1H).

### Synthesis of bis(tetraethylammonium)-bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-diseleno) zincate <sup>[9,10]</sup>

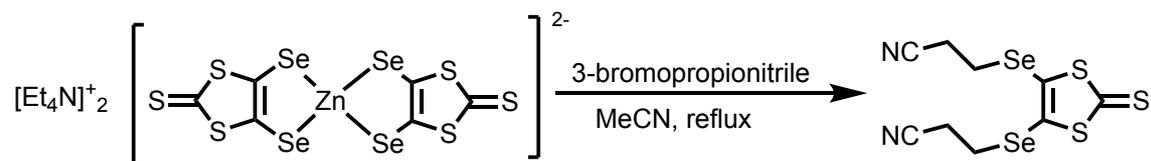


Diisopropylamine (6.26 mL, 44.70 mmol) was added under inert atmosphere to a three neck round bottom flask and then diluted by 100 mL of dried and freshly distilled THF. The system was cooled down to  $-80$  °C and  $n\text{BuLi}$  in hexane (18.8 mL, 46.93 mmol) was added dropwise. The reaction was stirred for 45 min at  $-70$  °C. In another flask, under argon atmosphere, 1,3-dithiole-2-thione (3.00 g, 22.35 mmol) was solubilized with 5 mL of dried THF. The latter solution was poured dropwise on the previous flask containing lithium diisopropylamide (LDA). Mixture is stirred for 2 more hours at  $-70$  °C. Grey selenium (4.41 g, 55.87 mmol) previously dried was added in one portion. The temperature was allowed to rise to room temperature overnight and the mixture turned red.

Solvent was reduced to around 20 mL (by rotary vane pump) until a thick red dark oil was obtained.  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.52 g, 11.17 mmol) was solubilized by 5 mL of MeOH and 5 mL ammonia solution (34% in water) and then added to the mixture.  $\text{NEt}_4 \cdot \text{Br}$  (4.69 g, 22.35 mmol) is solubilized by 50 mL of MeOH (dry and degassed) and was added dropwise. Mixture was stirred for 1 h and then the temperature was lowered to  $-30$  °C to help the precipitation. First filtration gave 6.3 g of the product as brown powder.

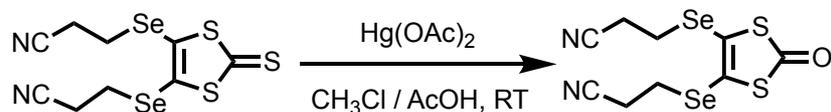
The filtrate was evaporated to dryness then dissolved in acetone and isopropyl alcohol is added (twice the volume of acetone) and placed in the freezer ( $-15$  °C) overnight. This crystallization afforded an extra of 2.6 g. Hence, 8.9 g (9.51 mmol, 85%) of product was obtained. The product was used without any further purification.

### Synthesis of 4,5-Bis(2'-cyanoethylseleno)-1,3-dithiol-2-thione <sup>[9]</sup>



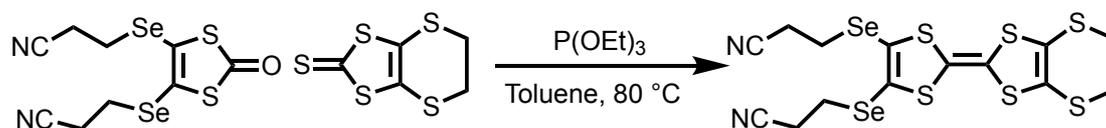
Bis(tetraethylammonium)-bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-diseleno) zincate (2.56 g, 2.26 mmol) was added to dry acetonitrile (100 mL) under argon atmosphere. The suspension was stirred and heated to 50 °C for 24 h. After returning to room temperature, the mixture was filtered, concentrated under vacuum and the crude product was solubilized in dichloromethane, washed with water and dried over  $\text{MgSO}_4$ . Solvent was evaporated under reduced pressure and the compound was purified by flash chromatography (24 g  $\text{SiO}_2$ , 50 mL/min) using 70% dichloromethane in petroleum ether as eluent to give to 1.48 g (3.73 mmol, 68%) of product.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.16 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 4H), 2.92 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 4H).

### Synthesis of 4,5-Bis(2'-cyanoethylseleno)-1,3-dithiol-2-one <sup>[9]</sup>



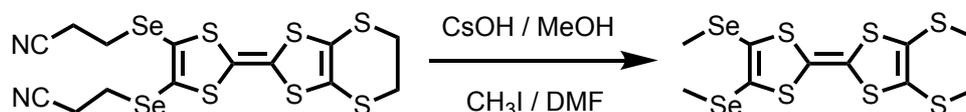
4-(2-cyanoethyl)-1,3-dithiole-2-thione (480 mg, 1.21 mmol) and mercury (II) acetate (1.04 g, 3.25 mmol) were added to a mixture of chloroform and acetic acid (3:1, 200 mL) and the resulting white suspension was stirred at ambient temperature for 2 h. The reaction mixture was then filtrated through a pad of Celite® and the filtrate was washed with saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution until neutralization of the organic phase. Organic extracts were then dried over magnesium sulfate ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered and concentrated under reduced pressure to afford a light yellow solid which was recrystallized in EtOH to yield to 387 mg (1.01 mmol, 95%).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.14 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 2.91 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H).

### Synthesis of 4,5-bis(2-cyanoethylseleno)-4',5'-ethylenedithio-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



4,5-Bis(2'-cyanoethylseleno)-1,3-dithiol-2-one (380 mg, 0.99 mmol) and 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-thione (223 mg, 0.99 mmol) was added to dry toluene (10 mL) under argon atmosphere. The solution was stirred and heated to 80 °C and 10 mL of freshly distilled P(OEt)<sub>3</sub> was added and the solution was stirred for 2 h. Solvents and remaining of P(OEt)<sub>3</sub> were evaporated under rotary vane pump and the compound was isolated by flash chromatography using dichloromethane and petroleum ether as eluent. Product was obtained as red thick oil (550 mg, 0.98 mmol, 50%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.30 (s, 2H), 3.09 (d, J=7.7 Hz, 2H), 2.85 (d, J=6.9 Hz, 2H).

