

gen 70-2177

50 376
1998
282

N° d'ordre : 2410

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en Spectrochimie

par

FRANCK DEMOL

Ingénieur H.E.I.

**ETUDE EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE
D'UN PSEUDO-FULLERENE REDUIT**

soutenue le 11 décembre 1998 devant la commission d'examen :

Président : R. DE JAEGER

Rapporteurs : J. DUMAS

F. SCHUE

Examineurs : M. LANNOO

J.C. FISCHER

M. DE BACKER



A mes parents
A Marie-Cécile
Au Dr Francis Denceud

REMERCIEMENTS

Je remercie :

Marc De Backer pour m'avoir initié à la recherche et soutenu constamment durant ces trois années de recherche.

L'école des Hautes Etudes Industrielles et le Conseil Régional du Nord-Pas-de-Calais pour les avoir financées.

M. Michel Vittu, directeur de l'école des HEI, et MM. Corset et Bougeard, directeurs successifs du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, pour leur accueil dans leurs établissements.

M. Jean Dumas, du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides de Grenoble, et M. François Schué, du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Montpellier, d'avoir accepté de juger ce travail.

MM. Fischer et De Jaeger, de l'Université de Lille, d'avoir bien voulu participer au jury.

Les membres des laboratoires de chimie de l'école des HEI pour leur disponibilité, leur intérêt porté au sujet ou simplement leur bonne humeur. Je remercie plus particulièrement François-Xavier Sauvage, qui m'a aidé à achever ce manuscrit dans les temps, et Jean-Pierre Lelieur, pour sa disponibilité permanente.

Michel Lannoo, Didier Stiévenard, Arnaud Devos et Laurent Markey, de l'ISEN-IEMN, pour leur collaboration active.

Les chercheurs qui nous ont aidé à caractériser nos échantillons :

M. Mouchelle, du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille, et le spectromètre RMN CP-MAS,

Eric Deneulin, de l'école des HEI, et les spectromètres infrarouge et d'émission de flamme,

Benoît Rigo, de l'école des HEI, et le spectromètre RMN,

Eric Levillain, Frédéric Gaillard et Elisabeth Potteau, et leur montage de spectroélectrochimie.

Les chercheurs qui ont bien voulu consacrer quelques heures ou quelques jours à traquer la supraconductivité de nos échantillons :

M. Philippe Monod, de l'Ecole Normale Supérieure, et le SQUID,

M. Denis Jérôme, du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, et le susceptomètre AC,

M. Georges Choutteau, du Laboratoire des Champs Intenses de Grenoble, et le (très sensible) susceptomètre AC,

M. Jean Dumas, pour son aide à la compréhension de l'absorption micro-onde à bas champ,

M. Jean-Yves Buzaré, de l'Université du Mans, et le spectromètre RPE en bande K, seul capable de descendre à 4K.

Les nombreux ex-étudiants d'HEI ou d'ailleurs qui ont participé au sujet et dont la précieuse collaboration se résume malheureusement parfois à une ou deux lignes de ce manuscrit, notamment : Olivier Vasseur, David Marlot, stagiaire de l'USTL, Anne-Sophie Jourdain, Fabien Le Toullec et Sandrine Casier, Frédérique Cnapelinck, Edwidge Macle et Christophe Verdier, Isabelle Chambonneau, et ceux dont le nom mériterait de figurer dans cette liste et que la précipitation m'a fait oublier.

Noëlle Gobeltz pour sa disponibilité et sa bonne humeur inaltérable.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1	
CHAPITRE I :		
APPORT DE LA THEORIE A LA RECHERCHE DE NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS		
ORGANIQUES	3	
I.A. La supraconductivité	4	
I.A.1. Propriétés macroscopiques : résistivité nulle et effet Meissner	4	
I.A.2. La diversité des matériaux supraconducteurs : historique, propriétés et enjeux	6	
I.A.3. Propriétés microscopiques : la théorie B.C.S	9	
I.B. Application de la théorie B.C.S. aux composés M_3C_{60}	11	
I.B.1. La fréquence moyenne de vibration des atomes	11	
I.B.2. Le paramètre d'attraction entre les électrons	11	
I.B.3. Conclusion : critères de choix de « pseudo-fullerènes »	12	
Bibliographie	14	
CHAPITRE II :		
CHOIX D'UNE MOLECULE ORGANIQUE ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES		15
II.A. Choix d'une famille de molécules organiques	16	
II.B. Présentation des cryptands	16	
II.B.1. Leur découverte	16	
II.B.2. Leur synthèse	18	
II.B.3. Une propriété essentielle : la complexation	18	
II.C. Un pseudo-fullerène : l'Iso-Hexa-Imino-Cryptand (IHIC)	19	
II.C.1. Justification du choix de l'IHIC	19	
II.C.2. Synthèse de l'IHIC	21	
II.C.3. Caractérisations de l'IHIC synthétisé	22	
II.D. Principales méthodes expérimentales	26	
II.D.1. Introduction	26	
II.D.2. Réactifs et matériel	27	
II.D.3. Principale méthode de synthèse de l'IHIC réduit	27	
II.D.4. Spectrophotométrie UV-visible	29	
II.D.5. Voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie	29	
II.D.6. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	32	
II.D.7. Spectroscopie d'émission de flamme	34	
II.D.8. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide	34	
II.D.9. Spectroscopie infrarouge	35	
II.D.10. Mesures de conductivité DC	36	
II.D.11. Absorption micro-onde à champ faible (LFMA, Low-Field Microwave Absorption)	37	
II.D.12. Mesures de susceptibilité magnétique	39	
Bibliographie	42	
CHAPITRE III :		
ETUDE DE LA REDUCTION DE L'IHIC ET DE L'UNE DE SES BRANCHES EN SOLUTION		44
III.A. Etude de la réduction de l'IHIC en solution	45	
III.A.1. Introduction	45	
III.A.2. Spectrophotométrie UV-visible	46	
III.A.3. Voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie	50	
III.A.3.1. Voltampérométrie cyclique	50	

III.A.3.2. Spectroélectrochimie	53
III.A.4. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	57
III.B. Etude de la réduction d'une branche de l'IHIC en solution.....	62
III.B.1. Introduction	62
III.B.2. Synthèse et caractérisations de la branche	63
III.B.3. Etude de la réduction de la branche.....	65
III.B.3.1. Spectrophotométrie UV-visible	66
III.B.3.2. Voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie	68
III.B.3.3. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	73
III.C. Discussion.....	74
III.D. Conclusion.....	79
Bibliographie.....	80

CHAPITRE IV :

ETUDE A L'ETAT SOLIDE DE L'IHIC REDUIT	81
IV.A. Introduction bibliographique.....	82
IV.B. Méthodes de synthèse et premiers résultats.....	84
IV.B.1. Introduction.....	84
IV.B.2. Synthèses par voie humide.....	84
IV.B.2.1. En milieu hétérogène : utilisation du THF	84
IV.B.2.2. En milieu homogène.....	87
IV.B.2.3. Purification des produits obtenus	90
IV.B.2.4. Bilan des solvants utilisés.....	91
IV.B.3. Synthèses par voie sèche.....	91
IV.B.4. Bilan des méthodes de synthèse expérimentées.....	93
IV.C. Caractérisation des échantillons	95
IV.C.1. Introduction.....	95
IV.C.2. Spectroscopie d'émission de flamme	96
IV.C.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide	97
IV.C.4. Spectroscopie infrarouge.....	99
IV.C.5. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	104
IV.C.6. Mesures de conductivité.....	111
IV.C.7. Conclusion	113
IV.D. Recherche de la supraconductivité.....	114
IV.D.1. Absorption micro-onde à champ faible (LFMA).....	114
IV.D.2. Mesures de susceptibilité magnétique	120
IV.D.3. Conclusion	122
Bibliographie.....	123
CONCLUSION.....	125

INTRODUCTION

Les étapes marquantes du développement de la supraconductivité sont peu nombreuses : après la découverte du phénomène en 1911 et son explication théorique en 1957, les températures critiques (T_c) plafonnent à 23 K jusqu'en 1986, date à laquelle les supraconducteurs peuvent prétendre à des applications plus larges grâce à une nouvelle famille à base d'oxydes de cuivre dont les T_c atteignent 100 K. Parallèlement à cette famille, qui reste la plus étudiée, est apparue celle des supraconducteurs organiques, dont les premiers composés ont été découverts dans les années 1970 et qui s'est considérablement enrichie en 1991 avec la découverte de la supraconductivité dans les alcalino-fullerures ($T_c \sim 30$ K). Cette découverte et les compétences acquises par les chercheurs du LASIR-HEI de Lille sur la réduction de diverses molécules par les métaux alcalins nous ont amené à explorer de nouvelles voies de recherche de supraconducteurs, basées sur la réduction d'un pseudo-fullerène par les métaux alcalins.

Ce travail, débuté en 1994, est l'objet d'une collaboration entre l'équipe de Michel Lannoo (Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord, UMR 9929 CNRS) pour la partie théorique et celle de Marc De Backer (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UPR 2631 CNRS) pour la partie expérimentale. Il a déjà fait l'objet d'une thèse de physique théorique soutenue en décembre 1997 par Arnaud Devos.

L'objectif de cette thèse était dans un premier temps la synthèse du pseudo-fullerène choisi - un cryptand aromatique, puis dans un deuxième temps l'étude en solution des mécanismes de sa réduction afin de connaître les espèces réduites présentes en solution. Le troisième objectif était la recherche et éventuellement l'identification de phase supraconductrice dans les échantillons de cryptand réduit par les métaux alcalins.

Le chapitre I présente, après quelques rappels usuels sur la supraconductivité, les principales conclusions de l'application de la théorie BCS aux composés M_3C_{60} et les propriétés retenues pour le choix d'un pseudo-fullerène. Dans le chapitre II sont détaillées les raisons du choix de l'Iso-Hexa-Imino-Cryptand (IHIC), sa synthèse et les méthodes expérimentales utilisées dans les deux chapitres suivants. Le chapitre III présente l'étude des mécanismes de réduction de l'IHIC en solution et l'identification et la caractérisation par spectrophotométrie visible et RPE des espèces obtenues, à la fois électrochimiquement et par les métaux alcalins. On y verra

notamment l'intérêt de l'utilisation de la spectroélectrochimie, permettant d'enregistrer les spectres visibles des espèces générées à la surface d'une électrode. Le chapitre IV se divise en trois parties : la présentation des méthodes utilisées pour synthétiser l'IHIC réduit par les métaux alcalins (solvant, agent réducteur, etc...), la caractérisation des échantillons obtenus (notamment RMN, infrarouge et RPE) et enfin la recherche de phase supraconductrice dans ces échantillons, orientée essentiellement par les résultats d'absorption micro-onde à champ faible.

CHAPITRE I

APPORT DE LA THEORIE

A LA RECHERCHE DE NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS ORGANIQUES

I.A. La supraconductivité	4
I.A.1. Propriétés macroscopiques : résistivité nulle et effet Meissner	4
I.A.2. La diversité des matériaux supraconducteurs : historique, propriétés et enjeux ...	6
I.A.3. Propriétés microscopiques : la théorie B.C.S	9
I.B. Application de la théorie B.C.S. aux composés M_3C_{60}	11
I.B.1. La fréquence moyenne de vibration des atomes	11
I.B.2. Le paramètre d'attraction entre les électrons.....	11
I.B.3. Conclusion : critères de choix de « pseudo-fullerènes ».....	12
Bibliographie.....	14

Ce chapitre n'est pas une présentation exhaustive de la théorie de la supraconductivité mais a pour but de montrer comment la théorie nous a orienté dans la recherche de nouveaux supraconducteurs organiques.

I.A. LA SUPRACONDUCTIVITE

I.A.1. PROPRIETES MACROSCOPIQUES : RESISTIVITE NULLE ET EFFET MEISSNER

La supraconductivité est avant tout caractérisée par une propriété électrique : certains matériaux, une fois refroidis en-dessous d'une certaine température appelée température critique T_c , passent d'un état résistif, dit normal, à un état supraconducteur. Ils conduisent alors l'électricité avec une résistance nulle en courant continu.

A cette propriété électrique, s'ajoutent des propriétés magnétiques remarquables.

Lorsqu'un matériau est dans son état supraconducteur et qu'il est placé dans un champ magnétique faible, il se comporte comme un diamagnétique parfait et repousse tout flux magnétique : l'induction magnétique à l'intérieur de l'échantillon est nulle ($B = 0$). Cette propriété est connue sous le nom d'effet Meissner-Ochsenfeld.

Cependant, de même que l'élévation de température fait passer un matériau supraconducteur à son état normal, un champ magnétique suffisamment intense détruit - réversiblement lui aussi - la supraconductivité. C'est pourquoi l'effet Meissner ne peut être observé que dans un champ magnétique faible. Ce champ magnétique critique, noté $H_c(T)$, est unique dans les supraconducteurs dits de type I et dépend de la température selon la loi expérimentale (figure I.1) :

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Cette propriété implique qu'il existe également un courant critique I_c qui, par le champ magnétique qu'il génère (et dont l'intensité dépend essentiellement de la géométrie de l'échantillon), peut également amener l'échantillon de l'état supraconducteur à l'état normal.

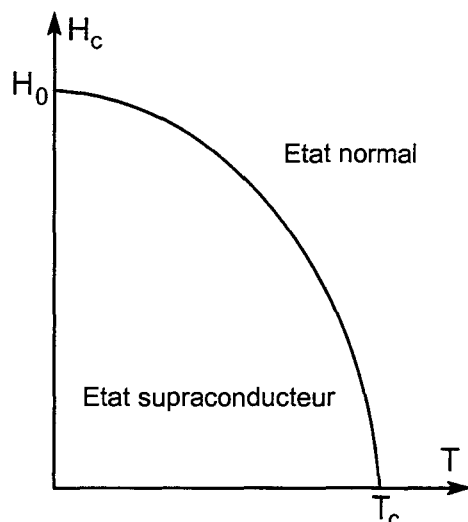


Figure I.1. Evolution du champ critique en fonction de la température.

Toutefois, dans certains matériaux supraconducteurs dits de type II, l'application d'un premier champ critique H_{c1} ne provoque pas le passage du matériau à son état normal, mais à un état dit mixte. Dans cet état, le champ magnétique appliqué pénètre l'échantillon sous forme de quanta de flux, appelés vortex, mais le matériau conserve ses propriétés électriques supraconductrices. Lorsque le champ magnétique atteint une valeur critique supérieure, notée H_{c2} ($H_{c2} > H_{c1}$), les vortex se touchent et le champ occupe alors la totalité de l'échantillon, qui retourne ainsi à l'état normal. La description de l'état vortex sera approfondie lors de la présentation de la technique utilisée dans ce travail pour rechercher la présence de phases supraconductrices dans nos échantillons (voir partie II.D.11).

La plupart des métaux supraconducteurs sont de type I, contrairement à leurs alliages ou à des matériaux plus complexes, qui sont généralement de type II. Le champ critique H_{c2} peut dans ce dernier cas être plusieurs centaines de fois plus intense que le champ critique H_{c1} .

L'effet Meissner est décrit de manière théorique par les équations de London [1], qui montrent notamment qu'il y a pénétration du champ magnétique appliqué sur une certaine distance, appelée profondeur de pénétration de London et notée λ_L . Elle dépend de la nature de l'échantillon ainsi que de la température et, pour un métal pur à 0 K, est de l'ordre de 500 Å.

Ces deux principales propriétés - résistivité électrique nulle et effet Meissner - offrent évidemment aux matériaux supraconducteurs de nombreuses possibilités d'applications, technologiques et médicales : transport du courant électrique sans perte (sur une distance ou

un temps infinis), lévitation magnétique, production de champs magnétiques intenses, etc ... Cependant, comme le montre la partie suivante, ces applications restent limitées malgré les nombreuses avancées effectuées depuis la découverte du phénomène, et ce notamment en raison des températures critiques encore basses.

I.A.2. LA DIVERSITE DES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS : HISTORIQUE, PROPRIETES ET ENJEUX

Le phénomène de supraconductivité fut découvert en 1911 par H. Kamerlingh-Onnes sur le mercure ($T_c = 4.15$ K) [2]. Par la suite, d'autres métaux et alliages s'avérèrent être supraconducteurs à des températures critiques relativement modestes (la découverte de la supraconductivité de l'alliage Nb_3Ge , à $T_c = 23.3$ K, date de 1973). Certains métaux de la classification périodique (alcalins et alcalino-terreux par exemple) continuent à présenter un comportement métallique à des températures très proches du zéro absolu (quelques centièmes de kelvin), excepté dans certaines phases ou certains états cristallins instables [3]. Par rapport aux métaux purs, les alliages supraconducteurs présentent l'avantage, malgré des températures critiques modestes, d'être généralement de type II. Ils possèdent donc des champs critiques supérieurs H_{c2} relativement intenses, ce qui facilite leurs applications.

Le modèle de l'état supraconducteur fut établi par J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer en 1957 [4]. Cette théorie, dite B.C.S. (du nom de ses auteurs), est encore considérée comme valable aujourd'hui. A l'époque, les calculs de densité d'états effectués dans le cas des métaux ou de leurs alliages montraient que les températures critiques ne dépasseraient pas une vingtaine de kelvins. Cette température critique fut ainsi réputée infranchissable durant de longues années.

Ce fut effectivement le cas jusqu'en 1986, quand J.G. Bednorz et K.A. Müller découvrirent que des céramiques à base d'oxydes de cuivre étaient supraconductrices [5]. Le premier composé testé fut $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, dont la T_c est de 30 K. Mais on atteignit bientôt des températures critiques supérieures à 77 K - température d'ébullition de l'azote - en vertu de quoi ces composés sont communément appelés supraconducteurs à haute température. Le composé le plus étudié dans cette famille des cuprates est sans doute le $YBa_2Cu_3O_7$ (appelé YBaCuO ou composé 1, 2, 3) dont l'une des phases est supraconductrice en-dessous de 92 K [6]. Celui présentant la plus haute température critique connue à ce jour est le $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$, dont la T_c est de 135 K [7]. Ces matériaux ont l'avantage économique de pouvoir rejoindre

l'état supraconducteur en étant refroidis à l'azote liquide, dix fois moins cher que l'hélium liquide. Malgré les difficultés technologiques de mise en œuvre - influence des impuretés et des défauts de stœchiométrie sur les propriétés physiques (notamment la température critique), nature céramique des matériaux qui sont donc cassants et difficiles à travailler - plusieurs applications ont vu le jour, en utilisant notamment des couches minces pour s'affranchir de ces défauts. Et même, des fils et des rubans supportant une bonne densité de courant sont aujourd'hui fabriqués, permettant de créer des champs magnétiques intenses ou de stocker de l'énergie.

A côté des métaux et des cuprates, il existe des supraconducteurs organiques, dont les températures critiques sont basses par rapport à celles des oxydes de cuivre. Cependant, devant les difficultés posées par l'élaboration, les applications et la compréhension des mécanismes de supraconductivité dans ces supraconducteurs à haute température, les matériaux organiques restent très attractifs, du point de vue tant expérimental (faciles à synthétiser et à mettre en forme) que théorique (modèle admis et simplification des calculs).

Les premiers supraconducteurs organiques, découverts dans les années quatre-vingt par K. Bechgaard et D. Jérôme, sont des sels à transfert de charge [8]. Ceux de la première génération, dits sels de Bechgaard, sont des conducteurs unidimensionnels aux propriétés fortement anisotropes. Ils ont une température critique de l'ordre de quelques kelvins et sont moins étudiés pour leur caractère supraconducteur que pour leurs autres propriétés physiques. Ils répondent à la formule $(TM)_2X$, le prototype étant le $(TMTSF)_2X$ où le TMTSF (tétraméthyltétrasefénafulvalène) est une molécule riche en électrons (figure I.2) capable de céder une charge à un monoanion X comme PF_6 , ClO_4 ou NO_3 . La pression est un paramètre primordial pour le caractère supraconducteur de ces composés.

Par la suite, on mit en évidence la supraconductivité avec des températures critiques de l'ordre de la dizaine de kelvins sur d'autres sels à transfert de charge. Ils sont dits de deuxième génération et sont des conducteurs bidimensionnels cette fois, à l'image du $(BEDT-TTF)_2X$, le BEDT-TTF (biséthylènedithio-tétrathiafulvalène) (figure I.3) étant l'accepteur et X l'anion donneur, tel I_3 , I_3Br_2 ou AuI_2 [9].

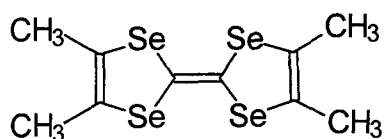


Figure I.2. TMTSF.

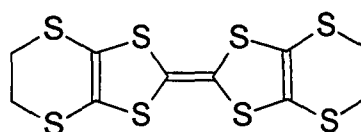


Figure I.3. BEDT-TTF.

Une étape importante en matière de supraconductivité organique fut franchie en 1991 par l'équipe de A.F. Hebard qui découvrit que le fullerène C_{60} réduit par trois atomes de métal alcalin (K, Rb, Cs) formait des supraconducteurs [10] à des températures critiques pouvant atteindre plus de 30 K ($T_c = 32.5$ K pour $RbCs_2C_{60}$ [11]). Le C_{60} est une molécule formée de 60 atomes de carbone disposés aux sommets de 12 pentagones et 20 hexagones formant un icosaèdre tronqué (figure I.4). Il cristallise dans le système cubique faces centrées (cfc) pour donner un semi-conducteur. La réduction de cette molécule par trois atomes de métal alcalin provoque la formation du tri-anion C_{60}^{3-} et l'intercalation entre ces anions des trois cations alcalins M^+ dans les sites octaédrique et tétraédriques (figure I.5). Le composé M_3C_{60} obtenu est un supraconducteur tridimensionnel dont la température critique varie en fonction du métal alcalin utilisé.

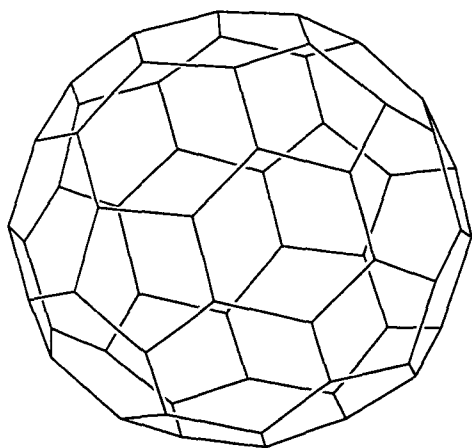


Figure I.4. *Molécule de C_{60} .*

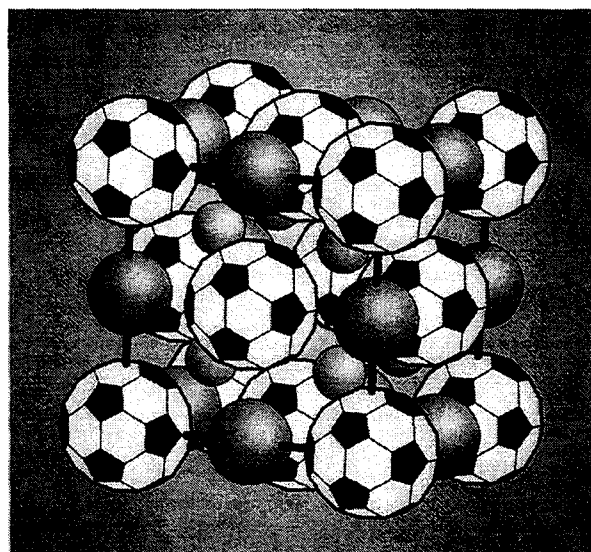


Figure I.5. *Maille de K_3C_{60} .*

On présente sur les figures I.6 [10] et I.7 [12] l'évolution en fonction de la température d'une part de la résistivité et d'autre part de la profondeur de pénétration de London λ_L pour ce type de composé.

Ces composés ouvrent la voie à une nouvelle classe de supraconducteurs organiques à haute température.

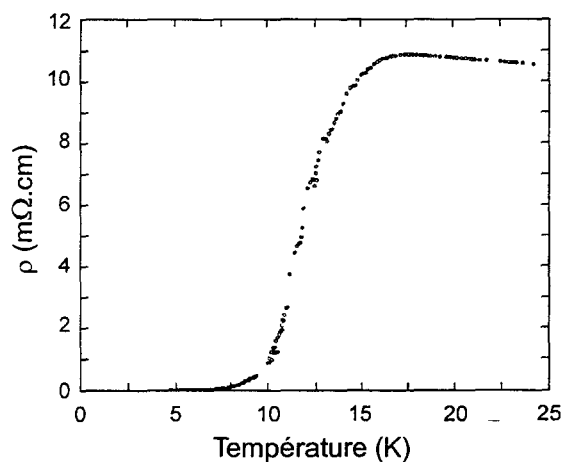


Figure I.6. Evolution de la résistivité en fonction de la température pour un film de K_xC_{60} (épaisseur 960 Å) [10].

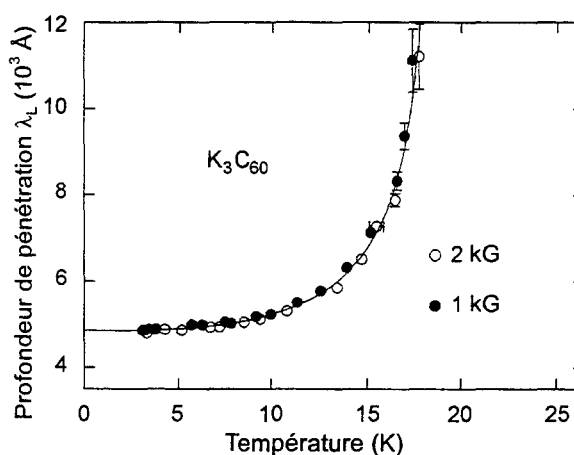


Figure I.7. Evolution de la profondeur de pénétration de London λ_L en fonction de la température pour le composé K_3C_{60} [12].

I.A.3. PROPRIETES MICROSCOPIQUES : LA THEORIE B.C.S

La transition entre l'état normal et l'état supraconducteur est thermodynamiquement réversible et le calcul de la différence de l'entropie entre l'état normal et l'état supraconducteur montre que celle de l'état normal est la plus élevée. L'état supraconducteur est donc un état où les électrons de conduction sont ordonnés et la théorie B.C.S. a pour but essentiel d'expliquer l'origine et la nature de cet ordre.

Dans un conducteur classique, les électrons de conduction qui se déplacent dans le matériau sous l'effet d'un champ électrique sont déviés par des impuretés ou des mouvements du réseau, donnant ainsi naissance à la résistance électrique. Dans le cas d'un supraconducteur, il faut tenir compte d'une attraction entre électrons de conduction *via* les vibrations du réseau (quantifiées par phonons) s'opposant à la répulsion coulombienne. Un premier électron interagit avec le réseau dans lequel il se déplace en attirant légèrement les cations environnants. Cette augmentation locale de charges positives est compensée par l'attraction d'un second électron. Ainsi, un électron ne peut plus être dévié individuellement. Les deux électrons formant cette paire (dite de Cooper) se déplacent de façon cohérente ce qui a pour conséquence la disparition de la résistance électrique : c'est la base de la théorie B.C.S. [4].

L'état fondamental de B.C.S. est formé par les paires de Cooper regroupées dans un même état quantique (condensation). Cet état est séparé des états excités par une bande d'énergie interdite appelée gap et notée ΔE , dont l'existence est vérifiée expérimentalement. Un matériau supraconducteur ne peut donc pas absorber d'énergie inférieure à cette valeur qui,

lorsqu'elle est atteinte, rompt la paire de Cooper. Cette énergie minimale nécessaire est donnée à 0 K par :

$$\Delta E(0) = 4\hbar\omega_m \cdot \exp\left(\frac{-1}{N(E_f) \cdot V}\right) \quad (2)$$

où $\hbar\omega_m$ est l'énergie vibrationnelle moyenne, $N(E_f)$ est la densité d'états (\uparrow ou \downarrow) au niveau de Fermi et V est un paramètre rendant compte de l'énergie gagnée par le couplage électron-phonon.

Une élévation de température a pour effet d'augmenter le nombre d'électrons dans leur état normal, donc d'empêcher la formation de paires de Cooper, ce qui diminue l'énergie d'interaction d'une paire. Ainsi, le gap diminue quand la température augmente selon l'expression :

$$\Delta E(T) = \Delta E(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (3)$$

On remarque que $\Delta E(T_c) = 0$ et on montre que T_c est proportionnelle à $\Delta E(0)$ selon :

$$T_c = \frac{1.14}{k_B} \hbar\omega_m \cdot \exp\left(\frac{-1}{N(E_f) \cdot V}\right) \quad (4)$$

Mc Millan, tenant compte de divers paramètres - telle la répulsion coulombienne entre électrons - proposa une nouvelle expression de la température critique (appelée formule de Mc Millan), plus cohérente avec les données expérimentales [13] :

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \cdot \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu(1+0.62\lambda)}\right) \quad (5)$$

où $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ est la température de Debye, $\lambda = N(E_f) \cdot V$ est la constante de couplage électron-phonon et μ est le facteur de répulsion coulombienne entre les électrons de la paire de Cooper.

Il est courant de classer les supraconducteurs selon la valeur du produit $N(E_f) \cdot V$, c'est-à-dire selon l'importance du couplage électron-phonon. Pour un couplage faible, $N(E_f) \cdot V \ll 1$ et la formule de Mc Millan se résume alors à l'expression (4) où l'on remplace λ par $(\lambda - \mu)$.

La partie suivante décrit les résultats essentiels de l'application de cette théorie à la supraconductivité des composés organiques M_3C_{60} .

I.B. APPLICATION DE LA THEORIE B.C.S. AUX COMPOSES M_3C_{60}

L'application de la théorie B.C.S. aux composés M_3C_{60} a fait l'objet de plusieurs publications [14, 15, 16] et a montré que la température critique de ces composés pouvait être déduite de la formule de McMillan (5), conduisant dans ce cas à une expression simple de la température critique :

$$T_c = \frac{\hbar\langle\omega\rangle}{1.2k_B} \cdot \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu(1+0.62\lambda)}\right) \quad (6)$$

où $\langle\omega\rangle$ est la fréquence moyenne de vibration des atomes.

Si l'on suppose que μ est constant, l'augmentation de la température critique suppose une augmentation de $\langle\omega\rangle$ et de λ . Il est donc nécessaire d'exprimer ces deux paramètres pour les composés M_3C_{60} afin d'en dégager d'éventuels critères permettant d'accroître les températures critiques des supraconducteurs organiques connus ou même de chercher de nouveaux composés organiques susceptibles de devenir supraconducteurs.

I.B.1. LA FREQUENCE MOYENNE DE VIBRATION DES ATOMES

La fréquence moyenne $\langle\omega\rangle$ fait intervenir pour chaque liaison le terme $(K/M)^{1/2}$ où K est la constante de force interatomique et M est la masse des atomes.

L'augmentation de cette fréquence suppose donc l'utilisation d'atomes légers liés par des liaisons covalentes fortes. Le cas des molécules organiques, composées de H, C, N et O, est donc tout à fait favorable.

I.B.2. LE PARAMETRE D'ATTRACTION ENTRE LES ELECTRONS

Dans le cas des fullerures, λ peut être factorisé en un produit de deux termes indépendants : $\lambda = N(E_f) \cdot V$, où $N(E_f)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et V est le paramètre décrivant l'énergie gagnée par couplage avec les états de vibration.

Ces deux termes sont bien indépendants. En effet, le C_{60} cristallise dans le système cubique faces centrées et les atomes les plus proches de deux molécules voisines sont séparées de 3.1 Å, distance beaucoup plus grande que la distance interatomique dans une molécule de C_{60} (1.40 Å pour C=C et 1.45 Å pour C-C [17]). Les interactions *intermoléculaires* sont donc

faibles et, lorsque la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, première orbitale moléculaire non occupée) de type π du C_{60} isolé - trois fois dégénérée - accueille les électrons cédés par le métal alcalin M pour être à moitié remplie dans le cas des composés M_3C_{60} , les bandes électroniques ainsi formées dans le cas du cristal sont de faible largeur (0.5 eV). La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_f)$ ainsi obtenue est assez importante et l'intercalation des cations alcalins formés entre les molécules de C_{60} ne modifie pas de manière significative cette structure de bandes. Cette description est confirmée expérimentalement.

Par ailleurs, la nature moléculaire des composés M_3C_{60} permet d'isoler les différents modes de vibration [18] et de conclure que les vibrations *intramoléculaires* sont responsables d'un paramètre V important.

I.B.3. CONCLUSION : CRITERES DE CHOIX DE « PSEUDO-FULLERENES »

L'application de la théorie B.C.S. aux différents composés M_3C_{60} montre que la température critique est donc essentiellement gouvernée par les interactions *intermoléculaires* : plus celles-ci sont faibles, plus la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_f)$ est élevée et, les autres paramètres (fréquence moyenne de vibration des atomes $\bar{\omega}$ et énergie gagnée par couplage électron-phonon V) restant constants, cette relation théorique peut être confirmée expérimentalement en traçant l'évolution de la température critique en fonction du paramètre de maille de ces composés (figure I.6). Expérimentalement, le paramètre de maille varie soit en fonction de la nature du métal alcalin M, soit en fonction de la pression.

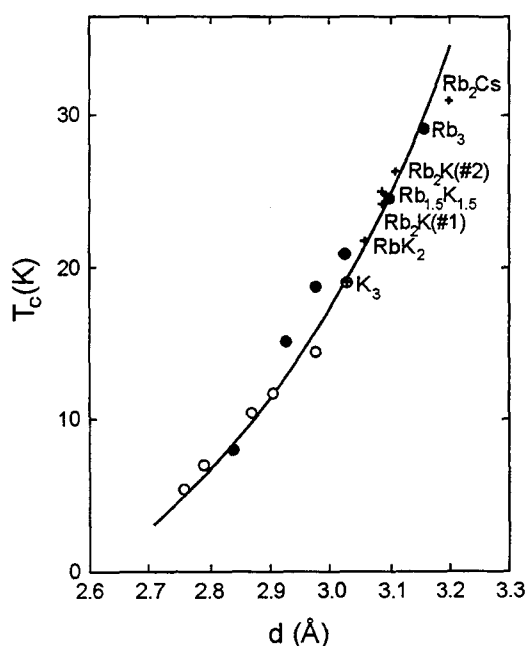


Figure I.8. Evolution de la température critique en fonction du paramètre de maille dans les composés M_3C_{60} [16]. (+) : composés obtenus par substitution chimique ; (○) : K_3C_{60} sous pression ; (●) : Rb_3C_{60} sous pression ; (—) : variation calculée par la formule de Mc Millan.

Cette validation expérimentale de l'application de la théorie B.C.S. aux composés M_3C_{60} nous a naturellement conduit à rechercher de nouvelles molécules organiques répondant aux critères suivants :

- atomes légers
 - liaisons covalentes fortes
- } pour augmenter $\bar{\omega}$
- distances *intermoléculaires* élevées
- } pour augmenter $N(E_f)$
- courbure importante des molécules
- } pour augmenter V

Ces molécules doivent également être capables d'accueillir les électrons cédés par un métal alcalin et la structure cristalline doit permettre d'insérer les cations ainsi formés entre les molécules organiques.

Ces critères constituent le point de départ de notre travail : choisir une molécule organique aisément synthétisable que l'on pourra considérer comme un « pseudo-fullerène » et étudier les produits de sa réduction par les métaux alcalins. C'est ce que présente le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] London F., London H., *Physica*, 1935, 2, 341
- [2] Kamerlingh-Onnes H., *Akad. van Wetenschappen*, 1911, 14, 113, 818
- [3] Wittig J., *Phys. Rev. Letters*, 1970, 24, 812
- [4] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., *Phys. Rev.*, 1957, 106, 162
- [5] Bednorz J.G., Müller K.A., *Z. Phys. B Condensed Matter*, 1986, 64, 189
- [6] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W., *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 908
- [7] Schilling A., Cantoni M., Guo J.D., Ott H.R., *Nature*, 1993, 363, 56
- [8] Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, 1980, 41, L-95
- [9] Parkin S.S.P., Engler E.M., Schumaker R.R., Lagier R., Lee V.Y., Scott J.C., Greene R.L., *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50, 270
- [10] Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Plastra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R., *Nature*, 1991, 350, 600
- [11] Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S., Mizuki J., Tsai J.S., Kubo Y., Kuroshima S., *Nature*, 1991, 352, 222
- [12] Uemura Y.J., Keren A., Le L.P., Luke G.M., Sternlieb B.J., Wu W.D., Brewer J.H., Whetten R.L., Huang S.M., Lin S., Kaner R.B., Diederich F., Donovan S., Grüner G., Holczer K., *Nature*, 1991, 352, 605
- [13] McMillan W.L., *Phys. Rev.*, 1968, 167, 331
- [14] Lannoo M., Baraff G.A., Schlüter M., Tomanek D., *Phys. Rev. B*, 1991, 44, 12106
- [15] Schlüter M., Lannoo M., Needels M., Baraff G.A., Tomanek D., *Phys. Rev. Letters*, 1992, 68, 526
- [16] Schlüter M., Lannoo M., Needels M., Baraff G.A., Tomanek D., *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53, 1473
- [17] Yannoni C.S., Bernier P.P., Bethune D.S., Meijer G., Salem J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 3190
- [18] Duclos S.J., Haddon R.C., Glarum S.H., Hebard A.F., Lyons K.B., *Science*, 1991, 254, 1625

CHAPITRE II**CHOIX D'UNE MOLECULE ORGANIQUE ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II.A. Choix d'une famille de molécules organiques	16
II.B. Présentation des cryptands	16
II.B.1. Leur découverte	16
II.B.2. Leur synthèse.....	18
II.B.3. Une propriété essentielle : la complexation.....	18
II.C. Un pseudo-fullerène : l'Iso-Hexa-Imino-Cryptand (IHIC)	19
II.C.1. Justification du choix de l'IHIC	19
II.C.2. Synthèse de l'IHIC	21
II.C.3. Caractérisations de l'IHIC synthétisé.....	22
II.D. Principales méthodes expérimentales	26
II.D.1. Introduction	26
II.D.2. Réactifs et matériel.....	27
II.D.3. Principale méthode de synthèse de l'IHIC réduit.....	27
II.D.4. Spectrophotométrie UV-visible.....	29
II.D.5. Voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie.....	29
II.D.6. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	32
II.D.7. Spectroscopie d'émission de flamme.....	34
II.D.8. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide.....	34
II.D.9. Spectroscopie infrarouge.....	35
II.D.10. Mesures de conductivité DC	36
II.D.11. Absorption micro-onde à champ faible (LFMA, Low-Field Microwave Absorption)	37
II.D.12. Mesures de susceptibilité magnétique.....	39

II.A. CHOIX D'UNE FAMILLE DE MOLECULES ORGANIQUES

Les critères énoncés à la fin du premier chapitre constituent le point de départ de notre travail. Il consiste à choisir une molécule organique répondant aux conditions énoncées puis à étudier les propriétés des produits de sa réduction par des métaux alcalins. Parallèlement à ce travail expérimental, les résultats obtenus par une équipe de théoriciens sur l'application de la théorie BCS aux composés choisis nous ont orienté vers le choix de nouvelles molécules.

En plus des conditions théoriques requises pour qu'une molécule organique soit susceptible de former des supraconducteurs une fois réduite une ou plusieurs fois par des métaux alcalins (atomes légers, liaisons covalentes fortes, distances intermoléculaires élevées, courbure importante des molécules), il existe des conditions expérimentales concernant la synthèse et la réduction de cette molécule : la synthèse doit être relativement facile et avoir un rendement correct ; la molécule doit contenir des groupements de basse énergie accepteurs d'électrons et ne pas se décomposer une fois réduite par les métaux alcalins ; enfin, il doit y avoir possibilité d'intercaler des cations alcalins entre les molécules.

Une famille de cryptands aromatiques décrite dans la littérature [1] a retenu notre attention : ces molécules organiques sont composées d'atomes légers (H, C, N) donnant naissance à des liaisons covalentes fortes. Leur structure tridimensionnelle leur confère une courbure importante. Ce sont des cryptands bases de Schiff qui contiennent des groupements aromatiques et imines capables d'accueillir des électrons, sans toutefois se décomposer étant données les liaisons existantes (absence d'oxygène notamment). Leur synthèse est relativement facile et le rendement est tout à fait correct pour ce type de composés.

Après une présentation générale des cryptands, nous donnerons les raisons du choix d'un cryptand en particulier, ainsi que sa synthèse et ses caractérisations.

II.B. PRESENTATION DES CRYPTANDS

II.B.1. LEUR DECOUVERTE

L'apparition de la chimie macrocyclique, et plus particulièrement la synthèse des éthers-couronnes (composés macrocycliques contenant des atomes d'oxygène), remonte à la fin des années soixante avec la découverte par C.J. Pedersen du premier éther-couronne, le dibenzo-18-crown-6 (figure II.1). Par la suite, il synthétisa de nombreux autres éthers-couronnes [2], contenant d'autres hétéroatomes, avec des chaînes plus ou moins longues et en utilisant l'effet

matrice décrit plus loin. Pedersen travailla également sur leur aptitude à complexer non seulement des cations alcalins mais aussi des alcalino-terreux, des ions alkylammonium et bien d'autres. Il mit également au point une nomenclature simplifiée, basée d'une part sur le nombre total d'atomes dans le cycle et d'autre part sur le nombre d'hétéroatomes. Ainsi, le 3,6,9,12,15,18-hexaoxacyclooctadécane (figure II.2) devint le 18-crown-6 (18 atomes au total dont 6 d'oxygène).

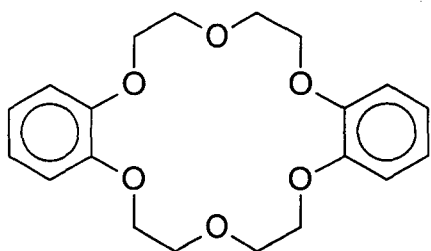


Figure II.1. *Dibenzo 18C6*.

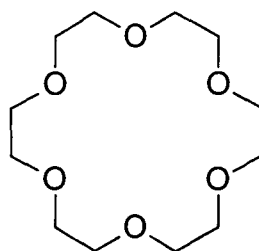


Figure II.2. *18C6*.

H. Simmons, collègue de Pedersen, cherchait quant à lui à synthétiser des structures tridimensionnelles plus grandes et moins rigides que celles connues jusqu'alors, ce qui fut fait avec les amines bicycliques (figure II.3) pouvant présenter différentes conformations selon le positionnement (intérieur ou extérieur) des atomes d'azote.

