

# Les premières nanoparticules de $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 4-5, p. 291-297

Dominique de Caro ; Kane Jacob ; Christophe Faulmann ; Marine Tassé ; Lydie Valade

(traduction de DeepL post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)

## Résumé

Les nanoparticules du composé  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  (Per = pérylène ;  $\text{mnt}^{2-}$  = dithiolate de maléonitrile) ont été obtenues par oxydation électrochimique du pérylène en présence de  $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Au}(\text{mnt})_2]$  et, soit d'une molécule amphiphile (OATM), soit d'un liquide ionique zwitterionique (BIBS), agissant comme agents de contrôle de la croissance. Lorsque la réaction est réalisée avec l'OATM, des nanocristaux présentant des tailles comprises entre 35 et 100 nm sont cultivés, tandis que des nanoparticules grossièrement sphériques sont observées si le BIBS est utilisé (10 à 40 nm de diamètre). Les spectres infrarouge et Raman confirment la présence de donneurs de pérylène et de ligands de dithiolate de maléonitrile dans les nanopoudres. Les mesures de conductivité électrique à température ambiante conduisent à environ  $0,025 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , une valeur typique pour les nanopoudres de composés conducteurs à base de bis(dithiolène). Enfin, les caractéristiques courant-tension des nanoparticules sphériques sont équipées d'un modèle de diode de Shockley. Un courant de saturation de 19,3 pA et une tension de seuil de 0,149 V sont extraits de ce modèle.

## 1. Introduction

En 2010, notre groupe a décrit les premières nanoparticules d'un conducteur moléculaire contenant un complexe de bis(dithiolène), c'est-à-dire le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  (TTF : tétrathiafulvalène,  $\text{dmit}^{2-}$  : 2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato) [1]. Les nanoparticules ont été précipitées à partir d'une solution d'acétone/acétonitrile contenant un liquide ionique à base d'imidazolium, agissant comme agent de contrôle de la croissance. Par la suite, des nanoparticules de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  présentant un diamètre moyen de 20 nm ont été obtenues par électrodéposition sur un fil de platine en présence d'un liquide ionique, agissant à la fois comme électrolyte de support et comme agent de contrôle de la croissance [2]. Dans la série des complexes de bis(dithiolène),  $\text{M}(\text{mnt})_2$  (M = Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Au ;  $\text{mnt}^{2-}$  : dithiolate de maléonitrile, figure 1) ont donné naissance à une grande variété de conducteurs moléculaires. Parmi eux, le  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  (Per : pérylène, figure 1) est un conducteur moléculaire de faible dimension qui continue à susciter un grand intérêt en raison de propriétés physiques inhabituelles, telles que la suppression du champ anisotrope de l'onde de densité de charge [3], ou l'état de masse supraconducteur sous pression [4]. Le  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  est généralement obtenu par la technique de l'électrocristallisation qui conduit à des monocristaux sous forme de fines aiguilles (plusieurs millimètres de long et de petites sections transversales, généralement  $0,05 \times 0,02 \text{ mm}^2$ ). Ce composé a également été cultivé sous forme d'aiguilles de taille nanométrique sur des substrats en graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), en or ou en platine [5]. Dans des conditions de faible densité de courant, les aiguilles de taille nanométrique croissent avec l'axe b perpendiculaire à la surface du substrat, en suivant un processus de nucléation homogène, contrôlé par diffusion. En utilisant des plaquettes de silicium orientées (001), notre groupe a signalé la préparation de nanofils  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  [6]. Les nanofils ont été cultivés dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique de type H en utilisant du pérylène et  $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Au}(\text{mnt})_2]$  comme composés de départ. L'oxydation du pérylène a été réalisée à une densité de courant constante de  $\sim 0,30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à température ambiante. Les nanofils de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  ont montré un comportement semi-conducteur dans la gamme 100-298 K et une valeur de conductivité à température ambiante d'environ  $0,020 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

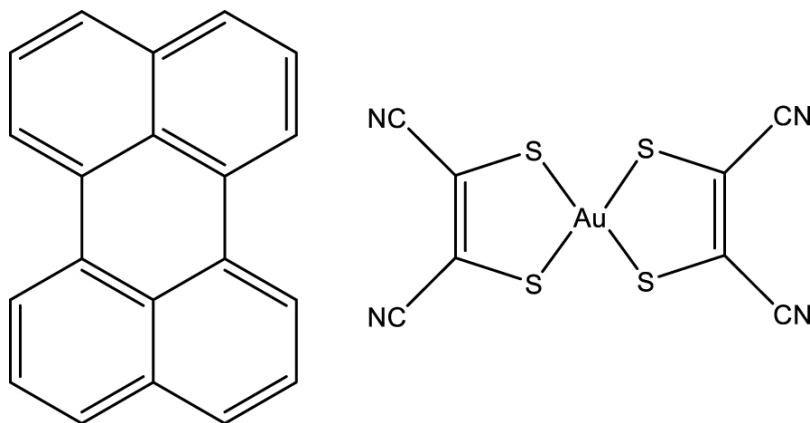


Figure 1. Formules pour le pérylène (à gauche) et l' $\text{Au}(\text{mnt})_2$  (à droite).

