



HAL
open science

TETRATHIAFULVALENES : Ligands Multifonctionnels et Nouveaux Systèmes Donneur-Accepteur

François Riobé

► **To cite this version:**

François Riobé. TETRATHIAFULVALENES : Ligands Multifonctionnels et Nouveaux Systèmes Donneur-Accepteur. Chimie. Université d'Angers, 2009. Français. NNT : . tel-00470338

HAL Id: tel-00470338

<https://theses.hal.science/tel-00470338>

Submitted on 6 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TETRATHIAFULVALENES :
Ligands Multifonctionnels et
Nouveaux Systèmes Donneur-Accepteur

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organique et Inorganique Moléculaire

ECOLE DOCTORALE 3MPL

par **François RIOBE**

Rapporteurs : M. Didier BOURISSOU, *Directeur de Recherche, Université Paul SABATIER, Toulouse*
M. Marc FOURMIGUE, *Directeur de Recherche, Université de Rennes I*
Examineurs : Mme Marta MAS-TORRENT, *Chargé de Recherche, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Barcelone*
M. Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ, *Chargé de Recherche, Université Louis PASTEUR, Strasbourg*
M. Jean-François CARPENTIER, *Professeur, Université de Rennes I*
M. Marc SALLE, *Professeur, Université d'Angers*
M. Narcis AVARVARI, *Chargé de Recherche, Université d'Angers*

Directeur de Thèse : M. Narcis AVARVARI

Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA)
UMR 6200-CNRS, Université d'Angers, bâtiment K
2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I -LeTétraThiafulvalène : Structure, propriétés et applications

A- Présentation du motif	2
B- Premiers développements	3
C- Nouvelles applications	5
D- Objets du présent travail	7

CHAPITRE II -Les tétrathiafulvalènes chiraux

A- Intérêts de la chiralité	8
B- Matériaux moléculaires chiraux : les différentes approches	9
C- Les tétrathiafulvalènes chiraux	11
D- Travaux précédents du groupe : TTF-Oxazolines	15

CHAPITRE III - Tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) : Synthèse et élaboration de matériaux

A- Introduction	19
B- Les motifs pontés : (EDT-TTF-Ox) ₂ X	20
1) Synthèse de l'EDT-TTF-Oxazoline	20
2) [(S)-EDT-TTF-méthyl-oxazoline] ₂ PPh 3	22
3) [(S)-EDT-TTF-Me-Ox)-SiMe ₂] ₂ O 4	23
4) Conclusion	25
C- EDT-TTF-bis(oxazolines) (EDT-TTF-BOX)	25
1) Synthèse des intermediaires bis(hydroxyamides)	20
2) Synthèse des bis(oxazolines)	22
3) Préparation des (MeS) ₂ TTF-bis(oxazolines)	37
4) Conclusion	40
D- Élaboration de matériaux moléculaires chiraux	41
1) Propriétés électrochimiques des précurseurs	41
2) Expériences d'électrocristallisation	42
3) Étude théorique sur le précurseur TTF-bis(oxazoline)	45
4) Vers l'élaboration de transistors à effet de champ chiraux	51
♦ (S,S)-EDT-TTF-Me-BOX 7a	54
♦ (S,S)-EDT-TTF-bis -(iPr-hydroxyamide) 6a	55
♦ (MeS) ₂ TTF(bis(iPr-hydroxyamide)) 11	56
E- Conclusion	57

Chapitre IV - Tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) : Coordination et catalyse

A- Introduction	59
1) Les bis(oxazolines)	59
2) La symétrie C ₂	61
3) Les ligands électroactifs en catalyse	62
B- Coordination avec les ligands EDT-TTF-BOX	65
1) Préparation et structures des complexes	65
2) Étude en température.....	68
C- Catalyse énantiosélective	72
1) Cyclopropanation du styrène	72
2) Réaction de Henry.....	74
3) Amination d'un β -cétoester	78
D- Conclusion	80

Chapitre V - Systèmes tétrathiafulvalène-accepteur : Structures et propriétés

A- Introduction	82
B- Système TTF-TCNQ	84
C- Accepteur quinone	86
1) Espaceurs saturés.....	86
2) Espaceurs conjugués	87
3) Formes fusionnées	88
D- Accepteur pyridinium et dérivés	89
E- Groupements accepteurs fluorescents	92
F- Application en photovoltaïque	95
G- Autres groupements accepteurs	95
H- Le système TTF-triazine	97

Chapitre VI - Tétrathiafulvalène-triazines

A- L'unité triazine	99
1) 1,3,5-triazine : synthèse et applications	99
2) Multiples interactions supramoléculaires	103
3) Intérêt de la symétrie C ₃	105
B- Synthèse des dérivés TTF-triazine	108
1) Voie 1 : l'ortho-méallation de l'unité TTF	108
2) Voie 2 : Le couplage de Stille.....	110

C- Caractérisation des composés 20 et 21	112
1) Structures cristallines	112
2) Mesures voltampérométriques	116
3) Spectroscopie UV/visible	116
4) Spectres RPE de 20^{••} et 21²⁺	119
5) Photoluminescence	123
D- Conclusion	125
Conclusion générale	126
Annexe A. Partie expérimentale	128
Annexe B. Données cristallographiques	144

- Introduction générale -

Ce travail présente la synthèse de deux nouvelles familles de dérivés tétrathiafulvalènes : les TTF-bis(oxazolines) (TTF-BOX) et les TTF-triazines. Dans les deux cas, les études réalisées ouvrent des perspectives prometteuses à la fois dans le domaine des matériaux moléculaires, ainsi que pour l'étude des propriétés en solution.

Le premier chapitre est consacré à un court rappel des principales caractéristiques et applications du TTF comme précurseur de matériaux conducteurs et comme unité électroactive dans des systèmes isolés.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux matériaux moléculaires chiraux et plus précisément à la stratégie qui consiste à introduire la chiralité sur des précurseurs tétrathiafulvalènes. Nous reviendrons sur les objectifs de cet axe de recherche ainsi que sur les premiers résultats obtenus à Angers au cours des dernières années.

Le chapitre III discute la synthèse des TTF-bis(oxazolines) et de la mise en forme de matériaux moléculaires à partir de ces précurseurs et de leurs intermédiaires de synthèse. Les propriétés électroniques de ces arrangements cristallins sont également décrites.

Dans le chapitre IV on discute de l'utilisation des TTF-bis(oxazolines) comme ligands pour des complexes métalliques. Les caractéristiques structurales et dynamiques de ces complexes sont traitées. Cette partie reporte également les premiers essais réalisés en catalyse homogène énantiosélective, avec des complexes d'acide de Lewis, où l'influence de l'électroactivité du ligand sur l'activité du centre métallique a été prospectée.

Le chapitre V ouvre la seconde partie de ce travail qui a été consacré à l'élaboration de nouveaux systèmes TTF-accepteur. Un rappel est dressé sur les systèmes déjà décrits dans la littérature en essayant de recouvrir les différentes propriétés observées dans de tels arrangements.

Le dernier chapitre présente la synthèse des TTF-triazines ainsi que leur caractérisation. Des applications potentielles de ces nouveaux composés sont suggérées en électronique organique et en modulation de fluorescence.

- Chapitre I -

Le TétraThiaFulvalène :
Structure, propriétés et applications

Chapitre I - Le TétrathiaFulvalène :

Structure, propriétés et applications

A- Présentation du motif

Le tétrathiafulvalène ou TTF est une molécule constituée de deux hétérocycles 1,3-dithiols. Son intérêt principal réside dans sa faculté à céder un ou deux électrons, et ce, de manière parfaitement réversible. Les états radical cation puis dication obtenus par oxydation de l'unité sont stables grâce à la présence d'une conjugaison qui délocalise la charge sur l'ensemble de la molécule. De plus, contrairement à l'état neutre, les formes oxydées présentent un caractère aromatique (Figure I-1).

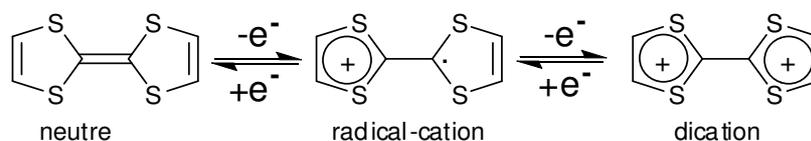


Figure I-1. Les trois états d'oxydation du TTF.

Les voltampérogrammes réalisés sur les dérivés du TTF illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour (Figure II-2). Notons ici que les potentiels observés, respectivement de 0.37 et 0.67 V/ECS pour le TTF, attestent de l'accessibilité aisée aux états oxydés par voie électrochimique ou par action d'un bon nombre d'oxydants.

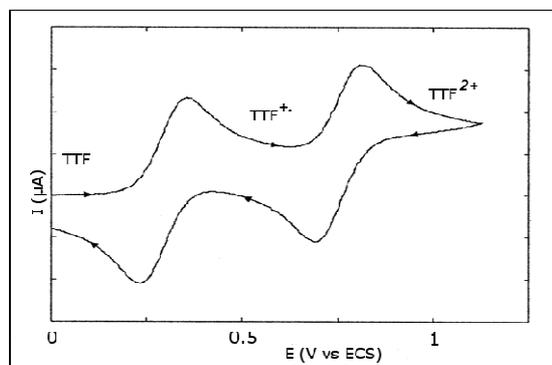


Figure I-2. Voltampérogramme du TTF (10^{-3} M dans CH_3CN , $TBAPF_6$ (10^{-1} M)).

Sur un plan structural, l'unité TTF a une conformation légèrement incurvée qui devient parfaitement plane pour l'état radical cation. En général à l'état solide, comme pour toute molécule plane aromatique, les dérivés TTF forment par l'intermédiaire du π - π stacking des empilements. Ces arrangements sont stabilisés par des interactions soufre-soufre au sein des piles mais également entre piles voisines.

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

B- Premiers développements

Il y a près d'une quarantaine d'années, Wudl et al. ont décrit la synthèse du TTF¹ suivi rapidement par les premières mesures de conductivité sur un sel de chlorure de TTF.² En 1973, on démontra qu'en associant le motif TTF avec un accepteur TCNQ (7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane) on formait un complexe à transfert de charge cristallin présentant un comportement métallique.³

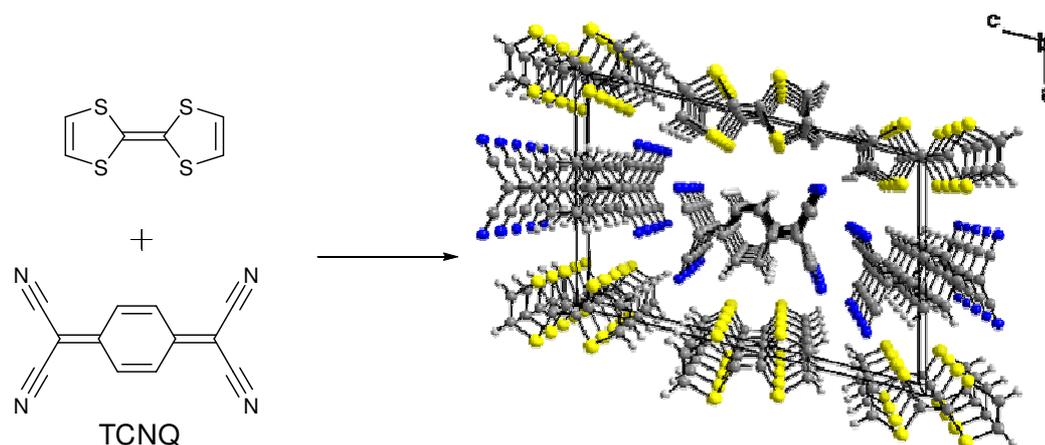


Figure I-3. Structure du TTF-TCNQ.

¹ F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453.

² F. Wudl, D. Wobshall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 671.

³ a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948; b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamaguchi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 1125.

Ces premiers résultats furent à l'origine de nombreuses recherches visant à trouver de nouveaux partenaires pour oxyder le donneur. Cependant, l'oxydation chimique reste une voie limitée pour la formation de matériaux conducteurs car seul un petit nombre d'oxydants peuvent ensuite s'associer au TTF⁺ pour former des sels cristallins. Une avancée majeure dans ce domaine a été le développement de l'électrocristallisation, qui consiste en l'oxydation électrochimique du donneur qui cocrystallise à l'électrode avec l'anion désiré, présent en solution. Cette méthode est de loin la plus utilisée⁴ puisqu'elle offre le choix parmi la vaste bibliothèque d'anions disponibles. Au début des années 80, Bechgaard et al. ont décrit les premiers comportements supraconducteurs dans des sels organiques de dérivés séléniés du TTF sous pression (anion PF₆⁻),⁵ puis à pression ambiante (anion ClO₄⁻ : Figure I-4).⁶

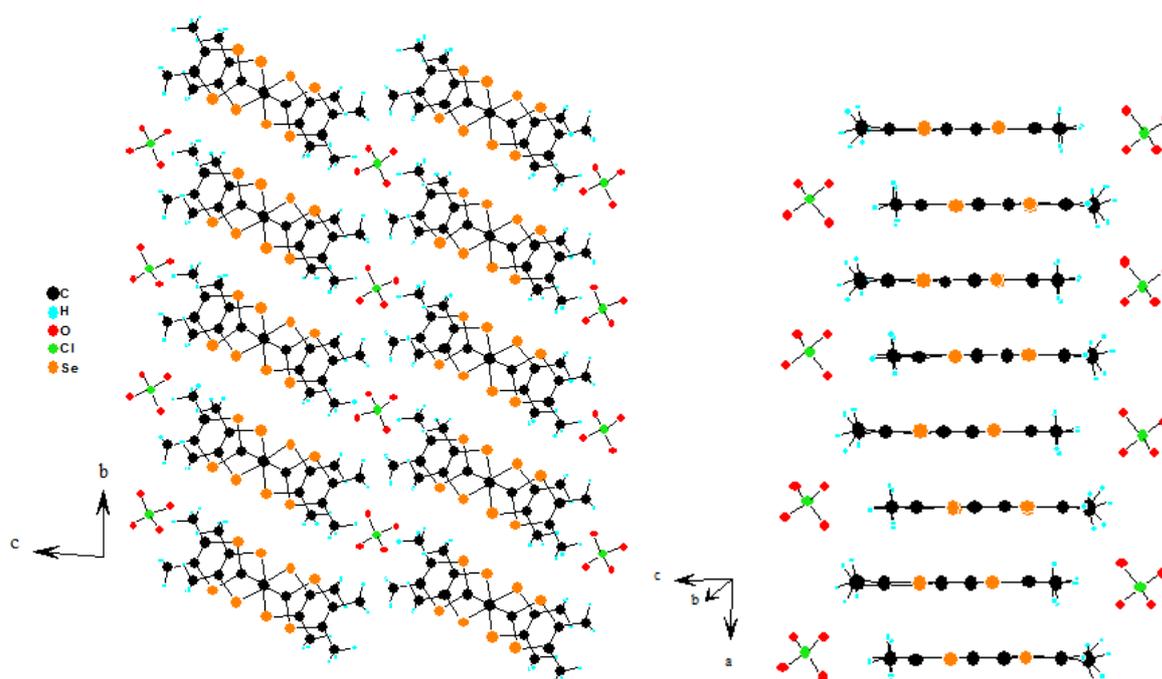


Figure I-4. Structure cristalline du (TM-TSF)₂ClO₄ (TM-TSF : tétraméthyltétraseleñafulvalène).

Parallèlement à la diversification des anions incorporés, des efforts de synthèse ont été réalisés pour modifier la structure du TTF. Des formes étendues, tel que le BEDT-TTF (Figure I-5 : composé B1), furent développées et permirent d'augmenter les interactions entre donneurs. Des fonctions furent également introduites dans le but d'organiser les arrangements cristallins par le biais d'interactions non-covalentes (Figure I-5 : B2 à B4).⁷

⁴ P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J. C. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3005.

⁵ D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, *41*, 95.

⁶ K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2440.

⁷ M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5379.

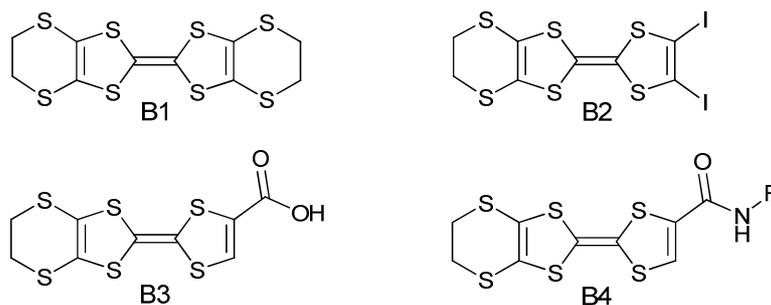


Figure I-5. Exemples de donneurs étendus et fonctionnalisés.

C- Nouvelles applications

Les matériaux moléculaires à base de TTF ont été l'objet d'un intérêt constant depuis les travaux de Wudl, mais l'amélioration de leurs propriétés électriques n'a pas été la seule motivation de ces travaux. Les chimistes cherchent désormais à exploiter la grande versatilité des assemblages organiques. En plus de la conductivité, des propriétés physiques supplémentaires peuvent être introduites dans ces matériaux⁸ via le donneur ou par l'anion sélectionné, comme par exemple le magnétisme⁹ ou la chiralité.¹⁰ Par ailleurs, les propriétés électriques ne sont plus spécifiques aux arrangements cristallins et certains groupes se sont attachés à la réalisation de films¹¹ ou de fibres¹² conductrices à base de TTF.

En marge des sels de radicaux cations, les assemblages semi-conducteurs de donneurs neutres ont été l'objet d'un regain d'intérêt ces dernières années et font partie des prétendants à une application en électronique organique,¹³ en tant que transistors à effet de champ.

La recherche de nouveaux donneurs a conduit à des développements importants concernant la synthèse et la fonctionnalisation du cœur TTF. La préparation de plusieurs synthons de départ est désormais possible dans de bonnes quantités et des fonctionnalisations éprouvées permettent l'accroche du TTF sur de plus gros motifs. En marge des études liées à

⁸ E. Coronado, J. R. Gálan-Mascarós, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 66.

⁹ E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5419.

¹⁰ N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4061.

¹¹ T. Le Gall, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, H. Dahlgaard, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3562.

¹² T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14769.

¹³ a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 827; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433.

la fabrication de matériaux moléculaires, certaines équipes ont utilisé des dérivés du TTF comme briques pour des assemblages macromoléculaires, dans le but d'utiliser son électroactivité (Figure I-6).¹⁴ En effet, ces propriétés redox parfaitement connues autorisent son utilisation comme sonde pour des processus de reconnaissance moléculaire. Par ailleurs, pouvoir modifier la nature électronique du TTF peut servir de levier pour modifier les propriétés physiques de ces macromolécules (luminescence, couleur...) ou encore leur structure (répulsion électrostatique avec dication *vs* π - π stacking pour l'état neutre).

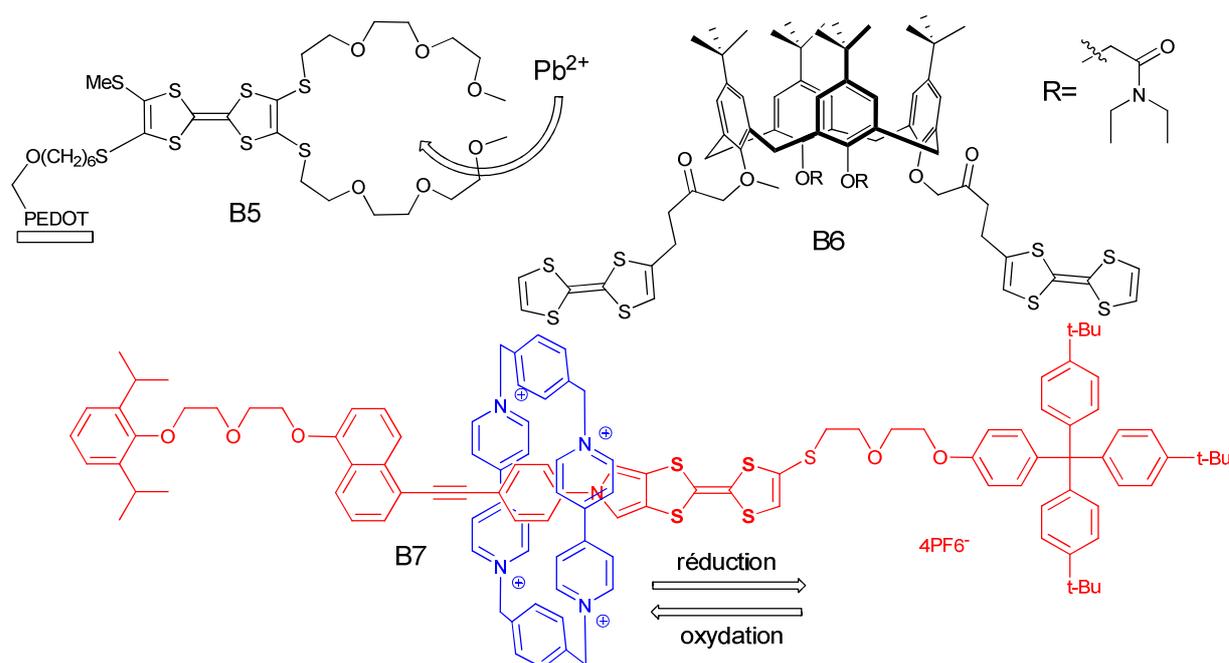


Figure I-6. Exemples de macromolécules incluant le motif TTF (Réf. B5,¹⁵ B6,¹⁶ B7.¹⁷)

¹⁴ J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1372.

