



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi - Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la matière

## MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : **chimie**

Option : Chimie organique et matériaux organiques



### *Synthèse et étude physico-chimique du complexe de Mn II incorporant un ligand sélénié à base de cœur TTF*

Soutenue publiquement par :

**Marwa BENSEGHIR**

Le 23 Mai 2017

Devant le jury :

HADJAR Sameh	M.C.B	Université de Tébessa	Présidente
DOUIB Haiet	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteur
BOUMEDJOUT Meriem	M.A.A	Université de Tébessa	Examinatrice

Année universitaire : 2016 / 2017

Note : 18,50 Mention :

Excellent

## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : BENSEGHIR Marwa

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Sciences de la matière

N° de carte d'étudiant : 12114012796

Année universitaire : 2016-2017

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Spécialité : Chimie organique et matériaux organiques

Intitulé du mémoire : Synthèse et étude physico-chimique du complexe de Mn(II) incorporant un ligand sélénié à base de cœur TTF

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 04/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :



## *Dédicace*

*Je dédie ce travail:*

*A mes chers parents*

*Il ne peut exister de mots pour leur exprimer tout  
mon amour et ma profonde gratitude...*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A toute ma famille*

*A mes copines : Narimene et Sabrina*

*A tous mes amis*

*A tous les gens que j'aime*

## **REMERCIEMENTS**

*En tout premier lieu je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour résister aux moments difficiles pour dépasser tous ces obstacles.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie dirigé par le Professeur **Abdelkrim GOUASMIA** à l'université Larbi Tébessi-Tébessa.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur **Abdelkrim GOUASMIA**, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux, son apport scientifique durant mes années d'études.*

*Je tiens à remercier vivement **Mme Haiet DOUIB**, Maître Assistant A à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur et pour sa permanente disponibilité. Je la remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique.*

*Je témoigne toute ma gratitude au **Mme Sameh HADJAR**, Maître de Conférence B à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.*

*Toute ma gratitude revient à **Mme Meriem BOUMEDJOUT**, Maître Assistant A à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au **Fabrice POINTIALLART**, **Bertrand LEFEUVRE**, **Zakaria DEBBAH**, **Hatem LAIB** pour leurs énorme aide afin de caractérisé nos échantillon (RX, UV-Visible, IR, propriétés magnétique, RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, étude théorique).*

*Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : **mes parents**. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours. J'ai tout appris et j'apprends encore d'eux. Je leur dois tout et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux.*

## ***RESUME***

L'élaboration de matériaux organiques présentant des propriétés multiple (électriques, magnétique) à partir de l'entité tétrathiafulvalène fait l'objet de nombreuses études actuelles en raison de leurs innombrables applications dans des domaines aussi variés.

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude de structure et des propriétés physico-chimiques d'un nouveau matériau à base de manganèse en utilisant comme ligand un dérivé organique fonctionnalisé et sélénié.

Dans ce cadre nous avons synthétisé un donneur dérivé de TTF dissymétriquement substitué à partir des précurseurs séléniés et soufrés préparés et purifiés préalablement.

L'obtention de molécule cible sous forme de cristaux de bonne qualité a permis de déterminer sa structure via les rayons X.

Ce ligand azoté mono dentate a été utilisé pour élaborer un nouveau complexe de coordination avec le manganèse un métal de transition.

La structure cristallographique du matériau montre un arrangement des entités organiques et inorganiques unidimensionnel le long de l'axe a.

Les potentiels redox du ligand et son complexe ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Les deux oxydations réversibles mono-électroniques ont également présentes dans les deux cas.

Les mesures magnétiques effectuées sur notre matériau révèlent un comportement paramagnétique de l'ion Mn II.

**Mots clés** : matériau moléculaire, tétrathiafulvalène, paramagnétique, métaux de transition, Complexes de coordination, magnétisme.

## *ABSTRACT*

Making of organic materials presenting multiple properties (electric, magnetic) from the entity tetrathiafulvalene is the subject of many current studies because of their innumerable applications in such varied fields.

The work presented in this memory is devoted to the study of structure and the physico-chemical properties of a new material containing manganese by using an organic ligand functionalized and selenious.

In this framework, we synthesized a dissymmetrical donor derived from TTF from the selenious and sulfur precursors prepared and purified beforehand.

Obtaining of Target molecule in the form of crystals of good quality made it possible to determine its structure via x-rays.

This ligand nitrogenized mono dentate was used to make a new complex of coordination with manganese a metal of transition.

The crystallographic structure of material shows an arrangement of the organic and inorganic entities unidimensional along axis a.

The potentials redox of the ligand and its complex were recorded under the same conditions. Two mono-electronic reversible oxidations have also presented in both cases.

The magnetic measurements taken on our material reveal a paramagnetic behavior of the ion Mn II.

**Key words** : material molecular, tetrathiafulvalene, paramagnetic, metals of transition, Complexes of coordination, magnetism.

## ملخص

تصنيع المواد العضوية ذات خصائص فيزيائية متعددة (كهربائية ، مغناطيسية) انطلاقا من رباعي الكبريت فولفالين ، يمثل موضوع العديد من الدراسات بسبب تطبيقاتها الغير محدودة في مجالات عديدة.

إن العمل المقدم في هذه المذكرة مخصص لدراسة البنية و الخصائص الفيزيوكيميائية لمادة تحتوي على المنغنيز باستخدام مشتق عضوي على وظائف و على السيلينيوم.

في هذا السياق قمنا بتحضير مانح للإلكترون مشتق من رباعي الكبريت فولفالين انطلاقا من مواد محضرة و منقاة مسبقا.

الحصول على الجزيئة المستهدفة على شكل بلورات ذات جودة عالية سمح بتحديد هيكلها بواسطة أشعة X.

هذه الجزيئة أحادية السن استخدمت لتصنيع معقد جديد مع المنغنيز كمعدن انتقالي.

البنية البلورية للمعقد تبين أن ترتيب الكيانات العضوية و اللاعضوية أحادي البعد على طول المحور أ.

كمونات الأكسدة و الإرجاع للجزيئة و معقدتها مسجلة في نفس الشروط. الأكسدتان العكوستان أحاديتا الإلكترون موجودتان في الحالتين.

تشير القياسات المغناطيسية التي أجريت على المادة المحضرة إلى أن سلوك الأيون Mn II بارامغناطيسي.

**الكلمات المفتاحية:** المواد الجزيئية ، رباعي الكبريت فولفالين ، البارامغناطيسية ، المعادن الانتقالية ، المعقدات التنسيقية ، المغناطيسية.



Introduction générale ..... 1

Références : ..... 3

## Chapitre I: Etude bibliographique

I. Les matériaux moléculaires multifonctionnels : ..... 4

I.1. Définition : ..... 4

I.2. Types de complexes : ..... 4

I.3. Structures géométriques des complexes : ..... 5

II. Les ligands : ..... 6

II.1. Définition : ..... 6

II.2. Types des ligands : ..... 6

III. Généralités sur les métaux de transition : ..... 9

III.1. Définition : ..... 9

III.2. Manganèse : ..... 11

III.3. Complexes à base de manganèse : ..... 12

IV. La conductivité électrique : ..... 13

IV.1. Notion de conductivité ( $\sigma$ ) : ..... 13

IV.2. Les matériaux organiques cristallins : ..... 14

IV.3. Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques : ..... 15

IV.3.1. Facteur structural : ..... 15

IV.3.1.1. Complexes de transfert de charge : ..... 15

IV.3.1.2. Sels d'ions radicaux : ..... 16

IV.3.2. Facteur électronique : ..... 16





IV.3.2.1. Complexes de transfert de charge : .....	17
IV.3.2.2. Sels d'ions radicaux : .....	17
V. Transition métal - isolant : .....	17
VI. Le magnétisme moléculaire : .....	21
VI.1. Définition : .....	21
VI.2. Les différents comportements magnétiques : .....	22
VI.3. Coexistence du magnétisme et de la supraconductivité : .....	25
VI.4. Coexistence du ferromagnétisme et de l'état métallique : .....	26
Références du chapitre 1 : .....	27

## Chapitre II :

### Synthèse et caractérisation des précurseurs et de TTF cible

I. Sélection de la molécule cible : .....	30
II. Choix de la stratégie de synthèse : .....	33
III. Synthèse et caractérisation des précurseurs : .....	34
III.1. Synthèse des précurseurs sélénié : .....	34
III.1.1. Synthèse de (2,2-diméthoxyéthyl)-N, N-penta méthylènedithiocarbamate : ..	35
III.1.2. Synthèse de Hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium : ..	35
III.1.3. Synthèse de 1,3-Dithiole-2-thione : .....	35
III.1.4. Synthèse de Bis (tétraabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélénoate) de zinc : .....	36
III.1.5. Synthèse de 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-thione : .....	36
III.1.6. Synthèse de 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-one : .....	37
III.2. Synthèse des précurseurs soufré : .....	37



III.2.1. Synthèse de Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc : .....	37
III.2.2. Synthèse de 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione : .....	38
IV. Caractérisations des précurseurs : .....	38
V. Synthèse et caractérisation de notre TTF cible : .....	40
V.1. Synthèse de 4,5-bis(méthylséléno)-4',5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène : .....	40
V.2. Caractérisations de TTF cible : .....	41
V.2.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : .....	41
V.2.2. La spectroscopie infrarouge (IR) : .....	43
V.2.3. La diffraction des rayons X par le monocristal : .....	44
V.2.3.1. Enregistrement : .....	44
V.2.3.2. Résolution de la structure : .....	44
V.2.3.3. La molécule : .....	45
V.2.4. Etude théorique : .....	47
V.2.4.1. Définition des orbitales moléculaires HOMO et LUMO : .....	47
V.2.4.2. Analyse des orbitales frontières : .....	47
Références du chapitre 2 : .....	49

### **Chapitre III :**

#### **Préparation du matériau et leurs propriétés physico-chimique**

I. Généralités sur les techniques de cristallisation : .....	50
II. Préparation du matériau Mn (hfac) <sub>2</sub> .(TTFSeMePy) <sub>2</sub> : .....	50



III. Caractérisation du matériau $Mn(hfac)_2 \cdot (TTFSeMePy)_2$ : .....	51
III.1. La spectroscopie infrarouge (IR) : .....	51
III.2. Etude par l'UV-Visible : .....	52
III.3. Diffraction des rayons X par le monocristal : .....	54
III.3.1. Description de la structure du matériau : .....	56
IV. Etude physico-chimique du matériau : .....	59
IV.1. Etude électrochimique : .....	59
IV.1.1. Voltammétrie cyclique : .....	59
IV.1.1.1. Notions de voltamétrie cyclique : .....	59
IV.1.1.2. Principe de Voltamétrie cyclique : .....	59
IV.1.1.3. Avantages de la voltammétrie cyclique : .....	61
IV.1.2. Appareillage : .....	61
IV.1.2.1. Cellule électrochimique : .....	61
IV.1.3. Préparation des solutions : .....	62
IV.1.3.1. Choix du solvant et d'électrolyte support : .....	62
IV.1.4. Résultat et discussions : .....	63
IV.2. Etude de propriété magnétique : .....	65
Références du chapitre 3 : .....	66
Conclusion générale .....	67
Annexes .....	69
Annexe 1 .....	69
Annexe 2 .....	76



<b>Tableau 1.1</b> : Exemple des complexes .....	5
<b>Tableau 1.2</b> : regroupe quelques propriétés physico-chimiques du manganèse .....	12
<b>Tableau 2.1</b> : Caractéristiques des précurseurs sélénié .....	39
<b>Tableau 2.2</b> : Caractéristiques des précurseurs soufré .....	40
<b>Tableau 2.3</b> : Caractéristiques du TTF synthétisé .....	41
<b>Tableau 2.4</b> : Principales bandes d'absorption IR de TTFSeMePy synthétisé .....	43
<b>Tableau 2.5</b> : Données cristallographiques sur la maille de $C_{15}H_{13}NS_6Se_2$ .....	45
<b>Tableau 3.1</b> : Données principales des réactifs utilisés pour la synthèse .....	51
<b>Tableau 3.2</b> : Propriétés physiques principales des solvants utilisés .....	51
<b>Tableau 3.3</b> : Principales bandes d'absorption IR du complexe $Mn(hfac)_2.(TTFSeMePy)_2$ .....	52
<b>Tableau 3.4</b> : Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques des produits synthétisés .....	53
<b>Tableau 3.5</b> : Données cristallographiques du complexe $Mn(hfac)_2.(TTFSeMePy)_2$ .....	54
<b>Tableau 3.6</b> : Potentiels d'oxydation du TTF cible et du matériau .....	64



<b>Figure 1.1</b> : Exemples des ligands tétradentés .....	7
<b>Figure 1.2</b> : Structure de l'unité TTF .....	7
<b>Figure 1.3</b> : Les trois états d'oxydation du TTF .....	8
<b>Figure 1.4</b> : Voltampérogramme du TTF ( $10^{-3}$ M dans $\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{TBAPF}_6$ ( $10^{-1}$ M)) ..	8
<b>Figure 1.5</b> : Quelques exemples des TTFs .....	9
<b>Figure 1.6</b> : Les orbitales d .....	10
<b>Figure 1.7</b> : Tableau périodique .....	11
<b>Figure 1.8</b> : Exemples des complexes de manganèse avec des TTFs .....	12
<b>Figure 1.9</b> : Structure du complexe à transfert de charge TTF-TCNQ, empilement selon l'axe b .....	18
<b>Figure 1.10</b> : Bande de conduction pour trois comportements électriques, avec les niveaux occupés en gris et les niveaux inoccupés en blanc a $T = 0$ K (gauche)	
Rapport entre $\sigma$ et $\sigma$ (RT) du TTF-TCNQ en fonction de la température (droite).....	18
<b>Figure 1.11</b> : Analogues de TTF à base de Sélénium (gauche) et de Tellure (droite) .....	19
<b>Figure 1.12</b> : Structure cristalline du $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ montrant les empilements donneurs-anions et les interactions quasi-bidimensionnelles entre les dimères de BEDT-TTF .....	20
<b>Figure 1.13</b> : Exemples de TTF étendu à gauche, de TTF fusionné en bas à droite et dimère de TTF en haut à droite .....	20
<b>Figure 1.14</b> : Courbes de $\chi_M = f(T)$ a gauche et $\chi_M T = f(T)$ a droite, avec le paramagnétisme en noir(P), le ferromagnétisme en rouge (F), et l'antiferromagnétisme en bleu (AF) .....	23



<b>Figure 1.15</b> : Orientation des moments magnétiques pour les comportements paramagnétismes .....	23
<b>Figure 1.16</b> : Orientation des moments magnétiques pour les comportements antiferromagnétismes .....	24
<b>Figure 1.17</b> : Orientation des moments magnétiques pour les comportements ferrimagnétismes .....	24
<b>Figure 1.18</b> : Orientation des moments magnétiques pour les comportements ferromagnétismes .....	25
<b>Figure 1.19</b> : Formule moléculaire de BEDT-TSF ou BETS .....	26
<b>Figure 2.1</b> : Synthèse de ligands TTF-pyridine .....	31
<b>Figure 2.2</b> : D'autres exemples de TTF-pyridine .....	31
<b>Figure 2.3</b> : Ligands TTF-pyridine et complexes métalliques .....	32
<b>Figure 2.4</b> : Association TTF-iminepyridine .....	33
<b>Figure 2.5</b> : déplacement chimique $^1\text{H}$ du TTFSeMePy en (ppm) .....	41
<b>Figure 2.6</b> : RMN $^1\text{H}$ du ligand TTFSeMePy .....	42
<b>Figure 2.7</b> : Extention de la zone (3-5 ppm) du spectre RMN $^1\text{H}$ .....	42
<b>Figure 2.8</b> : Déplacement chimiques des protons de la pyridine .....	42
<b>Figure 2.9</b> : déplacement chimique $^{13}\text{C}$ du TTFSeMePy en (ppm) .....	43
<b>Figure 2.10</b> : Spectre IR du TTFSeMePy non symétrique .....	43
<b>Figure 2.11</b> : Présentation de la molécule TTFSeMePy .....	45
<b>Figure 2.12</b> : L'agencement des dimères centrosymétriques .....	46
<b>Figure 2.13</b> : Empilement cristalline du TTFSeMePy selon l'axe (c) .....	46



<b>Figure 2.14 :</b> Empilement cristalline du TTFSeMePy selon le plan (bc) .....	47
<b>Figure 2.15 :</b> HOMO du TTF synthétisé .....	48
<b>Figure 2.16 :</b> LUMO du TTF synthétisé .....	48
<b>Figure 3.1 :</b> Spectre IR du complexe $Mn(hfac)_2(TTFSeMePy)_2$ .....	51
<b>Figure 3.2 :</b> Spectre d'absorption de la solution du complexe $Mn(hfac)_2(TTFSeMePy)_2$ .....	52
<b>Figure 3.3 :</b> Spectre d'absorption de la solution du TTFSeMePy .....	53
<b>Figure 3.4 :</b> Projection de la maille élémentaire du matériau selon l'axe a .....	55
<b>Figure 3.5 :</b> Structure cristalline du matériau $Mn(hfac)_2(TTFSeMePy)_2$ .....	55
<b>Figure 3.6 :</b> Empilement cristalline du matériau, à gauche : vue selon l'axe (c), à droite : vue selon l'axe (a) .....	56
<b>Figure 3.7 :</b> Présentation de l'ion centrale en polyédre .....	57
<b>Figure 3.8 :</b> Représentation du matériau selon le plan (bc) en bâtonnet .....	57
<b>Figure 3.9 :</b> Présentation de structure cristalline du matériau, l'entité organique en sphère pleine et l'entité inorganique en boule .....	58
<b>Figure 3.10 :</b> Les courts contacts au sein de notre matériau .....	58
<b>Figure 3.11 :</b> L'allure générale d'un voltammogramme .....	61
<b>Figure 3.12 :</b> Cellule électrochimique à 3 électrodes .....	62
<b>Figure 3.13 :</b> Voltammogramme du TTFSeMePy .....	63
<b>Figure 3.14 :</b> Voltammogramme du matériau .....	63
<b>Figure 3.15 :</b> Voltammogramme du TTFSeMePy et du matériau .....	64



**Figure 3.16:** Dépendances de température de  $\chi_M T$  pour le matériau ..... 65

**Figure 3.17:** Variation de champ de l'aimantation pour le matériau ..... 65





<b>Schéma 1.1:</b> Synthèses des quelques complexes à base de manganèse .....	13
<b>Schéma 1.2 :</b> Empilement colonnaire alterné .....	15
<b>Schéma 1.3 :</b> Empilement colonnaire séparé .....	16
<b>Schéma 1.4 :</b> Empilement colonnaire des SIR .....	16
<b>Schéma 2.1 :</b> Couplage croisé des deux chalcogénones .....	34
<b>Schéma 2.2 :</b> Séquence réactionnelle des précurseurs sélénié .....	34
<b>Schéma 2.3 :</b> Synthèse de (2,2-diméthoxyéthyl)-N, N-penta méthylènedithiocarbamate .....	35
<b>Schéma 2.4 :</b> Synthèse de Hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium .....	35
<b>Schéma 2.5 :</b> Synthèse de 1,3-Dithiole-2-thione .....	36
<b>Schéma 2.6 :</b> Synthèse de Bis (tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélénoate) de zinc .....	36
<b>Schéma 2.7 :</b> Synthèse de 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-thione .....	36
<b>Schéma 2.8 :</b> La conversion : thione <u>5</u> -one <u>6</u> .....	37
<b>Schéma 2.9 :</b> Séquence réactionnelle des précurseurs soufré .....	37
<b>Schéma 2.10 :</b> Synthèse de Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc .....	38
<b>Schéma 2.11 :</b> Synthèse de 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione .....	38

## Liste des abréviations

**A** : Accepteur

**ACN** : Acétonitrile

**AcOH** : Acide acétique

**Ag** : Argent

**BEDT-TTF** : Bis(éthylénedithio)tétrathiafulvalène

**BETS** : Bis(éthylénedithio)tétrasélenafulvalène

**D** : Donneur

**DCM** : Dichlorométhane

**DIPA** : Diisopropylamine

**DMET** : Diméthyl(éthylénedithio)disélenodithiafulvalène

**DMF** : Diméthylformamide

**DMSO**: Diméthylsulfoxyde

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire

**ECS** : Electrode au calomel saturé

**éq** : Equivalent

**EtOH** : Ethanol

**hfac** : Hexafluoroacétylacétonate

**HMTTeF** : Hexaméthylènetétratellurafulvalène

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

$\lambda$  : Longueur d'onde

**IR** : Infrarouge

**LDA** : Lithium diisopropylamide

**LUMO** : Lowest Occupied Molecular Orbital

**Me** : Méthyl

**MeOH** : Méthanol

**n-BuLi** : n-Butyllithium

**Ox** : Oxalate

**Ph** : Phényle

**Pt** : Platine

**Py** : Pyridine

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**RX** : Rayons X

**S** : Soufre

**Se** : Sélénium

**TBAPF<sub>6</sub>** ou **nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>** : tétrabutylammonium hexafluorophosphate

**TCI-TTF** : Tétrachlorotétrathiafulvalène

**TCNQ** : Tétracyanoquinodiméthane

**THF** : Tétrahydrofurane

**TMTSF** : Tétraméthyltétrasélenafulvalène

**TMTTF** : Tétraméthyltétrathiafulvalène

**TSF**: Tétrasélenafulvalène

**TTeF** : Tétratellurafulvalène

**TTF**: Tétrathiafulvalène

**u.a.** Unité arbitraire

**UV** : Ultra violet

# *INTRODUCTION GENERALE*



## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis l'antiquité, le progrès des civilisations a été intimement lié à la nature des matériaux et des dispositifs que l'homme avait à sa disposition pour répondre à ses besoins.

Actuellement, même si les matériaux sont déjà très variés et dédiés à des usages de plus en plus spécifiques, nos sociétés modernes exigent encore plus de nouveaux matériaux, qui doivent répondre à des besoins de plus en plus précis. La chimie moléculaire peut apporter une contribution importante dans ce domaine, grâce à la flexibilité des méthodes de synthèse.

Ainsi, les composés moléculaires, formés d'édifices solides dans lesquels sont organisées les molécules, semblent être des candidats intéressants pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Le contrôle de leurs propriétés physiques peut se faire d'une façon très subtile, et « à la carte », grâce à la flexibilité de synthèse de la chimie moléculaire. L'agencement des molécules constitutives du composé moléculaire peut induire des interactions particulières, provoquant l'apparition de propriétés physiques uniques ou multiples, comme la conductivité électrique,<sup>[1-2]</sup> le magnétisme,<sup>[3]</sup> ou le photochromisme,<sup>[4]</sup> etc.

De nos jours, un grand intérêt est consacré aux matériaux moléculaires conducteurs (moléculaires ou polymères), dans le but d'obtenir des composés doués de propriétés électriques « classiques » associant des propriétés mécaniques améliorées, pour d'éventuelles applications en électronique moléculaire (conducteurs ou semi-conducteurs, diodes, transistors, écrans plats et/ou souples...)<sup>[5-6]</sup>.

Durant les dernières décennies, l'étude et la recherche de la communauté sur les matériaux multifonctionnels ont acquis une grande importance pour les chimistes et les physiciens, puisqu'il s'agit d'un ensemble de composés qui présente une coexistence entre plusieurs propriétés physiques<sup>[7]</sup>.

Les matériaux multifonctionnels sont des complexes de coordination dans lesquelles divers anions ou molécules neutres, qu'on appelle des ligands, comme le cœur tétrathiafulvalène qui est riche en électrons  $\pi$  et connu par son activité redox et



ses propriétés de conduction. se lie à un atome ou à un ion paramagnétique, soit un ion de transition 3d ou 4d soit un lanthanide. Ces derniers permettent la formation de complexes avec des propriétés de luminescence et magnétiques<sup>[7]</sup>.

Cette ressource présente la formation de la liaison chimique entre le métal et le ligand dans le cadre de l'approche de la liaison de valence. Elle peut aisément se comprendre en terme d'occupation électronique des orbitales *d* de l'ion métallique<sup>[8]</sup>.

L'aptitude des éléments de transition à adopter des valences mixtes et des coordinations variées est une source de grande diversité structurale. Par un contrôle des conditions de synthèse et des possibilités de substitution ionique, de nouvelles structures peuvent être obtenues mais, surtout, les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être modifiées permettant d'obtenir une gamme très large de matériaux aux propriétés variées<sup>[9]</sup>.

Ce mémoire se compose de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale et une étude bibliographique sur les matériaux moléculaires multifonctionnels, leurs compositions, leurs classifications, leurs propriétés.

Le second chapitre présente la synthèse et la caractérisation des différents précurseurs soufrés et sélénés puis la synthèse et la caractérisation d'un ligand à base du cœur TTF.

Le dernier chapitre traite successivement la préparation de notre nouveau matériau à base du manganèse, la caractérisation par différentes méthodes (IR, UV-Visible, Rx) et étude de leurs propriétés physico-chimiques (étude électrochimique et magnétisme).

Enfin, dans la conclusion nous résumons l'essentiel des résultats de notre travail.



**Références :**

- [1] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.
- [2] L. Brossard, M. Ribault, M. Bousseau, L. Valade, P. Cassoux, *C. R. Acad. Sci., Ser. 2* **1986**, *302*, 205-210.
- [3] O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [4] P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861-884.
- [5] H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3173-3181.
- [6] Y. Huang, X. Duan, Yi Cui, Lincoln J. Lauhon, K.-H. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *294*, 1313.
- [7] COSQUER, G. Magnétisme et luminescence de complexes d'ions 3d, 4f et 3d4f à ligands électroactifs : vers des matériaux à propriétés multiples. Thèse de doctorat : UFR Sciences et propriétés de la matière - Université Rennes 1. **2012**
- [8] Rao, C. N. R. (1992). "Chemistry of advanced materials". Blackwell.
- [9] Raveau, B. and Rao, C. N. R. (1995). "Transition Metal Oxides".

# *Chapitre 1*

## *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*



## **I. Les matériaux moléculaires multifonctionnels :**

### **I.1. Définition :**

Le terme « matériau multifonctionnel » définit un ensemble de composés, ou de composites, présentant plusieurs propriétés physiques. Ces propriétés englobent un large domaine de la physique, de l'optique au magnétisme en passant par la conductivité électrique. Plus que la coexistence de propriétés physiques, les matériaux multifonctionnels permettent dans certain cas d'obtenir, par synergie entre ces propriétés, une nouvelle propriété. La magnétorésistance, découverte en 1856, modifie la résistivité d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique. Un autre exemple est le dichroïsme magnétochiral <sup>[1]</sup>, propriété associant le magnétisme et la chiralité.

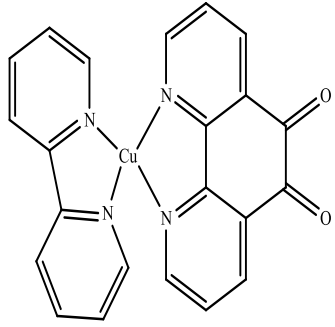
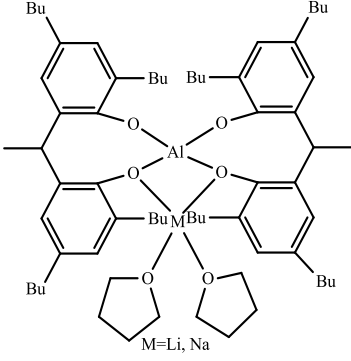
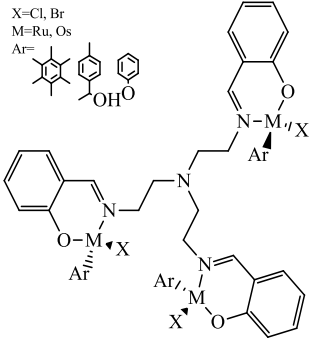
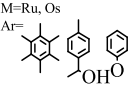
En chimie, un complexe est constitué d'un atome ou d'un ion central, qui est généralement métallique et qu'on appelle le centre de coordination, et d'un réseau périphérique de molécules ou d'ions qui l'entourent, ils sont à leur tour connu en tant que ligands ou d'agents complexants. De nombreux composés contenant des métaux, en particulier ceux des métaux de transition, sont des complexes de coordination.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands<sup>[2]</sup>.