Les molécules amphiphiles peuvent contrôler la croissance des conducteurs à base de molécules et permettre la formation de nanoparticules [7]. Dans de nombreux cas, le conducteur moléculaire contient au moins un hétérocycle à 5 membres avec deux atomes de soufre. La molécule amphiphile de 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène) (OATM, figure 2) peut offrir deux possibilités d'interactions avec l'hétérocycle, en faveur d'un meilleur contrôle de la croissance des nanoparticules : interactions  $\pi$ - $\pi$  si l'hétérocycle contient une insaturation et interactions S...S de van der Waals. De plus, la longue chaîne octyle peut favoriser une meilleure dispersion des nanoparticules grâce aux répulsions stériques.

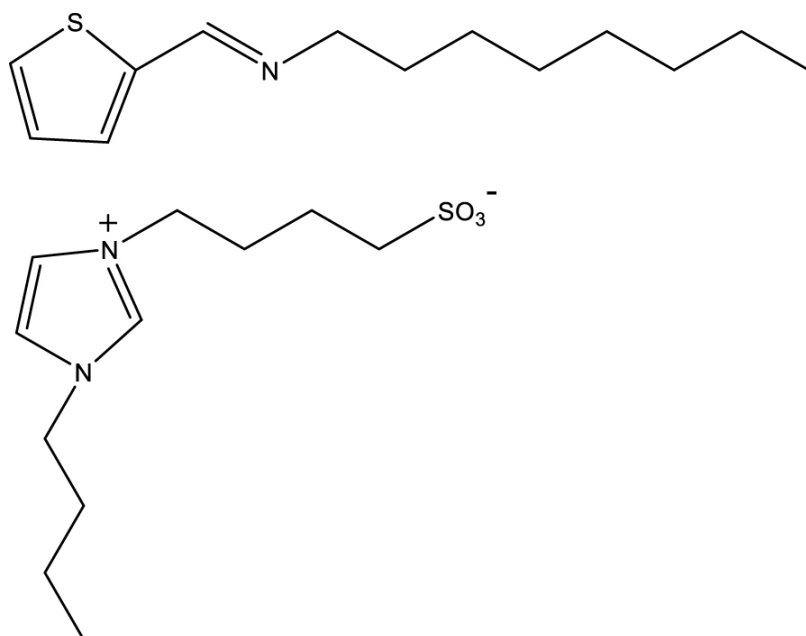


Figure 2. Formules pour les OATM (ci-dessus) et les BIBS (ci-dessous).

Dans cet article, nous avons étudié l'utilisation de l'OATM amphiphile et du liquide ionique zwitterionique 4-(3-butyl-1-imidazolio)-1-butanesulfonate (BIBS, figure 2) pour contrôler la croissance de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  en tant que nano-objets.

## 2. Section expérimentale

### 2.1. Matériels

Les solvants sont dégazés immédiatement avant leur utilisation. Pérylène,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$ , maléonitriledithiolate de sodium ( $\text{Na}_2\text{mnt}$ ), tétrachloroaurate de potassium ( $\text{KAuCl}_4$ ), 2-thiophène-carboxaldéhyde, octylamine, 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [BMIM]  $[\text{BF}_4]$ , L'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM]  $[\text{PF}_6]$ , le bis (trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM] $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  et les BIBS sont disponibles dans le commerce et utilisés sans autre purification.

## 2.2. Caractérisation

Les analyses élémentaires sont effectuées par le service de microanalyse du LCC-CNRS. La résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'OATM est réalisée dans du diméthyl sulfoxyde-d<sub>6</sub> à température ambiante sur un spectromètre Bruker Avance 400. Tous les déplacements chimiques pour <sup>1</sup>H sont relatifs au tétraméthylsilane. Les spectres infrarouges sont pris à température ambiante (dans une matrice de KBr) sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum GX. Les mesures Raman sont effectuées à l'aide d'un appareil LabRAMHR800 (Jobin Yvon). Les spectres sont obtenus à température ambiante en utilisant la raie de 632,8 nm d'un laser He-Ne. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon à travers l'objectif du microscope optique ×100, ce qui donne une taille de spot de ~1 μm<sup>2</sup>. La lumière rétrodiffusée est collectée par le même objectif, dispersée (spectrographe à grille unique, 1800 grooves·mm<sup>-1</sup>, longueur focale f = 80 cm) puis imagée sur un détecteur CCD (Andor DU420-OE). En utilisant une densité de puissance laser d'environ 1,7 × 10<sup>6</sup> W·cm<sup>-2</sup>, aucune dégradation du matériau n'est observée. Pour la microscopie électronique à transmission (MET), les échantillons sont soniqués à l'éther et placés sur une grille perforée en carbone-cuivre. Les expériences TEM sont réalisées sur un JEOL modèle JEM 1011 fonctionnant à 100 kV. Les mesures de conductivité des poudres sont effectuées sur des pastilles pressées de matériaux en poudre pure (taille : 3,14 mm<sup>2</sup> × 1 mm d'épaisseur) sans aucun broyage. Les cylindres utilisés pour presser les matériaux jouent le rôle d'électrodes. L'acquisition des données de résistance est réalisée à l'aide d'un compteur LCR Hewlett-Packard modèle 4263A. Les courbes courant-tension (I-V) sont acquises sur un AFM Smarts SPM 1000 (AIST-NT) en mode conductivité à l'aide de pointes cantilever revêtues d'Or (PPP-NCL Au-10 de Nanosensors, fréquence de résonance : 146-236 kHz, constante de force : 21-98 N·m<sup>-1</sup>, rayon de la pointe : ~10 nm). Les particules sont dispersées sur un substrat en or préalablement nettoyé à l'acétone, à l'eau, et soigneusement séché.

