

## Effects of structural factors on the pi-dimerization and/or disproportionation of the cation radical of extended TTF containing thiophene-based pi-conjugated spacers.

Submitted by Magali Allain on Mon, 05/11/2015 - 09:57

Titre	Effects of structural factors on the pi-dimerization and/or disproportionation of the cation radical of extended TTF containing thiophene-based pi-conjugated spacers.
Type de publication	Article de revue
Auteur	Fr�re, Pierre [1], Allain, Magali [2], Elandaloussi, El Hadj [3], Levillain, Eric [4], Sauvage, François-Xavier [5], Riou, Amédée [6], Roncali, Jean [7]
Pays	Allemagne
Editeur	Wiley-VCH Verlag
Ville	Weinheim
Type	Article scientifique dans une revue à comité de lecture
Année	2002
Langue	Anglais
Date	15/02/2002
Numéro	4
Pagination	784-792
Volume	8
Titre de la revue	Chemistry - A European Journal
ISSN	0947-6539
Mots-clés	Cyclic voltammetry [8], radical ions [9], thiafulvalene [10]
Résumé en anglais	<p>The electrochemical and chemical oxidation of extended TTF 4 and 5 are analysed by cyclic voltammetry, Visible/NIR and ESR spectroscopies, and the X-ray structures of the new salts <math>5 \cdot \text{BF}_4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)</math> and <math>4 \cdot \text{ClO}_4(\text{THF})_{1/2}</math> are presented. The effects of structural factors on the <math>\pi</math>-dimerization or the disproportionation reaction of the cation radical are shown. The oxidation of compound 4 presents the successive formation of stable cation radical and dication species both in dichloromethane (DCM) and in a <math>\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}</math> mixture. In contrast, for compound 5, the stability of the oxidation states strongly depends on the nature of the solvent. In DCM, the oxidation of 5 proceeds by two close one-electron transfers while in <math>\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}</math> the dication is directly formed via a two-electron process. The X-ray structures of the two salts reveal the formation of <math>\pi</math>-dimers of cation radical. While the dimer <math>(5(2))^{2+}</math> is due mainly to <math>\pi</math>-<math>\pi</math> interactions between the conjugating spacer, the multiplication of the sulfur atoms in compound 4 contributes to stabilize the dimer by the combined effects of S-S and <math>\pi</math>-<math>\pi</math> interactions. Visible/NIR and ESR experiments confirm the higher tendency of <math>4^{\cdot+}</math> to dimerize with the occurrence of dimer and monomer in solution, while for <math>5^{\cdot+}</math> only the monomer is detected in DCM. On the other hand, by dissolution of <math>5 \cdot \text{BF}_4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)</math> in <math>\text{CH}_3\text{CN}</math>, only the neutral and the dicationic states of compounds 5 are observed owing to the disproportionation reaction.</p>

Résumé en français L'oxydation électrochimique ou chimique des analogues étendus du TTF 4 et 5 a été étudiée par voltamétrie cyclique et par spectroscopies Visible/proche-IR et RPE. La corrélation de la structure des radicaux cations et de leur aptitude à dimériser ou à se dismuter est discutée. En solution dans le dichlorométhane (DCM) ou dans un mélange acétonitrile/tétrahydrofurane (CH<sub>3</sub>CN/THF), le composé 4 s'oxyde réversiblement en cation radical puis en dication. La présence d'un système conjugué plus étendu pour le composé 5 facilite l'accès au dication. Ainsi l'oxydation de 5 s'effectue en deux étapes monoélectroniques très proches dans le DCM, tandis qu'une seule étape à deux électrons est observée dans le mélange CH<sub>3</sub>CN/THF. Des monocristaux des sels 5·BF<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et 4·ClO<sub>4</sub>(THF)<sub>1/2</sub> ont été analysés par diffraction des rayons X. La structure des sels révèle la formation de dimères de radicaux cations. Pour le composé 4, enrichi en atome de soufre, les dimères (4(2))<sub>2</sub><sup>+</sup> sont stabilisés à la fois par des interactions π-π et des interactions soufre-soufre. En solution dans le dichlorométhane ou l'acétonitrile, la présence de dimère est observée. Pour le composé 5 le processus de dimérisation est principalement dû à des interactions π entre les systèmes conjugués. En solution dans le dichlorométhane, seule la présence de radicaux cations est détectée, tandis que dans l'acétonitrile, ces derniers se dismutent en dications et donneurs neutres.

URL de la notice <http://okina.univ-angers.fr/publications/ua11182> [11]

DOI 10.1002/1521-3765(20020215)8:4<784::AID-CHEM784>3.0.CO;2-U [12]

Titre abrégé Chem. Eur. J.

Identifiant (ID) 11857692 [13]

PubMed

---

## Liens

- [1] <http://okina.univ-angers.fr/pierre.frere/publications>
- [2] <http://okina.univ-angers.fr/magali.allain/publications>
- [3] [http://okina.univ-angers.fr/publications?f\[author\]=19832](http://okina.univ-angers.fr/publications?f[author]=19832)
- [4] <http://okina.univ-angers.fr/eric.levillain/publications>
- [5] [http://okina.univ-angers.fr/publications?f\[author\]=19833](http://okina.univ-angers.fr/publications?f[author]=19833)
- [6] [http://okina.univ-angers.fr/publications?f\[author\]=18095](http://okina.univ-angers.fr/publications?f[author]=18095)
- [7] <http://okina.univ-angers.fr/jean.roncali/publications>
- [8] [http://okina.univ-angers.fr/publications?f\[keyword\]=4779](http://okina.univ-angers.fr/publications?f[keyword]=4779)
- [9] [http://okina.univ-angers.fr/publications?f\[keyword\]=17782](http://okina.univ-angers.fr/publications?f[keyword]=17782)
- [10] [http://okina.univ-angers.fr/publications?f\[keyword\]=17783](http://okina.univ-angers.fr/publications?f[keyword]=17783)
- [11] <http://okina.univ-angers.fr/publications/ua11182>
- [12] [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765\(20020215\)8:4<784::AID-CHEM784>3.0.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765(20020215)8:4<784::AID-CHEM784>3.0.CO;2-U)
- [13] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11857692?dopt=Abstract>

Publié sur *Okina* (<http://okina.univ-angers.fr>)