### **I.2. Types de complexes :**

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données dans le tableau 1.1 sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire)<sup>[3,4,5]</sup>.

**Tableau 1.1 : Exemple des complexes.**

Monométallique	Bimétallique	Trimétallique
		 <p> <math>X = \text{Cl, Br}</math>  <math>M = \text{Ru, Os}</math>  <math>\text{Ar} =</math>  </p>

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé Agrégat (cluster en anglais).

### I.3. Structures géométriques des complexes<sup>[2]</sup> :

La structure géométrique d'un complexe de coordination dépend de son nombre de coordination. Il est égal au nombre de ligands liés au métal. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

De nos jours, le nombre de coordination d'un atome est compris entre 2 et 12. Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre etc, le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6.

L'importance des propriétés des complexes est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale. Ces composés peuvent former des liaisons de coordination en particulier avec les métaux de transition à cause de leurs propriétés complexantes.

## II. Les ligands :

### II.1. Définition :

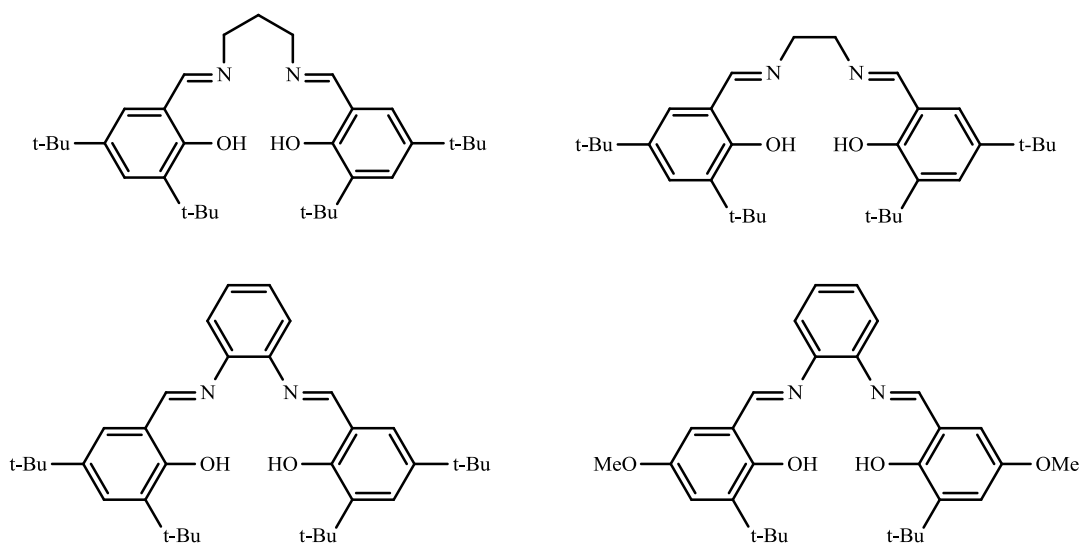
Les molécules ou atomes qui entourent l'atome central sont appelées des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectées au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), des molécules neutres (comme l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ou minéraux comme l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{-3}$ ) [6].

### II.2. Types des ligands<sup>[7]</sup> :

Les ligands sont de différents types ; parmi les plus courants on trouve des molécules comme l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou l'ammoniac  $\text{NH}_3$  ou des anions comme les chlorures  $\text{Cl}^-$ , les cyanures  $\text{CN}^-$ , les hydroxydes  $\text{OH}^-$ ... En première approximation, la capacité d'un ligand à se lier à un métal est corrélée à sa nucléophilie dans les réactions organiques.

Les molécules portant plusieurs fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de ligands sont des ligands polydentates (leur denticité est supérieure à 1). La liaison des ligands polydentates est favorisée par rapport à celle des ligands monodentates.

Si des ligands au minimum bidentates peuvent former des cycles à 5 ou 6 avec le cation central (ces cycles sont, comme en chimie organique, favorisés thermodynamiquement), la stabilité du complexe est améliorée. Il s'agit de l'effet chélate. L'étymologie de ce mot révèle son sens : en effet, il dérive du grec *khêlê* : « pince ». La stabilisation supplémentaire due à l'effet chélate tire son origine du fait que la liaison au cation central de la première fonction pouvant servir de ligand place à proximité du cation les autres doublets libres de la molécule, ce qui est favorable.



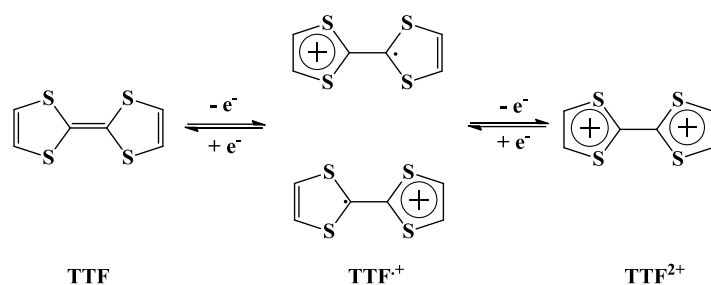
**Figure 1.1 :** Exemples des ligands tétradentés<sup>[2]</sup>.

Un exemple typique peuvent jouer le rôle de ligand avec les métaux de transition c'est le tétrathiafulvalène, généralement abrégé TTF, est une molécule constituée de deux hétérocycles 1,3- ditiols, contenant du soufre de formule brute  $C_6H_4S_4$  (Figure 1.2).



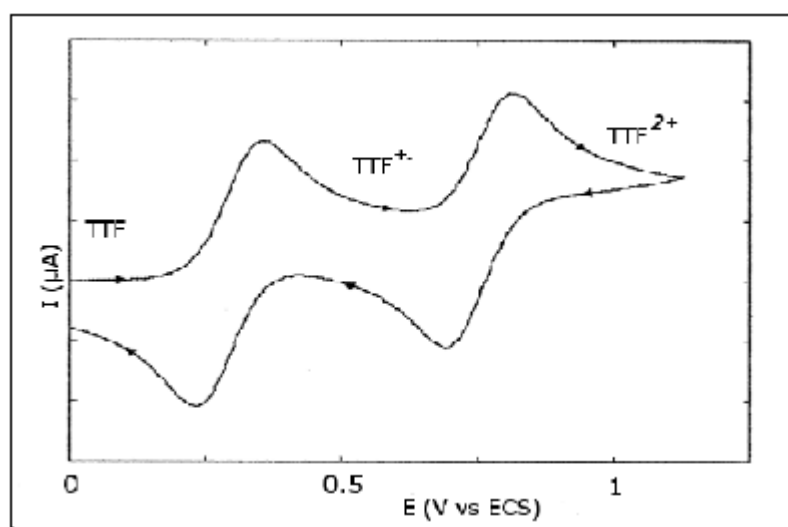
**Figure 1.2 :** Structure de l'unité TTF.

Son intérêt principal réside dans sa faculté à céder un ou deux électrons, et ce, de manière parfaitement réversible. Les états radical cation puis dication obtenus par oxydation de l'unité sont stables grâce à la présence d'une conjugaison qui délocalise la charge sur l'ensemble de la molécule. De plus, contrairement à l'état neutre, les formes oxydées présentent un caractère aromatique (Figure 1.3) <sup>[8]</sup>.



**Figure 1.3 :** Les trois états d'oxydation du TTF.

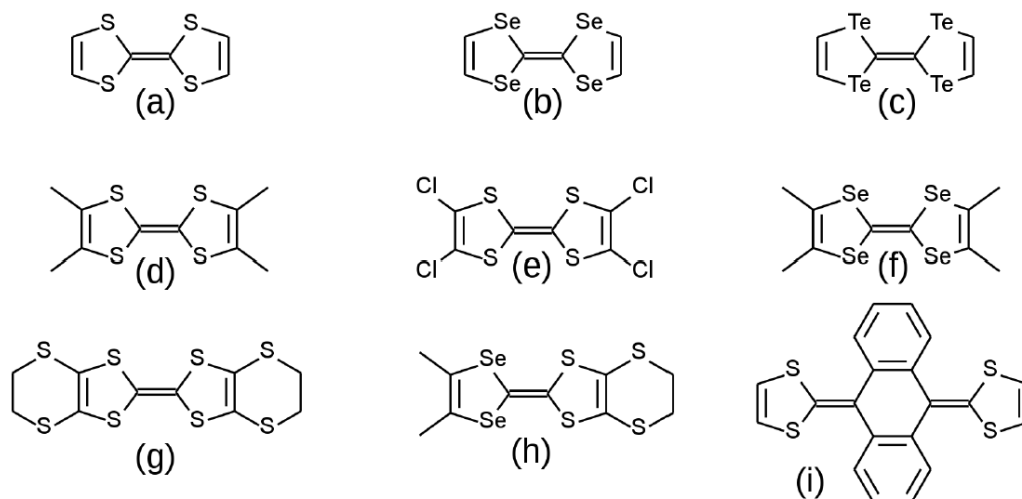
Les voltampérogrammes réalisés sur les dérivés du TTF illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues d'oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour (Figure 1.4). Notons ici que les potentiels observés, respectivement de 0.37 et 0.67 V/ECS pour le TTF, attestent de l'accessibilité aisée aux états oxydés par voie électrochimique ou par action d'un bon nombre d'oxydants<sup>[8]</sup>.



**Figure 1.4 :** Voltampérogramme du TTF ( $10^{-3}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{TBAPF}_6$  ( $10^{-1}$  M)).

Sur un plan structural, l'unité TTF a une conformation légèrement incurvée qui devient parfaitement plane pour l'état radical cation. En général à l'état solide, comme pour toute molécule plane aromatique, les dérivés TTF forment des empilements par des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Ces arrangements sont stabilisés par des interactions soufre-soufre au sein des piles mais également entre piles voisines<sup>[8]</sup>.

Ces structures peuvent présenter des propriétés électriques remarquables puisque l'état de charge d'un donneur oxydé peut être transféré à son voisin. Ainsi de proche en proche, la migration des charges, principalement le long des empilements, est possible dans ces matériaux. Cette propriété est décrite sur un plan théorique par un modèle de recouvrement orbitalaire entre les entités de la pile<sup>[9]</sup>.



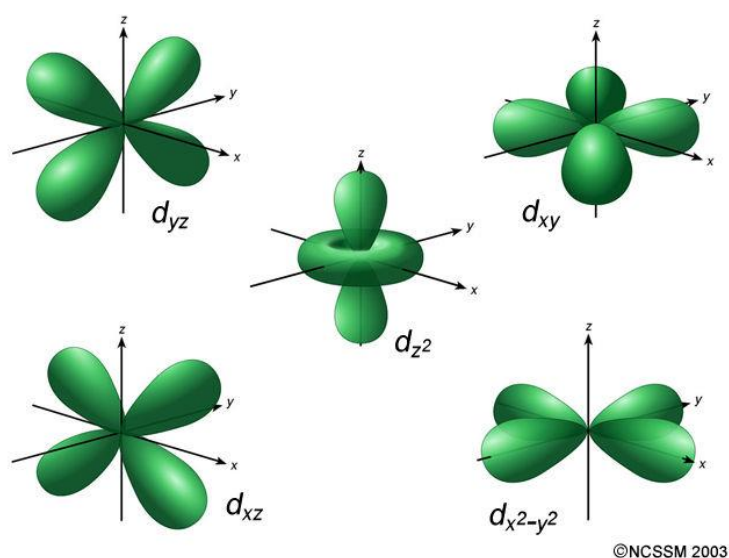
**Figure 1.5 :** Quelques exemples des TTFs.

(a): TTF, (b): TSF, (c): TTeF, (d): TMTTF, (e): TCl-TTF, (f): TMTSF, (g): BEDT-TTF, (h): DMET, (i): 1,3-Dithiole, 2,2'-(9,10 anthracénédiylidene).

### III. Généralités sur les métaux de transition :

#### III.1. Définition<sup>[10]</sup> :

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p.



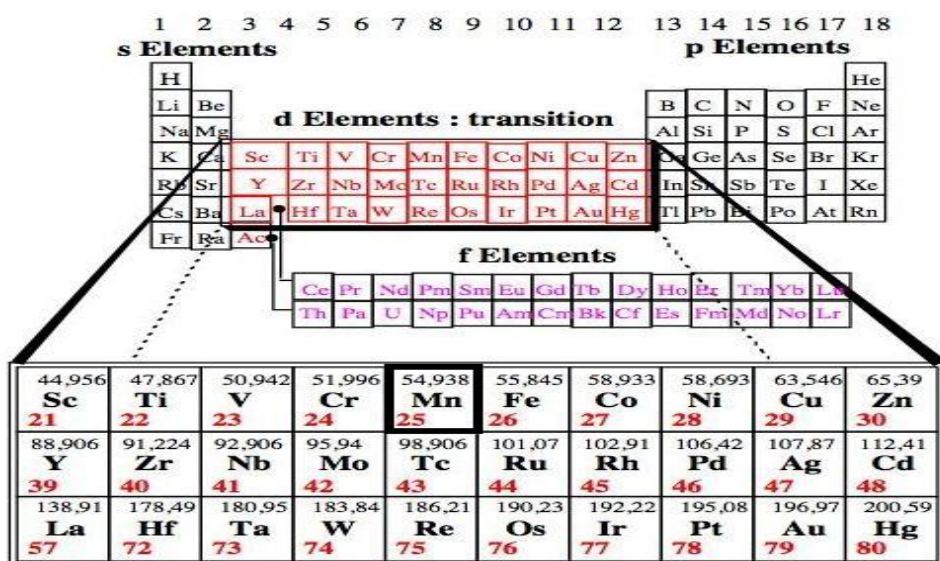
**Figure 1.6 :** Les orbitales d.

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupe s'appelés ligand ou coordinat.

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cuivre (Cu), le Cadmium (Cd), le Cobalt (Co) et le nickel (Ni), sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé.

Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe V et VI de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique « d » partiellement remplies.



44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39
<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41
<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>
<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59
<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>
<b>57</b>	<b>72</b>	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>

Figure 1.7 : Tableau périodique.

### III.2. Manganèse :

C'est le métal le plus électropositif ( $E^\circ_{(Mn^{2+}/Mn)} = -1.17V$ ) obtenu par électrolyse en milieu aqueux. On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse en milieu de sulfate d'ammonium<sup>[11]</sup>.

Le manganèse (symbole Mn,  $n^\circ$  atomique 25) est un métal de transition gris clair, brillant comme l'acier, avec des reflets rougeâtres. C'est un métal dur, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Il se situe en tête de la colonne VII A de la classification périodique et au centre de la série des éléments dits de transition de la quatrième période, entre le chrome et le fer. Il possède des analogies aussi bien avec les éléments de transition qu'avec ceux de sa propre colonne : technétium et rhénium. En revanche, les analogies avec les éléments du groupe VII B (halogènes) ne sont marquées qu'au degré d'oxydation le plus élevé : ainsi  $KClO_4$  et  $KMnO_4$  sont isomorphes avec des solubilités assez voisines<sup>[12]</sup>.

La configuration électronique externe de l'atome comprend sept électrons : cinq au niveau 3d et deux au niveau 4s. Les degrés d'oxydation de zéro à + VII existent, mais,



en raison de la configuration externe particulièrement stable ( $3d^5$ ) de l'ion  $Mn^{2+}$ , la plus grande partie des complexes du manganèse présentent cet état de valence<sup>[13]</sup>.

Le manganèse naturel, de masse atomique 54,938, ne comporte qu'un seul isotope, stable, de masse 55. On connaît vingt-cinq isotopes artificiels radioactifs, de masses allant de 44 à 54, et de 56 à 69<sup>[14]</sup>.

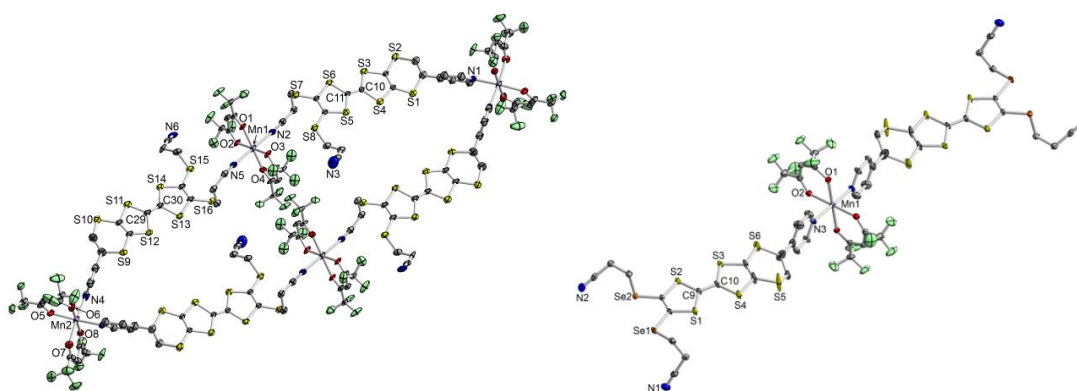
**Tableau 1.2 :** Propriétés physico-chimiques du manganèse<sup>[11]</sup>.

Symbole chimique	Mn	Point d'ébullition	1961,9°C
Etat ordinaire	Solide	Masse atomique	54,938
Structure cristalline	Cubique	Energie de fusion	12,05Kj/mol
Point de fusion	1234,9°C	Configuration Electronique	[Ar] $4s^2 3d^5$

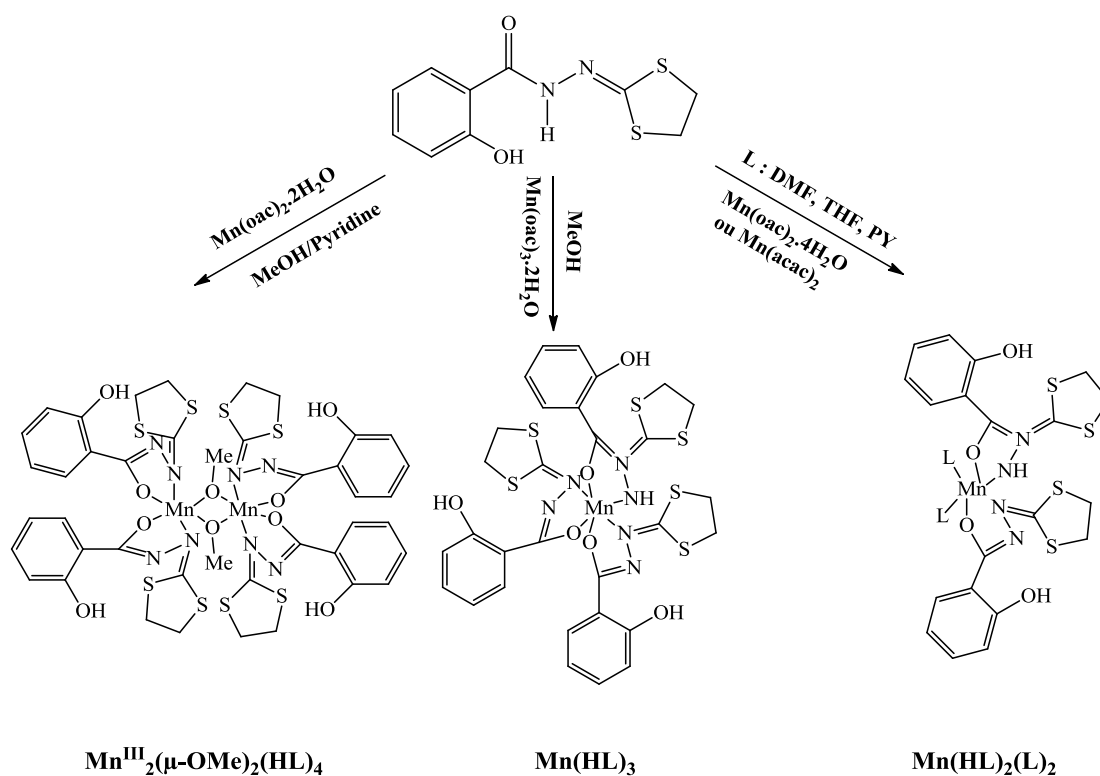
### III.3. Complexes à base de manganèse :

L'un des intérêts principaux du manganèse pour le chimiste est qu'il possède de nombreux degrés d'oxydation stables (II, III, IV et VII). Il était donc utile de profiter de ces nombreux degrés d'oxydation ainsi que de l'utilisation des ligands organiques pour préparer des molécules magnétiques.

Quelques synthèses qui ont été effectuées avec ce ligand, en utilisant différents solvants organiques et avec différents sels de manganèse, ont abouties à des complexes mononucléaires et binucléaire de manganèse (II) et (III)<sup>[15,16]</sup>.



**Figure 1.8 :** Exemples des complexes de manganèse avec des TTFs<sup>[17]</sup>.



*Schéma 1.1: Synthèses des quelques complexes à base de manganèse.*

#### IV. La conductivité électrique<sup>[18]</sup> :

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

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

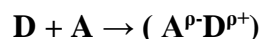
- ↗ Conducteur :  $1 < \sigma < 10^6$  ( tel que : Cu, Hg, métaux précieux,...)
- ↗ Semi-conducteur :  $10^{-4} < \sigma < 1$  ( cas de Si, Ge,...)
- ↗ Isolant :  $\sigma < 10^{-4}$  (exemple : soufre, téflon,...)

## IV.2. Les matériaux organiques cristallins<sup>[18]</sup> :

Il existe deux types de matériaux cristallins :

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

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



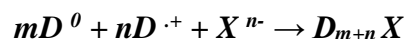
$\rho$  est appelé degré de transfert de charge.

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

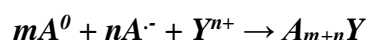
### b) Les sels d'ions radicaux (SIR) : $D_n X_m$

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

↳ Sel à radical cation :



↳ Sel à radical anion :



### IV.3. Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques<sup>[18]</sup> :

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

#### IV.3.1. Facteur structural :

##### IV.3.1.1. Complexes de transfert de charge (CTC) :

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

##### a) empilement colonnaire alterné

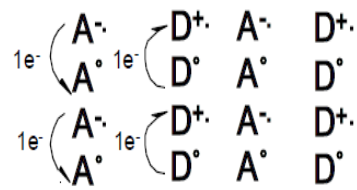
Le premier est un empilement colonnaire alterné entre le donneur D et l'accepteur A. Ce type d'arrangement défavorise la délocalisation des électrons libres ; ce qui conduit à des composés isolants.



*Schéma 1.2 : Empilement colonnaire alterné.*

##### b) empilement colonnaire séparé

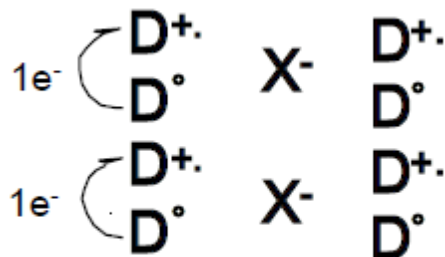
Le second est un empilement formé de colonnes de donneurs et d'accepteurs juxtaposées. Les molécules de donneurs et d'accepteurs doivent donc être plutôt planes avec un faible encombrement stérique pour favoriser un empilement régulier de type séparé. Cette caractéristique semble être essentielle à la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



*Schéma 1.3 : Empilement colonnaire séparé.*

#### IV.3.1.2. Sels d'ions radicaux (SIR) :

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



*Schéma 1.4 : Empilement colonnaire des SIR.*

#### IV.3.2. Facteur électronique :

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

#### IV.3.2.1. Complexes de transfert de charge<sup>[19]</sup> :

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

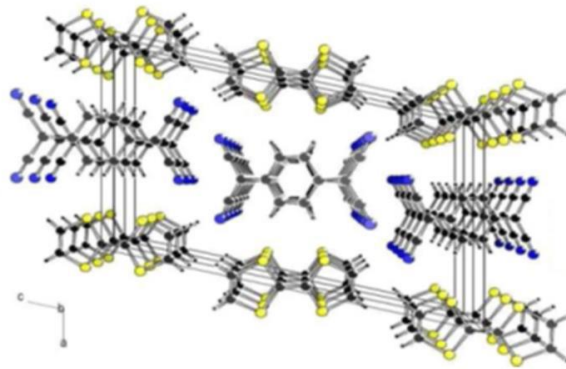
- ↳  $\rho = 0$  : Complexe  $D^0A^0$  isolant (aucun électron à délocaliser).
- ↳  $\rho = 1$  : Complexe  $D^+A^-$  semi-conducteur ou isolant (la délocalisation électronique implique le passage par des états doublements chargés défavorables).
- ↳  $0 < \rho < 1$  : Complexe  $D^{\delta+}A^{\delta-}$  conducteur si la structure est favorable (les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique se fait aisément).

#### IV.3.2.2. Sels d'ions radicaux :

Pour les SIR, on retrouve dans la plupart des cas l'état de valence mixte des systèmes conducteurs. Ainsi pour les SIR de la famille des TTF représentés par la formule  $D_nX_m$  et ayant un empilement favorable, si la stœchiométrie est telle que  $n > m$  le matériau est conducteur. C'est le cas du sel à valence mixte  $(TTF)Cl_{0,68}$  et de bien d'autres sels qui possèdent la stœchiométrie  $(TTF)_2X$ , comme le  $(TMTTF)_2Br$ . Par contre, en absence de valence mixte, les sels de type  $(TTF)_1Cl_1$  assimilables à un CTC ionique dont le donneur est totalement oxydé, sont des matériaux isolants<sup>[20]</sup>.

#### V. Transition métal - isolant :

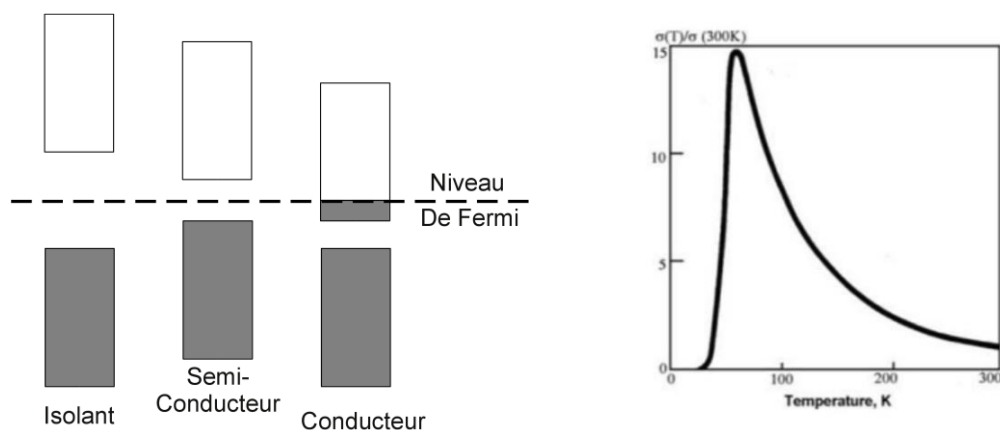
L'association des unités TTF et TCNQ permet d'obtenir le premier métal organique<sup>[21]</sup>.



**Figure 1.9 :** Structure du complexe à transfert de charge TTF-TCNQ, empilement selon l'axe *b*.

La structure cristalline du complexe TTF-TCNQ présente des empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. Ce matériau présente une conductivité élevée à température ambiante et un comportement métallique dans un domaine donné de température, subit à basse température une transition métal - isolant et ouverture d'un gap d'énergie au niveau de Fermi (Figure 1.10) due à une distorsion structurale connue sous le nom de distorsion de Peierls [22-23].

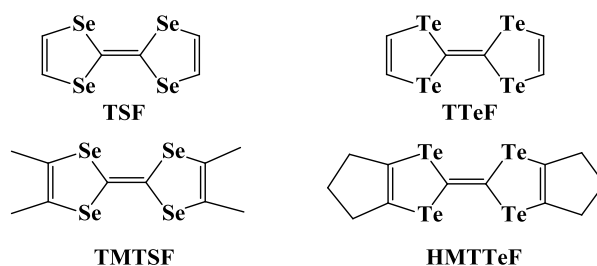
Des études effectuées montrent que ce phénomène est le résultat des interactions moléculaires uniquement intracolonnaires sans interactions interchaines. Ceci rend donc le système semi conducteur voire isolant.