## 2.3. Synthèses

Le [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][Au(mnt)<sub>2</sub>] est préparé par addition de [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]Br à une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>mnt et de KAuCl<sub>4</sub> à température ambiante. La recristallisation est effectuée dans un mélange 1:2 (vol./vol.) d'acétone et d'isopropanol (rendement : 35% ; analyse élémentaire, calculée : C 31,7% ; H 3,3% ; N 11,6%, trouvé C 31,7% ; H 3,2% ; N 11,4%). L'OATM est préparée sous forme d'huile jaune pâle par la réaction de condensation du 2-thiophenecarboxaldehyde et de l'octylamine dans le toluène (rendement : 91% ; RMN <sup>1</sup>H (ppm) : 0,84 (3H, t), 1,23-1,30 (10H, m), 1,56 (2H, tt), 3,48 (2H, t), 7,12 (1H, dd), 7,43 (1H, dd), 7,62 (1H, dd), 8,43 (1H, s)).

La synthèse des nanoparticules de Per<sub>2</sub>[Au(mnt)<sub>2</sub>] est réalisée dans une cellule d'électrocrystallisation classique en forme de H équipée de deux électrodes en fil de platine (longueur L = 1 cm, diamètre d = 1 mm). Le compartiment cathodique est rempli de [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][Au(mnt)<sub>2</sub>] (20 mg, 0,03 mmol) solubilisé dans un mélange de 8 ml de dichlorométhane et 4 ml d'acétonitrile. Le compartiment anodique est rempli de pérylène (30 mg, 0,12 mmol), [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][Au(mnt)<sub>2</sub>] (40 mg, 0,07 mmol) et d'OATM (70 μL, 0,30 mmol, soit 2,5 éq. molaire par rapport au pérylène) [ou de BIBS, 78 mg, 0,30 mmol] solubilisés dans un mélange de 8 ml de dichlorométhane et 4 ml d'acétonitrile. L'électrolyse est réalisée à température ambiante dans des conditions galvanostatiques (~10 μA·cm<sup>-2</sup>). La solution anodique est vigoureusement agitée pendant toute la durée de l'électrolyse (~3,5 jours). La poudre noire de Per<sub>2</sub>[Au(mnt)<sub>2</sub>], stable à l'air, est recueillie par filtration dans le compartiment anodique (schéma 1). Rendement : 40%. Analyse élémentaire, calculée : C 58,7% ; H 2,5% ; N 5,7%, trouvé C 58,4% ; H 2,2% ; N 5,8%. IR (cm<sup>-1</sup>) : 3055 (ν<sub>CH</sub> éthylénique pour le pérylène), 2222 et 2208 (ν<sub>CN</sub> pour les ligands mnt<sup>2-</sup>), 1536 et 1512 (ν<sub>C=C</sub>), 813 (ν<sub>C-S</sub>).

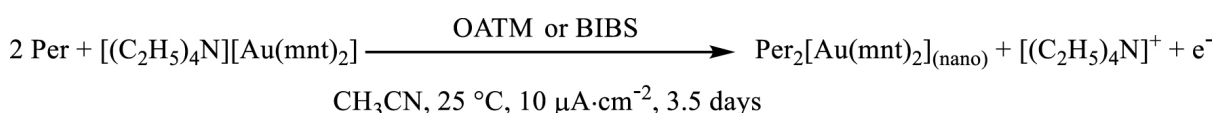


Schéma 1. Électrosynthèse de nanoparticules de Per<sub>2</sub>[Au(mnt)<sub>2</sub>] (réaction anodique).

### 3. Résultats et discussion

La technique d'électrocristallisation dans des conditions galvanostatiques et à faible densité de courant est la méthode de choix pour faire croître des monocristaux de conducteurs à base de molécules qui conviennent aux études physiques [8, 9]. En l'absence d'agitation de la solution, la qualité cristallographique du produit est bien meilleure. Lorsque l'électrosynthèse est effectuée en présence d'une molécule amphiphile ou d'une espèce ionique portant de longues chaînes de carbone volumineuses, l'électrode peut être rapidement passivée. Un brassage vigoureux est alors nécessaire pour favoriser l'accès des espèces électroactives à l'électrode.

Nous avons réalisé l'oxydation du pérylène en présence de  $[(C_2H_5)_4N][Au(mnt)_2]$ , agissant à la fois comme réactif et comme électrolyte de support, à  $10 \mu A \cdot cm^{-2}$  sous agitation pendant 3,5 jours. Les micrographies électroniques à transmission de la poudre noire brillante  $Per_2[Au(mnt)_2]$  prélevée dans le compartiment anodique mettent en évidence des cristaux de taille microscopique (figure 3). On constate donc que l'absence d'un agent de contrôle de la croissance dans la solution s'accompagne de l'absence de contrôle de la taille des cristallites à l'échelle du nanomètre.



