

## Colloque VA : Cristallochimie

Marc FOURMIGUÉ et Pascal Cauliez

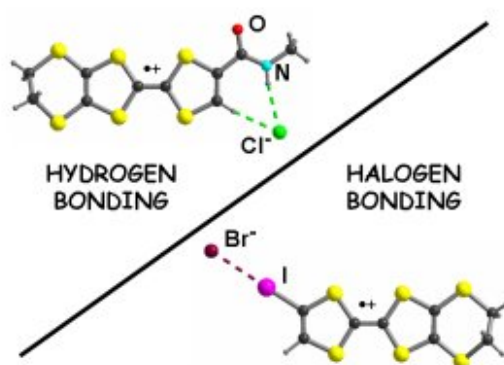
Sciences Chimiques de Rennes, Eq. Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE),  
UMR 6226 Université Rennes1-CNRS, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex

### L'Electrocristallisation comme Outil de Cristallogénèse dans l'Etude des Interactions Halogène à l'Etat Solide

L'électrocristallisation apparait désormais comme une méthode de choix pour l'élaboration de monocristaux de phases conductrices mais aussi isolantes, basées sur l'oxydation de molécules électro-actives comme des tétrathiafulvalènes ou des complexes dithiolène. [1]. Nous décrirons rapidement les caractéristiques de cette méthode de cristallogénèse, ses avantages et ses limitations.

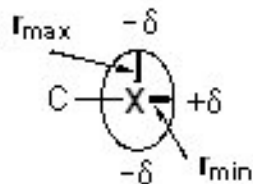
La conductivité métallique des métaux organiques préparés par cette technique d'électrocristallisation trouve son origine dans les interactions de recouvrement des molécules à couche ouverte dans des structures uni- ou bi-dimensionnelles, conduisant à la formation de bandes partiellement remplies. Cependant, des modifications minimales de ce réseau d'interactions intermoléculaires ont un effet important sur la structure de bande et les surfaces de Fermi associées, conduisant à une variété d'états fondamentaux, isolants de Mott, antiferromagnets, Onde de Densité de Charge (ODC), ordre de charge ou supraconductivité.

De ce point de vue, des avancées récentes tendent à modifier/contrôler ces arrangements 1D ou 2D par l'introduction d'interactions faibles comme la liaison hydrogène [2] ou la liaison halogène [3]. Par exemple, nous avons montré comment des TTFs fonctionnalisés avec des amides peuvent interagir fortement avec les contre-ions tout en gardant un caractère métallique dans leurs sels d'ions radicaux [4].



La liaison halogène offre une autre alternative. [5]. Elle est basée sur une distribution électronique anisotrope autour d'atomes d'halogène organiques, conduisant à une déformation et une lacune de densité électronique le long de la liaison C-Hal comme montré ci-contre. Cette polarisation est à l'origine d'interactions Hal...Hal directes mais aussi d'interactions C-Hal...NC- avec des nitriles ou tout autre base de Lewis. La force de cette interaction se compare à celle de liaisons hydrogène normales tandis que sa directionnalité (avec des bases de Lewis) est plus grande.

Lors de l'oxydation, la charge partielle  $+\delta$  de l'atome d'halogène dans des tétrathiafulvalènes halogénés est fortement augmentée, menant à des motifs structuraux récurrents, avec des anions halogènes comme avec des pseudo-halogènes ( $NCS^-$ ). Différentes phases conductrices basées sur des iodo-tétrathiafulvalènes seront décrites et analysées, révélant cette forte accroissement de l'interaction par liaison halogène dans ces matériaux conducteurs.



- [1] P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué, J.-C. P. Gabriel, Chem. Mater. 10 (1998) 3005.
- [2] M. Fourmigué, P. Batail, Chem. Rev. 104 (2004) 5379
- [3] M. Fourmigué, Struct. Bond. 126 (2008) 181.
- [4] K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, et al. Chem. Mater. 12 (2000) 1898.
- [5] P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, S. Biella, Struct. Bond. 126 (2008) 105.
- [5] T. Devic, B. Domercq, P. Auban-Senzier, P. Molinié, M. Fourmigué, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 2844
- [6] B. Domercq, T. Devic, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, E. Canadell J. Mater. Chem. 11 (2001) 1570.