Une structure tridimensionnelle flexible comprenant des groupements donneurs, combinaison des éthers-couronnes de Pedersen et des amines bicycliques de Simmons, permettrait de réaliser, au-delà d'une simple complexation, une réelle encapsulation du cation qui serait ainsi isolé du solvant. De tels composés furent l'objet des travaux de J.-M. Lehn, simultanément à ceux de Pedersen. Il synthétisa ces nouveaux composés, appelés cryptands (du grec *kryptos*, cacher). De même que les éthers-couronnes, les cryptands, du fait de leur complexité, exigent une nomenclature adaptée : lorsque trois chaînes sont reliées à leurs extrémités par un atome d'azote et que chaque chaîne est constituée d'hétéroatomes séparés par deux atomes de carbone, la molécule est appelée *cryptand* suivi de trois chiffres (un par chaîne) chaque chiffre étant le nombre d'hétéroatomes de la chaîne. On donne en figure II.4 l'exemple du cryptand 222 ou C222, premier cryptand synthétisé par J.-M. Lehn et J.-P. Sauvage en 1969 [3]. Comme Pedersen, Lehn explora la synthèse de cryptands plus grands ou composés d'autres hétéroatomes et étudia la complexation de cations par ces nouveaux matériaux.

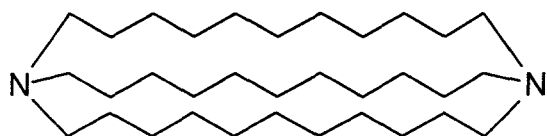


Figure II.3. *Amine bicyclique de Simmons.*

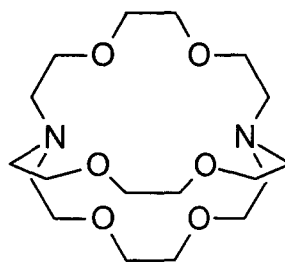


Figure II.4. *C222.*

Par la suite, cette chimie "tridimensionnelle" a donné naissance à de nouveaux composés macrocycliques, tels les torands (macrocycles formés de petits cycles collés [4]), les calixarènes (macrocycles formés de cycles phénoliques reliés entre eux par un groupement méthylène [5]), les sphérands (macrocycles formés de cycles anisyl reliés entre eux [6]), les caténanes (composés cycliques entrecroisés) et autres rotaxanes (composé cyclique traversé par un composé linéaire "fermé" à ses extrémités) [7].

II.B.2. LEUR SYNTHÈSE

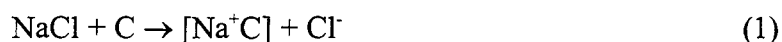
Malgré la diversité des éthers-couronnes et des cryptands synthétisés à ce jour, les méthodes de préparation restent essentiellement basées sur deux grands principes. Lorsqu'une molécule cyclique est formée à partir d'un composé ayant une extrémité nucléophile et l'autre électrophile - réaction *intramoléculaire* - l'une des réactions parasites les plus probables est la réaction *intermoléculaire* qui conduit à la formation de polymères. La réaction *intramoléculaire* peut alors être favorisée par des conditions de haute dilution, c'est le premier principe. Le deuxième est connu sous le nom d'effet matrice : la présence d'un cation autour duquel les atomes donneurs du composé de départ se regroupent favorise la formation d'un cercle rapprochant les extrémités nucléophile et électrophile d'une même molécule et donc la formation du composé cyclique.

II.B.3. UNE PROPRIÉTÉ ESSENTIELLE : LA COMPLEXATION

La présence de groupements nucléophiles donneurs dans la structure des éthers-couronnes et des cryptands rend possible la complexation d'un cation, qui devient même une réelle encapsulation dans le cas des cryptands, vu leur structure tridimensionnelle. La

formation du complexe est influencée notamment par l'ajustement entre la taille de la cavité et celle du cation et par la nature même du cation et des atomes donneurs

Cette propriété est à l'origine de la découverte de la dissolution de sels et de métaux alcalins dans des solvants où ils sont habituellement insolubles. En effet, dans de tels solvants et en présence du cryptand C approprié, on aura par exemple :



De même, la dismutation du métal peut être stabilisée par la complexation du cation alcalin à l'intérieur du cryptand, l'anion restant à l'extérieur. Le composé ainsi formé est appelé alcalure [8] et on aura par exemple :



Il existe des composés de même structure appelés électures [9] où, curieusement, on ne trouve pas d'anion face au cation alcalin : l'électron est simplement localisé dans la structure [10]. Par exemple :



II.C. UN PSEUDO-FULLERENE : L'ISO-HEXA-IMINO-CRYPTAND (IHIC)

II.C.1. JUSTIFICATION DU CHOIX DE L'IHIC

Parmi la famille de cryptands aromatiques décrite en [1], le 6,16,25-(1,3)tribenzo-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabicyclo(9,9,9)nonacosa-4,7,14,17,23,26-hexaène, que nous appellerons plus simplement Iso-Hexa-Imino-Cryptand (IHIC) (figure II.5), présente non seulement les propriétés des cryptands de cette famille (LUMO de basse énergie, synthèse relativement facile, etc ...) mais aussi des propriétés particulières [11] faisant de lui un bon candidat pour répondre aux critères de supraconductivité précédemment cités : l'IHIC est en effet un mauvais complexant de cations alcalins et les interactions *intermoléculaires* dans sa maille cristalline sont faibles.

Il semble en effet qu'en présence d'un cation métallique, l'insertion entre les molécules de ce cryptand soit plus favorisée que la complexation. Il n'est pas enclin à encapsuler des ions métalliques tels que Zn^{2+} ($r = 0.74 \text{ \AA}$), Pb^{2+} ($r = 1.20 \text{ \AA}$) ou Ba^{2+} ($r = 1.35 \text{ \AA}$), alors que ces ions sont complexés par d'autres cryptands de la même famille. La complexation de l'ion Cu^{2+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$) existe mais résulte d'une modification du ligand [12]. Par contre, la complexation

de deux ions Ag^+ ($r = 1.26 \text{ \AA}$) a été mise en évidence [12]. Ces singularités résultent probablement de la conformation même de l'IHIC (figure II.6) : il y a très peu de place à l'intérieur de la molécule et les azotes imines, dont les doublets jouent un rôle fondamental dans la complexation, sont dirigés en dehors de la cavité. Ces facteurs ne favorisent pas la complexation, même si des calculs montrent qu'une sphère de rayon maximal 1.46 \AA peut être insérée entre les trois groupements aromatiques et serait alors reliée aux trois carbones aromatiques situés entre les deux liaisons C-C.

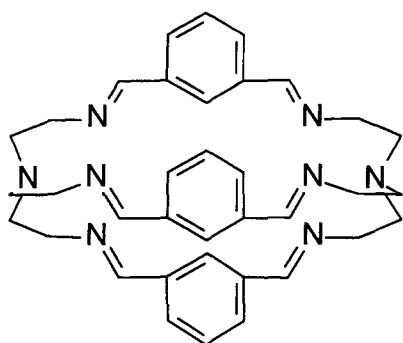


Figure II.5. Molécule d'IHIC.

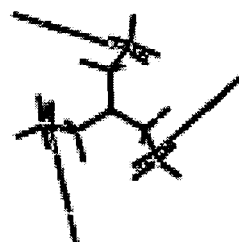


Figure II.6. Conformation de l'IHIC déterminé par cristallographie.

Ces premiers résultats, qui nous avaient orienté vers le choix de ce cryptand, ont été récemment confirmés par d'autres auteurs [13]. Le pouvoir complexant de l'IHIC envers divers cations (alcalins, alcalino-terreux, ions de transition et métaux lourds) a été étudié dans l'acétonitrile à très haute dilution ($\sim 10^{-6} \text{ mol/l}$) par spectrophotométrie UV. L'IHIC ne complexe ni les cations alcalins ni les métaux lourds, mais il complexe les alcalino-terreux (sauf Ba^{2+}) et certains ions de transition (Cu^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+), dans tous les cas pour former le mono ou le dicomplexe (sauf dans le cas de Cu^+ où l'on ne trouve que le complexe 1:2). Dans le cas des ions de transition, la mise à l'équilibre est très lente (environ 12 heures) et conduit parfois à l'ouverture du cycle. L'IHIC ne forme donc pas de complexe avec les métaux alcalins, même en grand excès, ce qui est confirmé d'une part par la RMN et d'autre part par l'impossibilité d'obtenir de tels complexes à l'état solide.

De plus, contrairement aux autres cryptands de la même famille, l'existence de liaisons hydrogène n'est pas prouvée [11] et on peut donc supposer que les interactions intermoléculaires sont faibles.

Ces propriétés rapprochent donc l'IHIC du C_{60} et, si l'on se réfère aux résultats de l'application de la théorie BCS aux composés M_3C_{60} , l'IHIC est un candidat valable pour être réduit par les métaux alcalins afin d'y chercher d'éventuelles propriétés supraconductrices : c'est une molécule organique de structure tridimensionnelle où les interactions *intramoléculaires* dominent les interactions *intermoléculaires* et dont la LUMO de basse énergie permet d'accueillir des électrons cédés par du métal alcalin par exemple. Le cation alcalin formé lors de la réduction de la molécule n'est à priori pas susceptible d'y être complexé. A notre connaissance, un seul autre groupe de recherche (J.L. Dye, Chemistry Department of Michigan State University) travaille selon les mêmes critères. La partie suivante expose la synthèse de l'IHIC neutre et montre notamment que l'on peut obtenir ce composé cristallisé sans solvant.

II.C.2. SYNTHÈSE DE L'IHIC

La synthèse de l'IHIC n'est pas très détaillée dans la littérature : elle se réalise sans effet matrice dans 100 ml de méthanol à reflux en faisant réagir $2 \cdot 10^{-3}$ mole (0.292 g) de tris(2-aminoéthyl)amine (ou TREN) sur $3 \cdot 10^{-3}$ mole (0.402 g) de 1,3-benzenedicarboxaldehyde (ou isophthalaldehyde), ce qui conduit après recristallisation à l'isolation de cristaux blancs avec un rendement de 47 % [1], 75 % [11] ou 90 % [12] selon les références (figure II.7). Le groupe d'espace est $R\bar{3}$ ($a = b = 30.284 \text{ \AA}$, $c = 18.450 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$).

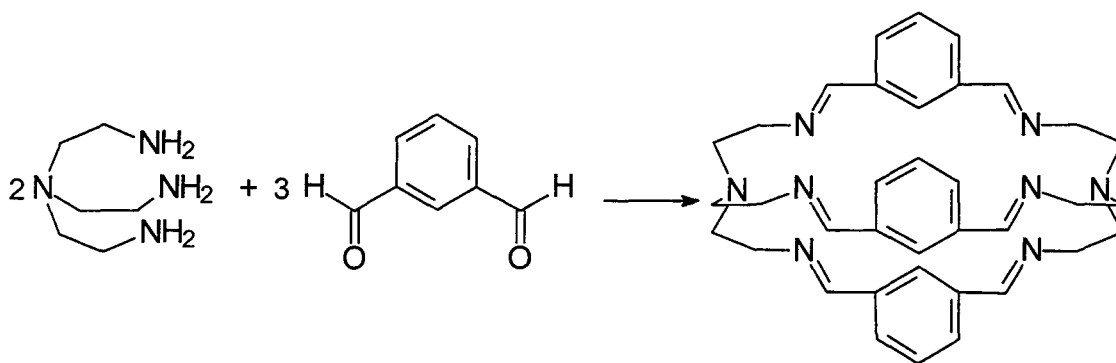


Figure II.7. Synthèse de l'IHIC.

Nous avons en fait synthétisé l'IHIC en transposant les conditions de synthèse d'un cryptand de la même famille, l'Hexa-Imino-Cryptand (HIC) (figure II.8) dans lequel les groupements aromatiques sont insérés non plus en méta (iso) mais en para (tere). La synthèse de ce cryptand a lieu soit dans le méthanol avec un rendement de 20 % sans effet matrice [14],

soit dans l'acétonitrile avec un rendement de 40 à 60 % [15] et conduit à HIC.(H₂O)₆ après recristallisation dans le méthanol. Cependant, toutes les synthèses de HIC que nous avons effectuées ont échoué, malgré la variation systématique de divers paramètres tels la température (0 °C, température ambiante, température de reflux du solvant), l'atmosphère (air, azote), le solvant (acétonitrile, méthanol ou mélange en diverses proportions), la présence ou non d'une matrice, ou encore la concentration.

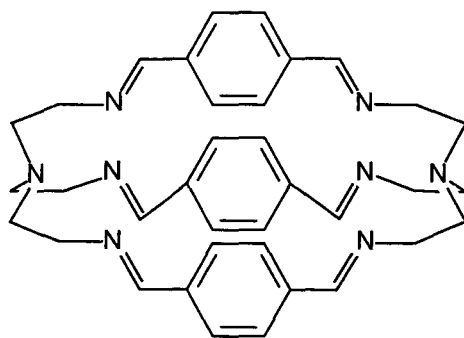


Figure II.8. HIC.

Dans le travail présenté ici, nous avons réalisé la synthèse de l'IHIC à l'air libre et à température ambiante dans le méthanol ou l'acétonitrile avec un rendement brut identique d'environ 75 %. Après pompage sous vide à 100 °C pour y enlever toute trace de solvant, la poudre d'IHIC obtenue est recristallisée dans le méthanol avec un rendement d'environ 50 %. Les cristaux blancs d'IHIC sont donc obtenus avec un rendement total de 35 à 40 %. Par la suite, la même synthèse a été effectuée en multipliant les proportions précédemment données par cinq sans changer le rendement.

Les caractérisations décrites dans la partie suivante montrent que l'IHIC ainsi synthétisé présente un très bon degré de pureté.

II.C.3. CARACTERISATIONS DE L'IHIC SYNTHETISE

II.C.3.1. RMN

Dans ce qui suit, les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en ppm. On présente sur la figure II.9 le spectre RMN ¹H de l'IHIC recristallisé dans le méthanol, enregistré dans CDCl₃ sur un spectromètre Varian Gemini 2000, 200 MHz. Sur la figure II.10, on observe le spectre RMN ¹³C du même produit dans les mêmes conditions. Ces spectres

correspondent aux caractérisations présentées en [11] pour le spectre ^1H et en [1] pour le spectre ^{13}C , comme le montrent les tableaux qui suivent.

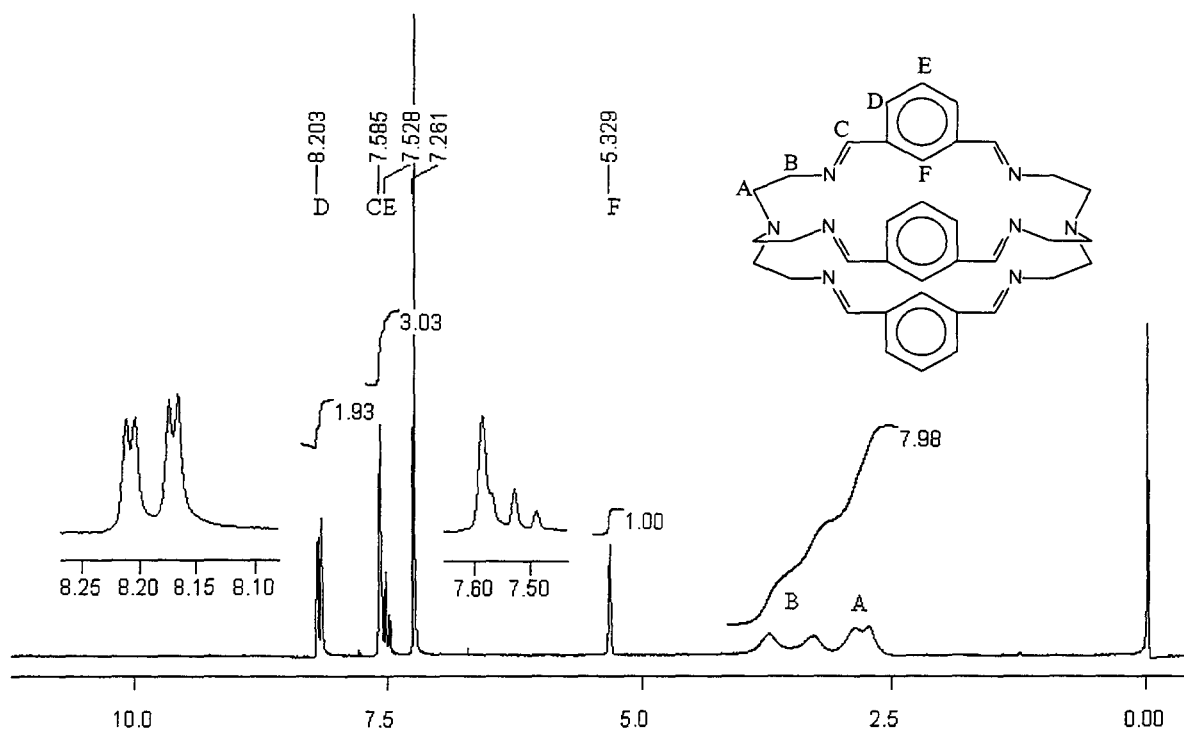


Figure II.9. Spectre RMN ^1H de IHIC dans CDCl_3

Proton	Multiplicité du signal	Intensité théorique (expérimentale)	Déplacement donné dans la littérature [11] (expérimental) en ppm
A	Singulet large	4 (A+B : 8)	2.70-2.89 (--)
B	Singulet large	4 (A+B : 8)	3.29-3.72 (--)
C	Singulet	2 (C+E : 3)	7.58 (7.59)
D	Doublet	2 (1.9)	8.19 (8.20)
E	Triplet	1 (C+E : 3)	7.52 (7.53)
F	Singulet	1 (1)	5.33 (5.33)

Tableau II.1. Récapitulatif des pics RMN ^1H de l'IHIC dans CDCl_3 . Le pic situé à 7.26 ppm est celui de CHCl_3 .

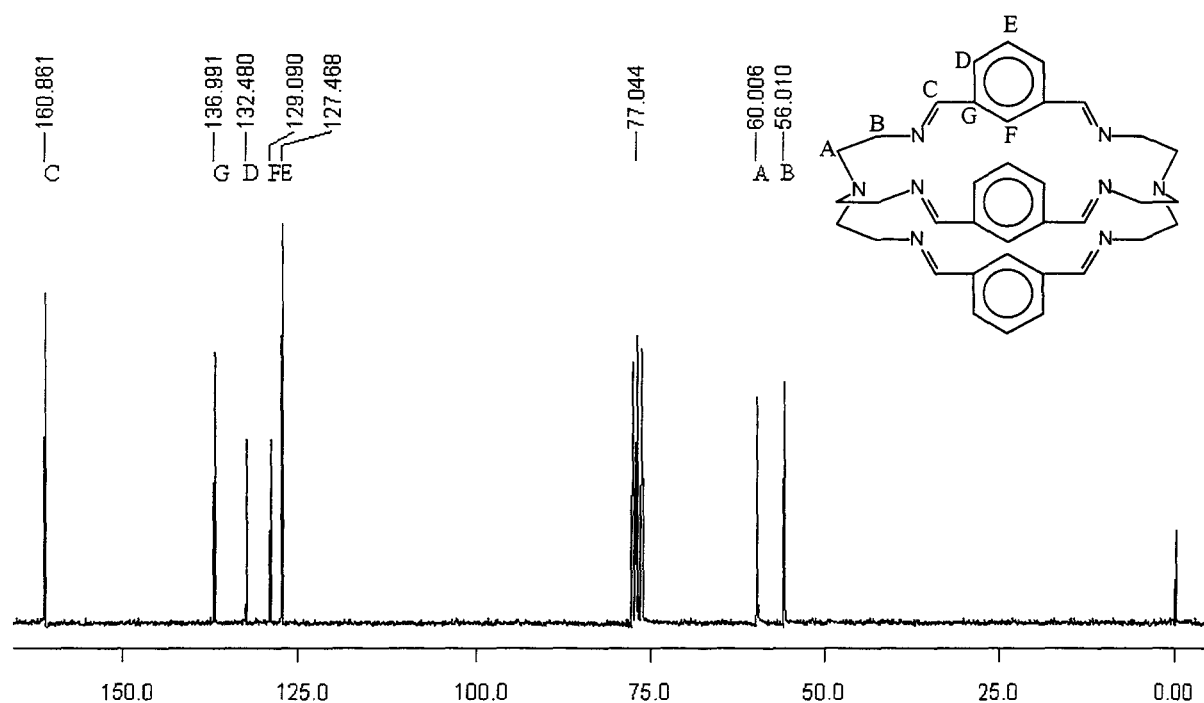


Figure II.10. Spectre RMN ^{13}C de IHIC dans CDCl_3 .

Carbone	Déplacement donné dans la littérature [1] (expérimental) en ppm
A	60.0 (60.0)
B	56.1 (56.0)
C	160.7 (160.9)
D	132.3 (132.5)
E	127.5 (127.5)
F	129.0 (129.1)
G	137.1 (137.0)

Tableau II.2. Récapitulatif des pics RMN ^{13}C de l'IHIC dans CDCl_3 . Le pic situé à 77 ppm est celui du solvant.

La comparaison du spectre RMN ^1H de cet IHIC à ceux des réactifs de départ (le TREN (figure II.11) et l'isophthalaldehyde (figure II.12)) montre qu'il ne reste aucun de ces deux composés, ni les impuretés présentes dans l'isophthalaldehyde que nous avons utilisé (Aldrich,

97 %). Celui-ci ne nécessite donc plus aucune purification préalable à son utilisation. De plus, la RMN ne met en évidence aucune impureté, à l'échelle de sa sensibilité, ni sur le spectre du proton, ni sur celui du carbone.

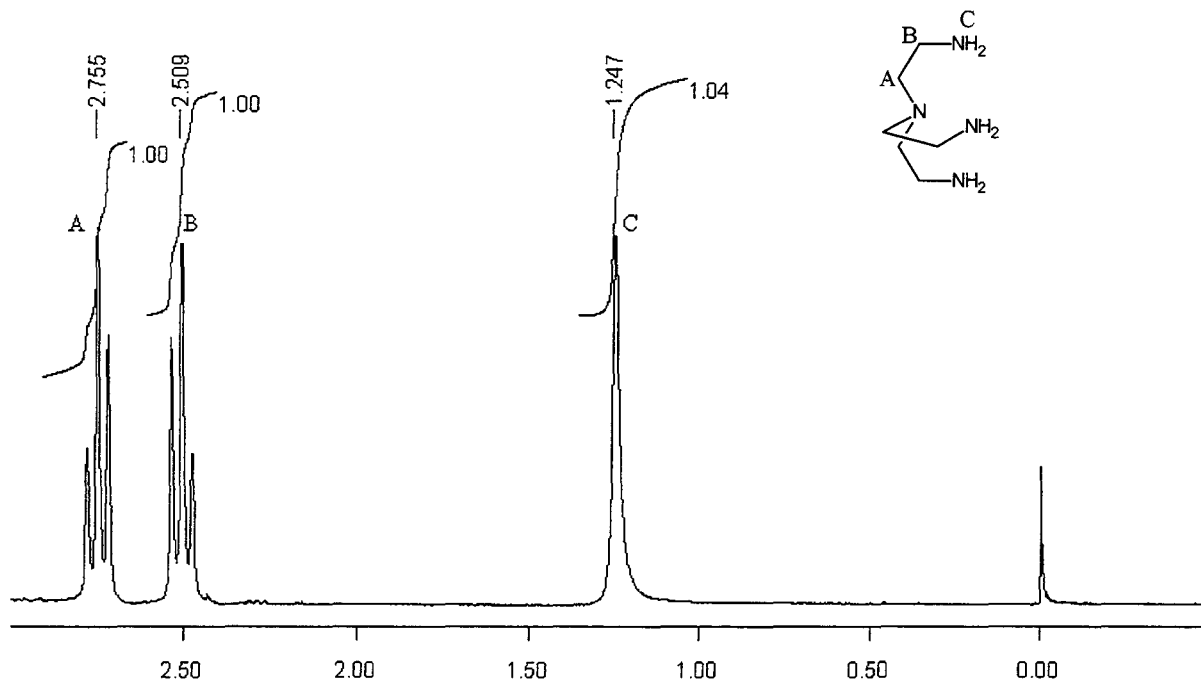


Figure II.11. Spectre RMN ^1H du TREN dans CDCl_3 .

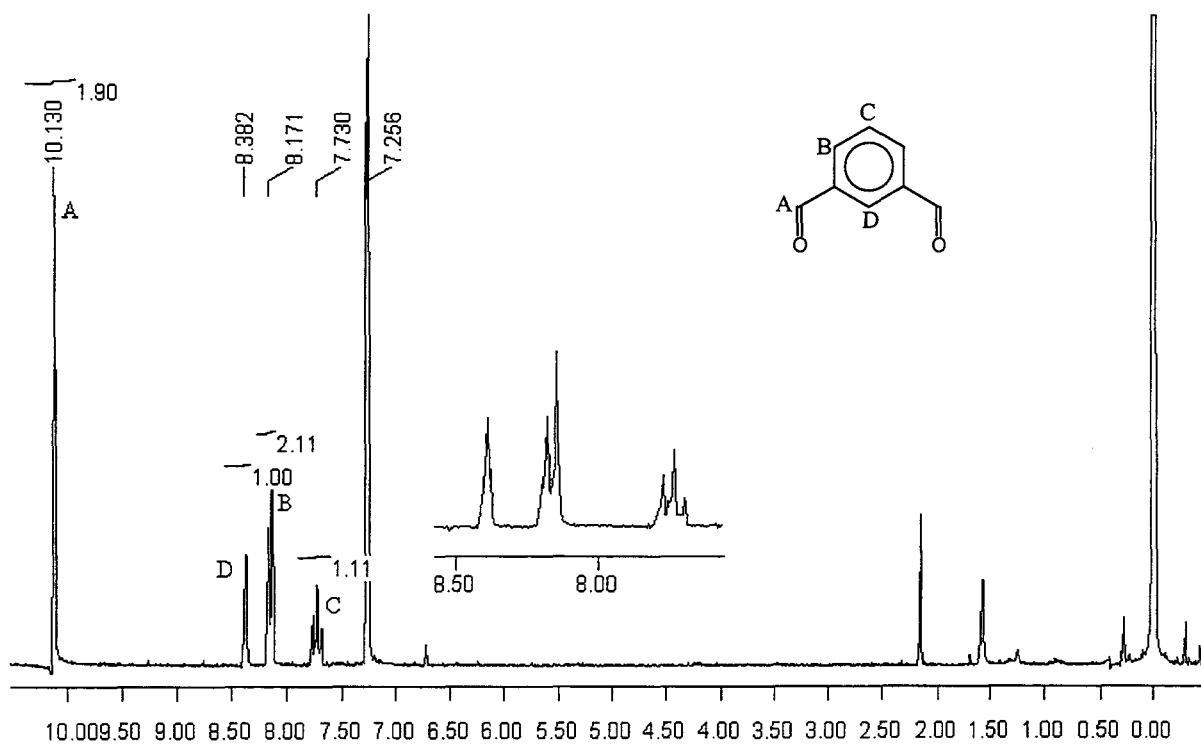


Figure II.12. Spectre RMN ^1H de l'isophthalaldehyde dans CDCl_3 .

II.C.3.2. AUTRES CARACTERISATIONS

La pureté de l'IHIC synthétisé a été confirmée par analyse élémentaire par le Service Central d'Analyse du CNRS (73.95 % de C, 7.31 % de H, 18.98 % de N contre respectivement 73.72, 7.17 et 19.11 d'après le calcul théorique) et spectrométrie de masse au Centre Commun de Mesure de l'USTL (le pic principal est situé à 587 g). D'autres caractérisations ont été effectuées afin de comparer l'IHIC aux produits de sa réduction et seront donc présentées dans les chapitres suivants.

II.D. PRINCIPALES METHODES EXPERIMENTALES

II.D.1. INTRODUCTION

La première partie de ce travail consiste à identifier les espèces provenant de la réduction de l'IHIC en solution par les métaux alcalins. Comme la plupart des molécules aromatiques réduites, les produits obtenus sont colorés et radicalaires et ont donc été étudiés par spectrophotométrie UV-visible et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Une étude par voltampérométrie cyclique couplée à la spectrophotométrie visible a complété ces résultats.

Les produits de la réduction de l'IHIC en solution étant identifiés, une deuxième partie consiste à étudier ces mêmes produits à l'état solide, une fois le solvant évaporé. La caractéristique qui nous intéresse en premier lieu est la présence ou non d'une phase supraconductrice dans l'échantillon. Cette détection a été effectuée par une méthode simple à mettre en oeuvre de manière systématique, très sensible, sélective et non destructrice : l'absorption micro-onde à champ faible ou LFMA (Low-Field Microwave Absorption). Les mesures LFMA ont été complétées dans quelques cas par des mesures de susceptibilité magnétique. Nous avons également effectué sur ces échantillons des caractérisations électroniques et structurales : dosage du métal alcalin, spectres RPE, de RMN du solide, infrarouge et mesures de conductivité. Des essais préalables ayant montré que les solides obtenus étaient sous forme amorphe, nous n'avons pas réalisé par la suite de mesure de diffraction X.

Cette partie a pour but de présenter brièvement ces différentes techniques.

II.D.2. REACTIFS ET MATERIEL

L'IHIC de départ a toujours été utilisé à l'état recristallisé et sa pureté a été périodiquement vérifiée par RMN. Les différents métaux alcalins utilisés (Na, K, Rb, Cs Aldrich, 99.95 %, 99.95 %, 99.6 % et 99.95+ % respectivement) sont distillés sous vide (10^{-6} à 10^{-5} torr) et conservés en boîte à gants (sous atmosphère d'argon d'une teneur en oxygène inférieure à 1 vpm). Le lithium n'a pas été utilisé en raison de sa manipulation délicate, notamment l'impossibilité de le distiller sur de la verrerie.

Les différents solvants choisis doivent solubiliser l'IHIC et éventuellement les métaux alcalins et surtout ne pas réagir avec ces derniers. Nous avons essentiellement utilisé le tétrahydrofurane (THF Aldrich, 99+ %). Il est d'abord transféré dans un récipient initialement sous vide, dégazé puis distillé sur de la benzophénone en présence de l'alliage NaK (1 : 1), liquide à température ambiante. Le radical ketyl formé par la réduction de la benzophénone réagit avec l'eau, les peroxydes et les autres impuretés organiques qui ne seront donc plus distillées avec le THF par la suite, puisque précipitées. L'obtention d'une couleur bleue stable, due à l'excès d'agent réducteur solubilisé, est le signe d'un solvant propre et sec qui peut ensuite être utilisé par distillation sur ligne à vide. Les autres solvants utilisés (autres éthers, amines, ammoniac, benzène, toluène) ont été purifiés de la même manière, sans toutefois passer par l'intermédiaire de la benzophénone si le métal alcalin y est soluble. Selon la quantité d'impuretés présentes, il est parfois nécessaire de dégazer le solvant afin de faciliter sa distillation.

La verrerie - Pyrex en général, silice pour la spectrophotométrie UV et silice Suprasil® pour la RPE - est nettoyée en deux étapes : la verrerie ayant déjà servi est d'abord nettoyée par un mélange dilué HF - HNO₃ qui permet d'enlever les impuretés adsorbées sur la surface. Une fois ressoudée, la cellule est nettoyée par de l'eau régale - mélange HCl concentré HNO₃ concentré en proportions volumiques 2:1 - qui agit *via* le chlore en milieu acide. Une fois la réaction terminée, la cellule est soigneusement rincée avec de l'eau ultrapure (Millipore) et séchée dans une étuve à 150°C.

II.D.3. PRINCIPALE METHODE DE SYNTHESE DE L'IHIC REDUIT

On présente sur la figure II.13 la cellule utilisée pour préparer les solutions d'IHIC réduit par les métaux alcalins dans le THF. Dans l'une des deux branches latérales, on

introduit un volume connu de solution-mère d'IHIC dans le méthanol de concentration connue. L'évaporation du méthanol sur la ligne à vide permet d'obtenir une faible quantité d'IHIC connue avec précision. On ferme alors cette première branche latérale par soudure et la cellule est introduite dans la boîte à gants. On dépose dans l'autre branche de la cellule un excès du métal alcalin utilisé. Ce côté est alors bouché et la cellule est à nouveau installée sur la ligne à vide. On scelle ce deuxième côté de la cellule puis on distille le métal alcalin qui se dépose sous forme de miroir. La présence d'un premier pré-scellement sur cette branche permet de ne distiller que du métal pur, tout en laissant dans la première partie du tube les éventuelles impuretés, notamment les oxydes. La quantité nécessaire de THF est alors distillée de l'autre côté de la cellule sur l'IHIC qui est ensuite dissout à température ambiante. Les concentrations utilisées varient entre 10^{-4} et 10^{-3} mol/l. Une solution d'IHIC réduit est obtenue en versant cette solution sur le miroir de métal et en laissant réagir le temps nécessaire, à basse température dans un premier temps ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette solution est ensuite basculée dans la partie centrale de la cellule, composée d'une cellule de spectrophotométrie UV-visible ou RPE.

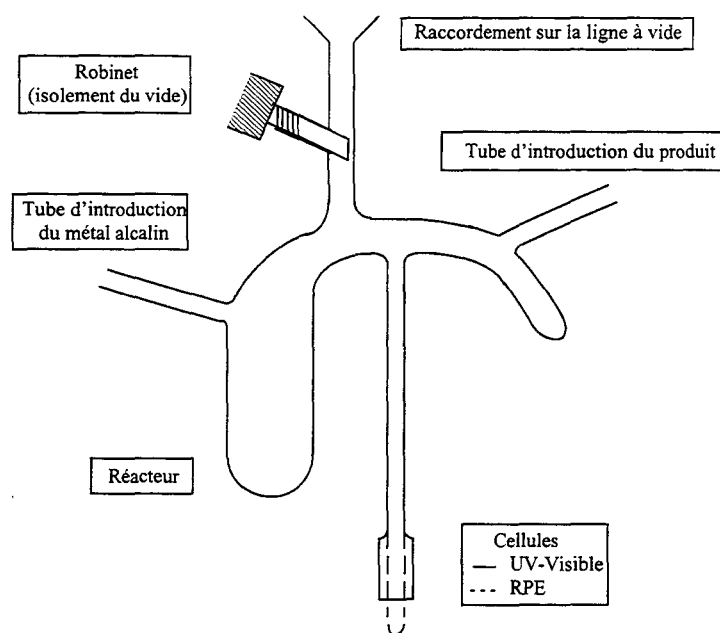


Figure II.13. Cellule utilisée pour réduire l'IHIC par les métaux alcalins en solution et pour son étude UV-visible et RPE.

La méthode de synthèse utilisée pour préparer les échantillons solides d'IHIC réduit par les métaux alcalins a une influence considérable sur les propriétés des solides obtenus. C'est pourquoi ces différentes méthodes de synthèse seront présentées dans le chapitre IV, parallèlement aux premiers résultats.

II.D.4. SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre à double faisceau Varian Cary 2200 équipé d'un cryostat Oxford DN 701 fonctionnant à l'azote liquide commandé par le contrôleur de température Oxford ITC 4. Pour les composés neutres, les spectres ont été enregistrés entre 200 et 350 nm à une vitesse de 1 nm/s. Les spectres des composés réduits ont été enregistrés entre 200 et 800 nm à 5 nm/s car ces solutions évoluent parfois très rapidement.

II.D.5. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE ET SPECTROELECTROCHIMIE

Pour comparer la réduction électrochimique à la réduction chimique, nous avons travaillé dans les deux cas avec le même solvant, le THF. Vu sa faible constante diélectrique ($\epsilon = 7.4$), ce solvant forme facilement des paires d'ions et ne favorise donc pas le transfert électronique. Nous avons utilisé comme électrolyte support l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium TBAPF₆. Après deux recristallisations dans l'éthanol absolu puis séchage sous vide [16], le TBAPF₆ commercial (Fluka, > 99 %) ne présente plus de signal parasite sur son voltammogramme. Sa solubilité à basse température impose les concentrations retenues : 0.2 mol/l pour le TBAPF₆ et, afin de respecter un facteur 100 entre les concentrations afin de minimiser les phénomènes de migration, 0.002 mol/l pour l'espèce électroactive.

Parmi les électrodes testées, l'électrode d'or (plane de diamètre 2 mm de chez BAS) est celle qui donne les meilleurs résultats (bonne définition des pics de courant et pas d'adsorption). La pseudo-référence est en tungstène et la contre-électrode en platine (2 mm de diamètre). Les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction sont données par rapport à celui du couple ferrocène/ferricinium [17], inerte vis-à-vis de nos espèces électroactives et couple de référence généralement employé dans les solvants non aqueux. Par contre, les voltammogrammes présentent généralement les valeurs brutes.

La cellule utilisée, en Pyrex, contient un seul rodage muni de quatre raccords verre-métal pour le passage des électrodes, ce qui permet une très bonne étanchéité (figure II.14). On y trouve également deux branches permettant d'introduire l'espèce électroactive dans la solution (THT + TBAPF₆ + ferrocène) après avoir vérifié que celle-ci ne présente pas de signaux dûs à des impuretés. Un barreau aimanté placé au fond de la cellule permet

d'homogénéiser la solution. Juste au-dessus sont situées les électrodes, proches les unes des autres afin de limiter les problèmes de résistivité inhérents à l'utilisation du THF. On effectue une compensation de chute ohmique entre les électrodes de travail et de référence avant toute mesure.

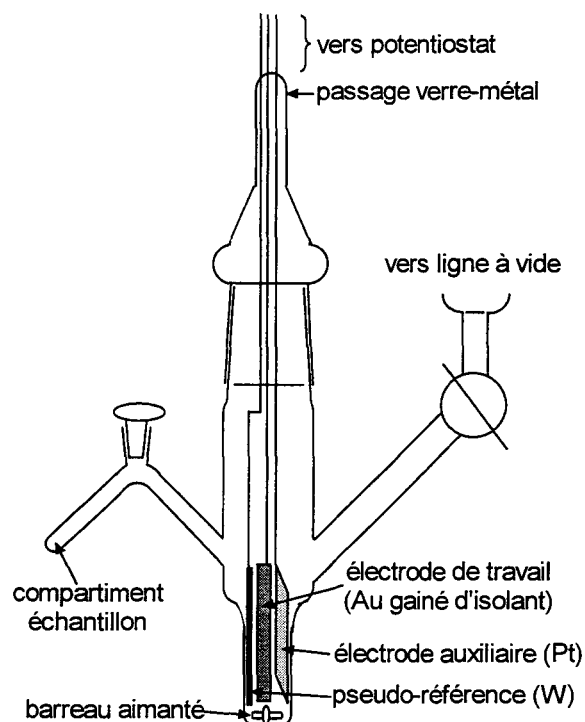


Figure II.14. Cellule d'étude électrochimique.

L'espèce électroactive, l'électrolyte support et le couple de référence sont introduits dans la cellule sous atmosphère inerte (boîte à gants) puis la cellule est connectée sur la ligne à vide où l'on distille le solvant. Après solubilisation des différentes espèces à température ambiante, les voltammogrammes sont enregistrés à l'aide d'un potentiostat BAS 100 B. Des surtensions de - 3 V peuvent être imposées avant d'atteindre le front de réduction du solvant ou celui de l'électrolyte support. Des vitesses de balayage variant de 10 à 5000 mV/s ont été utilisées afin de mettre en évidence d'éventuels mécanismes chimiques couplés aux mécanismes électrochimiques. Tous les voltammogrammes ont été enregistrés dans des conditions de diffusion semi-infinie, c'est-à-dire dans des conditions où les espèces formées à l'électrode diffusent dans la solution et ne sont pas forcément à nouveau réduites ou oxydées lorsque l'on inverse le sens de balayage du potentiel. Les figures sont présentées selon les conventions IUPAC : les courants d'oxydation sont notés positivement, ceux de réduction négativement.

Il est possible d'obtenir numériquement des voltammogrammes déconvolués à partir des données expérimentales [18]. Cette transformation a pour but d'augmenter la résolution, de rendre le pic de courant symétrique et plus fin, c'est-à-dire de "gommer" l'effet de la diffusion des espèces loin de l'électrode, comme on le montre sur la figure II.15. On rappelle les expressions des courants convolués $i_c(t)$ et déconvolués $i_D(t)$:

$$i_c(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (4)$$

$$i_D(t) = \frac{d}{dt} i_c(t)$$

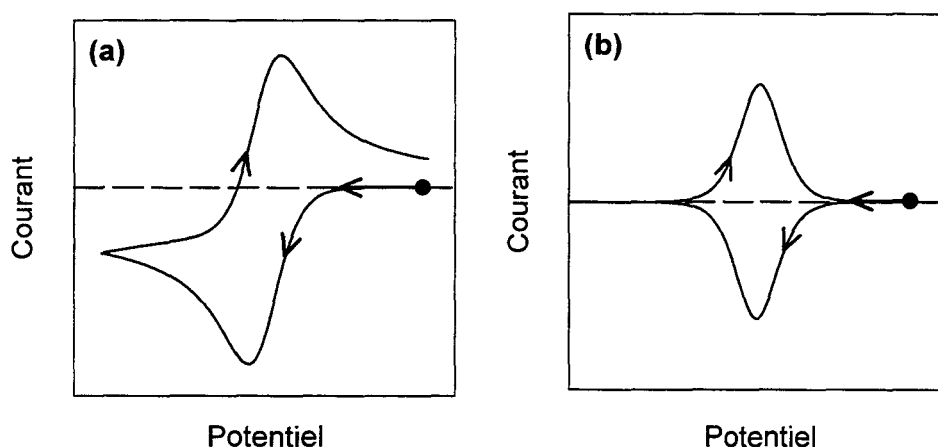


Figure II.15. Exemple de voltammogramme avant (a) et après (b) déconvolution.

L'existence d'espèces colorées lors de la réduction chimique suggère l'existence de ces mêmes espèces lors de la réduction électrochimique et nous a conduit à effectuer des mesures spectroélectrochimiques. En effet, les spectres dans le domaine visible des espèces générées à l'électrode peuvent être enregistrés grâce à une fibre optique qui envoie un rayonnement du domaine visible sur la surface de l'électrode et qui, si l'électrode est parallèle à la surface de la fibre optique, collecte le rayonnement transmis après absorption partielle par la solution. C'est le principe du montage de spectroélectrochimie que nous avons utilisé ici.

Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé la même cellule (sans barreau aimanté) et les mêmes conditions (diffusion semi-infinie) que celles décrites ci-dessus, sans toutefois utiliser le couple de référence ferrocène/ferricinium puisqu'il est coloré. Le montage utilisé au laboratoire est décrit en figure II.16 [19]. Le potentiostat EG&G PAR 273 est couplé au spectrophotomètre à détection multicanale EG&G OMA 1460. Le domaine spectral s'étend de

350 à 850 nm. Le montage permet d'enregistrer des spectres d'absorption à la fréquence de 100 Hz et d'en stocker 2044. Les spectres, constitués de bandes larges, sont lissés en deux dimensions (algorithme de Ratzlaff et Johnson [20]).

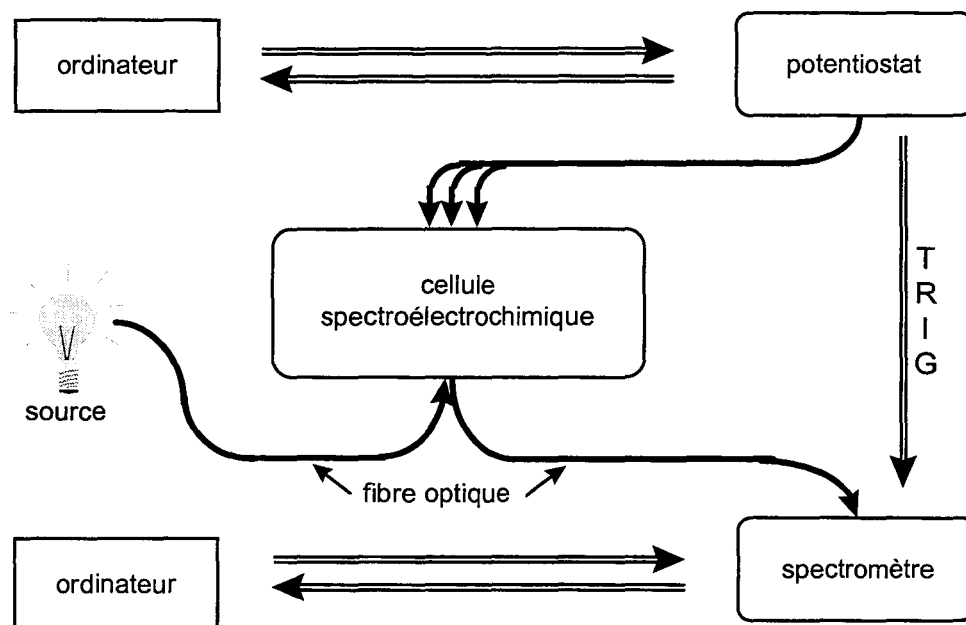


Figure II.16. Schéma de principe de l'expérience de spectroélectrochimie. La cellule spectroélectrochimique est reliée à la fois à un potentiostat et à un spectromètre. Au départ de la rampe de potentiel, le potentiostat envoie un signal logique (« TRIG ») au spectromètre, ce qui déclenche l'acquisition des spectres et garantit une bonne synchronisation entre les deux mesures.

II.D.6. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ESP 300 fonctionnant en bande X ($\nu = 9.4$ GHz), équipé d'une cavité rectangulaire TE102 sur laquelle on peut adapter un dewar à azote liquide à température fixe (77 K) ou variable (régulation Bruker B-VT 1000), ou encore un dewar à hélium liquide à température variable (canne de transfert Oxford GFS 650 et régulation Oxford 3120). La fréquence de modulation du champ est fixée à 100 kHz et son amplitude est inférieure au quart de la plus petite largeur pic-à-pic du signal afin de ne pas déformer ce dernier. Le temps d'acquisition d'un spectre est d'environ quarante secondes et les spectres de faible rapport signal/bruit sont enregistrés après neuf accumulations. Les tubes sont cylindriques, en silice Suprasil®, c'est-à-dire exempts d'impuretés paramagnétiques.

Les spectres RPE ont été ajustés par le programme de moindres carrés non linéaires KINFIT [21] qui détermine les caractéristiques du signal : demi-amplitude pic-à-pic, largeur pic-à-pic (proportionnelle au temps de relaxation) et position en champ (donné par le facteur de Landé électronique g variant en fonction de l'environnement). Celle-ci est déterminée précisément par comparaison au α,α' -diphényle- β -picryle-hydrazyle (DPPH) dont le facteur g vaut 2.0037. La surface dépend de la demi-amplitude pic-à-pic, de la largeur pic-à-pic et du profil de la bande. Elle est donnée par :

$$S_{\text{lorentzienne}} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot y' \cdot \Delta H_{\text{pp}}^2 \quad (5)$$

$$S_{\text{gaussienne}} = \sqrt{2\pi e} \cdot y' \cdot \left(\frac{\Delta H_{\text{pp}}}{2} \right)^2$$

où y' est la demi-amplitude pic-à-pic et ΔH_{pp} la largeur pic-à-pic du spectre dérivé.

Dans le cas où le résidu de l'ajustement est correct, la surface totale est donnée par la somme des surfaces des bandes ajustant le spectre.

Cette surface est proportionnelle à la susceptibilité magnétique électronique et, afin de déceler une éventuelle transition magnétique grâce à la RPE, on trace l'évolution de la surface en fonction de l'inverse de la température, qui est une droite passant par l'origine dans le cas d'une loi de Curie $\left(\chi = \frac{C}{T}, \text{ où } C \text{ est une constante} \right)$ ou une droite d'ordonnée à l'origine non nulle dans le cas d'une transition magnétique $\left(\chi = \frac{C}{T \pm \theta} \right)$. Dans ce dernier cas, la température de transition θ peut être déterminée sans changement de variable, simplement en traçant l'évolution de l'inverse de la surface en fonction de la température. Par exemple, dans le cas d'une loi de Curie-Weiss $\left(\chi = \frac{C}{T - \theta} \right)$, on a :

$$S = \frac{C}{T - \theta} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{S} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{1}{C} \cdot \theta$$

et lorsque l'on trace $1/S$ en fonction de T , θ est donnée par le rapport de l'ordonnée à l'origine sur la pente au signe près.

II.D.7. SPECTROSCOPIE D'EMISSION DE FLAMME

Les dosages de métaux alcalins ont été effectués sur un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 372 équipé d'un nébuliseur et d'un brûleur acétylène-air. Les précautions prises sont d'une part l'utilisation de faibles concentrations afin de minimiser les phénomènes de réabsorption et d'autre part l'utilisation de correcteurs d'interférences d'ionisation. Toutes les solutions contiennent un correcteur d'interférence à une concentration de 2 g/l : du CsCl pour le dosage du sodium et du potassium, du KCl pour le dosage du rubidium et du RbCl pour le dosage du césium. Nous avons dosé ces quatre éléments dans nos échantillons après en avoir dissous une masse déterminée dans un volume connu d'eau, légèrement acide si nécessaire. Les solutions-étalon ont été préparées à partir des chlorures correspondants : NaCl (Carlo Erba > 99.5 %), KCl (Fluka > 99 %), RbCl (Merck > 99.5 %) et CsCl (Acros > 99 %) à des concentrations de 1, 2, 3, 4 et 5 ppm. Leurs intensités d'émission ont été enregistrées à respectivement 589, 766.5, 780 et 852.1 nm. Les courbes d'étalonnage obtenues ont été ajustées par le modèle proposé par le constructeur :

$$x = \frac{a \cdot y + b \cdot y^2}{c \cdot y - 1} \quad (7)$$

où x est la concentration, y est l'intensité émise et a, b, et c les constantes déterminées par l'ajustement.

La concentration en métal dans nos échantillons a alors pu être déterminée, connaissant ces trois constantes et l'intensité mesurée.

II.D.8. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DU SOLIDE

Dans les solides, les interactions sont plus importantes qu'en solution, ce qui a pour conséquence une baisse de la résolution et de la sensibilité. Ces deux inconvénients peuvent être atténués : la méthode de l'angle magique permet, par rotation de l'échantillon, de moyenner les interactions, notamment l'anisotropie du déplacement chimique, ce qui a pour conséquence de rétrécir les raies et donc d'augmenter la résolution. L'inconvénient de cette méthode est l'apparition de bandes de rotation, d'autant plus faibles et éloignées du pic qui leur donne naissance que la vitesse de rotation est élevée. Dans le cas des spins rares (^{13}C par exemple), on utilise en plus la méthode de la polarisation croisée, destinée à augmenter la sensibilité, *via* l'application des conditions de Hartmann-Hahn ($\gamma_{\text{C}} B_{1\text{C}} = \gamma_{\text{H}} B_{1\text{H}}$). Il faut alors

également travailler dans les conditions de découplage dipolaire pour s'affranchir du couplage hétéronucléaire, d'autant plus important qu'il y a de protons portés par les carbones concernés. Ces méthodes sont souvent regroupées sous le terme CP-DD-MAS (Cross Polarization - Dipolar Decoupling - Magic Angle Spinning) [22].

Les spectres de RMN du solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 100 MHz 2.34 T au Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. La référence de déplacement chimique est le TMS. On impose un temps de contact de 1 ms et un délai entre chaque impulsion de 5 s. Pour les composés d'IHIC réduit, la faible quantité de produit disponible nous oblige d'une part à accumuler environ 10000 fois avant d'atteindre un bon rapport signal/bruit, et d'autre part à entourer l'échantillon d'une matrice inerte : celui-ci est placé au centre du porte-échantillon en oxyde de zirconium, entouré de part et d'autre de KBr (Aldrich, 99.99 %) afin de le maintenir bien immobile lors de la rotation à 5 kHz. Toutefois, si le KBr et le composé d'IHIC réduit, de densités très différentes, ne sont pas répartis correctement dans le porte-échantillon, il se peut que celui-ci ne puisse pas se mettre en rotation. Il faut alors refaire l'échantillonnage, ou plus simplement broyer le mélange KBr - IHIC réduit afin d'obtenir une poudre homogène. Le paramagnétisme des échantillons étant un facteur d'élargissement des raies, nous avons choisi de ne pas augmenter cet inconvénient en enregistrant les spectres RMN ^{13}C , plutôt que ^1H , dont les interactions homonucléaires contribuent à élargir les raies. Les spectres ont été enregistrés dans les conditions de CP-DD-MAS et les conditions de Hartmann-Hahn ont été appliquées avec calibration sur l'adamantane.

II.D.9. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouge ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin-Elmer FT 1600. Seize accumulations suffisent pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Les échantillons d'IHIC réduit sont sensibles à l'air et la préparation des pastilles est donc effectuée sous atmosphère inerte (boîte à gants) : l'échantillon est mélangé à du KBr (Aldrich, 99.99 %) sec (conservé en dessiccateur) dans des proportions non contrôlées, de l'ordre de 1:100. Ce mélange est broyé dans un mortier en agate et homogénéisé puis il est réparti sur la surface d'un moule Specac (figure II.17). On applique alors une deuxième vis puis on serre à l'aide de deux clés. On enlève alors les vis et on place de chaque côté de l'écrou une feuille de polyéthylène de 1/100 mm (Goodfellow) tenue par de la graisse à vide Apiezon.

Ce système permet de maintenir le produit à l'abri de l'air et d'éviter ainsi sa décomposition lorsque la pastille est sortie de la boîte à gants et introduite dans le spectromètre. Une pastille ne contenant que du KBr, réalisée de la même façon, sert de référence : le spectre de l'espèce à analyser est en fait le rapport de la transmission de la pastille de mesure sur la transmission de la pastille de référence et ne présente donc que la contribution de l'espèce à analyser. Toutefois, en raison de l'irrégularité des films de polyéthylène utilisés, la soustraction du spectre de référence n'est pas toujours correcte aux fréquences d'absorption du polyéthylène et certaines zones de fréquence ne sont pas exploitables.

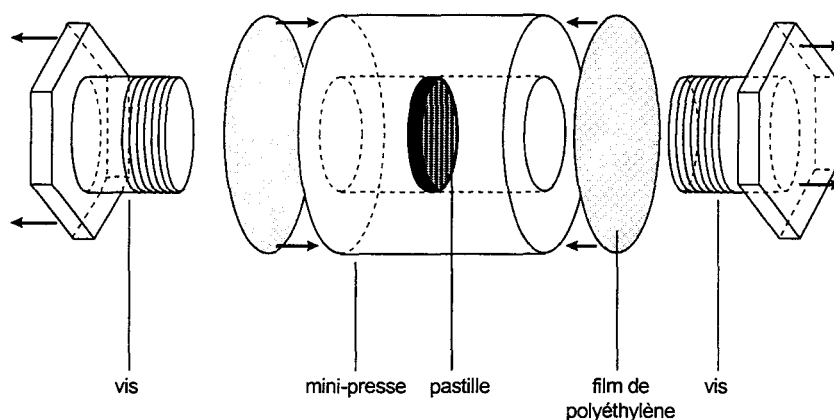


Figure II.17. Cellule d'étude infrarouge à l'abri de l'air.

II.D.10. MESURES DE CONDUCTIVITE DC

Environ 4 mg de poudre dont on veut mesurer la conductivité sont introduits sous atmosphère inerte (boîte à gants) entre deux masselottes en inox (diamètre 3 mm) glissant sans jeu dans un tube de verre où la poudre est compressée (figure II.18). Les masselottes constituent les électrodes et sont reliées à un picoampèremètre Keithley 487 muni d'une source de tension. Près de la poudre, on place une sonde de platine reliée à un ohmmètre pour le contrôle de la température. La cellule ainsi constituée est placée dans une éprouvette dont l'ouverture est munie d'un raccord verre-métal permettant de laisser passer les fils de mesure tout en conservant la cellule sous atmosphère d'argon, même lorsque le tout est sorti de la boîte à gants. Des mesures du courant en fonction de la tension sont alors effectuées à température ambiante (en faisant varier régulièrement le signe de la tension, par exemple toutes les dix secondes, afin d'éviter tout phénomène de polarisation aux électrodes). Puis l'éprouvette est placée dans un dewar contenant un fond d'azote liquide, ce qui permet d'abaisser progressivement la température de l'échantillon et d'enregistrer simultanément sa

résistance. Cette mesure est réalisée à une tension où la courbe intensité = f (courant) est linéaire. Les mêmes mesures peuvent être effectuées lors de la remontée en température. Les mesures de température et de résistance sont enregistrées et transférées sur un PC via une carte IEEE.

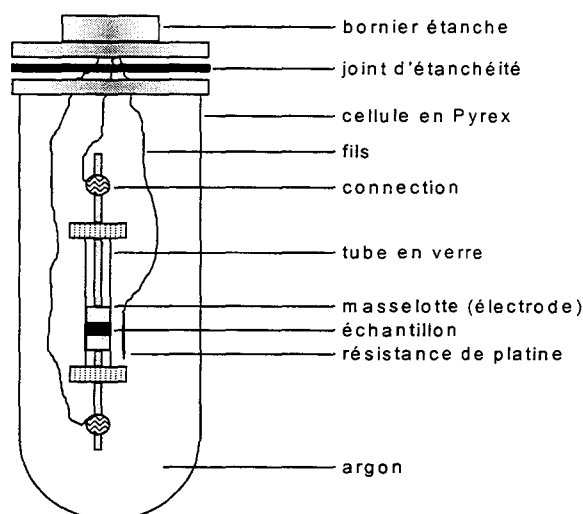


Figure II.18. Cellule étanche de mesure de conductivité.

La courbe résistance = f (température) peut être ajustée, grâce au logiciel Kinfit utilisé en RPE, sur le modèle suivant, classiquement utilisé pour décrire le comportement d'un semi-conducteur :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (8)$$

$$\Leftrightarrow R = R_\infty \cdot \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

où σ (ou R) est la mesure de la conductivité (ou de la résistance), σ_0 (ou R_∞) est la valeur de cette mesure à température "infinie" (valeur déterminée par l'ajustement), E_g est le gap (déterminé par l'ajustement), k_B est la constante de Boltzman et T est la température.

II.D.11. ABSORPTION MICRO-ONDE A CHAMP FAIBLE (LFMA, LOW-FIELD MICROWAVE ABSORPTION)

Dans un supraconducteur de type II, l'application d'un champ magnétique H_a ($H_{c1} < H_a < H_{c2}$) entraîne la pénétration du flux magnétique dans l'échantillon sous forme de vortex (figure II.19). La taille du réseau de vortex varie linéairement avec le champ magnétique H_a si

celui-ci est suffisamment faible. Les électrons qui circulent à la périphérie de ces vortex sont supraconducteurs mais le cœur du vortex est constitué d'électrons normaux. Lorsqu'un courant traverse le supraconducteur en présence du champ H_a , il se crée une force de Lorentz qui, si elle est supérieure à la force de piégeage des vortex sur les défauts, met les vortex en mouvement. Apparaît alors, *via* les électrons normaux des vortex, une résistance de surface R_s proportionnelle à la surface occupée par les vortex. L'absorption des micro-ondes est proportionnelle à cette résistance de surface et est donc minimale lorsque H_a est nul et croît lorsque H_a varie dans l'une ou l'autre direction (figure II.20). C'est le principe de l'absorption micro-onde modulée à champ faible, que l'on désignera par son abréviation LFMA (Low-Field Microwave Absorption) [23]. Il est clair que le signal dérivé de LFMA mesuré à l'aide d'un spectromètre RPE en utilisant une modulation du champ appliqué aura une phase qui sera l'inverse de celui d'un signal de résonance pour lequel l'absorption passe par un maximum. L'apparition du signal LFMA est corrélée avec l'apparition de la supraconductivité : la température à laquelle un tel signal apparaît est la température critique.

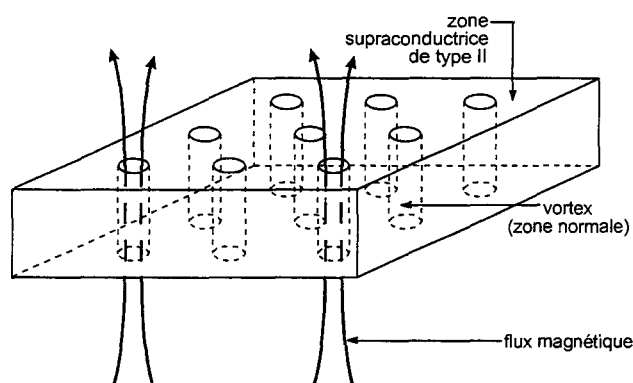


Figure II.19. Etat vortex dans un supraconducteur de type II.

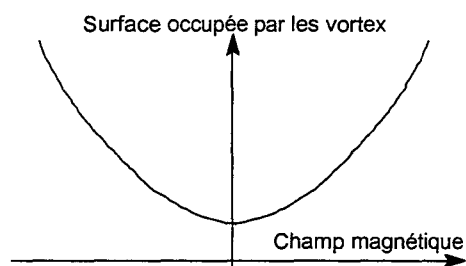


Figure II.20. Variation, en fonction du champ appliqué, de la surface occupée par les vortex, de l'impédance de surface ou encore de l'absorption micro-onde.

Cette méthode a été essayée sur tous les types de supraconducteurs connus : métaux [24], oxydes de cuivre [25], sels de Bechgaard [26] et M_3C_{60} [27]. Elle est décrite comme la méthode à utiliser dans la recherche de nouveaux supraconducteurs [28], puisqu'elle est à la fois plus discriminatoire (phase supraconductrice détectable même si elle est très diluée dans une phase isolante) et plus sensible ($< 10^{-3}$ % en volume [28]) que les méthodes classiques. Les mesures de résistance ou de susceptibilité magnétique [29] restent cependant indispensables pour confirmer la présence d'une phase supraconductrice.

Les spectres LFMA ont été enregistrés sur le même spectromètre et avec le même conditionnement que les spectres RPE. Il a été vérifié que le tube seul dans la cavité ne donne aucun signal LFMA. Les paramètres d'enregistrement sont les suivants : balayage de - 45 à + 45 G, puissance micro-onde de 20 mW, gain de 10^6 , modulation de 5 G à 100 kHz. Les mêmes mesures peuvent être effectuées à une autre fréquence sans que cela ne change le signal obtenu [25] (bande K, $\nu = 19.3$ Ghz), à la sensibilité près. Nous préparons actuellement le conditionnement de certains échantillons ayant donné un signal LFMA en bande X afin d'enregistrer le spectre LFMA en bande K, sur le même spectromètre que celui utilisé pour vérifier la supraconductivité de certains oxydes de cuivre [25].

II.D.12. MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Le moment magnétique a pour origine le moment cinétique intrinsèque de l'électron (spin), le moment cinétique orbital et la variation du moment orbital créée par l'application d'un champ magnétique. La susceptibilité magnétique par unité de volume se définit par :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (9)$$

où M est l'aimantation, c'est-à-dire le moment magnétique par unité de volume, et H est l'intensité du champ magnétique.

Les substances pour lesquelles $\chi < 0$ sont dites diamagnétiques, celles pour lesquelles $\chi > 0$ sont dites paramagnétiques. Les moments cinétiques intrinsèque et orbital contribuent au paramagnétisme tandis que la variation du moment orbital sous l'effet d'un champ magnétique contribue au diamagnétisme.

Nous avons vu précédemment que, lorsqu'un matériau dans son état supraconducteur est placé dans un champ magnétique peu intense, il repousse tout flux magnétique, ce qui se traduit par :

$$M = -H \quad (10)$$

$$\chi = -1$$

Cette propriété est très utile dans la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs. En effet, même si la phase supraconductrice est diluée dans une phase isolante qui peut être paramagnétique, la mesure de la susceptibilité magnétique permet de la détecter par une éventuelle cassure dans sa variation en fonction de la température. Nous présentons dans ce

paragraphe les deux méthodes utilisées pour mesurer la susceptibilité magnétique sur certains de nos échantillons ayant auparavant présenté un signal LFMA.

II.D.12.1. MESURE DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE EN COURANT ALTERNATIF

On présente sur la figure II.21 le montage utilisé : le courant alternatif imposé dans la grande bobine (primaire ou excitatrice) crée une variation de flux qui induit un courant dans les deux petites bobines (secondaires ou de mesure). On mesure l'inductance L des bobines secondaires *via* la tension aux bornes de ces bobines. L'inductance est reliée à la tension par un facteur de proportionnalité dépendant de la fréquence et de l'amplitude du champ alternatif, du volume de l'échantillon et d'une constante de calibration déterminée par la géométrie des bobines. S'il n'y a pas d'échantillon dans l'une des deux bobines, celles-ci sont parfaitement identiques et on a :

$$L = L_0 \quad (11)$$

Lors de l'introduction d'un échantillon dans l'une des deux bobines, l'inductance varie selon l'équation :

$$L = L_0 (1 + \chi) \quad (12)$$

ce qui permet une mesure de :

$$\chi = \chi' + i \chi'' \quad (13)$$

où χ' est la mesure en phase et χ'' est la mesure en quadrature de phase.

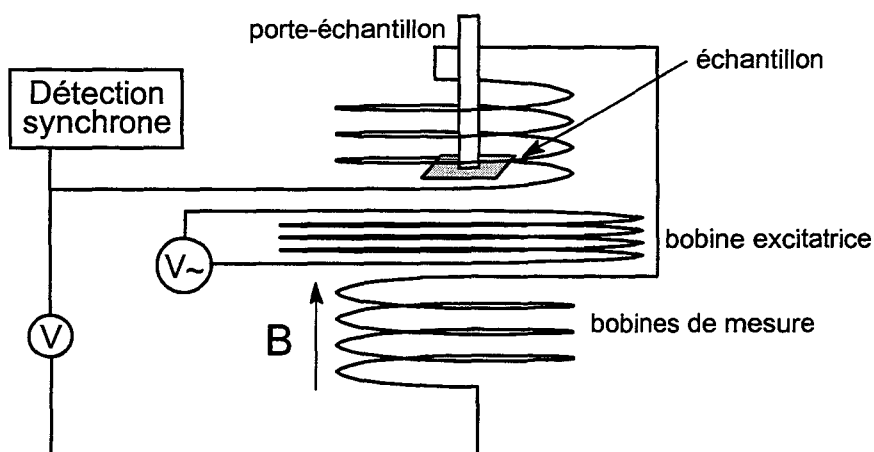


Figure II.21. Montage de mesure de susceptibilité magnétique en courant alternatif.

Les variations de χ en fonction de la température ont été enregistrées sur le susceptomètre AC du Laboratoire de Physique des Solides de l'université d'Orsay ou sur celui du Laboratoire des Champs Intenses de Grenoble. Les échantillons sont conditionnés dans les tubes RPE précédemment utilisés mais de longueur plus faible (3 cm).

II.D.12.2. SUPERCONDUCTING QUANTUM INTERFERENCE DEVICE (SQUID)

Le SQUID est un magnétomètre dont le détecteur est constitué d'un anneau supraconducteur comportant une jonction Josephson. Un courant circulant dans l'anneau a la particularité de s'annuler périodiquement car le flux induit ne traverse l'anneau que par quantum de flux : la jonction Josephson a la propriété extraordinaire de ne laisser passer que des quanta de flux et c'est sur ce principe que sont basés les magnétomètres à SQUID. La mesure du courant induit dans l'anneau donne une mesure du flux magnétique à travers ce dernier. En pratique, on mesure la variation de tension aux bornes du SQUID, ce qui permet de détecter des variations de flux inférieures au quantum de flux, conférant ainsi au SQUID une sensibilité inégalée par les autres magnétomètres.

Les mesures SQUID ont été effectuées sur un magnétomètre Quantum Design MPMS-5 au Laboratoire de la Matière Condensée à l'Ecole Normale Supérieure. Le conditionnement des échantillons est le même que pour les susceptomètres AC.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] MacDowell D., Nelson J., *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 385
- [2] Pedersen C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017
- [3] Dietrich B., Lehn J.M., Sauvage J.P., *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2885
- [4] Bell T.W., Firestone A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 8109
- [5] Gutsche C.D., Muthukrishnan R.J., *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 4905
- [6] Cram D.J., Kaneda T., Helgeson R.C., Lein G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 6752
- [7] Harrison I.T., Harrison S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5723
- [8] Dye J.L., Ceraso J.M., Lok M.T., Barnett B.L., Tehan F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 608
- [9] Dye J.L., Yemen M.R., DaGue M.G., Lehn J.M., *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 1665
- [10] Issa D., Dye J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3781
- [11] McKee V., Robinson W.T., McDowell D., Nelson J., *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 7453
- [12] Harding C.J., Lu Q., Malone J.F., Marrs D.J., Martin N., McKee V., Nelson J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 1739
- [13] Abidi R., Arnaud-Neu F., Drew M.G.B., Lahély S., Marrs D., Nelson J., Schwing-Weill M.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 2747
- [14] Drew M.G.B., McDowell D., Nelson J., *Polyhedron*, 1988, 7, 2229
- [15] Drew M.G.B., Marrs D., Hunter J., Nelson J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 11
- [16] Echegoyen L., Pérez-Cordero E., Regnouf de Vains J-B., Roth C., Lehn J-M., *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 572
- [17] Gritzner G., Kuta J., *Pure Appl. Chem.*, 1984, 56, 461
- [18] Yu J-S., Zhang Z-X., *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 403, 1
- [19] Gaillard F., Thèse de doctorat N° 1769, Lille, 1996
- [20] Ratzlaff K.L., Johnson J.T., *Anal. Chem.*, 1989, 61, 1303
- [21] Dye J.L., Nicely V.A., *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 443
- [22] Legrand A.P., *L'actualité chimique*, 1985, mars, 27
- [23] Portis A.M., *Electrodynamics of high-temperature superconductors*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993, 247 p.
- [24] Kim Y.W., De Graaf A.M., Chen J.T., Friedman E.J., Kim S.H., *Phys. Rev. B*, 1972, 6, 887
- [25] Blazey K.W., Müller K.A., Bednorz J.G., Berlinger W., Amoretti G., Buluggiu E., Vera A., Maticotta F.C., *Phys. Rev. B*, 1987, 36, 7241
- [26] Haddon R.C., Glarum S.H., Chichester S.V., Ramirez A.P., Zimmerman N.M., *Phys. Rev. B*, 1991, 43, 2642

- [27] Glarum S.H., Duclos S.J., Haddon R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 1996
- [28] Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Tisnek T.V., *Supercond. Sci. Technol.*, 1995, 8, 368
- [29] Puri M., Marrelli S., Li L., Cuvier S., Bear J., Kevan L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 167

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REDUCTION DE L'IHIC ET DE L'UNE DE SES BRANCHES EN SOLUTION

III.A. Etude de la réduction de l'IHIC en solution.....	45
III.A.1. Introduction.....	45
III.A.2. Spectrophotométrie UV-visible	46
III.A.3. Voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie.....	50
III.A.3.1. Voltampérométrie cyclique	50
III.A.3.2. Spectroélectrochimie	53
III.A.4. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	57
III.B. Etude de la réduction d'une branche de l'IHIC en solution.....	62
III.B.1. Introduction	62
III.B.2. Synthèse et caractérisations de la branche	63
III.B.3. Etude de la réduction de la branche.....	65
III.B.3.1. Spectrophotométrie UV-visible	66
III.B.3.2. Voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie	68
III.B.3.3. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	73
III.C. Discussion.....	74
III.D. Conclusion.....	79
Bibliographie.....	80

III.A. ETUDE DE LA REDUCTION DE L'IHIC EN SOLUTION

III.A.1. INTRODUCTION

La mise en contact durant quelques minutes d'une solution d'IHIC de concentration 10^{-4} à 10^{-3} mol/l avec un miroir de métal alcalin M en excès conduit à la formation de deux espèces caractérisées par des couleurs verte et rouille en solution. Par la suite, ces espèces seront désignées par les lettres V et R respectivement. L'espèce V est stable indéfiniment à basse température ($T < 270$ K) et en l'absence de métal. Une mise en contact prolongée de V avec le métal conduit irréversiblement à l'espèce R. Ceci peut se résumer schématiquement par :



Un effet visuellement similaire peut être observé lorsqu'on laisse une solution V se réchauffer à température ambiante :



cette réaction est également irréversible.

L'apparition d'espèces colorées provenant de la réduction de molécules aromatiques - fullerènes [1], cryptands [2] et autres polyaromatiques [3, 4, 5, 6] - est fréquente et largement étudiée dans la littérature. Les colorations proviennent du peuplement de la LUMO par les électrons apportés par le métal, ce que nous avons donc pu étudier par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. Ces espèces étant parfois paramagnétiques, nous avons enregistré leurs spectres RPE. Enfin, dans le but de confirmer le degré de réduction de ces espèces, nous avons généré les espèces réduites de l'IHIC par électrochimie (voltampérométrie cyclique) et nous en avons enregistré les spectres d'absorption dans le domaine visible (spectroélectrochimie) afin de les comparer aux spectres des espèces obtenues par réduction chimique [7].

Pour détecter l'influence de la nature bicyclique du cryptand IHIC, nous avons étudié de manière similaire la réduction d'une molécule « modèle » constituée d'une seule branche du cryptand.

III.A.2. SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

Le spectre UV-visible d'une solution d'IHIC neutre (c'est-à-dire non réduit) est présenté sur la figure III.1. Elle n'absorbe pas dans le domaine visible. La position des maxima d'absorption de cette solution dans l'UV et les coefficients d'extinction correspondants sont reportés dans le tableau III.1. A ces pics, il faut ajouter l'apparition d'épaulements à 235 et 285 nm. Les coefficients d'extinction ont été déterminés par mesure de l'absorbance de solutions de diverses concentrations et ces mesures n'ont mis en évidence aucune dimérisation de l'IHIC neutre, aux concentrations étudiées.

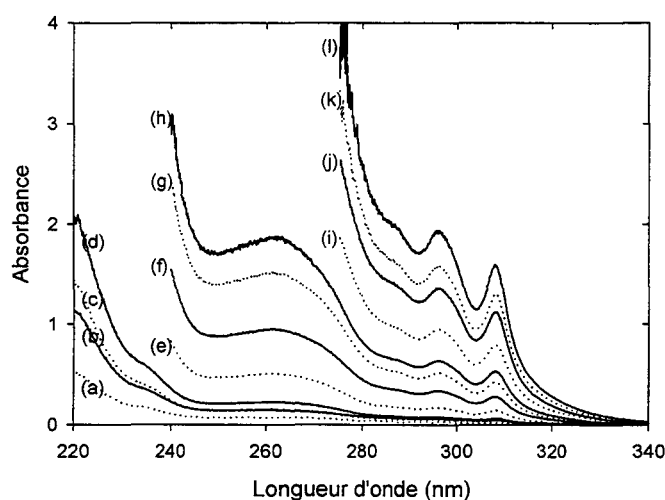


Figure III.1. Spectre UV-visible d'une solution d'IHIC neutre dans le THF à différentes concentrations : (a), (b), (c), (d) en cellule de 1 mm, respectivement $(0.25, 0.50, 0.75 \text{ et } 1.0) \times 10^{-4} \text{ M}$; (e), (f), (g), (h) en cellule de 5 mm, respectivement $(0.5, 1.0, 1.5 \text{ et } 2) \times 10^{-4} \text{ M}$; (i), (j), (k), (l) en cellule de 10 mm, respectivement $(1.5, 2.0, 2.5 \text{ et } 3.0) \times 10^{-4} \text{ M}$.

Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'extinction ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
220	$(206 \pm 1).10^3$
261	$(18.2 \pm 0.1).10^3$
296	$(6.3 \pm 0.1).10^3$
308	$(5.2 \pm 0.1).10^3$

Tableau III.1. Longueurs d'onde des maxima d'absorption d'une solution d'IHIC dans le THF et coefficients d'extinction correspondants.

Le spectre UV-visible de l'espèce verte enregistré à basse température est présenté sur la figure III.2. La mise en contact de la solution V avec le métal (en l'occurrence du rubidium) durant quelques minutes conduit à l'espèce rouille dont le spectre est donné en figure III.3. L'évolution de l'espèce verte vers l'espèce rouille, obtenue à température ambiante au cours du temps et sans contact avec le métal, est présentée en figure III.4. Cette évolution est lente. A une température légèrement inférieure (273 K), la réaction n'a pas lieu, la solution verte reste stable. Nous n'avons pas réussi à attribuer la variation de l'absorbance en fonction du temps à un modèle cinétique.

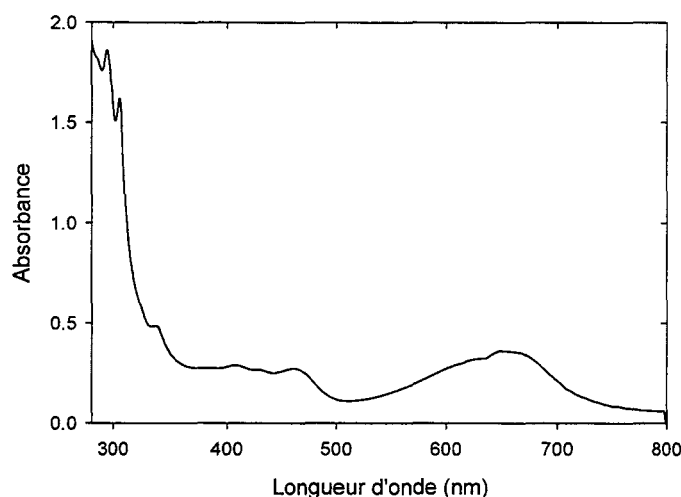


Figure III.2. Spectre UV-visible, enregistré à 200 K, d'une solution verte d'IHIC réduit par Rb dans le THF.

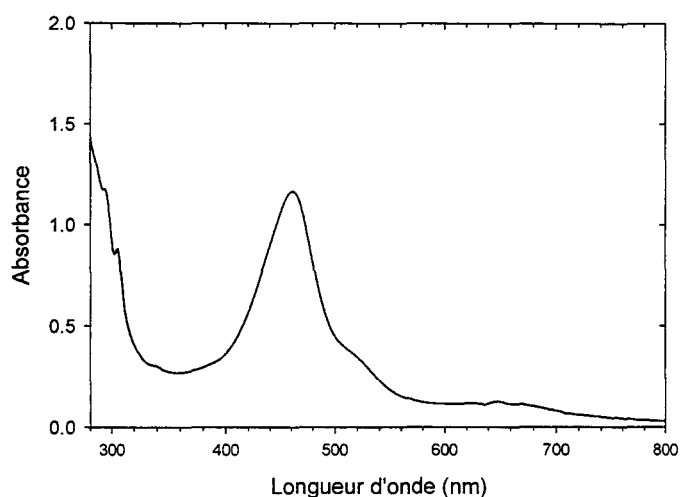


Figure III.3. Spectre UV-visible, enregistré à 200 K, d'une solution rouille d'IHIC réduit par Rb dans le THF.

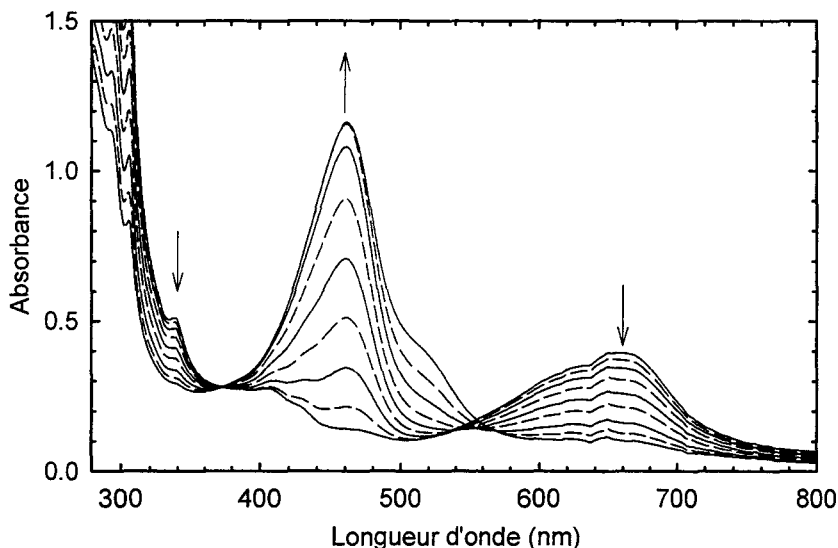


Figure III.4. Evolution au cours du temps, à température ambiante et en absence de métal, du spectre UV-visible d'une solution verte d'IHIC réduit par Rb dans le THF vers le spectre de la solution rouille.

L'espèce verte présente dans le domaine visible plusieurs bandes larges d'absorption, avec des maxima situés vers 340 et 660 nm, quel que soit le métal alcalin utilisé. Il faut cependant apporter deux précisions quant à l'influence de la nature du métal : la première est le comportement du sodium qui, pour des concentrations initiales identiques, réagit beaucoup plus rapidement que les autres métaux (figure III.5).

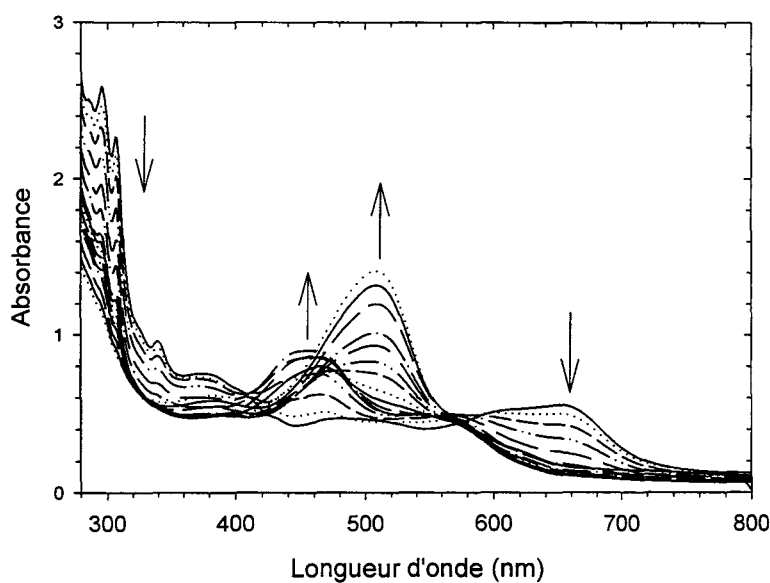


Figure III.5. Evolution au cours du temps, à température ambiante et en absence de métal, du spectre UV-visible d'une solution verte d'IHIC réduit par Na dans le THF vers le spectre de la solution rouille.

Ceci pourrait être attribué à la petite taille du cation ($r_{\text{Na}^+} = 0.95 \text{ \AA}$) qui lui permettrait d'entrer à l'intérieur de la cavité du cryptand une fois que celui-ci est réduit. Ceci reste une hypothèse puisqu'une étude des propriétés de complexation de l'IHIC non réduit [8] montre que Na^+ n'est pas complexé.

Le deuxième effet remarquable du métal est le déplacement de la bande située autour de 660 nm en fonction du métal. Nous avons tracé la variation de l'énergie de la transition en fonction de l'inverse du rayon du cation alcalin mis en jeu (figure III.6). Cette relation est linéaire et son analogie avec l'évolution de l'énergie entre deux charges en fonction de l'inverse de la distance qui les sépare semble indiquer l'existence d'une paire d'ions [9] dans l'espèce verte.

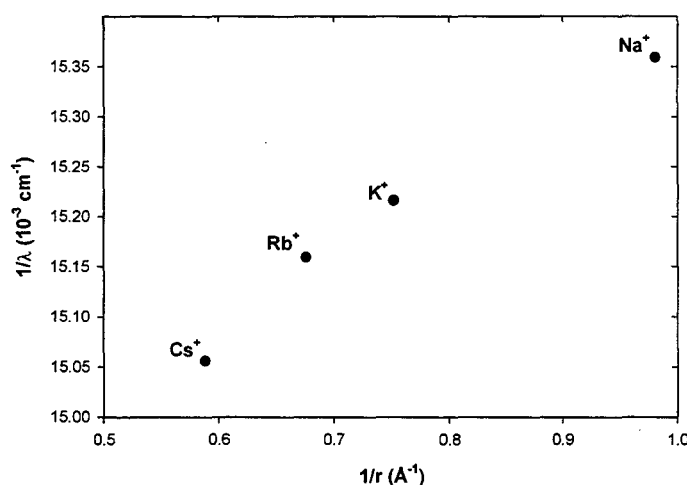


Figure III.6. Tracé de l'énergie de la transition à environ 660 nm de l'IHIC réduit par les métaux alcalins en fonction de l'inverse du rayon du cation alcalin formé.

Une simple régression linéaire permet d'obtenir l'équation de la droite joignant ces quatre points :

$$\frac{1}{r}(\text{\AA}^{-1}) = 1,31 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\lambda}(\text{cm}^{-1}) - 19,2 \quad (4)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\lambda} = 760 \frac{1}{r} + 14660 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

On peut en déduire la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'ion libre en extrapolant r à l'infini. On obtient alors $\lambda_{\text{max libre}} = 682 \text{ nm}$.