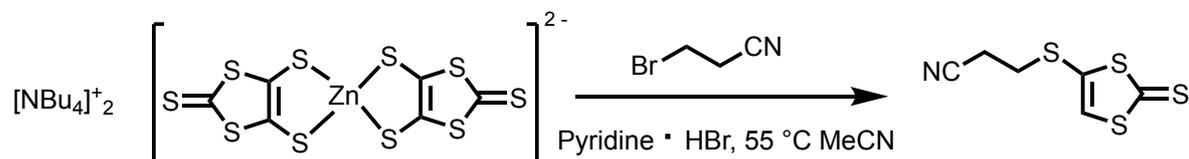
### Synthesis of 4,5-bis(methylseleno)-4',5'-ethylenedithio-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



A solution of EDT-TTF-(SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> (100 mg, 0.18 mmol) in air-free dimethylformamide (20 mL) was cooled down to 0 °C and then a solution of CsOH · H<sub>2</sub>O (90 mg, 0.54 mmol) in dry MeOH (5 mL) was added dropwise under argon atmosphere. The red/orange solution was stirred for 1h30 and turned brown. Iodomethane (0.04 mL, 0.63 mmol) was added in one portion at 0 °C and stirring was maintained for 2h. The resulting solution became orange. Solvents were evaporated under reduced pressure and the crude residue was solubilized in dichloromethane, washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvents were evaporated under reduced pressure and the compound was purified by flash chromatography on 12 g silica gel column. Elution with a gradient 0 → 30% of DCM in petroleum ether gave compound as red thick oil (84 mg, 0.17 mmol, 98%) which ends up solidifying. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.29 (s, 4H), 2.33 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 118.64, 118.11, 113.99, 107.46, 30.25, 9.89. **elemental analysis** calcd (%) for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>: C, 25.00; H, 2.10; found: C, 25.52; H, 2.33. **m.p.** 78-80 °C.

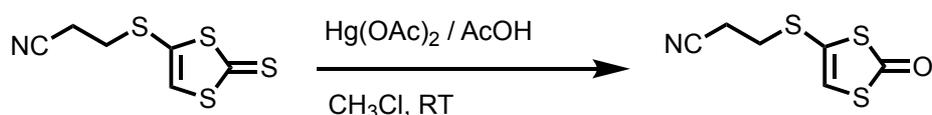
## Syntheses 4,5-diiodo-4',5'-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) — (Z,E)-(SMe,I)<sub>2</sub>TTF

### Synthesis of 4-(2-cyanoethyl)-1,3-dithiole-2-thione <sup>[10]</sup>



The compound was prepared as described in the literature.<sup>[11]</sup>  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (31 g, 33 mmol), pyridine hydrobromide (17 g, 106 mmol) and 3-bromopropionitrile (6.8 mL, 93 mmol) were dissolved in acetonitrile (600 mL) and the mixture was stirred at 55 °C for 2 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with water (200 mL) and concentrated. The organic layer was extracted with dichloromethane (4 x 150 mL) and the combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to afford a yellow-brown solid (7.5 g, 53%). [column conditions: Silica cartridge 120 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in light petroleum at 85 mL/min (1 min / 0%; 1 min / 10%; 20 min / 50%); collected fraction: 8-20 min]. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, Acetone- $d_6$ )  $\delta$  = 7.68 (s, 3H), 3.29 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2H), 2.90 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2H). **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  213.7, 135.0, 132.6, 117.0, 31.7, 18.6. **HRMS** (ESI+, MeOH) calculated for  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}_4[\text{M}^+]$   $m/z$  218.9305, found: 218.9304.

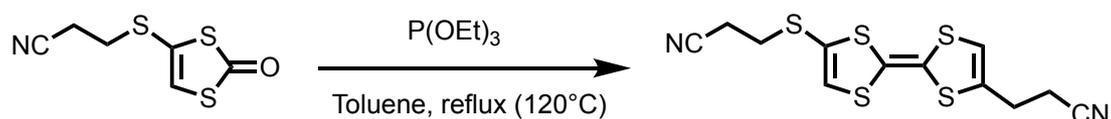
### Synthesis of 4-(2-cyanoethyl)-1,3-dithiole-2-one <sup>[10]</sup>



The compound was prepared as described in the literature.<sup>[10]</sup> 4-(2-cyanoethyl)-1,3-dithiole-2-thione (7.5 g, 34 mmol) and mercury (II) acetate (24 g, 75 mmol) were added to a mixture of chloroform and acetic acid (3:1, 600 mL) and the resulting white suspension was stirred at ambient temperature for 2h. The reaction mixture was then filtrated through a pad of Celite® and the filtrate was washed with saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution until neutralization of the

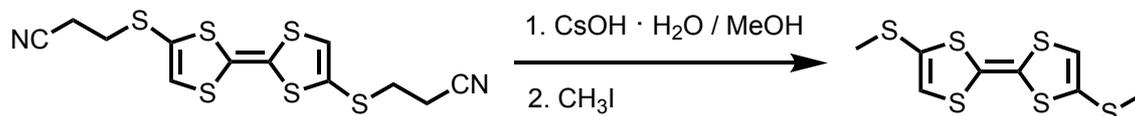
organic phase. Organic extracts were then dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure to afford a light yellow solid (6.6 g, 95%) which was used without further purification.