**Figure 1.10 :** Bande de conduction pour trois comportements électriques, avec les niveaux occupés en gris et les niveaux inoccupés en blanc à  $T = 0$  K (gauche) Rapport entre  $\sigma$  et  $\sigma (RT)$  du TTF-TCNQ en fonction de la température (droite).

De nombreuses recherches sur le TTF ont visé à augmenter la dimensionnalité des matériaux obtenus pour pallier à cette limitation. Deux techniques ont principalement été mises en œuvre pour y parvenir.

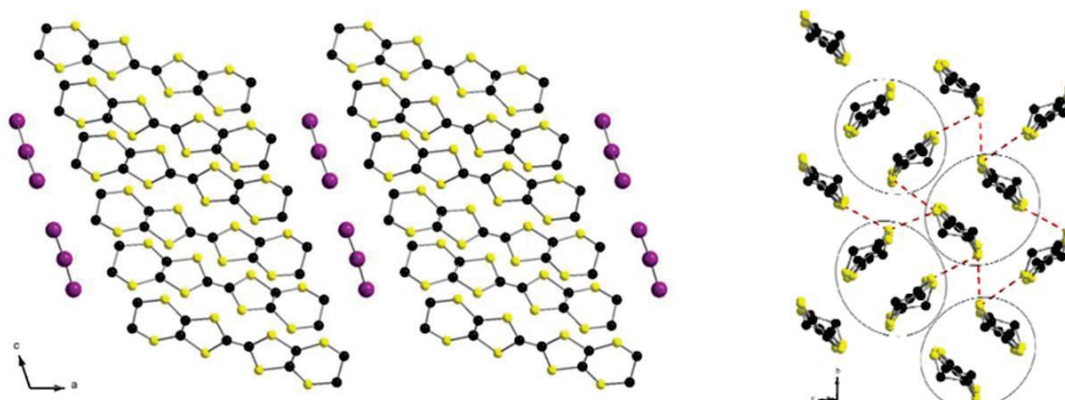
Tout d'abord, les interactions latérales entre les empilements de donneurs peuvent être améliorées en augmentant la taille des atomes pour favoriser des interactions de Van der Waals plus fortes. Des dérivés à base de sélénium et de tellure<sup>[24]</sup> à la place des soufres ont été synthétisés (Figure 1.11) : le tétrasélénafulvalène (TSF) a été obtenu pour la première fois en 1974 par Engel<sup>[25]</sup>. Il a donné lieu à des sels conducteurs et supraconducteurs tel que le tétraméthyl-tétrasélénafulvalène perchlorate (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub><sup>[26]</sup> ou encore les (TMTSF)<sub>2</sub>X avec X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>[27]</sup> En ce qui concerne le tétratellurafulvalène (TTeF), on retrouve le sel de TTeF-TCNQ,<sup>[28]</sup> mais aussi d'autres molécules comme par exemple l'hexaméthyltétratétratellurafulvalène (HMTTeF)<sup>[29]</sup> (Figure 1.11).



**Figure 1.11** : Analogues de TTF à base de Sélénium (gauche) et de Tellure (droite).

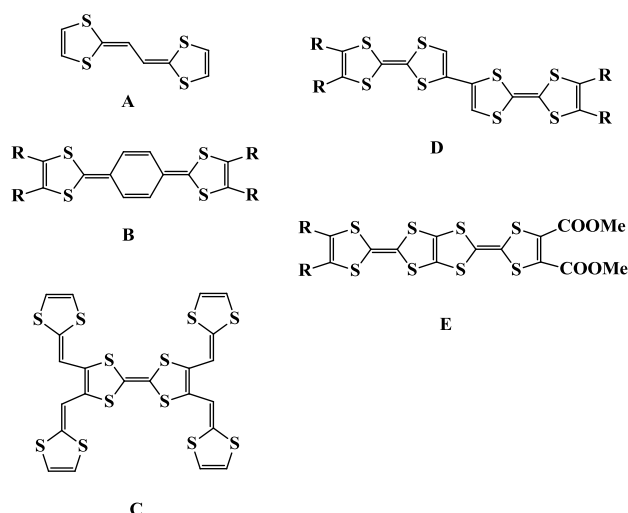
L'ajout de fonctions latérales permet aussi d'augmenter ces interactions comme dans le cas le plus classique du bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF). Ce dernier possède huit atomes de soufre qui participent à des interactions de Van der Waals latérales. Il a permis d'obtenir de nombreux sels tel que le  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> qui présente une conductivité quasi bidimensionnelle (Figure 1.12)<sup>[30]</sup>.





**Figure 1.12 :** Structure cristalline du  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  montrant les empilements donneurs-anions et les interactions quasi-bidimensionnelles entre les dimères de BEDT-TTF.

La deuxième méthode consiste à augmenter la taille du système  $\pi$ . Cela peut s'obtenir soit en étendant la conjugaison du cœur électroactif donnant ce que l'on nomme des TTF étendus tels que les molécules **A**, **B** et **C**<sup>[31]</sup> soit en multipliant le nombre de TTF en synthétisant des dimères de TTF tel **D** ou des TTF fusionnés tel **E**<sup>[32]</sup> (Figure 1.13).



**Figure 1.13 :** Exemples de TTF étendu à gauche<sup>[31]</sup>, de TTF fusionné en bas à droite<sup>[34]</sup> et dimère de TTF en haut à droite<sup>[35]</sup>.

## VI. Le magnétisme moléculaire :

### VI.1. Définition<sup>[36]</sup> :

Un échantillon contenant une mole de produit place dans un champ magnétique homogène extérieur  $H$  acquiert une aimantation  $M$ , tel que :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

$\chi$ , la susceptibilité du matériau, est intrinsèque au matériau, et donc est caractéristique de sa réponse au champ magnétique.

Il est néanmoins plus commode de parler de susceptibilité molaire :

$$\chi_M = \chi \frac{M}{\rho}$$

Avec  $M$  la masse molaire et  $\rho$  la masse volumique.

$\chi$  peut être décomposé en la somme de la susceptibilité diamagnétique ( $\chi^D$ ) négative, liée aux électrons appariés de cœur, et de la susceptibilité paramagnétique ( $\chi^P$ ) positive, liée aux électrons célibataires périphériques. Lorsque  $\chi^D$  est majoritaire, l'échantillon est dit diamagnétique et repousse le champ magnétique. A l'opposé, quand  $\chi^P$  est majoritaire, l'échantillon est dit paramagnétique et attire le champ magnétique. Par la suite  $\chi^D$  aura préalablement été soustrait des données et équations présentées.

Pour les atomes possédant des électrons de valence, la somme des spins de ces électrons de valences forme le spin total  $S$ . De même, la somme des moments cinétiques orbitales des électrons de valence forme le moment cinétique orbital total  $L$ . Enfin le couplage des deux moments  $S$  et  $L$  forme le moment cinétique quantique  $J = L + S$ . Un moment magnétique peut également être défini par :

$$\vec{m} = \mu_B (\vec{L} + 2 \vec{S} )$$

Avec le magnéton de Bohr défini comme tel :  $\mu_B = \frac{e h}{2m_e}$

L'aimantation se définit comme la somme des moments magnétiques. A température ambiante et en l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques d'un échantillon sont désordonnés par l'agitation thermique. Il en résulte une aimantation nulle du composé. L'application d'un champ magnétique entraîne un alignement partiel des moments magnétiques et donc une aimantation non nulle. Ce comportement est caractéristique d'un échantillon paramagnétique. Pierre Curie a établi en 1895 la variation de  $\chi_M$  en fonction de la température :

$$\chi_M = \frac{C}{T}$$

Avec la constante de Curie  $C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3 K_B} J(J + 1)$ , et le facteur gyromagnétique ou facteur de Lande  $g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$ .

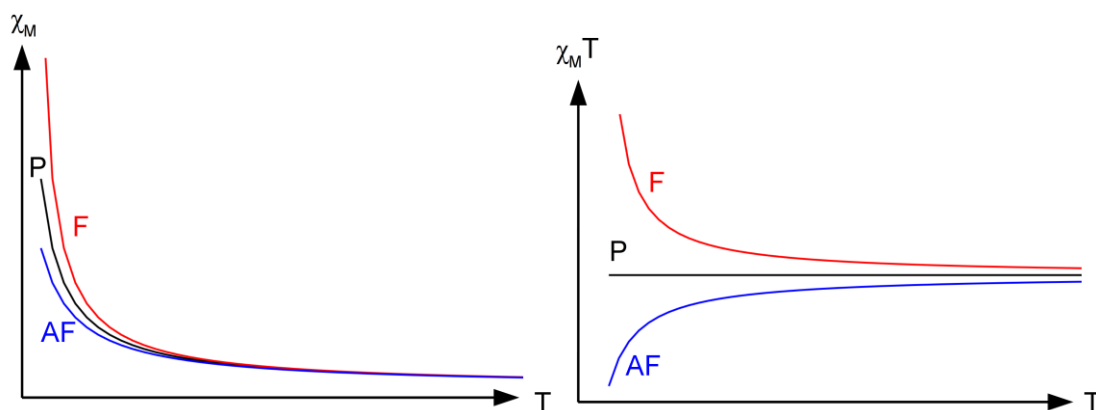
Cependant la loi de Curie ne tient pas compte des interactions qui peuvent exister entre les moments magnétiques voisins. Weiss corrige cette loi en introduisant la température de Weiss  $\theta$  :

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

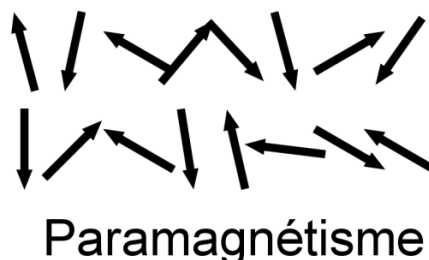
## VI.2. Les différents comportements magnétiques<sup>[36]</sup> :

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, qui est toujours présente même quand elle est masquée par le paramagnétisme. Le diamagnétisme est dû à l'interaction du champ magnétique et du mouvement des électrons dans leur orbitale.  $\chi^D$  varie avec l'intensité du champ magnétique, mais est indépendante de la température. Les matériaux supraconducteurs présentent un diamagnétisme parfait  $\chi^D = -1$ , le matériau repousse alors le champ magnétique. Dans le cas de composé avec une masse molaire faible,  $\chi^D$  peut être estimée en sommant la susceptibilité des atomes de la molécule et en appliquant des corrections. Ces corrections sont généralement positives et permettent de tenir compte du fait qu'une molécule avec des liaisons multiples ou conjuguées a une susceptibilité plus faible qu'une molécule ne possédant que des liaisons simples. Ces corrections, ainsi que la susceptibilité de chaque atome, ont été tabulées par Pascal dans les années 1940.

Un échantillon paramagnétique a une température de Weiss nulle et il n'y a pas d'interaction entre les moments magnétiques, quand  $\theta$  est négatif les interactions sont antiferromagnétiques, et quand  $\theta$  est positif les interactions sont ferromagnétiques. Cependant la représentation graphique  $\chi_M$  en fonction de la température ne permet pas de savoir visuellement quel est le comportement magnétique de l'échantillon, étant donné que pour les trois comportements la susceptibilité molaire augmente lorsque la température diminue (Figure 1.14 gauche). La représentation graphique de  $\chi_M T$  en fonction de la température permet d'y remédier. Dans le cas du paramagnétisme  $\chi_M T$  est constant avec la température, dans le cas de l'antiferromagnétisme  $\chi_M T$  décroît quand la température diminue, et dans le cas du ferromagnétisme  $\chi_M T$  croît quand la température diminue (Figure 1.14 droite).

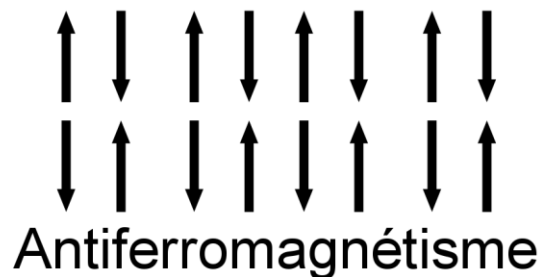


**Figure 1.14 :** Courbes de  $\chi_M = f(T)$  à gauche et  $\chi_M T = f(T)$  à droite, avec le paramagnétisme en noir (P), le ferromagnétisme en rouge (F), et l'antiferromagnétisme en bleu (AF).

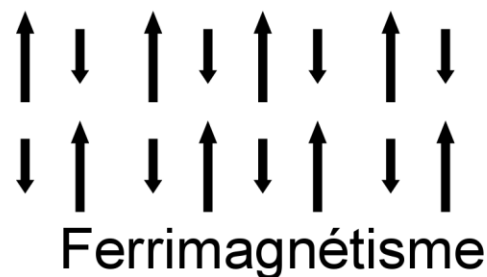


**Figure 1.15 :** Orientation des moments magnétiques pour les comportements paramagnétiques.

L'antiferromagnétisme se caractérise par un alignement antiparallèle des moments magnétiques (Figure 1.16), il en résulte que l'aimantation est nulle en dessous de la température de Néel et a champ nul. A partir de cette température l'agitation thermique domine le couplage des moments et le matériau adopte un comportement paramagnétique. Sous un champ magnétique suffisamment fort, les moments magnétiques sont forcés et s'orientent partiellement suivant le champ. Lorsque l'échantillon est constitué de plusieurs sous réseaux n'ayant pas le même moment magnétique, ces derniers ne se compensent pas totalement et l'aimantation n'est plus obligatoirement nulle en dessous de la température de Néel, le matériau est alors ferrimagnétique (Figure 1.17).

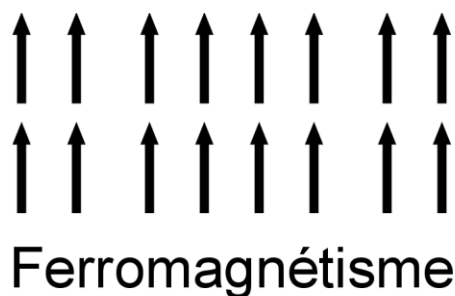


*Figure 1.16 : Orientation des moments magnétiques pour les comportements antiferromagnétiques.*



*Figure 1.17 : Orientation des moments magnétiques pour les comportements ferrimagnétiques.*

Le ferromagnétisme se caractérise quant à lui par un alignement parallèle des moments magnétiques (Figure 1.18), et l'aimantation est non nulle à basse température. La température de Curie définit la limite à partir de laquelle l'agitation thermique surpasse le couplage des moments magnétiques et que l'échantillon redevient paramagnétique.



*Figure 1.18 : Orientation des moments magnétiques pour les comportements ferromagnétiques.*

Une classification est possible pour les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques. L'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué permet d'obtenir un cycle d'hystérésis, avec une aimantation rémanente  $M_R$ , et un champ coercitif  $H_C$ . Le champ coercitif est le champ minimum qu'il faut appliquer pour inverser de l'aimantation. Si ce champ est faible un aimant doux est obtenu, et si  $H_C$  est élevée un aimant dur est alors obtenu.

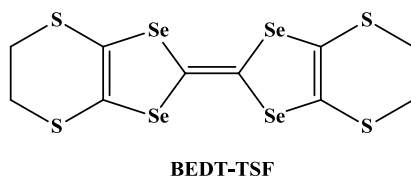
### VI.3. Coexistence du magnétisme et de la supraconductivité :

Le premier exemple d'un supraconducteur paramagnétique a été trouvé par Day et coll<sup>[37]</sup>. dans le sel  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[Fe(ox)<sub>3</sub>](H<sub>3</sub>O).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN (ox = oxalate, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>). La combinaison des entités BEDT-TTF et [Fe(ox)<sub>3</sub>] montre l'existence des propriétés magnétiques et conductrices dans le composé préparé.

Ce composé est métallique de 200 K ( $\sigma_{200\text{ K}} = 100\text{ S.cm}^{-1}$ ) jusqu'à 7 K ( $\sigma_{7\text{ K}} = 800\text{ S.cm}^{-1}$ ). A 7 K, il devient supraconducteur<sup>[37-38]</sup>.

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de (BEDT-TTF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)Fe(ox)<sub>3</sub>,C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN suit la loi de Curie-Weiss de 300 à 1 K, c'est-à-dire jusqu'en dessous de 7 K, température d'apparition de la supraconductivité. Ceci est dû à la présence d'une contribution paramagnétique indépendante de la température<sup>[37-38]</sup>.

Le composé  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> est obtenu par association des briques de BETS (bis(éthylenedithio)tétratétrafulvalène) (Figure 1.19) et de FeCl<sub>3</sub><sup>[40-41]</sup>.



**Figure 1.19 :** Formule moléculaire de BEDT-TSF ou BETS.

La résistance électrique de ce complexe augmente entre 300 et 100 K (caractère semi-conducteur), puis diminue très fortement jusqu'à 8 K, température à laquelle il présente une transition métal-isolant.

En dessous de 8 K, le complexe est un isolant antiferromagnétique. Au-dessus de 8 K, c'est un métal paramagnétique.

Ce complexe a été le premier exemple d'une synergie entre la conductivité électrique (électrons de conduction) et le magnétisme (moments magnétiques localisés). Il est unique dans le sens où il présente une transition supraconductrice induite par un champ magnétique. L'application d'un champ de 17 T à pression ambiante, fait supprimer la transition métal-isolant, et le complexe reste dans l'état métallique jusqu'à 4,2 K [40-41].

Toujours avec BETS, le composé  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> est un supraconducteur antiferromagnétique [42].

Le « fit » de la susceptibilité avec la loi de Curie-Weiss donne une constante de Curie de 4.70 emu.K.mol<sup>-1</sup> et une température de Weiss de  $\Theta_W \approx -5.5$ K. Cette valeur de  $\chi$  montre que les Fe(III) sont dans un état HS (S=5/2). L'ordre antiferromagnétique entre les Fe(III) se trouve à 2.5 K (TN = 2.5 K). La transition supraconductrice a lieu à T<sub>c</sub>  $\approx$  1.0 K, et l'ordre antiferromagnétique n'est pas influencé par cette transition.

#### VI.4. Coexistence du ferromagnétisme et de l'état métallique :

Un exemple typique de l'association du ferromagnétisme et de la conductivité dans un composé moléculaire a été élaboré par Coronado et coll [43]. En combinant les entités BED-TTF avec des entités Mn(II)-Cr(III)-(ox), il a formé le premier ferroaimant avec un comportement métallique, (BEDT-TTF)<sub>3</sub>[MnCr(ox)<sub>3</sub>](CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

La conductivité électrique est assurée par les couches de (BEDT-TTF) et le ferromagnétisme par [MnCr(ox)<sub>3</sub>]. Le complexe est métallique entre 300 et 2 K ( $\sigma_{200} = 250$  S.cm<sup>-1</sup>).

**Références du chapitre 1 :**

- [1] C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 729.
- [2] MORTAD Ikram Rabab, thèse de master, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMEN 2015.
- [3] Rupesh, K. R.; Deepalatha, S., *European Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, 41 (12), 1494–1503.
- [4] Pan, X.; Liu, A., *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, 14 (05), 763-766.
- [5] Makhubela, B. C. E.; Meyer, M., *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 772-773, 229-241.
- [6] W.G.solomos ,C.B.Frhyhle , Chim; Org, Dunod (**2000**)
- [7] TOURI FARIDA, thèse de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF **2012**.
- [8] Caroline MELAN, Thèse de Doctorat, Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université d'Angers sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans **2015**.
- [9] François RIOBE, Thèse de Doctorat, Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA) UMR 6200-CNRS, Université d'Angers, bâtiment K 2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers **2009**.
- [10] K. Troev, Ts. Kisyova, At. Grozeva, G. Borisov. *Eur. Polym. J.* **1993**, 29, 1499.
- [11] DERAFA WASSILA, thèse de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.
- [12] R. BERGER, « Le Manganèse, élément d'addition dans les alliages austénitiques chimiquement stables en milieux ionisés », in *Métallurgie*, vol. XIV, n° 2, **1974**.
- [13] E. A. BRANDES & R. F. FLINT, *Manganese Phase Diagrams*, Centre du manganèse, Paris, **1980**.
- [14] C. D. DESFORGES, W. E. DUCKWORTH & T. F. J. N. RYAN, *Manganese in Ferrous Metallurgy*, Centre du manganèse, **1976**.
- [15] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3881. (**2005**).
- [16] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, et al, *J. AM. CHEM. SOC.* 128, 3140 . (**2006**).



- [17] Douib H, Pointillart F, Lefeuvre B, Golhen B, Golhen S, Cador O, Le Guennic B, Gouasmia A, Ouahab L. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016: 5630-5639.
- [18] BENBELLAT NOURA, Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE MENTOURI-CONSTANTINE **2008**.
- [19] J. B. Torrance, J. J. Mayerle, K. Bechgaard, B. D. Silvennan, Y. I onikiewicz, *Phys. Rev. B.*, **1980**, 22, 4960.
- [20] B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. H Torrance, B. D. Silverman, B. Wolber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6631.
- [21] J. Meisenheimer, K. Witte *Chem. Ber.* **1903**, 36, 4153.
- [22] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 948-949.
- [23] F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 445-448.
- [24] R. D. McCullough, G. B. Kok, K. A. Lerstrup, D. O. Cowan *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4115-4116.
- [25] E. M. Engler, V. V. Patel *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 7376-7378.
- [26] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440- 2442.
- [27] K. Bechgaard *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119-1125.
- [28] M. D. Mays, R. D. McCullough, D. O. Cowan *Solid State Commun.* **1988**, 65, 1089-1092.
- [29] F. Wudl, E. Aharon-Shalom *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1154-1156.
- [30] H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naito, A. Kobayashi *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1681-1687.
- [31] a) J. Roncali *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307-2321. b) P. Frère, P. J. Skabara *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 69-98. c) F. G. Brunetti, J. L. López, C. Atienza, N. Martín *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4188-4205.
- [32] a) M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5085-5113. b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203-211.
- [33] a) Z.-I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3469-3472. b) T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, Z.-I. Yoshida *Synth. Met.* **1987**, 19, 569-572. c) M. R. Bryce, A. J. Moore



*Synth. Met.* **1988**, 25, 203-205. d) M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, Y. Gouriou  
*Synth. Met.* **1991**, 41-43, 2575-2578.

[34] T. Terauchi, S. Sumi, Y. Kobayashi, Y. Matsushita, A. Sato *Crystal Growth Des.*  
**2014**, 14, 1412-1418.

[35] a) M. Iyoda, E. Ogura, K. Hara, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, T. Sato, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 335-337. b) M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 168, 597-607.

[36] O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH Publishers, **1993**.

[37] M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12209-12217.

[38] P. Day, M. Kurmoo, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1445-1450.

[39] A. Kobayashi, T. Udagawa, H. Tomita, T. Naito, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1993**, 12, 2179-2182.

[40] H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 368-377.

[41] F. Goze, et al., *EPL (Europhysics Letters)* **1994**, 28, 427.

[42] E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5581-5582.

[43] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* **2000**, 408, 447-449.

# *Chapitre 2*

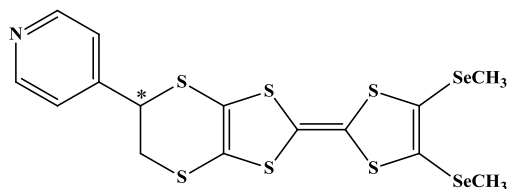
## *SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PRECURSEURS ET DE TTF CIBLE*

## I. Sélection de la molécule cible :

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'existence d'une corrélation entre la dimensionnalité structurale et la conductivité électrique de matériau basé sur le TTF est aujourd'hui bien établie. Il en résulte donc que le principal objectif des recherches actuelles dans ce domaine, vise l'augmentation de la dimensionnalité de ce matériau si l'on veut stabiliser leur état métallique voire améliorer leur conductivité.

Pour tenter de satisfaire ce principal objectif, il nous a semblé intéressant de préparer une molécule choisie pour ses caractéristiques sensées permettre l'accès aux propriétés physiques visées.

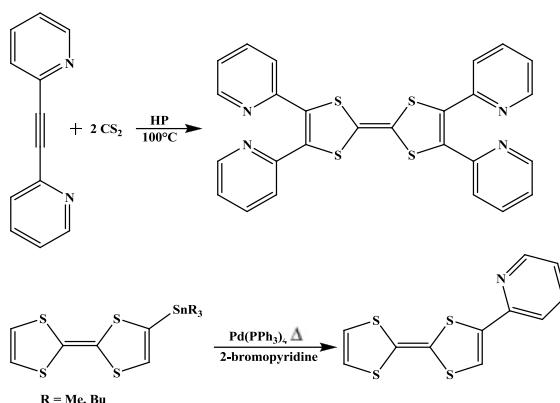
- ↳ Introduction des atomes de sélénium possèdent des orbitales atomiques volumineuses et plus diffuses favorisant les interactions intra et intermoléculaires.
- ↳ Utilisation d'un grand nombre de soufre pour augmenter la chance d'obtenir de matériau bidimensionnel.
- ↳ Introduction d'une dissymétrie car le TTF dissymétriquement substitué est tendance à former des dimères centrossymétriques au sein du matériau ce qui favorise leur bidimensionnalité.
- ↳ Introduction du groupement pyridine de former des complexes de coordination avec les métaux de transition.
- ↳ Introduction de la chiralité au sein de notre TTF afin de combiner les propriétés électriques et chiroptiques.



Notre choix de la pyridine est basé sur des travaux précédant comme suit :

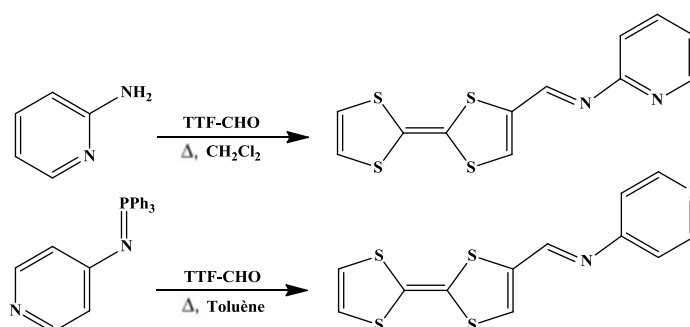
En 1984 Okamoto et al ont préparé les premiers ligands à base de TTF-pyridine par la réaction du CS<sub>2</sub> avec le bis-(2-pyridyl)acétylène à pression élevée <sup>[1]</sup>. Ces études ont été mieux développées par Iyoda et al en 1992 afin d'élaborer le TTF-

pyridine en utilisant la réaction de couplage de Stille entre la 2-bromopyridine et le trialkyl stannyl-TTF catalysé par le palladium(0)<sup>[2]</sup>. Cette réaction est fréquemment utilisée dans la synthèse des TTF fonctionnalisés et s'effectue souvent avec de bons rendements (figure 2.1).



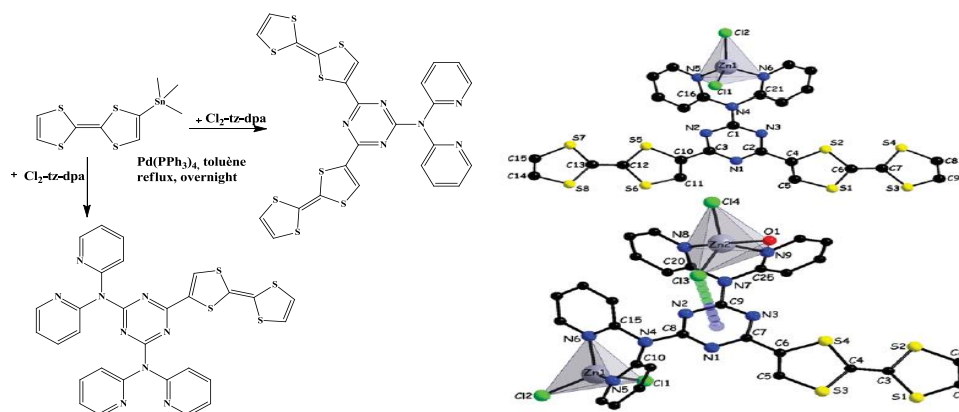
**Figure 2.1** : Synthèse de ligands TTF-pyridine.