Les bandes du spectre de la solution rouille sont également très larges et présentent notamment un maximum autour de 460 nm. On observe le même effet du sodium sur la

vitesse d'apparition de cette espèce rouille. Par contre, aucun déplacement de ce maximum à 460 nm en fonction du métal utilisé n'a été constaté.

Cette solution rouille n'est cependant pas stable. Après plusieurs dizaines d'heures à température ambiante, elle ne présente pas de changement notable à l'œil nu mais son spectre dans le domaine visible évolue, le maximum étant déplacé de 460 à 510 nm (figure III.7). Cette seconde espèce rouille, notée R2, est stable à température ambiante.

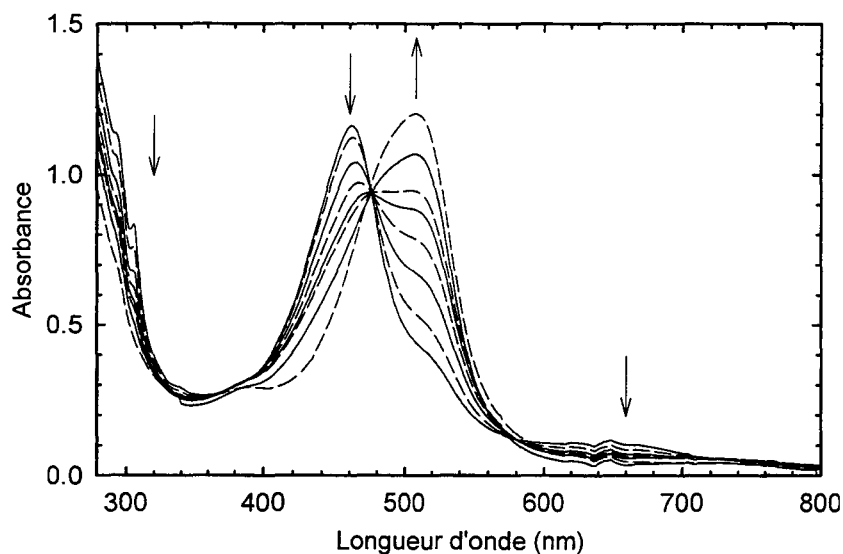


Figure III.7. Evolution au cours du temps, à température ambiante et en absence de métal, du spectre UV-visible d'une solution rouille R1 d'IHIC réduite par Rb dans le THF vers le spectre de la solution rouille R2.

L'utilisation de la seule spectrophotométrie ne suffit pas pour distinguer le degré de réduction de ces différentes espèces car une évolution prononcée du spectre peut avoir lieu lors d'une dimérisation ou de la formation d'une paire d'ions. La voltampérométrie cyclique est alors un bon outil pour identifier les espèces étudiées.

III.A.3. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE ET SPECTROELECTROCHIMIE

III.A.3.1. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

On présente sur la figure III.8 un voltammogramme caractéristique d'une solution d'IHIC dans le THF/TBAPF₆ en balayage cathodique. La seule espèce présente en solution avant le début du cycle étant l'espèce "oxydée" IHIC, l'enregistrement du voltammogramme en balayage anodique n'apporte aucune information.

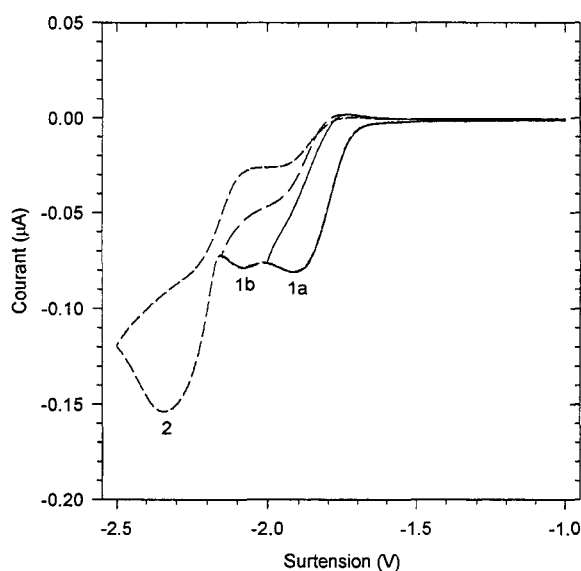


Figure III.8. Voltammogramme d'une solution IHIC (0.002 M) / TBAPF₆ (0.2 M) / THF enregistré à température ambiante sur électrode d'or (Ø 2 mm) en balayage cathodique à $v = 100$ mV/s. Le courant est normalisé à la racine carrée de la vitesse de balayage.

En balayage cathodique, il est constitué de deux vagues de réduction *1* et *2* à des potentiels très réducteurs. La forme de la première vague est complexe et varie avec la vitesse de balayage. On peut ainsi noter qu'elle se divise en deux pics plus ou moins marqués lorsque la vitesse augmente. A la vitesse de 10 mV/s - la plus lente utilisée - les pics sont observés à - 2.60 V (*1a*), - 2.70 V (*1b*) et - 2.95 V (*2*). A une vitesse de 5 V/s - la plus rapide - les positions deviennent : - 2.70 V (*1a*), - 2.95 V (*1b*), et - 3.35 V (*2*). Les valeurs de potentiel ont été corrigées par rapport au pic de réduction du ferricinium en ferrocène, pris comme couple de référence.

Ces positions ont été déterminées sur les voltammogrammes après avoir effectué la déconvolution du courant décrite au chapitre II (figure III.9). La déconvolution élimine la contribution de la diffusion et minimise le déplacement apparent des pics dû au début de la réduction du solvant (ou de l'électrolyte support), permettant ainsi une interprétation correcte de l'effet de la vitesse de balayage : on observe que les vagues de réduction se déplacent vers des potentiels plus négatifs lorsque la vitesse de balayage augmente et que leur intensité diminue lorsque la vitesse de balayage augmente, ce qui indique la possibilité d'une réaction chimique couplée au transfert électronique. Lorsque la vitesse augmente (de 10 à 50 mV/s), la vague *1a* augmente par rapport à la vague *1b* mais cette variation s'inverse à partir de vitesses comprises entre 50 et 100 mV/s. Par contre, la vague *2* diminue d'intensité par rapport aux

premières vagues lorsque la vitesse augmente. Le balayage inverse fait apparaître les vagues d'oxydation correspondantes avec des intensités relativement faibles par rapport aux courants de réduction. On observe le même effet de la vitesse de balayage sur la position et l'intensité des vagues d'oxydation que pour les vagues de réduction. Ceci confirme la présence d'une réaction chimique. Il faut remarquer que la vague 2 est également dédoublée mais ce dédoublement n'est pas suffisamment bien défini pour être suivi en fonction de la vitesse de balayage.

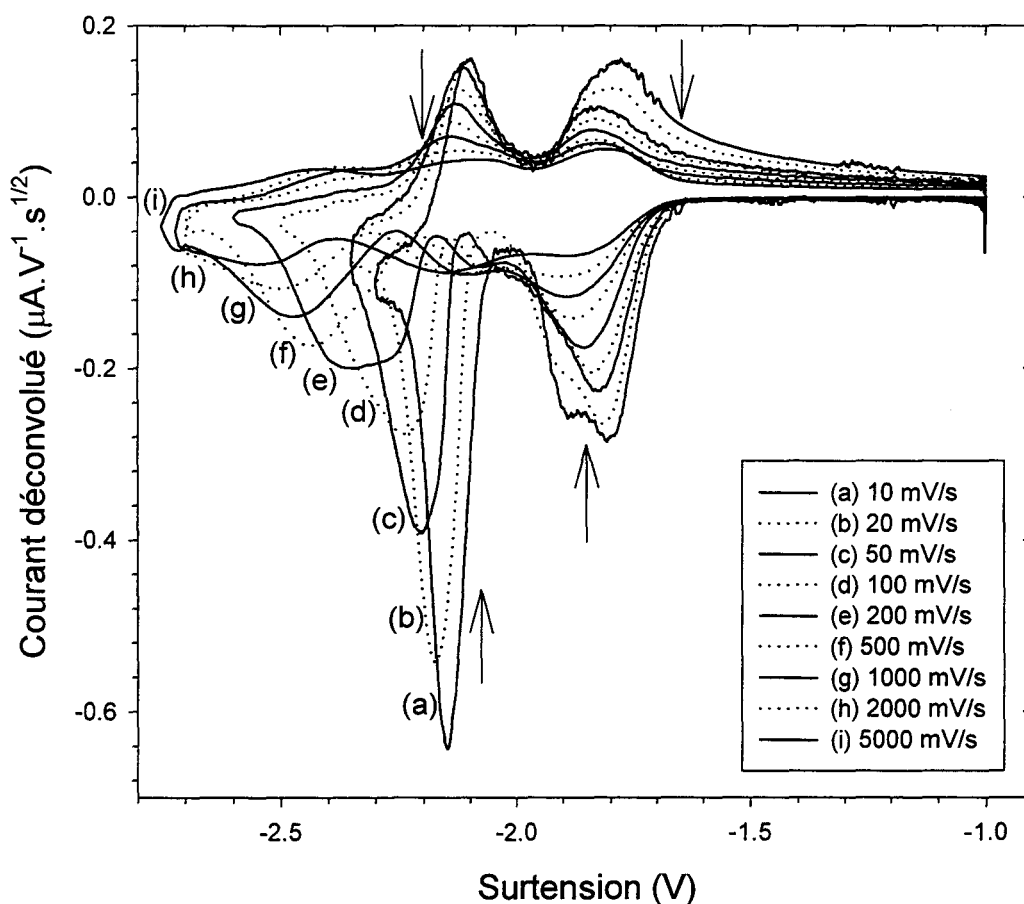


Figure III.9. Voltammogramme d'une solution IHIC (0.002 M) / TBAPF₆ (0.2 M) / THF enregistré à température ambiante sur électrode d'or (Ø 2 mm) en balayage cathodique à $v = 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000$ et 5000 mV/s. Les courants sont déconvolués et normalisés à la vitesse de balayage.

La voltampérométrie cyclique seule ne permet pas de conclure quant au nombre exact d'électrons transférés à l'IHIC (deux, trois ou quatre). L'apparition d'espèces colorées à l'électrode lors du balayage en potentiel nous a dirigé vers une étude spectroélectrochimique pour répondre à cette question, de préférence à une étude électrochimique exhaustive.

III.A.3.2. SPECTROELECTROCHIMIE

Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions que la voltampérométrie cyclique avec une vitesse faible ($v = 10 \text{ mV/s}$) afin de mieux définir les pics de courant et d'augmenter la quantité d'espèces formées à l'électrode, donc d'augmenter le rapport signal/bruit des spectres enregistrés dans le domaine visible. De plus, le potentiostat EG&G PAR 273 permettant une amplitude de balayage maximale de 2 V, le potentiel de départ est imposé à -1 V afin de pouvoir observer la dernière vague de réduction. Les résultats sont présentés sous la forme d'un graphe en trois dimensions (figure III.10) permettant de visualiser les spectres (absorbance en fonction de la longueur d'onde) en fonction du potentiel, en balayage cathodique puis en balayage dans l'autre sens.

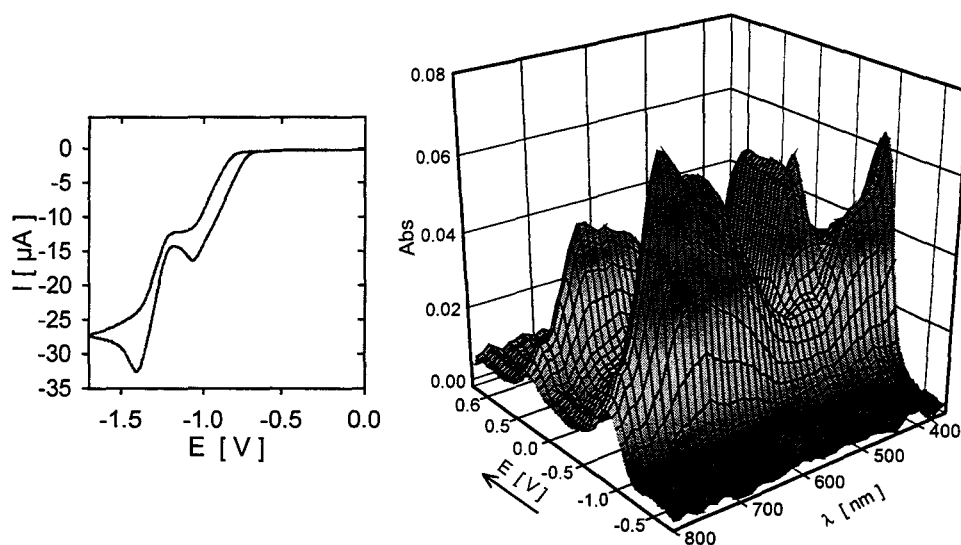


Figure III.10. Voltammogramme d'une solution IHIC (0.002 M) / TBAPF₆ (0.2 M) / THF enregistré à température ambiante sur électrode d'or (Ø 2 mm) en balayage cathodique à $v = 10 \text{ mV/s}$. Evolution des spectres visibles des espèces générées à l'électrode durant ce balayage en potentiel en fonction du numéro du spectre indiqué sur le voltammogramme.

A l'instant initial, il n'y a en solution que de l'espèce oxydée (IHIC) qui n'absorbe pas dans le domaine visible. L'imposition d'un potentiel réducteur fait apparaître les espèces colorées d'IHIC réduit. Ainsi, on remarque sur cette figure la présence dans le domaine visible de deux larges pics d'absorption, l'un à 465, l'autre à 708 nm. Ces longueurs d'onde sont celles des pics observés sur les spectres des espèces respectivement rouille (460 nm) et verte (~ 660 nm) obtenues après réduction de l'IHIC par les métaux alcalins. Cette étude (§ III.A.2) avait mis en évidence un déplacement du maximum de l'espèce verte en fonction du contre-ion, le cation alcalin. En électrochimie, le seul contre-ion présent est le cation de l'électrolyte

support, le tétrabutyl ammonium $(\text{NBu}_4)^+$, dont le rayon estimé à 3.5 \AA , peut, dans l'hypothèse de la formation d'une paire d'ions, expliquer le déplacement bathochrome observé ici (de 660 à 708 nm). Un calcul simple avait montré que l'ion libre présenterait un maximum d'absorption à 682 nm. On peut donc supposer que c'est bien le cas en électrochimie. Par contre, le maximum d'absorbance de l'espèce rouille ne s'est pas déplacé, confirmant ce qui a été dit au § III.A.2.

On présente sur la figure III.11 l'évolution en fonction du potentiel des absorbances à 465 et 708 nm, qui peut être assimilée à l'évolution de la concentration des espèces rouille et verte respectivement. Les spectres des espèces verte et rouille obtenues par réduction chimique (§ III.A.2) montrent que si à 660 nm (et donc *a fortiori* à 708 nm), la contribution de l'espèce rouille est négligeable, celle de l'espèce verte à 460 nm ne l'est pas puisque son spectre présente deux épaulements entre 400 et 440 nm. Cette observation nous a conduit à effectuer une correction sur l'absorbance à 460 nm afin de connaître l'évolution de la concentration de la seule espèce rouille en fonction du potentiel.

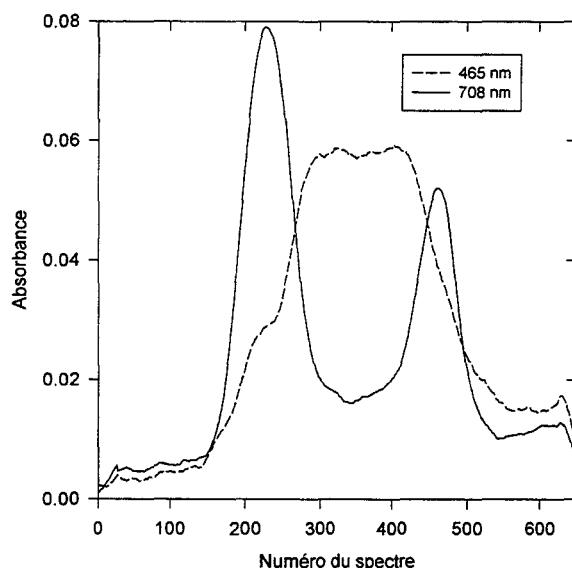


Figure III.11. Coupes de la figure III.10 à 465 et 708 nm : évolution des concentrations des espèces verte et rouille au cours du balayage en potentiel.

L'hypothèse de départ est donc que l'absorbance à 660 nm (ou 708 nm) est due à la seule espèce verte d'où (le coefficient d'extinction englobant le chemin optique) :

$$A_{660\text{nm}} = \epsilon_{660\text{nm}}^V [V] \quad (5)$$

tandis que l'absorbance à 460 nm est due à la fois à l'espèce verte et à l'espèce rouille :

$$A_{460\text{nm}} = \varepsilon_{460\text{nm}}^V [V] + \varepsilon_{460\text{nm}}^R [R] \quad (6)$$

On en déduit donc facilement l'absorbance de la seule espèce rouille :

$$\varepsilon_{460\text{nm}}^R [R] = A_{460\text{nm}} - \varepsilon_{460\text{nm}}^V [V] \quad (7)$$

$$\varepsilon_{460\text{nm}}^R [R] = A_{460\text{nm}} - \frac{\varepsilon_{460\text{nm}}^V}{\varepsilon_{660\text{nm}}^V} A_{660\text{nm}}$$

Si l'on considère que l'espèce verte est prépondérante à faible potentiel, on peut en déduire, d'après la figure III.11, que l'on a $[R] = 0$ au spectre n°200. Ce spectre est présenté en figure III.12. On y mesure $A(460\text{nm}) = 0.022$ et $A(660\text{nm}) = 0.056$ d'où :

$$\varepsilon_{460\text{nm}}^R [R] = A_{460\text{nm}} - 0.39 A_{660\text{nm}} \quad (8)$$

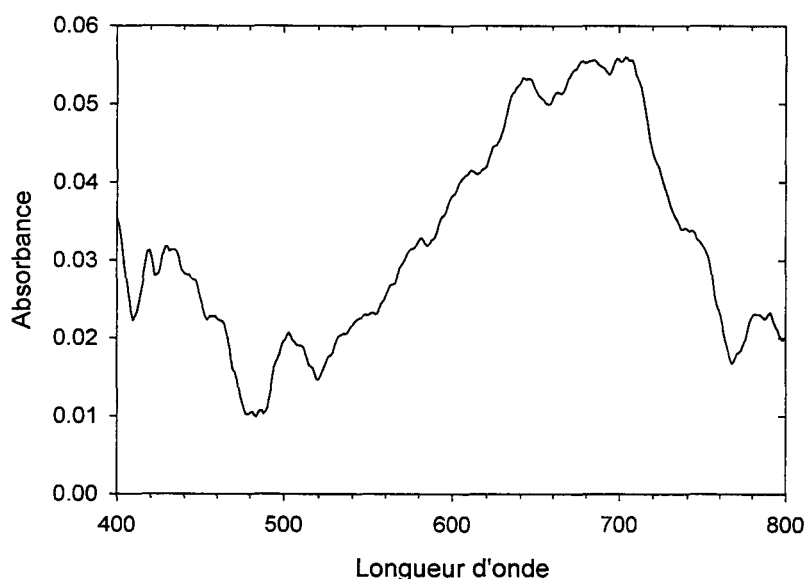


Figure III.12. Coupe de la figure III.10 au spectre n°200 : spectre de la seule espèce verte.

On présente sur la figure III.13 l'évolution en fonction du potentiel des absorbances des espèces verte et rouille après cette correction. L'espèce verte est formée sur les vagues de réduction **1a** et **1b** qui ne constituent donc qu'une seule vague mais dédoublée. Ceci est confirmé par la figure III.14, où l'on présente les spectres enregistrés après les vagues de réduction **1a**, **1b** et **2** : les deux premiers spectres sont quasi identiques, très différents du troisième. L'espèce verte pourrait correspondre à IHIC^- mais une réaction aussi simple n'explique pas la formation de pics dédoublés que nous discuterons par la suite. La vague de réduction **2** correspond à un deuxième transfert électronique produisant la couleur rouille. Le balayage en sens inverse conduit simultanément à la disparition de l'espèce R et à la

réapparition de V, ce qui montre que la réduction électrochimique est réversible. La diminution de l'absorbance de V après le point de retour est due à la diffusion des espèces loin de l'électrode.

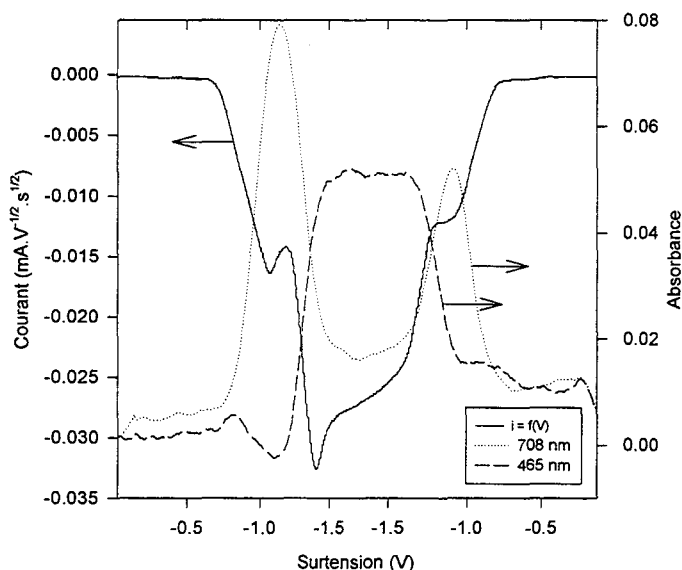


Figure III.13. Coupe de la figure III.10 à 465 et 708 nm : évolution des concentrations des espèces verte et rouille au cours du balayage en potentiel après correction.

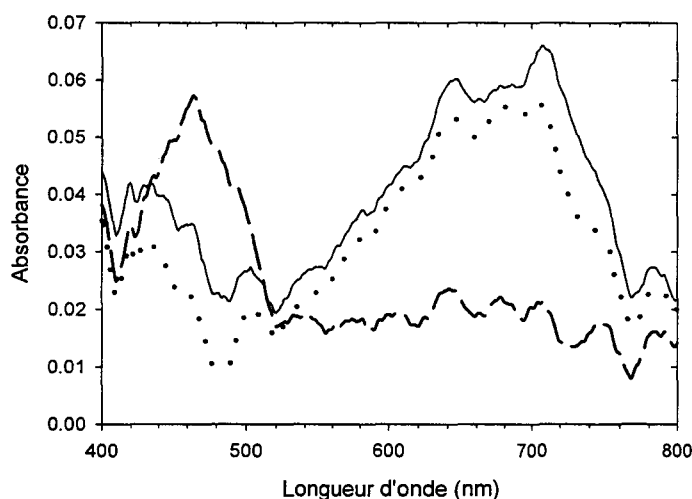


Figure III.14. Coupe de la figure III.10 après les vagues de réduction 1a, 1b et 2 : spectres des espèces générées à l'électrode après les vagues de réduction successives.

Sur la figure III.15, nous effectuons la comparaison du spectre de l'espèce verte obtenue *via* les métaux alcalins d'une part avec celui obtenu après la première vague de réduction d'autre part ainsi que de ceux de l'espèce rouille obtenue *via* les métaux alcalins et après la deuxième

vague de réduction. Cela montre que les espèces formées par réduction chimique et électrochimique ont des spectres identiques dans le domaine visible. La présence des bandes du spectre de l'espèce verte sur le spectre de l'espèce rouille (et inversement) obtenue par voie électrochimique est due à la diffusion des espèces loin de l'électrode.

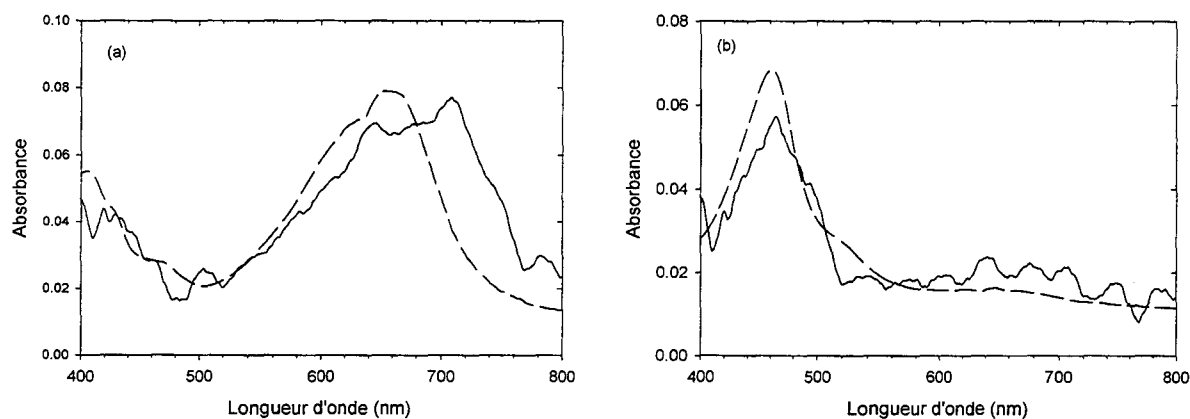


Figure III.15. Comparaison des spectres des espèces a) verte et b) rouille réduites de l'IHIC en solution, obtenues chimiquement (réduction par les métaux alcalins, en pointillés) et électrochimiquement (trait plein).

La solution rouille R2 apparaissant ultimement lors de la réduction chimique par les métaux alcalins n'a pas été observée lors de la réduction électrochimique, même à des potentiels proches de la réduction du solvant ou de l'électrolyte support, et est de ce fait attribuée à de la décomposition.

III.A.4. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

Le spectre RPE de la solution rouille d'IHIC présente un très faible rapport signal/bruit (figure III.16) et n'a pas été exploité. Par contre le spectre de la solution verte d'IHIC peut être enregistré, même à température ambiante (figure III.17). Cette solution y reste en effet stable pendant la durée d'enregistrement du spectre. A température ambiante, sur un temps plus long, comparable au temps d'évolution de la solution verte à la solution rouille en spectrophotométrie UV-visible, la surface de ce spectre diminue progressivement (figure III.18).

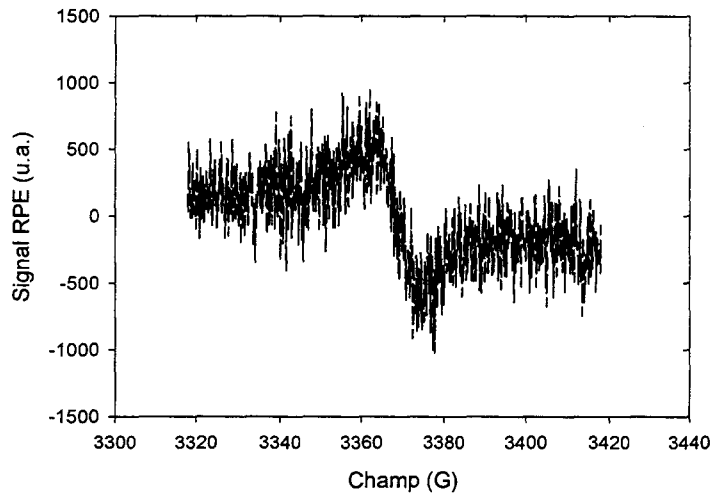


Figure III.16. Spectre RPE d'une solution rouille d'IHIC réduit par Rb enregistré à température ambiante.

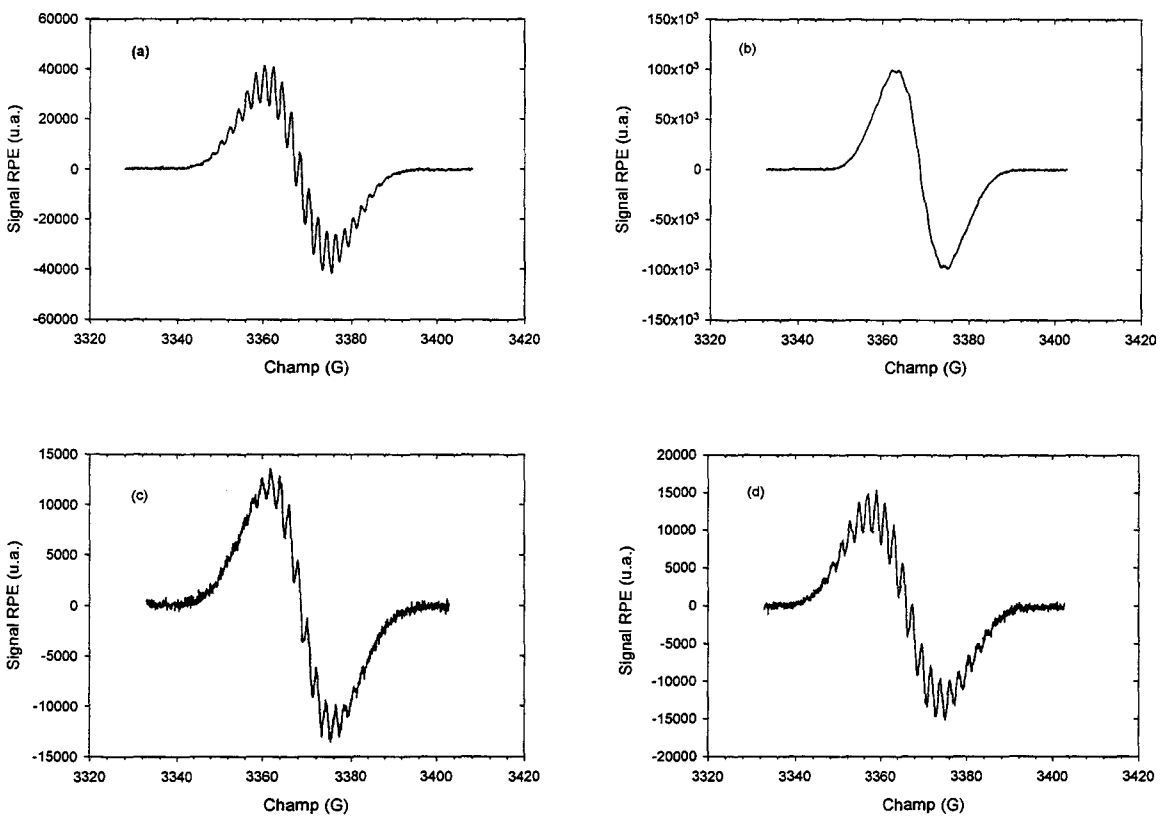


Figure III.17. Spectre RPE d'une solution verte d'IHIC réduit par a) Na, b) K, c) Rb, d) Cs enregistré à température ambiante.

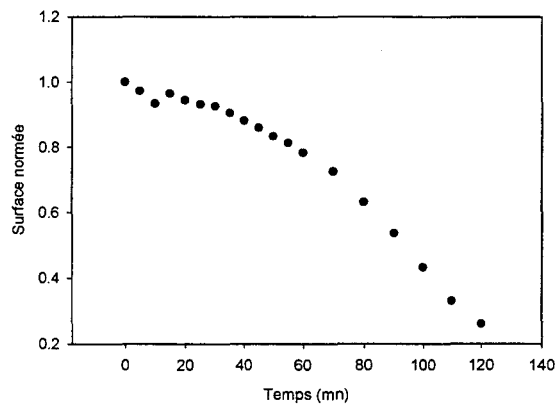


Figure III.18. Evolution à température ambiante de la surface du spectre de la figure III.17 c) en fonction du temps. Les surfaces ont été normalisées à celle mesurée à $t=0$.

L'étude de l'évolution du spectre de la solution verte en fonction de la température, du métal alcalin et de la présence d'un complexant de cation permet de préciser la nature de l'espèce mise en jeu. Le spectre RPE est constitué d'un seul signal centré à $g \sim 2.0030$ quel que soit le métal alcalin utilisé. Il est composé d'une structure fine qui disparaît lorsque :

- la température diminue (tableau III.2),
- l'on ajoute du C222, très bon complexant de cations alcalins.

Lorsqu'elle disparaît, cette structure fine laisse alors place à une raie large (figure III.19) centrée au même facteur g , de même surface globale que précédemment et dont la largeur dépend du métal (tableau III.2).

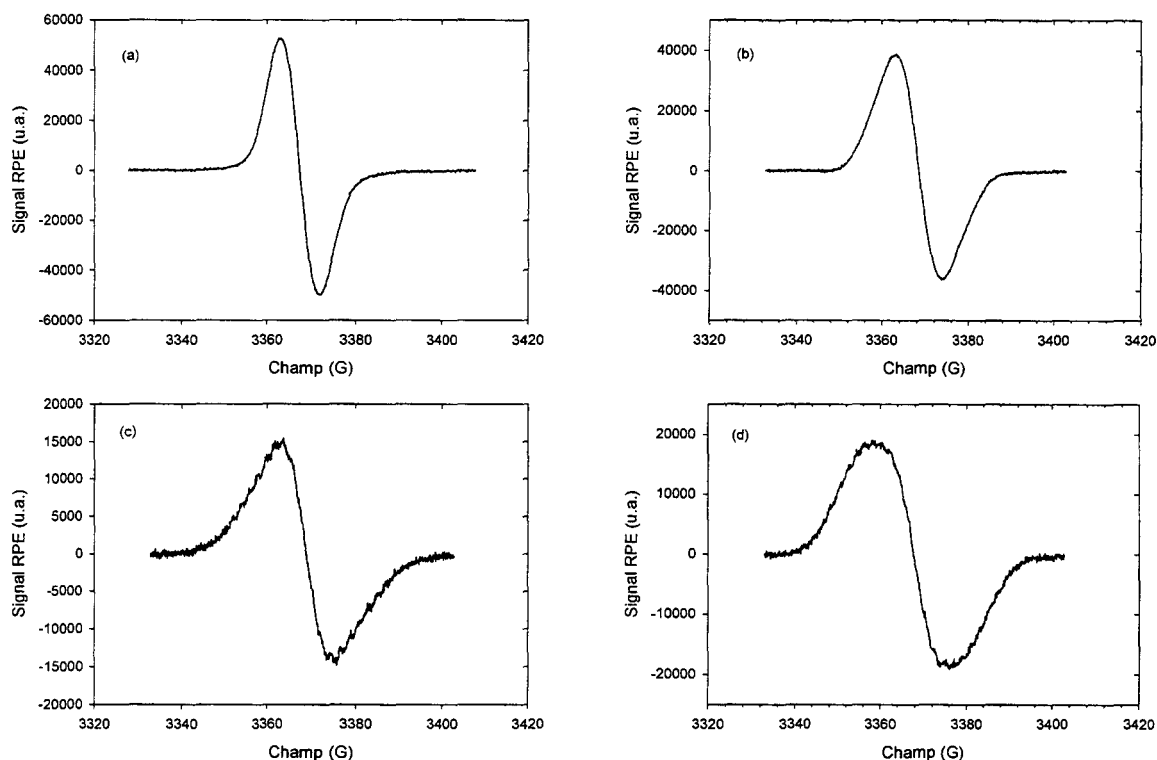


Figure III.19. Spectre RPE d'une solution verte d'IHIC réduit par a) Na, b) K, c) Rb, d) Cs (1/1) enregistré à $T = 200$ K avec les mêmes paramètres que ceux de la figure III.17.

Métal utilisé pour effectuer la réduction	Température de disparition de la structure fine (K)	Largeur du signal RPE en-dessous de cette température (G)
Na	240	8.9
K	280	10.7
Rb	190	12.4
Cs	250	15

Tableau III.2. Température de disparition de la structure fine du spectre RPE d'une solution d'IHIC réduit dans le THF en fonction du métal utilisé pour effectuer la réduction.

L'ajustement du spectre de la figure III.17 confirme le rôle du métal (figure III.20) : le meilleur résidu est obtenu lorsque l'on suppose une interaction de l'électron avec six noyaux d'azote ($a_N = 2.01$ G), six protons ($a_H = 3.78$ G) (donc les six groupements imine) et le noyau alcalin ($a_M = 2.24$ G), donnant chaque fois naissance à un profil lorentzien d'une largeur de 3.08 G. Le résidu obtenu peut être considéré comme satisfaisant dans la mesure où cette

configuration devrait donner naissance à $(6+1)(2 \times 6 \times 1 + 1)(2 \times 1 \times 1.5 + 1) = 364$ raies qui se chevauchent dans un intervalle d'une cinquantaine de gauss. Ce modèle, validé dans le cas de la réduction par le sodium, donne des résultats moins satisfaisants dans le cas des autres métaux. D'autres modèles ont été testés mais le résidu d'ajustement alors obtenu est moins bon que dans le cas de ce modèle. Il faut cependant noter que les résultats d'un ajustement ne constituent pas une preuve de la structure surtout dans le cas où il y a un fort recouvrement des bandes. L'utilisation d'autres techniques telles que l'ENDOR est alors nécessaire.

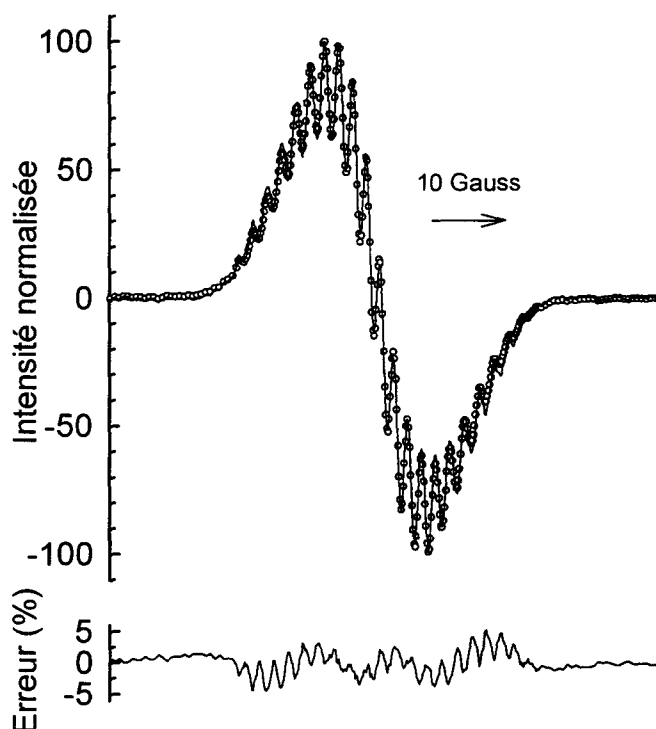


Figure III.20. Ajustement du spectre de la figure III.17 a) grâce au logiciel KINFIT basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires.

L'effet de la diminution de la température ou de l'ajout de C222 sur une telle paire d'ions est identique : à basse température, le THF favorise la formation de paires d'ions séparés par le solvant. De même, l'ajout de C222, qui complexe le cation alcalin, sépare également le cation de l'anion. Ces résultats ne supposent donc pas la complexation du cation alcalin par l'IHIC. L'anion et le cation de la paire étant séparés, l'interaction entre l'électron et le noyau alcalin diminue et l'électron se délocalise davantage sur les noyaux organiques, et de manière plus rapide : son mouvement est alors moyenné et on observe une raie large de même surface globale [10], qui peut être ajustée par la somme d'une lorentzienne et d'une gaussienne (figure III.21). Dans ce cas, la gaussienne peut être interprétée comme une somme de lorentziennes.

Cette raie large présente des largeurs variables selon le métal alcalin utilisé, prouvant que l'interaction entre l'électron et le noyau alcalin n'a pas disparu, même à basse température, c'est-à-dire que les ions se trouvent toujours à l'état de paires.

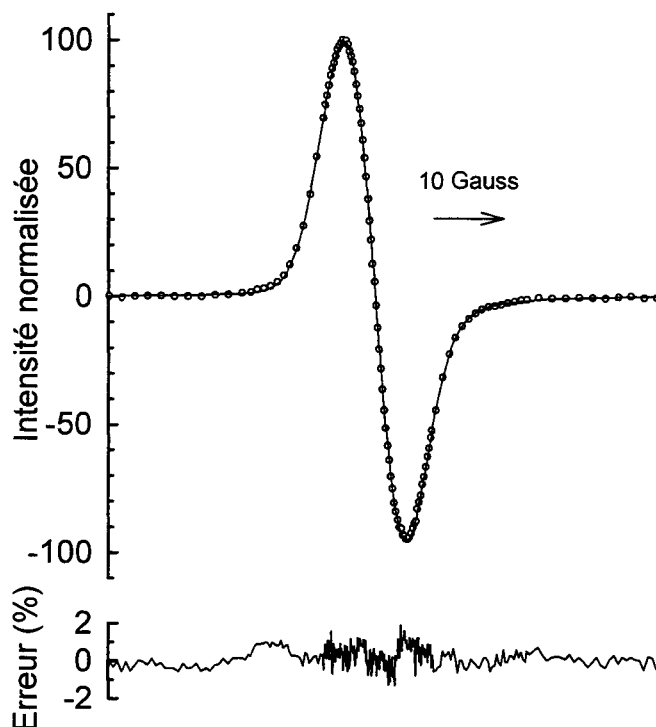


Figure III.21. Ajustement du spectre de la figure III.19 a) grâce au logiciel KINFIT basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires. Paramètres de l'ajustement :

$$\text{Gaussienne} \quad y'_{\max} = 87 \%, \quad \Delta H_{pp} = 8.3 \text{ G}, \quad H_{\text{central}} = 3367.2 \text{ G}$$

$$\text{Lorentzienne} \quad y'_{\max} = 13 \%, \quad \Delta H_{pp} = 7.7 \text{ G}, \quad H_{\text{central}} = 3371.8 \text{ G}$$

III.B. ETUDE DE LA REDUCTION D'UNE BRANCHE DE L'IHIC EN SOLUTION

III.B.1. INTRODUCTION

Afin d'étudier l'influence de la nature cyclique de l'IHIC sur sa réduction, nous avons comparé l'IHIC à l'une de ses branches (figure III.22), identique du point de vue des groupements de basse énergie susceptibles d'accueillir les électrons : elle possède également un groupement aromatique et deux fonctions imine et se termine par une fonction isopropyle. Cette partie présente l'étude de sa réduction chimique et électrochimique.