### Synthesis of (*Z,E*)-4,5-(2-cyanoethyl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) <sup>[10]</sup>



The compound was prepared as described in the literature.<sup>[10]</sup> 4-(2-cyanoethyl)-1,3-dithiole-2-one (2.76g, 13.6mmol) was dissolved in a mixture of distilled P(OEt)<sub>3</sub> (25 mL) and toluene (65 mL) and the mixture was stirred at 120 °C for 16 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, toluene and the excess phosphite reagent were removed from the reaction mixture under vacuum. The solid residue was purified by flash chromatography on silica gel to afford a yellow-orange solid (1.6g, 5.3 mmol, 39%). [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub> : (254 nm, 310 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in light petroleum at 35 mL/min (6 min / 10%; 10 min / 10% → 30%; 20 min / 30% → 50%; 13 min 50%); collected fraction: 33-47 min]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 6.57 (s, 2H, TTF-H), 2.97 (2 xt, J = 7.0, 1.0 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.70 (2 xt, J = 6.9Hz, 1.0 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 126.31 (CH), 126.28 (CH), 124.1 (C), 117.5 (C), 112.63 (C), 112.59 (C), 30.8 (CH<sub>2</sub>), 18.7 (CH<sub>2</sub>), 18.6 (CH<sub>2</sub>). HRMS (ESI+, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50/50) calculated for C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [M<sup>+</sup>] m/z 373.91683, found: 373.9170.

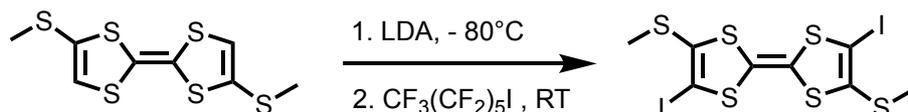
### Synthesis of (*Z,E*)-4,5-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



The preparation of the compound was slightly modified from the reported procedure.<sup>[12]</sup> (*Z,E*)-4,5-(2-cyanoethyl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) (730 mg, 1.9 mmol) was dissolved in THF (150 mL) and the yellow solution was stirred at 0 °C for 5 minutes. A solution of CsOH · H<sub>2</sub>O (760 mg, 4.56 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise at 0 °C and the solution was stirred

at 20 °C for 1.5 h. Iodomethane (0.6 mL, 9.7 mmol) was then added and the reaction was stirred overnight at 20 °C. The reaction mixture was quenched with water (60 mL) and concentrated. The organic layer was extracted with dichloromethane (4 x 30 mL) and the combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to afford a red oil (550 mg, 96%). [column conditions: Silica cartridge 12 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$  : (254 nm, 320 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in light petroleum at 30 mL/min (5 min / 0%; 20 min / 5%; 9 min / 5% → 30%); collected fraction: 11-25 min]. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.28 (s, 3H), 2.40 (2xs, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 128.9 (C), 119.5 (CH), 119.4 (CH), 112.33 (C), 112.30 (C), 19.4 (Me). **HRMS** (ESI+, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50/50) calculated for C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>S<sub>6</sub> [M<sup>+</sup>] m/z 288.84026, found: 288.8407.

### Synthesis of (*Z,E*)-4,5-diiodo-4',5'-(bismethylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)



To a yellow solution of (*Z,E*)-4,5-bis(methylthio)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) (BMT-TTF) (540 mg, 1.8 mmol) in THF (50 mL), was added dropwise at 80°C a THF solution of lithium diisopropylamide (2 M, 4.5 mL, 9 mmol). After stirring at 80°C for 3 h, the slightly yellow suspension was treated with iodoperfluorohexane (1.0 mL, 9.1 mmol). The mixture was slowly warmed to ambient temperature and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with water (50 mL) and the organic layer was extracted with dichloromethane (3×50 mL) and the combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The red residue was purified by flash chromatography on silica gel to afford a red solid. Recrystallization from hot EtOAc (150 mL, 60°C) afforded 1 as red needle-like crystals (590 mg, 60%). [Column conditions: silica cartridge 4 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 320 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in petroleum ether at 30 mL/min (15 min/5%; 30 min/10%); collected fraction: 5–30 min]. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.42 (2xs, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  130.7 (C), 77.2 (C), 71.6 (C), 19.3 (Me). **HRMS** (ESI+, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50/50) calculated for C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [M<sup>+</sup>] m/z 547.68779, found: 547.6882.

## References

- [1] A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1997**, 1997, 407–409.
- [2] H. Mora, J.-M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, 101, 137–146.
- [3] N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis* **1994**, 215, 809–812.
- [4] M. R. Bryce, M. A. Coffin, W. Clegg, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1696–1699.
- [5] L. Boudiba, A. K. Gouasmia, J. M. Fabre, *J. Soc. Algér. Chim.* **2007**, 17, 77–85.
- [6] A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. C. Cole, J. A. K. Howard, *Synthesis* **1995**, 675–682.
- [7] K. Lerstrup, I. Johannsen, M. Jørgensen, *Synthetic Metals* **1988**, 27, 9–13.
- [8] K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen, J. Becher, *Synthesis* **1996**, 407–418.
- [9] L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, 783–788.
- [10] X. Guo, D. Zhang, H. Zhang, Q. Fan, W. Xu, X. Ai, L. Fan, D. Zhu, *Tetrahedron* **2003**, 59, 4843–4850.
- [11] C. Jia, D. Zhang, W. Xu, D. Zhu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1941–1944.
- [12] J. Tian, Y.-D. Ding, T.-Y. Zhou, K.-D. Zhang, X. Zhao, H. Wang, D.-W. Zhang, Y. Liu, Z.-T. Li, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 575–584.



## Annexes cristallographiques

| [(SMe) <sub>2</sub> TTFI <sub>2</sub> ][Cl]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> L <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ·Cl                                   |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 583.74  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>   |
| Temperature (K)  | 150   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 12.4178 (15), 16.781 (2), 7.7346 (10)   |
| β (°)  | 99.495 (5)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1589.6 (3)  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 4.89  |
| Crystal size (mm)  | 0.10 × 0.02 × 0.01  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | Bruker <i>APEX</i> -II  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker<br>AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.891, 0.953  |
| No. of measured, independent and<br>observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                          | 10811, 3520, 1813   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.071   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.141, 0.380, 1.20  |
| No. of reflections   | 3520  |
| No. of parameters  | 120   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
|  | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 414.5694P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                           |
| Δ) <sub>max</sub> , Δ) <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 3.15, -2.34   |