Suite à ces travaux qui ont abouti aux premiers dérivés TTF-pyridine, de nombreuses autres méthodes ont été développées et ont permis d'obtenir une grande variété de ligands associant l'unité TTF et la pyridine. On peut citer l'exemple des dérivés imino-pyridines obtenus par condensation du TTF-aldéhyde avec une amino-pyridine<sup>[3]</sup>, les dérivés acétylène qui ont été obtenus par une réaction de Sonogashira et qui ont permis d'étudier la communication électronique entre la pyridine et l'unité TTF en fonction de la coordination<sup>[4]</sup> ou encore les dérivés TTF-pyridines caractérisés par la présence d'un éthylène qui sépare les deux unités, obtenus par la réaction de Wittig<sup>[5]</sup> (figure 2.2).



**Figure 2.2** : D'autres exemples de TTF-pyridine.

Plus récemment, des ligands électroactifs multifonctionnels à base de TTF-pyridine et de triazine ont été développés. Ces ligands ont été obtenus par couplage de Stille entre le TTF-stannique et la chlorotriazine-bis (dipyridylamine) ou la dichlorotriazine monodipyridylamine. Ainsi, leurs complexes de zinc(II) ont été préparés et ont montré des interactions intra et intermoléculaires intéressantes [6] (figure 2.3).



**Figure 2.3 :** Ligands TTF-pyridine et complexes métalliques.

L'association TTF-pyridine a été fréquemment envisagée. En effet, la synthèse de nouveaux récepteurs moléculaires TTF-iminepyridine, TTF-CH=CH-pyridine et TTF-C≡C-pyridine a été très récemment développée, mettant en évidence une efficacité de la connection imine dans le transfert de charge intramoléculaire au sein du système de type D- $\pi$ -A [7]. En effet, l'ensemble des récepteurs de type TTF-CH=N-pyridine synthétisés présentent par ailleurs de bonnes propriétés complexantes vis-à-vis du Pb<sup>2+</sup>.

Ces récents travaux ont mis en évidence la possibilité de faire varier le transfert de charge intramoléculaire par coordination du Pb(II), ce phénomène s'accompagnant à la fois d'un changement remarquable de couleur (détection colorimétrique) et aussi par le déplacement des deux potentiels d'oxydation de l'unité TTF (figure 2.4).

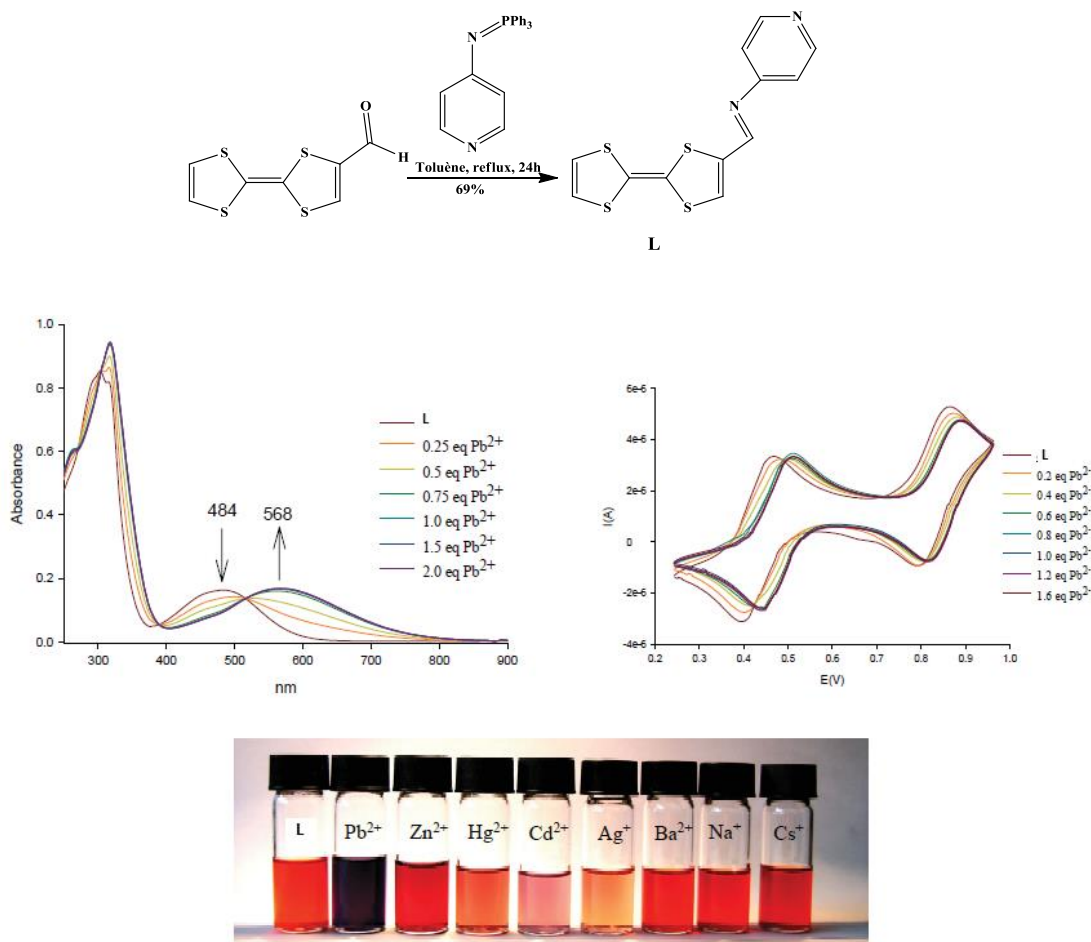


Figure 2.4 : Association TTF-iminepyridine.

## II. Choix de la stratégie de synthèse :

Après une étude bibliographique des différentes méthodes de synthèse, nous avons choisi celles qui nous ont paru les plus accessibles à la préparation de nos molécules cibles qui est la condensation de 1,3-dithiole-2-chalcogénones.

Cette méthode consiste à condenser deux espèces : la 1,3-dithiole-2-one <sup>[8-9]</sup> ou 2-thione <sup>[10-11]</sup> par l'intermédiaire de dérivés du phosphore trivalent tels que le triéthyle phosphite P (OEt)<sub>3</sub> pour conduire, avec des rendements variables, aux tétrathiafulvalènes correspondants. Cette réaction est résumée sur le schéma suivant :

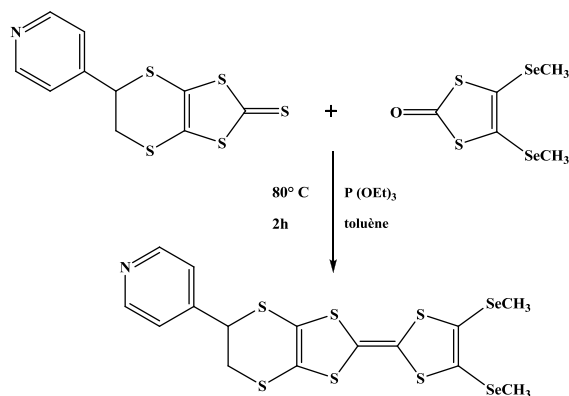


Schéma 2.1 : Couplage croisé des deux chalcogénones.

### III. Synthèse et caractérisation des précurseurs :

Pour accéder à notre molécule cible, nous avons besoin de préparer deux types de précurseurs un séléniés et l'autre soufrés.

#### III.1. Synthèse des précurseurs sélénié :

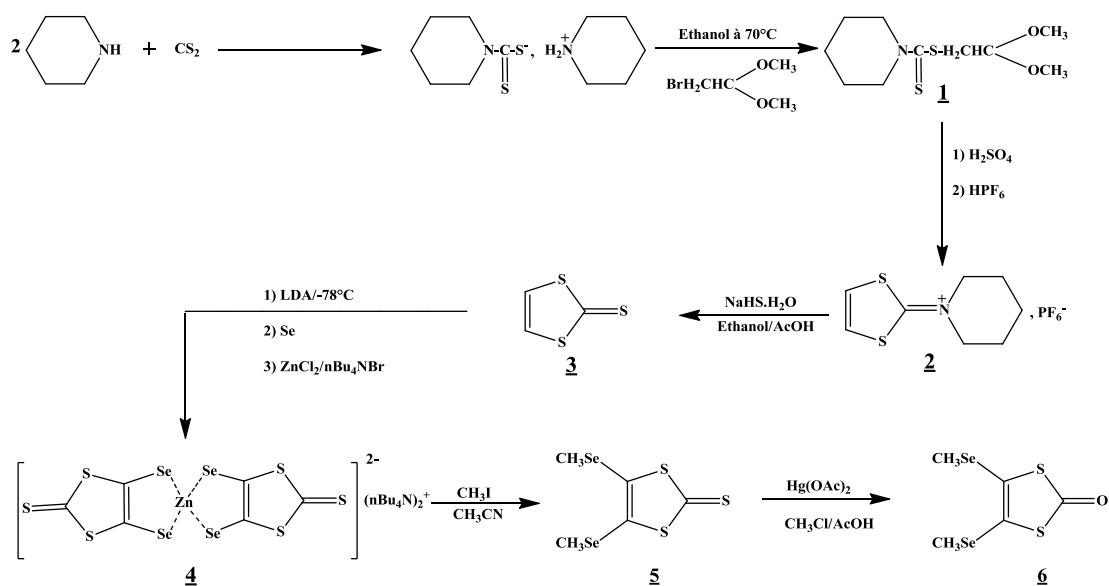
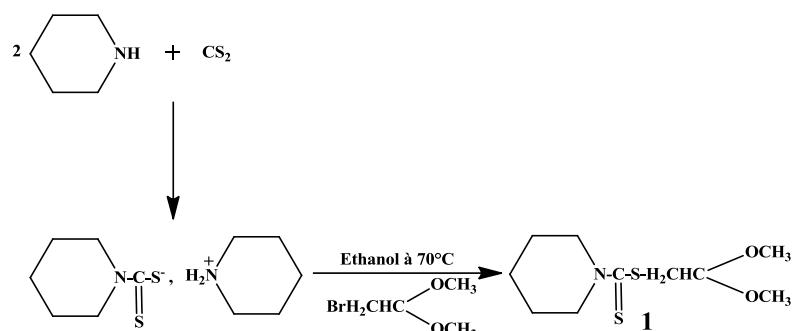


Schéma 2.2 : Séquence réactionnelle des précurseurs sélénié.



### III.1.1. Synthèse de (2,2-diméthoxyéthyl)-N, N-penta méthylènedithiocarbamate :

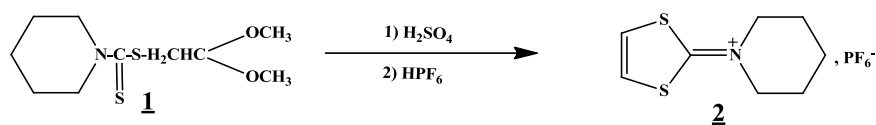
Pour obtenir le produit (1), on fait d'abord réagir le bromoacétaldéhyde diméthylacétal en milieu éthanolique à 70°C sur la piperidinothioate de piperidinium formé au préalable par action du disulfure de carbone sur la pipéridine. Le produit (1) obtenu avec un bon rendement, est désiré selon le schéma réactionnel suivant :



*Schéma 2.3 : Synthèse de (2,2-diméthoxyéthyl)-N, N-penta méthylènedithiocarbamate.*

### III.1.2. Synthèse de Hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium :

Le composé (1) est cyclisé à 0°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate (2) par addition d'acide hexafluorophosphorique diluée à 75% (Schéma 2.4).



*Schéma 2.4 : Synthèse de Hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium.*

### III.1.3. Synthèse de 1,3-Dithiole-2-thione :

Le composé (2) est ensuite agité avec l'hydrogénosulfure de sodium dans un mélange acide acétique/éthanol à température ambiante pendant 20h pour donner la 1,3-dithiole-2-thione (3) (Schéma 2.5).

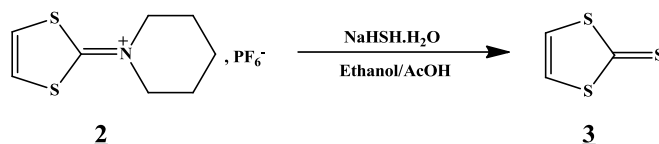


Schéma 2.5 : Synthèse de 1,3-Dithiole-2-thione.

### III.1.4. Synthèse de Bis (tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélénoate) de zinc :

L'action du diisopropylamide de lithium (LDA) sur la thione (3) dans le THF à -78°C, fournit le sel 4,5-dilithié qui est transformé en disélénoate par addition de sélénium élémentaire. Ce disélénoate, très sensible à l'air, est isolé avec un rendement de 70% sous forme de complexe zincique stable (4), après addition de chlorure de zinc et de bromure de tétrabutylammonium (Schéma 2.6).

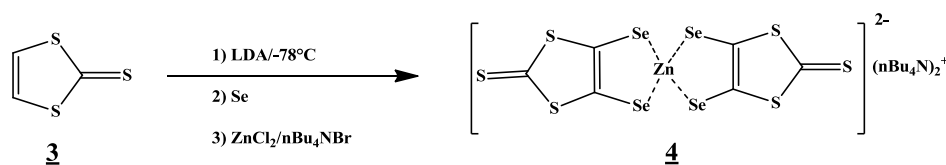


Schéma 2.6 : Synthèse de Bis (tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélénoate) de zinc.

### III.1.5. Synthèse de 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-thione :

Après l'addition du dérivé halogéné approprié dans l'acétonitrile à reflux, le complexe (4) conduit à la thione (5) désirée selon le schéma réactionnel suivant:

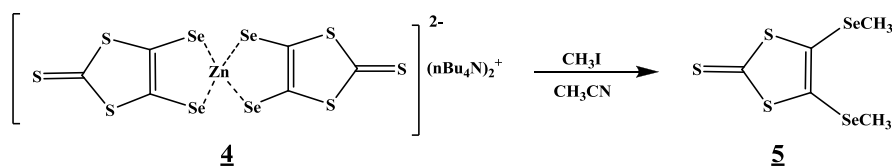


Schéma 2.7 : Synthèse de 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-thione.

### III.1.6. Synthèse de 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-one :

La conversion de la dithiolthione (5) en dithiolone (6) s'effectue avec un bon rendement (95%) par action de l'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante (schéma 2.8).

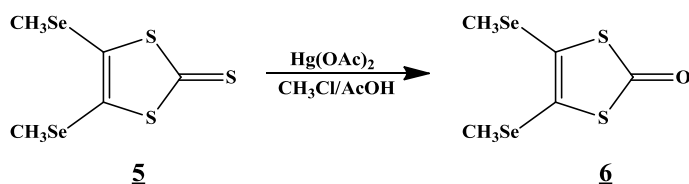


Schéma 2.8 : La conversion : thione 5 -one 6.

### III.2. Synthèse des précurseurs soufrés :

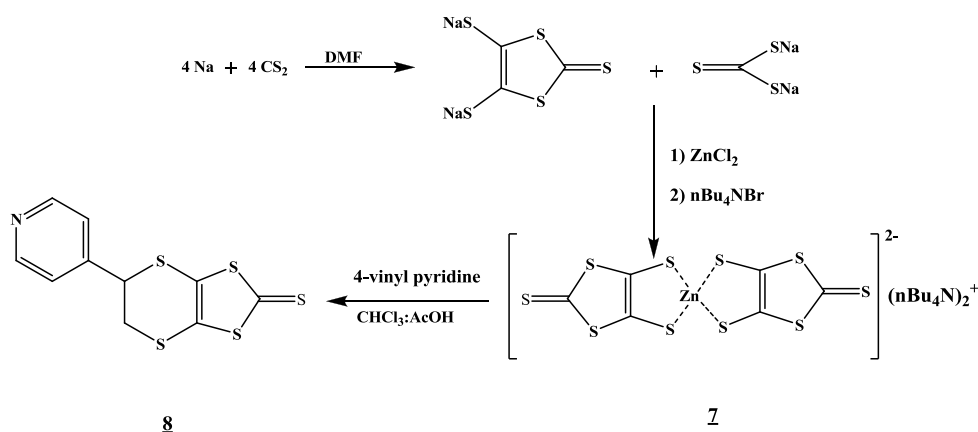
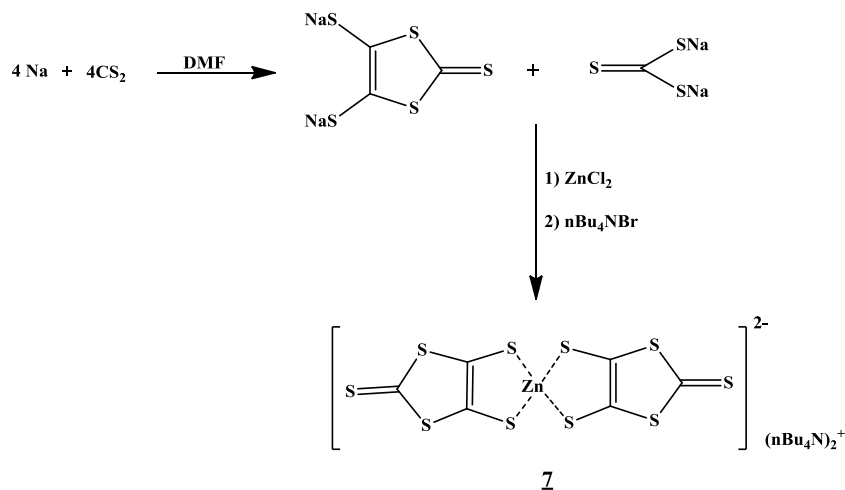


Schéma 2.9 : Séquence réactionnelle des précurseurs soufré.

#### III.2.1. Synthèse de Bis (tétraabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc :

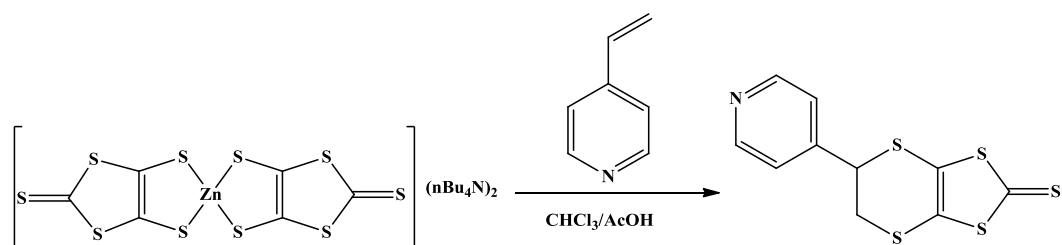
La réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le diméthylformamide (DMF) conduit à un mélange de 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate de sodium et de trithiocarbonate de sodium. La séparation de ces deux composés est difficile. Elle est réalisée via la complexation des sels de sodium par le dichlorure de zinc et le bromure de tétraabutylammonium pour donné un composé zincique (7). (Schéma 2.10).



**Schéma 2.10 :** Synthèse de Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thio-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc.

### III.2.2. Synthèse de 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione :

Le traitement du complexe zincique (7) par le 4-vinyl pyridine dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme conduit à la thione (8) désirée selon le schéma suivant :

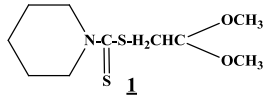
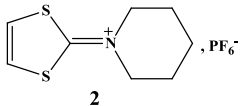
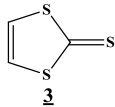
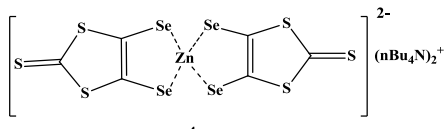
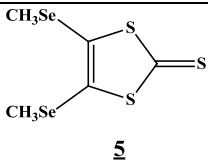
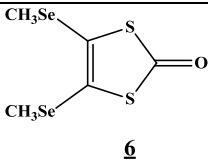


**Schéma 2.11 :** Synthèse de 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione.

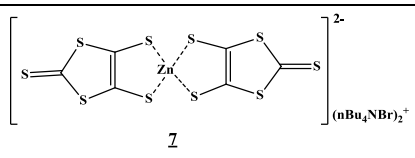
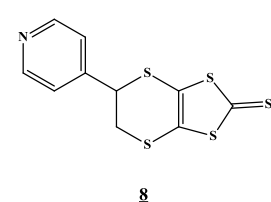
## IV. Caractérisations des précurseurs :

Les caractéristiques des précurseurs synthétisés sont regroupées dans les tableaux (2.1 et 2.2) suivants :

**Tableau 2.1** : Caractéristiques des précurseurs sélénié.

Composé	Rdt (%)	Pf (°C)	Aspect	RMN <sup>1</sup> H(CDCl <sub>3</sub> ) (δ ppm)
 1	82	58	Poudre beige claire	1,65 (m, 6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 3,35 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ); 3,5 (d, 2H, CH <sub>2</sub> S, J= 7,0 Hz); 4,5 (t, 1H, OCH, J= 7,0 Hz); 4,05 (m, 4H, CH <sub>2</sub> N).
 2	80	168	Poudre beige clair	1,60 (m, 6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 3,80 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ); 7,65 (s, 2H, CH=CH).
 3	72	51	Aiguilles jaune	7,17 (s, 2H).
 4	70	110	Poudre bordeaux	/
 5	79	104	Aiguilles vertes	2,35 (s, 6H, CH <sub>3</sub> Se).
 6	80	100	Aiguilles beige	2,30 (s, 6H, CH <sub>3</sub> Se).

**Tableau 2.2** : Caractéristiques des précurseurs soufré.

<i>Composé</i>	<i>Rdt (%)</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>Aspect</i>	<i>RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) (<math>\delta</math> ppm)</i>
 7	90	128	poudre pourpre	/
 8	58	129-131	Cristaux jaunes	3,54 (d, 2H, J=3,3Hz) ; 4,74 (dd, 1H) ; 7,34 (d, 2H, J=5,6Hz) ; 8,67 (d, 2H, J=5,6Hz).

## V. Synthèse et caractérisation de notre TTF cible :

### V.1. Synthèse de 4,5-bis (méthylséléno)-4',5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène :

Avant aborder la synthèse de cette molécule il faut indiquer d'abord que la molécule a été synthétisée par madame DOUIB Haiet au cours de préparation de son mémoire de magister en 2008, donc on a refait la synthèse avec d'autre méthode et la caractérisation de la molécule par diffraction des rayons X.

Comme indiqué précédemment, notre molécule désirée à été synthétisée par couplage croisé des deux chalcogénones correspondants en utilisant l'intermédiaire de dérivé trivalent du phosphore (Schéma 2.1).

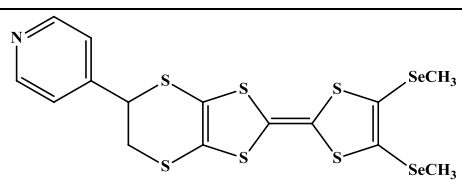
D'où la réaction est déroulée sous les conditions opératoires suivantes :

- Un couplage réalisé sous azote.
- Un mélange de deux chalcogénones 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-one et 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione de quantité équimolaire.
- Un mélange de toluène/ triéthyle phosphite (1/1).
- Un chauffage à 80°C du milieu réactionnel pendant 2h.

De nombreux essais de cristallisation ont permis dans ce cas d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour permettre de déterminer leur structure cristalline par diffraction des rayons X.

## V.2. Caractérisations de notre TTF cible :

**Tableau 2.3** : Caractéristiques du TTF synthétisé.

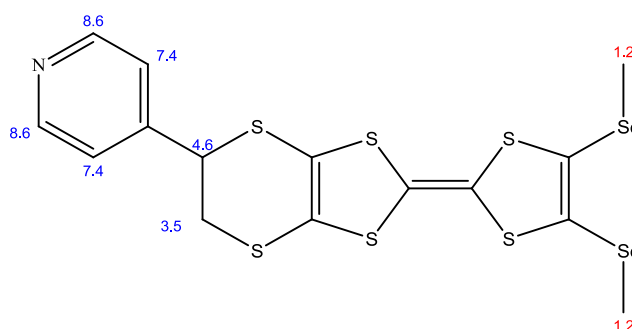
<i>TTF cible</i>	<i>Rdt (%)</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>Aspect</i>	<i>Masse moléculaire</i>
 $C_{15} H_{13} N S_6 Se_2$	50	131.5	cristaux marron	557.7 g.mol <sup>-1</sup>

### V.2.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

L'analyse de notre molécule synthétisée par RMN de proton <sup>1</sup>H et de <sup>13</sup>C a permis d'attribuer les déplacements chimiques de chaque type de proton ainsi que de chaque type de carbone.

#### a) RMN<sup>1</sup>H :

Les données du spectre RMN <sup>1</sup>H (250MHz) du TTF cible réalisé dans le CDCl<sub>3</sub> (Figure 2.5).



**Figure 2.5** : Déplacement chimique <sup>1</sup>H du TTFSeMePy en (ppm).

Ce spectre devrait comporter plusieurs types de pics : la dissymétrie du squelette de TTF implique des déplacements chimiques différents. Un singlet à 1.2 ppm caractérise les deux groupements méthyle CH<sub>3</sub>-Se. Un doublet à 3.50 ppm correspond

au S-CH-CH<sub>2</sub>-S. Un doublet dédoublé à 4.6 ppm correspond au CH<sub>2</sub>-CH-S. Deux doublets dédoublés à 7.4 ppm et 8.6 ppm correspondant au protons pyridinés.

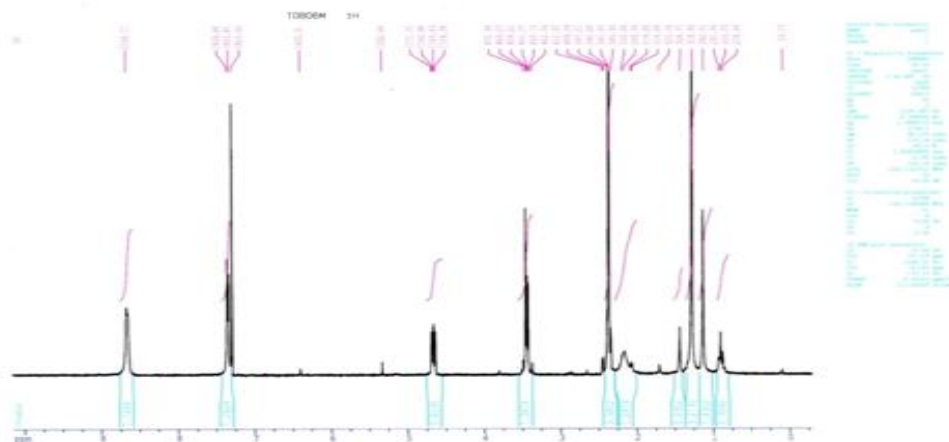


Figure 2.6 : RMN<sup>1</sup>H du ligand TTFSeMePy.

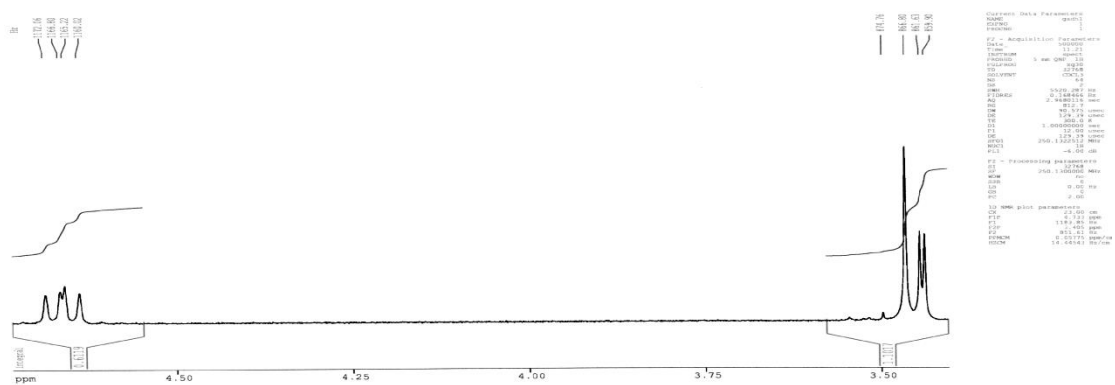


Figure 2.7 : Extension de la zone (3-5 ppm) du spectre RMN<sup>1</sup>H.