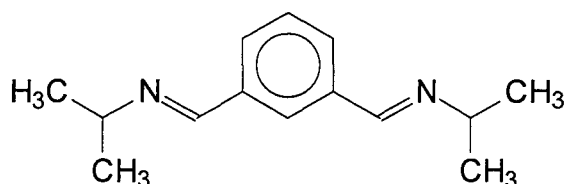


Figure III.22. «Branche» de l'IHIC, la *N,N'*-(*m*-phénylènediméthylidyne)bis(isopropylamine)

III.B.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE LA BRANCHE

La synthèse d'une branche de la même famille est décrite dans la littérature [11]. Cette synthèse se transpose parfaitement bien à celle de la molécule présentée en figure III.22 avec des terminaisons isopropyle. Elle se réalise dans 100 ml de benzène en faisant réagir $84,7 \cdot 10^{-3}$ mol (5 g) d'isopropylamine goutte à goutte avec $37,3 \cdot 10^{-3}$ mol (5 g) de 1,3-benzenedicarboxaldehyde (ou isophthalaldehyde). L'excès d'isopropylamine ($84,7 \cdot 10^{-3}$ au lieu de $74,6 \cdot 10^{-3}$ mol) est nécessaire pour que tout l'isophthalaldehyde réagisse. L'eau formée lors de la réaction (figure III.23) est enlevée avec l'isopropylamine en excès par distillation azéotropique à 69.4 °C. Le benzène est enlevé par distillation sous vide ($T_{eb} = 80^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique). A l'air et à température ambiante, la branche, liquide visqueux, prend une couleur jaunâtre. On peut alors la purifier par distillation sous vide ($T_{eb} = 85^\circ\text{C}$ sous vide). On obtient à température ambiante une huile incolore dont le point de fusion est d'environ 15 °C, avec un rendement de 98 %. Elle est conservée sous atmosphère inerte (boîte à gants) afin de lui éviter toute oxydation.

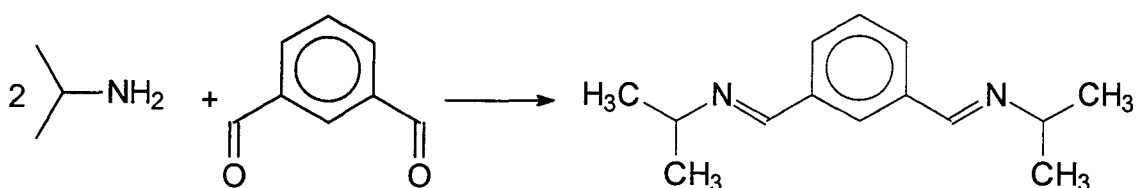


Figure III.23. Synthèse de la branche.

On présente sur la figure III.24 le spectre RMN ^1H de cette huile enregistré dans CDCl_3 sur un spectromètre Varian Gemini 2000, 200 MHz. Ces données sont reprises dans le tableau III.3.

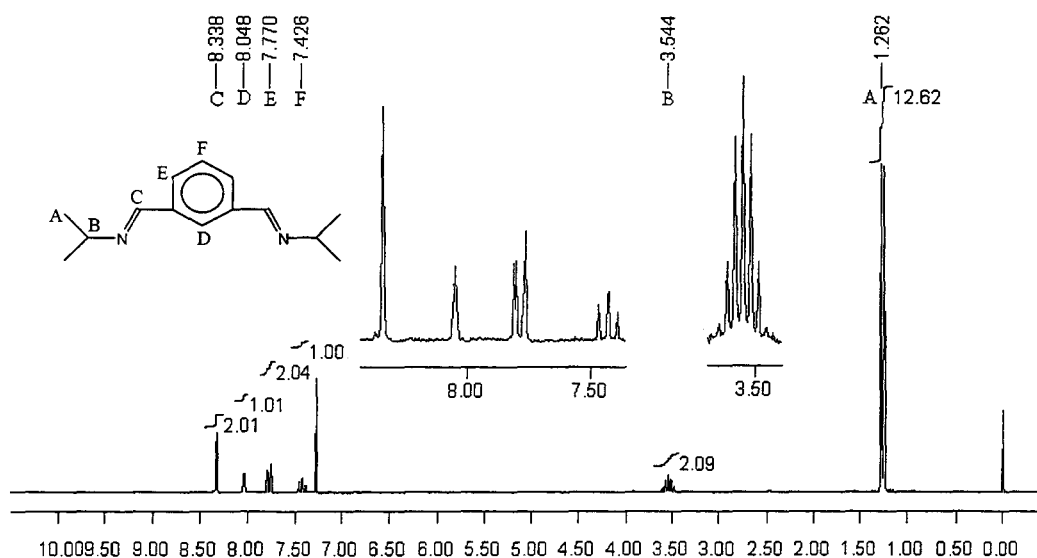


Figure III.24. Spectre RMN 1H de la branche purifiée enregistré dans $CDCl_3$.

Proton	Multiplicité du signal	Intensité théorique (expérimentale)	Déplacement expérimental en ppm
A	Doublet	12 (12.69)	1.26
B	Septet	2 (2.09)	3.54
C	Singulet	2 (2.01)	8.34
D	Singulet	1 (1.01)	8.05
E	Doublet	2 (2.04)	7.77
F	Triplet	1 (1)	7.43

Tableau III.3. Récapitulatif des pics RMN 1H de la branche dans $CDCl_3$. (le pic situé à 7.26 ppm est celui de $CHCl_3$).

La comparaison du spectre RMN 1H de la branche à celui des réactifs de départ, l'isophthalaldehyde (figure II.12) et l'isopropylamine (figure III.25), montre qu'il ne reste aucun de ces deux composés. Il n'y a pas non plus de pic manquant ou supplémentaire par rapport à ce que l'on pouvait attendre. Ces résultats ont été confirmés par analyse élémentaire (77.92 % de C, 9.38 % de H, 12.91 % de N contre respectivement 77.06, 10.09 et 12.84 d'après le calcul théorique) et la spectrométrie infrarouge confirme l'absence de C=O (donc

d'isophthalaldehyde) et la présence de C=N. On peut donc affirmer que la branche ainsi synthétisée présente un très bon degré de pureté.

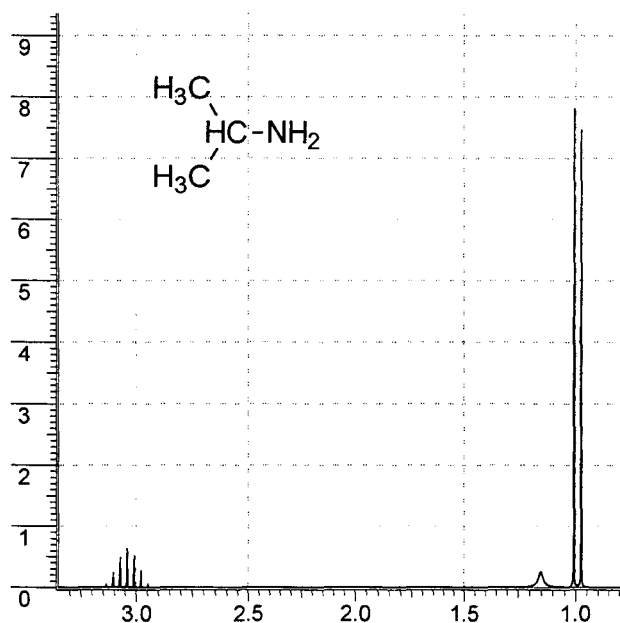


Figure III.25. Spectre RMN ^1H de l'isopropylamine enregisté dans CDCl_3 .

III.B.3. ETUDE DE LA REDUCTION DE LA BRANCHE

L'étude de la réduction de cette branche suit le même déroulement que celle de l'IHIC. Cependant, les techniques expérimentales ne peuvent pas être directement transposées.

L'utilisation d'une solution diluée de branche dans le méthanol pour déposer dans la cellule une petite quantité de branche connue avec précision est impossible : il est en effet impossible d'enlever le méthanol par distillation sous vide, sans distiller également la branche. On modifie alors la cellule utilisée pour étudier la réduction de l'IHIC en adaptant un ballon de plus grand volume à l'une des extrémités. Une goutte de branche y est déposée. La distillation du métal à l'autre extrémité se fait sous vide, ce qui impose de geler la branche pendant ce temps. Puis on distille environ 50 ml de THF sur la branche afin d'arriver à une concentration de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ M après dissolution à température ambiante.

La mise en contact de cette solution avec un miroir de métal alcalin (l'étude n'a été effectuée qu'avec le rubidium) conduit à la formation de deux espèces également caractérisées par des couleurs verte et rouille (V et R) mais leurs conditions de stabilité sont très différentes de celles de l'IHIC. L'espèce R est stable à basse température ou en contact avec le métal. En

l'absence de métal, l'augmentation de la température conduit à l'espèce V de manière réversible. Ce qui se résume (en notant BRA la branche) par :



Ces espèces ont été caractérisées par spectrophotométrie UV-visible et RPE, et générées électrochimiquement.

III.B.3.1. SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

Comme dans le cas de l'IHIC, les solutions de branche pure dans le THF n'absorbent que dans l'ultraviolet (figure III.26). Le tableau III.4 présente la position des maxima d'absorption de cette solution et les coefficients d'extinction correspondants. Il faut aussi y ajouter l'apparition d'épaulements à 230, 250 et 285 nm. Les coefficients d'extinction ont été déterminés par mesure de l'absorbance à diverses concentrations et ces mesures n'ont mis en évidence aucune dimérisation de la branche neutre dans la gamme de concentration étudiée.

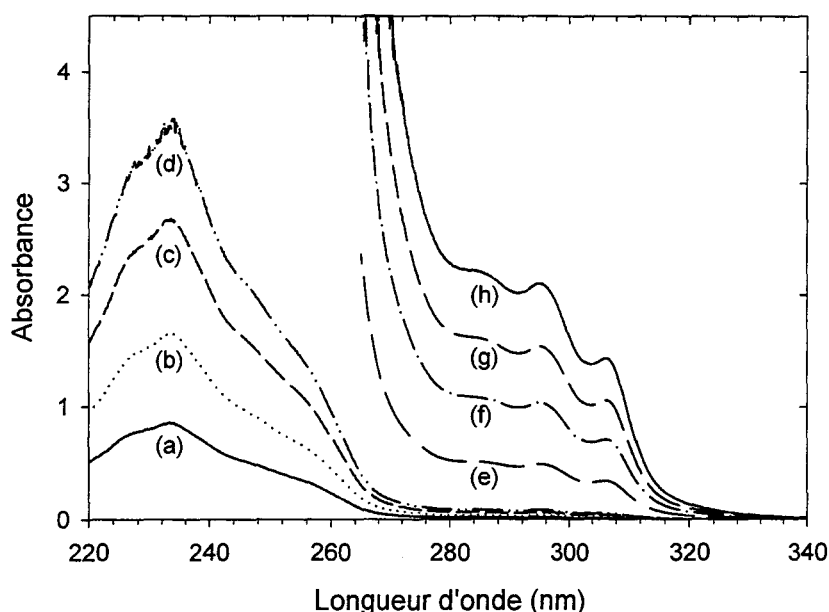


Figure III.26. Spectre UV-visible d'une solution de branche neutre dans le THF à différentes concentrations. (a), (b), (c), (d) en cellule de 1 mm, respectivement $(1.92, 3.84, 5.76 \text{ et } 7.68) \times 10^{-4} \text{ M}$; (e), (f), (g), (h) en cellule de 10 mm, respectivement $(0.48, 0.96, 1.44 \text{ et } 1.92) \times 10^{-3} \text{ M}$

Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'extinction ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)
233	$(48 \pm 1).10^3$
295	$(1.1 \pm 0.1).10^3$
306	$(0.76 \pm 0.01).10^3$

Tableau III.4. Longueurs d'onde des maxima d'absorption d'une solution de branche dans le THF et coefficients d'extinction correspondants.

On présente sur la figure III.27 le spectre UV-visible de l'espèce rouille et son évolution - réversible en fonction de la température - vers l'espèce verte. Le spectre de celle-ci est caractérisé par plusieurs maxima d'absorption, les principaux étant situés vers 300 et 690 nm. L'espèce rouille présente deux maxima d'absorption autour de 360 et 460 nm. L'influence du cation n'a pas été étudiée ici mais l'a été en spectroélectrochimie et nous verrons que dans cette espèce verte, la branche réduite forme également une paire d'ions avec le cation.

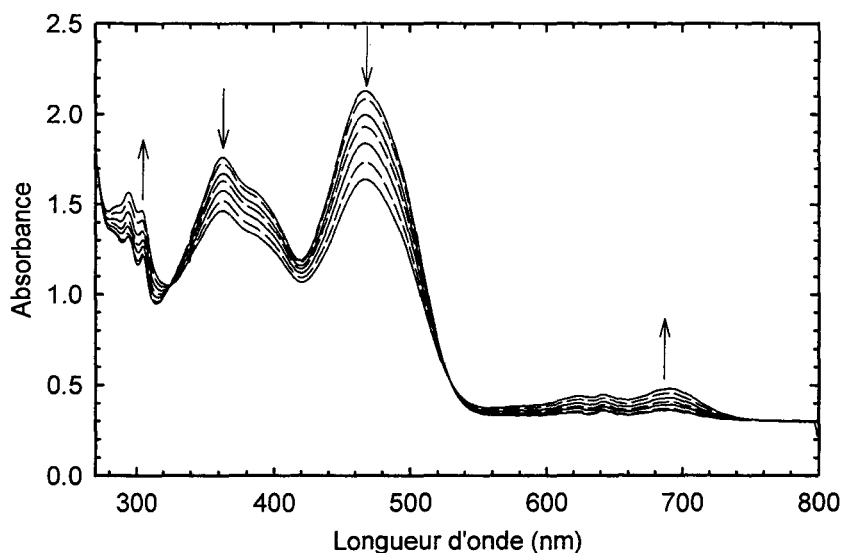


Figure III.27. Spectre UV-visible, enregistré à 240 K, d'une solution rouille de branche réduite par Rb dans le THF. Evolution en fonction de la température (250, 260, 270, 280, 290 et 295 K) et en absence de métal de ce spectre vers celui de la solution verte.

Après avoir maintenu la solution verte V à température ambiante pendant plusieurs heures, une diminution de sa température ne conduit plus à la réapparition de l'espèce rouille R. Elle évolue vers une autre espèce verte V2, caractérisée par des maxima d'absorption situés autour de 440 et 610 nm et stable à température ambiante.

III.B.3.2. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE ET SPECTROELECTROCHIMIE

III.B.3.2.1. Voltampérométrie cyclique

Un voltammogramme caractéristique d'une solution de branche dans le THF/TBAPF₆ est reporté figure III.28. En balayage cathodique, on y observe trois vagues de réduction 1, 2 et 3 quelle que soit la vitesse de balayage. A 10 mV/s, leurs positions, déterminées sur les voltammogrammes déconvolués, sont respectivement - 3.10, - 3.30 et - 3.65 V, corrigées par rapport au pic du ferrocène. La déconvolution (figure III.29) permet également de mettre en évidence le déplacement des vagues de réduction vers des potentiels plus négatifs lorsque la vitesse de balayage augmente et, comme dans le cas de l'IHIC, pourrait indiquer une réaction chimique couplée. Les intensités relatives des trois vagues varient peu en fonction de la vitesse, de même que les vagues de retour.

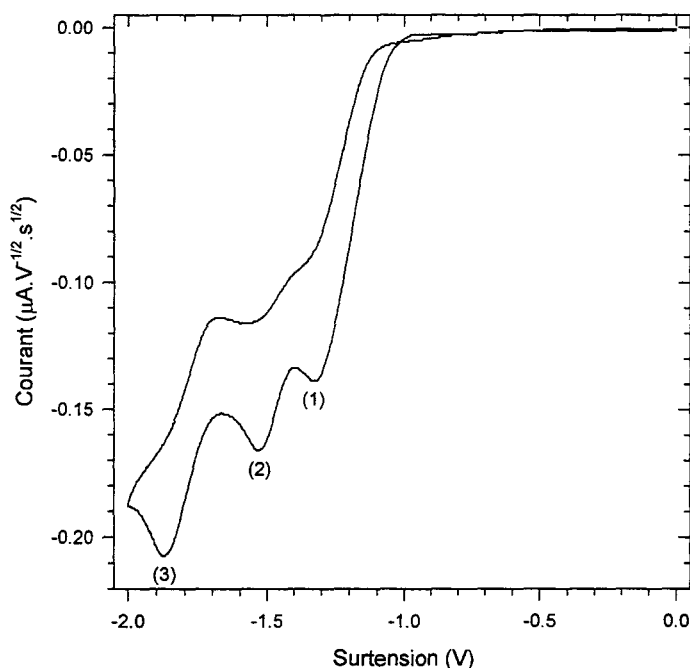


Figure III.28. Voltammogramme d'une solution Branche (0.002 M) / TBAPF₆ (0.2 M) / THF enregistré à température ambiante sur électrode d'or (Ø 2 mm) en balayage cathodique à $v = 100$ mV/s. Le courant est normalisé à la racine carrée de la vitesse de balayage.

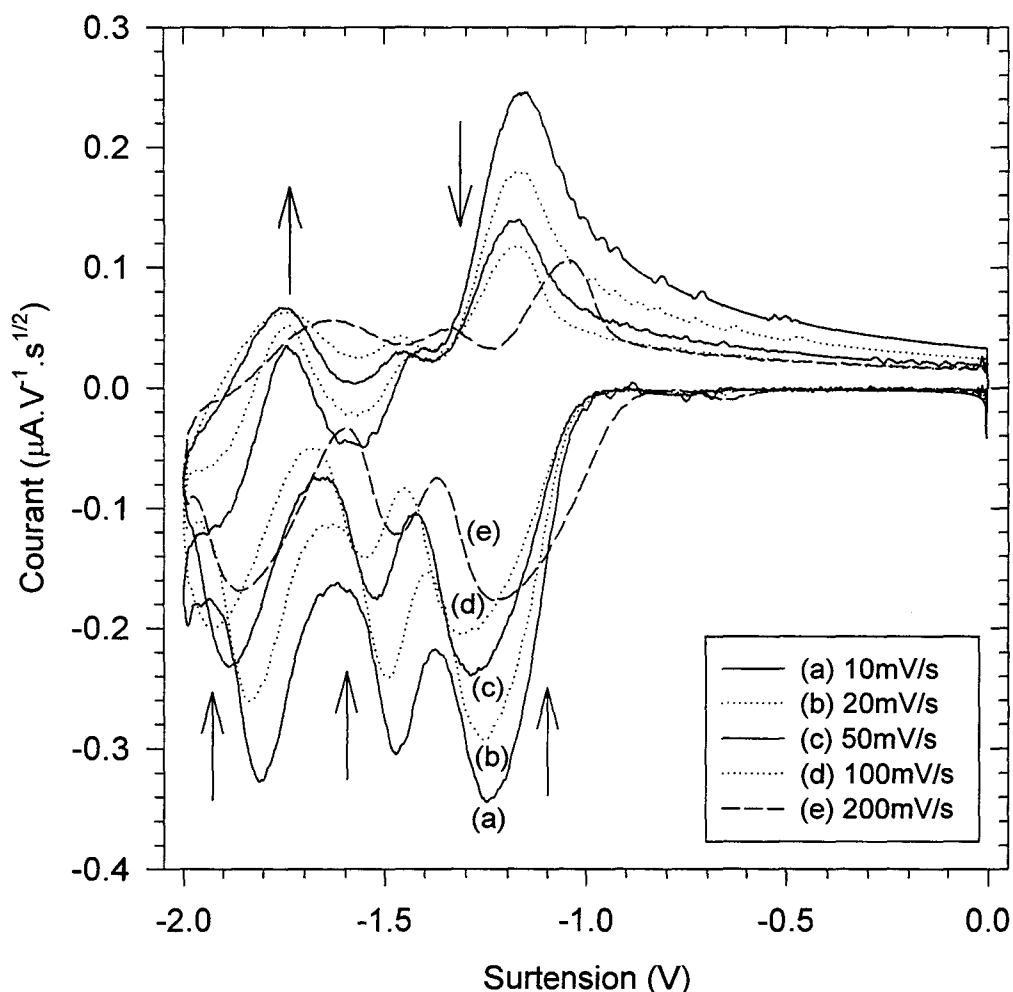


Figure III.29. Voltammogramme d'une solution Branche (0.002 M) / TBAPF₆ (0.2 M) / THF enregistré à température ambiante sur électrode d'or (Ø 2 mm) en balayage cathodique à $v = 10, 20, 50, 100$ et 200 mV/s. Les courants sont déconvolués et normalisés à la vitesse de balayage.

III.B.3.2.2. Spectroélectrochimie

L'étude spectroélectrochimique a été réalisée dans les mêmes conditions que la voltampérométrie cyclique à $v = 10$ mV/s, afin d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit. Le potentiel de départ est imposé à -1 V afin de disposer d'une plage suffisante pour atteindre la dernière vague de réduction. Le résultat est présenté en figure III.30.

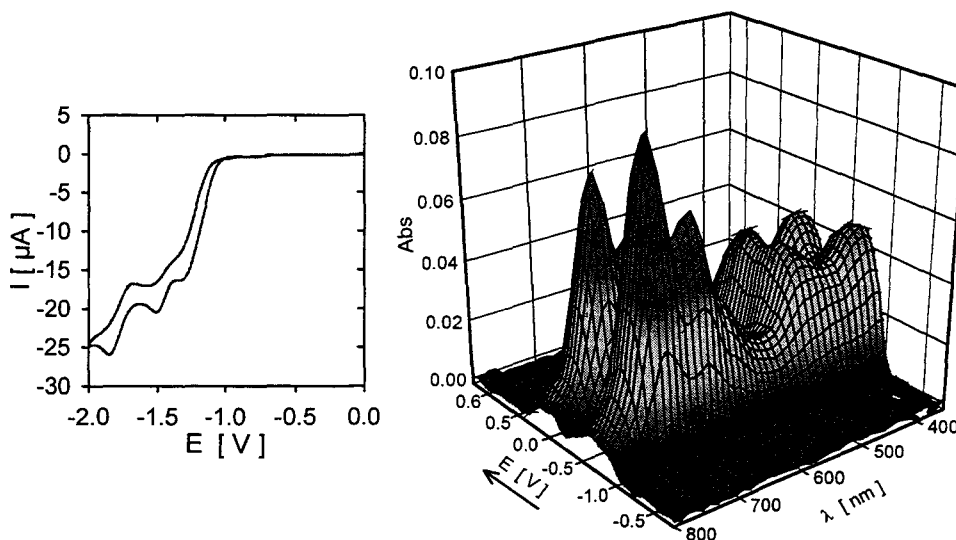


Figure III.30. Voltammogramme d'une solution Branche (0.002 M) / TBAPF₆ (0.2 M) / THF enregistré à température ambiante sur électrode d'or (Ø 2 mm) en balayage cathodique à $v = 10$ mV/s. Evolution des spectres visibles des espèces générées à l'électrode durant ce balayage en potentiel en fonction du numéro du spectre indiqué sur le voltammogramme.

A l'instant initial, la branche est seule en solution et n'absorbe pas dans le domaine visible. Des espèces colorées apparaissent lorsque le potentiel devient plus négatif. On remarque alors la présence de trois maxima à 366, 465 et 718 nm également observés sur les spectres UV-visible de la branche réduite par Rb. Le déplacement du maximum d'absorption de l'espèce verte (de 690 nm pour la branche réduite par Rb à 718 nm pour la branche réduite électrochimiquement) - analogue à celui observé pour l'IHIC - semble indiquer la formation d'une paire d'ions entre la branche réduite et le cation alcalin.

La figure III.31 présente l'évolution en fonction du potentiel des absorbances à 366, 465 et 718 nm. Les variations des absorbances à 366 et 465 nm, caractéristiques de la même espèce rouille, sont identiques. Comme dans le cas de l'IHIC, la contribution de l'absorbance de l'espèce verte n'est pas négligeable à ces longueurs d'onde tandis que celle de l'espèce rouille l'est à 718 nm. On peut cependant séparer ces deux contributions par un calcul simple qui permet d'obtenir l'expression de l'absorbance de la seule espèce rouille corrigée de la contribution de l'espèce verte :

$$\varepsilon_{360/460\text{nm}}^R [R] = A_{360/460\text{nm}} - \frac{\varepsilon_{360/460\text{nm}}^V}{\varepsilon_{690\text{nm}}^V} A_{690\text{nm}} \quad (11)$$

Les facteurs de correction $\frac{\epsilon_{360/460nm}^V}{\epsilon_{690nm}^V}$ ont été déterminés à partir des absorbances du spectre 220, où l'on peut raisonnablement considérer que $[R] = 0$. On obtient :

$$\epsilon_{360nm}^R [R] = A_{360nm} - 0.57 A_{690nm} \quad (12)$$

et
$$\epsilon_{460nm}^R [R] = A_{460nm} - 0.32 A_{690nm} \quad (13)$$

Ces évolutions en fonction du potentiel, ainsi que celle de l'absorbance à 718 nm, sont présentées sur la figure III.32 : l'espèce verte est formée sur les deux premières vagues de réduction. L'espèce rouille est ensuite formée sur la troisième vague. On présente sur la figure III.33 les spectres des espèces formées après chacune des vagues de réduction. Son observation confirme que l'espèce formée après la première vague et celle formée après la deuxième vague sont identiques, le spectre de l'espèce formée après la troisième vague étant très différent. Le balayage en retour conduit, simultanément à la disparition de la solution rouille, à la réapparition puis la disparition de la solution verte.

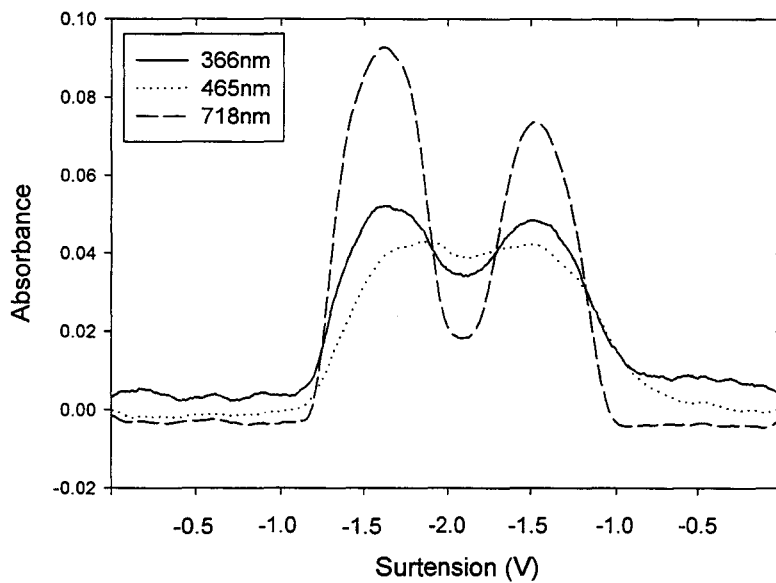


Figure III.31. Coupe de la figure III.30 à 366, 465 et 718 nm : évolution des concentrations des espèces verte et rouille au cours du balayage en potentiel.

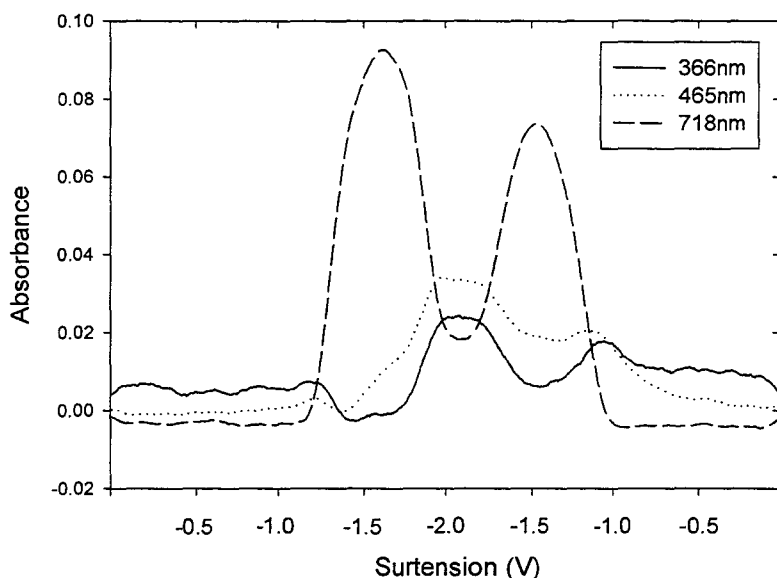


Figure III.32. Coupe de la figure III.30 à 366, 465 et 718 nm : évolution des concentrations des espèces verte et rouille au cours du balayage en potentiel après correction (cf texte).

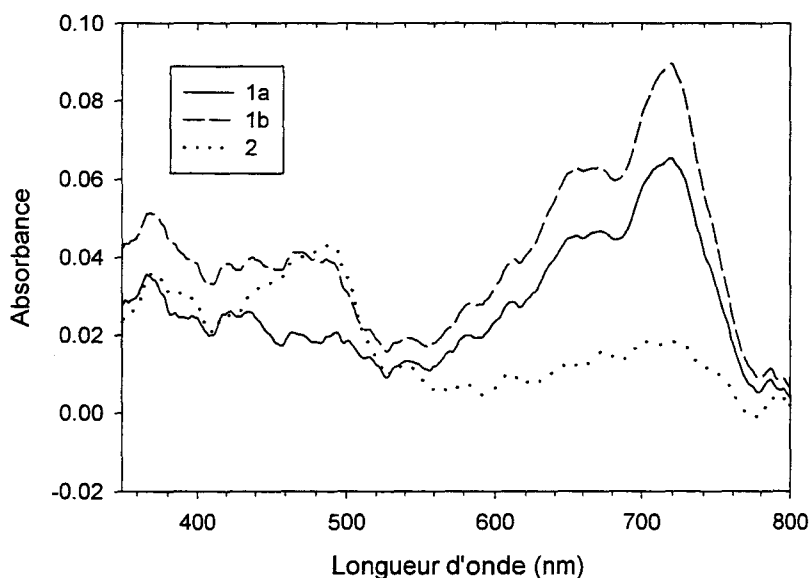


Figure III.33. Coupe de la figure III.30 après les vagues de réduction 1a, 1b et 2 : spectres des espèces générées à l'électrode après les vagues de réduction successives.

On compare sur la figure III.34 les spectres des espèces verte et rouille obtenues par voie chimique à ceux des mêmes espèces obtenues par voie électrochimique. Elle montre que les espèces, qu'elles soient produites d'une manière ou d'une autre, ont des spectres similaires.

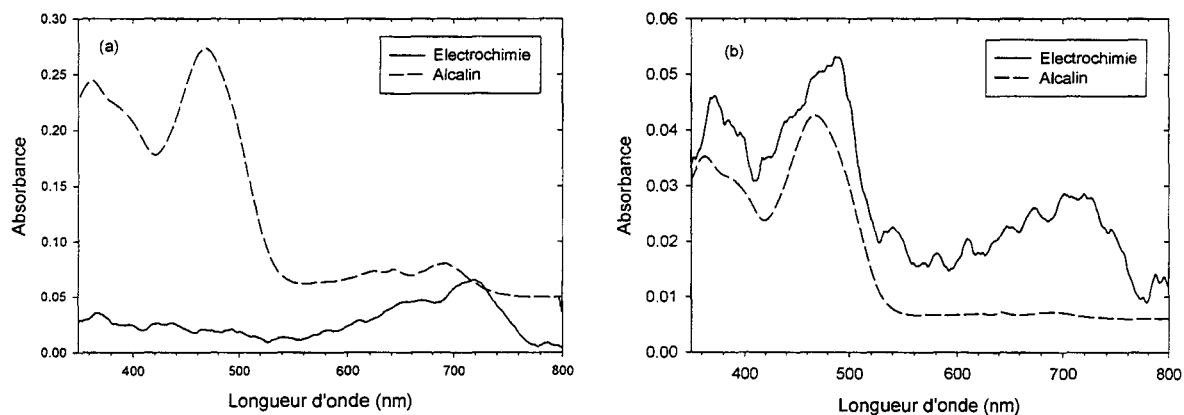


Figure III.34. Comparaison des spectres des espèces a) verte et b) rouille réduites de la branche en solution, obtenues chimiquement (réduction par les métaux alcalins) et électrochimiquement.

La solution verte V2 obtenue à température ambiante en isolant la branche réduite du métal n'est pas observée lors de la réduction électrochimique et est attribuée à de la décomposition.

III.B.3.3. RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

Le spectre RPE de la solution rouille de branche réduite isolée du métal a été enregistré à basse température. Il présente un très faible rapport signal/bruit et n'a pas pu être exploité. La même solution à température ambiante devient rapidement verte et, simultanément, apparaît un signal RPE, présenté en figure III.35. Au cours du temps, à température ambiante, la surface de ce signal diminue jusqu'à s'annuler, en un temps comparable à celui de l'apparition de l'espèce V2. L'espèce verte n'est pas stable, ni sur le métal, ni isolée du métal : à basse température, elle évolue vers la solution rouille, à température ambiante, vers la solution V2. Ceci explique le rapport signal/bruit relativement faible de son spectre RPE, qui n'a pas pu être obtenu par accumulations successives.

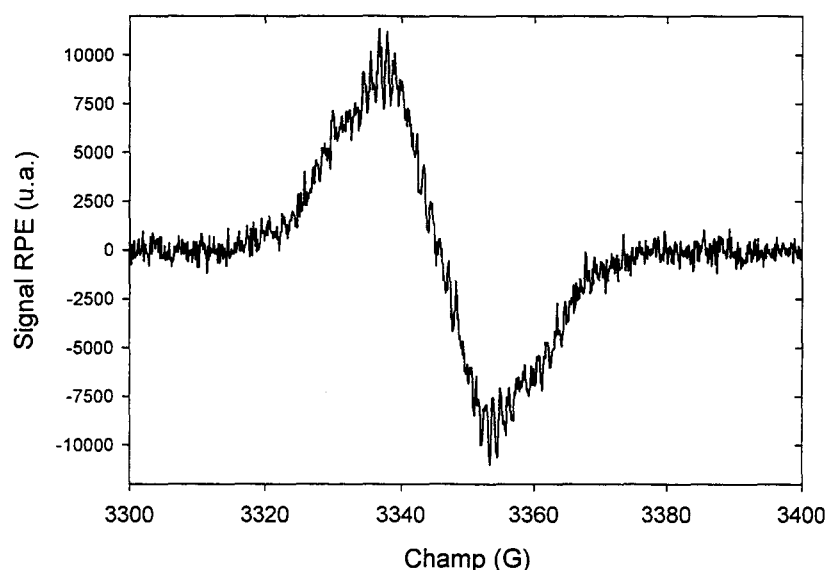


Figure III.35. Spectre RPE d'une solution verte de branche réduite par Rb enregistré à température ambiante.

Ce spectre RPE est constitué d'un seul signal centré à $g \sim 2.0030$. La structure fine observée est nettement plus complexe que celle de l'IHIC et ne peut pas être ajustée de façon simple. Son étude en fonction de la température est impossible car l'apparition de l'espèce R à basse température est très rapide.

Toutefois, dans l'hypothèse assez probable de la formation d'une paire anion-cation, l'augmentation de la complexité de cette structure fine par rapport à celle de l'IHIC en première phase de réduction peut s'expliquer par la délocalisation de l'électron non seulement sur le cation alcalin et les groupements imines, mais aussi sur le cycle aromatique, induisant ainsi un couplage avec les protons correspondants. Cette délocalisation supplémentaire, absente dans le cas de l'IHIC, peut se justifier ici par la proximité du cation alcalin, rendue possible par la taille de la molécule.

III.C. DISCUSSION

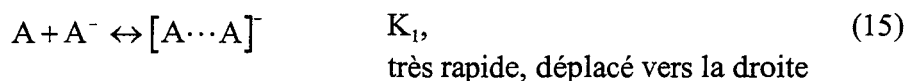
La réduction électrochimique de la branche fait *a priori* apparaître trois pics de réduction ce qui est assez surprenant étant donné que des calculs *ab-initio* sur cette molécule [12] montrent que la première orbitale LUMO est non dégénérée ; on ne devrait donc s'attendre à seulement deux étapes de réduction. Pour élucider ce dilemme, un mécanisme

plus complexe que celui de l'addition simple d'une charge à une molécule neutre doit être invoqué.

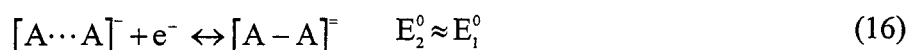
Appelons A l'espèce électroactive. Dans un premier temps, considérons le cas de la réduction électrochimique, en l'absence de cation alcalin. Posons que la première étape de réduction s'écrit :



Cette étape électrochimique est alors suivie par un équilibre chimique très rapide qui conduit à la disparition de l'espèce A^- par une « réaction d'inhibition » et la formation d'un complexe dit de valence mixte (VM) selon :

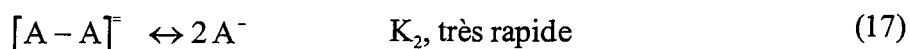


Un second électron peut alors être ajouté au complexe VM pour former un pi-dimère :



Il faut noter qu'à cette étape deux électrons ont été transférés mais qu'en moyenne seulement une molécule A a été réduite. En moyenne la LUMO est à demi-remplie. Ces espèces sont paramagnétiques et de couleur verte.

Pour rendre compte de la totalité du voltammogramme, il faut ajouter les réactions suivantes :



L'espèce diréduite est de couleur rouille.

L'espèce A^- est minoritaire et, selon les conditions de concentration et de vitesse de balayage, ce sera le complexe VM ou le pi-dimère qui prédominera dans l'espèce verte. L'existence de ces espèces est connue dans la littérature notamment lors de l'étude des anions (TCNQ) [13] ou cations (TTF⁺) [14] radicalaires. Il y est observé que les spectres d'absorption dans le visible de ces espèces sont similaires. Les différences n'apparaissent en général que dans le proche infrarouge. Ceci est donc compatible avec le fait que nos spectres obtenus par spectroélectrochimie soient identiques lors des deux premières vagues de réduction.

On peut vérifier par simulation que ce mécanisme, qui ne met en jeu que deux potentiels rédox distincts, se caractérise par des voltammogrammes dont l'aspect est très différent selon

la vitesse de balayage. Nous avons pour cela utilisé le logiciel DIGISIM 2.1 (BAS Inc.) [15]. Ce logiciel est basé sur les algorithmes développés par Feldberg [16] et Rudolph [17] et utilise la méthode des différences finies sous sa forme implicite [18]. Les paramètres ajustables sont :

- les paramètres de chaque transfert électronique (E^0 , α , k^0),
- les paramètres des réactions chimiques en phase homogène (constante d'équilibre K , constante de vitesse k_p),
- les coefficients de diffusion des espèces.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III.36 les voltammogrammes « simulés » obtenus dans les conditions suivantes : $E_1^0 = -2.75$ V, $E_2^0 = -2.85$ V, $E_3^0 = -3.10$ V, $K_1 = K_2 = 10^6$. La réduction du solvant a été arbitrairement fixée à -3.2 V.

Bien entendu, ceci ne constitue pas une preuve du mécanisme proposé mais donne une sérieuse indication de son réalisme.

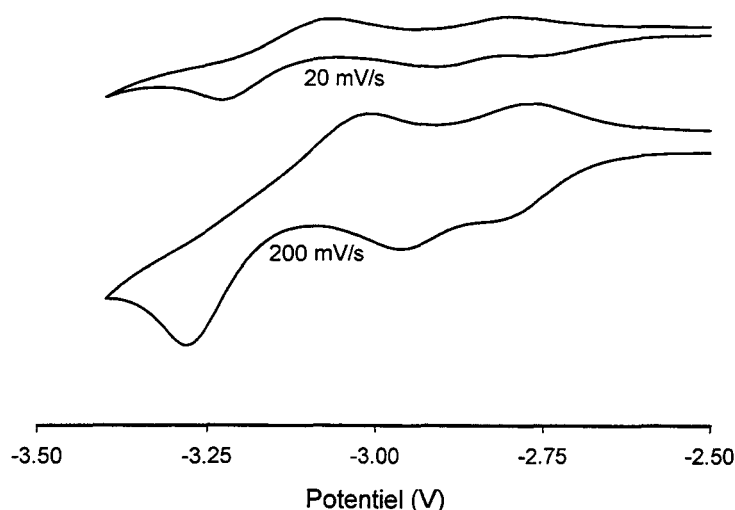


Figure III.36. Simulation par DIGISIM de l'influence de la vitesse de balayage sur la définition des pics de réduction correspondant au mécanisme décrit dans le texte.

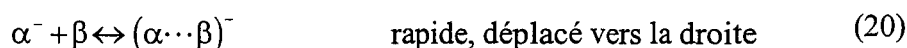
Cependant, même si ce schéma pourrait s'appliquer de manière simple à la réduction de l'IHIC (voir ci-après) et à la réduction électrochimique de la branche (dans ces cas-là, on obtient d'abord l'espèce verte), ce n'est pas le cas de la réduction de la branche par les métaux alcalins puisqu'une coloration rouille est obtenue dès le premier contact avec le métal à température ambiante. Et il n'est pas raisonnable de considérer cette espèce comme une espèce diréduite en dépit de sa couleur, puisque cette solution contient encore un grand excès de molécules de départ n'ayant pas encore réagi. Nous sommes donc amenés à supposer que

cette coloration est due à la présence des cations alcalins qui peuvent favoriser l'apparition d'agrégats dont le spectre ressemble à celui de la solution diréduite électrochimiquement.

On peut donc considérer la réduction de l'IHIC de la même façon que présentée ci-dessus. Dans ce cas, il faut tenir compte du fait que la molécule possède une structure tridimensionnelle qui impose la distance entre les branches individuelles. Pour cela, appelons chaque branche α , β et γ , et appliquons le même schéma de réduction que précédemment à chacune d'entr'elles :

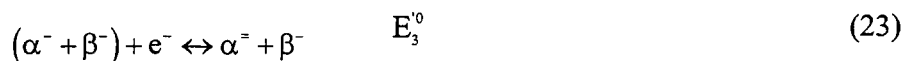
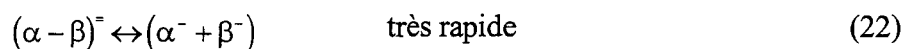


La formation de complexes VM ou pi-dimères peut alors être intra-moléculaire :

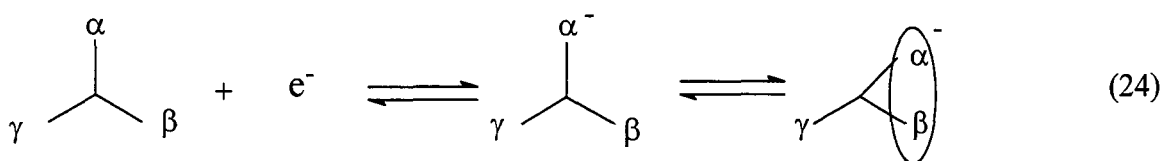


ce qui correspond alors à la formation d'une molécule diréduite mais ayant une charge sur deux de ses branches. La concentration de α^- produite par ces réactions sera très faible et les deux espèces réduites en présence dans la solution seront $(\alpha \cdots \beta)^-$ et $(\alpha - \beta)^=$ dont les spectres optiques sont semblables. Le complexe VM et le pi-dimère sont paramagnétiques, le pi-dimère pouvant avoir un spin nul ou unité.