¹⁵ J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12194.

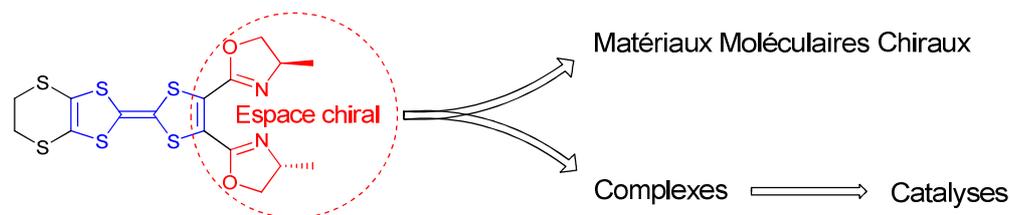
¹⁶ J. Lyskawa, M. Sallé, J. Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2233.

¹⁷ a) S. Nygaard, K.C.-F. Leung, I. Aprahamian, T. Ikeda, S. Saha, B.W. Laursen, S.-Y. Kim, S.W. Hansen, P.C. Stein, A.H. Flood, J.F. Stoddart, J. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 960; b) I. Aprahamian, W.R. Dichtel, T. Ikeda, J.R. Heath, J.F. Stoddart, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1287.

D- Objets du présent travail

Dans cette thèse, nous avons synthétisé deux nouvelles familles de donneurs en associant le TTF à des unités oxazolines et triazines. Ces dérivés présentent un intérêt tant dans le domaine des matériaux moléculaires que pour une utilisation en solution.

Les TTF-oxazolines introduisent la chiralité sur le donneur et dans les matériaux moléculaires formés. Nous souhaitons étudier l'influence de cette nouvelle dimensionnalité sur la conductivité des arrangements obtenus. D'autre part, les groupements oxazolines sont connus comme ligands dans un grand nombre de complexes métalliques et utilisés notamment en catalyse homogène énantiosélective. Nous souhaitons là aussi explorer cet aspect avec nos composés et observer l'influence du changement d'état rédox du donneur sur l'activité du centre métallique.



Les dérivés triazines sont de potentiels systèmes donneur-accepteur, bien connus pour conduire à de nombreuses applications en électronique moléculaire (conducteurs ou semi-conducteurs mono-moléculaire, diodes, transistors...), en optique non-linéaire (génération de seconde harmonique) ou encore en photovoltaïque (séparation de charge photoinduite). Ces systèmes offrent plusieurs solutions potentielles pour moduler leurs propriétés physiques (oxydation, complexation ou protonation...). Des applications comme sondes (pH, cations métalliques...) ou comme système commutable sont envisageables.



- Chapitre II -

Les tétrathiafulvalènes chiraux

Chapitre II - Les tétrathiafulvalènes chiraux

A- Intérêts de la chiralité

Depuis la découverte des sels et complexes à transfert de charge conducteurs puis supraconducteurs des tétrachalcogénofulvalènes, les chimistes et les physiciens ont combiné leurs efforts pour comprendre et améliorer les propriétés conductrices de ces matériaux. Plus récemment, une partie des recherches a exploré la possibilité de combiner ces propriétés de conduction à une autre propriété physique comme le magnétisme, les propriétés optiques, la transition de spin (...). Bien sûr, plus que la coexistence des différentes propriétés au sein du matériau, c'est l'obtention d'effets synergiques qui est recherchée. Il serait alors possible de modifier une des propriétés en jouant sur l'autre via un stimulus extérieur et ainsi aller vers des matériaux aux propriétés commutables.

On sait que la nature des propriétés physiques d'un matériau est étroitement liée à sa structure. L'élaboration de matériaux multifonctionnels représente donc un vrai défi. En effet, il s'agit d'aboutir à une architecture permettant d'une part l'existence d'au moins deux propriétés différentes, et d'autre part la présence d'interactions entre ces propriétés.¹ L'organisation de tels systèmes doit donc être envisagée à un degré supérieur à celle des matériaux mono-fonctionnels. C'est la synthèse organique et/ou inorganique qui intervient ici pour permettre la conception de motifs au design bien réfléchi qui deviendront les briques élémentaires d'une organisation supramoléculaire de géométrie adéquate. Dans ce domaine des matériaux multifonctionnels, un développement particulièrement intéressant constitue l'introduction de la chiralité. Cette propriété permet d'explorer de nouvelles possibilités et de mettre en évidence des phénomènes synergiques prédits théoriquement.² Par ailleurs, cet intérêt se justifie pleinement dans le cas des matériaux conducteurs, puisque la possibilité d'effets synergiques entre propriétés électriques et chiralité a été récemment prouvée expérimentalement. Elle a été mise en évidence grâce en particulier aux mesures effectuées

¹ E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 66.

² G. H. Wagnière, *On Chirality and the Universal Asymmetry*, Wiley-VCH, Zürich, **2007**.

sur des nanotubes de carbones chiraux par Rikken *et al.*³ Ce nouveau phénomène, nommé anisotropie magnétochirale électrique, décrit l'influence directe de la conformation du conducteur chiral sur sa conductivité, mesurée dans un champ magnétique parallèle à l'orientation du courant. L'expression de la résistance d'un conducteur chiral peut être décrite par la formule suivante :

$$R^{D/L}(I,B) = R_0 (1 + \beta \cdot B^2 + \chi^{D/L} \cdot I \cdot B)$$

avec I le courant passant dans le conducteur et B valeur du champ magnétique orienté de façon parallèle au courant. β est la magnétorésistance longitudinale existant dans tous les conducteurs. Le terme $\chi^{D/L}$ est l'anisotropie magnétochirale électrique qui diffère entre les deux énantiomères. En fait, on observe la relation $\chi^L = -\chi^D$ qui implique une différence de résistance entre les deux configurations.

La différence de conductivité qui a été observée entre deux énantiomères est assez faible. Néanmoins, bien que difficile à mesurer, l'intérêt de ce phénomène a été évoqué dans le domaine de la spintronique.⁴ De tels composés seraient également intéressants pour la mesure d'un effet Hall chiral⁵ (champ magnétique perpendiculaire à la direction du courant) et pour l'obtention de conducteurs chiroptiques.⁶

Dans ce contexte, les différentes stratégies pour la réalisation de conducteurs moléculaires chiraux sont actuellement l'objet d'un intérêt grandissant,⁷ ceci constituant également un des axes de recherche dans notre groupe depuis quelques années.

B- Matériaux moléculaires chiraux : les différentes approches

L'architecture des conducteurs moléculaires est le résultat de l'association de différentes entités (donneurs, anions, molécules de solvants...). L'apport de la chiralité dans ce type de matériaux a principalement été introduit par le biais de la fonctionnalisation des

³ (a) V. Krstic, G. L. J. A. Rikken, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 364, 51; (b) V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 11315.

⁴ G. L. J. A. Rikken, J. Folling, P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 236602.

⁵ R. Roy, C Kallin, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 174513.

⁶ D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, C. Koekelberghs, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 2133.

⁷ N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4061.

précurseurs TTF par des groupements chiraux, aspect qui sera développé dans le sous-chapitre suivant, mais les autres vecteurs de chiralité n'ont pas pour autant été ignorés.

L'utilisation d'anions chiraux (Figure II-1) est une voie activement explorée qui a déjà permis l'élaboration de plusieurs structures utilisant le BEDT-TTF comme donneur achiral. En grande partie, ces sels contiennent l'anion chiral sous sa forme racémique et à notre connaissance, seuls deux exemples présentent un seul des énantiomères dans la structure. Ainsi, le sel à valence mixte $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{Sb}_2(\text{L-tartrate})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ a été obtenu par électrocristallisation et présente un comportement semi-conducteur⁸. Récemment, des travaux réalisés par Martin *et al.* ont également permis la formation du premier sel conducteur ne contenant que la forme Λ de trisoxalatométalates ($[\text{M}(\text{ox})_3]^{3-}$).⁹ Notons que ces oxalates métalliques revêtent un intérêt supplémentaire grâce aux propriétés magnétiques supplémentaires qu'ils peuvent apporter au matériau.¹⁰

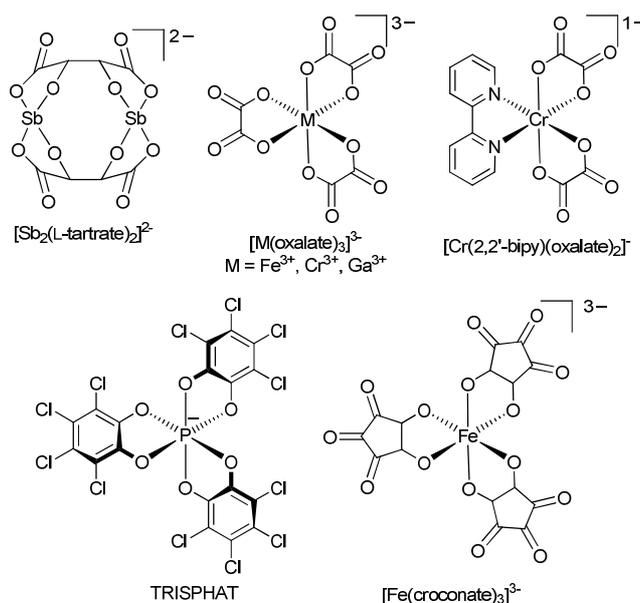


Figure II-1. Anions observés dans des sels à transfert de charge avec BEDT-TTF.

La chiralité a récemment été introduite dans des sels à transfert de charge par l'utilisation d'une molécule hôte chirale.¹¹ Dans le sel $[\text{BEDT-TTF}]_4[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{ox})_3]$, les anions oxalates associés à l'ammonium forment des cavités hexagonales dans lesquelles se

⁸ E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, A. Murcia-Martinez and E. Canadell, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8072.

⁹ L. Martin, P. Day, S-i. Nakatsuji, J-i. Yamada, H. Akutsu, P. Horton, soumis.

¹⁰ E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419.

¹¹ L. Martin, P. Day, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, W. Clegg, R. W. Harrington, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, P. McMillan and S. Firth, *CrystEngComm.*, **2007**, 9, 865.

logent des molécules de solvant (Figure II-2). L'utilisation des formes racémique et énantiopure (*S*) du 1-phényléthanol a conduit à l'obtention de deux sels isostructuraux qui diffèrent par le désordre sur la position du solvant dans sa forme racémique. Les mesures de conductivité ont montré une transition métal-isolant plus prononcée pour le sel présentant ce désordre.

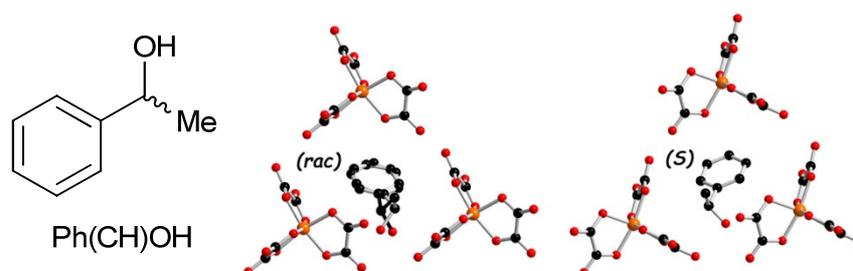


Figure II-2. Cavités formées par les anions oxalates, occupées par PhCH(Me)OH forme racémique (à gauche) et énantiopure (*S*) (à droite).

Cependant, la principale stratégie pour obtenir des conducteurs moléculaires chiraux concerne l'utilisation de donneurs chiraux obtenus par différentes approches synthétiques.

C- Les tétrathiafulvalènes chiraux

Le BEDT-TTF, précurseur d'une pléiade de matériaux conducteurs, a été le premier à se voir apporté des modifications chirales. Pour l'essentiel, elles ont été introduites en amont du schéma de synthèse, sur les 1,3-dithiol-thiones qui, après l'étape clé de couplage au phosphite, fournissent le donneur. La figure II-3 représente une fonctionnalisation par addition d'un dérivé chiral dihalogéné sur le bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate) de zinc.

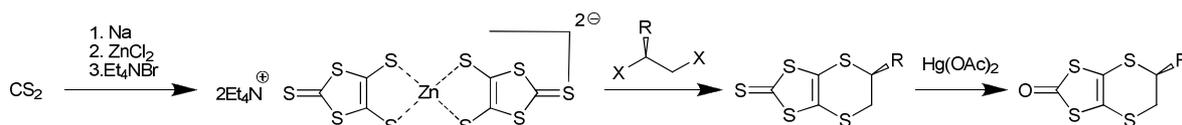


Figure II-3. Voie de synthèse des thiones chirales et de leurs homologues oxo.

Cette méthode permet l'obtention rapide des précurseurs chiraux en trois étapes de synthèse. Cependant, un inconvénient majeur de cette voie est qu'elle conduit, lors de l'étape

de couplage au phosphite, à un mélange d'isomères qui se révèlent par la suite difficilement séparables (Figure II-4).¹²

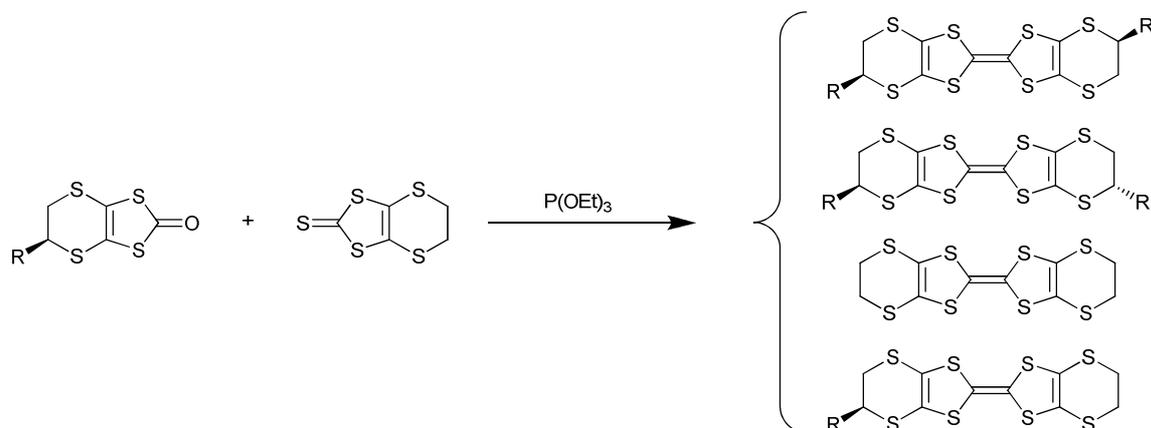


Figure II-4. Mélange d'isomères issus d'un couplage croisé.

Les formes optiquement pures obtenues par cette méthode sont généralement issues de thiones fonctionnalisées par des groupements chiraux symétriques. Le premier donneur énantiopur préparé par Dunitz suit cette approche et a été synthétisé par addition d'un ester sulfate cyclique énantiopur sur le complexe de zinc.¹³

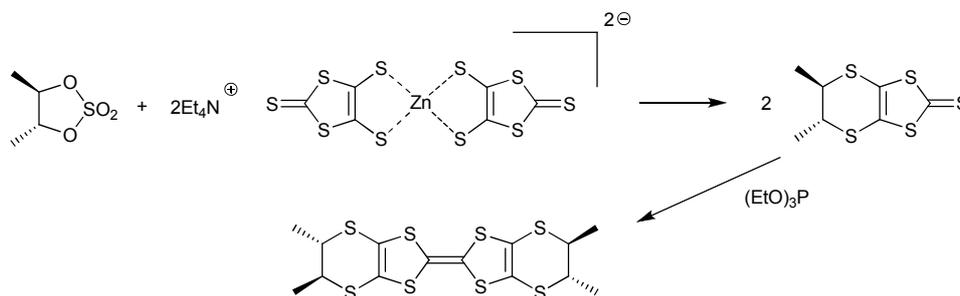


Figure II-5. Synthèse du (S,S,S,S)-tétraméthyl-BEDT-TTF.

D'autres donneurs représentatifs de cette approche synthétique sont les (S,S)-DMBEDT-TTF¹⁴ et P-(S,S)-DMEDT-TTF. Ils ont tous deux été précurseurs de sels conducteurs de compositions respectives [(S,S)-DMBEDT-TTF]₂ClO₄¹⁵ et [P-(S,S)-DMEDT-TTF]₂AuBr₂.¹⁶

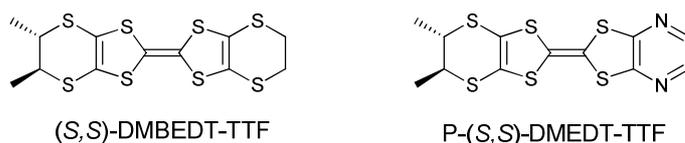
¹² J. D. Wallis, J.-P. Griffiths, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 357.

¹³ J. Dunitz, A. Karrer, J. D. Wallis, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 69.

¹⁴ a) J. S. Zambounis and C. W. Mayer, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 2737; b) C. W. Mayer and J. S. Zambounis, *Eur. Pat. Appl.*, **1991**, 90-810497.

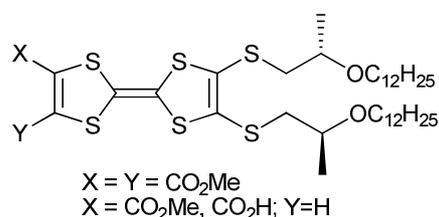
¹⁵ J. S. Zambounis, C. W. Mayer, K. Hauenstein, B. Hilti, W. Hofherr, J. Pfeiffer, M. Bürkle, G. Rihs, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 33.

¹⁶ J. S. Zambounis, J. Pfeiffer, G. C. Papavassiliou, D. J. Lagourvados, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, P. Delhaes, L. Ducasse, N. A. Fortune, K. Murata, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 211.

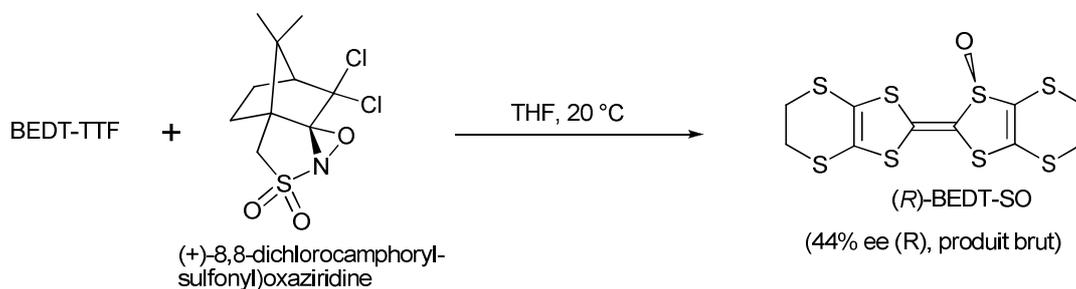

Figure II-6. Exemples de donneurs chiraux.

Les dérivés du BEDT-TTF comptent encore un grand nombre de motifs présentant une chiralité qui ne seront pas détaillés ici. Leur synthèse et leurs propriétés ont fait l'objet d'une revue il y a quelques années.¹²

Le dithiolate peut également être substitué deux fois par des chaînes chirales. Cette méthode donne accès à des thiones symétriques que l'on peut engager dans des couplages croisés. Des dérivés chiraux du TTF-diester ont été synthétisés par cette approche par Amabilino *et al.* avec de longues chaînes éthers.¹⁷


Figure II-7. dérivés porteurs de longues chaînes chirales.

Bien entendu, la chiralité peut être introduite également sur le tétrathiafulvalène après formation du motif. Un exemple inédit d'introduction de la chiralité sur le cœur TTF a été récemment décrit dans notre groupe.¹⁸ Un des atomes de soufre centraux a été rendu chiral *via* sa transformation en fonction sulfoxyde. De façon remarquable, cette transformation a été réalisée de façon énantiosélective (44% ee) en utilisant la (+)-(8,8-dichlorocamphoryl-sulfonyl)oxaziridine comme agent de sulfoxydation (Figure II-8).


Figure II-8. Synthèse du BEDT-TTF-Sulfoxyde.

¹⁷ E. Gomar-Nadal, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3370.

¹⁸ M. Chas, M. Lemarié, M. Gulea, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2008**, 220.