| [(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]   |  |
|---|--|
| Chemical formula  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·ClO <sub>4</sub>               |
| <i>M<sub>r</sub></i>  | 581.93   |
| Crystal system, space group   | Triclinic, <i>P</i> -1   |
| Temperature (K)   | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)  | 7.6170 (8), 10.9542 (12), 12.8890 (14)   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>g</i> (°)  | 110.984 (3), 97.116 (4), 101.161 (3)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )  | 962.96 (18)  |
| <i>Z</i>  | 2  |
| Radiation type  | Mo <i>K</i> α  |
| <i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )  | 4.64   |
| Crystal size (mm)   | 0.16 × 0.09 × 0.04   |
| Data collection   |  |
| Diffractometer  | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction   | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>   | 0.612, 0.831   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )] reflections                             | 23609, 4423, 3356  |
| <i>R<sub>int</sub></i>  | 0.040  |
| ( <i>sin q/l</i> ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651  |
| Refinement  |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 <i>s</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.047, 0.119, 1.14   |
| No. of reflections  | 4423   |
| No. of parameters   | 231  |
| H-atom treatment  | H-atom parameters constrained  |
| <i>D</i> <sub>hmax</sub> , <i>D</i> <sub>hmin</sub> (e Å <sup>-3</sup> )  | 0.87, -0.64  |

| [(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> ][TCNQ]  |   |
|---|---|
| Chemical formula  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>  | 686.67  |
| Crystal system, space group   | Triclinic, <i>P</i> -1  |
| Temperature (K)   | 150   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)  | 8.0186 (8), 9.4175 (9), 17.3009 (16)  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>g</i> (°)  | 98.667 (3), 93.154 (3), 91.170 (4)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )  | 1289.1 (2)  |
| <i>Z</i>  | 2   |
| Radiation type  | Mo <i>K</i> α   |
| <i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )  | 3.38  |
| Crystal size (mm)   | 0.21 × 0.09 × 0.01  |
| Data collection   |   |
| Diffractometer  | APEXII, Bruker-AXS  |
| Absorption correction   | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>   | 0.701, 0.967  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )] reflections                             | 22431, 6693, 5043   |
| <i>R<sub>int</sub></i>  | 0.038   |
| ( <i>sin q/l</i> ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.707   |
| Refinement  |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 <i>s</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.040, 0.091, 1.06  |
| No. of reflections  | 6693  |
| No. of parameters   | 316   |
| H-atom treatment  | H-atom parameters constrained   |
| <i>D</i> <sub>hmax</sub> , <i>D</i> <sub>hmin</sub> (e Å <sup>-3</sup> )  | 0.88, -0.98   |

| [(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> ][FTCNQ]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> FN <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 704.66  |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> -1  |
| Temperature (K)  | 296   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.3729 (6), 11.2809 (8), 14.7350 (11)   |
| α, β, γ (°)  | 80.600 (2), 84.314 (3), 83.533 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1359.72 (17)  |
| <i>Z</i>   | 2   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.21  |
| Crystal size (mm)  | 0.19 × 0.14 × 0.09  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.589, 0.749  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 13768, 6193, 3789   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.028   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.052, 0.131, 1.06  |
| No. of reflections   | 6193  |
| No. of parameters  | 338   |
| No. of restraints  | 9   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.54, -0.55   |

| [(SeMe) <sub>2</sub> TTF(SMe) <sub>2</sub> ][F <sub>2</sub> TCNQ]  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> C <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 720.64   |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> -1   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.3766 (7), 11.2683 (9), 14.7324 (11)  |
| α, β, γ (°)  | 80.619 (3), 84.373 (3), 83.538 (3)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1358.76 (19)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.22   |
| Crystal size (mm)  | 0.13 × 0.06 × 0.03   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]               |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.793, 0.908   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 22300, 6273, 3669  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.056  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.652  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.060, 0.173, 1.03   |
| No. of reflections   | 6273   |
| No. of parameters  | 333  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 1.63, -1.06  |

| (SMe) <sub>2</sub> TTF(SeMe,SeBr <sub>2</sub> )  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>                   |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 627.26   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, C2/c   |
| Temperature (K)  | 150  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 13.8835 (18), 25.791 (3), 11.3468 (16)   |
| β (°)  | 108.052 (5)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 3862.9 (9)   |
| <i>Z</i>   | 8  |
| Radiation type   | Mo Kα  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 8.60   |
| Crystal size (mm)  | 0.21 × 0.18 × 0.02   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | D8 VENTURE Bruker AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.179, 0.842   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 31591, 4379, 3271  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.119  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.652  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.051, 0.130, 1.04   |
| No. of reflections   | 4379   |
| No. of parameters  | 175  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
|  | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0585P)^2 + 39.3572P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$           |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 2.82, -1.62  |

| [( <i>Z,E</i> )-(SeMe,Me) <sub>2</sub> TTF][Me <sub>2</sub> TCNQ]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 650.6   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n  |
| Temperature (K)  | 296   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7.2087 (6), 9.1723 (6), 19.9067 (13)  |
| β (°)  | 100.301 (4)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1295.02 (16)  |
| <i>Z</i>   | 2   |
| Radiation type   | Mo Kα   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.20  |
| Crystal size (mm)  | 0.26 × 0.04 × 0.02  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | APEXII Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.858, 0.938  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 9086, 3037, 1720  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.068   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.048, 0.138, 0.87  |
| No. of reflections   | 3037  |
| No. of parameters  | 158   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.47, -0.53   |

| [ortho-Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][Br]  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> ·Br               |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 498.27   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                   |
| Temperature (K)  | 298  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7.0207 (9), 11.2279 (13), 19.282 (3)   |
| β (°)  | 92.628 (6)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1518.4 (3)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 8.03   |
| Crystal size (mm)  | 0.18 × 0.03 × 0.02   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | Bruker <i>APEX</i> -II   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>TWINABS - Bruker AXS scaling for twinned crystals - Version 2012/1 |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 1, 1   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 2358, 2358, 1567   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | ?  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.652  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.055, 0.144, 0.98   |
| No. of reflections   | 2358   |
| No. of parameters  | 155  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 1.02, -0.83  |