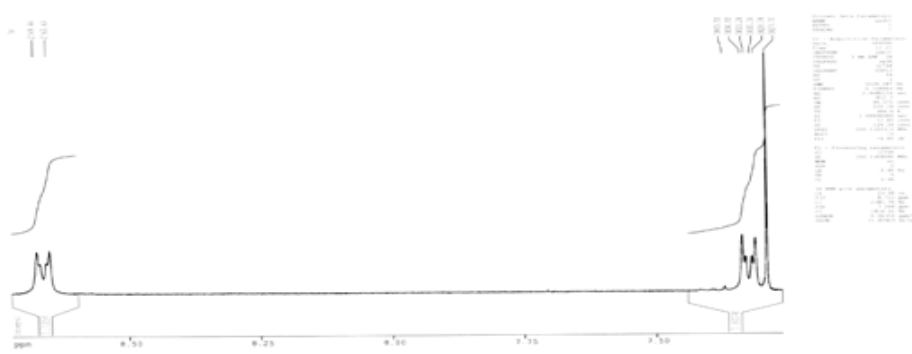
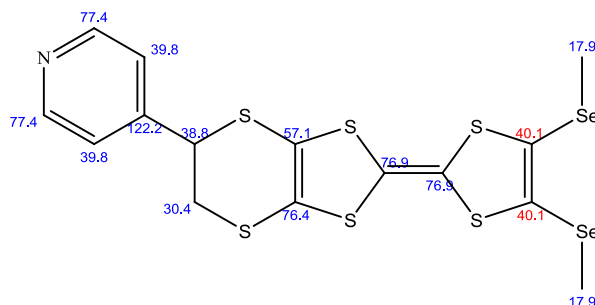


Figure 2.8 : Déplacement chimiques des protons de la pyridine.



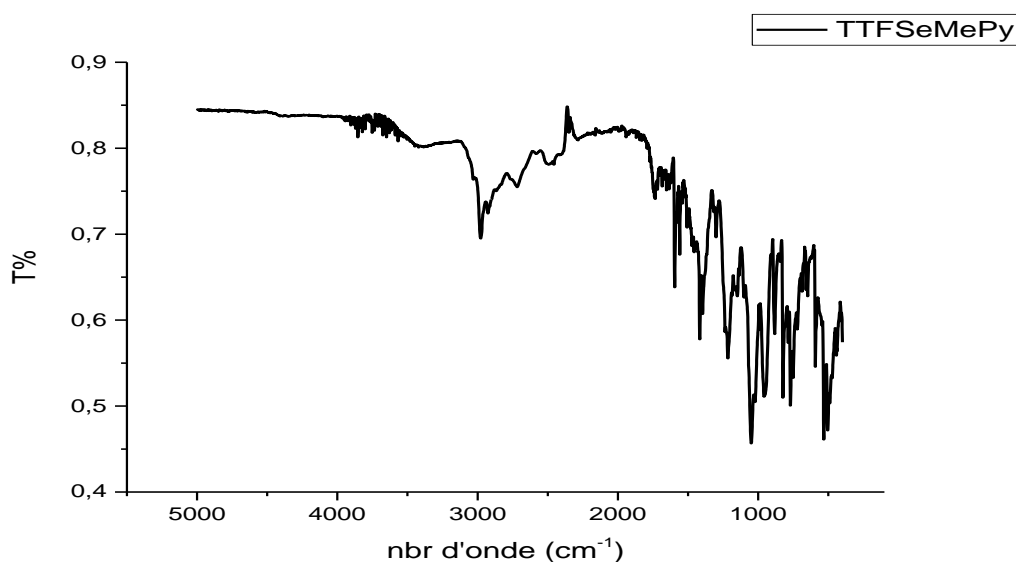
**b) RMN<sup>13</sup>C :**

Nous présentons dans la figure suivante l'attribution <sup>13</sup>C de TTF synthétisés (δ (ppm), CDCl<sub>3</sub>).



**Figure 2.9 :** Déplacement chimique <sup>13</sup>C du TTFSeMePy en (ppm).

**V.2.2. La spectroscopie infrarouge (IR) :**



**Figure 2.10 :** Spectre IR du TTFSeMePy non symétrique.

Les valeurs des fréquences exprimées en ν (cm<sup>-1</sup>), des groupements fonctionnels sont regroupés dans le tableau (2.4).

**Tableau 2.4 :** Principales bandes d'absorption IR de TTFSeMePy synthétisé.

<i>Fonction</i>	<i>Bande d'absorption (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Intensité</i>
ν <sub>C-H</sub> (aromatique)	3000-3100	Forte
ν <sub>C=C</sub>	1559	Forte
ν <sub>C-H</sub> (aliphatique)	1427	Moyenne
ν <sub>C-Se</sub>	750-780	Moyenne

### **V.2.3. La diffraction des rayons X par le monocristal :**

#### **V.2.3.1. Enregistrement :**

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre après avoir été collé sur une tige de verre, puis fixé et centré sur la tête goniométrique. Une recherche automatique de maille s'effectue à partir des intensités diffractées. On enregistre une série d'images de diffraction. Il est possible de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes, puis de déterminer les axes et centres de symétrie du cristal et de proposer le système cristallin et le groupe d'espace le plus approprié.

Des paramètres de maille sont alors proposés. Le diffractomètre est piloté par des programmes qui fournissent en fin d'enregistrement des fichiers sur l'ensemble des données cristallographiques. Ces données ont été traitées avec les logiciels SIR97 et SHELXS97 afin de résoudre la structure du nouveau composé.

#### **V.2.3.2. Résolution de la structure :**

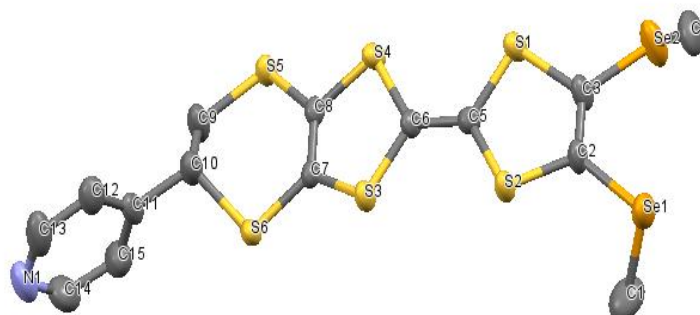
D'après les données de diffraction des rayons X par le monocristal rapporté dans le tableau 2.5, on constate que ce composé possède une structure cristallisée dans le système triclinique. Sa structure est résolue dans le groupe d'espace P-1. L'affinement structural a été effectué par la méthode des moindres carrés avec le programme SHELXE-97, sous la plate forme WinGX. Les corrections d'absorptions ont été effectuées par la méthode Gaussian.

**Tableau 2.5** : Données cristallographiques sur la maille de C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>.

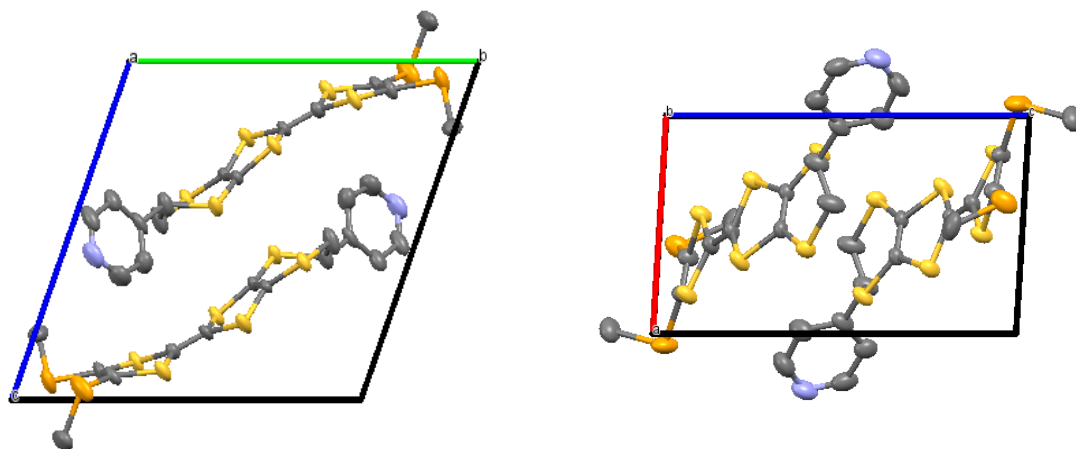
<i>Données cristallographique</i>	
<i>Formule</i>	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>
<i>Masse moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	557.7
<i>Système cristallin</i>	Triclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P - 1
<i>a (Å)</i>	7.0637(7)
<i>b (Å)</i>	12.0876(13)
<i>c (Å)</i>	12.2887(15)
<i>α (°)</i>	108.837(5)
<i>β (°)</i>	90.347(4)
<i>γ (°)</i>	99.220(4)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	978.344
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	0
<i>R-Factor(%)</i>	5.18

### V.2.3.3. La molécule :

Ce composé est constitué d'une pyridine en position para lié à l'unité TTF par le groupement éthylène dithio, décoré par deux groupements sélénométhyl.

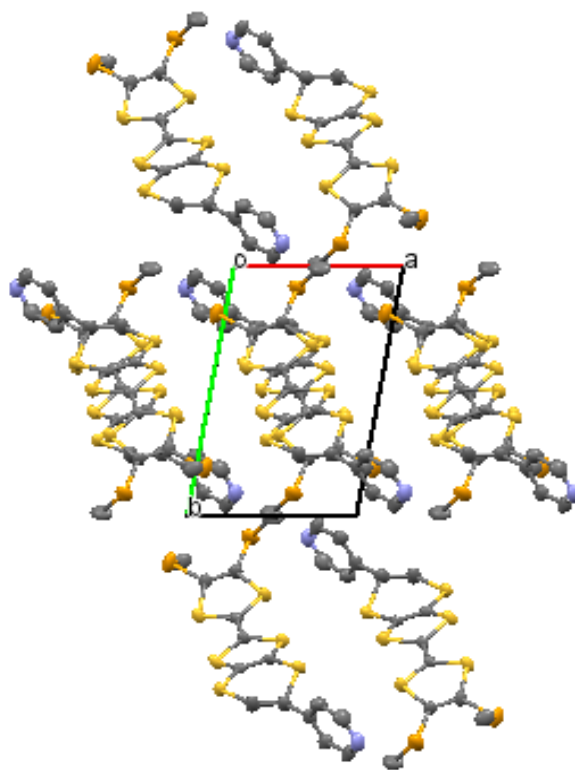

**Figure 2.11** : Présentation de la molécule TTFSeMePy.

Ces figures montrent que les molécules du TTF synthétisé s'empilent en dimères centrosymétriques (tête-bêche) (Figure 2.12).



*Figure 2.12 : L'agencement des dimères centrosymétriques.*

Dans l'empilement cristallin, les ligands adoptent une conformation trans l'un vis-à-vis de l'autre selon l'axe (c) (Figure 2.13).



*Figure 2.13 : Empilement cristallin du TTFSeMePy selon l'axe (c).*

On observe dans la figure suivant des unités de notre TTF qui s'empilent en alternance avec conformation bateau (légèrement courbée).

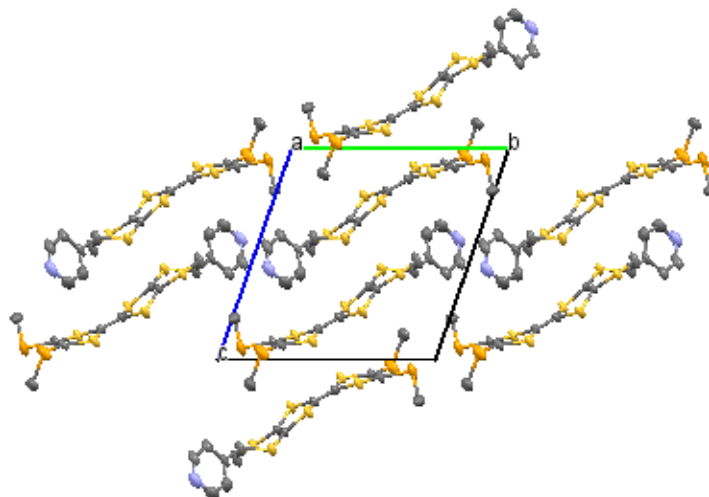


Figure 2.14 : Empilement cristallin du TTFSeMePy selon le plan (bc).

#### V.2.4. Etude théorique :

##### V.2.4.1. Définition des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :

Deux orbitales moléculaires, appelées orbitales frontières, jouent un rôle particulier :

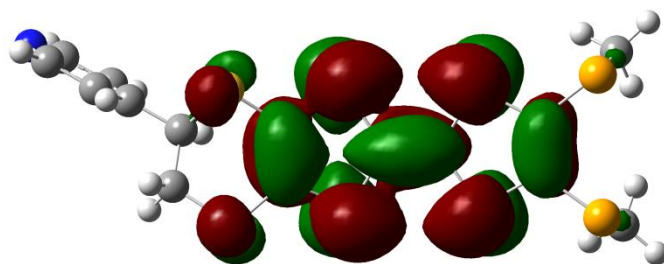
1) **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital* ) Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

2) **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

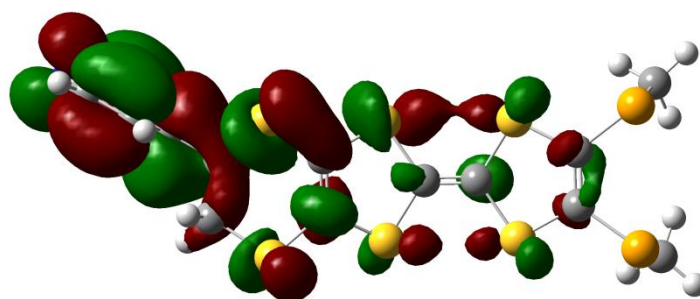
##### V.2.4.2. Analyse des orbitales frontières :

Nous avons illustré sur les figures (2.15 et 2.16) les orbitales HOMO et LOMO de notre ligand synthétisé calculées au niveau Gaussian.

Les calculs effectués indiquent que les orbitales HOMO sont centrés sur une grande partie de l'entité organique (cœur du TTF) et sont généralement de caractère liant (partie donatrice de la molécule), alors que les orbitales LUMO du composé sont centrées sur le groupement pyridine (partie acceptrice de la molécule).



*Figure 2.15 : HOMO du TTF synthétisé.*



*Figure 2.16 : LUMO du TTF synthétisé.*



**Références du chapitre 2 :**

- [1] T. Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, **1984**, 2035.
- [2] M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 158.
- [3] M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.*, 46, **2007**, 3807 ; b) J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Salle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269.
- [4] Y.-P. Zhao, L.-Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 3632.
- [5] a) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, 3, **2000**, 737 ; b) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Synth. Met.*, 102, **1999**, 1575.
- [6] D. G. Branzea, A. Fihey, T. Cauchy, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Inorg. Chem.*, 51, **2012**, 8545.
- [7] J-Y Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé ; *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 269–276.
- [8] R. R. Schumaker, V. Y. Lee, E. M. Engler, *J. Phys. Collog.* , **1983**, 44, C<sub>3</sub> 1139.
- [9] R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Amer. Chem. Soc.* , **1977**, 19, 5521.
- [10] C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.* , **1976**, 41, 2855.
- [11] H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* , **1970**, 92, 1412.

# *Chapitre 3*

*PREPARATION DU MATERIAU ET LEURS  
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE*



## I. Généralités sur les techniques de cristallisation :

Les techniques de diffusion liquide-liquide, diffusion vapeur-liquide et d'évaporation lente sont utilisées afin d'obtenir des complexes d'ions neutres, c'est-à-dire des complexes avec des ligands à base de TTF non oxydé.

Premièrement, la méthode de diffusion liquide-liquide est une technique de cristallisation, à laquelle deux liquides miscibles sont placés l'un sur l'autre dans un tube d'essai, de sorte qu'il n'y ait pas de mélange parmi les deux (interface liquide-liquide). Le ligand à base de TTF et le précurseur sont dissous dans le solvant plus dense, de sorte que le liquide moins dense pénètre lentement dans la solution, en produisant la cristallisation des cristaux qui ne sont pas totalement solubles. Le système est normalement fermé hermétiquement par un bouchon rodé pour éviter l'évaporation des solvants.

Deuxièmement, la diffusion vapeur-liquide se réalise en deux compartiments et chacun renfermant un solvant. Le solvant le plus volatil (celui-ci doit jouer le rôle de contre solvant) se condense sur le solvant le moins volatil provoquant une diminution de la solubilité du composé jusqu'à une possible germination, puis cristallisation.

Troisièmement, la technique d'évaporation lente est une autre méthode de cristallisation, à laquelle le précurseur et le ligand dérivé du TTF sont dissous avec un solvant volatil dans un bécher. Ce dernier se ferme avec un bouchon rodé, plus ou moins hermétique suivant la vitesse d'évaporation souhaitée, de sorte que la solution se concentre dû à l'évaporation du solvant. De cette façon, se produit une cristallisation lente, en empêchant une précipitation.

## II. Préparation du matériau $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{TTFSeMePy})_2$ :

La synthèse de ce complexe est déroulée à partir d'une diffusion liquide-liquide d'un mélange de deux solutions. D'un côté, 15 mg du ligand TTFSeMePy sont dissous dans 10 ml de dichlorométhane ; de l'autre côté, 13 mg du sel  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 10 ml du même solvant. Postérieurement, nous avons mêlé les deux

solutions pendant 30 minutes en agitation, et une diffusion d'hexane dans le dichlorométhane est réalisée. les cristaux oranges sont obtenus 15 jours plus tard.

Les données principales des réactifs utilisés dans la synthèse sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 3.1 :** Données principales des réactifs utilisés pour la synthèse.

<i>Produit</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse molaire (g/mole)</i>
TTFSeMePy	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>	557.7
Mn(hfac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Mn(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	208

Les propriétés physiques des solvants utilisés pour réaliser ce travail sont regroupées dans le tableau suivant :

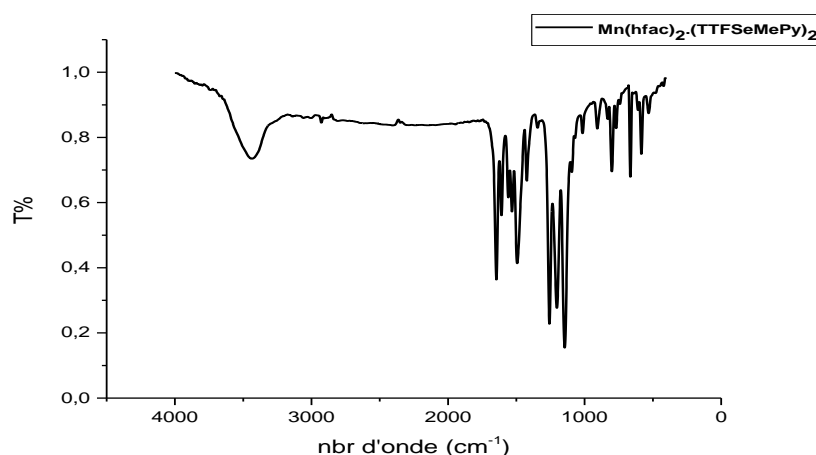
**Tableau 3.2 :** Propriétés physiques principales des solvants utilisés.

<i>Produit</i>	<i>Formule Brute</i>	<i>Masse molaire g/mole</i>	<i>Densité g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Point d'ébullition (°C)</i>
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	1,325	39,6
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18	0,659	68

### III. Caractérisation du matériau Mn (hfac)<sub>2</sub>.(TTFSeMePy)<sub>2</sub> :

Ce matériau est caractérisé par différents techniques d'analyse tels que :

#### III.1. La spectroscopie infrarouge (IR) :



**Figure 3.1 :** Spectre IR du complexe Mn(hfac)<sub>2</sub>.(TTFSeMePy)<sub>2</sub>.

Les valeurs des fréquences exprimées en  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), des groupements fonctionnels sont regroupés dans le tableau suivant :

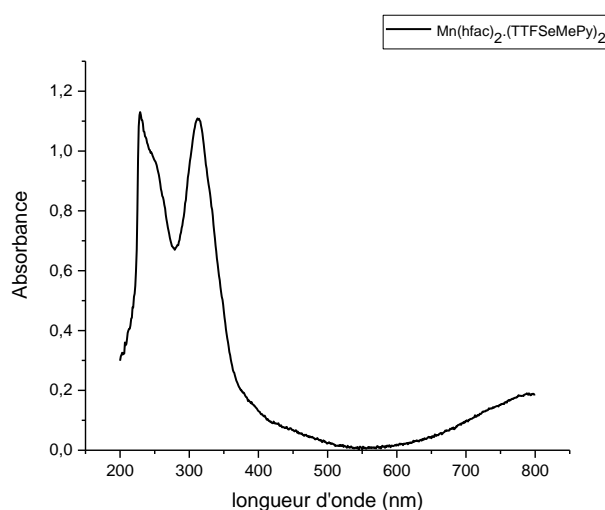
**Tableau 3.3** : Principales bandes d'absorption IR du complexe  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{TTFSeMePy})_2$ .

<i>Fonction</i>	<i>Bande d'absorption(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Intensité</i>
$\nu_{\text{O-H}}$	3200-3600	Forte
$\nu_{\text{C=C}}$	1559	Forte
$\nu_{\text{C-H}}$ (aliphatique)	1427	Moyenne
$\nu_{\text{C-F}}$	1000-1040	Forte
$\nu_{\text{C-Se}}$	750-780	Moyenne

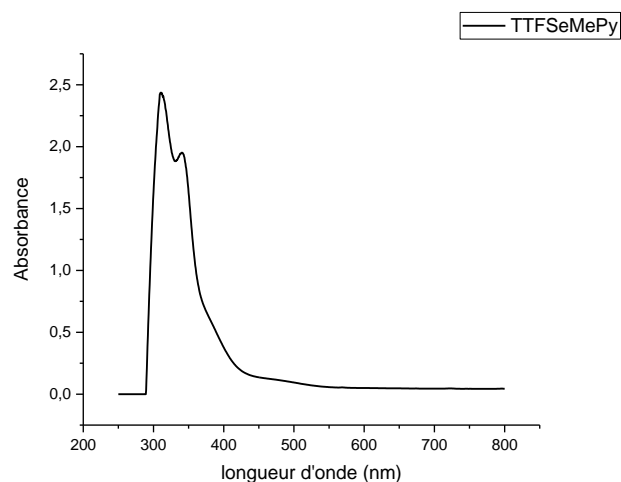
### III.2. Etude par l'UV-Visible :

Les composés ont été solubilisés dans le dichlorométhane, les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCO V-650 dans le domaine UV-vis allant de 200 à 800 nm. On utilisant des cuves en quartz de trajet optique  $l=1\text{cm}$ .

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés par les spectres des figures 3.2 et 3.3.



**Figure 3.2** : Spectre d'absorption de la solution du complexe  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{TTFSeMePy})_2$ .



**Figure 3.3** : Spectre d'absorption de la solution du TTFSeMePy.

Les valeurs des principaux paramètres des bandes caractéristiques des spectres UV-vis des composés étudiés sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 3.4** : Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques des produits synthétisés.

<i>Produits</i>	<i>Bandes d'absorption <math>\lambda_{max}</math> (nm)</i>		
Mn(hfac) <sub>2</sub> .(TTFSeMePy) <sub>2</sub>	229	313	794
TTFSeMePy	311	341	-

L'interprétation des spectres de deux figures 3.2 et 3.3 des produits montre que :

**a) Matériau :**

Le matériau Mn(hfac)<sub>2</sub>.(TTFSeMePy)<sub>2</sub> est caractérisé par trois bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis :

- ❖ Une bande très intense située à  $\lambda_{max1} = 229$  nm.
- ❖ Une deuxième bande à  $\lambda_{max2} = 313$  nm.
- ❖ Une bande à  $\lambda_{max3} = 794$  nm.

L'apparition de ces bandes est attribué aux transitions électroniques  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$  du noyau aromatique de TTFSeMePy.

**b) TTFSeMePy :**

Le ligand TTFSeMePy est caractérisé par deux bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis :

- ❖ Une bande à  $\lambda_{\max 1} = 311 \text{ nm}$ .
- ❖ Une deuxième bande à  $\lambda_{\max 2} = 341 \text{ nm}$ .

L'apparition de ces bandes est attribué aux transitions électroniques  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$ .

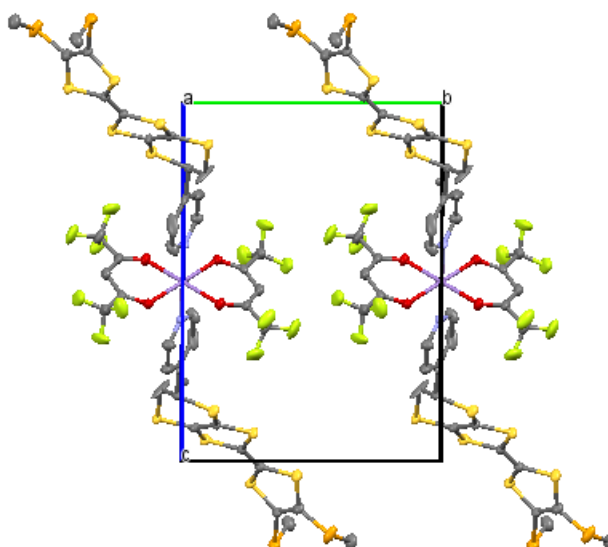
**III.3. Diffraction des rayons X par le monocristal :**

Sous un microscope binoculaire a été sélectionné un cristal de bonne qualité de couleur orange. L'enregistrement automatique des données au diffractomètre à quatre cercles Nonius KAPPA CCD fournit en premier lieu les paramètres de maille. Le tableau 3.5 regroupe les paramètres de la maille élémentaire de cet échantillon.

**Tableau 3.5 :** Données cristallographiques du complexe  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{TTFSeMePy})_2$ .

<i>Données cristallographique</i>	
<i>Formule</i>	$\text{C}_{40} \text{H}_{28} \text{F}_{12} \text{Mn} \text{N}_2 \text{O}_4 \text{S}_{12} \text{Se}_4$
<i>Masse moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	1460.4
<i>Système cristallin</i>	Triclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P -1
<i>a (Å)</i>	7.578(5)
<i>b (Å)</i>	11.549(5)
<i>c (Å)</i>	16.208(5)
<i>α (°)</i>	90.166(5)
<i>β (°)</i>	99.648(5)
<i>γ (°)</i>	90.622(5)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1398.34
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	0
<i>R-Factor(%)</i>	5.1

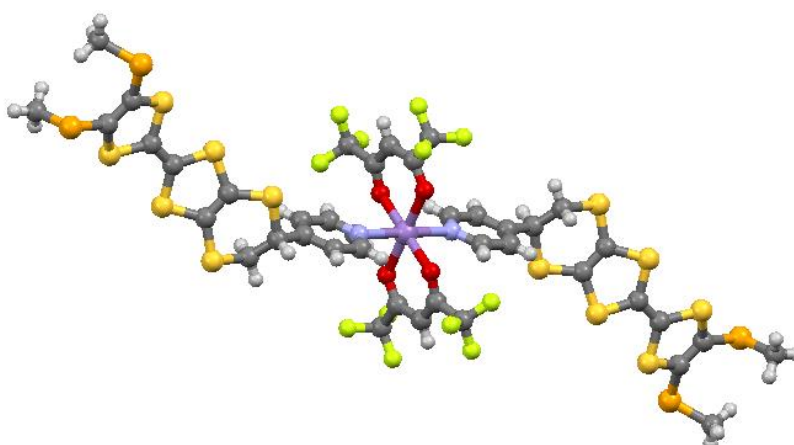
La maille contient deux unités du matériau.



**Figure 3.4 :** Projection de la maille élémentaire du matériau selon l'axe *a*.

Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1, de paramètres de maille  $a = 7.578 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.549 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.208 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.166^\circ$ ,  $\beta = 99.648^\circ$ ,  $\gamma = 90.622^\circ$ ,  $V = 1398.34 \text{ \AA}^3$ .