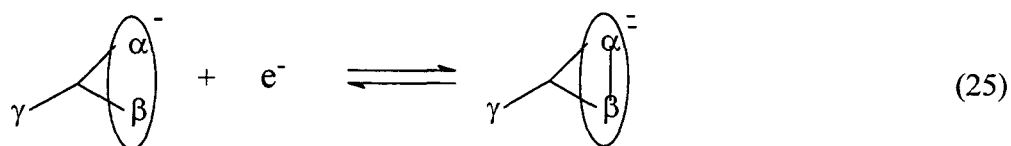
La dernière étape de réduction peut alors s'écrire :



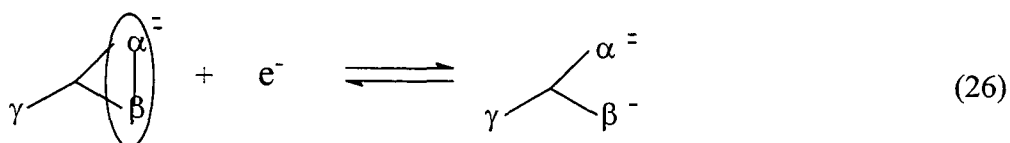
Ces réactions peuvent être schématiquement représentées comme suit en visualisant la molécule de IHIC selon l'axe des azotes amine. La formation d'un complexe de valence mixte intramoléculaire peut s'écrire :



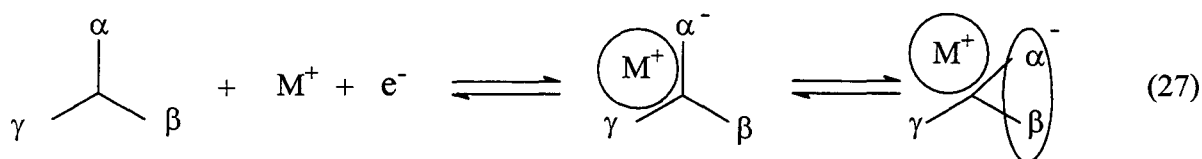
La formation du pi-dimère se ferait selon :



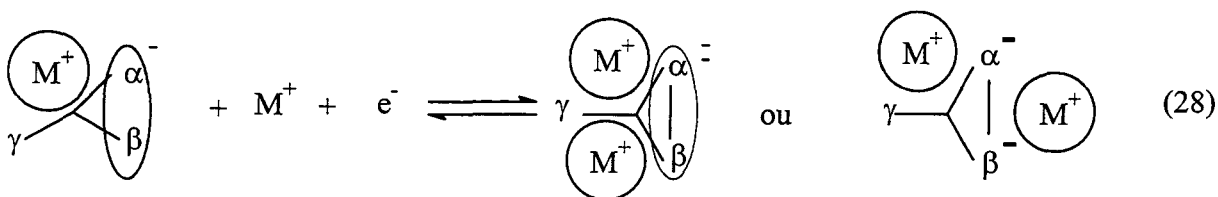
La dernière étape pouvant être :



La réduction de IHIC par les métaux alcalins en solution diluée est en bon accord avec celle effectuée par voie électrochimique et on peut utiliser le schéma précédent en faisant intervenir les cations alcalins cette fois : dès la mise en contact avec le métal, il se forme des espèces ne contenant que des branches monoréduites.



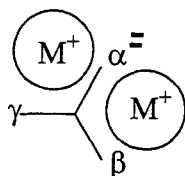
L'addition d'un second électron peut alors s'envisager sous la forme :



ce qui donne des solutions de couleur verte.

La réduction métallique suivante se caractériserait par l'addition d'un électron supplémentaire sur l'une des branches déjà réduite, conduisant à l'espèce rouille.

Pour expliquer l'évolution de la phase verte vers la phase rouille à température ambiante, on peut aussi considérer que la présence des cations favorise énergétiquement l'existence de formes d'ions triples que l'on représenterait par la structure ci-dessous et qui serait caractérisée par la coloration rouille. La formation de ce composé impliquerait la cassure de la liaison intra-moléculaire, expliquant ainsi le caractère lent et irréversible de cette réaction.



Nous verrons dans le chapitre IV, que lors de la synthèse des composés solides, nous avons observé visuellement cette coloration rouille dès qu'une composition IHIC :M de 1 :2 était atteinte. Nous avons constaté que dans ces conditions il était très difficile de faire réagir un troisième atome alcalin.

III.D. CONCLUSION

Nous avons montré que les deux premières vagues de réduction de l'IHIC (une vague plus ou moins dédoublée selon la vitesse de balayage) correspondent à la formation d'espèces vertes $(A^{\cdot\cdot\cdot}A)^{\cdot}$ ou $(A-A)^{2\cdot}$ (liaison intramoléculaire) dont les spectres visibles sont identiques.

Le mécanisme décrit est applicable à la réduction chimique, et dans ce cas, l'évolution de la phase verte vers la phase rouille à température ambiante et hors du métal peut s'expliquer par la cassure de la liaison intramoléculaire - réaction lente et irréversible - et la formation d'ions triples énergétiquement favorisés par la présence de cations.

En identifiant les espèces réduites de l'IHIC - solution verte où l'IHIC contient au moins une branche monoréduite et solution rouille où une branche est diréduite - cette étude permet d'imposer les conditions de synthèse de l'IHIC réduit à l'état solide, selon que l'on souhaite obtenir l'espèce monoréduite ou l'espèce diréduite. Ces synthèses et l'étude des composés solides d'IHIC réduits qui en résultent font l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4364
- [2] Chen Z., Schall O.F., Alcalá M., Li Y., Gokel G.W., Echegoyen L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 444
- [3] Atherton N.M., Weissman S.I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 1330
- [4] Buschow K.H.J., Hoijtink G.J., *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 2501
- [5] Janata J., Gendell J., Ling C-Y., Barth W., Backes L., Mark Jr H.B., Lawton R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3056
- [6] Viguier M., Collet A., Schué F., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 1578
- [7] Ichimura A.S., Xie Q., Szajek L.P., Lema J., Burns A., Jackson J.E., Dye J.L., Demol F., Sauvage F-X., De Backer M.G., *A soumettre*
- [8] Abidi R., Arnaud-Neu F., Drew M.G.B., Lahély S., Marrs D., Nelson J., Schwing-Weill M.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 2747
- [9] Szwarc M., *Ions and ion pairs in organic reactions*, John Wiley & Sons, 1972, 399 p.
- [10] Carrington A., McLachlan A.D., *Introduction to magnetic resonance*, Harper & Row, 1967, 266 p.
- [11] Kajimoto T., Tsuji J., *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1685
- [12] Devos A., Lannoo M., *Phys. Rev. B*, 1997, 56, 14703
- [13] Torrance J.B., *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 79
- [14] Torrance J.B., Scott B.A., Welber B., Kaufman F.B., Seiden P.E., *Phys. Rev. B*, 1979, 19, 730
- [15] Rudolph M., Reddy D.P., Feldgerg S.W., *Anal. Chem.*, 1994, 66, 589A
- [16] Feldgerg S.W., *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 127, 1
- [17] Rudolph M., *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 314, 13 ; *ibid.*, 1992, 338, 85
- [18] Rudolph M., *Physical electrochemistry, principles, methods and applications*, Rubinstein I. Ed., 1995

CHAPITRE IV**ETUDE A L'ETAT SOLIDE DE L'IHIC REDUIT**

IV.A. Introduction bibliographique.....	82
IV.B. Méthodes de synthèse et premiers résultats.....	84
IV.B.1. Introduction.....	84
IV.B.2. Synthèses par voie humide.....	84
IV.B.2.1. En milieu hétérogène : utilisation du THF	84
IV.B.2.2. En milieu homogène.....	87
IV.B.2.3. Purification des produits obtenus	90
IV.B.2.4. Bilan des solvants utilisés.....	91
IV.B.3. Synthèses par voie sèche.....	91
IV.B.4. Bilan des méthodes de synthèse expérimentées.....	93
IV.C. Caractérisation des échantillons	95
IV.C.1. Introduction.....	95
IV.C.2. Spectroscopie d'émission de flamme	96
IV.C.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide	97
IV.C.4. Spectroscopie infrarouge.....	99
IV.C.5. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	104
IV.C.6. Mesures de conductivité.....	111
IV.C.7. Conclusion	113
IV.D. Recherche de la supraconductivité.....	114
IV.D.1. Absorption micro-onde à champ faible (LFMA).....	114
IV.D.2. Mesures de susceptibilité magnétique	120
IV.D.3. Conclusion	122
Bibliographie.....	123

IV.A. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente l'obtention à l'état solide du cryptand IHIC réduit par les métaux alcalins, la caractérisation des composés obtenus et la recherche de phases supraconductrices. Dans cette introduction, nous présentons les travaux antérieurs réalisés sur la synthèse à l'état solide et les propriétés électriques et magnétiques d'autres composés organiques réduits.

Les solides obtenus par la réduction de quelques hydrocarbures aromatiques tels l'anthracène ont été étudiés : leur synthèse peut se faire par voie humide [1] et la recristallisation conduit à l'obtention de cristaux contenant du solvant [2], composés très sensibles à l'air. Elle peut également être effectuée par voie sèche, sous forme "massique" [3] ou sous forme de films [4]. D'une manière générale, ces composés forment des sels et présentent un comportement conducteur commun d'un point de vue qualitatif : la conductivité est apparentée à celle d'un semi-conducteur et est favorisée - ainsi que le paramagnétisme - par l'augmentation de la proportion de métal. On ne sait toutefois pas si ces composés peuvent former des supraconducteurs.

La découverte de molécules organiques comme les cryptands ou les éthers-couronnes [5] et l'identification des anions alcalins M^- en solution dans des mélanges d'amines [6] ont conduit à l'obtention d'une nouvelle famille de composés organiques réduits par des métaux alcalins : les alcalures [7, 8], de formule $[M^+C_{222}].M^-$ par exemple (le cation est emprisonné à l'intérieur du cryptand et l'anion se trouve donc stabilisé à l'extérieur), et les électures [9], de formule $[M^+18C6].e^-$ par exemple (dans ce cas, l'électron joue le rôle de l'anion dans les alcalures). Leur synthèse se fait essentiellement en solution dans les amines et les éthers [10]. Elle est relativement délicate, en raison de l'instabilité thermodynamique des solutions de métal, de leur sensibilité aux impuretés pouvant conduire à une décomposition et de la nature autocatalytique des réactions de décomposition. Les alcalures et les électures sont obtenus après évaporation du solvant. Ils peuvent également être obtenus sous forme de films, soit par évaporation rapide du solvant [11], soit par déposition en phase vapeur [12]. Les alcalures sont intrinsèquement diamagnétiques et une contribution de type Curie-Weiss à la mesure de leur susceptibilité peut servir à déterminer la concentration en électrons provenant de l'écart à la stœchiométrie. Les propriétés électriques des alcalures dépendent fortement des conditions de synthèse et la très faible conductivité observée n'est pas intrinsèque mais provient de ces électrons existant à cause de cet écart à la stœchiométrie. Seul le $[Na^+C_{222}].Na^-$ est un semi-conducteur intrinsèque, à la fois électronique et ionique dans le cas du monocristal [13]. Les

électrures sont isolants, tel le $[\text{Cs}^+(18\text{C}6)_2].\text{e}^-$, y compris le $[\text{K}^+\text{C}222].\text{e}^-$, dont la relative conductivité résulte d'électrons apparus suite à des écarts à la stœchiométrie [14]. Ces composés sont très sensibles à l'humidité et à l'oxygène de l'air qui les détruisent rapidement. Certains d'entre eux sont également détruits lorsqu'ils sont exposés à l'abri de l'air à température ambiante. Aucune trace de supraconductivité n'a été décelée dans ces composés. En dehors des alcalures et des électrures, peu de composés solides à base de cryptand et de métal alcalin (à l'état métallique et non ionique) ont été synthétisés [15]. Il s'agit plus généralement de complexes à base d'ions de transition - manganèse, fer [16], cobalt [17] ou cuivre [18] - dont les propriétés électriques et magnétiques ont été très peu étudiées.

La réduction de molécules organiques par les métaux alcalins a connu un regain d'intérêt ces dernières années en raison de la découverte des propriétés supraconductrices du fullerène C_{60} dopé par des métaux alcalins [19]. Les synthèses se font également par voie sèche ou par voie humide. Les premiers échantillons de C_{60} ainsi dopé furent soit des films, soit des échantillons "massiques" obtenus par chauffage d'un mélange de C_{60} et de métal à $200\text{ }^\circ\text{C}$ suivi d'un recuit à une température légèrement supérieure. Les mesures de conductivité en fonction du taux de dopage ont montré que seule la phase M_3C_{60} est métallique [20] et même supraconductrice [21]. Ces mêmes composés M_3C_{60} ont également été obtenus en utilisant le métal apporté par la décomposition de l'azoture MN_3 (celle-ci a lieu à $500\text{ }^\circ\text{C}$ mais le C_{60} peut supporter une température plus élevée) comme agent réducteur [22]. Par la suite, des monocristaux de M_3C_{60} ont été obtenus par la même méthode de chauffage suivi d'un recuit [23]. Par voie humide, on trouve notamment la synthèse des M_3C_{60} dans le toluène (solvant de C_{60} mais pas de C_{60} dopé) [24] ou dans un mélange toluène-benzonitrile qui favorise la précipitation du C_{60} dopé [25]. Mais la pureté obtenue n'est pas satisfaisante. L'ammoniac liquide (solvant de C_{60} dopé mais pas de C_{60}) permet d'obtenir des composés M_3C_{60} avec un degré de pureté nettement supérieur [26]. Les propriétés électriques et magnétiques de ces composés, largement altérées lorsqu'ils sont exposés à l'air, ont été détectées par des mesures classiques de conductivité et aussi par des mesures de susceptibilité magnétique et d'absorption micro-onde à champ nul. Il faut noter que les propriétés de ces composés M_3C_{60} , qui peuvent être chauffés à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sans être décomposés, sont fortement corrélées aux traitements thermiques.

IV.B. METHODES DE SYNTHESE ET PREMIERS RESULTATS

IV.B.1. INTRODUCTION

Les méthodes par lesquelles nous avons obtenu à l'état solide de l'IHIC réduit par les métaux alcalins sont inspirées de celles utilisées au laboratoire pour la synthèse des alcalures et présentées au § IV.A. Elles ont été gouvernées d'une part par l'homogénéité des échantillons obtenus (appréciée *via* les spectres RPE, généralement constitués d'un signal à $g \sim 2$ et éventuellement d'un signal à $g \sim 4$) et d'autre part par les indices de présence d'une phase supraconductrice (évaluée par absorption micro-onde à champ nul ou LFMA). Les méthodes de synthèse conduisant à des produits hétérogènes ont été peu exploitées. Il est important de souligner que la mesure du signal LFMA est dans tous les cas répétable mais que son obtention n'est pas reproductible en fonction de la synthèse : une synthèse peut conduire à l'obtention d'un échantillon donnant un signal LFMA tandis que la même synthèse réalisée un peu plus tard peut conduire à l'obtention d'un échantillon n'en donnant pas (c'est ce que l'on appellera une obtention non systématique).

Des résultats préliminaires avaient montré que le rubidium était l'agent réducteur donnant naissance aux échantillons d'IHIC réduit les plus conducteurs [27]. Sur les échantillons d'IHIC réduit par les autres métaux alcalins, la mesure de conductivité présentait un faible rapport signal/bruit en raison de la résistance élevée. C'est pourquoi nous avons dans un premier temps effectué les différentes synthèses à l'aide du rubidium. Une fois la méthode de synthèse la plus satisfaisante mise au point, nous l'avons utilisée afin de réaliser une étude systématique de la nature du métal alcalin et de la stoechiométrie. Toutefois, aucune synthèse n'a été réalisée avec le lithium, d'une part parce qu'il n'est pas distillable sur la verrerie, et d'autre part en raison de sa tendance à former des organolithiens.

IV.B.2. SYNTHESSES PAR VOIE HUMIDE

IV.B.2.1. EN MILIEU HETEROGENE : UTILISATION DU THF

L'influence de la température sur les spectres UV-visible des espèces observée lors de l'étude présentée au chapitre précédent nous a conduit à réaliser toutes les synthèses à basse température. D'une manière générale, on retiendra que la stabilité de l'espèce verte est favorisée par défaut de métal et à basse température, tandis que l'espèce rouille apparaît si l'un

des deux critères n'est pas respecté. Ces observations permettent d'obtenir l'un ou l'autre des anions à l'état solide après évaporation du solvant.

La cellule utilisée est présentée en figure IV.1. On y introduit d'un côté une masse connue d'IHIC (une centaine de milligrammes) et de l'autre le métal alcalin, le tout en atmosphère inerte (boîte à gants). Ces deux côtés sont alors bouchés puis, une fois la cellule sortie et installée sur une ligne à vide ($P \sim 10^{-5}$ torr), scellés. Le THF ne solubilisant pas le métal alcalin, celui-ci doit être dispersé afin de faciliter la réaction avec l'IHIC dissous. Le THF (une vingtaine de millilitres) est alors distillé sur l'IHIC qui est dissout à température ambiante pour obtenir une solution à environ 10^{-2} M. Puis la cellule est placée à basse température (-40 °C) et la solution d'IHIC est basculée sur le métal de l'autre côté de la cellule. Lorsque le degré de réduction souhaité est atteint (après quelques heures, voire quelques jours), la solution est dégazée et le solvant est enlevé par évaporation, tout en conservant l'IHIC réduit en solution à basse température, surtout si l'on veut obtenir le monoanion. L'évaporation du solvant est donc très lente. On obtient alors une poudre noire d'aspect cristallin que l'on sèche sous vide et que l'on récupère sous atmosphère inerte (boîte à gants) afin de la conditionner convenablement.

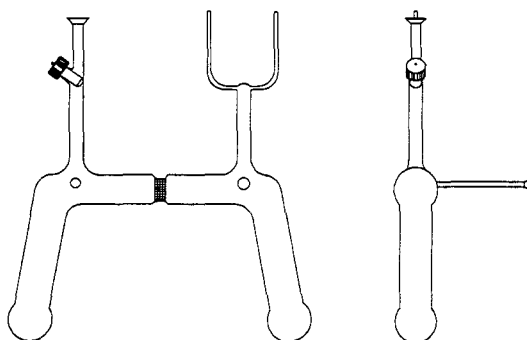


Figure IV.1. Cellule de synthèse par voie humide des échantillons solides d'IHIC réduit par les métaux alcalins.

Cette méthode a donné naissance - de manière non systématique - à des échantillons donnant des signaux LFMA. Leur homogénéité est cependant variable selon les deux critères suivants :

① L'introduction du métal dans la cellule peut se faire de deux façons :

a) avant son introduction dans la cellule, le métal peut être pesé en très petite quantité. Pour cela, on gratte la surface métallique avec une pipette Pasteur préalablement pesée. Une fois la masse de métal voulue prélevée, on casse l'embout de la pipette dans le tube de la

cellule. Ainsi, connaissant la masse d'IHIC préalablement introduit, on obtient la stœchiométrie voulue : $n_M / n_{IHIC} = 1$ ou 2. Dans ce cas, on laisse la réaction se faire à basse température jusqu'à disparition complète du métal et donc forcément obtention en solution de l'espèce verte ($n_M / n_{IHIC} = 1$) ou de l'espèce rouille ($n_M / n_{IHIC} = 2$).

b) le métal est introduit dans la cellule soit en étant pesé approximativement, soit en excès par rapport à l'IHIC ($n_M / n_{IHIC} > 2$). Dans ces deux cas, le degré de réduction de l'IHIC réduit solide obtenu est connu à partir de la couleur de la solution avant évaporation du solvant : vert pour le monoanion, rouille pour le dianion. En aucun cas le temps de réaction ne peut être un critère pour connaître le degré de réduction de l'IHIC car la vitesse d'apparition du monoanion ou du dianion dépend non seulement des concentrations mais aussi de l'état de surface du métal.

② La dispersion du métal dans la cellule peut également se faire de deux façons :

a) le morceau de métal est dispersé par chauffage sous vide : il se sublime et, afin qu'il aille se déposer au fond de la cellule, on y place une source froide. Le métal se condense alors au fond de la cellule et y forme un miroir d'épaisseur non contrôlée.

b) le morceau de métal est dispersé par dissolution dans l'ammoniac liquide NH_3 , suivie d'une rapide évaporation.

L'utilisation de la méthode ①b) ("excès" de métal par rapport à l'IHIC) ou de la méthode ②b) (utilisation de l'ammoniac pour disperser le métal) fournit très souvent des échantillons présentant des signaux RPE anormaux (figure IV.2) en addition des signaux classiquement observés. Ces signaux n'ont pas été interprétés et sont sans doute le signe d'un manque d'homogénéité des échantillons. Ceci peut s'expliquer :

- par l'accroissement de la décomposition lorsque le métal est en excès (méthode ①b))
- par une décomposition ultérieure si l'ammoniac n'est pas correctement enlevé (méthode ②b)). En effet, l'ammoniac en présence de groupements aromatiques réduits se comporte comme un donneur de protons et peut donc conduire à une réaction du type de celles de Birch [28] en présence d'IHIC réduit par du métal alcalin.

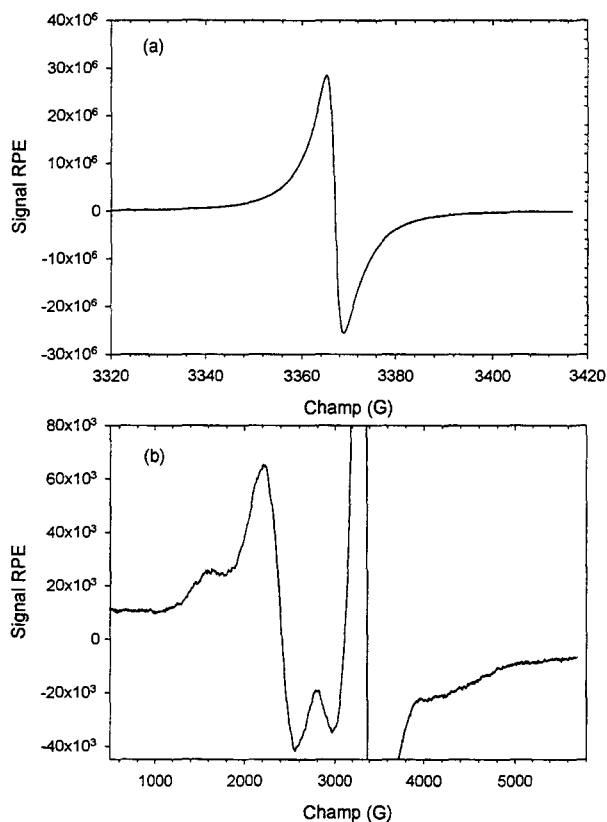


Figure IV.2. Signal RPE d'un échantillon d'IHIC réduit réduit par Rb en utilisant les méthodes 1)b) et 2)b) décrites dans le texte. Les paramètres d'enregistrement sont les suivants : (a) ligne centrale, gain = 160 ; (b) balayage large, gain = 80000.

Par contre, l'utilisation combinée de la méthode ①a) et de la méthode ②a) fournit des échantillons qui non seulement ne présentent pas de signaux RPE anormaux, mais qui de plus présentent des signaux LFMA de manière plus fréquente : plus de la moitié des échantillons ainsi synthétisés présentent des signaux LFMA, contre quelques pour-cent dans le cas des échantillons synthétisés autrement. Il faut tout de même remarquer ici que les spectres RPE du C_{60} réduit présentent également fréquemment des signaux anormaux qui peuvent être transformés par traitement thermique [29]. Cependant, un tel traitement ne peut être envisagé dans notre cas en raison de la sensibilité thermique de nos produits.

IV.B.2.2. EN MILIEU HOMOGENE

Afin de s'affranchir de l'influence de l'état de surface du métal sur la qualité des échantillons obtenus, nous avons essayé de réaliser des synthèses en milieu homogène. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes : soit changer de solvant (prendre un solvant de métal

alcalin), soit changer d'agent réducteur (prendre un composé réducteur soluble dans le THF). Ce sont ces méthodes que nous présentons ici.

IV.B.2.2.1. Utilisation d'un mélange de solvants

En raison de la possibilité de réactions de décomposition [28], les bons solvants de métaux alcalins tels l'ammoniac ou la méthylamine CH_3NH_2 ne peuvent être utilisés purs car ils sont susceptibles de céder des protons en présence de groupements aromatiques réduits. D'autre part, ils solubilisent très peu l'IHIC. Ce type de synthèse a cependant été expérimenté dans l'ammoniac et a effectivement conduit à une décomposition immédiate, signalée par une couleur jaunâtre inhabituelle dans les autres solvants et un dégagement gazeux important. Une alternative consiste donc à utiliser ce type de solvant pour dissoudre le métal, tout en continuant à dissoudre l'IHIC dans le THF. Nous avons étudié cette possibilité en particulier avec l'ammoniac.

Nous avons pour cela utilisé la même cellule que précédemment, en pesant à la fois l'IHIC et le métal. Le THF est d'abord distillé sur l'IHIC qui est dissous à température ambiante. Puis l'ammoniac est distillé sur le métal, dissous à basse température. Les deux solutions sont ensuite mélangées à basse température, le THF et l'ammoniac étant miscibles en toutes proportions. Cette réaction en phase homogène est beaucoup plus rapide que précédemment, la solution n'évoluant plus au bout de quelques heures, après avoir atteint la coloration verte ou rouille. Les solvants sont enlevés par distillation, successivement l'ammoniac et le THF, et on obtient une poudre noire d'aspect polycristallin.

Cette méthode fournit des échantillons dont le spectre RPE ne présente pas de signal anormal. Certains d'entre eux présentent des signaux LFMA de manière non systématique.

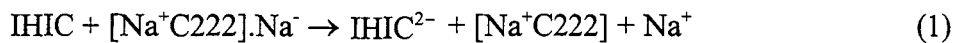
IV.B.2.2.2. Utilisation d'alcalures

Une autre alternative consiste à remplacer le métal par un composé réducteur soluble dans le THF. Nous avons pour cela choisi un alcalure, plus particulièrement le sodure $[\text{Na}^+\text{C222}]\cdot\text{Na}^-$, thermiquement assez stable. Sa synthèse s'effectue en milieu hétérogène dans la méthylamine, qui solubilise le C222 mais très peu le miroir de sodium (en excès). Par contre, le sodure y est soluble. Après distillation, on récupère donc le sodure que l'on lave avec la triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, qui solubilise le C222 mais pas le sodure. On obtient alors de

petits cristaux dorés de $[\text{Na}^+\text{C222}]\cdot\text{Na}^-$ que l'on conserve à l'abri de l'air et à basse température [7].

La synthèse d'IHIC réduit s'effectue dans la même cellule que précédemment. L'IHIC et le sodure sont introduits dans la cellule sous atmosphère inerte (boîte à gants) puis dissous séparément dans le THF (le sodure est plus soluble que l'IHIC). Les couleurs observées sont différentes selon que l'on soit en excès d'IHIC (solution vert foncé) ou de sodure (solution violette) mais dans les deux cas, on obtient rapidement (quelques heures) une coloration noire qui ne change plus à basse température. Le THF est enlevé par distillation et on récupère une poudre noire d'aspect polycristallin dans laquelle l'IHIC est plus ou moins réduit, selon que l'on ait mis un rapport $n_{\text{sodure}} / n_{\text{IHIC}}$ de 0.5 ou 1, une mole de sodure étant en effet capable de céder deux équivalents d'électrons.

Les spectres RPE des échantillons ainsi obtenus présentent des signaux anormaux, peut-être dus au fait que l'on forme deux sortes de composés. On aura par exemple dans le cas d'un rapport $n_{\text{sodure}} / n_{\text{IHIC}}$ égal à 1 :



et le dianion IHIC^{2-} pourra être en interaction avec soit un cation, soit un cation crypté. Nous avons donc effectué le même type de synthèse en ajoutant, par exemple pour la réaction figurant ci-dessus, un équivalent de C222, afin de piéger le Na^+ formé par la double oxydation de Na^- . Les mêmes signaux anormaux étaient cependant encore présents. Peut-être faut-il attribuer les signaux RPE parasites à un début de décomposition due à l'instabilité thermique des échantillons où l'IHIC est réduit à l'aide de sodure (l'IHIC réduit par le métal est stable thermiquement). Il faut cependant insister sur la difficulté d'enregistrer le signal RPE à $g \sim 2$ en raison du très fort paramagnétisme des échantillons ainsi synthétisés. Nous l'avons attribué à l'augmentation de la distance entre deux anions d'IHIC due au piégeage du Na^+ par le C222 (cette hypothèse est valable dans le cas d'un cation intercalaire).

Certains de ces échantillons ont fourni de manière non systématique des signaux LFMA. Ceux-ci disparaissent à des températures plus élevées que les températures de disparition de ce signal fourni par les échantillons où l'IHIC est réduit par le métal. Dans la mesure où ce signal pourrait être attribué à une phase supraconductrice, la température de disparition est assimilée à la température critique et l'observation précédente serait alors cohérente avec l'augmentation de la température critique en fonction de la taille du cation, comme observée pour les composés M_3C_{60} [30].

IV.B.2.3. PURIFICATION DES PRODUITS OBTENUS

IV.B.2.3.1. Essais de lavage

Nous n'avons pas trouvé de solvant solubilisant à la fois l'IHIC et le métal alcalin sans solubiliser le produit réduit. Il n'est toutefois pas indispensable d'enlever l'IHIC ou le métal en excès puisque ce ne sont pas ces "impuretés" qui donnent naissance à des signaux paramagnétiques. Lors de la synthèse d'alcalures, la triméthylamine solubilise le cryptand mais pas le produit réduit et il semble que dans notre cas, elle soit également un bon solvant de lavage : elle ne dissout pas le métal, très peu l'IHIC et l'IHIC réduit. Mais dans de nombreux cas, elle prend une coloration jaunâtre au contact du produit réduit, coloration qui s'atténue au fur et à mesure des lavages. Cependant, on ne peut noter d'influence systématique ni sur le spectre RPE, ni sur le signal LFMA du produit réduit, que ce lavage soit ou non effectué. Aussi cette voie de purification a-t-elle été rapidement abandonnée au profit de tentatives de cristallisation.

IV.B.2.3.2. Essais de cristallisation

Deux méthodes de cristallisation ont été essayées. La plus classique consiste à saturer une solution d'IHIC réduit dans le THF et à en abaisser lentement la température. L'étude en solution a mis en évidence l'existence pour l'espèce monoréduite d'une paire anion-cation, plus ou moins séparée par le solvant selon la température. Il semblerait que cette configuration soit généralement favorable à la recristallisation [31]. Cependant, aucune cristallisation n'a été observée, quelle que soit la température atteinte.

La deuxième méthode de cristallisation consiste à ajouter un solvant moins polaire à une solution saturée d'IHIC réduit dans le THF, ce qui peut par exemple favoriser la cristallisation à l'interface des deux solvants [32]. Nous avons d'abord travaillé avec un co-solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui du THF ($T_{eb} = 66\text{ °C}$) et avons donc choisi l'heptane $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ ($T_{eb} = 98\text{ °C}$), mais aucune cristallisation n'a été observée dans ce cas. Par contre, l'ajout de triméthylamine à une solution saturée d'IHIC réduit dans le THF provoque, à basse température ($- 80\text{ °C}$), l'apparition d'une très fine poudre d'aspect amorphe au fond de la cellule. L'utilisation d'une température plus élevée ne modifie pas l'aspect du précipité obtenu. Ce précipité ne peut malheureusement pas être séparé correctement du solvant, quelle que soit la taille du fritté utilisé.

Par ailleurs, l'équipe du professeur Dye (Chemistry Department of Michigan State University), avec qui nous collaborons dans ce travail, a abouti après de nombreuses tentatives à une cristallisation à l'aide de la première méthode décrite ci-dessus, mais en dissolvant l'IHIC réduit dans la méthylamine au lieu du THF : des cristaux de structure $\text{IHIC}^- [\text{K}^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_8]$ ont été obtenus mais ils ne présentaient pas de signal LFMA [33].

IV.B.2.4. BILAN DES SOLVANTS UTILISES

Parmi les solvants couramment utilisés en chimie organique, les alcanes, l'acétonitrile CH_3CN et la triméthylamine ne conviennent pas pour effectuer la réduction de l'IHIC par les métaux alcalins puisqu'ils ne solubilisent ni l'un ni l'autre de ces réactifs. Les alcools, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF) réagissent avec les métaux alcalins. Les solvants aromatiques ou possédant une double ou une triple liaison sont également susceptibles de réagir. Les amines non tertiaires ont été écartées en raison de leur risque de réaction avec les métaux alcalins en présence de groupements aromatiques. Ainsi, l'utilisation de l'ammoniac pour réduire l'IHIC par les métaux alcalins conduit à une décomposition totale, celle de la méthylamine à une décomposition partielle. De plus, l'IHIC y est peu soluble. Restent donc essentiellement des solvants de la famille des éthers : l'utilisation du diméthyléther $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ impose de travailler à température relativement basse ($-25\text{ }^\circ\text{C}$), ce qui pose le problème de la solubilité de l'IHIC. Le diméthoxyéthane ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) a aussi été essayé, mais la solubilité de l'IHIC y est relativement faible. Finalement, l'utilisation de l'éther cyclique THF est le meilleur compromis : il solubilise l'IHIC à température ambiante et est inerte vis-à-vis des métaux alcalins. Il reste donc le solvant de référence pour ce type de réaction, même si les essais de cristallisation ont échoué.

Nous verrons par la suite que les synthèses par voie humide ont abouti à l'obtention de composés contenant du solvant, même lorsqu'ils ont été séchés sous vide. C'est pourquoi nous avons essayé de réaliser des synthèses par voie sèche.

IV.B.3. SYNTHESSES PAR VOIE SECHE

La calorimétrie différentielle à balayage permet de voir que l'IHIC ne se décompose pas jusqu'à des températures de $220\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui permet d'envisager de réduire l'IHIC en le mettant

en présence d'une certaine pression de métal alcalin en phase vapeur correspondant à cette température.

On utilise pour cela la cellule présentée en figure IV.3. Elle est munie d'un fritté et d'un tube en suprasil permettant de réaliser des mesures RPE. En atmosphère inerte (boîte à gants), on introduit de l'IHIC du côté du tube RPE et, de l'autre côté du fritté, un excès de métal.

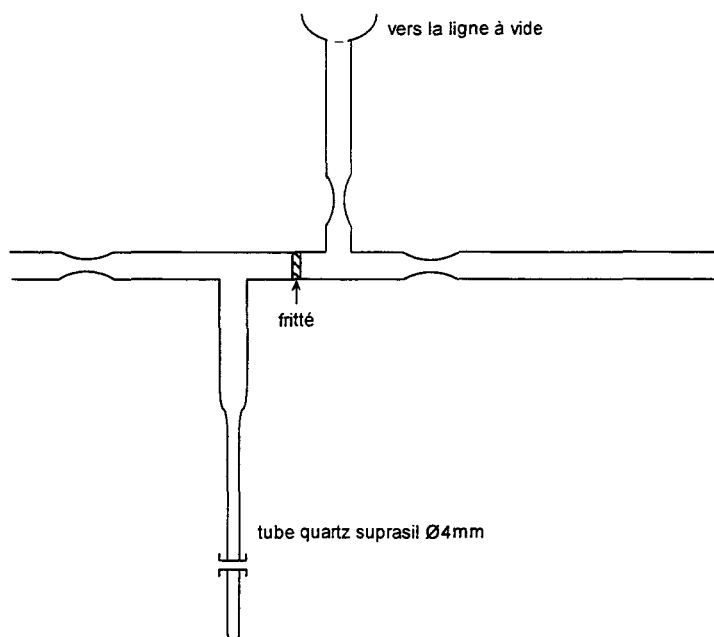


Figure IV.3. Cellule utilisée pour effectuer la réduction de l'IHIC sous pression de vapeur de métal alcalin à 150 °C.

L'argon est alors évacué de la cellule ($P \sim 10^{-5}$ torr) qui est scellée et placée dans un four à une température d'environ 150 °C. L'IHIC est réparti sur toute la surface du fritté afin d'obtenir une réduction la plus homogène possible. La pression de vapeur saturante du rubidium à cette température est d'environ $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Cela est suffisant puisque l'IHIC se colore rapidement, de plus en plus intensément, jusqu'à devenir noir et même couvert de métal. Parfois, le cristal éclate sous l'action du métal. L'échantillon d'IHIC réduit peut alors être isolé pour être recuit à des températures légèrement supérieures, ce qui permet de favoriser la fin de la diffusion du métal dans l'échantillon et d'enlever le métal en excès. Cependant, aucun des échantillons obtenus n'est visuellement homogène. On peut en effet distinguer à la loupe binoculaire des cristaux d'IHIC quasiment incolores, d'autres bruns et d'autres noirs, même lorsque l'on prend la précaution de retourner régulièrement l'échantillon.

Ces échantillons présentent un signal RPE classique (c'est-à-dire une seule raie à $g \sim 2$ et parfois une raie à $g \sim 4$) qui augmente avec le temps d'exposition à la vapeur métallique ou

avec le recuit. Par contre, certains échantillons présentent un signal LFMA non systématique qui n'est pas modifié par le recuit.

D'autres échantillons ont été synthétisés en remplaçant la poudre d'IHIC par un film. Celui-ci est formé en déposant de l'IHIC dans un tube RPE placé à 210 °C sous vide et dont l'extrémité est à température ambiante. Un film, d'épaisseur non contrôlée, se forme rapidement sur cette extrémité. L'utilisation d'une température plus élevée conduit à la décomposition de l'IHIC. Ce film peut être réduit de la même manière que précédemment mais aucun des échantillons ainsi synthétisés ne présentait de signal LFMA. Cette absence de signal - si celui-ci est d'origine supraconductrice - n'est cependant pas due à un problème de sensibilité lié à la faible quantité de produit lorsque l'on travaille sur des films puisqu'un tel signal a été observé par ailleurs sur des films de cuprate [34].

IV.B.4. BILAN DES METHODES DE SYNTHESE EXPERIMENTEES

La synthèse d'IHIC réduit par du métal alcalin (en proportion théoriquement connue) par voie hétérogène dans le THF a donné des résultats plus reproductibles que les autres méthodes utilisées : l'utilisation de combinaisons de solvants telle THF / NH₃ (pouvant conduire à une décomposition partielle), l'utilisation de sodure comme agent réducteur (pouvant conduire à un complexe) et les synthèses par voie sèche (inhomogénéité de la réduction) ont conduit, malgré une longue mise au point, à des résultats plus difficilement reproductibles. Toutes les synthèses expérimentées par voie humide sont présentées dans le tableau IV.1.

La suite du chapitre est donc essentiellement consacrée à l'étude systématique d'échantillons obtenus par cette voie hétérogène dans le THF.

Référence	métal	IHIC/M (nominal)	solvant (<i>phase</i>)	T °C	durée	récupération	LFMA
1	Rb (d NH ₃)	1/1	THF (<i>v</i>)	-40	72 h	Me ₃ N	50 K
3	Rb (d NH ₃)	1/3	THF (<i>r</i>)	-40	72 h	Me ₃ N	20 K
38	Rb (d NH ₃)	1/1	MeNH ₂ (<i>v</i>)	-20	?		4 K
52	Rb (d NH ₃)	1/1	THF (<i>v</i>)	-	24 h	Me ₃ N	
74	Rb (d NH ₃)	1/1	THF (<i>v</i>)	-	24 h	Me ₃ N	
78	Rb (d NH ₃)	1/1	THF (<i>v</i>)	-50	48 h	Me ₃ N	
79	Na (d NH ₃)	1/2	THF (<i>r</i>)		24 h	Me ₃ N	
92	Rb (d NH ₃)	1/1.5	THF (<i>r</i>)	-40	72	Me ₃ N	
109	K (d NH ₃)	1/3	THF (<i>r</i>)	-40	116	Me ₃ N	
110	K (d NH ₃)	1/1	THF (<i>v</i>)	-40	66.5	Me ₃ N	

127	Rb (d NH ₃)	1/1	THF (r)		long		
138	Rb (d NH ₃)	1/1	THF (v)	-40	120	Me ₃ N	
150	Rb (d NH ₃)	1/excès	Me ₂ O		72	Me ₃ N	
155	Rb (d NH ₃)	1/1	Me ₂ O (v)		72	Me ₃ N	
158	Rb (d NH ₃)	1/excès	THF (v)	-40	96	Me ₃ N	
166	Rb (d NH ₃)	1/excès	THF (r)	-40	66-96	Me ₃ N	
169	Rb	1/5	MeNH ₂ (r)	-40	0.5 h	Me ₃ N	
246	Na ⁻	1/1	THF (v)	-50	24 h	Me ₃ N	50 K
253	Na ⁻	1/2	THF/?	-50	48 h		
302	Rb ⁻ C222	1/excès/1	THF (v)	-50	36 h	Me ₃ N	
346	Rb ⁻ C222	1/1/1	THF (v)	-50	36 h	Me ₃ N	
358	Na ⁻ + C222	1/1/1	THF (v)				
360	Rb	1/excès	THF/NH ₃ (r)	-50 ?	2 h	Me ₃ N	
365	Rb	1/1	THF/NH ₃ (v)	-50	4 h 30	Me ₃ N	
368	Rb	1/1	THF/NH ₃ (v)	-46	1 h	Me ₃ N	
410	Rb	1/2	THF/NH ₃ (v)	-40	2 h	Me ₃ N	oui
414	Rb	1/3	THF/NH ₃ (v)	-40	3 h	Me ₃ N	
431	Rb	1/excès	THF/NH ₃ (r)	-50	4 h 15	Me ₃ N	
442	Na ⁻	1/1	THF (v)	-45	21.5 h	Me ₃ N	
444	Na ⁻ C222	1/1/1	THF (v)	-50	45	Me ₃ N	
491	Rb	1/2	THF/NH ₃ (r)	-45			
493	Rb	1/2	THF/MeNH ₂ (r)	-45	2.5 h		
499	Na ⁻	1/1	THF (v)	-40	24 h	Me ₃ N	
674	Na ⁻	1/1	THF (v)	-40	4 h		
675	Na ⁻	1/0.5	THF (v)	-40	4 h		
746	Na ⁻	1/0.5	THF (v)	-40	court		
737	Rb 18C6	1/1/1	THF (v)	-40	20 h		
757	Rb18C6	1/2/1	THF (v)	-40	20 h		
787	K	1/1	THF	-45	24 h	Me ₃ N	
793	K	1/2	THF	-50	120 h		
801	Cs	1/1	THF	-40	70 h		
843	Cs	1/1	THF (v)	-40	70 h		10 K
857	Rb	1/1	THF (v)	-40	48 h		20 K
862	Rb	1/2	THF (r)	-40	192 h		10 K
870	Na	1/1	THF (r)	-40	4 h		
880	Na	1/2	THF (r)	-40			

Tableau IV.1. Récapitulatif des synthèses de IHIC réduit obtenu à l'état solide. Les essais réalisés sur films minces ou par traitement par la vapeur de rubidium ou de césium n'ont pas été reportés dans ce tableau. Na⁻ : utilisation de [Na⁺C222]Na⁻.