Contrairement à toutes les autres approches décrites précédemment, cette méthode présente l'intérêt d'introduire le centre chiral au plus près du chemin de conduction. Ce composé a été utilisé comme précurseur d'un sel à transfert de charge avec le TCNQF₄ qui n'a malheureusement pas montré de propriétés de conduction.

D'autres donneurs chiraux ont été développés par la fonctionnalisation d'unités TTF achirales par des groupements chiraux. Au cours des années, la fonctionnalisation des unités TTF s'est largement développée pour aboutir à une vaste bibliothèque de synthons qui présentent des fonctions d'attache pour des groupements chiraux (par condensation, couplage croisé...). De nouvelles molécules chirales ont pu être obtenues par ce biais. Par exemple, le greffage de groupements binaphtyles a été réalisé par une réaction de couplage avec le formyl-TTF introduisant une chiralité de type axial (Figure II-9 : composé C1).¹⁹ Récemment, des amines chirales ont pu être incluses dans la fonctionnalisation du TTF par des unités pyrrole (Figure II-9 : composé C2).²⁰

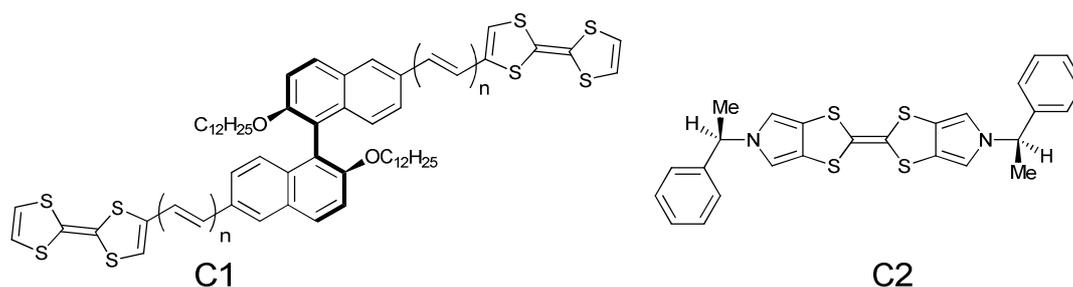


Figure II-9. Structures des composés C1 et C2.

Bryce et al. ont décrit la fonctionnalisation du TTF par un groupement oxazoline.²¹ L'objectif n'était pas de l'utiliser comme précurseur de conducteurs moléculaires, mais comme ligand au sein d'un complexe de palladium, testé comme catalyseur d'alkylation allylique.

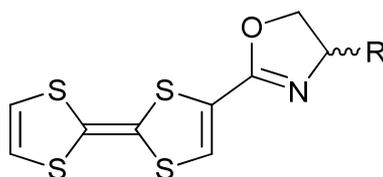


Figure II-10 : Tétrathiafulvalène-oxazoline

¹⁹ (a) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martin, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1585; (b) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martin, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7566.

²⁰ S. Yang, A. C Brooks, L. Martin, P. Day. L. Male, P. Horton, J. D. Wallis, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 993.

²¹ A. Chesney, M. R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 3247.

De ce point de vue les résultats obtenus furent peu satisfaisants. Cependant, le double emploi possible pour ce type de synthon a attiré l'attention de notre groupe et ces deux aspects ont été explorés dans un premier temps dans le cadre de la thèse de Céline Réthoré.²²

D- Travaux précédents du groupe : TTF-Oxazolines

Les travaux réalisés avaient pour objectif principal la synthèse, la caractérisation et l'utilisation de dérivés de type EDT-TTF-Oxazoline.²³ Le pont éthylènedithio (EDT), facilement insérable durant la synthèse, a été rajouté par rapport à la molécule de Bryce pour favoriser les interactions dans le solide entre les donneurs.

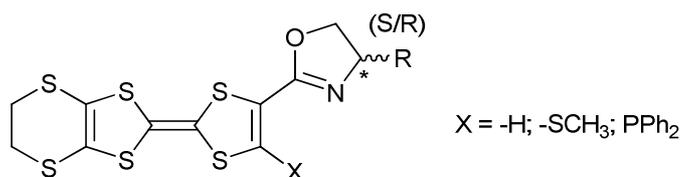


Figure II-11 : EDT-TTF-Oxazolines, dérivés thiométhyles et diphenyl-phosphine

Nous reviendrons par la suite sur la synthèse de ce type de composés qui ont été utilisés comme précurseurs de sels d'ions radicaux. La parfaite planéité des donneurs neutres EDT-TTF-oxazolines a permis une mise en œuvre relativement efficace. En effet, ils ont pu être électrocristallisés sans grande difficulté avec des anions « classiques » comme PF₆⁻ ou AsF₆⁻ et d'autres plus « exotiques » comme Mo₆Cl₁₄²⁻. L'un des résultats les plus remarquables a été l'obtention de la première famille complète de sels conducteurs issus de deux énantiomères ainsi que de leur mélange racémique, formulée (*rac*), (*R*) ou (*S*)-[EDT-TTF-Me-OX]₂AsF₆.²⁴ L'étude cristallographique et les mesures de conductivité (Figure II-12) faites sur ces matériaux ont permis de mettre en évidence de façon précise l'influence de l'énantiopureté sur la conductivité.

²² C. Réthoré, *Thèse de l'Université d'Angers*, **28 Septembre 2005**.

²³ C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2004**, 1384.

²⁴ C. Réthoré, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5748.

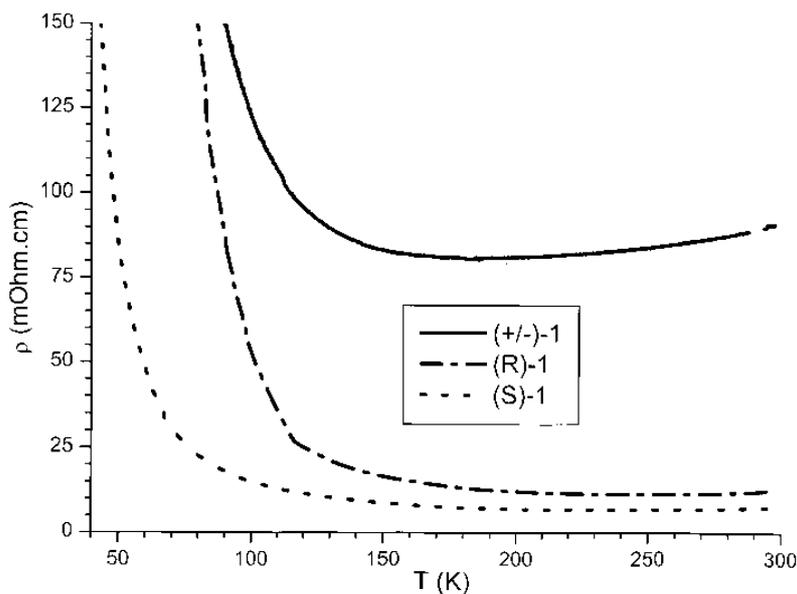


Figure II-12 : Conductivités des trois sels $[\text{EDT-TTF-Me-OX}]_2\text{AsF}_6$: racémique (en trait plein), (R) et (S) (en pointillés).

En effet, dans le sel issu du composé racémique, on observe à température ambiante une résistivité nettement supérieure à celle des sels obtenus avec des précurseurs énantiopurs. La structure cristalline du premier composé montre l'existence d'un désordre au niveau du cycle oxazoline qui traduit la présence des deux énantiomères (R) et (S) sur un même site cristallographique. Par conséquent, ce même désordre n'a pas été observé dans les sels énantiopurs. La résistivité supérieure du sel racémique a été attribuée à ce désordre structural, car par ailleurs les structures électroniques et les interactions intermoléculaires étaient identiques dans les trois sels. Ce résultat a été confirmé ultérieurement par la synthèse et détermination des propriétés de conductivité de deux autres séries complètes de sels conducteurs, comportant les anions PF_6^- (série isostructurale de celle avec l'anion AsF_6^-) et $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.²⁵

L'autre aspect abordé lors de la thèse de Céline Réthoré consistait en l'utilisation des dérivés des TTF-oxazolines comme ligands dans des réactions catalytiques énantiosélectives. Le travail du groupe de Bryce n'avait démontré qu'une faible activité pour des complexes (TTF-oxazoline)Pd(II) dans une réaction de substitution nucléophile allylique.²¹ Les auteurs ont mis en cause l'influence néfaste de l'atome de soufre probablement coordonné au

²⁵ A. M. Madalan, C. Réthoré, M. Fourmigué, E. Canadell, E. B. Lopes, M. Almeida, P. Auban-Senzier, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *accepté*.

palladium, responsable selon eux de la faible induction asymétrique. Notre groupe c'est donc tourné vers des ligands ditopiques ne faisant pas intervenir les atomes de soufre du TTF, en substituant la position en *ortho* de l'oxazoline par un groupement thio-méthyle ainsi que par un groupement diphenyl-phosphine.

Les excès énantiomériques obtenus en substitution allylique ont été améliorés notamment dans le cas du ligand phosphino-oxazoline (EFT-TTF-PHOX) mais les conversions sont restées très modestes (conv. $\leq 25\%$).²⁶ Dans le cas d'une réaction d'hydrogénation d'imines (Figure II-13), un complexe d'iridium avec le ligand EDT-TTF-PHOX s'est révélé très efficace.

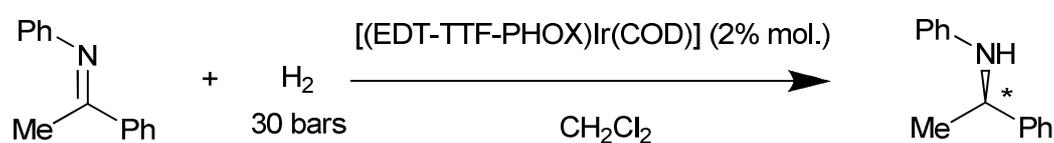


Figure II-13 : Hydrogénation asymétrique d'une imine

Dans les conditions testées (20° C, $p(\text{H}_2) = 30$ bar, 15 h, Ir 3 % mol.), des conversions totales ont été obtenues avec des excès énantiomériques comparables avec le ligand de référence dans les mêmes conditions.²⁷

Tableau II-1 : Résultats obtenus pour l'hydrogénation d'imine avec les ligands EDT-TTF-Phosphinooxazolines

complexes	configuration du ligand	conversion (%)	ee (% , config.)
EDT-TTF-PHOX-Ir-COD, PF6	Rac.	100	0
	(R)	100	57 (R)
	(S)	100	62 (S)
EDT-TTF-PHOX-Ir-COD, BARF	(R)	100	68 (R)
	(S)	100	68 (S)
PHOX-Ir-COD, PF6	(R)	29	40 (S)
PHOX-Ir-COD, BARF (litt.)	(S)	100	87 (R)

²⁶ C. Réthoré, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, E. Guillamón, R. Llugar, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 11942.

²⁷ C. Réthoré, F. Riobé, M. Fourmigué, N. Avarvari, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, 18, 1877.

Les mêmes expériences réalisées après oxydation du TTF en radical cation n'ont pas montré de réelle influence dans le cas de la substitution allylique, ou ont conduit à une chute dramatique des conversions et des excès énantiomériques dans le cas de l'hydrogénation de l'imine.

- Chapitre III -

Tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) :
Synthèse et élaboration

Chapitre III - Tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) :

Synthèse et élaboration de matériaux

A- Introduction

Comme on vient de le voir, le travail de thèse de Céline Réthoré a permis de valider le choix des EDT-TTF-oxazolines comme précurseurs de matériaux moléculaires. Aisément mis en œuvre par électrocristallisation, ils ont conduit à l'obtention de résultats tout à fait inédits. En tant que ligands, ils ont permis de réaliser des réactions de catalyses asymétriques homogènes. Leur oxydation a conduit à une des rares observations de influence, même si négative, de l'électroactivité du ligand sur l'activité du complexe.¹

Dans le cadre du présent travail de thèse, nous nous sommes intéressés à étendre la synthèse de systèmes électroactifs chiraux à des motifs incorporant deux oxazolines. D'une part, l'objectif a été d'accroître la taille de l'espace chiral sur nos donneurs, et ainsi augmenter éventuellement l'influence de cette caractéristique sur les propriétés de conduction des sels envisagés. D'autre part, les bis-oxazolines ouvrent la porte d'une nouvelle bibliothèque de ligands bidentates et d'un grand nombre de catalyses asymétriques connues. Parmi ces réactions, nous espérons en trouver une où l'influence de l'électroactivité du ligand pourra être mise à profit. Dans la partie consacrée à la catalyse, nous reviendrons également sur l'avantage à employer des ligands de symétrie C_2 .

Pour réaliser cette classe de molécule deux possibilités se sont offertes à nous. Soit ponter deux EDT-TTF-Oxazolines, soit greffer une seconde oxazoline sur le même motif. Ces deux méthodes ont été explorées. Elles font l'objet des prochaines parties.

¹ C. Réthoré, F. Riobé, M. Fourmigué, N. Avarvari, I. Suisse and F. Agbossou-Niedercorn, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, *18*, 1877.

B- Les motifs pontés : (EDT-TTF-Ox)₂X

1) Synthèse de l'EDT-TTF-Oxazoline

Les dérivés oxazolines sont en général obtenus par la condensation puis cyclisation d'aminoalcools disponibles commercialement dans les différentes configurations (*R*), (*S*) ou racémique.² Parfois chers, ils peuvent être également obtenus par la réduction d'acides naturels pour fournir en grande quantité le produit de départ.³

Il est en général aisé de condenser les aminoalcools sur les groupements dérivés d'acides carboxyliques tels les esters ou encore nitriles. Cependant, dans le cas du tétrathiafulvalène, la faible réactivité du monoester s'avère insuffisante, ce qui a conduit à fonctionnaliser le motif TTF par des groupements chlorures d'acide.

La synthèse de tétrathiafulvalènes dissymétriques a été largement développée, notamment à Angers et à Nantes. Les dérivés de type diester sont des intermédiaires clés pour de nombreuses synthèses.⁴

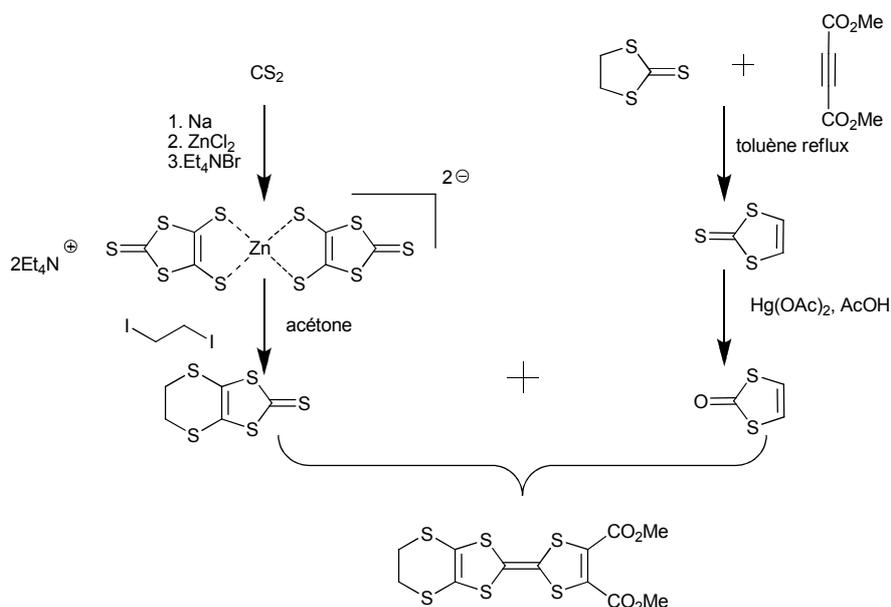


Figure III-1. Synthèse de l'EDT-TTF-diester

² a) T.G. Gant and A.I. Meyers, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 2297; b) M. Peer, G. Helmchen *et al.*, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 7547.

³ a) A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 5617; b) M. J. McKennon, A. I. Meyers, K. Drauz, M. Schwarm, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3568; c) B. I. Zaideh, N. M. R. Saad, B. A. Lewis, J. Thomas Brenna, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 799.

⁴ P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2685.

A partir de ce synthon, le dérivé chlorure d'acide peut être préparé en trois étapes.⁵

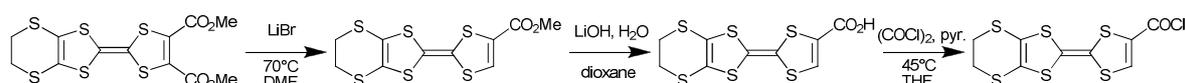


Figure III-2. Synthèse du chlorure d'acide de l'EDT-TTF

Le diester est tout d'abord mono-décarboxylé sélectivement par un contrôle précis de la température. Il est ensuite hydrolysé en milieu basique avant une conversion de la fonction acide en chlorure d'acide. Dès lors, ce motif est facilement fonctionnalisable car très réactif vis-à-vis des amino-alcools. On procède à cette réaction de couplage à température ambiante en présence de triéthylamine. On obtient ainsi des dérivés de type EDT-TTF-hydroxyamide (Figure III-3 : étape 1).

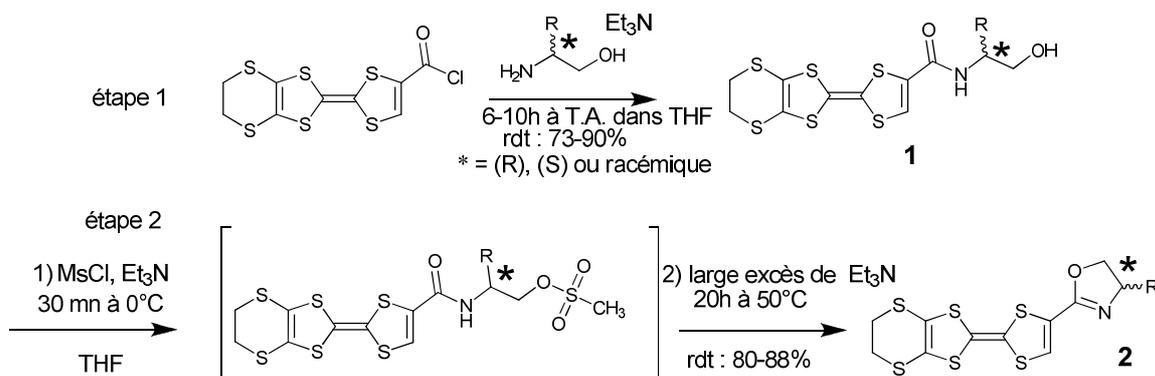


Figure III-3. Synthèse des EDT-TTF-oxazolines

On a ici accès à un large choix d'aminoalcools commerciaux qui nous permettent de faire varier à la fois la configuration et la nature du groupement R (en général, un alkyle saturé). Enfin, la cyclisation est réalisée en remplaçant la fonction alcool par un mésylate, bon groupement partant lors de la cyclisation. Ces deux dernières étapes sont réalisées avec un rendement global d'environ 70% pour les différents aminoalcools testés.

Une fois la synthèse des EDT-TTF-Oxazolines répétée avec succès, nous avons envisagé l'assemblage de deux unités par un pont hétéroatomique facilement insérable en tirant partie de la réactivité bien connue des hydrogènes vinyliques du TTF. L'acidité de ces derniers rend leur lithiation possible par l'emploi de n-BuLi ou de LDA ((diisoprylamidure

⁵ K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2373.

de lithium). On peut ensuite faire réagir l'électrophile désiré avec le sel de lithium, tel que ça a été décrit dans la synthèse des EDT-TTF-phosphinooxazolines (EDT-TTF-PHOX).⁶

Dans le cas présent, nous nous sommes intéressés à des électrophiles pouvant être substituées deux fois par le lithien : la dichlorophénylphosphine et le dichlorodiméthylsilane.

2) [(S)-EDT-TTF-méthyl-oxazoline]₂PPh **3**

Une seule position restant accessible sur l'EDT-TTF-Oxazoline, toute possibilité de multi-lithiation est écartée. Nous avons donc pu réaliser nos réactions avec un léger excès de LDA (1,2 équivalents). Notons que l'effet *ortho*-orienteur de l'oxazoline joue en faveur de cette réactivité. Le n-BuLi n'a pas été envisagé car, étant plus réactif, il aurait pu attaquer le pont éthylènedithio (-S(CH₂)₂S-). La grande réactivité du lithien formé exige de travailler à basse température (-78°C) et dans des conditions parfaitement anhydres. Bien entendu, il ne peut pas être isolé et est donc formé *in situ* avant d'être mis en présence de l'électrophile.