| [ortho-Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][TCNQ]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 622.55  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>  |
| Temperature (K)  | 150   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7.3784 (7), 45.264 (4), 7.8927 (7)  |
| β (°)  | 114.447 (3)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2399.6 (4)  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.45  |
| Crystal size (mm)  | 0.25 × 0.09 × 0.03  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | D8 VENTURE Bruker AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.696, 0.902  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 18724, 5385, 5142   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.054   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.086, 0.222, 1.36  |
| No. of reflections   | 5385  |
| No. of parameters  | 293   |
| No. of restraints  | 72  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
|  | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 65.0643P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 1.24, -1.33   |

| [ortho-Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][F <sub>2</sub> TCNQ] – Phase α                                 |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 658.53   |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> ̄1   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7.5095 (4), 7.5132 (5), 22.4928 (14)   |
| α, β, γ (°)  | 81.627 (2), 87.867 (2), 78.497 (2)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1230.26 (13)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.38   |
| Crystal size (mm)  | 0.26 × 0.12 × 0.03   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                               |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.621, 0.904   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 20440, 5696, 3639  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.042  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.654  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.044, 0.098, 1.00   |
| No. of reflections   | 5696   |
| No. of parameters  | 311  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.67, -0.65  |

| [ortho-Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][F <sub>2</sub> TCNQ] – Phase β                                 |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 658.53   |
| Crystal system, space group  | Orthorhombic, <i>Pnmm</i>  |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 19.9496 (11), 7.2736 (4), 17.2103 (10)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2497.3 (2)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.33   |
| Crystal size (mm)  | 0.25 × 0.15 × 0.02   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2002). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                               |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.555, 0.936   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 46025, 2981, 1970  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.075  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.050, 0.122, 1.04   |
| No. of reflections   | 2981   |
| No. of parameters  | 170  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.92, -0.83  |

| [ortho-Me <sub>2</sub> TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][F <sub>2</sub> TCNQ] – Phase $\gamma$                                   |  |
|---|--|
| Chemical formula  | C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>  | 658.53   |
| Crystal system, space group   | Monoclinic, C2/c   |
| Temperature (K)   | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)  | 16.9061 (8), 20.2910 (9), 7.4373 (4)   |
| $\beta$ (°)   | 101.210 (3)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )  | 2502.6 (2)   |
| <i>Z</i>  | 4  |
| Radiation type  | Mo <i>K</i> $\alpha$   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 3.32   |
| Crystal size (mm)   | 0.21 × 0.03 × 0.02   |
| Data collection   |  |
| Diffractometer  | APEXII Bruker-AXS  |
| Absorption correction   | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                               |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>   | 0.884, 0.934   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] reflections                             | 11060, 2874, 2402  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0.030  |
| ( <i>sin</i> $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0.649  |
| Refinement  |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.033, 0.086, 1.02   |
| No. of reflections  | 2874   |
| No. of parameters   | 167  |
| H-atom treatment  | H-atom parameters constrained  |
| $\Delta$ <sub>max</sub> , $\Delta$ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )  | 0.70, -0.74  |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ] Br  |  |
|---|--|
| Chemical formula  | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·Br                             |
| <i>M<sub>r</sub></i>  | 560.36   |
| Crystal system, space group   | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   |
| Temperature (K)   | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)  | 5.8409 (4), 17.6599 (12), 16.2327 (9)  |
| $\beta$ (°)   | 93.323 (2)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )  | 1671.58 (19)   |
| <i>Z</i>  | 4  |
| Radiation type  | Mo <i>K</i> $\alpha$   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 7.55   |
| Crystal size (mm)   | 0.36 × 0.04 × 0.03   |
| Data collection   |  |
| Diffractometer  | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction   | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2002). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>   | 0.703, 0.797   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] reflections                             | 40223, 3849, 2962  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0.057  |
| ( <i>sin</i> $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0.651  |
| Refinement  |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.036, 0.085, 1.05   |
| No. of reflections  | 3849   |
| No. of parameters   | 174  |
| H-atom treatment  | H-atom parameters constrained  |
| $\Delta$ <sub>max</sub> , $\Delta$ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )  | 0.55, -0.63  |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ] Cl   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·Cl                             |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 515.91   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 5.8426 (17), 17.533 (5), 15.840 (5)  |
| β (°)  | 94.895 (17)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1616.7 (8)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 5.50   |
| Crystal size (mm)  | 0.21 × 0.03 × 0.02   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2002). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.821, 0.896   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 10992, 3671, 2209  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.057  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.039, 0.073, 0.95   |
| No. of reflections   | 3671   |
| No. of parameters  | 174  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.54, -0.52  |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][Me <sub>2</sub> TCNQ]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 712.7   |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> <sup>-</sup> 1  |
| Temperature (K)  | 150   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7.2760 (6), 13.0585 (9), 15.1926 (9)  |
| α, β, γ (°)  | 100.184 (2), 102.830 (2), 100.157 (3)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1349.87 (17)  |
| <i>Z</i>   | 2   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.23  |
| Crystal size (mm)  | 0.26 × 0.12 × 0.11  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | D8 VENTURE Bruker AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.635, 0.701  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 31202, 6190, 5290   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.058   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.034, 0.082, 1.08  |
| No. of reflections   | 6190  |
| No. of parameters  | 329   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.9, -0.87  |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Me <sub>2</sub> TCNQ]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·0.5(C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> ) |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 596.58  |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> <sup>-</sup> 1  |
| Temperature (K)  | 296   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.9002 (11), 10.6169 (13), 12.4370 (16)   |
| α, β, γ (°)  | 78.917 (3), 79.492 (3), 77.424 (3)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1113.4 (2)  |
| <i>Z</i>   | 2   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.89  |
| Crystal size (mm)  | 0.32 × 0.16 × 0.03  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                      |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.479, 0.890  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 26919, 5127, 2698   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.057   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.059, 0.158, 1.04  |
| No. of reflections   | 5127  |
| No. of parameters  | 263   |
| No. of restraints  | 2   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 1.18, -0.60   |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][FTCNQ]   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> FN <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 702.64   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7.7721 (5), 13.5698 (12), 24.6895 (17)   |
| β (°)  | 95.055 (2)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2593.8 (3)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.36   |
| Crystal size (mm)  | 0.31 × 0.07 × 0.05   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | D8 VENTURE Bruker AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                 |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.754, 0.845   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 28873, 5922, 4630  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.045  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.038, 0.088, 1.05   |
| No. of reflections   | 5922   |
| No. of parameters  | 368  |
| No. of restraints  | 7  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.45, -0.71  |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][F <sub>2</sub> TCNQ] – Phase α   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 720.64   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>   |
| Temperature (K)  | 300  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 4.0174 (5), 24.7410 (18), 13.0728 (10)   |
| <i>β</i> (°)   | 95.086 (5)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1294.2 (2)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>Kα</i>   |
| <i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )   | 3.38   |
| Crystal size (mm)  | 0.23 × 0.03 × 0.02   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                               |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.886, 0.935   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 3013, 3013, 2342   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | ?  |
| (sin <i>θ</i> / <i>λ</i> ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0.650  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.049, 0.105, 1.04   |
| No. of reflections   | 3013   |
| No. of parameters  | 168  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <i>n</i> <sub>max</sub> , Δ <i>n</i> <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                                     | 0.44, -0.60  |