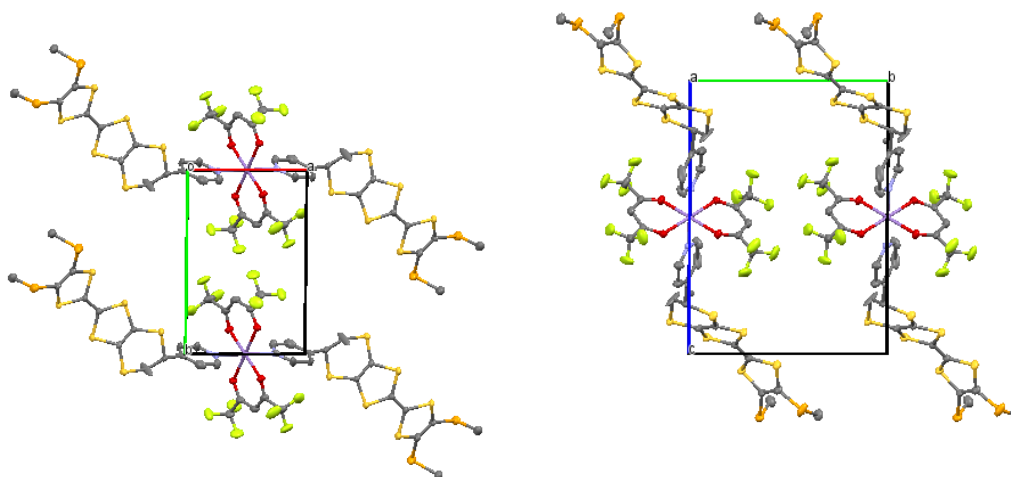
Le matériau est constitué de deux ligands ( $\text{hfac}^-$ ) et deux unités TTF lié à un atome centrale de manganèse.



**Figure 3.5 :** Structure cristallin du matériau  $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{TTFSeMePy})_2$ .

### III.3.1. Description de la structure du matériau :

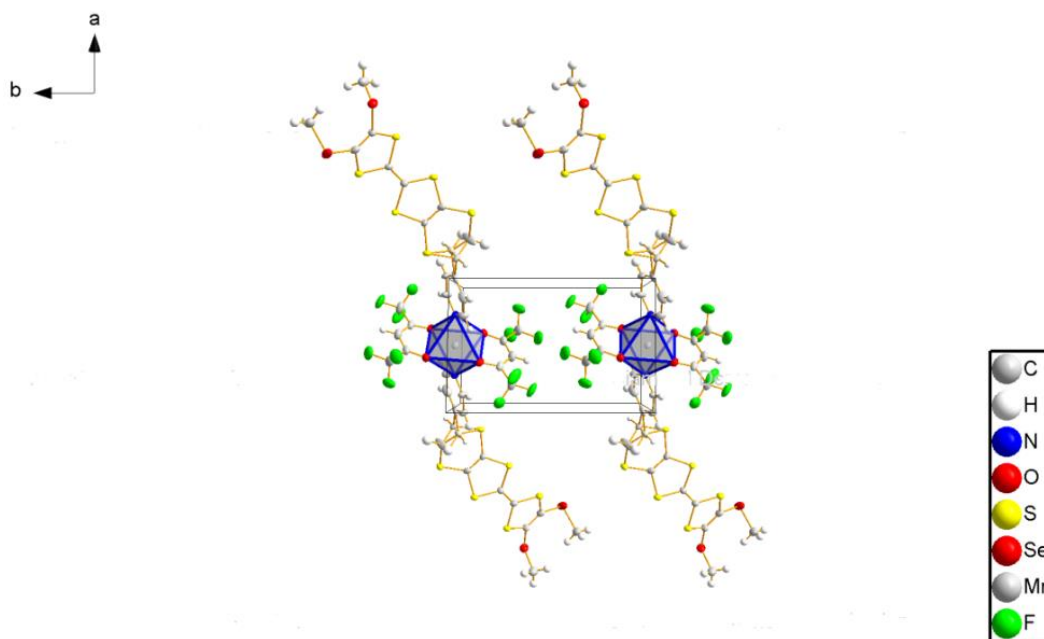
D'après les données cristallographiques, notre matériau présente une structure unidimensionnelle.



*Figure 3.6 : Empilement cristallin du matériau, à gauche : vue selon l'axe (c), à droite : vue selon l'axe (a).*

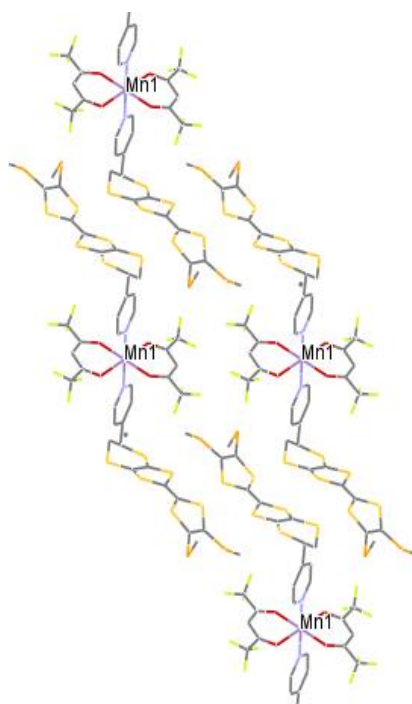
Le manganèse divalent est oxophile et possède une sphère de coordination de type octaédrique déformé (coordination 6), avec une distance Mn-N<sub>1</sub> (2,277 Å), Mn-O<sub>1</sub> (2,174 Å), Mn-O<sub>2</sub> (2,148 Å).

Les quatre atomes d'oxygène proviennent des deux ligands bidentates hfac<sup>-</sup>, tandis que les deux atomes d'azote complétant la sphère de coordination proviennent de deux ligands TTFSMePy.



**Figure 3.7 :** Présentation du l'ion centrale en polyédre.

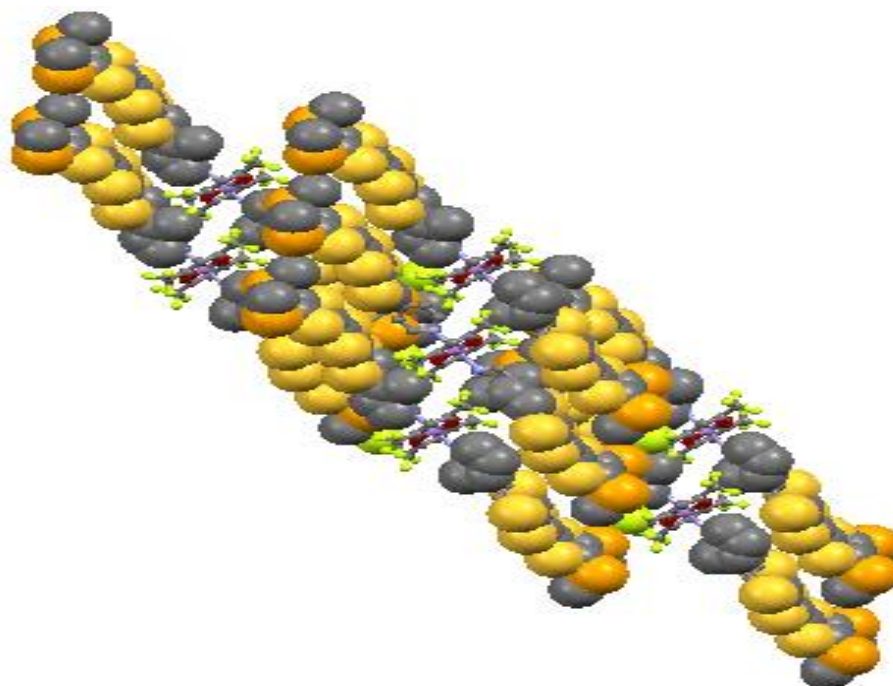
Cette figure montre que les deux pyridine liées au manganèse présentent une conformation trans, l'un vis-à-vis de l'autre et forme un angle à l'ordre de  $90,6^\circ$  (Mn–N<sub>1</sub>–O<sub>1</sub>) donc, on peut dire que la pyridine est perpendiculaire au plan (Mn–hfac).



**Figure 3.8 :** Représentation du matériau selon le plan (bc) en bâtonnet.

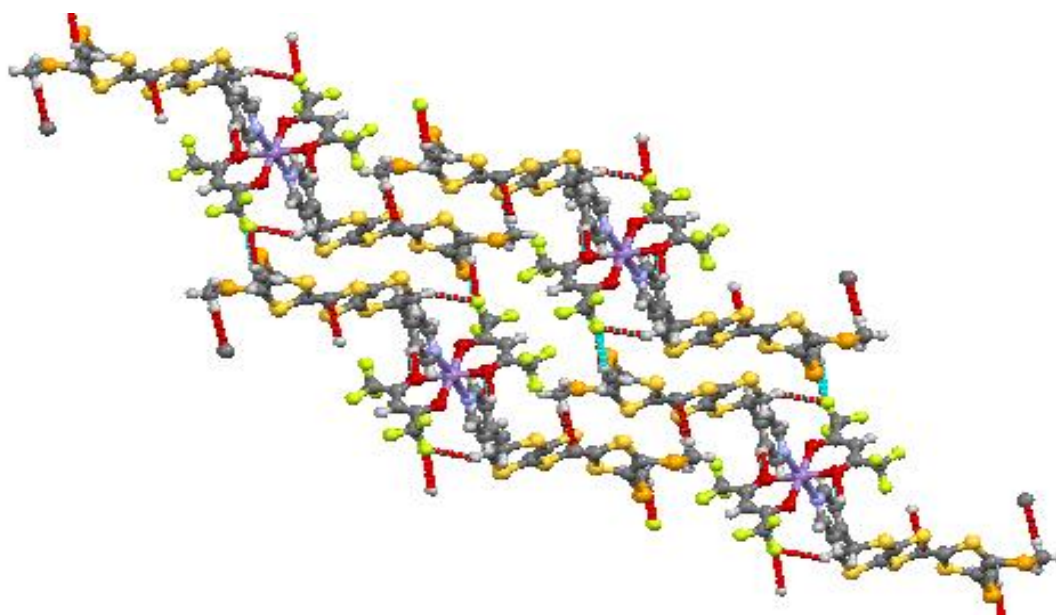


Les entités organiques s'empilent en couches parallèle.



*Figure 3.9 : Présentation de structure cristallin du matériau, l'entité organique en sphère pleine et l'entité inorganique en boule.*

Il existe plusieurs interactions inter et intrachaine tels que C $\cdots$ H, F $\cdots$ H, O $\cdots$ H.



*Figure 3.10 : Les courts contacts au sein de notre matériau.*

#### **IV. Etude physico-chimique du matériau :**

##### **IV.1. Etude électrochimique :**

##### **IV.1.1. Voltammétrie cyclique :**

##### **IV.1.1.1. Notions de voltamétrie cyclique :**

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La voltampérométrie a pour principe d'enregistrer le courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre deux valeurs extrêmes  $E_{\min}$  et  $E_{\sup}$  <sup>[1]</sup>.

##### **IV.1.1.2. Principe de Voltamétrie cyclique :**

Cette méthode électrochimique consiste à relever les variations du courant lorsque l'électrode est soumise à un balayage linéaire de potentiel, lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution. Cette technique potentiocinétique consiste à imposer à l'électrode un potentiel variable par rapport à une électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode obéit à une loi linéaire :

$$E(t) = E_i \pm v t \text{ avec } v = dE/dt$$

$E_i$  : la valeur initiale du potentiel (V).

$V$  : vitesse de balayage (V/s).

$t$  : temps (s).

Cette méthode permet de déceler rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en jouant seulement sur la vitesse de balayage<sup>[2]</sup>. Ainsi, les

caractéristiques des pics et des paliers obtenus fournissent des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels.

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électroactive.

On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de  $E$  (en conservant en général la même vitesse de balayage, qui devient) :

Pour :  $0 < t < t_0$  :  $E = E_i + v t$ ;

Puis, à :  $t > t_0$  :  $E = E_i + v t_0 - v (t - t_0) = (E_i + 2 v t_0) - v t$ .

Décrivant ainsi un cycle de potentiel (sur l'intervalle  $[E_i ; E_{fin} = 2vt_0]$ ), {le voltampérogramme a l'aspect d'un cycle en traçant, non  $I = f(t)$ , mais  $I = f(E)$ ; ce qui pour un tracé direct, nécessite l'emploi d'un enregistreur XY}.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique  $I = f(E)$  est représentée en figure (3.11).

Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

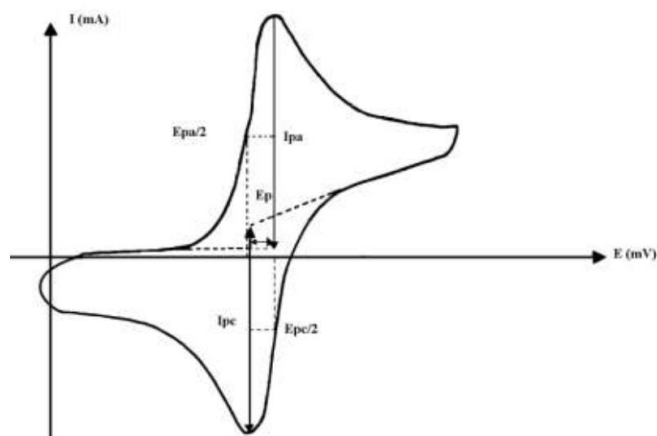


Figure 3.11 : L'allure générale d'un voltamogramme.

#### IV.1.1.3. Avantages de la voltammétrie cyclique :

- ❖ Parmi les principaux avantages de la méthode on peut citer :  
La rapidité des mesures.
- ❖ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- ❖ L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faibles concentrations.

#### IV.1.2. Appareillage :

L'appareillage utilisée pour l'étude électrochimique est un potentiostat-galvanostat, PGZ301 type Radiometer, associé au logiciel «voltmaster 4».

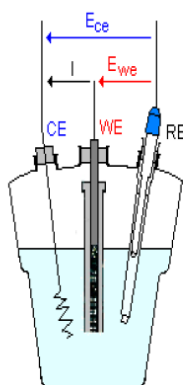
##### IV.1.2.1. Cellule électrochimique :

Les mesures ont été prises dans une cellule électrochimique en verre à double paroi de 50 ml, sous une atmosphère inerte assurée par l'azote. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes et deux capillaires de dégazage:

- $E_T$  : Electrode de travail (disque de platine, diamètre  $d= 1\text{mm}$ ) ;
- $E_{aux}$  : Contre électrode (auxiliaire, fil de platine) ;

- $E_{\text{Réf}}$  : Electrode de référence, (Ag/AgCl) saturée en KCl ;
- Un capillaire de dégazage ;

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide du papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séché avec du papier Josef, avant et après chaque manipulation.



*Figure 3.12 : Cellule électrochimique à 3 électrodes.*

#### IV.1.3. Préparation des solutions :

##### IV.1.3.1. Choix du solvant et d'électrolyte support :

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité.

Puisque les produits étudiés sont des produits organiques solubles dans des solvants organiques, nous avons choisi ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) comme solvant.

L'électrolyte support est un sel ajouté en grande quantité dans une solution pour rendre négligeable le courant de migration des espèces électroactives étudiées, nous avons choisi le sel  $\text{TBAPF}_6$  (0.1M) à cause de leur solubilité dans les solvant organiques, la vitesse de balayage  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### IV.1.4. Résultat et discussions :

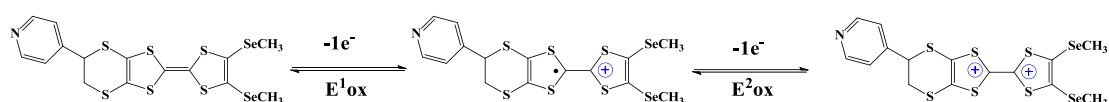
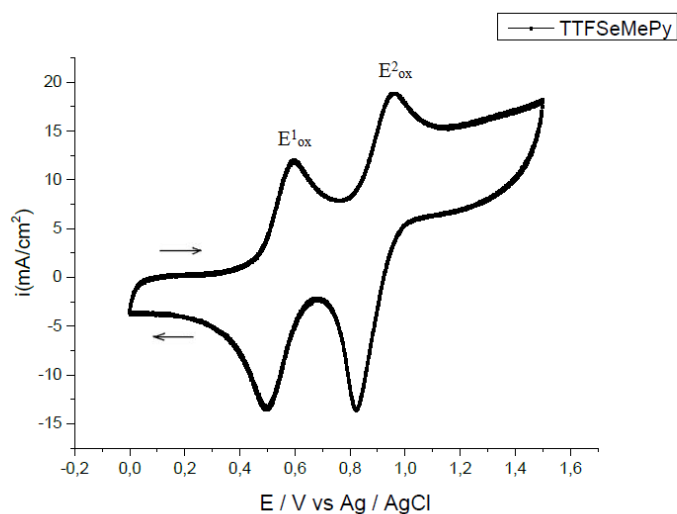


Figure 3.13 : Voltammogramme du TTFSeMePy.

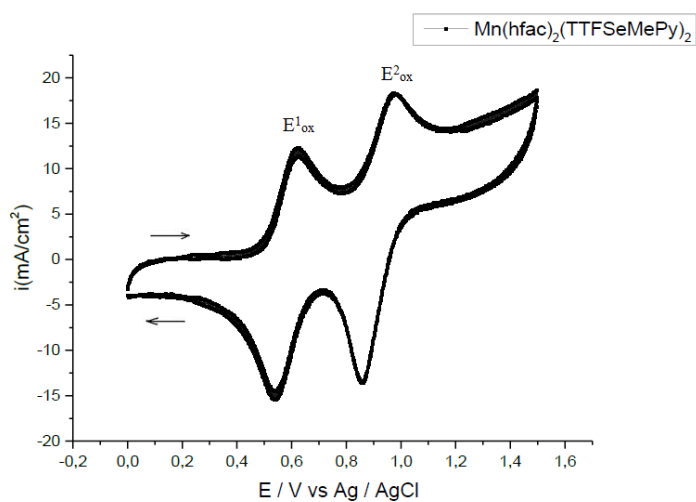


Figure 3.14 : Voltammogramme du matériau.

Les potentiels d'oxydation de deux composés ont été déterminés par voltammétrie cyclique dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'électrolyte est constitué de  $\text{TBAPF}_6$  (0.1M), l'électrode de

travail et la contre-électrode sont en platine, avec l'électrode de (Ag/AgCl) saturée en KCl comme référence.

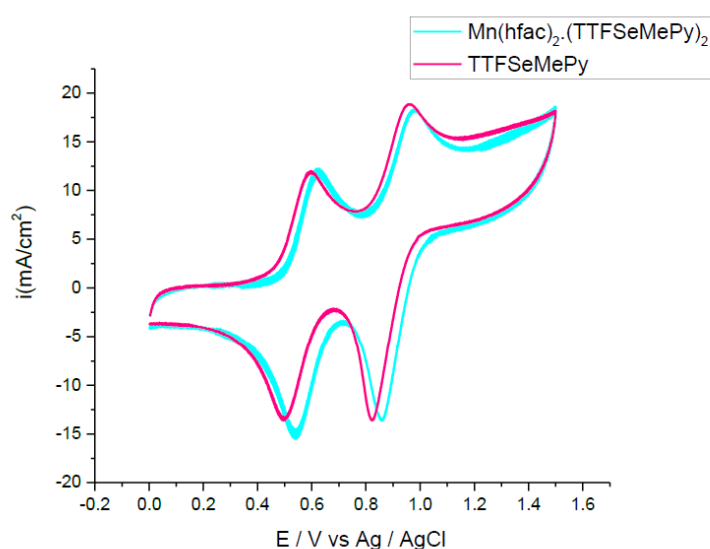
Les voltammogrammes de ces deux composés présentent deux vagues réversibles d'oxydo-réduction correspondant à chaque fois à un processus monoélectronique.

Les potentiels d'oxydation  $E^1_{ox}$  et  $E^2_{ox}$  obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 3.6** : Potentiels d'oxydation du TTF cible et du matériau.

Potentiel (V)	TTFSeMePy	Mn(hfac) <sub>2</sub> .(TTFSeMePy) <sub>2</sub>
$E^1_{ox}$	0.595	0.623
$E^2_{ox}$	0.962	0.976
$\Delta E_{ox}$	0.367	0.353
$E^1_{1/2}$	0.547	0.581
$E^2_{1/2}$	0.892	0.918

Les deux oxydations réversible monoélectronique sont également présentes dans le cas du TTF et son complexe ce qui prouve que notre complexe est neutre, il se forme des TTFs non oxydé. Sous l'effet électro-attracteur du fragment Mn(hfac)<sub>2</sub>, les oxydations sont à nouveau légèrement décalées vers les plus haut potentiels.



**Figure 3.15** : Voltammogramme du TTFSeMePy et du matériau .

#### IV.2. Etude de propriété magnétique :

La variation du produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température des cristaux du matériau est montrée sur la figure 3.16.

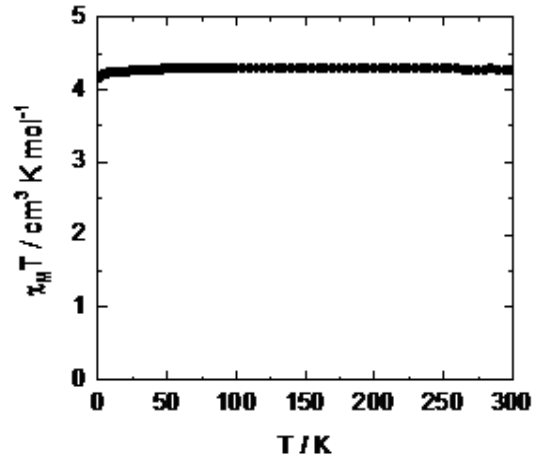


Figure 3.16 : Dépendances de température de  $\chi_M T$  pour le matériau.

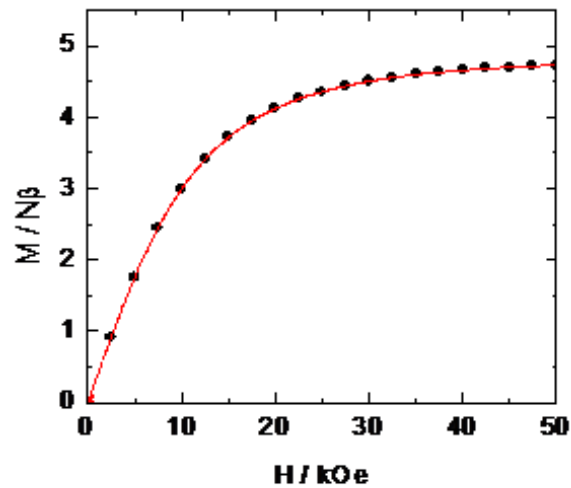


Figure 3.17 : Variation de champ de l'aimantation pour le matériau.

L'allure de la courbe obtenu prouve que l'ion de manganèse est paramagnétique.





**Références du chapitre 3 :**

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner. « *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd ed* ». John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [2] R. Greef, R. Peat, D.Pletcher. « *Instrumental Methods in Electrochemistry* ».

# *CONCLUSION GENERALE*



## **CONCLUSION GENERALE**

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la construction des objets pour en savoir à la promotion de toute innovation technologique.

Les matériaux sont sélectionnés en raison de propriétés particulières et mis en œuvre en vue des usages spécifiques. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface, les différentes matières premières qui sont à leur base, confèrent à ceux-ci des propriétés physiques améliorées.

Ce travail avait comme but de préparer un matériau moléculaire en associant deux entités, un organique dérivé de squelette du TTF et l'autre inorganique qui est un sel à base du manganèse.

Pour atteindre cet objectif, nous avons d'abord synthétisé un ligand à base de tétrathiafulvalène décoré par un groupement 4-pyridine éthylène dithio, incorporant des orbitales plus volumineuses.

La structure de ce donneur- $\pi$  a été confirmée par plusieurs techniques d'analyse (RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, RX).

L'utilisation de ce ligand dérivé de la molécule de TTF a permis l'obtention d'un nouveau complexe mononucléaire (mono métallique) de formule Mn (hfac)<sub>2</sub>(TTF SeMePy)<sub>2</sub>.

La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur mono cristal. Le polyèdre de coordination de l'ion de manganèse est bipyramide à base carré.

Le caractère électro donneur et la stabilité des états d'oxydation (réversibilité) de ligand et son matériau, ont été déterminés par l'étude électrochimique de ces composés. Pour cela, nous avons employé, comme méthode d'analyse, la voltammétrie cyclique qui fournit de façon plus précise les potentiels d'oxydation.



Le comportement paramagnétique de l'ion Mn II a été confirmé par des différentes mesures magnétiques (susceptibilité, aimantation de l'échantillon) effectuées sur le matériau élaboré.

**Perspectives :**

Après l'étude de la structure et les propriétés physico-chimiques de ce matériau, il reste maintenant de poursuivre ce travail :

- ✓ en remplaçant le manganèse par d'autres métaux de transition tels que : le fer, le cuivre, le cobalt, le nickel...
- ✓ l'oxydation des matériaux obtenus par des oxydants forts (TCNQ, DDQ, Br<sub>2</sub>...) pour la combinaison entre deux propriétés électrique et magnétique.

# *Annexes*

# *Annexe 1*

## *PARTIE EXPERIMENTALE*



## ***INDICATIONS GÉNÉRALES***

### **Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du $^{13}\text{C}$ :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 250 (250 MHz).

### **Spectroscopie infra-rouge :**

Les caractérisations infrarouge ont été effectuées au laboratoire grâce à un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER EQUINOX 55, par transmission à travers une matrice de KBr.

### **Points de fusion :**

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

### **Rayon X :**

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

### **Voltammétrie cyclique :**

L'appareillage utilisée pour l'étude électrochimique est un potentiostat-galvanostat, PGZ301 type Radiometer, associé au logiciel «voltmaster 4».

### **Obtention des solvants anhydres :**

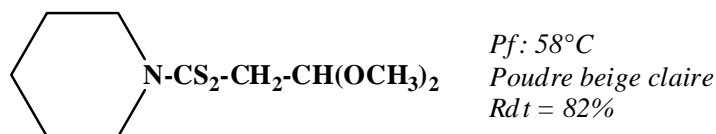
**THF** : distillation sur Na/benzophénone;

**DIPA** : distillation sur KOH;

**$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH, ACN** : séchage sur tamis moléculaires.

## I.1. Synthèse des précurseurs :

### I.1.1. ( 2,2-Dimehoxyéthyl )-N, N-penta méthylènedithiocarbamate. (01)



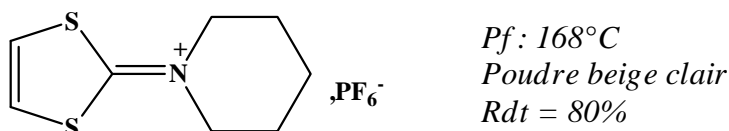
Dans un erlenmeyer rodé de 250 ml, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et renfermant 15,8 ml (0,08 mole) de pipéridine, on ajoute goutte à goutte à 0°C et sous agitation 4,8 ml (0,08 mole) de sulfure de carbone. On constate alors un dégagement de fumée et la formation d'un précipité blanchâtre de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.

Ce précipité est dissous dans 150 ml d'éthanol à reflux de façon à obtenir une solution jaune limpide. On ajoute alors goutte à goutte et toujours à reflux 13,6 g (0,08 mole) de bromoacétaldéhydediméthylacétal. Après 18h de réaction, le solide obtenu après évaporation de l'éthanol est traité à l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium anhydre avant d'être évaporée.

Le produit brut ainsi isolé est recristallisé dans l'hexane. On obtient alors le (2,2-Dimehoxyéthyl)-N, N- pentaméthylènedithiocarbamate (01) (m= 16,4g, Rdt= 82%) sous forme d'une poudre beige claire.

*RMN<sup>1</sup> H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) : 1,65 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,35 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 3,5 (d, 2H, CH<sub>2</sub>S, J= 7,0 Hz); 4,5 (t, 1H, OCH, J= 7,0 Hz); 4,05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N).*

### I.1.2. Hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium. (2)



Dans un erlenmeyer rodé de 250 ml, contenant 60 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi à 0°C par l'intermédiaire d'un bain de glace, on ajoute par fractions et sous agitation 10g (0,04 mole) de (2,2-Dimehoxyéthyl)-N, N-





pentaméthylènedithiocarbamate (01). A la fin de l'ajout, on chauffe sous agitation à 60°C pendant 2h.