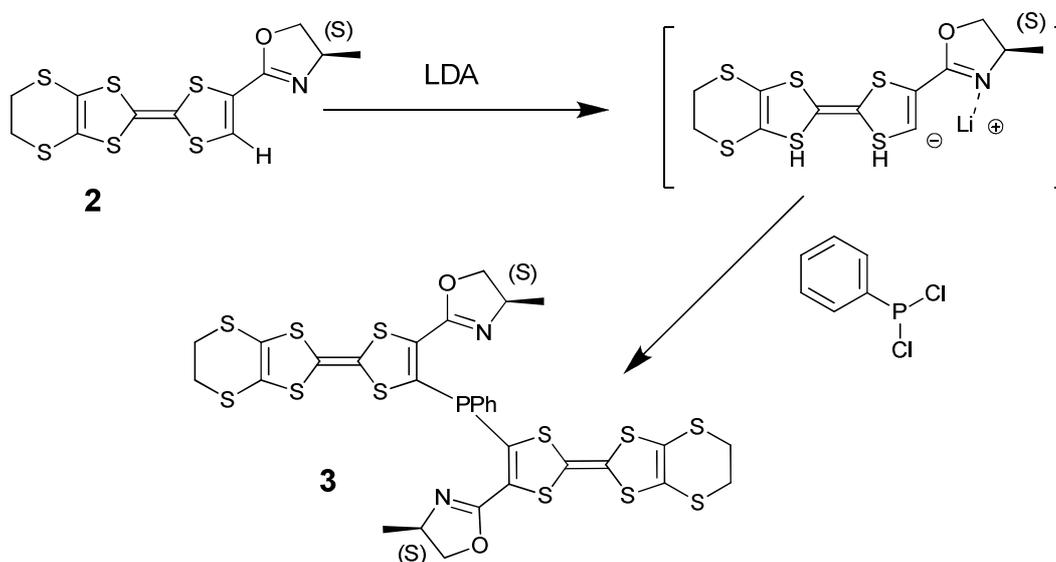


Figure III-4. Préparation du composé 3.

Le premier électrophile utilisé a été la dichlorophénylphosphine. On l'a ajouté au lithien en solution dans le THF. Cette réaction est très rapide et accompagnée d'une vive coloration de la solution qui passe de l'orange au rouge. Un outil permettant de suivre facilement l'évolution de la réaction est la RMN du phosphore ³¹P qui permet un suivi précis

⁶ C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2004**, 1384.

réalisé directement sur le brut réactionnel. Le produit formé a été parfaitement purifié et caractérisé mais malheureusement aucune structure cristalline n'a été obtenue.

3) [((S)-EDT-TTF-Me-Ox)-SiMe₂]₂O **4**

La réaction du lithien de (S)-EDT-TTF-Me-Ox **2** avec un demi-équivalent de SiMe₂Cl₂, suivie par une purification classique (lavages et chromatographie sur colonne de silice) nous a conduit à un résultat surprenant. En lieu et place du pont SiMe₂ attendu entre les deux EDT-TTF-oxazoline, nous avons observé la formation d'un lien disiloxane Me₂SiOSiMe₂, résultant vraisemblablement d'une hydrolyse et condensation d'un composé de mono-substitution intermédiaire TTF-(Me₂SiCl) lors d'une des étapes de purification.

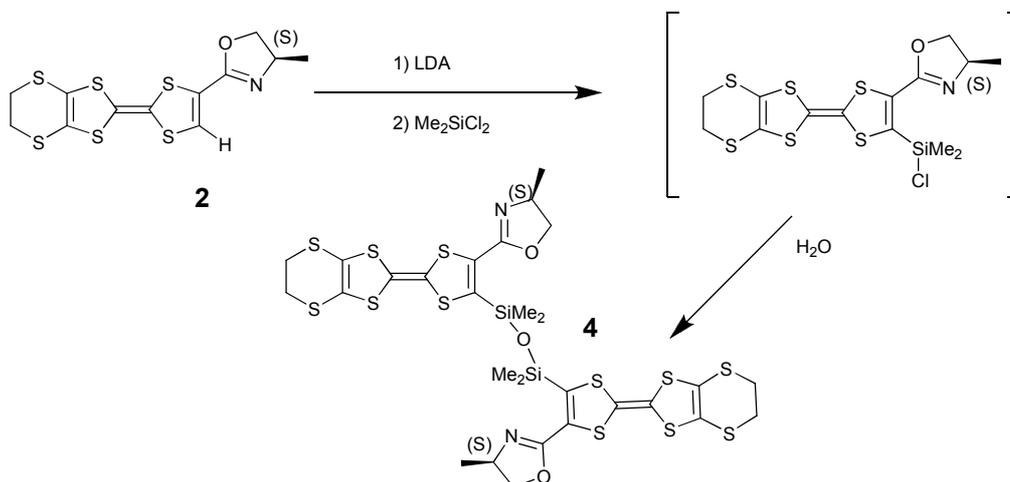
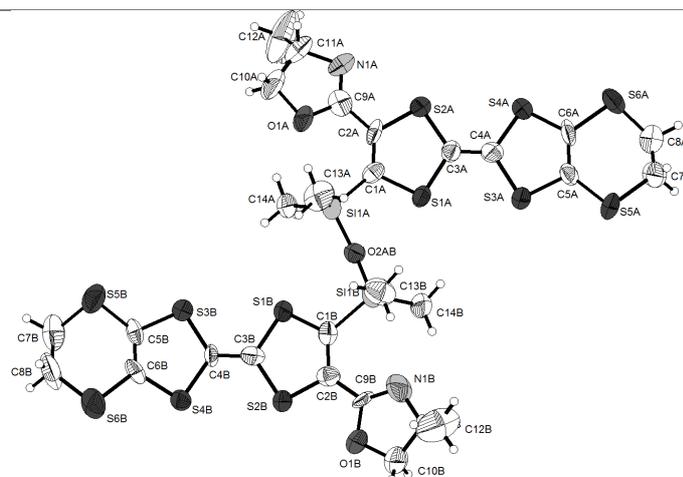


Figure III-5. Synthèse du composé **4**.

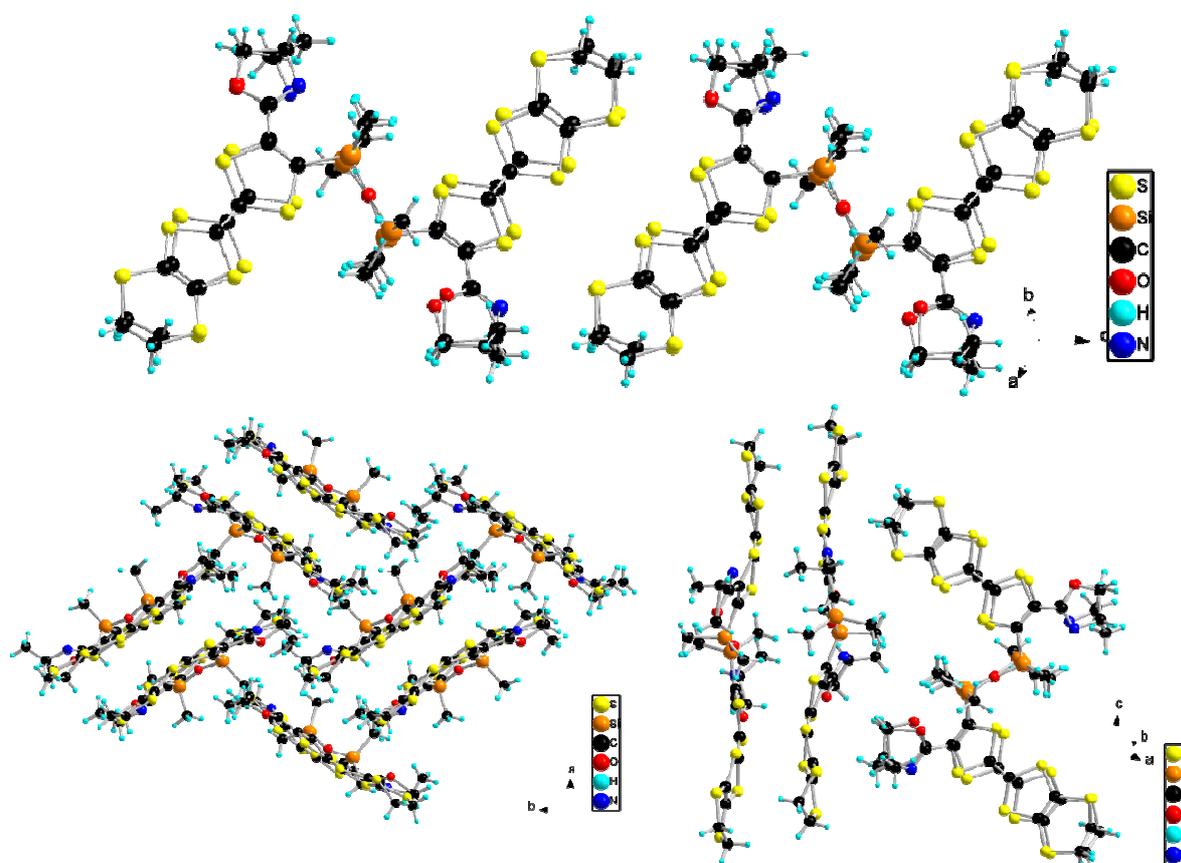
Cette structure a été confirmée lors d'une analyse par diffraction RX sur monocristaux de **4** obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du composé dans le dichlorométhane. Le composé **4** cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace non-centrosymétrique chiral $P2_1$. La maille contient deux molécules indépendantes placées en position générale.

**Tableau III-1 : Structure cristalline du composé 4 :
principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.**
[(S)-EDT-TTF-méthyl-oxazoline]₂siloxane 4
Monoclinique
P2₁
 $a = 15,8789 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $b = 15,0936 \text{ \AA}$
 $\beta = 104,744^\circ$
 $c = 17,4196 \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $V = 4037,48 \text{ \AA}^3$

293 K

 $R_1 = 6,44 \%$


La molécule présente une structure quasi plane. Les cycles oxazolines forment des angles de torsion inférieurs à 10° avec le cœur tétrathiafulvalène. Les deux conformations apparaissent : *s-cis* avec l'atome d'azote orienté vers l'intérieur de la molécule et *s-trans* avec ce même atome orienté vers l'extérieur.



**Figure III-6. Assemblage des dimères de 4 dans le cristal :
Chaines de dimère (en haut), vues selon c (à gauche) ;
enchevêtrement des dimères de chaînes différentes (à droite)**

L'arrangement des molécules à l'état solide est assez complexe. Les deux molécules indépendantes de la maille forment un dimère qui, par l'intermédiaire de contact S...S assez courts (de l'ordre de 3,6–3,7 Å), forme une chaîne de dimère selon *c*. Les différentes chaînes s'empilent selon la direction *a*. D'après la structure observée, chaque chaîne est parfaitement isolée des autres (Figure III-6).

4) Conclusion

Nous n'avons pas poursuivi plus loin nos travaux sur ces formes pontées des bis(oxazolines). Cette approche nous a paru moins prometteuse pour former par la suite des sels de cations radicaux (difficulté de cristallisation, arrangement complexe présentant peu d'interactions). Nos efforts se sont concentrés sur la synthèse et l'étude de composés où deux cycles oxazolines sont greffés sur une même molécule de tétrathiafulvalène. Ces travaux seront décrits dans le reste de ce chapitre.

C- EDT-TTF-bis(oxazolines) (EDT-TTF-BOX)

1) Synthèse des intermédiaires bis(hydroxyamides)

L'insertion d'une seconde oxazoline sur l'EDT-TTF-Ox déjà formé présente, entre autres, l'intérêt de pouvoir moduler la cavité chirale en associant deux oxazolines différentes. Cependant, cette stratégie s'est avérée difficile à mettre en œuvre sur le plan de la synthèse. Les tentatives d'addition de la 2-bromooxazolines^{7,8} sur le sel de lithium de l'EDT-TTF-Ox, décrit précédemment, se sont révélées inefficaces. Ces échecs peuvent être en partie attribués à l'instabilité de l'électrophile.⁹ La fonctionnalisation par un ester en α de la première l'oxazoline a également été envisagée, mais là aussi sans succès.

⁷ A. I. Meyers, K. A. Navacek, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 65, 5875.

⁸ S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3475

⁹ C. Foltz, S. Bellemin-Lapponnaz, M. Enders, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 305.

Dans une seconde approche, nous nous sommes orientés vers la fonctionnalisation directe du précurseur EDT-TTF-diester. Il a été constaté que cette espèce pouvait réagir directement avec des amines primaires,¹⁰ sans avoir à passer par un dérivé chlorure d'acide. Nous avons obtenus les dérivés bis(hydroxyamides) **5/6** par la condensation d'aminoalcools sur l'EDT-TTF-diester. En effet, ce dérivé est suffisamment réactif pour permettre cette réaction, contrairement à l'homologue monoester. Cette approche supprime les possibilités de modulation de la cavité chirale mais permet d'éviter un grand nombre d'étapes de synthèse.

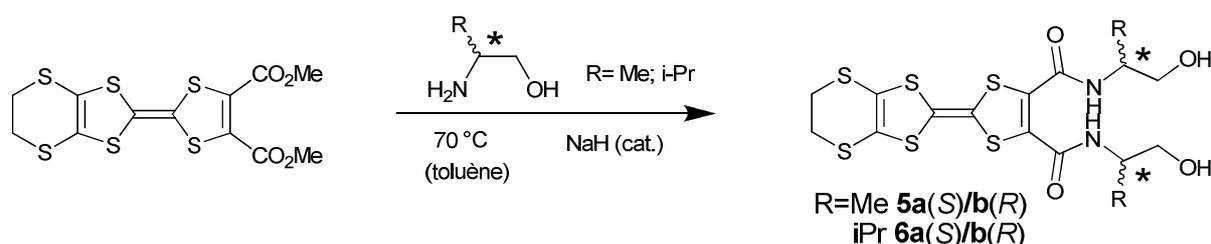


Figure III-7. Synthèse des EDT-TTF-bis(hydroxyamide) **5a/b** et **6a/b**

Notons que cette réaction est réalisée sans solvant à 70 °C, une température suffisante pour liquéfier le mélange de réactifs.¹¹ On ajoute une quantité catalytique de NaH et tout au plus quelques millilitres de toluène, en cours de réaction, qui empêchent une prise en masse trop rapide. On a constaté que toute quantité supplémentaire de solvant faisait chuter de façon dramatique le rendement de la réaction.

Nous avons réalisé cette condensation avec deux aminoalcools porteurs de groupements d'encombrements différents. L'alaninol (ou 2-méthylpropan-1-ol) porteur d'un méthyle en α de la fonction amine et le valinol (ou 2-amino-3-méthyl-butan-1-ol) qui présente sur la même position un groupement isopropyle. Notons qu'une quantité catalytique de NaH est ajoutée et permet d'accélérer la réaction.

Les différentes bis(hydroxyamides) ont été isolées et intégralement caractérisées (RMN ^1H , spectrométrie de masse, analyse élémentaire). Par évaporation lente de dichlorométhane (**5a**) ou d'acétate d'éthyle (**6a**), nous avons obtenu des cristaux orange de tailles suffisantes pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

¹⁰ S. A. Baudron, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4498.

¹¹ S. Dagorne, S. Bellemin-Lapponnaz, R. Welter, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3053.

Tableau III-2 : Structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-Bis(méthyl-hydroxyamide) : principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-bis(méthyl-hydroxyamide) 5a		
Monoclinique	P2₁	
$a = 4,9408 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 18,082 \text{ \AA}$	$\beta = 91,93^\circ$	
$c = 12,1449 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1085,01 \text{ \AA}^3$	$Z=2$	
293 K	$R_1 = 3,94 \%$	

Le composé **5a** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique chiral $P2_1$ du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

En ce qui concerne la conformation de la molécule à l'état solide, on observe une torsion de l'unité TTF. Les cycles dithioles présentent des angles de $18,4^\circ$ et de $13,8^\circ$ respectivement autour des axes $S_1 \cdots S_6$ et $S_2 \cdots S_5$ par rapport à la double liaison C=C centrale. Ces valeurs sont tout à fait classiques pour les dérivés du tétrathiafulvalène à l'état neutre. La conjugaison apparaissant dans les espèces oxydées tend, en effet, à augmenter leur planéité. Une torsion importante est observée entre les fonctions amides et le cycle dithiole avec des angles dièdres de $29,7^\circ$ et $41,2^\circ$.

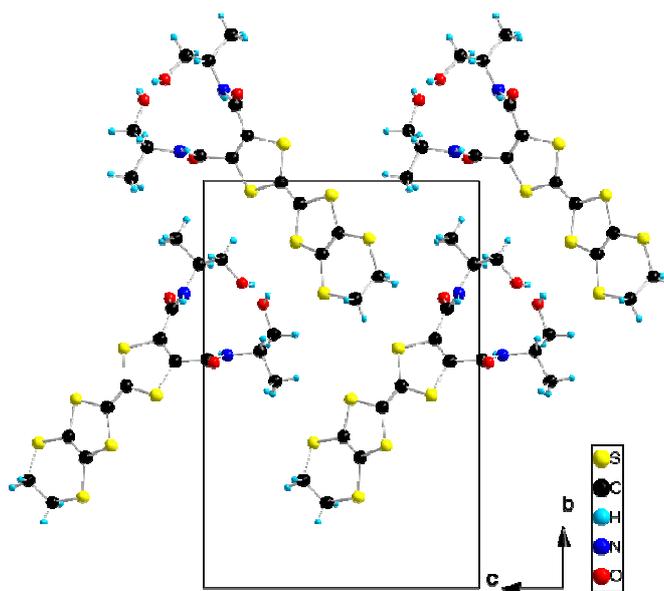


Figure III-8. structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-hydroxyamide) : projection selon l'axe *a*.

Dans le cristal, le donneur neutre forme des empilements de molécules selon l'axe *a*. Aucune interaction évidente n'a été observée entre les piles (Figure III-8). Elles sont par ailleurs assez compactes avec des distances S...S entre voisins d'au minimum 3,77 Å. En observant les empilements de façon latérale, on peut mettre en évidence un réseau de liaisons hydrogène participant certainement à la stabilisation de ces arrangements (Figure III-9).

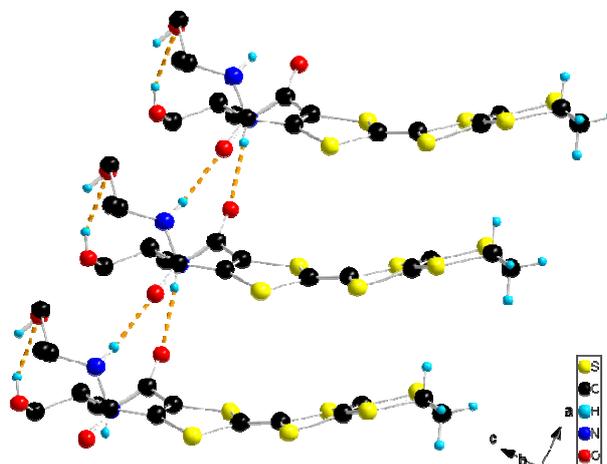


Figure III-9. Vue latérale des piles formées.

liaisons hydrogènes en pointillés

(par souci de clarté, certains hydrogènes des hydroxyamides sont masqués).

Liaison hydrogènes	intermoléculaires		intramoléculaire
	N-H...O=C	N-H...O=C	O-H...O
<i>Longueur D...A</i>	2,87 Å	2,86 Å	2,85 Å
<i>Longueur H...A</i>	2,03 Å	2,08 Å	2,08 Å
<i>Angle D-H-A</i>	164,3°	150,8°	155,0°

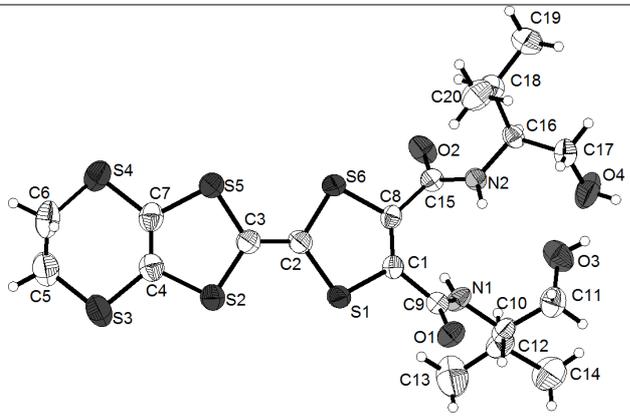
Les fonctions amides forment une double chaîne de liaisons hydrogène le long des empilements (en pointillés). Chacun des amides joue à la fois le rôle d'accepteur (*via* le C=O) et de donneur (*via* l'hydrogène de l'azote). Les deux chaînes se développent dans les directions opposées. Les tétrathiafulvalènes amides sont connus pour établir ce type d'interactions.¹² On remarque également la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire, entre les fonctions alcools terminales.

L'étude cristallographique de la bis(isopropyl-hydroxyamide) **6a** aboutit à des observations similaires aux précédentes. Cette fois-ci, le composé cristallise dans le groupe

¹² M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5379.

d'espace non-centrosymétrique chiral $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

Tableau III-3 : structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) :
principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) 6a		
Orthorombique	$P2_12_12_1$	
$a = 4,9609 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 14,4928 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
$c = 35,6050 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 2559,90 \text{ \AA}^3$	$Z=4$	
293 K	$R_1 = 3,43 \%$	

On retrouve la présence d'empilements des unités tétrathiafulvalènes. Là encore, des chaînes de liaisons hydrogène, formées entre les fonctions amides, participent à la stabilisation des piles.