| [EDT-TTF(SeMe) <sub>2</sub> ][F <sub>2</sub> TCNQ] – Phase β   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 720.64   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>C</i> 2/ <i>c</i>   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 16.3862 (16), 20.785 (2), 7.6276 (9)   |
| <i>β</i> (°)   | 100.272 (6)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2556.2 (5)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo <i>Kα</i>   |
| <i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )   | 3.42   |
| Crystal size (mm)  | 0.26 × 0.09 × 0.03   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>TWINABS - Bruker AXS scaling for twinned crystals - Version 2012/1   |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.761, 0.828   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 2902, 2902, 1929   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | /  |
| (sin <i>θ</i> / <i>λ</i> ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0.650  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.051, 0.115, 1.02   |
| No. of reflections   | 2902   |
| No. of parameters  | 166  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <i>n</i> <sub>max</sub> , Δ <i>n</i> <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                                     | 0.64, -0.55  |

| <i>ortho</i> -Cb(SeMe) <sub>2</sub>  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Se  |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 165.09   |
| Crystal system, space group  | Orthorhombic, <i>Fdd2</i>  |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a, b, c</i> (Å)   | 15.507 (6), 20.768 (8), 8.482 (4)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2732 (2)   |
| <i>Z</i>   | 16   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 5.37   |
| Crystal size (mm)  | 0.12 × 0.05 × 0.02   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2002). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]   |
| <i>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></i>  | 0.732, 0.898   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 4537, 1207, 994  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.043  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.031, 0.089, 0.84   |
| No. of reflections   | 1207   |
| No. of parameters  | 74   |
| No. of restraints  | 1  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.33, -0.41  |
| Absolute structure   | Flack <i>x</i> determined using 267 quotients [( <i>I</i> <sup>+</sup> - <i>I</i> <sup>-</sup> )] / [( <i>I</i> <sup>+</sup> + <i>I</i> <sup>-</sup> )] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259). |
| Absolute structure parameter   | 0.013 (19)   |

| <i>ortho</i> -Cb(TeMe) <sub>2</sub>  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> B <sub>10</sub> Te <sub>2</sub>   |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 427.47   |
| Crystal system, space group  | Orthorhombic, <i>Fdd2</i>  |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a, b, c</i> (Å)   | 15.777 (4), 20.744 (5), 8.766 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2868.9 (12)  |
| <i>Z</i>   | 8  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 4.03   |
| Crystal size (mm)  | 0.28 × 0.03 × 0.01   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]   |
| <i>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></i>  | 0.865, 0.961   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 4785, 1281, 1142   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.032  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.026, 0.057, 1.02   |
| No. of reflections   | 1281   |
| No. of parameters  | 74   |
| No. of restraints  | 1  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained<br>$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0179P)^2 + 13.8322P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.56, -0.84  |
| Absolute structure   | Flack <i>x</i> determined using 330 quotients [( <i>I</i> <sup>+</sup> - <i>I</i> <sup>-</sup> )] / [( <i>I</i> <sup>+</sup> + <i>I</i> <sup>-</sup> )] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259). |
| Absolute structure parameter   | 0.00 (4)   |

| (NBu <sub>4</sub> )( <i>ortho</i> -Cbl <sub>2</sub> · I)   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N · C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> BiO <sub>12</sub> · I       |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 765.36   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 14.7177 (7), 14.4121 (6), 16.4729 (7)  |
| β (°)  | 110.399 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 3275.0 (3)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 2.87   |
| Crystal size (mm)  | 0.12 × 0.11 × 0.09   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.716, 0.772   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 22681, 7452, 4853  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.037  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.040, 0.093, 1.03   |
| No. of reflections   | 7452   |
| No. of parameters  | 287  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.86, -0.88  |

| (NBu <sub>4</sub> )( <i>ortho</i> -Cbl <sub>2</sub> · Br)  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N · C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> BiO <sub>12</sub> · Br      |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 718.37   |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> <sup>-</sup> 1   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 11.2222 (8), 11.7784 (8), 13.1115 (9)  |
| α, β, γ (°)  | 92.959 (2), 95.549 (2), 108.718 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1627.4 (2)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.17   |
| Crystal size (mm)  | 0.26 × 0.09 × 0.08   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.717, 0.776   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 40091, 7538, 5101  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.036  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.653  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.049, 0.155, 1.08   |
| No. of reflections   | 7538   |
| No. of parameters  | 271  |
| No. of restraints  | 3  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 2.05, -1.69  |

| [NBu <sub>4</sub> ][ <i>ortho</i> -Cb(SeMe) <sub>2</sub> · Br]   |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N · C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> B <sub>10</sub> Se <sub>2</sub> · Br |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 652.55  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>  |
| Temperature (K)  | 296   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 14.964 (2), 14.7113 (18), 15.079 (2)  |
| β (°)  | 91.498 (6)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 3318.4 (7)  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.44  |
| Crystal size (mm)  | 0.17 × 0.15 × 0.02  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]          |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.562, 0.933  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 24699, 7636, 3240   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.069   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> ], <i>S</i> | 0.074, 0.186, 1.02  |
| No. of reflections   | 7636  |
| No. of parameters  | 313   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 1.05, -1.02   |