IV.C. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

IV.C.1. INTRODUCTION

Comme il a été dit précédemment, on étudie plus particulièrement dans cette partie huit échantillons dans lesquels l'IHIC a été réduit par Na, K, Rb et Cs en proportions stœchiométriques 1 et 2 (n_M / n_{IHIC}) par voie humide en phase hétérogène dans le THF (§ IV.B.2.1, méthodes ①a) et ②a)). Ces huit échantillons sont appelés respectivement Na1, Na2, K1, K2, Rb1, Rb2, Cs1 et Cs2. On précisera les cas où d'autres échantillons provenant d'autres synthèses ont été utilisés.

Des diagrammes de rayons X enregistrés sur les poudres de quelques échantillons ont montré que ces composés d'aspect polycristallin sont en fait amorphes, contrairement à l'IHIC de départ (figure IV.4). Leur composition a été étudiée par analyse élémentaire (émission de flamme), RMN du solide et infrarouge. Les échantillons ont également été étudiés par RPE, afin de connaître le comportement de l'électron dans le solide, étude complétée par des mesures de conductivité DC. Pour terminer, on présente la recherche de phase supraconductrice dans ces échantillons.

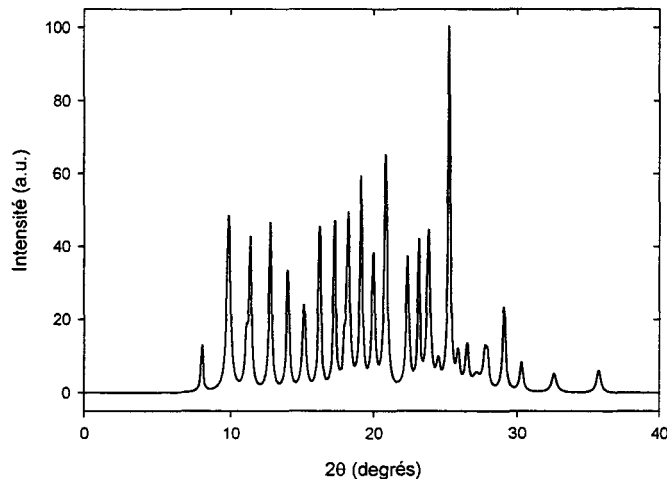


Figure IV.4. Diagramme de rayons X de l'IHIC en poudre.

On précise que les résultats obtenus pour l'IHIC réduit par le Na sont présentés mais non pris en compte dans la discussion. On a en effet remarqué (cf chapitre III) que les réactions avec Na sont beaucoup plus rapides qu'avec les autres métaux (et moins reproductibles) ce qui nous fait soupçonner dans ce cas l'existence d'une paire d'ions plus fortement liés, voire une complexation. Les premiers essais réalisés avec Na pourront être

repris dans une étude ultérieure, avec par exemple addition de complexants de Na^+ afin d'obtenir des composés d'IHIC réduits non complexés.

IV.C.2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION DE FLAMME

Le tableau IV.2 donne pour chacun des huit échantillons le rapport n_M / n_{IHIC} déterminé par émission de flamme, rapport qui devrait être égal à 1 pour les échantillons M1 et 2 pour les échantillons M2.

Echantillon	Na1	Na2	K1	K2	Rb1	Rb2	Cs1	Cs2
n_M / n_{IHIC} mesuré	0.18	0.74	0.57	1.10	0.50	1.14	0.86	1.21
n_M / n_{IHIC} "théorique"	1	2	1	2	1	2	1	2
Rapport mesuré / théorique	0.18	0.37	0.57	0.55	0.50	0.57	0.86	0.60

Tableau IV.2. Dosage du nombre de moles de métal par mole d'IHIC.

Le fait que, dans tous les cas, le rapport n_M / n_{IHIC} dosé soit inférieur à celui estimé lors de la synthèse peut provenir de diverses raisons : les échantillons sont de petite taille et la mise en solution est assez difficile. Mais surtout, la présence dans l'échantillon de produits étrangers, en l'occurrence du solvant vu la méthode de préparation, n'est pas impossible. Nous avons calculé le nombre de molécules de solvant par cation nécessaires pour obtenir les rapports n_M / n_{IHIC} attendus. Ces résultats figurent dans le tableau IV.3.

Echantillon	Na1	Na2	K1	K2	Rb1	Rb2	Cs1	Cs2
n_{THF} / n_M nécessaire pour obtenir $n_M / n_{\text{IHIC}} = 1$ ou 2	37.8	7.0	6.1	3.3	8.2	3.1	1.3	2.6

Tableau IV.3. Calcul du nombre de moles de solvant par mole de métal pour obtenir le nombre estimé de moles de métal par mole d'IHIC.

Si on élimine le résultat aberrant obtenu pour Na1, il faudrait donc que le cation métallique soit solvaté par 1 à 8 molécules de solvant selon les cas. Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec ce qui a déjà été obtenu avec un autre solvant dans le cas de l'IHIC [33] mais également avec d'autres molécules dans le cas du THF [35] ou avec les cations alcalins [36]. On y observe également une augmentation du nombre de molécules de solvant par cation au

fur et à mesure que l'on se déplace vers les petits cations. Cette hypothèse, illustrée ici de manière quantitative, pourrait être confirmée qualitativement par les spectres de RMN du solide et infrarouge, où la liaison $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ devrait apparaître s'il y a effectivement du THF dans la structure. C'est ce que nous allons voir - entre autres - dans les parties suivantes.

IV.C.3. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DU SOLIDE

Le spectre RMN ^{13}C du solide de l'IHIC cristallisé est présenté sur la figure IV.5. On y observe les mêmes pics avec les mêmes déplacements chimiques que sur le spectre RMN ^{13}C du même composé en solution (chapitre II), avec quelques élargissements de raie probablement dus à l'interaction dipolaire : ainsi, les pics à environ 127.5 et 129 ppm des carbones aromatiques observés sur le spectre en solution sont confondus sur le spectre du solide.

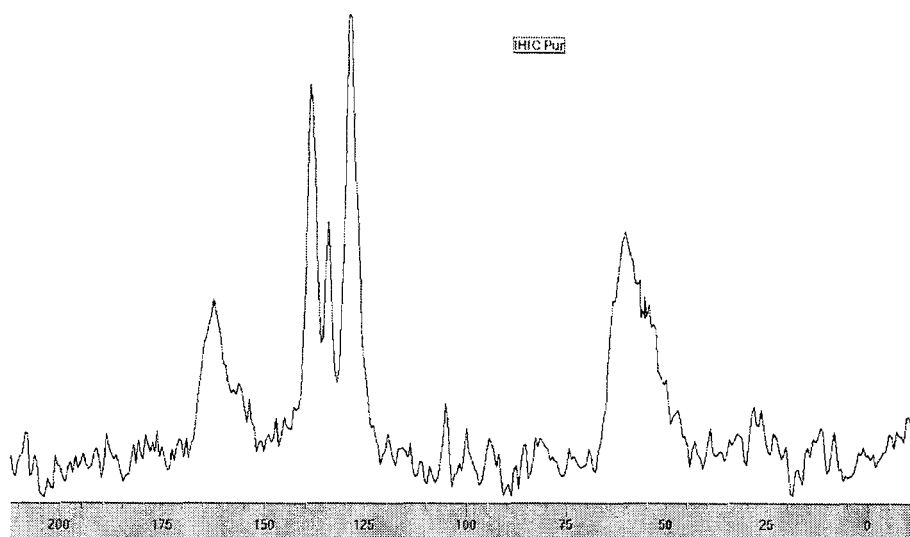


Figure IV.5. Spectre RMN ^{13}C de l'IHIC cristallisé.

On présente sur la figure IV.6 les spectres RMN ^{13}C du solide de l'IHIC réduit par du métal alcalin. En raison des difficultés de mise en œuvre de l'acquisition de ces spectres, seuls les spectres de trois échantillons ont pu être enregistrés. Ils sont qualitativement identiques. En plus d'un élargissement des raies dû à la réduction du produit [37], qui cause notamment la fusion des pics des trois carbones aromatiques protonés en un seul pic à 128 ppm, on observe nettement l'apparition de deux pics à 26 et 68 ppm. Dans l'hypothèse faite au paragraphe précédent - à savoir la présence de solvant - nous avons enregistré le spectre RMN ^{13}C du THF (figure IV.7), qui fait apparaître deux pics à 26 et 67 ppm.

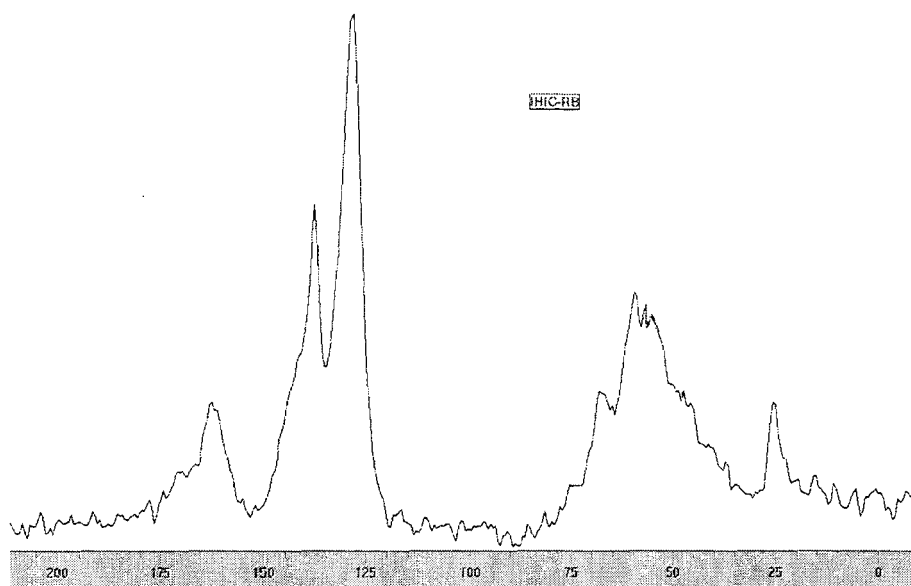


Figure IV.6. Spectre RMN ^{13}C de IHIC réduit par Rb.

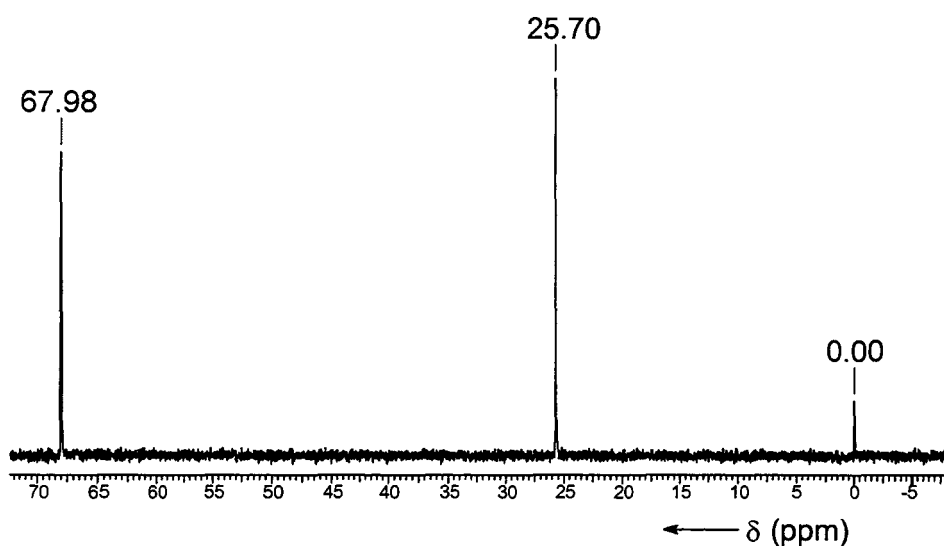


Figure IV.7. Spectre RMN ^{13}C du THF.

La RMN ^{13}C du solide nous permet donc de détecter la présence de solvant en quantité non négligeable dans l'IHIC réduit à l'état solide. Cette technique permet également de voir que le produit de départ n'a pas subi de décomposition (il n'y a pas d'impureté à l'échelle de sa sensibilité). En cas de décomposition, on aurait en effet pu s'attendre à plusieurs pour cents car la décomposition de ce type de composés est généralement autocatalytique.

IV.C.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

On présente sur la figure IV.8 le spectre infrarouge de l'IHIC cristallisé. Le tableau IV.4 énumère les principaux pics de ce spectre et les fonctions pouvant y correspondre, notamment celui à 1645 cm^{-1} , signature de la fonction C=N qui peut éventuellement se décomposer, en présence d'un donneur de protons (le THF pourrait ici remplir cette fonction), en amine CHNH. On sait en effet à partir de calculs d'orbitales moléculaires *ab initio* effectués sur une seule branche de l'IHIC que la densité électronique est maximale au niveau des imines, rendant ces liaisons plus fragiles.

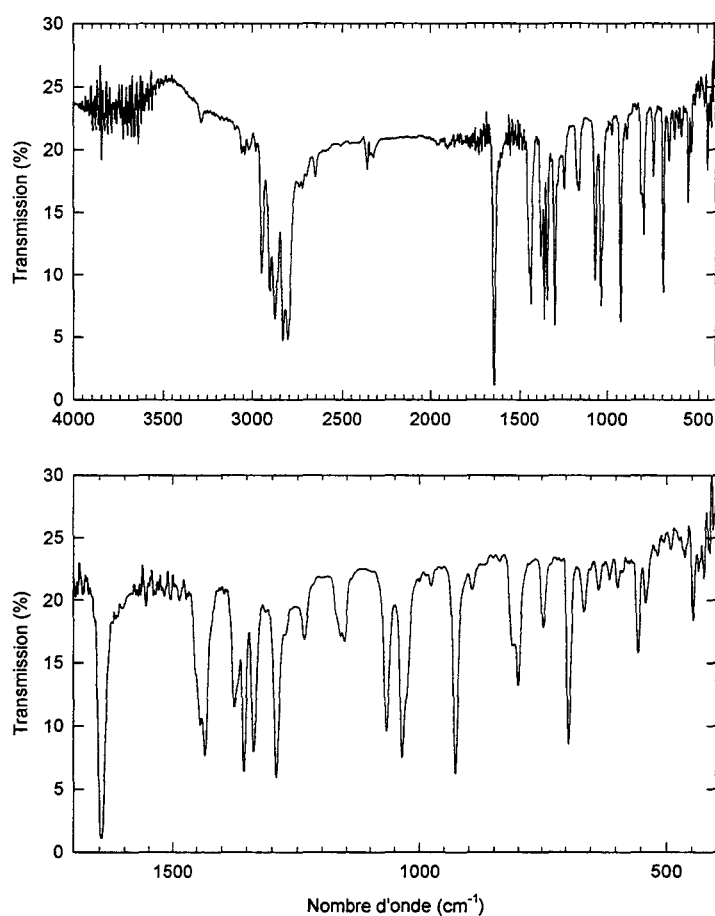


Figure IV.8. Spectre infrarouge de l'IHIC cristallisé.

Désignation	Fréquence (cm ⁻¹)	Fonction
A	2948	C-H (valence)
	2905	
	2878	
	2833	
	2806	
B	1645	C=N (valence)
C	1434	C-H (déformation)
D	1375	
	1355	
E	1291	C-N (valence)
	F	
G	1156	BDM ou C-N (valence)
H	1066	
	1035	
I	927	C-N ou C-C (valence)
J	801	BDM ou C-C (valence) ou C-H (asymétrique)
K	747	C-H (asymétrique)
L	694	BDM ou C-H (asymétrique)
M	663	
N	556	?
O	542	?
P	446	BDM

Tableau IV.4. *Pics d'absorption du spectre infrarouge de l'IHIC cristallisé, fréquences et fonctions chimiques pouvant y correspondre (BDM : Benzène Disubstitué en Méta).*

Les spectres des échantillons d'IHIC réduit sont présentés sur la figure IV.9. Ils ont été enregistrés à travers deux films de polyéthylène afin d'assurer l'étanchéité mais le polyéthylène rend certaines zones de fréquence inexploitable. En dehors d'un léger élargissement des raies, tous les pics du spectre de l'IHIC neutre sont présents sur celui de l'IHIC réduit (on retrouve notamment le pic de la fonction C=N à 1645 cm⁻¹), avec cependant quelques pics supplémentaires, récapitulés dans le tableau IV.5.

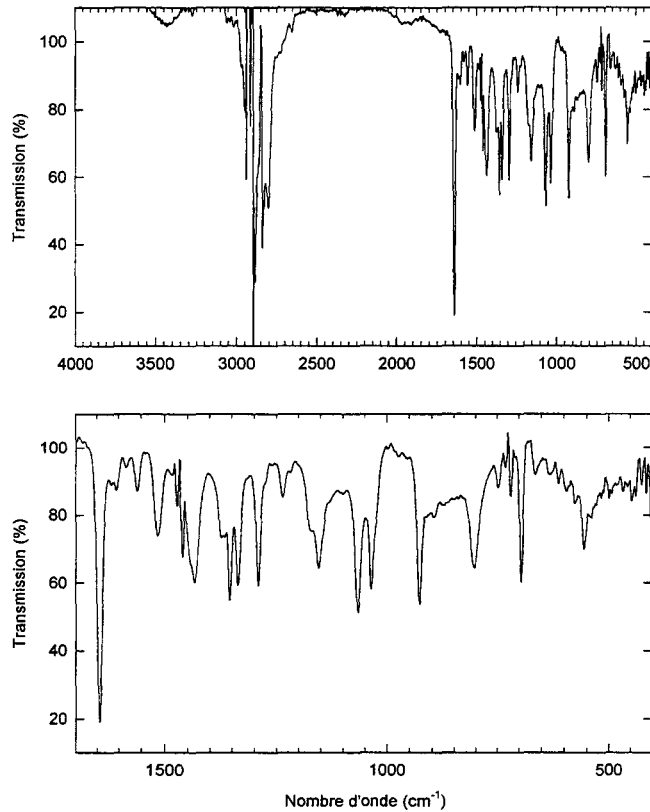


Figure IV.9. Spectre infrarouge de IHIC réduit par Rb.

Echantillon	Fréquence des pics supplémentaires par rapport au spectre de l'IHIC (cm ⁻¹)
Na1	--
Na2	1603 1585 1558 1512 1484 1116 1104
K1	1604 1585 1558 1515 1483
K2	1618 1603 1586 1559 1517 1483 1386
Rb1	1617 1605 1583 1558 1515 1484
Rb2	1617 1603 1586 1558 1516 1482 1386
Cs1	1616 1604 1584 1559 1516 1487
Cs2	1615 1603 1586 1558 1516 1486

Tableau IV.5. Pics d'absorption des spectres infrarouge d'IHIC réduit et leurs fréquences. Seuls les pics supplémentaires par rapport à ceux du spectre de l'IHIC cristallisé ont été reportés.

L'apparition de pics à 1616, 1604, 1585, 1558, 1516 et 1484 cm^{-1} sur la plupart des échantillons n'est pas due à la présence de THF, comme le montre le spectre infrarouge de ce solvant (figure IV.10). Il présente des maxima remarquables à :

- $\sim 3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$: cette région est inexploitable en raison du polyéthylène qui y absorbe.
- $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, d'intensité moyenne : l'IHIC y présente le pic C.
- $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, d'intensité forte : l'IHIC y présente le pic H1.
- $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$, d'intensité forte : c'est juste avant le pic I de l'IHIC.
- $< 650 \text{ cm}^{-1}$: il y a augmentation de l'absorption par rapport au spectre de l'IHIC neutre.

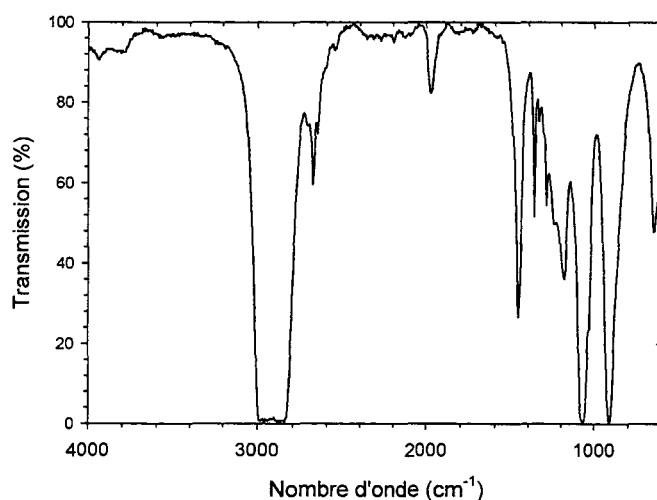


Figure IV.10. Spectre infrarouge du THF.

Vu la complexité des spectres, il est donc difficile de confirmer la présence de solvant par infrarouge. Notons cependant sur certains spectres d'IHIC réduit une diminution des pics H2 (Rb2, Cs2) et I (Na2, K2, Rb2 et Cs2), que l'on pourrait interpréter par une absorption proche assez intense, par exemple à 1060 et 900 cm^{-1} . L'observation d'une augmentation du bruit de fond entre 650 et 400 cm^{-1} sur certains spectres (Na2, Cs2) semblerait également confirmer la présence de THF.

Reste donc à expliquer l'apparition d'environ six pics d'absorption entre 1480 et 1620 cm^{-1} sur les spectres d'IHIC réduit, absents sur le spectre de l'IHIC neutre. En présence de métal alcalin, on pense évidemment à une éventuelle "décomposition" qui pourrait s'effectuer au niveau des liaisons les plus réactives, en l'occurrence imine. La déformation de la liaison N-H qui pourrait alors se former peut en effet donner lieu à une absorption entre

1490 et 1650 cm^{-1} . Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé l'IHIC "aminé", nommé IHAC (figure IV.11), dont la synthèse est présentée en [38].

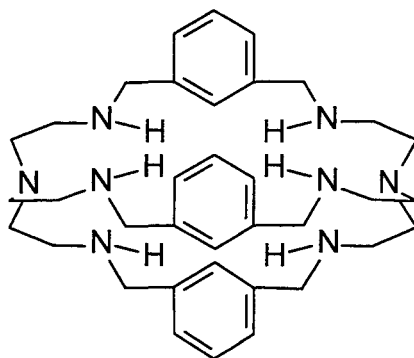


Figure IV.11. L'IHIC aminé : l'*Iso-Hexa-Amino-Cryptand* (IHAC).

Synthèse de l'IHAC :

Trois mmol (1.758 g) d'IHIC sont dissoutes à reflux dans 400 ml d'éthanol et on y ajoute du NaBH_4 jusqu'à disparition de l'effervescence. La solution est alors mise à reflux pendant 3 h puis agitée pendant 2 jours à température ambiante. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est nettoyé dans une solution fortement basique puis extrait au chloroforme, lavé, séché et enfin recristallisé dans le méthanol.

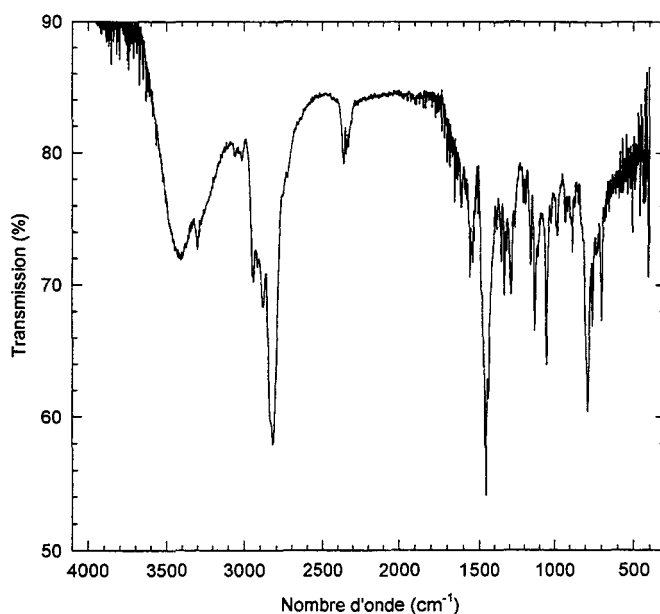


Figure IV.12. Spectre infrarouge de l'IHAC.

On présente sur la figure IV.12 le spectre infrarouge de cet IHAC. Par rapport au spectre de l'IHIC, on remarque la disparition logique du pic à 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) et l'apparition de pics à

1609, 1587, 1558, 1203, 1189, 1127, 1110, 978 et 881 cm^{-1} . Parmi ces pics, on retrouve les trois premiers sur les spectres d'IHIC réduit. Il est donc probable que les éventuels produits de "décomposition" ne soient pas seulement de l'IHAC mais qu'ils aient une structure qui en soit proche et comportent par exemple des fonctions amine, primaires ou secondaires. On pourrait également imaginer un cryptand partiellement ouvert.

IV.C.5. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

L'étude RPE a concerné les échantillons synthétisés par voie humide, soit en phase homogène (IHIC/THF + M/NH₃), soit en phase hétérogène. Cette dernière méthode a notamment été utilisée pour étudier de manière systématique l'influence de la nature du métal et de sa stœchiométrie en fonction de la température (cf les huit échantillons pré-cités) car contrairement à d'autres échantillons, les produits ainsi synthétisés présentent toujours un signal simple (sans structure fine), symétrique et isotrope, assez intense, à un facteur g légèrement supérieur à celui de l'électron libre (2.0023). Un signal simple, symétrique et isotrope environ 10⁴ fois moins intense que le précédent est également toujours présent, centré à un facteur g double (figure IV.13). L'évolution de ces signaux en fonction de la puissance montre qu'ils ne sont jamais saturés.

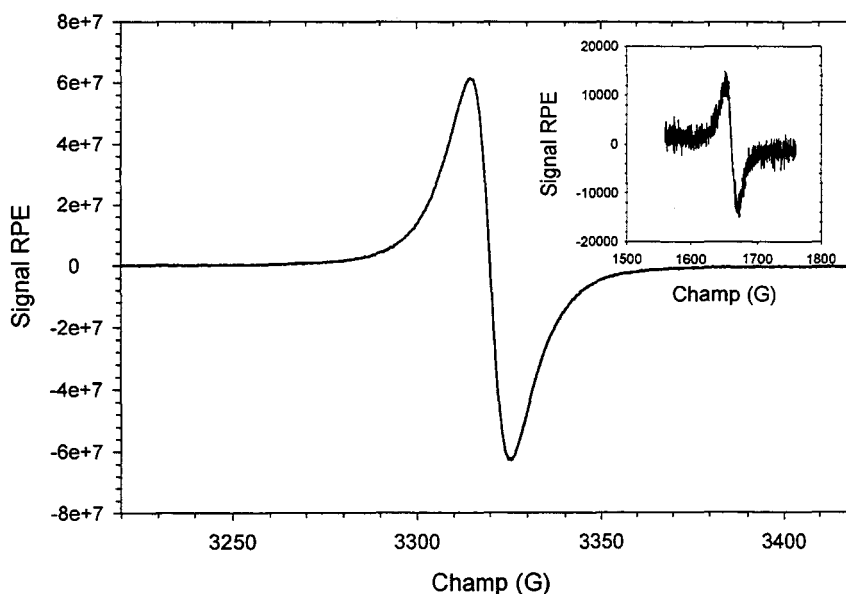


Figure IV.13. Spectre RPE de IHIC réduit par Rb. En insert, signal à $g = 4$. (Le gain est le même pour les deux courbes).

Il faut ici préciser que si dans quelques cas d'étude de M_3C_{60} cristallin [39], le signal RPE disparaît en-dessous de la température T_c en raison du caractère purement diamagnétique de l'échantillon, dans la plupart des cas [40, 41], les échantillons supraconducteurs de Rb_3C_{60} ou K_3C_{60} en poudre présentent des signaux RPE en-dessous de T_c .

La présence du signal à $g \sim 4$ est attribuée dans le cas le plus simple à une transition interdite dans le cas d'un système à deux électrons (figure IV.14). Sa présence tant sur les spectres des échantillons où $n_M / n_{IHC} = 1$ que sur ceux où $n_M / n_{IHC} = 2$ montre que ces échantillons ne sont pas homogènes et sont probablement constitués d'anions à différents degrés de réduction. Dans ce cas, pour le dianion, l'absence de dédoublement du signal à $g \sim 2$ ne peut s'expliquer que par une valeur extrêmement faible de l'énergie d'interaction entre les deux électrons. La surface relative du signal à $g \sim 4$ par rapport à celle du signal à $g \sim 2$ donne d'ailleurs une indication de la distance entre les deux spins, dans le cas de composés organiques amorphes [42] :

$$\frac{S(g \approx 4)}{S(g \approx 2)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9.1}{\nu} \right)^2 \quad (2)$$

$A = 19.5$ pour les diradicaux organiques, ν est la fréquence en GHz du spectromètre RPE et r est la distance interspin en Å.

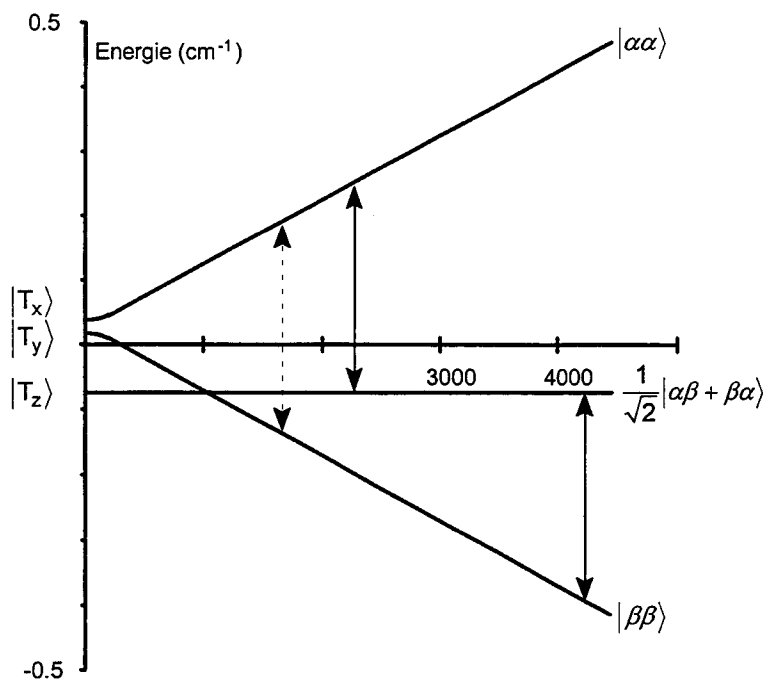


Figure IV.14. Schéma des transitions permises et interdites en RPE dans le cas d'un système à deux électrons [43].

Pour les échantillons présentant un signal à $g \sim 4$ suffisamment intense, l'ajustement permet d'obtenir une mesure assez précise de la surface de ce signal. On obtient selon les échantillons des valeurs de $\frac{S(g \approx 4)}{S(g \approx 2)}$ comprises entre $0,59 \cdot 10^{-4}$ et $3,54 \cdot 10^{-4}$, correspondant à des valeurs de distance interspin comprises entre 6.10 et 8.23 Å, la valeur moyenne étant de 6.96 Å. Cette valeur est à prendre avec précaution étant donnée l'inhomogénéité des échantillons, qui contiennent – on l'a dit - des anions à différents degrés de réduction. En effet, dans l'expression de la distance interspin, une partie de la surface du signal à $g \sim 2$ est due au monoanion. Dans ce cas, le rapport $\frac{S(g \approx 4)}{S(g \approx 2)}$ pour l'espèce diréduite est sans doute plus élevé et la distance interspin est donc probablement plus faible que 6.96 Å. Cependant, cette distance est tout à fait cohérente avec les distances entre les différents groupements de l'IHIC. Les azote imine sont inscrits dans un cercle de 2.2 Å de rayon et les cycles aromatiques dans un cercle de 3.4 Å de rayon. Cependant, le faible rapport signal/bruit à $g \sim 4$ rend toute étude systématique difficile et nous avons essentiellement étudié le signal à $g \sim 2$.

Ce spectre à $g=2$ peut être décrit par la somme d'une lorentzienne et d'une gaussienne, généralement de surface inférieure à celle de la lorentzienne (figure IV.15). Ce modèle s'applique à l'ensemble des échantillons à $g \sim 2$ (et, pour les spectres les moins bruyants, à $g \sim 4$). Les spectres des solutions d'IHIC réduit aux températures où la structure fine est absente peuvent également être décrits par ce modèle.

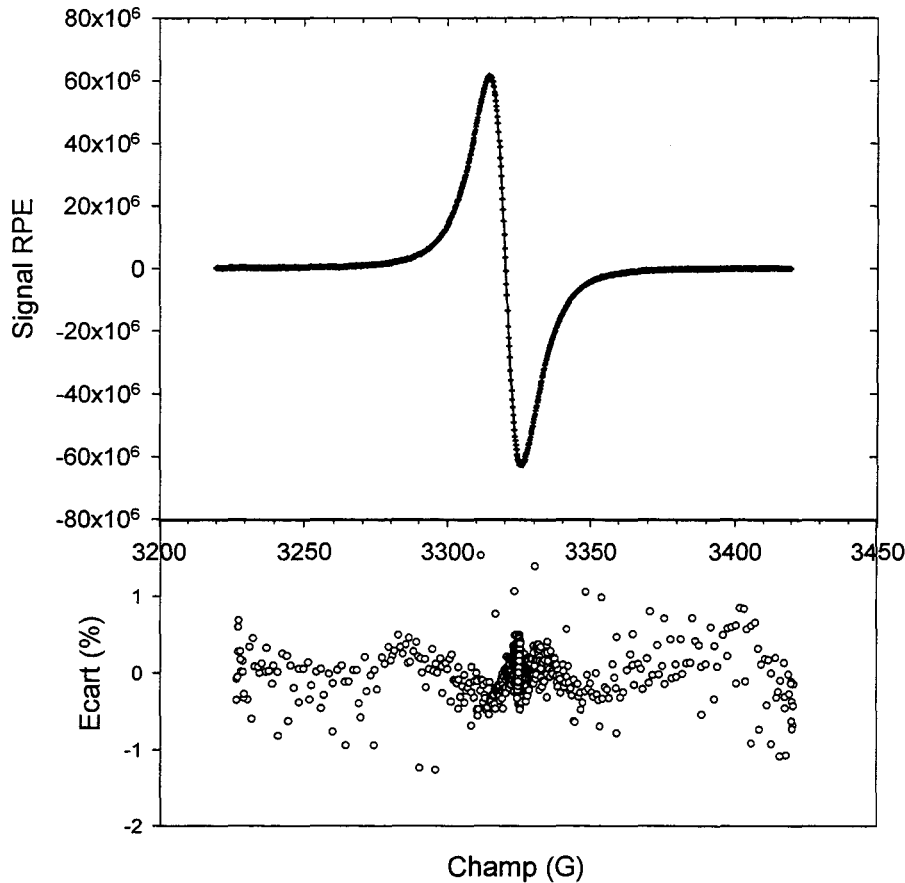


Figure IV.15. Ajustement du spectre RPE de l'IHIC réduit par Rb par la somme d'une lorentzienne (prépondérante) et d'une gaussienne.

Aucune étude quantitative du nombre de spins n'a été effectuée. L'évolution de la surface du signal et de ses composantes lorentzienne et gaussienne en fonction de la température (en général, mesures à 4.2, 77, 150, 220 et 290 K) suit une loi de Curie ($\chi = \frac{\text{cte}}{T}$) ou, si l'ordonnée à l'origine de la droite $S = f(1/T)$ n'est pas nulle, de type Curie-Weiss ($\chi = \frac{\text{cte}}{T - \theta}$, θ étant la température de Curie-Weiss) (figure IV.16). On donne dans le tableau IV.6 les températures de Curie-Weiss calculées à partir de l'ajustement de la droite $S = f(1/T)$ ou plus exactement $1/S = f(T)$. On remarque qu'elles sont dans tous les cas inférieures à 0 K, ce qui montre qu'il s'agit plutôt d'une autre transition magnétique, de type antiferromagnétique ($\chi = \frac{\text{cte}}{T + \theta}$). Cependant, cette interprétation ne sera pas confirmée par la suite par les mesures de susceptibilité magnétique. On conclue donc à un simple comportement de Curie.

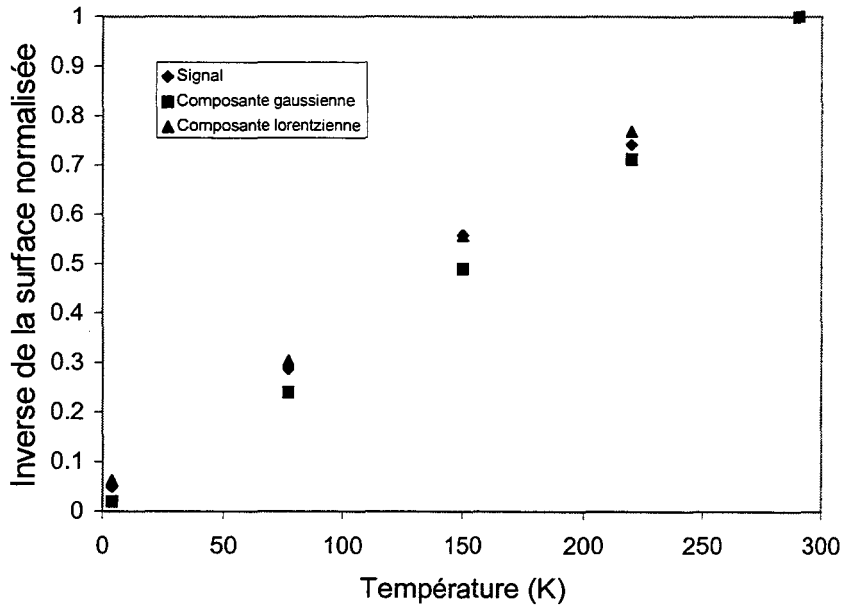


Figure IV.16. Evolution en fonction de la température de la surface du signal RPE de l'IHIC réduit par Rb et de ses composantes lorentzienne et gaussienne. Evolution de l'inverse de cette surface, permettant de calculer la température de Curie-Weiss.

Echantillon	Na1	Na2	K1	K2	Rb1	Rb2	Cs1	Cs2
Température de Curie-Weiss (K)	-24.5	-18.2	-4.4	-40.3	-11.8	-12.9	-3.1	-8.3

Tableau IV.6. Températures de Curie-Weiss calculées à partir des mesures de surface des signaux RPE.

Les composantes lorentzienne et gaussienne du signal sont centrées à un même facteur g d'environ 2.0028, légèrement supérieur à celui de l'électron libre. Comme le montre le tableau IV.7, si on enlève la valeur aberrante pour le signal gaussien de l'échantillon Cs1, cette valeur ne varie pas en fonction du métal ou de la stœchiométrie. Elle varie de manière non systématique et négligeable en fonction de la température (au plus $3 \cdot 10^{-4}$ unités entre 4 K et la température ambiante, valeur qui est de l'ordre de la répétabilité).

Echantillon	Na1	Na2	K1	K2	Rb1	Rb2	Cs1	Cs2
$g_{\text{gaussienne}}$	2.0028	2.0028	2.0028	2.0028	2.0027	2.0029	(2.0051)	2.0029
$g_{\text{lorentzienne}}$	2.0028	2.0028	2.0028	2.0029	2.0025	2.0029	2.0023	2.0030

Tableau IV.7. Facteurs g des composantes des signaux RPE à $g \sim 2$.

Les évolutions les plus significatives sont celles de la surface et de la largeur pic-à-pic des 2 composantes de chaque signal.

La figure IV.17 présente pour chacun des métaux (K, Rb, Cs) et à chaque stœchiométrie (1 ou 2) l'évolution de la proportion de la surface de la lorentzienne par rapport à la surface totale du signal à $g = 2$ en fonction de la température.

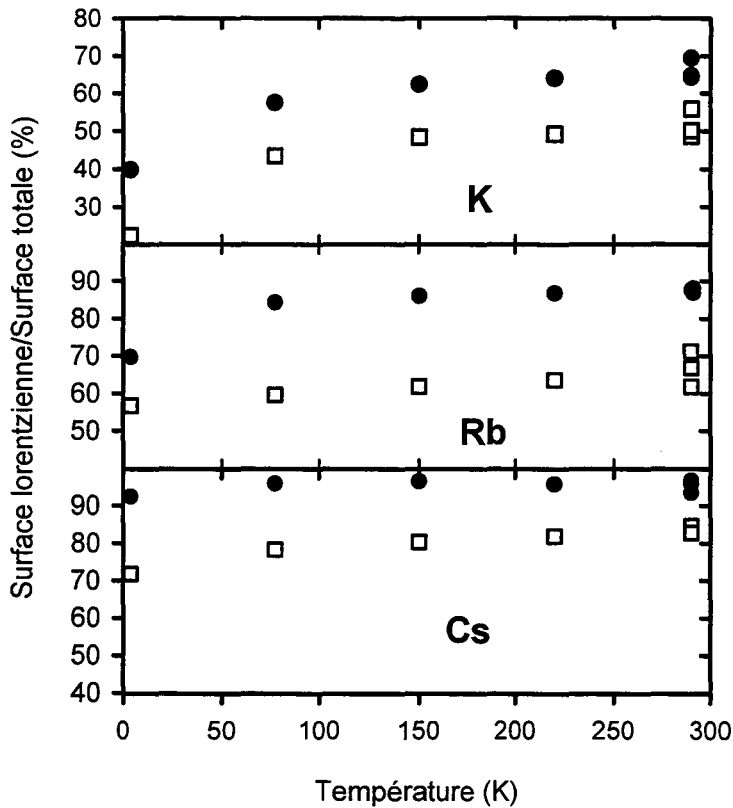


Figure IV.17. Evolution en fonction de la température du rapport de la surface de la lorentzienne sur la surface totale du signal RPE de l'IHIC réduit par les métaux alcalins (K, Rb, Cs) à diverses stœchiométries M/IHIC : ● 1-1, □ 1-2.