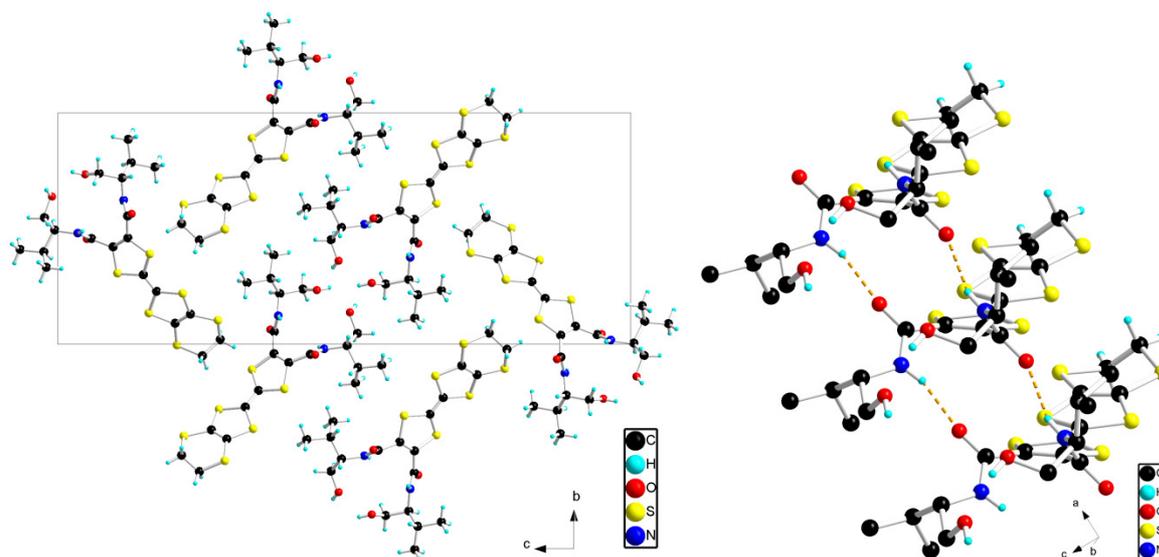


Figure III-10. Structure cristalline du composé 6a :
projection selon a (à gauche) ; Vue latérale des empilements (à droite)
Liaisons H en pointillés (certains hydrogènes ont été omis).

Liaison hydrogène	N-H...O=C	N-H...O=C
Longueur D...A	3,09 Å	2,89 Å
Longueur H...A	2,28 Å	2,08 Å
Angle D-H-A	157,1°	156,8°

Les fonctions alcools contribuent ici de façon plus évidente à l'arrangement des molécules. En effet, on voit très clairement la présence de chaînes hélicoïdales de liaisons hydrogènes formées par paires de piles de donneurs (Figure III-11). Notons que toutes ces chaînes présentent la même hélicité de type P.

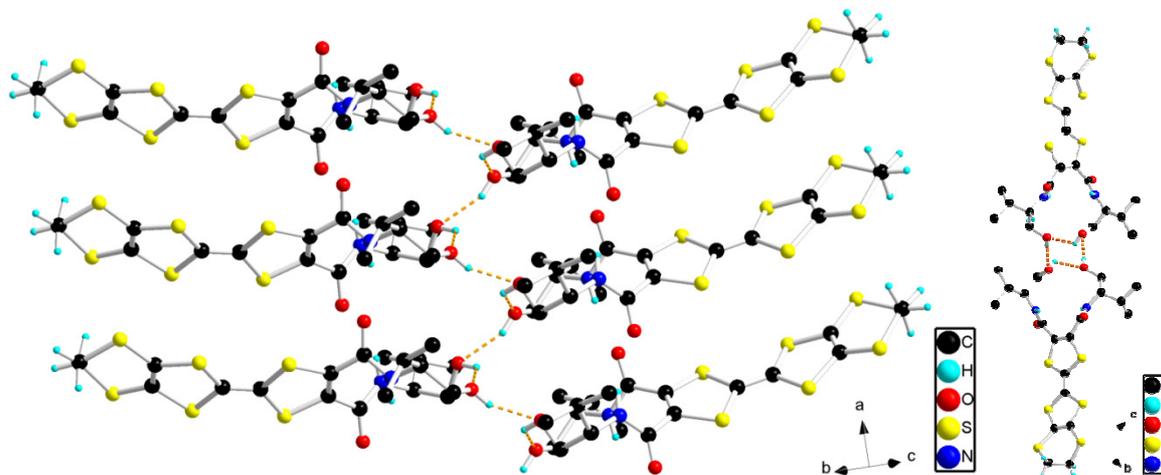


Figure III-11. Chaîne hélicoïdale de liaison-H entre les fonctions alcools

Liaison hydrogène	O-H...O	O-H...O
Longueur H...A	2,16 Å	1,95
Angle D-H-A	122,0°	156,4

Malgré ces différentes interactions la compacité des empilements est plus faible que dans le cas du dérivé **5**, ($D(s \cdots s)_{\min} = 3,84 \text{ \AA}$). L'encombrement plus important en α des amides est sans doute une explication à cette observation.

2) Synthèse des bis(oxazolines)

Les bis-hydroxyamides ont été cyclisées par la même méthode employée pour les mono-hydroxyamides. La fonction alcool est activée par sa méthylation *in situ*. On procède ensuite à la cyclisation par l'action d'une base ajoutée en large excès dans le milieu. On a ici utilisé de la triéthylamine pour cette opération.

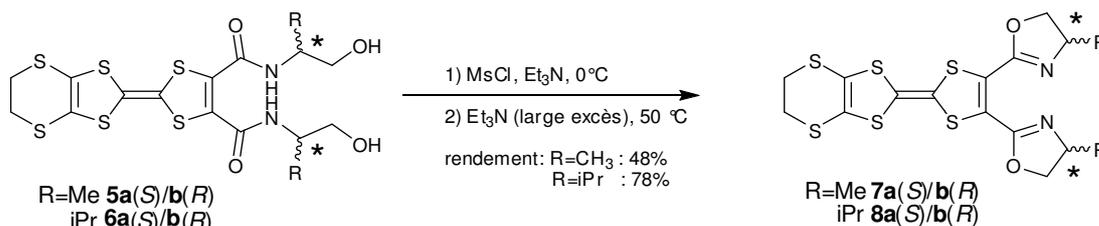


Figure III-12. Synthèse des EDT-TTF-bis(oxazoline) **7a/b** et **8a/b**

L'étape de mésylation est réalisée à froid (0°C). Elle est très rapide, et complète au bout de 30 min pour les deux composés. La cyclisation pose un problème dans le cas du dérivé de l'alaninol **5** (R = Me) avec des rendements toujours inférieurs à 50%. Nous avons donc envisagé un autre type d'activation des fonctions alcools en les substituant par des atomes de chlore. Ce passage par un intermédiaire chloré est largement employé dans la synthèse des bis-oxazolines. Cependant, les réactions habituelles employant le chlorure de thionyle (SOCl₂) sont difficiles à mettre en œuvre dans la chimie du TTF. Ce dernier est très sensible aux acides qui peuvent protonner la double liaison centrale. Une faible quantité du composé **6** a été obtenue avec SOCl₂ (Figure III-13), mais elle ne permet pas d'envisager cette voie comme alternative. La tentative de bromation avec le tribromure de phosphore (PBr₃) s'est également soldée par un échec bien qu'elle soit possible pour d'autres dérivés du tétrathiafulvalène.¹³

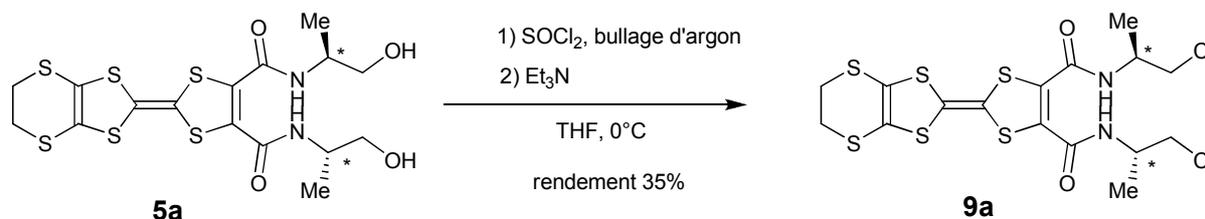


Figure III-13. Chloration des fonctions alcools avec le chlorure de thionyle.

Quelques publications reportent l'emploi du chlorure de mésyle comme agent de chloration. En fait, le départ du groupement mésylate fait entrer en compétition deux mécanismes : la cyclisation en oxazoline et la substitution par le chlorure du sel de triéthylamonium formé lors de la mésylation (Figure III-14). Bien sûr, cela peut expliquer les faibles rendements obtenus lors de la cyclisation du composé **5**.

¹³ P. Hudhomme, S. G. Liu, D. Kreher, M. Cariou, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2927.

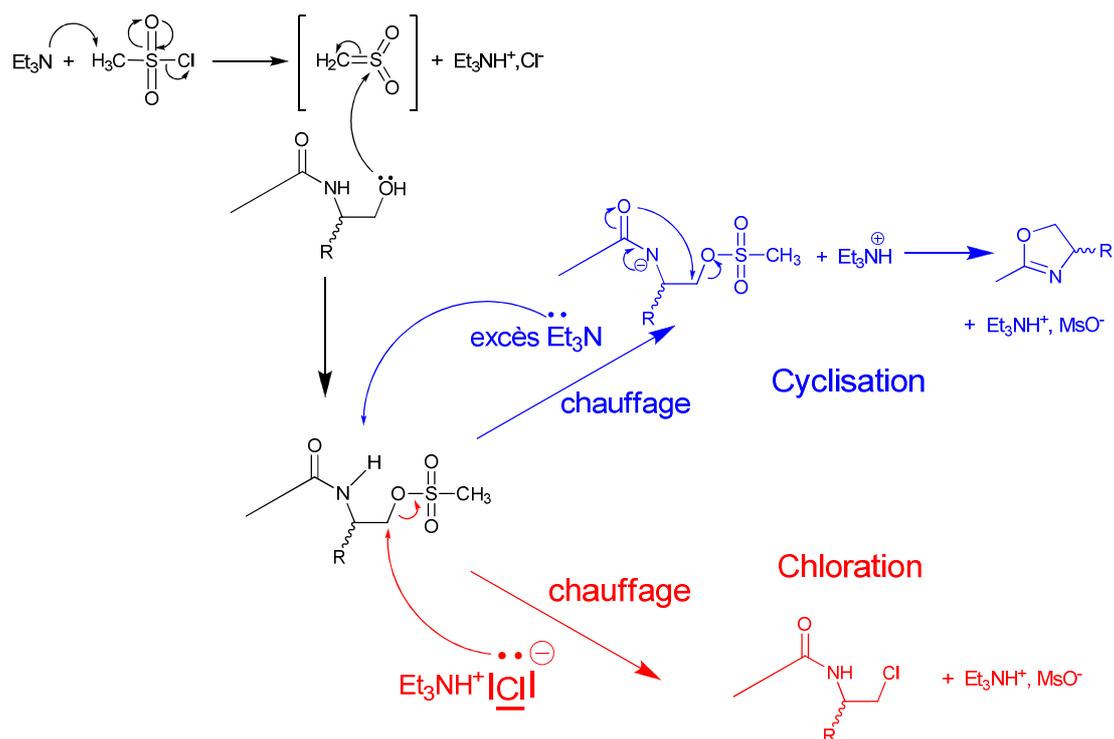


Figure III-14. Mécanisme supposé de la cyclisation et de la chloration par le chlorure de mésyle.

Au contraire de la chloration, la cyclisation nécessite une quantité supplémentaire de triéthylamine après la mésylation. On répète donc la même procédure que pour la cyclisation en ne rajoutant pas de triéthylamine avant le chauffage. Ainsi, sélectivement, on forme l'intermédiaire chloré **9** (figure III-15).

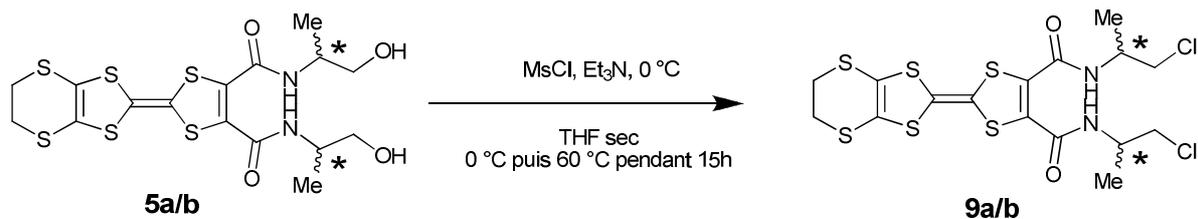


Figure III-15. formation des bis(chloramides) **9a(S)/b(R)**

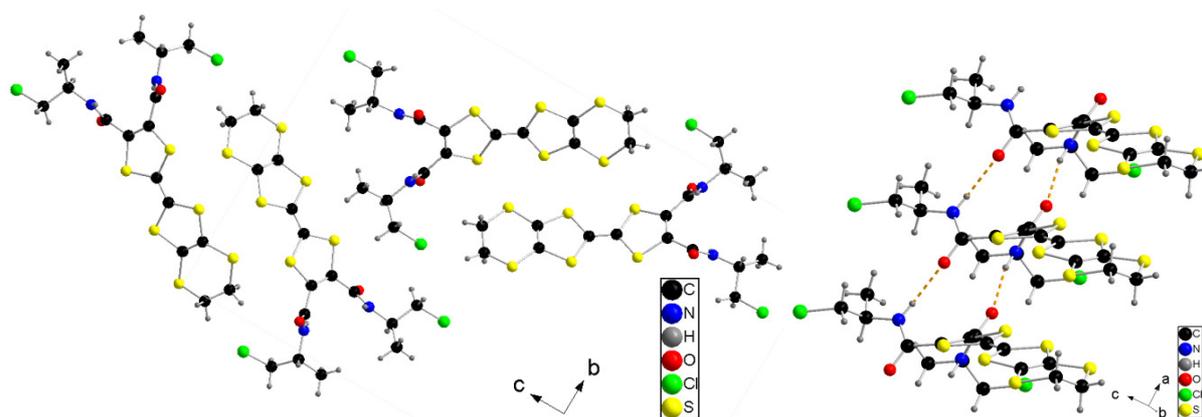
Remarquons que cette réactivité n'est pas triviale puisque les mêmes conditions appliquées sur la bis(isopropyl-hydroxyamides) **6** n'ont pas permis l'obtention du dérivé bis-chloré.

Par évaporation lente d'acétate d'éthyle, on a obtenu des cristaux rouges du composé **9a** suffisamment gros pour permettre leur analyse par diffraction des rayons X.

Tableau III-4 : Structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-chloramide) : principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-bis(méthyl-chloramide) 9a	
Orthorhombique	P2₁2₁2₁
$a = 4,8980 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 17,8132 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 26,20200 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2286,10 \text{ \AA}^3$	$Z=4$
293 K	$R_1 = 6,49 \%$

Le composé cristallise dans le système orthorhombique et plus précisément dans le groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$. L'unité asymétrique contient une molécule placée en position générale.

Figure III-16. structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(isopropyl-chloramides) : projection selon l'axe *a* (à gauche) et vue du réseau de liaisons hydrogène (à droite)

On retrouve à nouveau un empilement des motifs ($d(s \cdots s)_{\min} = 3,94 \text{ \AA}$) assisté par un réseau de liaisons H identiques à celui présent dans les bis(hydroxyamides). Comme ces dernières, ce composé présente une structure qui en fait un bon candidat comme précurseur de sels de cations radicaux.

La présence des chlores offre des perspectives intéressantes de fonctionnalisation et de greffage sur d'autres motifs. Des essais sont en cours.

Les chloramides **9a/b** ont été cyclisées avec d'excellents rendements en bis(oxazolines) par l'action de l'hydroxyde de sodium (Figure III-17).

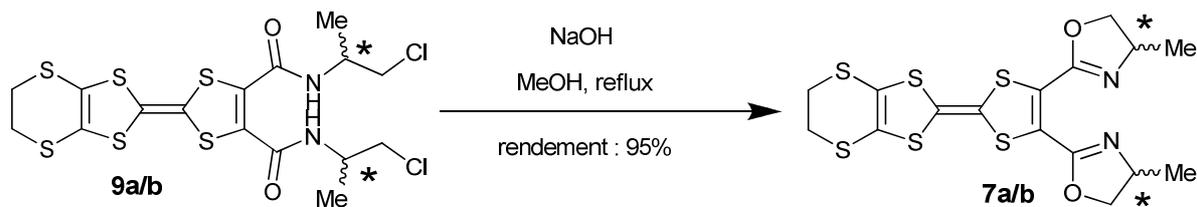


Figure III-17. Préparation des bis(Me-oxazolines) par cyclisation des chloramides

En conclusion, grâce à deux voies de synthèse spécifiques, nous avons obtenu chacun des deux précurseurs cibles **7** (EDT-TT-Me-BOX) et **8** (EDT-TTF-iPr-BOX) dans leurs deux formes énantiomériques.

Nous avons mis en évidence l'activité optique des énantiomères (*S*) et (*R*) de chaque composé par des mesures de dichroïsme circulaire qui traduit la différence d'absorption entre des faisceaux polarisés circulairement à gauche ou à droite.

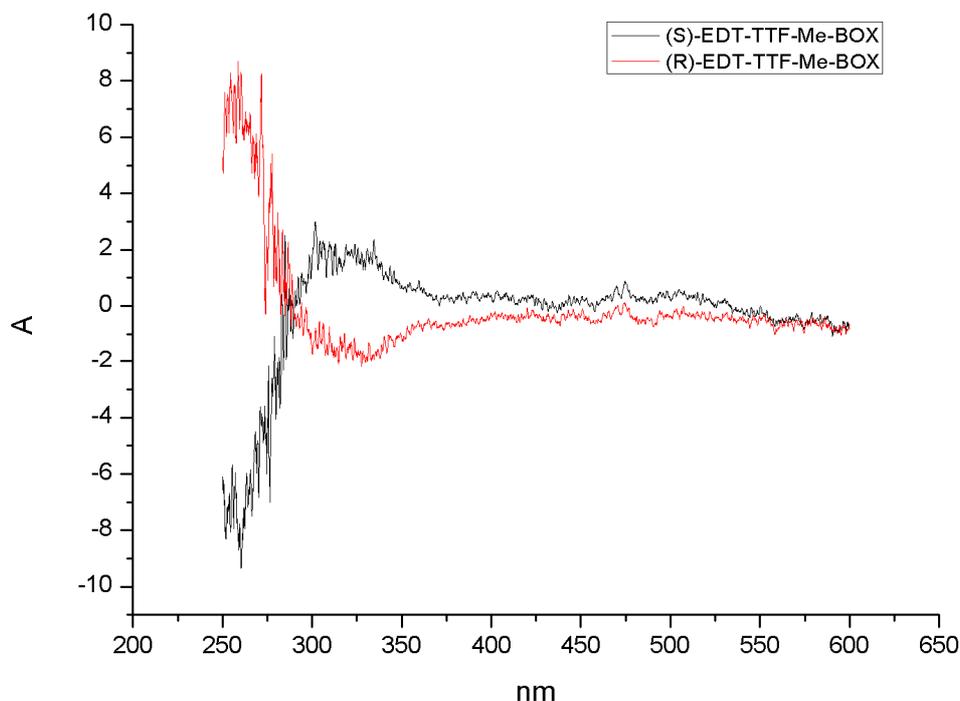


Figure III-18 : Mesure de dichroïsme circulaire réalisée sur **7a** et **7b** en solution dans du dichlorométhane.

Chaque signal est l'image parfaite de l'autre dans un miroir. Les deux effets Cotton observés peuvent être attribués sans ambiguïté à des excitations électroniques. L'effet le plus faible à 313 nm correspond à une transition $\pi_{\text{HOMO}}-\pi^*$ du TTF,¹⁴ elle traduit la présence d'un

¹⁴ (a) R. Andreu, J. Garin and J. Orduna, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7883; (b) R. Pou-Américo, E. Ortí, M. Merchán, M. Rubio and P. M. Viruela, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 631.

couplage entre l'unité électroactive et le groupement chiral. Le premier effet Cotton à 259 nm correspond à une transition $\pi-\pi^*$ du système conjugué incorporant les oxazolines.¹⁵

Des cristaux de tailles suffisantes pour analyse par diffraction RX ont été obtenus par recristallisation dans l'acétonitrile (composé **7a**)¹⁶ et par évaporation lente dans dichlorométhane (composé **8a**).