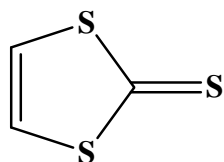
L'huile obtenue est ensuite diluée avec 200 ml d'eau glacée puis filtrée. Le filtrat homogène ainsi obtenu est refroidi à 0°C par l'intermédiaire d'un bain de glace. On y ajoute alors sous agitation 5,4 ml (0,05 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75%, ce qui provoque la précipitation immédiate du sel d'hexafluorophosphate (02). Cette suspension est alors ramenée à température ambiante et l'on ajoute du dichlorométhane jusqu'à dissolution complète du précipité.

La phase organique est séparée, lavée à l'eau jusqu'à ce que de lavage retrouve un PH voisin de 7, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et finalement évaporée. On obtient ainsi 10,6g (Rdt= 80%) d'hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium (02) sous forme d'une poudre beige clair.

Ce produit peut être purifié selon la méthode déjà décrite pour le composé (01).

**RMN<sup>1</sup> H (DMSO) ( $\delta$  ppm) :** 1,60 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,80 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>); 7,65 (s, 2H, CH=CH).

### I.1.3. 1,3-Dithiole-2-thione. (03)

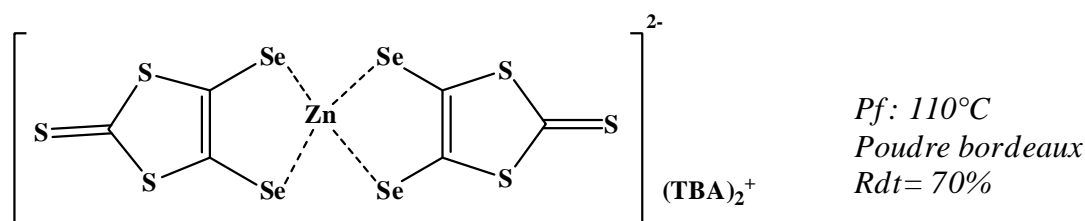


$C_3H_2S_3$   
Aiguilles jaune  
Pf: 51°C

Un mélange de 6,73g (20,34 mmole) du composé (02) et de 3,35g (2 équivalent) de NaHS.H<sub>2</sub>O dans 120 ml d'un mélange d'AcOH/EtOH (1:1) est agité à température ambiante pendant 20h. Après concentration sous vide, on redissout le produit obtenu dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et on neutralise par une solution aqueuse de soude à 10%. La phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Après recristallisation dans l'hexane, on obtient 1,96g (Rdt= 72%) du composé (03) attendu sous formes d'aiguilles filiformes jaune.

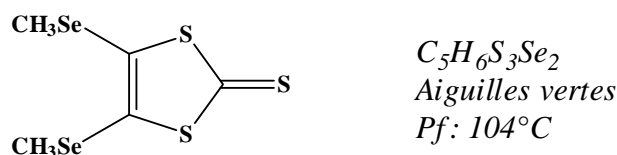
**RMN<sup>1</sup> H (CDCl<sub>3</sub>) ( $\delta$  ppm) :** 7,17 (s, 2H).

#### I.1.4. Bis (tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélenolate) de zinc. (04)



A une solution de diisopropylamine 1,5g (15 mmole) dans 15 ml de THF (tétrahydrofurane) anhydre sous atmosphère d'azote et refroidit à  $-78^{\circ}\text{C}$  est ajouté goutte à goutte 6,4 ml (16 mmole) d'une solution 2,5 M de n-butyllithium dans l'hexane. Après une heure d'agitation à  $-78^{\circ}\text{C}$ , une solution d'1g (7,5 mmole) de thione (03) dans 10 ml de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte en une heure. L'agitation est maintenue 3h à  $-78^{\circ}\text{C}$  au desquelles 1,2g (15 mmole) de sélénium en poudre sont ajoutés d'un trait. Après 1h encore à  $-78^{\circ}\text{C}$ , on laisse remonter lentement à température ambiante et on maintient l'agitation pendant 16h. Successivement sont additionnés au mélange 2,6g (8 mmole) de  $\text{nBu}_4\text{NBr}$  et 1,2g (9 mmole) de  $\text{ZnCl}_2$  en solution dans 4 ml de méthanol. Après 15 min, la solution brune est versée dans 120 ml d'eau. Le précipité formé est filtré et lavé à l'eau. le solide obtenu est alors repris dans l'acétone (200 ml) et de nouveau filtré pour éliminer le sélénium résiduel n'ayant pas réagi. Après concentration du filtrat à environ 30 ml, il n'est ajouté goutte à goutte à un litre d'isopropanol froid entraînant la précipitation du complexe du zinc. La filtration permet d'isoler 70% (3g) du complexe (04) sous forme de poudre bordeaux.

#### I.1.5. 4, 5-dimethylséléno-1, 3-dithiole-2-thione. (5)



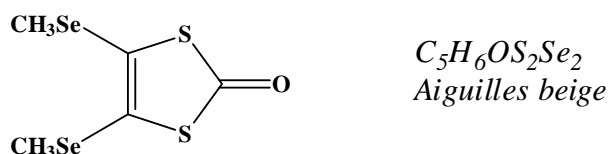
Une solution de complexe zincique sélénié (4) (1,00 g, 0,9 mmole) et 3,7 mmole de dérivé halogéné approprié (Iodométhane) dans 20 ml d'acétonitrile est portée à reflux sous azote pendant 1,5 h. Après retour à température ambiante, le solvant est éliminé sous vide et le produit obtenu est chromatographié sur colonne ( $\text{SiO}_2$ ,



CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane: 1/1). Une recristallisation dans l'éthanol donne la thione (5) (Rdt= 79%).

*RMN<sup>1</sup>H* (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 2,35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Se).

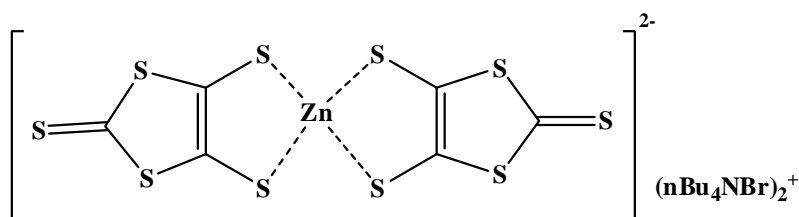
#### I.1.6. 4, 5-dimethylséléno-1, 3-dithiole-2-one. (6)



Un mélange de 4, 5-dimethylséléno-1, 3-dithiole-2-thione (5) (1g, 3.12 mmol) et d'acétate mercurique (8.112 mmol) dans un mélange chloroforme/acide acétique (3:1 , 60 ml) est agité sous azote à température ambiante pendant 16h. Le précipité blanc formé est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est alors lavé à l'eau (2×100 ml), puis par une solution aqueuse à 10% de NaHCO<sub>3</sub> (2×100 ml) et à nouveau à l'eau (2×100 ml). Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide, on obtient le produit désiré sous forme des aiguilles beige (Rdt= 80%).

*RMN<sup>1</sup>H* (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 2,30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Se).

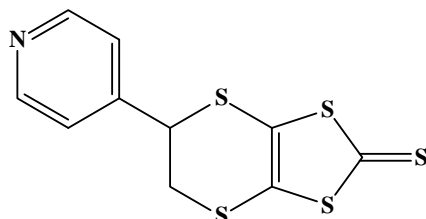
#### I.1.7. Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc. (7)



A 200 ml de CS<sub>2</sub> sont ajoutés 23 g de sodium coupé en petits morceaux. On ajoute alors, en 2h, 200 ml de DMF goutte à goutte (refroidir à l'aide d'un bain de glace si l'ébullition devient trop importante). Le mélange est agité pendant 16h à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6h. On refroidit ensuite par un bain de glace et l'on ajoute prudemment 600 ml de méthanol puis 300 ml d'eau. Ensuite 26 g (1 mole) de ZnCl<sub>2</sub> dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28%) et 450 ml de

méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin l'addition selon un goutte à goutte assez rapide de 53 g (1 mole) de  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$  dans 250 ml d'eau, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe zincique. Après filtration sur fritté et lavage par l'eau, l'isopropanol puis par l'éther, on isole 106 g (90%) du complexe (7) sous forme de poudre pourpre.

### I.1.8. 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione. (8)



$C_{10}H_7NS_5$   
Cristaux jaunes  
Pf: 129-131°C  
Rdt: 58%

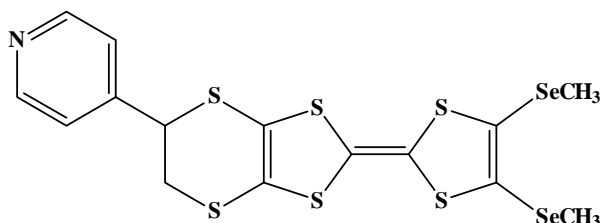
A une solution de complexe zincique (7) (10,60g, 11,26 mmol) dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$  (3:1, 200 ml) on ajoute (7,35ml, 68,25mmol) de 4-vinyl pyridine. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur papier filtre. Le filtrat marron est alors lavé à l'eau (2×150ml), puis par une solution aqueuse à 10% de  $\text{NaHCO}_3$  (2×150ml), et à nouveau à l'eau (2×150ml). Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide on obtient un solide marron. Le solide obtenu est lavé par l'acétone et ensuite chromatographié sur colonne de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant, le composé désiré est obtenu sous forme des cristaux jaunes avec un rendement de 58%.

$RMN^1H$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) : 3,54 (d, 2H,  $J=3,3\text{Hz}$ ) ; 4,74 (dd, 1H) ; 7,34 (d, 2H,  $J=5,6\text{Hz}$ ) ; 8,67 (d, 2H,  $J=5,6\text{Hz}$ ).

$\nu_{max}$  (KBr)/ $\text{Cm}^{-1}$  : 1595, 1559, 1488 et 1064.

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

### I.2. Synthèse de la molécule cible (TTFSeMePy) :



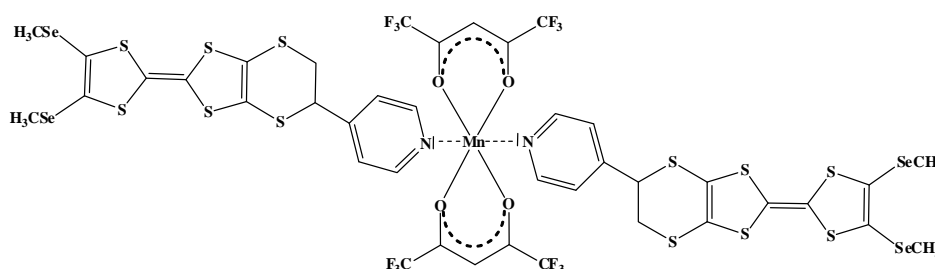
$C_{15}H_{13}NS_6Se_2$   
Cristaux jaunes marron  
Pf: 131.5°C  
Rdt: 50%

Une suspension de 4,5-(4-pyridylethylène)dithio)-1,3-dithiole-2-thione (8) (0.1g, 0.331 mmol) et de 4, 5-dimethylsélénio-1, 3-dithiole-2-one (6) (0.1g, 0.328 mmol) dans un mélange de triéthylephosphite/ toluène (1:1) est agitée et chauffée à 80°C pendant 2h sous atmosphère d'azote. L'avancement de réaction est suivi par CCM. Le TTF symétrique précipite dans le milieu réactionnel, on filtre et on ajoute 50 ml du méthanol froid au filtrat.

Le filtrat est ensuite refroidi à 0°C et le précipité formé est alors filtré et séché sous vide. Le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant pour conduire au produit désiré qui est sous forme de cristaux jaunes marron après recristallisation dans l'hexane avec un rendement de 50%.

***RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm) :*** 1,2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Se) ; 3,5 (d, 2H, J=8,8Hz) ; 4,6 (dd, 1H, J=7,6Hz) ; 7,4 (dd, 2H, J=4,4Hz) ; 8,6 (dd, 2H, J=4,4Hz).

### I.3. Synthèse du matériau à base de Manganèse Mn (hfac)<sub>2</sub>.(TTFSeMePy)<sub>2</sub> :



(13 mg, 0.0256 mmol) de Mn (hfac)<sub>2</sub> .2 H<sub>2</sub>O dissous dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés à une solution de 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant 15 mg de ligand TTFSeMePy. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante puis on ajoute environ 35 ml de n-hexane suivi par évaporation lente une diffusion du solvant permet d'obtenir le complexe désiré sous forme des cristaux orange.

# *Annexe 2*

## *DONNES CRISTALLOGRAPHIQUES*

**A.1. TTFSeMePy ( C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> ) :****Tableau A.1 :** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques.

<i>Atome</i>	<i>Type</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
Se1	Se	0.39648(10)	0.08754(6)	0.94506(8)
Se2	Se	-0.05384(9)	0.18961(8)	0.96604(9)
S3	S.3	0.70188(19)	0.50215(13)	0.7512(16)
S6	S.3	0.8295(2)	0.60886(13)	0.57134(17)
S5	S.3	0.38613(19)	0.69880(13)	0.5929(16)
S4	S.3	0.3331(2)	0.58870(14)	0.77460(17)
S2	S.3	0.54605(19)	0.31929(14)	0.8879(17)
S1	S.3	0.1778(2)	0.40361(14)	0.91379(17)
C6	C.3	0.4687(8)	0.4898(5)	0.8006(6)
C5	C.3	0.4045(8)	0.4128(5)	0.8561(6)
C7	C.3	0.6467(7)	0.5762(4)	0.6564(5)
C8	C.3	0.4773(7)	0.6148(5)	0.6652(5)
C2	C.3	0.3496(8)	0.2254(5)	0.9165(6)
N1	N.2	1.2602(8)	0.9105(6)	0.4276(8)
C3	C.3	0.1821(7)	0.2650(6)	0.9286(6)
C11	C.2	0.9483(8)	0.8082(6)	0.5208(7)
C12	C.2	1.0702(9)	0.9096(6)	0.5885(7)
H12	H	1.0503	0.9461	0.6675
C10	C.3	0.7831(9)	0.7554(6)	0.5779(7)
H10	H	0.7929	0.8052	0.6611
C13	C.2	1.2214(9)	0.9550(7)	0.5361(9)
H13	H	1.3046	1.0244	0.5824
C15	C.2	0.9859(10)	0.7592(6)	0.4068(8)
H15	H	0.9060	0.6898	0.3577
C4	C.3	0.0151(11)	0.1862(7)	1.1191(7)
H4A	H	-0.0968	0.1483	1.1487
H4B	H	0.0564	0.2675	1.1712
H4C	H	0.1201	0.1411	1.1142
C14	C.2	1.1432(12)	0.8138(8)	0.3662(8)
H14	H	1.1691	0.7789	0.2879
C1	C.3	0.5080(12)	0.0094(7)	0.8042(7)
H1A	H	0.5399	-0.0656	0.8070
H1B	H	0.6251	0.0606	0.7951
H1C	H	0.4158	-0.0064	0.7388
C9	C.3	0.5950(9)	0.7568(7)	0.5307(8)



H9A	H	0.5866	0.7112	0.4474
H9B	H	0.5872	0.8399	0.5380

**Tableau A.2** : Les distances entre les atomes (Angstrom).

<i>Atome1</i>	<i>Atome2</i>	<i>Cyclicité</i>	<i>Distances</i>
Se1	C2	acyclic	1.888(7)
Se1	C1	acyclic	1.926(8)
Se2	C3	acyclic	1.901(6)
Se2	C4	acyclic	1.955(9)
S3	C6	cyclic	1.759(6)
S3	C7	cyclic	1.759(7)
S6	C7	cyclic	1.742(6)
S6	C10	cyclic	1.829(8)
S5	C8	cyclic	1.738(7)
S5	C9	cyclic	1.811(8)
S4	C6	cyclic	1.749(7)
S4	C8	cyclic	1.770(6)
S2	C5	cyclic	1.753(7)
S2	C2	cyclic	1.759(6)
S1	C5	cyclic	1.757(6)
S1	C3	cyclic	1.748(8)
C6	C5	acyclic	1.35(1)
C7	C8	cyclic	1.345(8)
C2	C3	cyclic	1.337(8)
N1	C13	cyclic	1.32(1)
N1	C14	cyclic	1.32(1)
C11	C12	cyclic	1.389(8)
C11	C10	acyclic	1.52(1)
C11	C15	cyclic	1.38(1)
C12	H12	acyclic	0.950
C12	C13	cyclic	1.38(1)
C10	H10	acyclic	1.000
C10	C9	cyclic	1.45(1)
C13	H13	acyclic	0.950
C15	H15	acyclic	0.951
C15	C14	cyclic	1.38(1)
C4	H4A	acyclic	0.981
C4	H4B	acyclic	0.980
C4	H4C	acyclic	0.980





C14	H14	acyclic	0.950
C1	H1A	acyclic	0.979
C1	H1B	acyclic	0.981
C1	H1C	acyclic	0.980
C9	H9A	acyclic	0.990
C9	H9B	acyclic	0.990

**Tableau A.3** : Angles de liaisons (°).

<i>Atom1</i>	<i>Atom2</i>	<i>Atom3</i>	<i>Angle</i>	<i>Atom1</i>	<i>Atom2</i>	<i>Atom3</i>	<i>Angle</i>
C2	Se1	C1	100.5(3)	S6	C10	C11	106.2(5)
C3	Se2	C4	101.3(3)	S6	C10	H10	107.1
C6	S3	C7	93.9(3)	S6	C10	C9	115.1(6)
C7	S6	C10	97.8(3)	C11	C10	H10	107.3
C8	S5	C9	103.4(3)	C11	C10	C9	113.4(6)
C6	S4	C8	94.3(3)	H10	C10	C9	107.3
C5	S2	C2	94.4(3)	N1	C13	C12	125.6(8)
C5	S1	C3	94.3(3)	N1	C13	H13	117.2
S3	C6	S4	114.0(4)	C12	C13	H13	117.2
S3	C6	C5	122.3(5)	C11	C15	H15	121.0
S4	C6	C5	123.7(5)	C11	C15	C14	118.0(8)
S2	C5	S1	112.9(4)	H15	C15	C14	121.0
S2	C5	C6	123.3(5)	Se2	C4	H4A	109.5
S1	C5	C6	123.7(5)	Se2	C4	H4B	109.4
S3	C7	S6	116.5(3)	Se2	C4	H4C	109.5
S3	C7	C8	117.6(4)	H4A	C4	H4B	109.5
S6	C7	C8	125.5(4)	H4A	C4	H4C	109.4
S5	C8	S4	114.1(3)	H4B	C4	H4C	109.5
S5	C8	C7	129.4(5)	N1	C14	C15	125.0(8)
S4	C8	C7	116.2(4)	N1	C14	H14	117.5
Se1	C2	S2	118.1(3)	C15	C14	H14	117.5
Se1	C2	C3	125.1(5)	Se1	C1	H1A	109.5
S2	C2	C3	116.4(5)	Se1	C1	H1B	109.4
C13	N1	C14	115.6(8)	Se1	C1	H1C	109.5
Se2	C3	S1	115.3(4)	H1A	C1	H1B	109.5
Se2	C3	C2	127.2(5)	H1A	C1	H1C	109.5
S1	C3	C2	117.4(5)	H1B	C1	H1C	109.4
C12	C11	C10	117.9(6)	S5	C9	C10	117.8(6)
C12	C11	C15	118.5(7)	S5	C9	H9A	107.9
C10	C11	C15	123.6(7)	S5	C9	H9B	107.9



C11	C12	H12	121.4	C10	C9	H9A	107.8
C11	C12	C13	117.2(7)	C10	C9	H9B	107.8
H12	C12	C13	121.4	H9A	C9	H9B	107.2

**Tableau A.4** : Torsions de liaisons.

<i>Atome1</i>	<i>Atome2</i>	<i>Atome3</i>	<i>Atome4</i>	<i>Torsion</i>
C1	Se1	C2	S2	-58.6(4)
C1	Se1	C2	C3	129.2(6)
C2	Se1	C1	H1A	-179.8
C2	Se1	C1	H1B	60.2
C2	Se1	C1	H1C	-59.8
C4	Se2	C3	S1	-115.2(4)
C4	Se2	C3	C2	62.4(7)
C3	Se2	C4	H4A	-179.8
C3	Se2	C4	H4B	60.2
C3	Se2	C4	H4C	-59.8
C7	S3	C6	S4	-19.2(4)
C7	S3	C6	C5	162.6(6)
C6	S3	C7	S6	-176.9(3)
C6	S3	C7	C8	10.7(5)
C10	S6	C7	S3	-141.2(4)
C10	S6	C7	C8	30.5(6)
C7	S6	C10	C11	172.4(5)
C7	S6	C10	H10	58.0
C7	S6	C10	C9	-61.2(6)
C9	S5	C8	S4	159.1(4)
C9	S5	C8	C7	-14.7(7)
C8	S5	C9	C10	-18.0(7)
C8	S5	C9	H9A	104.2
C8	S5	C9	H9B	-140.3
C8	S4	C6	S3	19.8(4)
C8	S4	C6	C5	-162.0(6)
C6	S4	C8	S5	172.5(4)
C6	S4	C8	C7	-12.8(5)
C2	S2	C5	S1	20.8(4)
C2	S2	C5	C6	-163.9(6)
C5	S2	C2	Se1	174.2(4)
C5	S2	C2	C3	-13.0(6)
C3	S1	C5	S2	-20.6(4)



Annexe 2 : Données cristallographiques

C3	S1	C5	C6	164.1(6)
C5	S1	C3	Se2	-169.8(4)
C5	S1	C3	C2	12.3(6)
S3	C6	C5	S2	1.4(8)
S3	C6	C5	S1	176.3(4)
S4	C6	C5	S2	-176.7(4)
S4	C6	C5	S1	-1.8(9)
S3	C7	C8	S5	175.1(4)
S3	C7	C8	S4	1.4(6)
S6	C7	C8	S5	3.5(8)
S6	C7	C8	S4	-170.2(3)
Se1	C2	C3	Se2	-4.8(9)
Se1	C2	C3	S1	172.7(4)
S2	C2	C3	Se2	-177.1(4)
S2	C2	C3	S1	0.4(7)
C14	N1	C13	C12	-1(1)
C14	N1	C13	H13	179.4
C13	N1	C14	C15	1(1)
C13	N1	C14	H14	-178.9
C10	C11	C12	H12	-1
C10	C11	C12	C13	178.7(7)
C15	C11	C12	H12	-179.6
C15	C11	C12	C13	0(1)
C12	C11	C10	S6	-115.8(6)
C12	C11	C10	H10	-1.5
C12	C11	C10	C9	116.8(8)
C15	C11	C10	S6	62.5(8)
C15	C11	C10	H10	176.8
C15	C11	C10	C9	-65(1)
C12	C11	C15	H15	179.9
C12	C11	C15	C14	0(1)
C10	C11	C15	H15	2
C10	C11	C15	C14	-178.2(7)
C11	C12	C13	N1	-0(1)
C11	C12	C13	H13	179.9
H12	C12	C13	N1	179.9
H12	C12	C13	H13	-0
S6	C10	C9	S5	58.5(7)
S6	C10	C9	H9A	-63.8
S6	C10	C9	H9B	-179.3



C11	C10	C9	S5	-179.0(5)
C11	C10	C9	H9A	58.8
C11	C10	C9	H9B	-56.7
H10	C10	C9	S5	-60.7
H10	C10	C9	H9A	177.1
H10	C10	C9	H9B	61.6
C11	C15	C14	N1	-1(1)
C11	C15	C14	H14	179.2
H15	C15	C14	N1	179.3
H15	C15	C14	H14	-1

**A.2. Matériau (  $C_{40}H_{28}F_{12}MnN_2O_4S_{12}Se_4$  ) :****Tableau A.5 :** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques.

<i>Atome</i>	<i>Type</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
C1	C.3	-0.4563(10)	-0.4142(6)	-0.1745(5)
H1A	H	-0.5698	-0.4144	-0.2111
H1B	H	-0.4615	-0.3642	-0.1275
H1C	H	-0.4289	-0.4914	-0.1550
C2	C.3	-0.1307(9)	-0.6557(6)	-0.2258(5)
H2A	H	-0.1228	-0.7206	-0.2621
H2B	H	-0.2231	-0.6049	-0.2515
H2C	H	-0.1587	-0.6827	-0.1735
C3	C.3	0.0488(8)	-0.4514(5)	-0.1337(4)
C4	C.3	-0.0786(8)	-0.3705(5)	-0.1432(4)
C5	C.3	0.1529(7)	-0.3032(5)	-0.0164(4)
C6	C.3	0.2692(7)	-0.2316(5)	0.0315(3)
C7	C.3	0.4430(7)	-0.0501(5)	0.0920(4)
C8	C.3	0.5635(7)	-0.1339(5)	0.1011(4)
C9	C.3	0.6741(12)	0.0826(8)	0.1997(6)
H9A	H	0.7134	0.1600	0.2182
H9B	H	0.6333	0.0448	0.2466
C11	C.2	0.9640(11)	0.0091(6)	0.2655(5)
C12	C.2	1.1244(11)	0.0560(6)	0.2577(4)
H12	H	1.1395	0.0902	0.2075
C13	C.2	1.2653(8)	0.0537(6)	0.3231(4)
H13	H	1.3733	0.0875	0.3154
C14	C.2	0.9493(9)	-0.0405(6)	0.3424(7)
H14	H	0.8412	-0.0731	0.3512



Annexe 2 : Données cristallographiques

C15	C.2	1.0975(8)	-0.0409(6)	0.4058(5)
H15	H	1.0861	-0.0749	0.4566
N1	N.2	1.2558(6)	0.0056(4)	0.3970(3)
S1	S.3	0.21027(19)	-0.44428(13)	-0.04209(10)
S2	S.3	-0.06662(18)	-0.26633(12)	-0.06194(9)
S3	S.3	0.21662(18)	-0.08986(13)	0.05898(9)
S4	S.3	0.48437(18)	-0.27667(12)	0.07803(10)
S5	S.3	0.79375(18)	-0.12155(13)	0.13922(10)
S6	S.3	0.48288(19)	0.09684(12)	0.11777(10)
Se2	Se	0.09514(10)	-0.57312(7)	-0.20622(6)
Se1	Se	-0.27256(9)	-0.35900(6)	-0.23430(4)
C10A	C.3	0.8261(14)	0.0221(8)	0.1829(7)
H10A	H	0.8829	0.0693	0.1443
C16	C.3	1.8061(11)	0.2995(6)	0.4215(4)
C17	C.2	1.6662(8)	0.2360(5)	0.4637(4)
C18	C.2	1.5884(9)	0.2962(5)	0.5229(4)
H18	H	1.6235	0.3727	0.5347
C19	C.2	1.4612(8)	0.2473(5)	0.5651(4)
C20	C.3	1.3775(10)	0.3227(6)	0.6266(5)
O1	O.3	1.6353(5)	0.1336(3)	0.4389(2)
O2	O.3	1.4022(6)	0.1445(3)	0.5621(3)
Mn1	Mn	1.5000	0.0000	0.5000
F1	F	1.9550(6)	0.2374(4)	0.4275(4)
F2	F	1.7440(8)	0.3154(4)	0.3410(3)
F3	F	1.8555(7)	0.4019(4)	0.4542(3)
F4	F	1.2016(6)	0.3260(4)	0.6045(3)
F5	F	1.4125(7)	0.2795(4)	0.7031(3)
F6	F	1.4395(7)	0.4302(4)	0.6319(3)
C1	C.3	3.4563(10)	0.4142(6)	1.1745(5)
H1A	H	3.5698	0.4144	1.2111
H1B	H	3.4615	0.3642	1.1275
H1C	H	3.4289	0.4914	1.1550
C2	C.3	3.1307(9)	0.6557(6)	1.2258(5)
H2A	H	3.1228	0.7206	1.2621
H2B	H	3.2231	0.6049	1.2515
H2C	H	3.1587	0.6827	1.1735
C3	C.3	2.9512(8)	0.4514(5)	1.1337(4)
C4	C.3	3.0786(8)	0.3705(5)	1.1432(4)
C5	C.3	2.8471(7)	0.3032(5)	1.0164(4)
C6	C.3	2.7308(7)	0.2316(5)	0.9685(3)