| [NBu <sub>4</sub> ][ <i>ortho</i> -Cb(TeMe) <sub>2</sub> · Cl]   |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>20</sub> H <sub>52</sub> B <sub>10</sub> ClNTe <sub>2</sub>  |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 705.37  |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> 1   |
| Temperature (K)  | 150   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 13.4179 (14), 13.6372 (14), 19.443 (2)  |
| α, β, γ (°)  | 73.460 (4), 75.105 (4), 89.806 (4)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 3286.6 (6)  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 1.87  |
| Crystal size (mm)  | 0.13 × 0.11 × 0.02  |
| Diffractometer   | D8 VENTURE Bruker AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]  |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.784, 0.963  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 57289, 25920, 23228   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.054   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> ], <i>S</i> | 0.066, 0.168, 1.08  |
| No. of reflections   | 25920   |
| No. of parameters  | 1112  |
| No. of restraints  | 5   |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained   |
|  | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0001P)^2 + 59.1905P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 2.23, -1.86   |
| Absolute structure   | Flack <i>x</i> determined using 8811 quotients [( <i>I</i> +)-( <i>I</i> -)]/[( <i>I</i> +) + ( <i>I</i> -)] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259). |
| Absolute structure parameter   | -0.006 (12)   |

| [1,2-Bis(4-pyridyl)ethane][ <i>ortho</i> -Cb(TeMe) <sub>2</sub> ]  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> B <sub>10</sub> Te <sub>2</sub> ·C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 611.7  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.3930 (9), 19.778 (3), 15.5018 (15)   |
| β (°)  | 98.526 (5)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2544.8 (5)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Radiation type   | Mo Kα  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 2.30   |
| Crystal size (mm)  | 0.16 × 0.12 × 0.09   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                 |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.725, 0.813   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 20226, 5794, 4230  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.054  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.062, 0.212, 1.07   |
| No. of reflections   | 5794   |
| No. of parameters  | 288  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
|  | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0849P)^2 + 18.6409P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                           |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 2.11, -1.91  |

| [1,2-Bis(4-pyridyl)ethane][ <i>ortho</i> -Cb(TeMe, H)]   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>3</sub> H <sub>13</sub> B <sub>10</sub> Te·C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 469.07   |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> -1   |
| Temperature (K)  | 150  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 6.8598 (4), 9.2021 (5), 17.6583 (10)   |
| α, β, γ (°)  | 91.921 (2), 91.798 (2), 95.622 (2)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1108.01 (11)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo Kα  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 1.35   |
| Crystal size (mm)  | 0.21 × 0.19 × 0.14   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | D8 VENTURE Bruker AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>TWINABS - Bruker AXS scaling for twinned crystals - Version 2012/1                 |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.761, 0.828   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 4972, 4972, 4710   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.0371   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.651  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.026, 0.065, 1.10   |
| No. of reflections   | 4972   |
| No. of parameters  | 255  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.70, -0.48  |

| [1,4-di(4-pyridyl)piperazine][ <i>ortho</i> -Cb(TeMe) <sub>2</sub> ]   |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> B <sub>10</sub> Te <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 667.77   |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>   |
| Temperature (K)  | 300  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.1541 (12), 22.026 (3), 8.3513 (11)   |
| β (°)  | 114.634 (4)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1363.4 (3)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 2.15   |
| Crystal size (mm)  | 0.12 × 0.08 × 0.01   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                 |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.813, 0.979   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 9902, 3224, 1531   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.108  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.059, 0.117, 0.98   |
| No. of reflections   | 3224   |
| No. of parameters  | 161  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.76, -0.77  |

| (2,2'-bipyridine)( <i>ortho</i> -CbI <sub>2</sub> )  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> B <sub>10</sub> I <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 1104.37  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>C</i> 2/ <i>c</i>   |
| Temperature (K)  | 150  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 12.7400 (19), 13.442 (2), 12.969 (3)   |
| β (°)  | 120.156 (6)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1920.4 (6)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 3.27   |
| Crystal size (mm)  | 0.19 × 0.08 × 0.05   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]               |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.738, 0.849   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 7921, 2177, 1932   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.023  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.030, 0.075, 1.20   |
| No. of reflections   | 2177   |
| No. of parameters  | 119  |
| H-atom treatment   | H-atom parameters constrained  |
|  | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0201P)^2 + 12.8872P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                         |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.59, -0.84  |

| (NBu <sub>4</sub> )(nido-Cbl <sub>2</sub> )  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 627.65  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub>   |
| Temperature (K)  | 296   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.9580 (6), 16.6651 (15), 10.1610 (8)   |
| β (°)  | 108.290 (2)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1440.3 (2)  |
| <i>Z</i>   | 2   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 2.19  |
| Crystal size (mm)  | 0.19 × 0.17 × 0.03  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS  |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]  |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.666, 0.936  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 10154, 5870, 3659   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.028   |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.649   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.049, 0.111, 1.00  |
| No. of reflections   | 5870  |
| No. of parameters  | 300   |
| No. of restraints  | 1   |
| H-atom treatment   | H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement  |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.88, -0.82   |
| Absolute structure   | Flack <i>x</i> determined using 1289 quotients [( <i>I</i> <sup>+</sup> )-( <i>I</i> <sup>-</sup> )]/[( <i>I</i> <sup>+</sup> )+( <i>I</i> <sup>-</sup> )] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259). |
| Absolute structure parameter   | 0.00 (2)  |