Le composé **7a** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique chiral $P2_1$ du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

Tableau III-5. Structure cristalline de l'(*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) : principaux paramètres et représentation ORTEP la molécule.

(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) 7a		
Monoclinique	$P2_1$	
$a = 5,0250 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 17,6060 \text{ \AA}$	$\beta = 101,87^\circ$	
$c = 11,9010 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1030,37 \text{ \AA}^3$	$Z=2$	
293 K	$R_1 = 4,04 \%$	

Le cœur TTF présente une planéité remarquable pour un état neutre. Ainsi les angles de torsion des cycles dithiolènes autour des axes S1...S6 et S2...S5 sont respectivement de $3,6^\circ$ et de $4,37^\circ$.

Les deux oxazolines ont adopté la conformation *s-trans* correspondant à une répartition des liaisons doubles C=C et C=N de part et d'autre de la liaison qui relie le groupement oxazoline au TTF. Les atomes d'oxygène pointent donc l'un vers l'autre et les groupements méthyles plus encombrants sont orientés vers l'extérieur. Un des cycles oxazolines est quasi-coplanaire avec le cœur TTF (angle de torsion de 15°) tandis que l'autre présente un angle de torsion bien supérieur, de $50,5^\circ$.

¹⁵ B. Kovač, L. Klasinc, Z. Raza, V. Šunjič, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2455.

¹⁶ F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2009**, 3753.

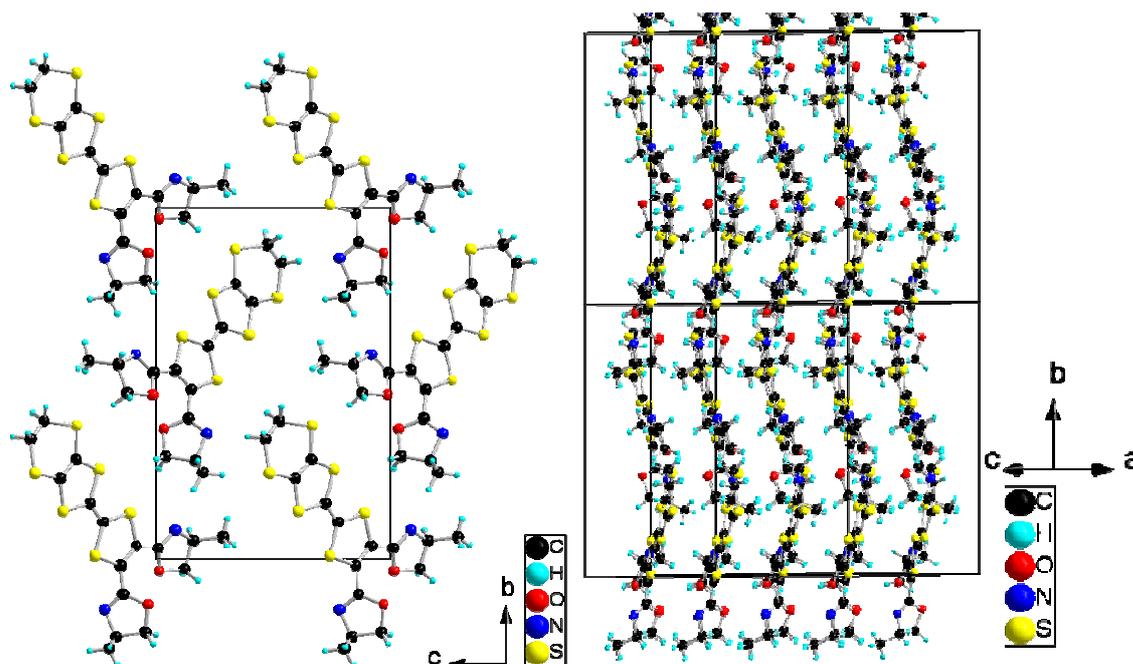


Figure III-19. Structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) : projection selon l'axe *a*

Comme pour tous ses intermédiaires de synthèse le composé **6a** forme à l'état solide des empilements assez compacts de donneurs ($D(s \cdots s)_{\min} = 3,79 \text{ \AA}$). L'inclinaison des piles minimise l'encombrement apporté par les cycles oxazolines. La direction d'empilement est d'ailleurs presque à la normale du plan moyen de l'oxazoline la plus inclinée.

Le composé **8a** cristallise dans le groupe non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique avec une molécule en position générale dans l'unité asymétrique.

Tableau III-6 : Structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(isopropyl-oxazoline) : principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

<i>(S,S)</i> -EDT-TTF-bis(isopropyl-oxazoline) 8a		
Orthorhombique	$P2_12_12_1$	
$a = 8,3403 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 13,7825 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
$c = 21,5061 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 2472,13 \text{ \AA}^3$	$Z=4$	
293 K	$R_1 = 3,40 \%$	

La conformation du composé **8a** est nettement différente du précédent. Tout d'abord, on observe une torsion importante de l'unité TTF : $15,8^\circ$ autour de $S1\cdots S6$ et $26,9^\circ$ autour de $S2\cdots S5$. Une des oxazolines est encore dans le plan du TTF ($8,9^\circ$) mais la seconde s'approche de la normale à ce plan avec un angle de 70° .

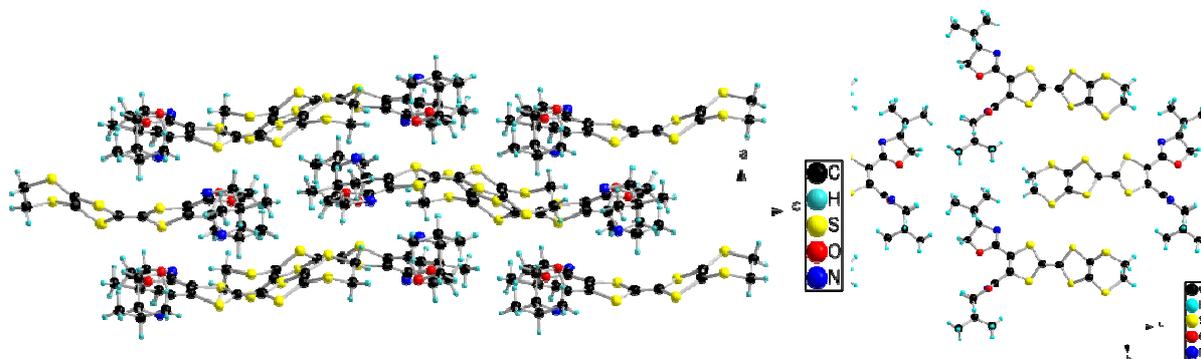


Figure III-20. Structure cristalline de l' (*S,S*)-EDT-TTF-bis(isopropyl-oxazoline) : projection selon l'axe *b* (à gauche), projection selon *a* (à droite).

Dans cette structure, l'encombrement stérique a eu raison des interactions π - π et van der Waals entre donneurs neutres et on n'observe plus aucun empilement TTF \cdots TTF dans le cristal. Les molécules s'arrangent sous forme de feuillets, stabilisés par des contacts $S\cdots S$ courts d'environ 3.7 \AA selon *b* (Figure III-20). Dans les autres directions, l'alternance entre rangées de TTF et rangées d'oxazolines empêche à priori toute communication.

Ce dérivé ne présente a priori pas d'intérêts pour des applications dans les matériaux moléculaires. L'encombrement important sur les oxazolines est en revanche un avantage pour les applications en catalyse. Elles seront discutées au chapitre IV.

3) Préparation des $(\text{MeS})_2\text{TTF-bis(oxazolines)}$

Le pont EDT présent sur nos précurseurs a pour rôle d'étendre le cœur tétrathiafulvalène et ainsi favoriser les interactions $S\cdots S$ entre donneurs dans les matériaux moléculaires. De plus, les dérivés EDT-TTF sont également beaucoup moins solubles que leurs homologues TTF ce qui favorise la précipitation ou la cristallisation des sels de cations radicaux dans les cellules d'électrocristallisation.

La présence de cette fonction est donc un avantage pour la réalisation de matériaux mais peut présenter un inconvénient lors d'une utilisation en solution, nécessaire dans le cadre des processus de catalyse homogène énantiosélective. Parallèlement au travail qui vient d'être

présenté, nous avons donc préparé des dérivés tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) plus solubles.

La synthèse est tout à fait identique à celle des composés EDT (Figure III-21). La différence réside dans l'utilisation du dérivé $(\text{MeS})_2\text{TTF}$ -diester comme produit de départ. Ce dernier est obtenu par un protocole identique à celui déjà présenté (Figure III-1).

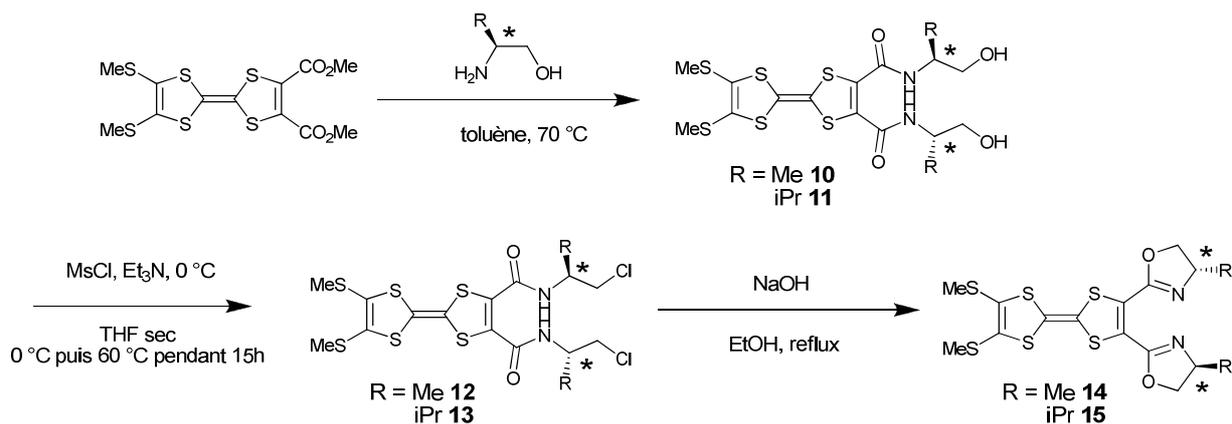


Figure III-21. Synthèse des dérivés bis(oxazolines) solubles et de leurs intermédiaires.

Nous n'allons pas revenir sur les détails de chaque étape réalisée mais on peut remarquer que la cyclisation a été réalisée de manière identique pour les deux familles de composé (Me ou iPr). En effet, la cyclisation en une étape, sans passage par le bis(chloramides) **12/13**, s'est révélée désastreuse pour les rendements. Ce résultat peut difficilement s'expliquer par une différence de réactivité. D'après nos observations, ces composés semblent moins résistants au chauffage que les dérivés EDT.

Nous avons choisi de discuter la synthèse de ces composés à ce stade de la discussion en raison de propriétés intéressantes du précurseur **11** comme précurseur de matériau moléculaire. Ces résultats seront traités à la fin de ce chapitre mais nous présentons ici la structure du composé à l'état solide. Le composé **11** est pour l'heure le seul des dérivés du $(\text{MeS})_2\text{TTF}$ à avoir été cristallisé par évaporation. Nous avons obtenu des cristaux de ce composé par lente d'une solution d'acétonitrile.

Le composé **11** cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique.

Tableau III-7 : Structure cristalline de l' (*S,S*)-(MeS)₂TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) : principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

(<i>S,S</i>)-(MeS)₂TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) 11	
Orthorhombique	P2₁2₁2₁
$a = 4,8493 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 13,350 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 41,987 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2718,16 \text{ \AA}^3$	$Z=4$
293 K	$R_1 = 8,17 \%$

Le composé cristallise encore une fois dans un groupe d'espace non-centrosymétrique avec une molécule en position générale dans l'unité asymétrique. De façon similaire à son homologue EDT, le composé forme des empilements de donneurs et un réseau de liaisons d'hydrogène formé par les fonctions amides au sein des piles. Les fonctions alcools interagissent là encore avec celles de la pile adjacentes mais sans former de chaîne hélicoïdale (figure III-22).

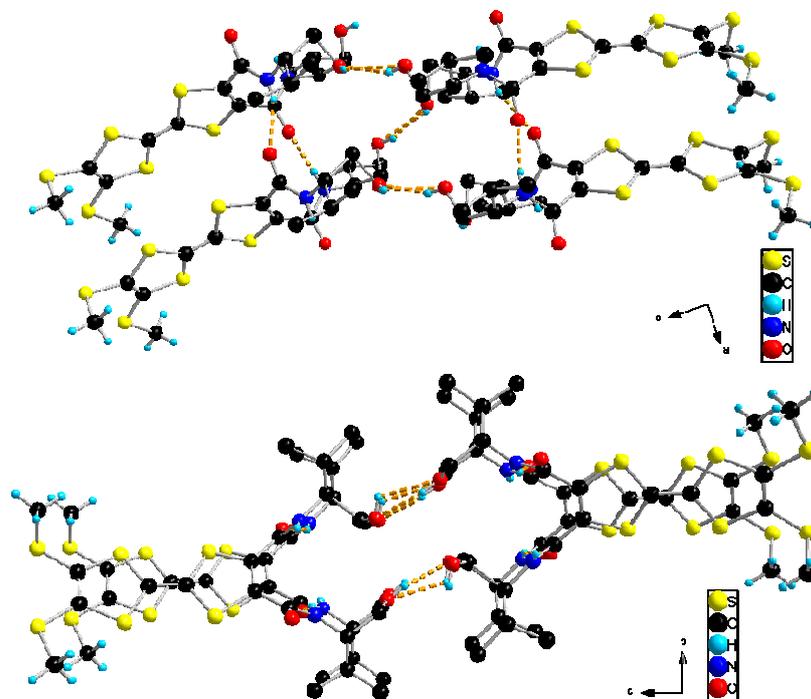


Figure III-22. Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de 11 : vue selon b (en haut), selon a (en bas) (des hydrogènes ont été omis)

L'arrangement des piles dans le solide montre clairement qu'elles sont parfaitement isolées les unes des autres à cause de l'effet stérique des groupements thiométhyles.

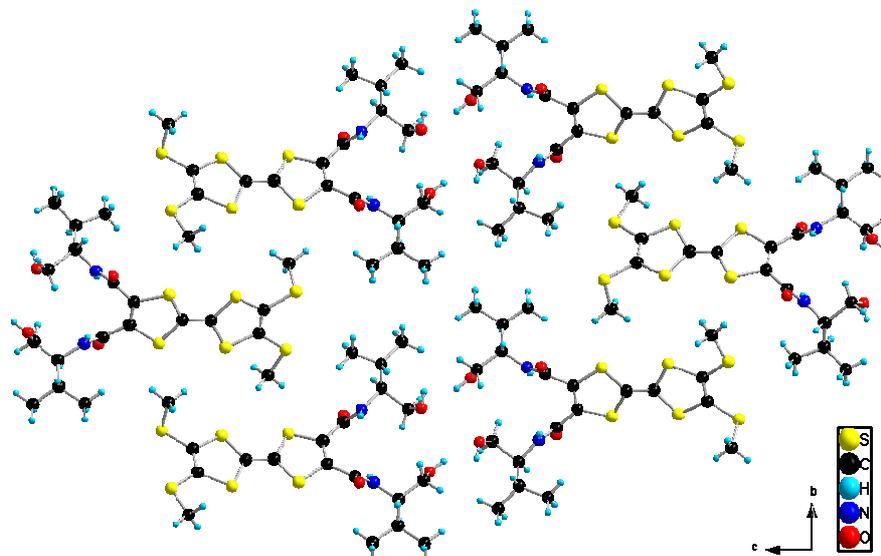


Figure III-23. Arrangement des piles vu selon la direction d'empilement (a).

4) Conclusion

La (*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) apparaît comme un bon candidat pour l'élaboration de sels de cations radicaux. Sa structure à l'état neutre présente déjà les empilements recherchés pour les matériaux conducteurs. En revanche, l'homologue dérivé du (*S*)-valinol présente un encombrement stérique qui empêche tout arrangement intéressant des molécules à l'état solide. Les intermédiaires hydroxyamides formés pour la synthèse des deux composés montrent des arrangements cristallins remarquables qui en font également des précurseurs de choix pour les essais d'électrocristallisation.

D- Élaboration de matériaux moléculaires chiraux

1) Propriétés électrochimiques des précurseurs

Avant d'utiliser les donneurs synthétisés comme précurseurs de sels de cations radicaux, on se doit d'évaluer leurs propriétés rédox par une étude voltampérométrique. On s'assure ainsi de l'accessibilité de l'état radical cation et de sa stabilité en solution.

Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile avec le $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) comme sel de fond. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III-7 : Potentiels d'oxydation des bis(oxazoline) et intermédiaires

Donneurs	$E_1^{1/2}$ (V vs ECS)	$E_2^{1/2}$ (V vs ECS)
EDT-TTF	0,52	0,76
EDT-TTF-bis(Me-hydroxyamide) 5	0,54	0,87
EDT-TTF-bis(iPr-hydroxamide) 6	0,55	0,88
EDT-TTF-bis(Me-chloramide) 9	0,56	0,89
EDT-TTF-bis(Me-oxazoline) 7	0,57	0,90
EDT-TTF-bis(iPr-oxazoline) 8	0,57	0,91

Les donneurs s'oxydent à des potentiels classiques pour des dérivés TTF. L'état radical cation est tout à fait accessible en potentiel. Les voltampérogrammes ont été réalisées à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} et ont montré une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation (Figure III-21). La stabilité des espèces oxydées est donc confirmée.

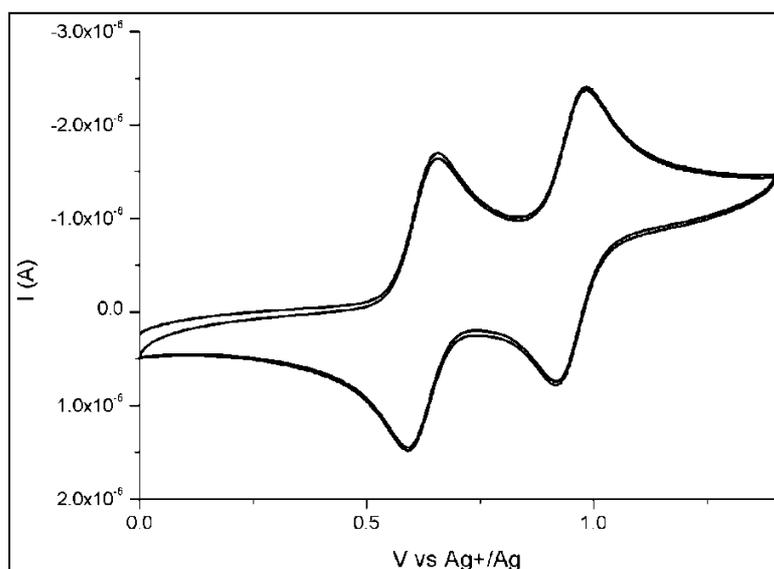


Figure III-21. Voltampérogramme de l'EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) 7a (CH_3CN avec $0,1\text{M TBAPF}_6$; $T=20^\circ\text{C}$; $v_{\text{balay.}}=0,1 \text{ V.s}^{-1}$)

2) Expériences d'électrocrystallisation

Nous avons réalisé avec l'EDT-TTF-Me-OX **7a** un grand nombre d'essais d'électrocrystallisation en utilisant une grande diversité d'anions connus pour conduire à des sels. Malheureusement, que ce soit avec les anions classiques (Br^- ou PF_6^-) ou plus exotiques (ReO_4^- , FeCl_4^- , AuBr_2^-), l'oxydation du donneur n'a pas conduit à la formation de cristaux exploitables.

Un seul essai a conduit à l'obtention de cristaux, suite à une tentative d'électrocrystallisation avec un poly-oxométallate de molybdène ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$). Par diffraction RX sur monocristal, nous avons obtenus la structure de ce sel, qui s'avère être non pas un sel de radical cation TTF^+ , mais un sel impliquant la forme mono-protonnée du fragment bis(oxazoline). Des traces de l'acide utilisé pour le nettoyage de la cellule d'électrocrystallisation étaient sans doute encore présentes. D'ailleurs, la répétition des mêmes conditions d'électrocrystallisation, avec des cellules minutieusement rincées, n'a pas reproduit de cristaux.

La structure obtenue appartient au système monoclinique et au groupe d'espace chiral $P2_1$. L'unité asymétrique contient deux molécules de donneur ainsi qu'un polyoxométallate de molybdène, tous les trois placés en position générale.