Annexe 2 : Données cristallographiques

C7	C.3	2.5570(7)	0.0501(5)	0.9080(4)
C8	C.3	2.4365(7)	0.1339(5)	0.8989(4)
C9	C.3	2.3259(12)	-0.0826(8)	0.8003(6)
H9A	H	2.2866	-0.1600	0.7818
H9B	H	2.3667	-0.0448	0.7534
C11	C.2	2.0360(11)	-0.0091(6)	0.7345(5)
C12	C.2	1.8756(11)	-0.0560(6)	0.7423(4)
H12	H	1.8605	-0.0902	0.7925
C13	C.2	1.7347(8)	-0.0537(6)	0.6769(4)
H13	H	1.6267	-0.0875	0.6846
C14	C.2	2.0507(9)	0.0405(6)	0.6576(7)
H14	H	2.1588	0.0731	0.6488
C15	C.2	1.9025(8)	0.0409(6)	0.5942(5)
H15	H	1.9139	0.0749	0.5434
N1	N.2	1.7442(6)	-0.0056(4)	0.6030(3)
S1	S.3	2.78973(19)	0.44428(13)	1.04209(10)
S2	S.3	3.06662(18)	0.26633(12)	1.06194(9)
S3	S.3	2.78338(18)	0.08986(13)	0.94102(9)
S4	S.3	2.51563(18)	0.27667(12)	0.92197(10)
S5	S.3	2.20625(18)	0.12155(13)	0.86078(10)
S6	S.3	2.51712(19)	-0.09684(12)	0.88223(10)
Se2	Se	2.90486(10)	0.57312(7)	1.20622(6)
Se1	Se	3.27256(9)	0.35900(6)	1.23430(4)
C10A	C.3	2.1739(14)	-0.0221(8)	0.8171(7)
H10A	H	2.1171	-0.0693	0.8557
C16	C.3	1.1939(11)	-0.2995(6)	0.5785(4)
C17	C.2	1.3338(8)	-0.2360(5)	0.5363(4)
C18	C.2	1.4116(9)	-0.2962(5)	0.4771(4)
H18	H	1.3765	-0.3727	0.4653
C19	C.2	1.5388(8)	-0.2473(5)	0.4349(4)
C20	C.3	1.6225(10)	-0.3227(6)	0.3734(5)
O1	O.3	1.3647(5)	-0.1336(3)	0.5611(2)
O2	O.3	1.5978(6)	-0.1445(3)	0.4379(3)
F1	F	1.0450(6)	-0.2374(4)	0.5725(4)
F2	F	1.2560(8)	-0.3154(4)	0.6590(3)
F3	F	1.1445(7)	-0.4019(4)	0.5458(3)
F4	F	1.7984(6)	-0.3260(4)	0.3955(3)
F5	F	1.5875(7)	-0.2795(4)	0.2969(3)
F6	F	1.5605(7)	-0.4302(4)	0.3681(3)
C10B	C.3	0.764(2)	-0.0075(15)	0.2205(11)



H10B            H                    0.7027            -0.0472            0.2612

**Tableau A.6** : Les distances entre les atomes (Angstrom).

<i>Atome1</i>	<i>Atome2</i>	<i>Cyclicité</i>	<i>Distances</i>
C1	H1A	acyclic	0.959
C1	H1B	acyclic	0.961
C1	H1C	acyclic	0.960
C1	Se1	acyclic	1.929(8)
C2	H2A	acyclic	0.960
C2	H2B	acyclic	0.959
C2	H2C	acyclic	0.960
C2	Se2	acyclic	1.929(7)
C3	C4	cyclic	1.341(8)
C3	S1	cyclic	1.760(6)
C3	Se2	acyclic	1.903(6)
C4	S2	cyclic	1.772(6)
C4	Se1	acyclic	1.907(6)
C5	C6	acyclic	1.347(7)
C5	S1	cyclic	1.758(6)
C5	S2	cyclic	1.760(5)
C6	S3	cyclic	1.762(6)
C6	S4	cyclic	1.763(5)
C7	C8	cyclic	1.329(8)
C7	S3	cyclic	1.765(5)
C7	S6	cyclic	1.757(6)
C8	S4	cyclic	1.766(6)
C8	S5	cyclic	1.755(5)
C9	H9A	acyclic	0.970
C9	H9B	acyclic	0.97
C9	S6	cyclic	1.803(9)
C9	C10A	cyclic	1.42(1)
C11	C12	cyclic	1.35(1)
C11	C14	cyclic	1.39(1)
C11	C10A	acyclic	1.56(1)
C12	H12	acyclic	0.929
C12	C13	cyclic	1.373(9)
C13	H13	acyclic	0.930
C13	N1	cyclic	1.334(8)
C14	H14	acyclic	0.931



Annexe 2 : Données cristallographiques

C14	C15	cyclic	1.39(1)
C15	H15	acyclic	0.930
C15	N1	cyclic	1.339(8)
N1	Mn1	acyclic	2.277
S5	C10A	cyclic	1.80(1)
C10A	H10A	acyclic	0.98
C16	C17	acyclic	1.54(1)
C16	F1	acyclic	1.333(9)
C16	F2	acyclic	1.325(8)
C16	F3	acyclic	1.319(8)
C17	C18	cyclic	1.395(9)
C17	O1	cyclic	1.255(7)
C18	H18	acyclic	0.930
C18	C19	cyclic	1.39(1)
C19	C20	acyclic	1.54(1)
C19	O2	cyclic	1.262(7)
C20	F4	acyclic	1.322(9)
C20	F5	acyclic	1.324(9)
C20	F6	acyclic	1.320(8)
O1	Mn1	cyclic	2.174
O2	Mn1	cyclic	2.148
Mn1	N1	acyclic	2.277
Mn1	O1	cyclic	2.174
Mn1	O2	cyclic	2.148
C1	H1A	acyclic	0.959
C1	H1B	acyclic	0.961
C1	H1C	acyclic	0.960
C1	Se1	acyclic	1.929(8)
C2	H2A	acyclic	0.960
C2	H2B	acyclic	0.959
C2	H2C	acyclic	0.960
C2	Se2	acyclic	1.929(7)
C3	C4	cyclic	1.341(8)
C3	S1	cyclic	1.760(6)
C3	Se2	acyclic	1.903(6)
C4	S2	cyclic	1.772(6)
C4	Se1	acyclic	1.907(6)
C5	C6	acyclic	1.347(7)
C5	S1	cyclic	1.758(6)
C5	S2	cyclic	1.760(5)





Annexe 2 : Données cristallographiques

C6	S3	cyclic	1.762(6)
C6	S4	cyclic	1.763(5)
C7	C8	cyclic	1.329(8)
C7	S3	cyclic	1.765(5)
C7	S6	cyclic	1.757(6)
C8	S4	cyclic	1.766(6)
C8	S5	cyclic	1.755(5)
C9	H9A	acyclic	0.970
C9	H9B	acyclic	0.97
C9	S6	cyclic	1.803(9)
C9	C10A	cyclic	1.42(1)
C11	C12	cyclic	1.35(1)
C11	C14	cyclic	1.39(1)
C11	C10A	acyclic	1.56(1)
C12	H12	acyclic	0.929
C12	C13	cyclic	1.373(9)
C13	H13	acyclic	0.930
C13	N1	cyclic	1.334(8)
C14	H14	acyclic	0.931
C14	C15	cyclic	1.39(1)
C15	H15	acyclic	0.930
C15	N1	cyclic	1.339(8)
S5	C10A	cyclic	1.80(1)
C10A	H10A	acyclic	0.98
C16	C17	acyclic	1.54(1)
C16	F1	acyclic	1.333(9)
C16	F2	acyclic	1.325(8)
C16	F3	acyclic	1.319(8)
C17	C18	cyclic	1.395(9)
C17	O1	cyclic	1.255(7)
C18	H18	acyclic	0.930
C18	C19	cyclic	1.39(1)
C19	C20	acyclic	1.54(1)
C19	O2	cyclic	1.262(7)
C20	F4	acyclic	1.322(9)
C20	F5	acyclic	1.324(9)
C20	F6	acyclic	1.320(8)



Tableau A.7 : Angles de liaisons (°).

<i>Atom1</i>	<i>Atom2</i>	<i>Atom3</i>	<i>Angle</i>	<i>Atom1</i>	<i>Atom2</i>	<i>Atom3</i>	<i>Angle</i>
H1A	C1	H1B	109.5	O1	Mn1	O2	96.3
H1A	C1	H1C	109.5	O2	Mn1	N1	89.4
H1A	C1	Se1	109.5	O2	Mn1	O1	96.3
H1B	C1	H1C	109.4	O2	Mn1	O2	180.0
H1B	C1	Se1	109.5	N1	Mn1	O1	91.5
H1C	C1	Se1	109.5	N1	Mn1	O2	90.6
H2A	C2	H2B	109.5	O1	Mn1	O2	83.7
H2A	C2	H2C	109.5	H1A	C1	H1B	109.5
H2A	C2	Se2	109.5	H1A	C1	H1C	109.5
H2B	C2	H2C	109.4	H1A	C1	Se1	109.5
H2B	C2	Se2	109.5	H1B	C1	H1C	109.4
H2C	C2	Se2	109.5	H1B	C1	Se1	109.5
C4	C3	S1	117.1(5)	H1C	C1	Se1	109.5
C4	C3	Se2	130.8(5)	H2A	C2	H2B	109.5
S1	C3	Se2	112.0(3)	H2A	C2	H2C	109.5
C3	C4	S2	116.4(5)	H2A	C2	Se2	109.5
C3	C4	Se1	126.3(5)	H2B	C2	H2C	109.4
S2	C4	Se1	117.3(3)	H2B	C2	Se2	109.5
C6	C5	S1	122.3(5)	H2C	C2	Se2	109.5
C6	C5	S2	124.7(5)	C4	C3	S1	117.1(5)
S1	C5	S2	112.9(3)	C4	C3	Se2	130.8(5)
C5	C6	S3	123.7(4)	S1	C3	Se2	112.0(3)
C5	C6	S4	122.0(4)	C3	C4	S2	116.4(5)
S3	C6	S4	114.2(3)	C3	C4	Se1	126.3(5)
C8	C7	S3	117.7(5)	S2	C4	Se1	117.3(3)
C8	C7	S6	126.5(5)	C6	C5	S1	122.3(5)
S3	C7	S6	115.6(3)	C6	C5	S2	124.7(5)
C7	C8	S4	117.3(5)	S1	C5	S2	112.9(3)
C7	C8	S5	127.7(5)	C5	C6	S3	123.7(4)
S4	C8	S5	114.9(3)	C5	C6	S4	122.0(4)
H9A	C9	H9B	106.9	S3	C6	S4	114.2(3)
H9A	C9	S6	107.5	C8	C7	S3	117.7(5)
H9A	C9	C10A	107.6	C8	C7	S6	126.5(5)
H9B	C9	S6	107.5	S3	C7	S6	115.6(3)
H9B	C9	C10A	107.5	C7	C8	S4	117.3(5)
S6	C9	C10A	119.2(7)	C7	C8	S5	127.7(5)
C12	C11	C14	117.0(7)	S4	C8	S5	114.9(3)



Annexe 2 : Données cristallographiques

C12	C11	C10A	111.2(7)	H9A	C9	H9B	106.9
C14	C11	C10A	131.9(8)	H9A	C9	S6	107.5
C11	C12	H12	119.6	H9A	C9	C10A	107.6
C11	C12	C13	120.8(7)	H9B	C9	S6	107.5
H12	C12	C13	119.7	H9B	C9	C10A	107.5
C12	C13	H13	118.1	S6	C9	C10A	119.2(7)
C12	C13	N1	123.6(6)	C12	C11	C14	117.0(7)
H13	C13	N1	118.2	C12	C11	C10A	111.2(7)
C11	C14	H14	120.3	C14	C11	C10A	131.9(8)
C11	C14	C15	119.4(7)	C11	C12	H12	119.6
H14	C14	C15	120.3	C11	C12	C13	120.8(7)
C14	C15	H15	118.5	H12	C12	C13	119.7
C14	C15	N1	122.9(7)	C12	C13	H13	118.1
H15	C15	N1	118.6	C12	C13	N1	123.6(6)
C13	N1	C15	116.3(5)	H13	C13	N1	118.2
C13	N1	Mn1	121.0	C11	C14	H14	120.3
C15	N1	Mn1	122.6	C11	C14	C15	119.4(7)
C3	S1	C5	94.0(3)	H14	C14	C15	120.3
C4	S2	C5	93.9(3)	C14	C15	H15	118.5
C6	S3	C7	93.4(3)	C14	C15	N1	122.9(7)
C6	S4	C8	93.6(3)	H15	C15	N1	118.6
C8	S5	C10A	105.3(4)	Mn1	N1	C13	121.0
C7	S6	C9	99.3(4)	Mn1	N1	C15	122.6
C2	Se2	C3	102.1(3)	C13	N1	C15	116.3(5)
C1	Se1	C4	96.5(3)	C3	S1	C5	94.0(3)
C9	C10A	C11	109.7(8)	C4	S2	C5	93.9(3)
C9	C10A	S5	118.3(8)	C6	S3	C7	93.4(3)
C9	C10A	H10A	107.6	C6	S4	C8	93.6(3)
C11	C10A	S5	105.5(6)	C8	S5	C10A	105.3(4)
C11	C10A	H10A	107.6	C7	S6	C9	99.3(4)
S5	C10A	H10A	107.6	C2	Se2	C3	102.1(3)
C17	C16	F1	110.4(6)	C1	Se1	C4	96.5(3)
C17	C16	F2	110.4(6)	C9	C10A	C11	109.7(8)
C17	C16	F3	114.3(6)	C9	C10A	S5	118.3(8)
F1	C16	F2	107.9(6)	C9	C10A	H10A	107.6
F1	C16	F3	106.2(6)	C11	C10A	S5	105.5(6)
F2	C16	F3	107.2(6)	C11	C10A	H10A	107.6
C16	C17	C18	118.2(6)	S5	C10A	H10A	107.6
C16	C17	O1	113.9(5)	C17	C16	F1	110.4(6)
C18	C17	O1	127.8(6)	C17	C16	F2	110.4(6)



C17	C18	H18	118.4	C17	C16	F3	114.3(6)
C17	C18	C19	123.1(6)	F1	C16	F2	107.9(6)
H18	C18	C19	118.4	F1	C16	F3	106.2(6)
C18	C19	C20	119.1(6)	F2	C16	F3	107.2(6)
C18	C19	O2	128.8(6)	C16	C17	C18	118.2(6)
C20	C19	O2	112.0(5)	C16	C17	O1	113.9(5)
C19	C20	F4	110.7(6)	C18	C17	O1	127.8(6)
C19	C20	F5	110.5(6)	C17	C18	H18	118.4
C19	C20	F6	113.2(6)	C17	C18	C19	123.1(6)
F4	C20	F5	107.7(6)	H18	C18	C19	118.4
F4	C20	F6	108.1(6)	C18	C19	C20	119.1(6)
F5	C20	F6	106.5(6)	C18	C19	O2	128.8(6)
C17	O1	Mn1	126.5	C20	C19	O2	112.0(5)
C19	O2	Mn1	126.9	C19	C20	F4	110.7(6)
N1	Mn1	O1	91.5	C19	C20	F5	110.5(6)
N1	Mn1	O2	90.6	C19	C20	F6	113.2(6)
N1	Mn1	N1	180.0	F4	C20	F5	107.7(6)
N1	Mn1	O1	88.5	F4	C20	F6	108.1(6)
N1	Mn1	O2	89.4	F5	C20	F6	106.5(6)
O1	Mn1	O2	83.7	Mn1	O1	C17	126.5
O1	Mn1	N1	88.5	Mn1	O2	C19	126.9
O1	Mn1	O1	180.0				

**Tableau A.8** : Torsions de liaisons.

<i>Atom1</i>	<i>Atom2</i>	<i>Atom3</i>	<i>Atom4</i>	<i>Torsion</i>
H1A	C1	Se1	C4	179.6
H1B	C1	Se1	C4	59.6
H1C	C1	Se1	C4	-60.4
H2A	C2	Se2	C3	-179.7
H2B	C2	Se2	C3	60.3
H2C	C2	Se2	C3	-59.6
S1	C3	C4	S2	0.2(7)
S1	C3	C4	Se1	-178.5(3)
Se2	C3	C4	S2	-176.4(4)
Se2	C3	C4	Se1	4.9(9)
C4	C3	S1	C5	-14.1(5)
Se2	C3	S1	C5	163.2(3)
C4	C3	Se2	C2	-55.8(7)
S1	C3	Se2	C2	127.4(4)



Annexe 2 : Données cristallographiques

C3	C4	S2	C5	13.7(5)
Se1	C4	S2	C5	-167.4(4)
C3	C4	Se1	C1	105.5(6)
S2	C4	Se1	C1	-73.3(4)
S1	C5	C6	S3	-179.7(3)
S1	C5	C6	S4	-4.2(7)
S2	C5	C6	S3	2.1(8)
S2	C5	C6	S4	177.7(3)
C6	C5	S1	C3	-155.4(5)
S2	C5	S1	C3	22.9(4)
C6	C5	S2	C4	155.5(5)
S1	C5	S2	C4	-22.8(4)
C5	C6	S3	C7	-164.9(5)
S4	C6	S3	C7	19.2(3)
C5	C6	S4	C8	165.0(5)
S3	C6	S4	C8	-19.0(3)
S3	C7	C8	S4	0.7(7)
S3	C7	C8	S5	-175.5(4)
S6	C7	C8	S4	175.0(3)
S6	C7	C8	S5	-1.1(9)
C8	C7	S3	C6	-12.1(5)
S6	C7	S3	C6	173.0(3)
C8	C7	S6	C9	-27.3(7)
S3	C7	S6	C9	147.2(4)
C7	C8	S4	C6	11.1(5)
S5	C8	S4	C6	-172.2(3)
C7	C8	S5	C10A	11.1(7)
S4	C8	S5	C10A	-165.1(4)
H9A	C9	S6	C7	177.6
H9B	C9	S6	C7	-67.6
C10A	C9	S6	C7	55.0(8)
H9A	C9	C10A	C11	64
H9A	C9	C10A	S5	-175.2
H9A	C9	C10A	H10A	-53
H9B	C9	C10A	C11	-51
H9B	C9	C10A	S5	70
H9B	C9	C10A	H10A	-167.9
S6	C9	C10A	C11	-173.5(6)
S6	C9	C10A	S5	-53(1)
S6	C9	C10A	H10A	70



Annexe 2 : Données cristallographiques

C14	C11	C12	H12	-179.7
C14	C11	C12	C13	0(1)
C10A	C11	C12	H12	0
C10A	C11	C12	C13	-179.8(7)
C12	C11	C14	H14	179.2
C12	C11	C14	C15	-1(1)
C10A	C11	C14	H14	-1
C10A	C11	C14	C15	179.3(8)
C12	C11	C10A	C9	-122.6(8)
C12	C11	C10A	S5	109.0(7)
C12	C11	C10A	H10A	-6
C14	C11	C10A	C9	57(1)
C14	C11	C10A	S5	-71(1)
C14	C11	C10A	H10A	174.1
C11	C12	C13	H13	-179.5
C11	C12	C13	N1	1(1)
H12	C12	C13	H13	1
H12	C12	C13	N1	-179.4
C12	C13	N1	C15	-0.8(9)
C12	C13	N1	Mn1	177.6
H13	C13	N1	C15	179.3
H13	C13	N1	Mn1	-2.3
C11	C14	C15	H15	-179.4
C11	C14	C15	N1	1(1)
H14	C14	C15	H15	1
H14	C14	C15	N1	-179.4
C14	C15	N1	C13	0(1)
C14	C15	N1	Mn1	-178.2
H15	C15	N1	C13	-179.8
H15	C15	N1	Mn1	1.9
C13	N1	Mn1	O1	17.3
C13	N1	Mn1	O2	101.0
C13	N1	Mn1	N1	Undefined
C13	N1	Mn1	O1	-162.7
C13	N1	Mn1	O2	-79.0
C15	N1	Mn1	O1	-164.4
C15	N1	Mn1	O2	-80.7
C15	N1	Mn1	N1	Undefined
C15	N1	Mn1	O1	15.6
C15	N1	Mn1	O2	99.3



Annexe 2 : Données cristallographiques

C8	S5	C10A	C9	16.4(9)
C8	S5	C10A	C11	139.5(6)
C8	S5	C10A	H10A	-105.8
F1	C16	C17	C18	128.1(6)
F1	C16	C17	O1	-52.5(8)
F2	C16	C17	C18	-112.7(7)
F2	C16	C17	O1	66.8(7)
F3	C16	C17	C18	8.4(9)
F3	C16	C17	O1	-172.2(5)
C16	C17	C18	H18	0
C16	C17	C18	C19	-179.7(6)
O1	C17	C18	H18	-179.2
O1	C17	C18	C19	1(1)
C16	C17	O1	Mn1	164.3
C18	C17	O1	Mn1	-16.3
C17	C18	C19	C20	-177.4(6)
C17	C18	C19	O2	4(1)
H18	C18	C19	C20	3
H18	C18	C19	O2	-175.8
C18	C19	C20	F4	121.7(7)
C18	C19	C20	F5	-119.1(7)
C18	C19	C20	F6	0.2(9)
O2	C19	C20	F4	-59.5(7)
O2	C19	C20	F5	59.7(7)
O2	C19	C20	F6	178.9(6)
C18	C19	O2	Mn1	7.6
C20	C19	O2	Mn1	-171.0
C17	O1	Mn1	N1	109.5
C17	O1	Mn1	O2	19.0
C17	O1	Mn1	N1	-70.5
C17	O1	Mn1	O1	Undefined
C17	O1	Mn1	O2	-161.0
C19	O2	Mn1	N1	-106.3
C19	O2	Mn1	O1	-14.9
C19	O2	Mn1	N1	73.7
C19	O2	Mn1	O1	165.1
C19	O2	Mn1	O2	Undefined
N1	Mn1	N1	C13	Undefined
N1	Mn1	N1	C15	Undefined
O1	Mn1	N1	C13	162.7



Annexe 2 : Données cristallographiques

O1	Mn1	N1	C15	-15.6
O2	Mn1	N1	C13	79.0
O2	Mn1	N1	C15	-99.3
O1	Mn1	N1	C13	-17.3
O1	Mn1	N1	C15	164.4
O2	Mn1	N1	C13	-101.0
O2	Mn1	N1	C15	80.7
N1	Mn1	O1	C17	70.5
O1	Mn1	O1	C17	Undefined
O2	Mn1	O1	C17	161.0
N1	Mn1	O1	C17	-109.5
O2	Mn1	O1	C17	-19.0
N1	Mn1	O2	C19	-73.7
O1	Mn1	O2	C19	-165.1
O2	Mn1	O2	C19	Undefined
N1	Mn1	O2	C19	106.3
O1	Mn1	O2	C19	14.9
H1A	C1	Se1	C4	-179.6
H1B	C1	Se1	C4	-59.6
H1C	C1	Se1	C4	60.4
H2A	C2	Se2	C3	179.7
H2B	C2	Se2	C3	-60.3
H2C	C2	Se2	C3	59.6
S1	C3	C4	S2	-0.2(7)
S1	C3	C4	Se1	178.5(3)
Se2	C3	C4	S2	176.4(4)
Se2	C3	C4	Se1	-4.9(9)
C4	C3	S1	C5	14.1(5)
Se2	C3	S1	C5	-163.2(3)
C4	C3	Se2	C2	55.8(7)
S1	C3	Se2	C2	-127.4(4)
C3	C4	S2	C5	-13.7(5)
Se1	C4	S2	C5	167.4(4)
C3	C4	Se1	C1	-105.5(6)
S2	C4	Se1	C1	73.3(4)
S1	C5	C6	S3	179.7(3)
S1	C5	C6	S4	4.2(7)
S2	C5	C6	S3	-2.1(8)
S2	C5	C6	S4	-177.7(3)
C6	C5	S1	C3	155.4(5)





Annexe 2 : Données cristallographiques

S2	C5	S1	C3	-22.9(4)
C6	C5	S2	C4	-155.5(5)
S1	C5	S2	C4	22.8(4)
C5	C6	S3	C7	164.9(5)
S4	C6	S3	C7	-19.2(3)
C5	C6	S4	C8	-165.0(5)
S3	C6	S4	C8	19.0(3)
S3	C7	C8	S4	-0.7(7)
S3	C7	C8	S5	175.5(4)
S6	C7	C8	S4	-175.0(3)
S6	C7	C8	S5	1.1(9)
C8	C7	S3	C6	12.1(5)
S6	C7	S3	C6	-173.0(3)
C8	C7	S6	C9	27.3(7)
S3	C7	S6	C9	-147.2(4)
C7	C8	S4	C6	-11.1(5)
S5	C8	S4	C6	172.2(3)
C7	C8	S5	C10A	-11.1(7)
S4	C8	S5	C10A	165.1(4)
H9A	C9	S6	C7	-177.6
H9B	C9	S6	C7	67.6
C10A	C9	S6	C7	-55.0(8)
H9A	C9	C10A	C11	-64
H9A	C9	C10A	S5	175.2
H9A	C9	C10A	H10A	53
H9B	C9	C10A	C11	51
H9B	C9	C10A	S5	-70
H9B	C9	C10A	H10A	167.9
S6	C9	C10A	C11	173.5(6)
S6	C9	C10A	S5	53(1)
S6	C9	C10A	H10A	-70
C14	C11	C12	H12	179.7
C14	C11	C12	C13	-0(1)
C10A	C11	C12	H12	-0
C10A	C11	C12	C13	179.8(7)
C12	C11	C14	H14	-179.2
C12	C11	C14	C15	1(1)
C10A	C11	C14	H14	1
C10A	C11	C14	C15	-179.3(8)
C12	C11	C10A	C9	122.6(8)



Annexe 2 : Données cristallographiques

C12	C11	C10A	S5	-109.0(7)
C12	C11	C10A	H10A	6
C14	C11	C10A	C9	-57(1)
C14	C11	C10A	S5	71(1)
C14	C11	C10A	H10A	-174.1
C11	C12	C13	H13	179.5
C11	C12	C13	N1	-1(1)
H12	C12	C13	H13	-1
H12	C12	C13	N1	179.4
C12	C13	N1	Mn1	-177.6
C12	C13	N1	C15	0.8(9)
H13	C13	N1	Mn1	2.3
H13	C13	N1	C15	-179.3
C11	C14	C15	H15	179.4
C11	C14	C15	N1	-1(1)
H14	C14	C15	H15	-1
H14	C14	C15	N1	179.4
C14	C15	N1	Mn1	178.2
C14	C15	N1	C13	-0(1)
H15	C15	N1	Mn1	-1.9
H15	C15	N1	C13	179.8
C8	S5	C10A	C9	-16.4(9)
C8	S5	C10A	C11	-139.5(6)
C8	S5	C10A	H10A	105.8
F1	C16	C17	C18	-128.1(6)
F1	C16	C17	O1	52.5(8)
F2	C16	C17	C18	112.7(7)
F2	C16	C17	O1	-66.8(7)
F3	C16	C17	C18	-8.4(9)
F3	C16	C17	O1	172.2(5)
C16	C17	C18	H18	-0
C16	C17	C18	C19	179.7(6)
O1	C17	C18	H18	179.2
O1	C17	C18	C19	-1(1)
C16	C17	O1	Mn1	-164.3
C18	C17	O1	Mn1	16.3
C17	C18	C19	C20	177.4(6)
C17	C18	C19	O2	-4(1)
H18	C18	C19	C20	-3
H18	C18	C19	O2	175.8



Annexe 2 : Données cristallographiques

C18	C19	C20	F4	-121.7(7)
C18	C19	C20	F5	119.1(7)
C18	C19	C20	F6	-0.2(9)
O2	C19	C20	F4	59.5(7)
O2	C19	C20	F5	-59.7(7)
O2	C19	C20	F6	-178.9(6)
C18	C19	O2	Mn1	-7.6
C20	C19	O2	Mn1	171.0