Figure 3. Micrographie électronique pour  $Per_2 [Au(mnt)_2]$  en l'absence d'agent de contrôle de la croissance (barre = 500 nm).

Lorsque l'oxydation du pérylène est effectuée en présence de  $[(C_2H_5)_4N][Au(mnt)_2]$  et d'OATM (2,5 éq.molaire/pérylène) à  $10 \mu A \cdot cm^{-2}$  sous agitation vigoureuse pendant 3,5 jours, une poudre noire de  $Per_2[Au(mnt)_2]$  est isolée dans le compartiment anodique (voir section 2). Les micrographies électroniques mettent en évidence des nanocristaux présentant des formes et des tailles irrégulières dans la gamme 35-100 nm (figure 4). Des résultats similaires sont obtenus pour 5 éq. molaires d'OATM par rapport au pérylène. La molécule OATM joue donc un rôle crucial dans le contrôle de la croissance du  $Per_2[Au(mnt)_2]$  en tant que nano-objets. Nous supposons qu'un empilement  $\pi$  peut se produire entre le groupe thiophène de l'OATM et le cycle  $AuS_2C_4$  du ligand  $mnt^{2-}$ . De plus, les molécules d'OATM peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode de platine. Par conséquent, le processus de germination du  $Per_2[Au(mnt)_2]$  est plus étroitement contrôlé à l'interface électrode-solution, et le processus de croissance est rapidement bloqué en raison de l'encombrement stérique, ce qui conduit à des nanocristaux bien dispersés. Enfin, pour des densités de courant plus élevées, à savoir  $40 \mu A \cdot cm^{-2}$ , on observe à la fois des nanocristaux bien dispersés et des agrégats. Un taux de croissance plus rapide implique donc un moins bon contrôle de l'état de dispersion des nanocristaux.

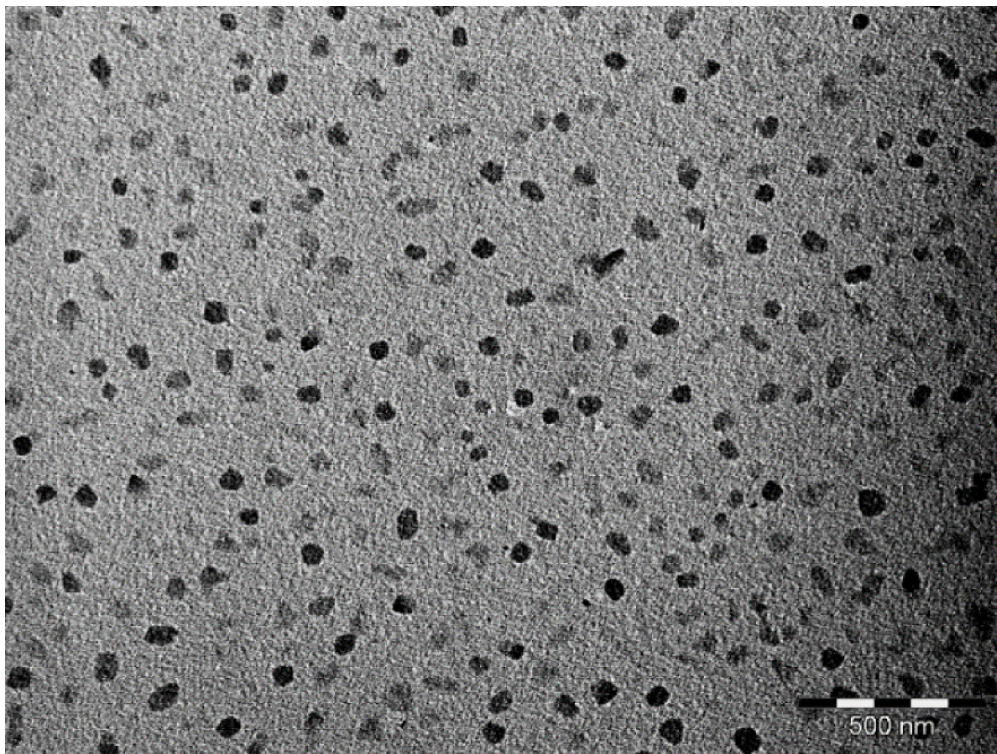


Figure 4. Micrographie électronique de nanocristaux de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  cultivés en présence d'OATM (barre = 500 nm).

Comme indiqué dans l'introduction, les liquides ioniques contenant le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium,  $[\text{BMIM}]^+$ , sont les plus souvent utilisés comme agents de contrôle de la croissance pour la préparation de conducteurs à base de molécules sous forme de nanoparticules. À basse température, le liquide ionique s'organise en microdomaines non polaires dans lesquels le confinement des espèces en croissance est plus efficace, ce qui permet d'obtenir de petites particules. L'oxydation électrochimique du pérylène en présence de  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Au}(\text{mnt})_2]$  et  $[\text{BMIM}][\text{X}]$  où  $\text{X}^-$  représente  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ou  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  conduit à  $\text{Per}_2\text{BF}_4$ ,  $\text{Per}_2\text{PF}_6$  ou  $\text{Per}_2[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ . Le contre-anion du  $\text{BMIM}^+$  prévaut sur l'anion  $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^-$  dans le produit final. Pour surmonter ce problème, nous avons donc évalué l'utilisation du liquide ionique zwitterionique, c'est-à-dire le BIPS (figure 2), comme électrolyte de soutien et agent de contrôle de la croissance dans l'électrosynthèse de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ .

Nous avons effectué l'oxydation du pérylène en présence de  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Au}(\text{mnt})_2]$  et de BIPS (2,5 éq.molaire/pérylène) à  $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  sous agitation pendant 3,5 jours. Une poudre noire de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  est isolée dans le compartiment anodique (voir section 2). Les micrographies électroniques mettent en évidence des nanoparticules grossièrement sphériques bien dispersées, dont la taille varie entre 10 et 40 nm (figure 5). En comparaison avec l'OATM, le BIPS permet un meilleur contrôle de la morphologie des particules (sphériques vs. de formes irrégulières). En outre, des particules plus petites sont cultivées (10 à 40 nm contre 35 à 100 nm). Les nanoparticules de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  obtenues en présence de BIPS sont très similaires à celles décrites précédemment pour un autre complexe de bis(dithiolène), c'est-à-dire le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  cultivé avec du  $[\text{BMIM}][\text{X}]$ , comme agent de contrôle de la croissance [2]. Le BIPS pourrait jouer un double rôle dans la croissance contrôlée de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  sous forme de nanoparticules. Comme pour l'OATM,  $\pi$ - $\pi$  interactions entre le cycle de l'imidazolium du BIPS et le cycle  $\text{AuS}_2\text{C}_4$  du ligand  $\text{mnt}^{2-}$  peuvent se produire. En outre, à la surface de l'électrode, le BIPS pourrait stabiliser l'ion  $\text{Per}^+$  par attraction électrostatique avec le sulfonate Groupe  $\text{SO}_3^-$ .

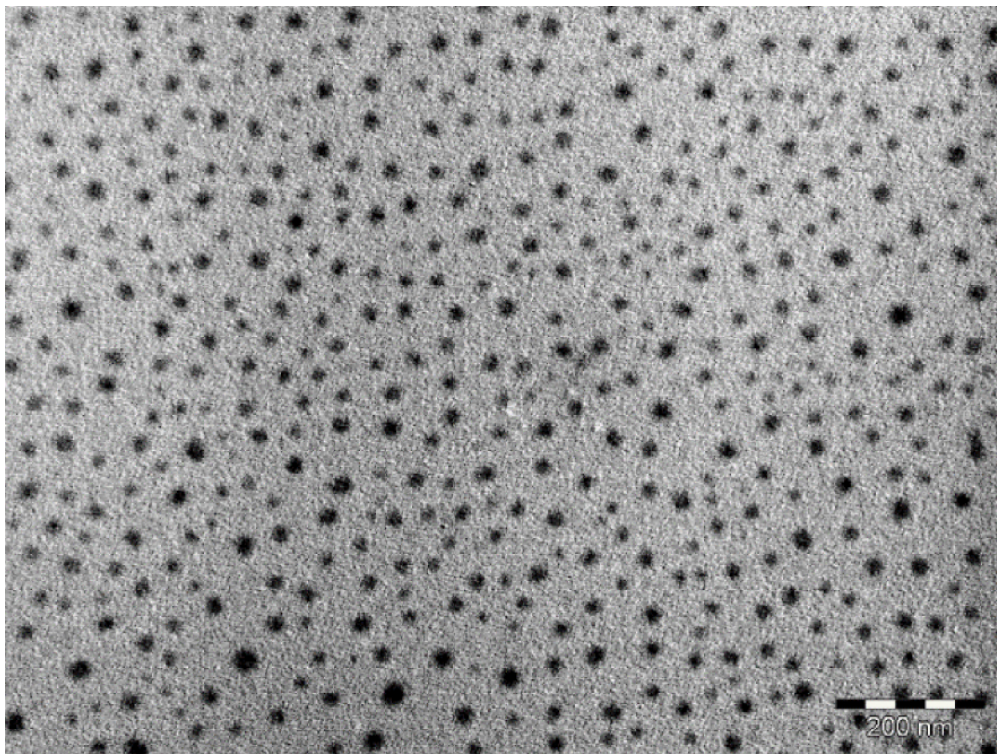


Figure 5. Micrographie électronique de nanoparticules de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  cultivées en présence de BIBS (barre = 200 nm).

Le spectre Raman pour les nanoparticules de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  (figure 6) est dominé par les modes d'étirement C=C pour les molécules de pérylène et les ligands dithiolates (dans la gamme de  $1320\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes de basse fréquence à  $370$ ,  $518$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement affectées au mode d'étirement Au-S, au mode de déformation de l'anneau  $\text{AuS}_2\text{C}_2$  et au mode d'étirement C-S [10].