| [1,4-di(4-pyridyl)piperazine-H][nido-Cb(SeMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]                                     |  |
|--|--|
| Chemical formula   | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> Se <sub>2</sub>  |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 560.69   |
| Crystal system, space group  | Triclinic, <i>P</i> -1   |
| Temperature (K)  | 296  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 9.4316 (4), 11.7393 (6), 13.1695 (7)   |
| α, β, γ (°)  | 91.699 (2), 107.070 (1), 110.878 (1)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1287.58 (11)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )  | 2.89   |
| Crystal size (mm)  | 0.23 × 0.11 × 0.09   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | APEXII, Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA] |
| <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>  | 0.690, 0.771   |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 31649, 5899, 4668  |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0.028  |
| (sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )  | 0.650  |
| Refinement   |  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.035, 0.093, 1.07   |
| No. of reflections   | 5899   |
| No. of parameters  | 301  |
| H-atom treatment   | H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement                         |
| Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )   | 0.63, -0.50  |

| [bpa-H][nido-CbI <sub>2</sub> ]  |   |
|--|---|
| Chemical formula   | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> B <sub>6</sub> I <sub>2</sub> [+isopropanol] |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 569.42  |
| Crystal system, space group  | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>  |
| Temperature (K)  | 150   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 11.8500 (7), 12.0645 (8), 18.8033 (12)  |
| <i>b</i> (°)   | 105.424 (3)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 2591.4 (3)  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Radiation type   | Mo <i>K</i> α   |
| <i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )   | 2.43  |
| Crystal size (mm)  | 0.24 × 0.06 × 0.04  |
| Data collection  |   |
| Diffractometer   | APEXII Bruker-AXS   |
| Absorption correction  | Multi-scan<br>[Sheldrick, G.M. (2014). <i>SADABS</i> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]                            |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.840, 0.907  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] reflections                             | 19747, 5868, 3582   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.060   |
| (sin <i>q</i> / <i>l</i> ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0.650   |
| Refinement   |   |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.043, 0.099, 0.97  |
| No. of reflections   | 5868  |
| No. of parameters  | 246   |
| H-atom treatment   | H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement  |
| D <sub>h</sub> <sub>max</sub> , D <sub>h</sub> <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                             | 0.69, -0.78   |

**Titre :** Liaisons halogène et chalcogène : activation et applications en ingénierie cristalline

**Mots clés :** transfert de charge, tétrathiafulvalènes, sigma-hole, chalcogène, électrocristallisation

**Résumé :** Cette thèse s'intéresse au développement de nouveaux matériaux moléculaires en tentant de contrôler leurs organisations à l'état solide.

La première partie de ce travail s'intéresse à l'utilisation d'un *cluster* de bore (l'*ortho*-carborane, abrégé *ortho*-Cb) comme groupe activateur des  $\sigma$ -hole des halogènes et des chalcogènes. À cette fin, nous avons conçu et synthétisé des dérivés chalcogénés de ce cluster (l'*ortho*-Cb(SeMe)<sub>2</sub> et l'*ortho*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>). Ces derniers ont pu être co-cristallisés pour former des chaînes supramoléculaires, auto-assemblées avec une variété de cations ammoniums en exhibant de très courtes liaisons chalcogène (20 % plus courte que la distance de contact). Ces dérivés de l'*ortho*-Cb ont également pu être co-cristallisés avec différentes bases de Lewis ditopiques neutres. Ces dernières structures présentent des liaisons chalcogène toute aussi fortes et directionnelles.

Dans une seconde partie, nous avons conçu et synthétisé quatre nouveaux donneurs d'électron dérivé des tétrathiafulvalènes (TTF). Nous nous sommes particulièrement focalisés sur la liaison chalcogène pour essayer de contrôler l'organisation cristalline. Ainsi, chacun de ces nouveaux donneurs porte deux groupes -SeMe. L'électro-cristallisation de ces nouveaux donneurs, avec des sels d'halogénure, oxyde les TTF (ce qui active les  $\sigma$ -hole des atomes de sélénium) pour obtenir un ensemble de structure ionique 1:1. Dans un deuxième temps, nous avons mis en œuvre la liaison chalcogène dans des complexes donneur-accepteur (DA) à transfert de charge entre des TTF séléniés (D) et des accepteurs (A) comme TCNQF<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2). Ceci nous a permis d'isoler deux polymorphes de [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ] dont l'un présente un comportement quase-métallique à haute température. Enfin, nous avons obtenu une phase [*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][TCNQ] qui semble être un très bon candidat pour investiguer une transition neutre-ionique.

**Title :** Halogen and chalcogen bonds: activation and applications in crystal engineering

**Keywords :** charge transfer, tetrathiafulvalenes, sigma-hole, chalcogen, electrocrystallization

**Abstract :** This thesis focuses on the development of new molecular materials by attempting to control their solid state organizations.

The first part of this work focuses on the use of a boron cluster (*ortho*-carborane, aka *ortho*-Cb) as a *sigma-hole* activating group of halogens and chalcogens. To this end, we designed and synthesized chalcogen derivatives of this cluster (*ortho*-Cb(SeMe)<sub>2</sub> and *ortho*-Cb(TeMe)<sub>2</sub>). The latter could be co-crystallized to form supramolecular chains, self-assembled with a variety of ammonium cations and show some very short chalcogen bonds (20% shorter than the contact distance). These *ortho*-Cb derivatives could also be co-crystallized with various neutral ditopic Lewis bases. The latter structures show equally strong and directional chalcogen bonds.

In a second part, we have designed and synthesized four new electron donors derived from tetrathiafulvalenes (TTF). Each of these new donors carries two -SeMe groups. Electrocrystallization of these new donors, with halide salts, oxidizes the TTFs (thus activating the sigma-holes of the selenium atoms) to obtain a 1:1 ionic structure set. In a second step, we implemented chalcogen bonding in charge-transfer donor-acceptor (DA) complexes between selenated TTFs (D) and acceptors (A) like TCNQF<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2). This allowed us to isolate two polymorphs of [EDT-TTF(SeMe)<sub>2</sub>][F<sub>2</sub>TCNQ], one of which exhibits a quasi-metallic behavior at high temperature. Finally, we obtained an [*ortho*-Me<sub>2</sub>TTF(SeMe)<sub>2</sub>][TCNQ] phase which seems to be a good candidate to investigate a neutral-ionic transition.