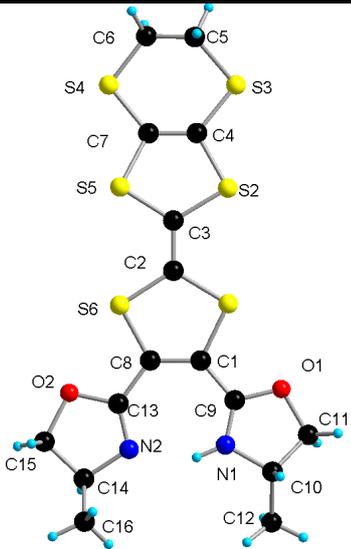
Tableau III-8 : Structure cristalline de l'[(S,S)-EDT-TTF-bis(Me-oxazoline)H⁺]₂Mo₆O₁₉ : principaux paramètres et représentation ORTEP de l'unité asymétrique.

[(S,S)-EDT-TTF-bis(Me-oxazoline)H ⁺] ₂ Mo ₆ O ₁₉	
Monoclinique	P2₁
$a = 9,1038 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 15,6465 \text{ \AA}$	$\beta = 96,521^\circ$
$c = 9,4251 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2749,1 \text{ \AA}^3$	$Z=2$
293 K	$R_1 = 4,30 \%$

Pour chacun des donneurs, les oxazolines sont dans la conformation *s-cis* et présentent une très bonne planéité par rapport au plan moyen du TTF (tableau III-9). L'inversion des oxazolines par rapport au précurseur **7a** s'explique par la présence d'un hydrogène entre les deux atomes d'azotes qui permet de stabiliser cette conformation par l'établissement d'une liaison hydrogène. La charge créée par protonation de l'atome d'azote équilibre celle du dianion. L'état neutre du cœur TTF est confirmé par la présence d'une torsion importante de l'unité, plus grande que celle du précurseur **7a**. Notons que la position de l'atome d'hydrogène, non discernable par RX, a été générée par modèle rigide sur les atomes d'azote proches des pics de densité électronique. Cependant dans le cristal, il est probable que l'hydrogène soit positionné sur l'une ou l'autre des oxazolines, de manière statistique.

Tableau III-9 : Distances et angles de torsion significatifs. Comparaison avec la structure du donneur seul.

Distances et angles	(S)-EDT-TTF-bis(Me-OX)	[(S,S)-EDT-TTF-bis(Me-Ox)H] ⁺ ₂ [Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	
		1	2
torsions oxazolines	48,7° (trans)	11,9° (cis)	16,3° (cis)
	17,3° (trans)	2,0° (cis)	3,0° (cis)
C=C centrale	1,35	1,38(3)	1,33(2)
C1=C8	1,34	1,38	1,38
torsion S1•••S6	3,62	4,7	1,2
torsion S2•••S5	4,4	10,1	16,2
N•••N		2,61	2,63
N•••H		1,83	1,86



Dans le cristal, on observe la formation d'un dimère entre les deux molécules de donneur indépendantes (Figure III-22). Les deux unités TTF s'assemblent tête-bêche ce qui minimise l'encombrement stérique des oxazolines et la répulsion des charges présentes entre les atomes d'azote.

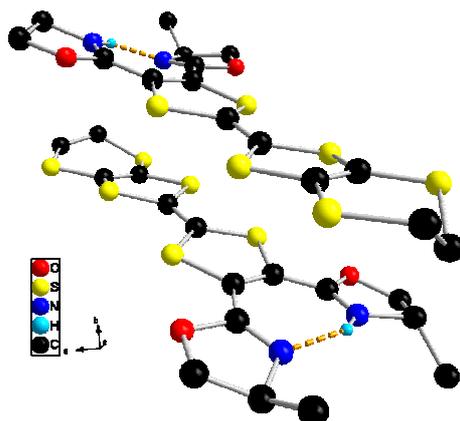


Figure III-22. Dimère formé par les deux molécules de l'unité asymétrique.
(les hydrogènes sont masqués pour plus de clarté.)

Les dimères forment des chaînes par le biais d'interactions S...S (3,7 Å). Ces dernières sont complètement isolées les unes des autres par des rangées de polyoxométallates qui viennent s'intercaler entre elles (figure III-23).

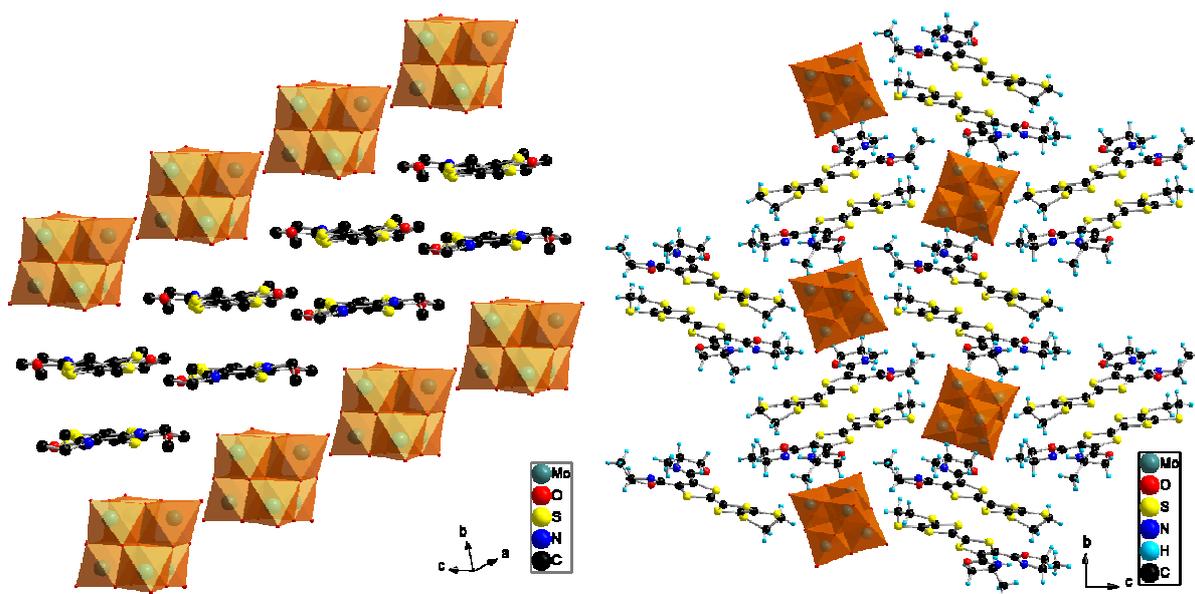


Figure III-23. structure cristalline de l' $[(S,S)\text{-EDT-TTF-bis(Me-oxazoline)H}]^+_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$:
projection selon l'axe a

L'arrangement des unités TTF dans le cristal est très défavorable pour d'éventuelles propriétés électriques. Sans empilement et en l'absence de radical cation, les mesures effectuées sur ce cristal démontrent un comportement isolant.

3) Étude théorique sur le précurseur TTF-bis(oxazoline)

Les difficultés rencontrées dans l'obtention de sels cristallins de radicaux cations des EDT-TTF-BOX semblent assez étonnantes, d'autant plus que les dérivés mono(oxazolines) avaient conduit à un grand nombre de sels avec un large panel d'anions. Afin de tenter d'expliquer ces observations, nous avons effectué des calculs théoriques sur le composé model TTF-bis(oxazoline) achiral **I** (figure III-24), en ayant pour objectif la détermination des géométries d'équilibre des différentes conformations a priori stables. En effet, dans le cas des TTF-mono(oxazolines)¹⁷ ou TTF-(SMe)-oxazolines,¹⁸ les deux minima d'énergie correspondaient à des conformations de type *s-cis* ou *s-trans* si l'on considère l'orientation de la double liaison C=N par rapport à la double liaison C=C du cycle dithiole adjacent, avec à chaque fois une planéité entre le cycle oxazoline et le plan moyen du TTF. Ces conformations planes étaient d'ailleurs retrouvées expérimentalement dans les cristaux des EDT-TTF-oxazolines neutres ou radicaux cations, laissant supposer qu'une planéité mutuelle entre le cycle oxazoline et le TTF favorisait largement la cristallisation des sels de radicaux cations lors des expériences d'électrocristallisation, car l'empilement classique des donneurs oxydés n'était pas gêné.

Comme nous l'avons vu précédemment dans les structures cristallines des EDT-TTF-BOX **7** et **8**, il y a des distorsions assez importantes des cycles oxazolines par rapport au plan moyen du TTF mises en évidence par les valeurs des angles dièdres correspondants, avec dans les deux cas des conformations de type *s-trans/s-trans* caractérisées par la position des atomes d'azote vers l'extérieur. Par conséquent, on pouvait s'attendre à obtenir par optimisation de géométrie un premier minimum d'énergie pour une conformation de type *s-trans/s-trans*. Un aspect important de ces calculs était lié au degré de planéité de la structure optimisée, afin d'estimer son rôle dans les problèmes de cristallisation évoqués plus haut. Cependant, on pouvait supposer que les conformations de type *s-cis/s-trans* et/ou *s-cis/s-cis* correspondaient également à des minima d'énergie.

¹⁷ A. M. Madalan, C. Réthoré, M. Fourmigué, E. Canadell, E. B. Lopes, M. Almeida, P. Auban-Senzier, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *accepted*.

¹⁸ C. Réthoré, A. M. Madalan, M. Fourmigué, E. Canadell, E. B. Lopes, M. Almeida, R. Clérac, N. Avarvari, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1468.

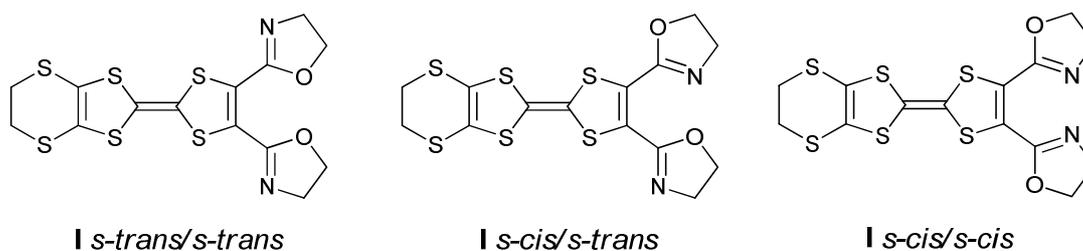


Figure III-24 : Trois conformations possibles adoptées par les cycles oxazolines

Nous avons effectué les calculs au niveau DFT, avec la fonctionnelle hybride B3LYP¹⁹ et la base d'orbitales 6-31+G(d), en utilisant le logiciel Gaussian03.²⁰ Tous les minima d'énergie ont été caractérisés par des calculs de fréquences harmoniques (aucune fréquence imaginaire n'a été obtenue). Les dessins des structures et orbitales ont été réalisées avec le logiciel GaussView.²¹

Comme point de départ pour la conformation **I s-trans/s-trans** nous avons utilisé à la fois la structure expérimentale RX de l'EDT-TTF-BOX **7**, mais aussi une conformation complètement plane des deux oxazolines par rapport au TTF. Dans les deux cas le calcul converge vers la même structure d'équilibre Min1 représentée figure **III-24**, dans laquelle les cycles oxazolines se trouvent en effet dans une conformation *s-trans/s-trans*, avec les atomes d'oxygène pointant vers l'intérieur, mais dans des directions opposées, tel que ça a été observé expérimentalement. Les angles de torsion sont de 38° pour l'oxazoline O6 et 25° pour O5.

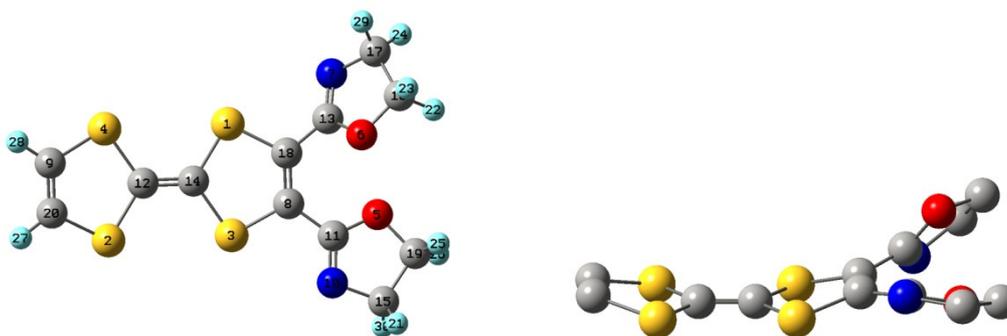


Figure III-24. Géométrie optimisée pour la conformation I s-trans/s-trans (Min1).

Globalement, il existe un excellent accord entre la structure optimisée et celle expérimentale. Il n'est pas sans intérêt d'illustrer les orbitales frontière (figure **III-24**), car la HOMO est délocalisée, comme attendu, sur la partie TTF, alors que la LUMO est basée

¹⁹ (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 6548; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.

²⁰ J. A. Pople et al., *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

²¹ GaussView 3.0, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA.

principalement sur le système conjugué bis(oxazoline)-vinylique, laissant supposer un éventuel transfert de charge intramoléculaire HOMO–LUMO.

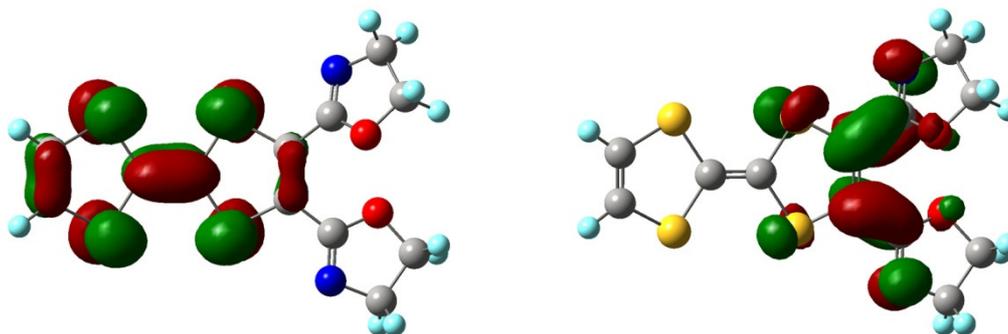


Figure III-24. HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) de I *s-trans/s-trans*.

Par la suite nous avons trouvé deux minima d'énergie pour la conformation *s-cis/s-trans*, qui diffèrent par le sens de torsion des cycles oxazolines par rapport à la cavité du TTF issue de la légère torsion autour de l'axe S··S. Le premier minimum Min2 est de seulement 0.52 kcal/mole plus haut en énergie que celui de la conformation précédente (Min1), en étant caractérisé par des angles de torsion de 38° (O29) et 29° (O5) (figure III-25).

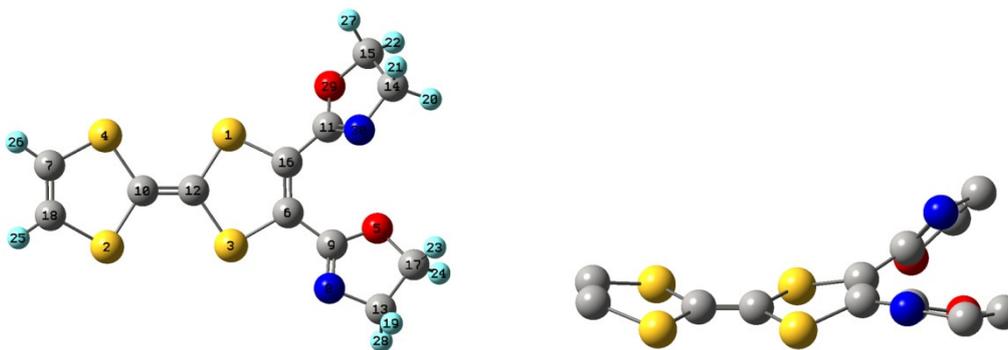


Figure III-25. Géométrie optimisée pour la conformation I *s-cis/s-trans* (Min2).

L'autre géométrie d'équilibre de la conformation *s-cis/s-trans* (Min3), étant plus haute en énergie de 0.74 kcal/mole que le Min1, montre des torsions des deux oxazolines dans les sens opposés par rapport à Min2 (figure III-26), avec les mêmes valeurs pour les angles de torsion au degré près (30° pour O19 et 38° pour O5).

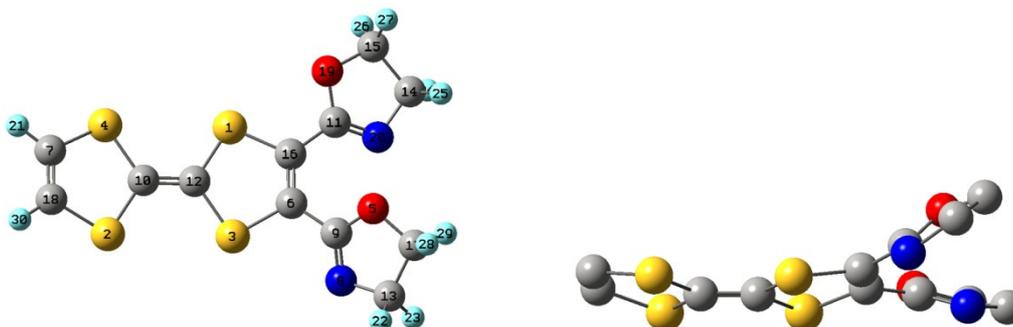


Figure III-26. Géométrie optimisée pour la conformation I *s-cis/s-trans* (Min3).

Enfin, un quatrième minimum Min4 a été obtenu pour la conformation *s-cis/s-cis*, avec les deux atomes d'azote vers l'intérieur et pointant dans des sens opposés, à partir d'une géométrie initiale plane ou déjà distordue (figure III-27). La géométrie finale est supérieure en énergie de 1.78 kcal/mole par rapport à Min1, et encore une fois des déviations importantes de la planéité sont observées avec des angles de torsion de 39° (O17) et 42° (O30).

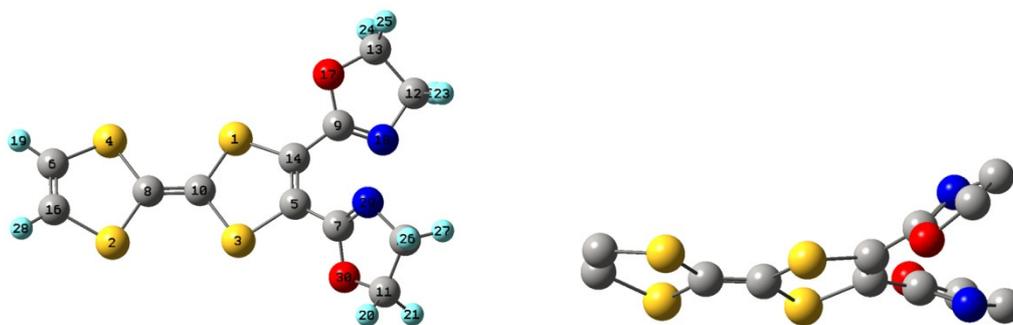


Figure III-27. Géométrie optimisée pour la conformation I *s-cis/s-cis* (Min4).

Nous représentons également figure III-28 les orbitales frontière pour cette conformation, qui ont les mêmes caractéristiques que celles de la conformation *s-trans/s-trans*, car cela nous sera utile pour la discussion ultérieure.

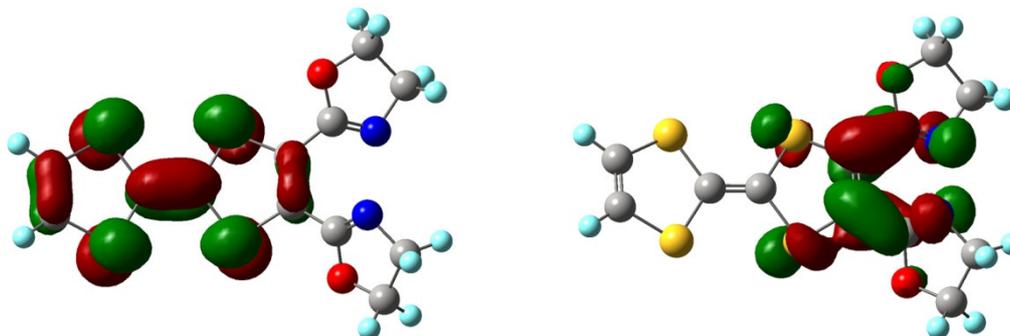


Figure III-28. HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) de I *s-cis/s-cis*. Ecart HOMO-LUMO $\Delta E = 2.83$ eV.

Ces résultats théoriques démontrent clairement que, à l'opposé des TTF-mono(oxazolines) et TTF-(SMe)-oxazolines pour lesquelles les conformations parfaitement planes représentent des minima d'énergie, dans le cas des donneurs TTF-bis(oxazolines) les conformations planes ne sont pas favorisées. Ceci pourrait expliquer, au moins en partie, la difficulté qu'ont ces donneurs de conduire à des sels cristallins de radicaux cations. En effet, on peut supposer que les cycles oxazoline, en étant situés hors du plan du donneur, peuvent empêcher un empilement efficace.

Évidemment, nous avons vérifié par le même type de calculs que dans le cas des radicaux cations correspondants les conformations stables étaient également non-planes. Ainsi, l'optimisation de géométrie du radical cation $\mathbf{I}^{\bullet+}$ *s-trans/s-trans* conduit à une géométrie d'équilibre caractérisée par la planéité du TTF et des torsions de 25° des cycles oxazoline, dans des sens opposés (figure III-29).