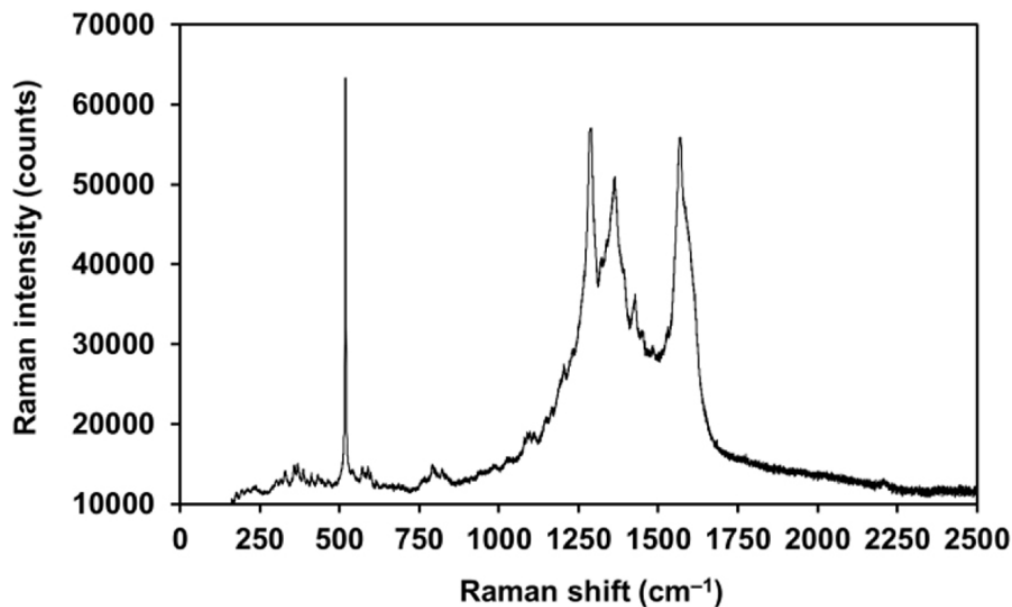


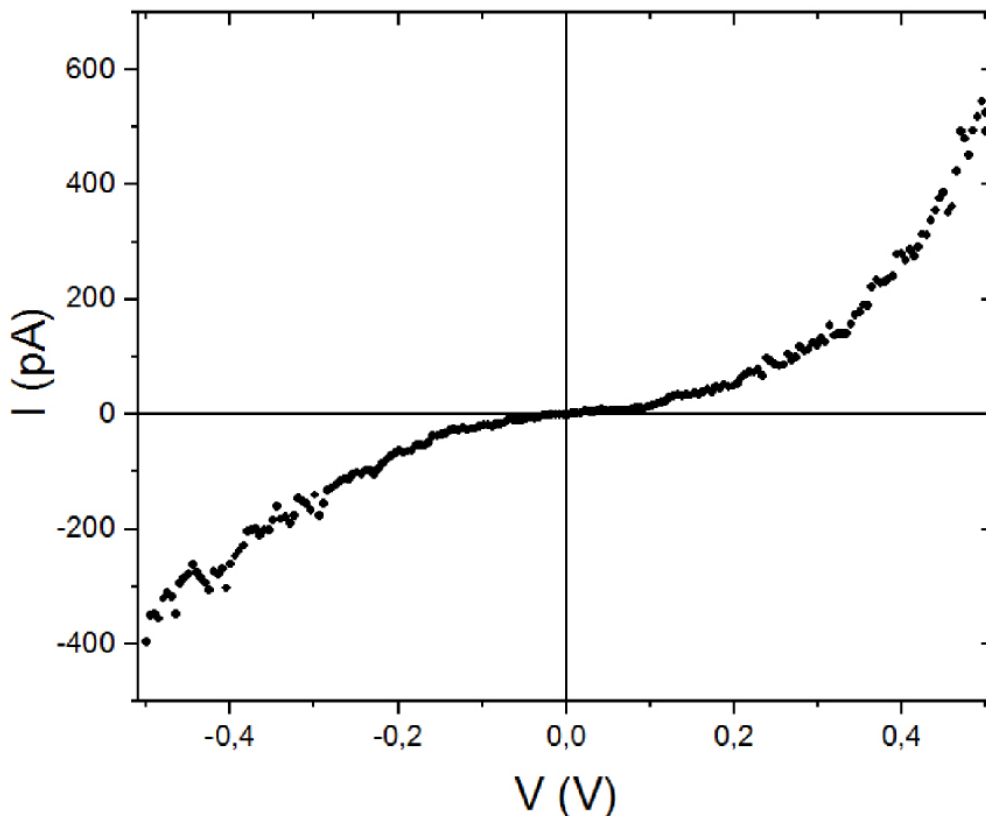
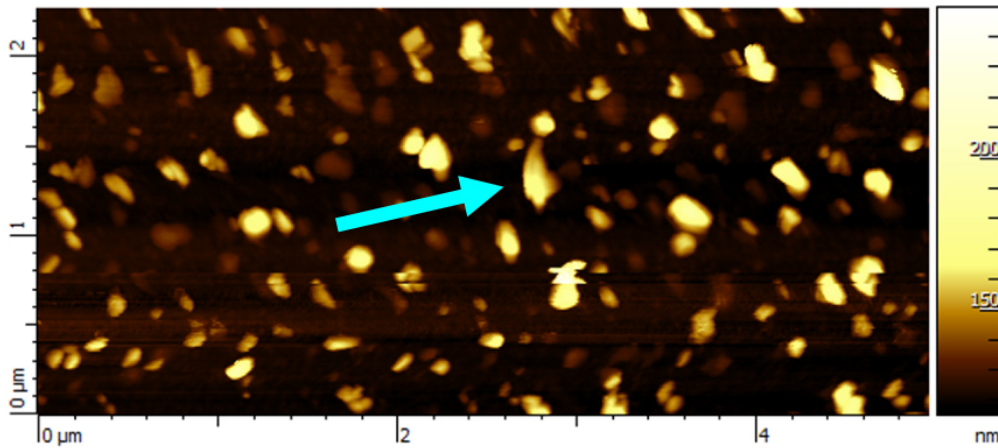
Figure 6. Spectre Raman pour les nanoparticules  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ .

Les monocristaux de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  présentent une conductivité électrique de  $700\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  le long de l'axe d'empilement (b) à  $25\text{ °C}$  [11]. Pour les nanoparticules de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  décrites dans cet article, la conductivité à température ambiante est d'environ  $0,025\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec celles rapportées pour les nanopoudres  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  préparées en présence de liquides ioniques à base de BMIM (dans la gamme  $0,01\text{-}1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [1]. La conductivité d'une pastille comprimée d'une poudre de nanoparticules est le résultat de deux contributions principales : la conductivité des particules (présentant des orientations cristallographiques aléatoires) elles-mêmes et la conductivité des frontières entre elles.

L'absence d'orientation cristallographique préférentielle des particules dans la nanopoudre et les limites résistives entre les particules expliquent une valeur de conductivité beaucoup plus faible que celle des monocristaux. La figure 7 montre la courbe I-V d'une nanoparticule individuelle de 40 nm de haut en utilisant la microscopie à force atomique conductrice (échantillon préparé en présence de BIBS). L'écart par rapport au comportement ohmique linéaire auquel on pourrait s'attendre pour une nanoparticule métallique provient des limites impliquées, telles que la nanoparticule de pointe et la nanoparticule de substrat. L'écart d'énergie observé est d'environ 0,26 eV. Un ajustement des moindres carrés de la région correspondant à des tensions de polarisation positives (de 0,00 à 0,50 V) est illustré à la figure 7. L'ajustement est obtenu à l'aide de l'équation de la diode de Shockley :

$$I = I_0[e^{\frac{V}{V_0}} - 1]$$

où  $I_0$  représente le courant de saturation et  $V_0$  la tension de seuil (barrière énergétique). À partir de l'ajustement, on obtient  $I_0 = 19,3 \pm 1,1$  pA et  $V_0 = 0,149 \pm 0,03$  V (coefficient de détermination :  $R^2 = 0,993$ ). La barrière énergétique d'activation extraite de l'ajustement (environ 0,15 eV) est relativement cohérente avec la moitié de l'écart énergétique ( $0,26/2 = 0,13$  eV). Pour l'échantillon préparé en présence de l'OATM, les courbes I-V sont bruitées et de forme asymétrique, les tensions de polarisation positives étant 2 à 3 fois plus élevées que les négatives (en valeur absolue).



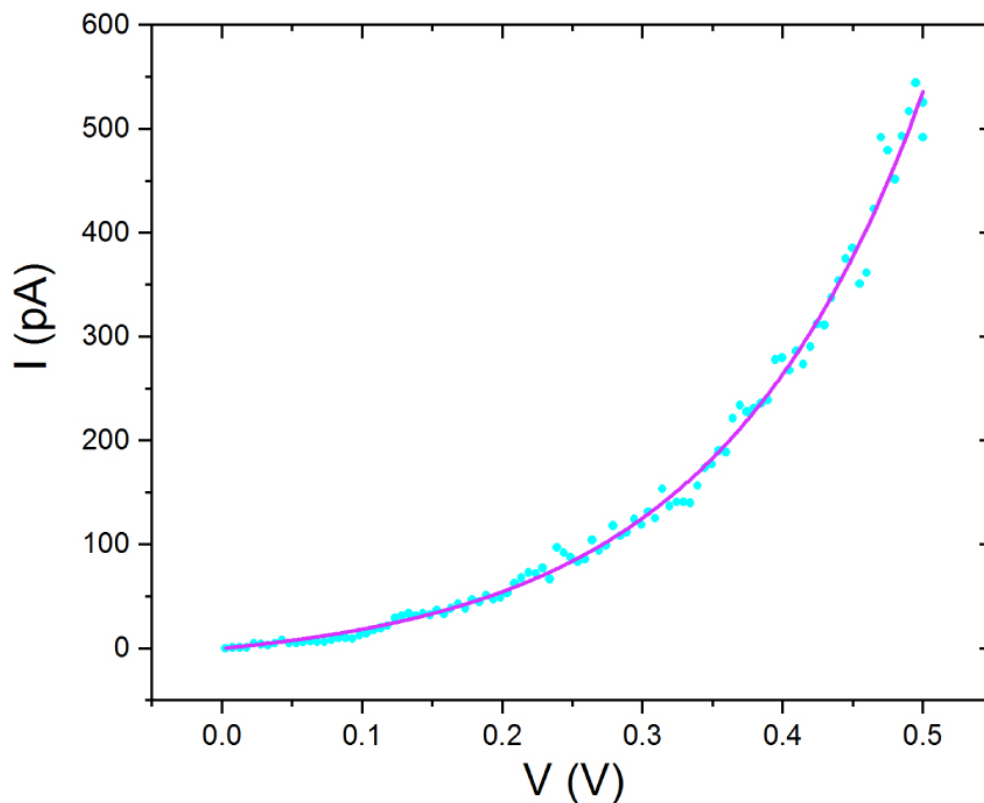


Figure 7. Image topographique pour les nanoparticules de  $\text{Per}_2 [\text{Au}(\text{mnt})_2]$  préparées avec le BIBS (en haut), courbe I-V pour la particule indiquée par la flèche (au milieu), ajustement des moindres carrés de la région correspondant aux tensions de polarisation positives (en bas).