De même, la figure IV.18 présente l'évolution de la largeur pic-à-pic de chaque composante du signal à $g = 2$ (lorentzienne ou gaussienne) en fonction de la température (les largeurs pic-à-pic expérimentales ne sont pas significatives pour ces signaux composés).

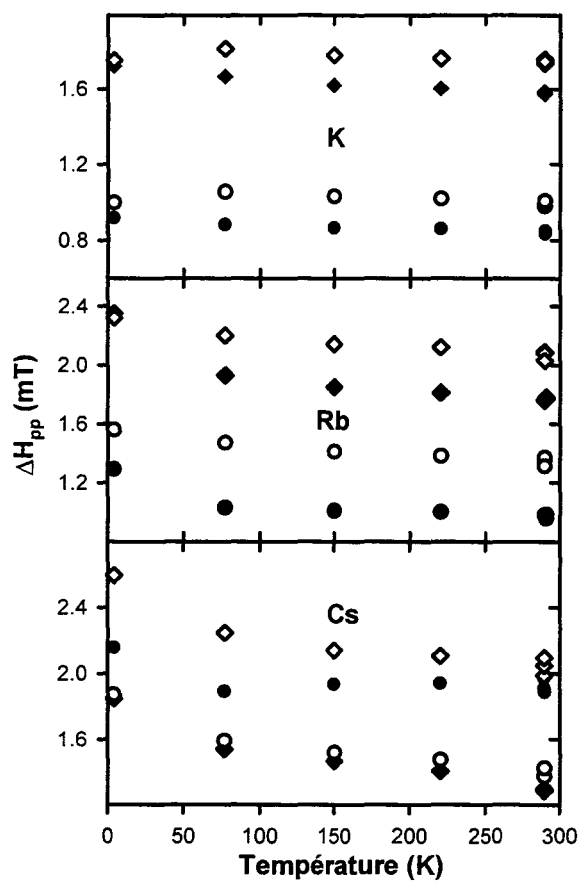


Figure IV.18. Evolution en fonction de la température de la largeur pic-à-pic du signal RPE de l'IHIC réduit par les métaux alcalins (K, Rb, Cs) à diverses stoechiométries M/IHIC : ● et ◆ 1-1, ○ et ◇ 1-2 et des composantes lorentzienne (● et ○) et gaussienne (◆ et ◇) de ce signal.

La lorentzienne est d'autant plus prépondérante que :

- la température est élevée,
- le rayon du cation métallique est important,
- la stoechiométrie du métal est faible (1/1).

Cette évolution est caractéristique de l'effet de la taille du cation : le gros cation sépare davantage les molécules réduites qui se conduisent alors en spins isolés et donnent donc lieu de préférence à des lorentziennes.

Les largeurs de la lorentzienne ou de la gaussienne (la gaussienne est toujours plus large que la lorentzienne) augmentent si :

- la température diminue (ceci est d'autant plus vrai que le cation métallique est gros : $\Delta H_{pp} \sim \text{cte}$ en fonction de la température pour K),

- le rayon du cation métallique augmente,
- la stœchiométrie du métal est élevée (2/1).

Cette évolution est semblable à celle observée dans le cas des composés M_3C_{60} [44] et est également cohérente avec une intercalation du cation entre les anions.

Mieux encore : la même combinaison lorentzienne–gaussienne a également été observée dans le cas d'échantillons en poudre de Rb_3C_{60} [45] pour lesquels la lorentzienne est attribuée à la phase supraconductrice et la gaussienne à des impuretés. On ne peut toutefois pas conclure de façon aussi tranchée dans notre cas, la comparaison des spectres RPE et LFMA (ceux-ci sont présentés plus loin) ne révélant pas une tendance systématique.

IV.C.6. MESURES DE CONDUCTIVITE

Les échantillons obtenus n'étant pas sous forme cristalline, aucune mesure de conductivité absolue n'a été réalisée. Cependant, les échantillons peuvent être comparés qualitativement entre eux en utilisant des quantités identiques de produit sous forme de poudre pressée.

Nous avons d'abord mesuré l'intensité du courant en fonction du potentiel (figure IV.19), ce qui montre, outre une probable polarisation des électrodes (cassure autour du zéro), qu'environ 4 mg de produit en poudre non compactée (environ un demi-millimètre d'épaisseur) présentent une résistance de l'ordre du $G\Omega$ à température ambiante. Les résultats sont détaillés dans le tableau IV.8. Ces valeurs sont à prendre avec précaution car la résistance est fortement influencée par la présence de joints de grain. Les valeurs de résistance qui sont données sont des valeurs inférieures en raison de la forme de la courbe intensité-potentiel, sachant que ces résistances ont été calculées pour des tensions assez élevées. On peut donc supposer que ces composés sont en réalité encore plus résistifs. Il faut toutefois remarquer qu'ils le sont moins que leurs produits de décomposition à l'air. Notons que la résistance augmente quand on passe d'une stœchiométrie n_M/n_{IHIC} de 1 à 2. Il n'y a pas d'évolution systématique en fonction de la taille du cation. Il faut enfin remarquer que les échantillons où l'IHIC est réduit par le sodure $[Na^+C_{222}].Na^-$ présentent le même type de comportement avec une résistance plus faible d'un ou deux ordres de grandeur.

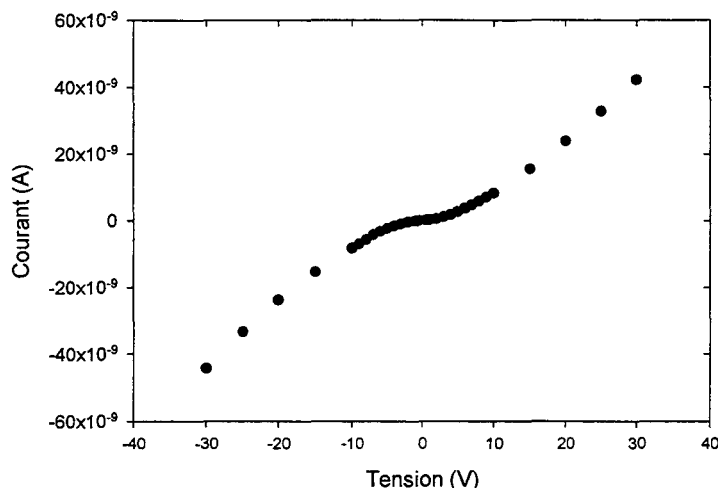


Figure IV.19. Evolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'un échantillon d'IHIC réduit par Rb (4 mg environ).

Echantillon	Na1	Na2	K1	K2	Rb1	Rb2	Cs1	Cs2
Résistance (GΩ)	7.7	20.6	9.2	229	0.7	1000	0.4	34.5

Tableau IV.8. Résistance à température ambiante.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température (figure IV.20) peut être utilisée pour obtenir des valeurs de l'énergie d'activation thermique de la conduction, cependant pour des températures minimales de -50 °C et seulement pour les composés les moins résistifs. Notons que, premièrement, comme le montrait l'étude RPE, il n'existe pas à -50 °C de conductivité métallique dans nos composés, qui présentent tous un comportement semi-conducteur ou isolant et que deuxièmement, en-dessous de -50 °C , la résistance des échantillons devient trop importante pour être mesurée, du moins avec des voltages raisonnables. Les échantillons Rb1 et Cs1 sont les échantillons les moins résistifs pour lesquels l'ajustement des courbes résistance-température par le logiciel de moindres carrés non linéaires KINFIT (ajustement à $R = R_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right)$) donne respectivement 0.390 et 0.375 eV (figure IV.20).

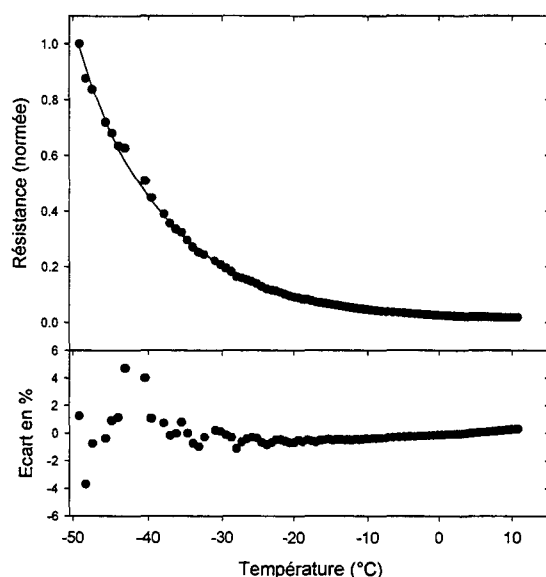


Figure IV.20. Evolution en fonction de la température de la résistance d'un échantillon d'IHIC réduit par Rb et ajustement sur un modèle de comportement semi-conducteur (les valeurs de la résistance sont à multiplier par 5.10^{11}).

IV.C.7. CONCLUSION

Les échantillons d'IHIC réduit par les métaux alcalins ne sont pas cristallins et les poudres obtenues sont composées d'anions à différents degrés de réduction (au moins IHIC^- et IHIC^{2-}) séparés par les cations alcalins M^+ intercalaires plus ou moins solvatés (d'autant plus que le cation est petit). Les échantillons synthétisés ne sont pas homogènes et comportent également des produits dits "de décomposition", parmi lesquels des cryptands aminés (amines primaires et/ou secondaires, le cryptand étant dans ce dernier cas partiellement ouvert). Ces résultats - décomposition partielle, solvation importante des cations d'où compétition entre l'IHIC et le THF - pourraient expliquer en partie les difficultés rencontrées lors des essais de recristallisation ainsi que les problèmes de reproductibilité (l'éventuelle phase supraconductrice est-elle solvatée ? si non, peut-on alors l'obtenir en réchauffant légèrement les composés réduits ? etc...).

Au niveau électronique, les électrons sont délocalisés uniquement au niveau du cryptand et pas au niveau du cation alcalin, celui-ci étant très solvaté. C'est ce que tend à confirmer l'absence de structure fine sur le spectre RPE. Lorsque deux électrons sont présents sur le cryptand, ils sont en très faible interaction, séparés par une distance inférieure à 7 Å. La symétrie du signal RPE, son facteur g constant, proche de celui de l'électron libre, et son

comportement de Curie montrent que l'électron est isolé et n'a pas tendance à former une bande de conduction, ce qui est confirmé par la très faible conductivité des composés.

Ces observations montrent que les composés d'IHIC réduit par les métaux alcalins ont une structure de sel. Toutefois, la faible conductivité d'un solide à des températures "élevées" ne sont pas un indice de non-supraconductivité à plus basse température. Il est de plus possible, vu l'inhomogénéité des échantillons, qu'à côté de cette structure de sel prédominante, coexiste une autre structure non décelée qui puisse être supraconductrice. La partie suivante expose les mesures effectuées pour en détecter la trace éventuelle.

IV.D. RECHERCHE DE LA SUPRACONDUCTIVITE

IV.D.1. ABSORPTION MICRO-ONDE A CHAMP FAIBLE (LFMA)

Le signal le plus intense est celui fourni par un échantillon d'IHIC réduit par le sodure $[\text{Na}^+\text{C}_{222}]\cdot\text{Na}^-$ (figure IV.21). C'est sur cet échantillon qu'ont été plus particulièrement étudiées les principales caractéristiques de ce signal, comparées à celles données dans la littérature. Toutefois, il est important de noter que, parmi les 8 échantillons précédemment étudiés, 5 présentent un signal LFMA. Celui de Rb1 et Cs1 disparaît aux environs de 20 K, celui de K1, Na2 et Rb2 vers 10 K. Ceci montre que la méthode de synthèse choisie donne des résultats plus reproductibles que les autres méthodes.

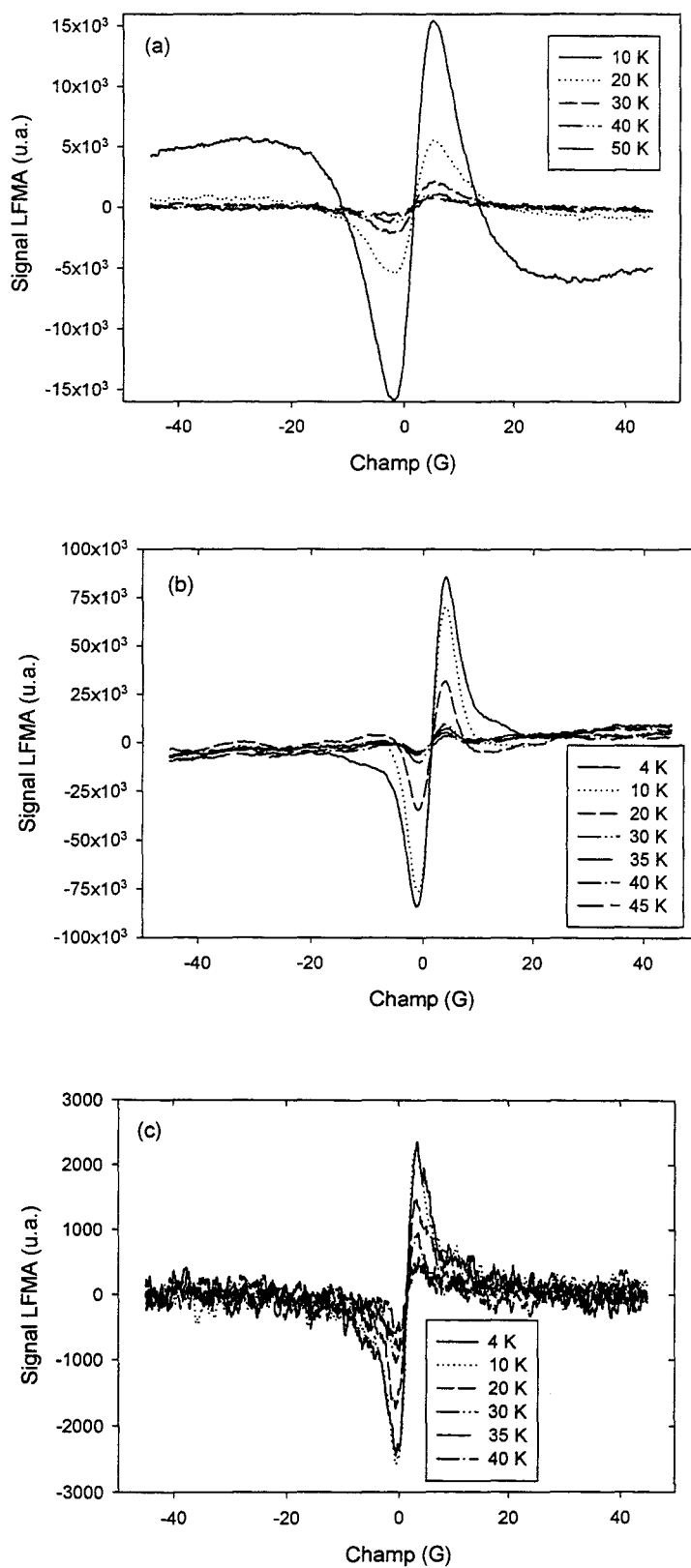


Figure IV.21. Signaux LFMA de divers échantillons : a) IHIC réduit par $\text{Na}^+ \text{C}_{222} \cdot \text{Na}$ (synthèse en solution), b) IHIC réduit par Rb 1/1 (synthèse en solution), c) IHIC réduit par Rb (synthèse à l'état solide).

De plus, plusieurs échantillons synthétisés par voie humide ou par voie sèche présentent des signaux LFMA (figure IV.21) mais de manière non systématique : un même type de synthèse peut fournir un échantillon présentant un signal et une autre fois un échantillon n'en présentant pas. Il s'agit d'un problème d'inhomogénéité : une même synthèse peut fournir un échantillon dont une partie présente un signal LFMA et l'autre pas. Dans ces conditions, il est naturel de penser que ce signal a pour origine une partie infime de l'échantillon, ce qui est confirmé par l'absence de corrélation entre le signal LFMA et les mesures présentées dans la partie précédente, même les plus sensibles (RPE). Mais il faut remarquer que, alors que les mesures précédentes sont à échelle moléculaire, les mesures LFMA sont liées à un ordre sur une plus grande distance puisqu'elles détectent la supraconductivité. Bien que nous n'ayons donc pas pu identifier l'espèce responsable de ce signal, nous savons qu'il s'agit d'une espèce réduite, comme on le montre sur la figure IV.22 : l'exposition à l'air d'un échantillon d'IHIC réduit présentant préalablement un signal LFMA conduit à la disparition de ce signal. Une autre question subsiste : s'agit-il de la signature d'une espèce supraconductrice [46] ?

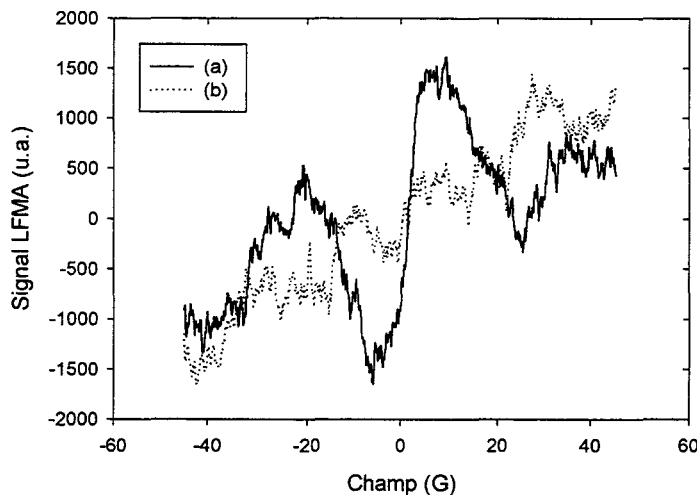


Figure IV.22. Signal LFMA d'un échantillon d'IHIC réduit avant (a) et après (b) son exposition à l'air.

Pour y répondre, il faut d'abord comparer la forme des signaux LFMA de nos échantillons à celles de la littérature. En effet, on y trouve [47] une liste des artefacts possibles, c'est-à-dire les phénomènes non supraconducteurs pouvant donner lieu à de la LFMA, et qu'il faut connaître pour interpréter convenablement les signaux obtenus :

- 1) Les semi-conducteurs présentent une résistance qui dépend du champ magnétique appliqué et qui donne lieu à une absorption micro-onde caractéristique en fonction du champ magnétique : linéaire à champ "faible" (environ 500 G pour AsGa dopé n) puis saturation.
- 2) Une absorption micro-onde peut également être provoquée par la rotation de dipôles magnétiques. Dans ce cas, plus le champ magnétique est intense, plus la probabilité de réorientation du dipôle est faible, ce qui donne un signal caractérisé par $d\chi''/dH < 0$ pour $H > 0$.
- 3) Les matériaux contenant des ions capables d'induire des champs magnétiques internes (ions de transition par exemple) peuvent présenter des signaux d'absorption micro-onde à bas champ, due à la levée de dégénérescence en champ nul (Zero-Field Splitting). Il semble que les signaux LFMA présentés par le Pyrex [48] soient de ce type.
- 4) Enfin, les composés ferromagnétiques présentent des signaux LFMA également dépendants du champ, à savoir linéaires avec une cassure de la pente.

On présente sur la figure IV.23 le signal LFMA du Rb_3C_{60} tiré de la littérature [44]. Les différences observées avec les signaux LFMA des composés non supraconducteurs sont significatives et on peut facilement caractériser un signal LFMA d'origine supraconductrice. Dans le cas des dipôles magnétiques, des composés ferromagnétiques ou encore des systèmes présentant une levée de dégénérescence en champ nul, le signal à bas champ présente la même phase qu'un signal RPE classique. Le signal LFMA d'un composé supraconducteur est caractérisé par une phase opposée à celle d'un signal classique et ce signal est centré sur 0 G. C'est également le cas des signaux LFMA des semi-conducteurs mais dans ce cas, la valeur du champ d'absorption maximale du signal dérivé (ou son évolution en fonction de la température) permet de distinguer le supraconducteur du semi-conducteur : ce champ d'absorption maximale dans le cas de ce dernier composé est plus élevé (plusieurs centaines de gauss) que dans le cas des supraconducteurs (quelques gauss).

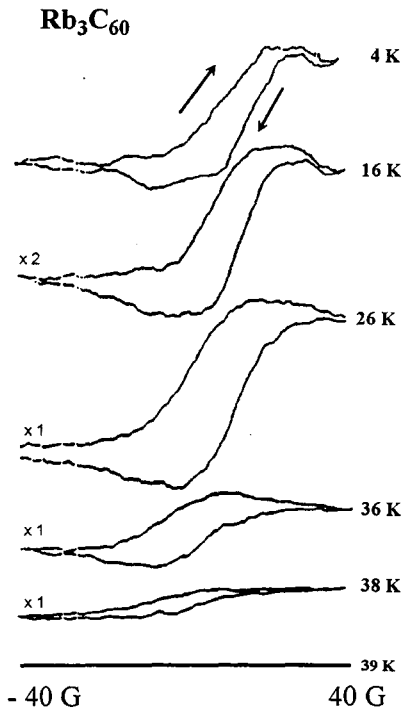


Figure IV.23. Signal LFMA du Rb_3C_{60} [44]

Tous les signaux LFMA que nous avons obtenus, que ce soit pour des échantillons synthétisés par voie humide ou par voie sèche, ont des allures similaires (figure IV.21) et les observations précédentes nous font penser qu'ils sont bien dûs à une espèce supraconductrice (inversion de la phase par rapport à un signal classique (l'absorption minimale à champ zéro correspond à la partie réelle de l'impédance) et faible valeur du champ d'absorption maximale du signal dérivé).

L'évolution de ce signal en fonction de divers paramètres peut également apporter des informations intéressantes. On trouve dans la littérature l'influence de la largeur de balayage et de l'amplitude de modulation, la fréquence de celle-ci n'ayant aucun effet sur le signal. Un hystérésis dû au piégeage du champ apparaît lorsque l'on inverse le sens du balayage, à condition que l'amplitude de modulation soit suffisamment faible. Cet hystérésis est d'autant plus apparent que la largeur de balayage augmente. L'évolution du signal en fonction de la température est quant à elle très variable et dépend de la pureté de l'échantillon.

L'évolution de la surface en fonction de la température est présentée sur la figure IV.24 et a été tracée de deux façons. La première provient de l'enregistrement à différentes températures (4, 10, 20, 30 et 40 K) du signal LFMA et du simple report de sa demi-amplitude pic-à-pic à ces différentes températures. On dispose donc de cinq points et, dans un premier temps, cette évolution nous avait fait penser à une loi de Curie, donc à une origine paramagnétique du signal, ce qui aurait écarté l'hypothèse d'une espèce supraconductrice. Plus

récemment, un nouveau contrôleur de température nous a permis d'enregistrer cette évolution non plus point par point mais en continu : il suffit de se placer au champ d'absorption maximale du signal dérivé et d'y enregistrer l'intensité en fonction de la température. Cette évolution, tout à fait "compatible" avec la précédente, ne fait évidemment plus penser à une loi de Curie mais bel et bien à un phénomène critique. L'hypothèse d'une espèce supraconductrice est tout à fait plausible et dans ce cas, une température critique de l'ordre de 10 K (et non plus 50 K) est à envisager. D'après la littérature, ce type d'évolution en fonction de la température s'apparente plus à une espèce supraconductrice sous une forme monocristalline que sous une espèce polycristalline.

Le signal ne présente pas d'hystérésis, même lorsque l'on balaye sur une grande largeur ou lorsque l'échantillon est refroidi sous un champ non nul. Cette observation est cohérente avec ce qui a été dit précédemment, à savoir une forte dilution de l'espèce supraconductrice dans nos échantillons [49]. Ceci permet également d'expliquer l'absence d'influence de l'amplitude de modulation, quoique la largeur et la surface du signal augmentent avec l'amplitude. Enfin, il faut remarquer que la fréquence de modulation n'a aucune influence.

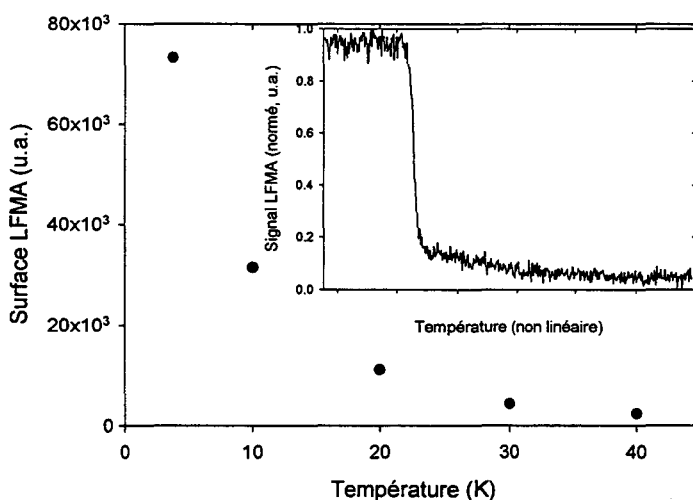


Figure IV.24. Evolution, point par point, en fonction de la température de la surface du signal LFMA d'un échantillon d'IHIC réduit par le sodure $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$. Insert : évolution du pic LFMA lors d'une remontée de température (l'abscisse est presque linéaire avec T).

La surface du signal a été étudiée à 9.4 GHz (cavité TE102) pour des puissances micro-ondes comprises entre 5 et 65 mW (figure IV.25). Elle croît linéairement avec la puissance micro-onde ($\propto H_1^2$) aux puissances faibles (< 40 mW). Des mesures effectuées dans des

conditions similaires ont été également rapportées dans la littérature [50] pour des échantillons supraconducteurs de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$.

Portis [51] a examiné les données obtenues dans divers laboratoires sur des échantillons supraconducteurs granulaires. Il a montré qu'en général, l'impédance de surface croît linéairement en fonction de H_1^2 (ou de la puissance). Aux niveaux intermédiaires, la variation est linéaire en H_1 , puis devient nulle aux puissances élevées qui ne sont pas disponibles sur le spectromètre RPE que nous avons utilisé.

Il est intéressant de constater qu'il n'existe pas d'effet de puissance sur les films cristallins, mais qu'ils deviennent importants lorsque des défauts y sont mécaniquement apportés. L'origine de ces effets se trouve donc probablement dans la présence des joints de grains et d'autres défauts par lesquels le flux micro-onde pénètre dans l'échantillon.

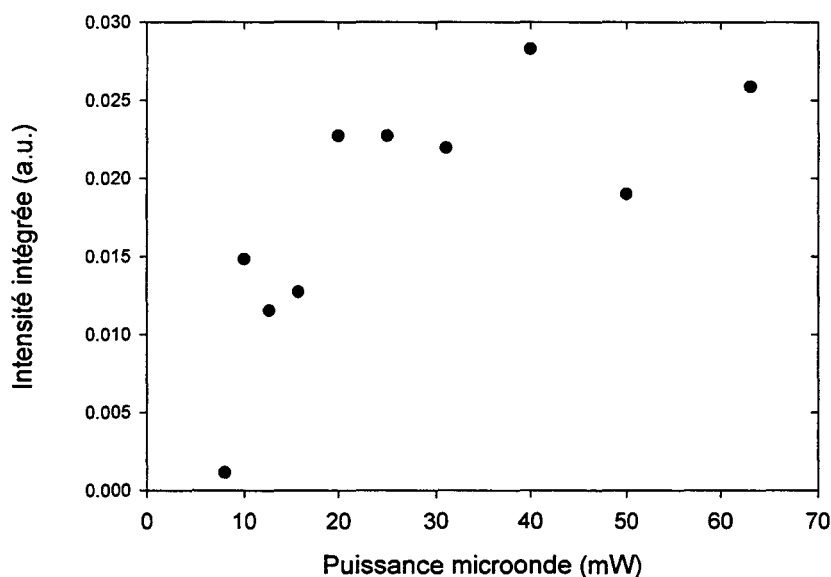


Figure IV.25. Evolution en fonction de la puissance de la surface du signal LFMA d'un échantillon d'IHIC réduit par le sodure $\text{Na}^+\text{C}222.\text{Na}^-$.

Les signaux LFMA de nos échantillons présentent donc certaines similitudes avec ceux observés pour les supraconducteurs confirmés (inversion de la phase par rapport à un classique signal RPE et faible valeur du champ d'absorption maximale) et leur étude semble indiquer la présence d'une espèce supraconductrice ayant cristallisé dans une structure très minoritaire.

IV.D.2. MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Ces mesures n'ont été effectuées que sur quelques échantillons présentant des signaux LFMA assez intenses.

Ni les mesures de susceptibilité magnétique en courant alternatif, ni les mesures sur SQUID en fonction de la température (figure IV.26) n'ont permis de déceler une cassure qui pourrait être reliée au signal LFMA (on a vérifié que ce signal a été observé avant et après les mesures de susceptibilité magnétique).

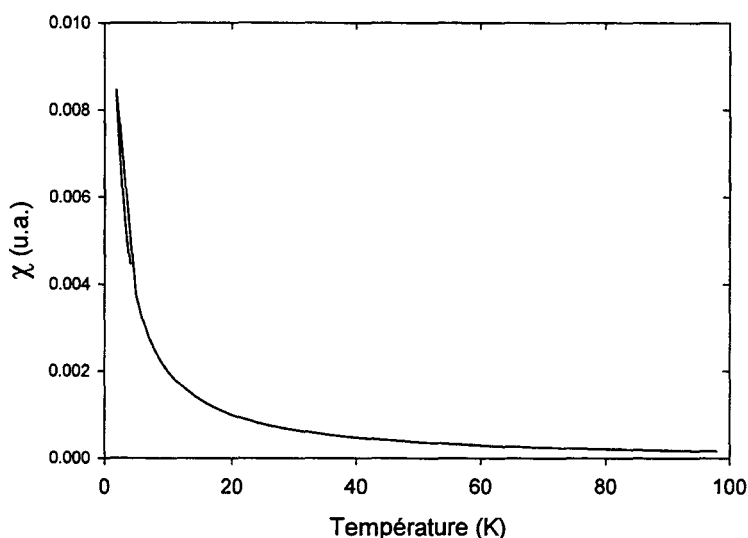


Figure IV.26. Evolution en fonction de la température de la susceptibilité magnétique d'un échantillon d'IHIC réduit par le sodure $\text{Na}^+ \text{C}_{222} \cdot \text{Na}^-$.

On trouve dans la littérature des comparaisons de la sensibilité de la LFMA avec celle de méthodes plus classiques de détection de la supraconductivité, comme le SQUID. Ainsi [49], le C_{60} dopé par K ou Rb et dilué dans le poly(2,5-dioctyloxy-p-phenylene vinylene) présente un signal LFMA à des taux de dilution de 0.5 et 1 % (pourcentages molaires) (figure IV.27). Cependant, alors que la supraconductivité de ce composé est confirmée par les mesures SQUID au taux de dilution 1 % (et au-delà), aucun signal SQUID n'est détectable au taux de dilution 0.5 %. De plus, on peut remarquer l'atténuation de l'hystérésis au taux de dilution 0.5 % par rapport au taux de dilution 1 %.

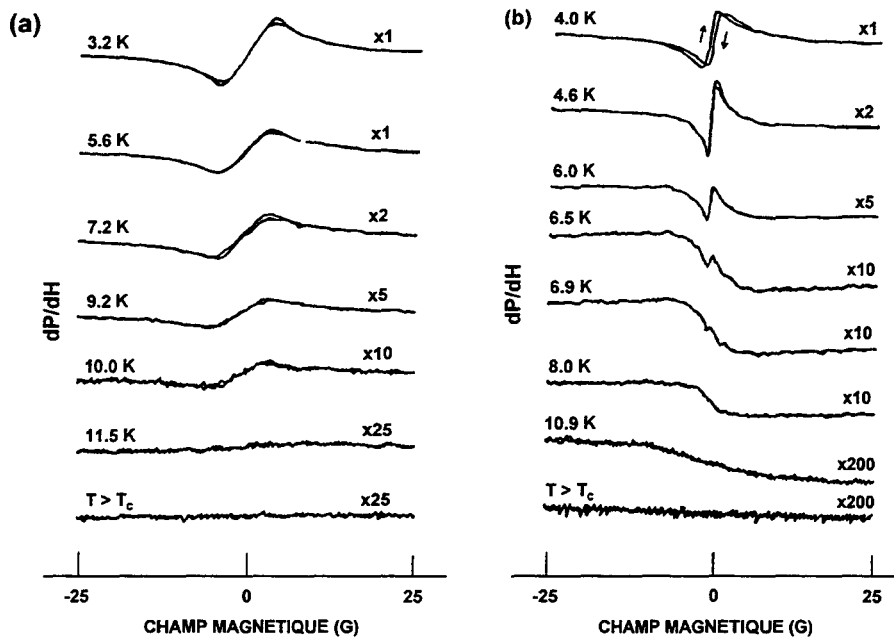


Figure IV.27. Signal LFMA d'un échantillon de K_xC_{60} dilué à un taux molaire de a) 0.5 % (non détectable au SQUID) et b) 1.0 % (détectable au SQUID) [49].

L'absence de confirmation de la supraconductivité de nos composés par les mesures de susceptibilité magnétique n'est donc pas incompatible avec les résultats LFMA précédemment décrits (technique plus sensible). D'autant plus que les mesures de susceptibilité ont permis d'écarter toute origine magnétique (transition ferromagnétique par exemple) à l'existence des signaux LFMA de nos échantillons.

IV.D.3. CONCLUSION

Les signaux LFMA observés sur certains de nos échantillons d'IHIC réduit proviennent d'une phase supraconductrice diluée composée d'IHIC réduit et probablement cristalline, vu l'évolution du signal LFMA en fonction de la température.

L'étude de ces signaux et les mesures de susceptibilité magnétique permettent d'écarter toute autre origine actuellement connue.

L'absence d'hystéresis du signal, même en faisant varier la largeur de balayage ou l'amplitude de modulation, ainsi que l'absence de signal supraconducteur lors des mesures de susceptibilité magnétique, confirment le caractère dilué de l'espèce supraconductrice.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] Holmes-Walker W.A., Ubbelohde A.R., *J. Chem. Soc.*, 1954, 721
- [2] Bock H., Arad C., Näther C., Havlas Z., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2393
- [3] Martin G.C., Parkyns N.D., Ubbelohde A.R., *J. Chem. Soc.*, 1961, 4958
- [4] Li P.C., Paul Devlin J., Pohl H.A., *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 1026
- [5] Dietrich B., Lehn J.M., Sauvage J.P., *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2885
- [6] Matalon S., Golden S., Ottolenghi M., *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 3098
- [7] Dye J.L., Ceraso J.M., Lok M.T., Barnett B.L., Tehan F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 608
- [8] Tehan F.J., Barnett B.L., Dye J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7203
- [9] Issa D., Dye J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3781
- [10] Dye J.L., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1084
- [11] Dye J.L., Andrews C.W., Mathews S.E., *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 3065
- [12] Skowrya J.B., Dye J.L., Pratt Jr W.P., *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, 60, 2666
- [13] Papaioannou J., Jaenicke S., Dye J.L., *J. Solid State Chem.*, 1987, 67, 122
- [14] Moeggenborg K.J., Papaioannou J., Dye J.L., *Chem. Mater.*, 1991, 3, 514
- [15] Echegoyen L., DeCian A., Fischer J., Lehn J.M., *Angew. Chem.*, 1991, 103, 884
- [16] Drew M.G.B., Harding C.J., McKee V., Morgan G.G., Nelson J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1035
- [17] Hunter J., Nelson J., Harding C., McCann M., McKee V., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1148
- [18] Harding C.J., Lu Q., Malone J.F., Marrs D.J., Martin N., McKee V., Nelson J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1739
- [19] Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R., *Nature*, 1991, 350, 600
- [20] Kochansky G.P., Hebard A.F., Haddon R.C., Fiory A.T., *Science*, 1992, 255, 184
- [21] Holczer K., Klein O., Huang S-M., Kaner R.B., Fu K-J., Whetten R.L., Diederich F., *Science*, 1991, 252, 1154
- [22] Bensebaa F., Xiang B., Kevan L., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 6118
- [23] Xiang X-D., Hou J.G., Briceño G., Vareka W.A., Mostovoy R., Zettl A., Crespi V.H., Cohen M.L., *Science*, 1992, 256, 1190
- [24] Wang H.H., Kini A.M., Savall B.M., Carlson K.D., Williams J.M., Lykke K.R., Wurz P., Parker D.H., Pellin M.J., Gruen D.M., Welp U., Kwok W.K., Fleshler S., Crabtree G.W., *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 2838
- [25] Schlueter J.A., Wang H.H., Lathrop M.W., Geiser U., Carlson K.D., Dudek J.D., Yaconi G.A., Williams J.M., *Chem. Mater.*, 1993, 5, 720

- [26] Buffinger D.R., Ziebarth R.P., Stenger V.A., Recchia C., Pennington C.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 9267
- [27] Vasseur O., DEA, Lille, 1994
- [28] Taylor E.C., *Advances in organic chemistry, methods and results, volume 8*, Wiley Interscience Publishers, 1972, 459 p.
- [29] Solodovnikov S.P., *Russian Chemical Bulletin*, 1995, 44, 2096
- [30] Schlüter M., Lannoo M., Needels M., Baraff G.A., Tomanek D., *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53, 1473
- [31] Bock H., Näther C., Ruppert K., Havlas Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6907
- [32] Bock H., Näther C., Ruppert K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 765
- [33] Dye J.L., communication personnelle
- [34] Thrane B.P., Thèse de doctorat, Grenoble, 1996
- [35] Bock H., Näther C., Havlas Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 3869
- [36] Bock H., Ruppert K., Näther C., Havlas Z., Herrmann H-F., Arad C., Göbel I., John A., Meuret J., Nick S., Rauschenbach A., Seitz W., Vaupel T., Solouki B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, 31, 550
- [37] Questaigne V., Simonet J., Rousseau A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1992, 129, 37
- [38] Harding C.J., Lu Q., Malone J.F., Marrs D.J., Martin N., McKee V., Nelson J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 1739
- [39] Schlueter J.A., Welp U., Wang H.H., Geiser U., Williams J.M., Bauer M.J., Cho J.M., Smart J.L., Taha S.A., *Physica C*, 1993, 216, 305
- [40] Bensebaa F., Kevan L., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 2717
- [41] Ivanshin V.A., Schauwecker R., Warden M., Erhart P., Keller H., Guentherodt H.J., Lang H.P., Thommengeiser V., *Physica C*, 1996, 260, 167
- [42] Eaton S.S., More K.M., Sawant B.M., Eaton G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6560
- [43] A. Carington, A.D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, Ed., 1967, p.120
- [44] Bensebaa F., Xiang B., Kevan L., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 10258
- [45] Wang D.M., *Solid State Comm.*, 1995, 94, 767
- [46] Demol F., Vasseur O., Sauvage F-X., De Backer M., Lannoo M., *Full. Sci. Tech.*, 1996, 4, 1169
- [47] Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Tisnek T.V., *Supercond. Sci. Technol.*, 1995, 8, 368
- [48] Glarum S.H., Marshall J.H., Schneemeyer L.F., *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 7491
- [49] Yoshino K., Zakhidov A.A., Kajii H., Araki H., Tada K., Noguchi T., Ohnishi T., Yakushi K., *Physica C*, 1996, 264, 161
- [50] Rezende S.M., de Aguiar F.M., *Phys. Rev. B*, 1989, 39, 9715
- [51] Portis A.M., *J. Supercond.*, 1992, 5, 319

CONCLUSION

Nous avons appliqué les résultats d'un calcul théorique, celui de la théorie BCS appliquée aux M_3C_{60} , à la recherche de nouveaux systèmes moléculaires supraconducteurs et l'Iso-Hexa-Imino-Cryptand a été choisi comme pseudo-fullerène : c'est une molécule organique au nombre d'atomes relativement limité présentant une courbure importante et contenant des groupements de basse énergie accepteurs d'électrons. Ceci a permis sa réduction par les métaux alcalins et les distances intermoléculaires élevées permettent d'y envisager l'intercalation des cations formés car l'IHIC a la particularité d'être un cryptand à faible pouvoir complexant. De plus, sa synthèse est assez aisée, il semblait donc être le candidat idéal pour débiter la recherche de nouveaux composés organiques pouvant être supraconducteurs une fois réduits. D'ailleurs, un travail théorique a été effectué parallèlement au travail expérimental et des calculs ont montré que le choix de l'IHIC était judicieux.

Les études de spectrophotométrie visible et RPE des solutions d'IHIC réduit électrochimiquement ou par les métaux alcalins, comparées à celles de l'une de ses branches, ont permis de montrer qu'il existe deux degrés de réduction : un premier où la solution contient de l'IHIC sous forme de complexe de valence mixte ou de pi-dimère (où globalement au moins une branche du cryptand possède un électron) et un deuxième où l'une des trois branches est di-réduite. De plus, la structure des anions radicalaires obtenus met en jeu des interactions avec le cation et les mécanismes de la réduction d'une branche du cryptand ne peuvent être transposés directement à l'IHIC.

Pour obtenir ces différents composés à l'état solide, plusieurs méthodes de synthèse ont été essayées. La méthode consistant à faire réagir à basse température une solution d'IHIC dans le THF de concentration connue sur un miroir de métal alcalin de masse connue est celle qui donne les résultats les plus reproductibles du point de vue des spectres RPE et LFMA. Cependant, les produits obtenus ne sont pas purs et toutes les tentatives de cristallisation ont pour l'instant échoué. La caractérisation par émission de flamme, RMN et infrarouge des produits obtenus montre d'ailleurs la présence de solvant dans nos échantillons.

L'utilisation de la LFMA pour rechercher la présence de phase supraconductrice dans ces échantillons a permis de s'affranchir de l'influence de ces impuretés. La comparaison des

signaux LFMA obtenus et des signaux des supraconducteurs classiques montre l'existence probable d'une phase supraconductrice très diluée dans nos échantillons.

Ces premiers résultats encourageants offrent différentes voies pour poursuivre les recherches. Toutes les méthodes de recristallisation n'ont évidemment pas été essayées. Ainsi, des cristaux d'IHIC réduits mais contenant de la méthylamine autour du cation métallique ont pu être récemment obtenus par l'équipe du Pr Dye, sans toutefois présenter de signe de supraconductivité. D'autre part, l'utilisation de complexants de cations, même si elle a fourni des résultats moins reproductibles que les autres méthodes, a conduit à des échantillons dont le signal LFMA est plus intense et mérite donc d'être approfondie. Une troisième voie importante est évidemment la synthèse de nouveaux pseudo-fullerènes réduits. Il s'agit notamment du triphénylène, dont le nombre d'électrons π peut laisser envisager des températures critiques plus élevées selon les calculs des théoriciens.