## 4. Conclusion

Dans cet article, nous avons décrit les premières nanoparticules du conducteur organométallique  $\text{Per}_2 [\text{Au}(\text{mnt})_2]$ . Les agents de contrôle de la croissance évalués dans cette étude, à savoir l'OATM et le BIBS, ont empêché la préparation de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  sous forme de cristaux microscopiques. Des nanocristaux de forme irrégulière sont cultivés en présence d'OATM, tandis que des nanoparticules sphériques sont obtenues si le BIBS liquide ionique zwitterionique est utilisé. Il a été rapporté que le  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  présente une assez bonne valeur de puissance thermique de  $S = 40 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  [12]. De plus, la conductivité thermique  $\lambda$  est très faible pour les conducteurs à base organique comme les nanoparticules [13]. Comme l'efficacité thermoélectrique d'un matériau est évaluée par son facteur de mérite  $ZT$  dans lequel  $S^2$  est au numérateur et  $\lambda$  au dénominateur, les nanoparticules de  $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  décrites dans cet article pourraient être intéressantes comme l'un des composants des dispositifs thermoélectriques à base organique. En outre, notre étude ouvre la voie à la préparation potentielle de nanoparticules de systèmes  $\text{Per}_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$  dans lesquels  $\text{M}^{\text{III}}$  est un centre magnétique tel que  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{III}}$  ou  $\text{Pt}^{\text{III}}$ . Des systèmes tels que les nanoparticules pourraient être intéressants pour les études physiques fondamentales.

## Bibliographie

- [1] D. de Caro; K. Jacob; C. Faulmann; J.-P. Legros; F. Senocq; J. Fraxedas; L. Valade Synth. Met. Volume 160 (2010), pp. 1223-1227
- [2] D. de Caro; C. Faulmann; L. Valade; K. Jacob; I. Chtioui; S. Foulal; P. de Caro; M. Bergez-Lacoste; J. Fraxedas; B. Ballesteros; J. S. Brooks; E. Steven; L. E. Winter Eur. J. Inorg. Chem. Volume 8 (2014), pp. 4010-4016
- [3] J. S. Brooks; D. Graf; E. S. Choi; M. Almeida; J. C. Dias; R. T. Henriques; M. Matos Curr. Appl. Phys. Volume 6 (2006), pp. 913-918
- [4] D. Graf; J. S. Brooks; M. Almeida; J. C. Dias; S. Uji; T. Terashima; M. Kimata Europhys. Lett. Volume 85 (2009), pp. 27009-27013



- [5] M. L. Afonso; R. A. L. Silva; M. Matos; A. S. Viana; M. F. Montemor; M. Almeida Langmuir Volume 28 (2012), pp. 4883-4888
- [6] J.-P. Savy; D. de Caro; C. Faulmann; L. Valade; M. Almeida; T. Koike; H. Fujiwara; T. Sugimoto; J. Fraxedas; T. Ondarçuhu; C. Pasquier New J. Chem. Volume 31 (2007), pp. 519-527
- [7] D. de Caro; C. Faulmann; L. Valade Nanoparticles of Organic Conductors, Molecular Materials: Preparation, Characterization, and Applications (S. Malhotra; B. L. V. Prasad; J. Fraxedas (dir. publ.), eds.), CRC Press, Boca Raton, 2017, pp. 127-149
- [8] P. Cassoux; L. Valade; P.-L. Fabre Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure, Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology (A. B. P. Lever (dir. publ.), ed.), Elsevier, Amsterdam, 2003, 761 pages
- [9] P. Batail; K. Boubekeur; M. Fourmigué; J.-C. P. Gabriel Chem. Mater. Volume 10 (1998), pp. 3005-3015
- [10] M. K. Johnson Vibrational Spectra of Dithiolene Complexes, Dithiolene Chemistry Synthesis, Properties, and Applications (E. I. Stiefel (dir. publ.), ed.), John Wiley & Sons, Hoboken, 2004, pp. 213-266 | Article
- [11] M. Almeida; R. T. Henriques Perylene Based Conductors, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers (H. Singh Nalwa (dir. publ.), ed.), Volume 1, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, 87 pages
- [12] M. Matos; G. Bonfait; I. C. Santos; M. L. Afonso; R. T. Henriques; M. Almeida Magnetochemistry Volume 3 (2017), pp. 22-34
- [13] I. Chtioui-Gay; C. Faulmann; D. de Caro; K. Jacob; L. Valade; P. de Caro; J. Fraxedas; B. Ballesteros; E. Steven; E. S. Choi; M. Lee; S. M. Benjamin; E. Yvenou; J.-P. Simonato; A. Carella J. Mater. Chem. C Volume 4 (2016), pp. 7449-7454