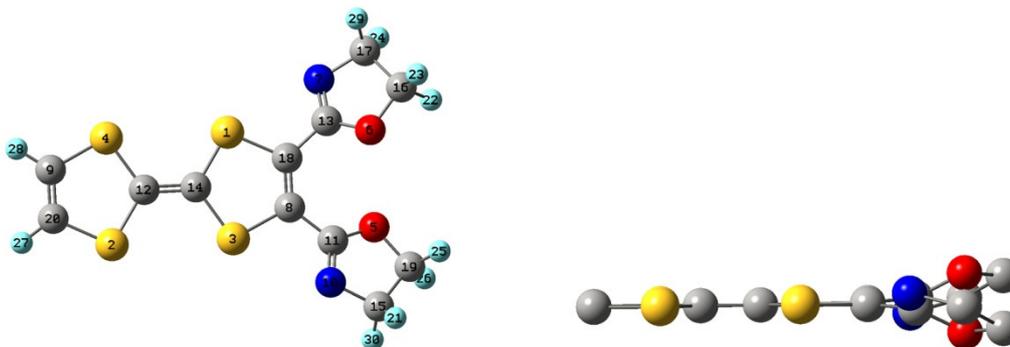


Figure III-29. Géométrie optimisée pour $\mathbf{I}^{\bullet+}$ *s-trans/s-trans*.

Cet effet serait d'autant plus important que, sur les cycles oxazolines des donneurs utilisés, à la différence du modèle **I** achiral, il y a en plus les substituants méthyle apportant de l'encombrement stérique.

Une éventuelle solution pour pallier à ce problème de cristallisation pourrait nous être suggérer par la structure cristalline du sel $[(S,S)\text{-EDT-TTF-bis(Me-oxazoline)H}]^+_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, discutée précédemment. En effet, comme nous l'avons vu dans ce cas, les cycles oxazoline se trouvent dans une conformation *s-cis/s-cis* essentiellement plane stabilisée vraisemblablement par la liaison hydrogène intramoléculaire N–H \cdots N. Afin de vérifier si cette conformation correspondait à un minimum d'énergie en phase gaz, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie sur le modèle **I** monoprotonné $[\mathbf{IH}]^+$ en partant d'une géométrie initiale avec le motif bis(oxazolines) *s-cis/s-cis* plan, monoprotonné sur un des atomes d'azote, comme dans la structure RX du sel avec $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Le calcul a convergé vers une géométrie d'équilibre ayant le motif bis(oxazoline) H^+ plan, avec des angles dièdres entre les

cycles oxazoline et le cycle dithiole adjacent proche de 0° (2° pour O17 et 1° pour O30) (figure III-30). Globalement, la conformation issue du calcul est en très bon accord avec la structure RX. Cependant, à la différence de cette dernière, une torsion relativement importante d'environ 25° peut être notée ici autour de l'axe S1...S3, observation qui n'a néanmoins rien d'étonnant, car le fragment TTF n'est pas oxydé.

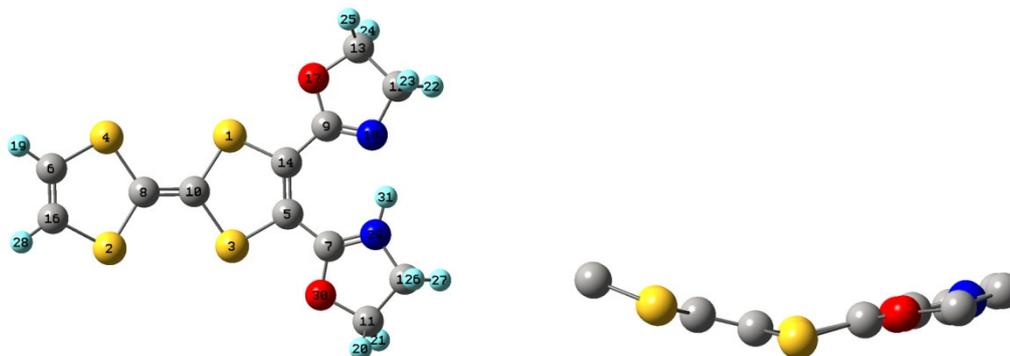


Figure III-30. Géométrie optimisée pour la conformation $[\text{IH}]^+$ *s-cis/s-cis*.

Ce résultat est encourageant dans la perspective de tenter la préparation de sels de radicaux cations en “forçant” la planarisation de l'ensemble TTF-BOX par une protonation contrôlée du motif bis(oxazoline). Très intéressante est également l'analyse des orbitales frontière, car, même si leur forme ressemble à celle du dérivé non-protonné *s-cis/s-cis* discuté précédemment, avec la HOMO localisée sur la partie TTF et la LUMO sur le système dithiole-bis(oxazoline) (figure III-31), l'écart HOMO-LUMO est maintenant seulement de $\Delta E = 1.47$ eV, pouvant laisser supposer un important transfert de charge intramoléculaire du donneur TTF vers l'accepteur $[\text{BOXH}]^+$. Ceci est à comparer avec l'écart HOMO-LUMO de 2.83 eV calculé pour **I** neutre.

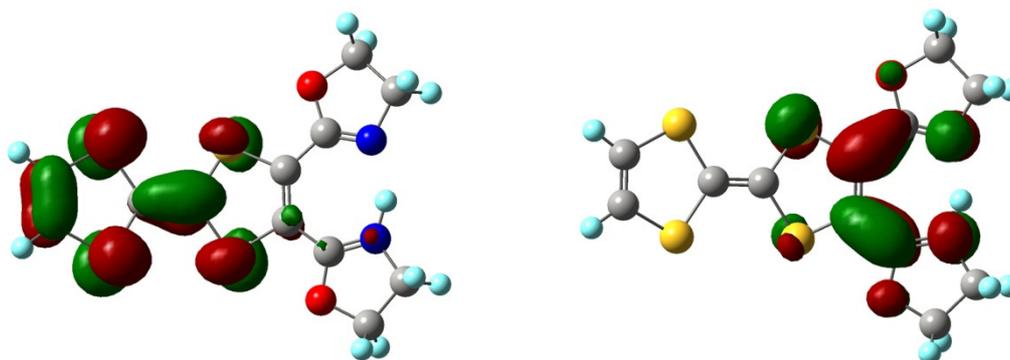


Figure III-31. HOMO (gauche) et LUMO (droite) de $[\text{IH}]^+$ *s-cis/s-cis*. Ecart HOMO-LUMO $\Delta E = 1.47$ eV.

En effet, par exemple la double liaison C5=C14 adjacente aux oxazolines a une longueur de 1.382 Å, alors qu'elle n'était que de 1.352 Å dans le précurseur non-protonné. A

noter que cette double liaison a été mesurée à environ 1.38 Å dans la structure RX du sel [(*S,S*)-EDT-TTF-bis(Me-oxazoline)H]⁺₂[Mo₆O₁₉]²⁻. Ceci nous amène à considérer la perspective d'utiliser également les TTF-BOX comme systèmes donneur-accepteur (D-A) modulables en fonction du pH.

Enfin, afin d'évaluer la stabilité et déterminer le degré de planarité de l'ensemble, nous avons effectué une optimisation de géométrie sur le radical dication du modèle **I** protonné [IH]⁺⁺, avec, bien évidemment, le radical et une charge positive portés par le TTF et la deuxième charge positive essentiellement sur l'oxazoline protonnée. La conformation d'équilibre résultante est, comme espéré, parfaitement plane (figure III-31), ce qui est encourageant pour les futurs essais d'électrocristallisation des EDT-TTF-BOX en présence d'un demi-équivalent d'acide.

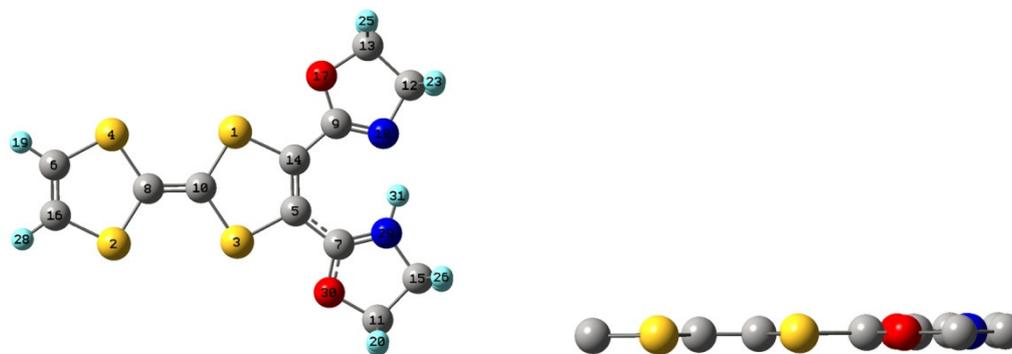


Figure III-31. Géométrie optimisée pour la conformation [IH]⁺⁺ *s-cis/s-cis*.

Les importantes difficultés rencontrées pour obtenir des sels de cations radicaux avec nos précurseurs, nous ont conduits à explorer une autre alternative exploitant les propriétés électroniques des donneurs TTF.

4) Vers l'élaboration de transistors à effet de champ chiraux

Ces dernières années ont connu un réel engouement pour l'électronique organique qui promet de nombreux avantages comme : le coût réduit, la flexibilité, la légèreté et la mise en forme simplifiée grâce à la solubilité des précurseurs. Les transistors à effet de champ organiques (OFET) se rapprochent d'une exploitation possible puisque leurs performances rejoignent maintenant celles du silicium amorphe avec des mobilités voisines de 1 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les meilleurs OFETs. Dans la majorité des cas, les OFETs sont préparés par sublimation ou spin-coating de solution. La mobilité des charges dans ces matériaux est fortement liée au

désordre moléculaire. C'est donc naturellement dans des systèmes cristallins, où le désordre est presque inexistant, que les plus grandes mobilités sont observées. Une mobilité supérieure à $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a d'ailleurs été reportée pour un mono-cristal de rubène.²² Cependant, ces composés sont généralement obtenus par des méthodes contraignantes et connaissent des problèmes de stabilité à l'air ambiant.

Les dérivés du TTF sont ici intéressants puisqu'on connaît leur facilité à donner des cristaux de grande qualité et de très bonne stabilité. De plus, la formation de ces cristaux gouvernée par le π - π stacking conduit fréquemment à la formation d'empilements de molécules qui confèrent à ces matériaux des propriétés électroniques remarquables. Partant de ces constats, des transistors ont été récemment obtenus sous forme mono-cristalline par l'évaporation lente de solutions de dérivés du TTF. Cette méthode simple a donné des transistors aux performances qui se rapprochent de celles des meilleurs OFETs actuels.²³

Les transistors sont des dispositifs à trois électrodes où le courant passant entre les deux premières bornes (la source et le drain) présentes à chaque extrémité du semi-conducteur, est contrôlé par le potentiel appliqué à la troisième (nommé la grille). Le dispositif peut être représenté schématiquement par la figure III-32. Une différence de potentiel appliquée entre la source et la grille génère un champ électrique dans la couche isolante qui supporte le semi-conducteur. Ce champ s'accompagne par l'apparition de charges à l'interface semi-conducteur/isolant qui vont permettre le passage du courant entre la source et le drain (figure III-32).

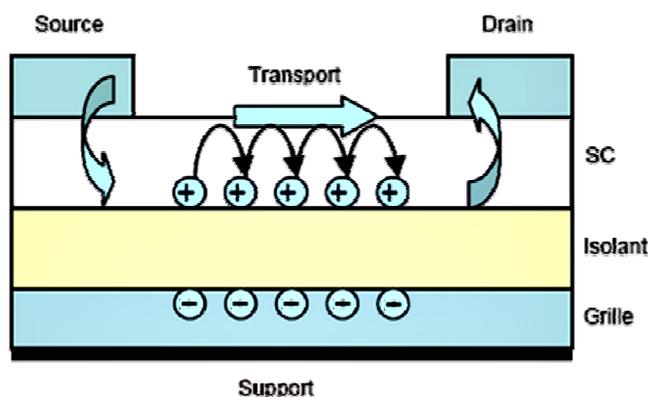


Figure III-32. Schéma d'un transistor (type P), modèle top contact.

²² a) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 102120; b) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson and J. A. Rogers, *Science*, **2004**, *303*, 1644.

²³ a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 827; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433.

Les OFETs mono-cristallins sont préparés par dépôt de solutions sur une surface de silice isolante recouverte par des électrodes source et drain préfabriquées. La grille est constituée par la couche de silicium qui supporte l'ensemble. L'évaporation lente conduit à la formation de cristaux dont certains vont croître entre deux électrodes préfabriquées, généralement en or, et ainsi compléter le dispositif. Un exemple classique de mesures obtenues est représenté figure III-33. On voit clairement que l'augmentation de la pente I_{SD}/V_{SD} suit celle du potentiel V_G appliqué à la grille.

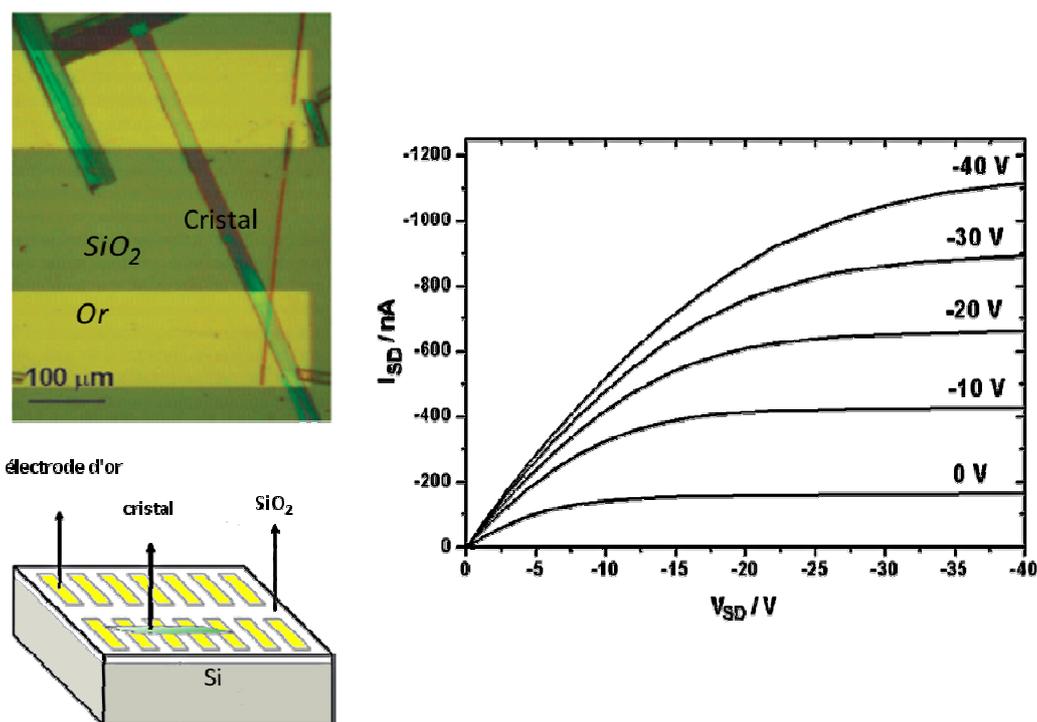


Figure III-33. Mono-cristaux sur électrodes préfabriquées, approche bottom contact (à gauche), caractéristique classique observée pour un transistor de type p : $I_{SD}=f(V_{SD})$ avec V_{SG} de 0 à -40V.

Des parallèles entre les arrangements cristallins et les performances des OFETs obtenus ont été décrits.²³ Il semble clair que les composés présentant des empilements compacts des donneurs sont les meilleurs candidats pour ces dispositifs. Nos dérivés EDT-TTF-bis(hydroxyamides) et l'EDT-TTF-bis(méthyl-oxazolines) répondant à ces caractéristiques, nous les avons engagés dans ce type d'expériences, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Concepció Rovira et Marta Mas de l'ICMAB, à Barcelone.

❖ (S,S)-EDT-TTF-Me-BOX **7a**

Une goutte d'une solution du composé **7a** de concentration 2 mg/mL dans le DMF a été déposée sur le substrat recouvert d'électrodes d'or. L'évaporation lente s'est réalisée en une dizaine d'heures dans une boîte de petri fermée de façon non hermétique. Quelques gros cristaux se sont formés dont un de 250 μm de large et d'une longueur supérieure à 1 mm. Les caractéristiques $I_{SD}=f(V_{SD})$ ont été tracées pour différents potentiels appliqués à la grille (Figure III-34).

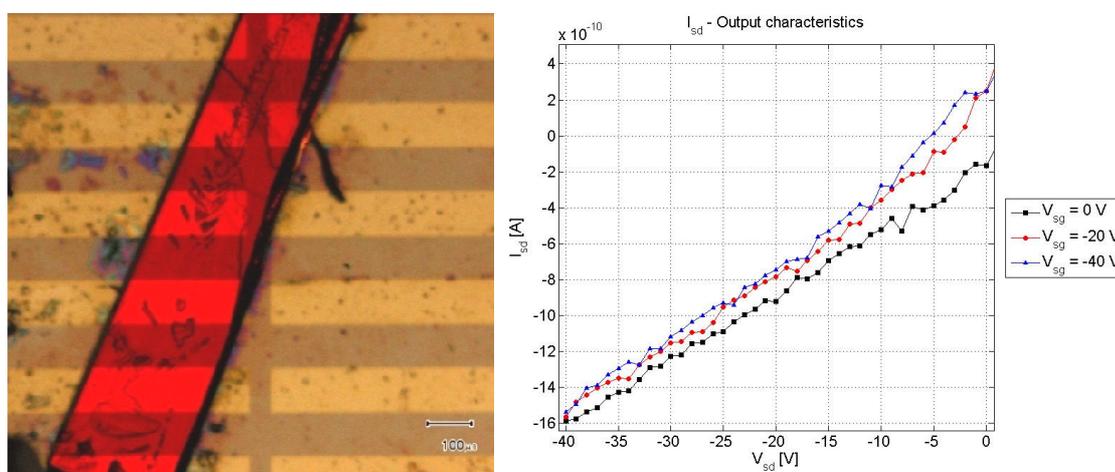


Figure III-34. Cristal de **7a** obtenu sur les électrodes préfabriquées (à gauche), caractéristique mesurée (à droite)

Le composé présente une très faible caractéristique semi-conductrice. Les différences très faibles observées entre les mesures à différents potentiels V_{SG} ne sont pas significatives, la présence d'un effet de champ se traduirait d'ailleurs par une évolution contraire.

On peut s'étonner de ne pas observer de résultats avec un si gros cristal. Cependant, si la largeur est un avantage pour l'observation d'un effet de champ, l'épaisseur, ici de plusieurs dizaines de microns, ne joue pas en faveur de bons résultats. Les charges créées par l'application d'un potentiel à la grille n'apparaissent qu'à une interface très fine à proximité de l'isolant. Toute matière supplémentaire peut jouer un rôle de piège où vont se perdre les charges. Des cristaux de fine épaisseur sont donc préférés pour ce type de mesure.

On peut obtenir des morphologies différentes en changeant le solvant d'évaporation. Cependant, aucune autre solution n'a permis la cristallisation de ce composé. Un autre facteur jouant sur la cristallisation des composés est la nature de la surface du substrat. On peut la modifier en la fonctionnalisant, par exemple, par des groupements octadécyltrichlorosilane

(OTS), la rendant ainsi hydrophobique.²⁴ Dans notre cas, aucun cristal n'a pu être obtenu sur de telles surfaces.

❖ (S,S)-EDT-TTF-bis-(iPr-hydroxyamide) **6a**

Comme on l'a vu précédemment, les bis(hydroxyamides) sont à l'origine d'arrangements cristallins remarquables basés sur deux interactions principales: le π - π stacking des donneurs, associé à deux réseaux de liaisons hydrogène. Ils forment aisément des cristaux de très bonne qualité par évaporation de solvants qui en on fait nos meilleurs candidats.

Malgré de nombreux essais sur différents type de surface (hydrophile, hydrophobe) et avec une large gamme de solvants, nous ne sommes pas parvenu à obtenir des cristaux du composé bis(méthyl-hydroxamide). En revanche, le composé bis(isopropylhydroxamide) à très facilement produit de gros cristaux par évaporation d'acétate d'éthyle (2 mg.mL^{-1}). Nous n'exposerons pas ici les premières analyses, tout à fait comparables aux précédents résultats. L'évaporation lente d'une solution de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ce même composé dans l'acétonitrile à donner des cristaux beaucoup plus fins ayant une largeur d'une dizaine de micromètres. Pour améliorer encore les mesures, nous avons réalisé l'évaporation sur un modèle d'électrodes interdigitées de grande qualité (Figure III-35). La caractéristique obtenue est donc ici la somme des contributions de plusieurs segments du cristal, la sensibilité de la mesure est ainsi largement augmentée.

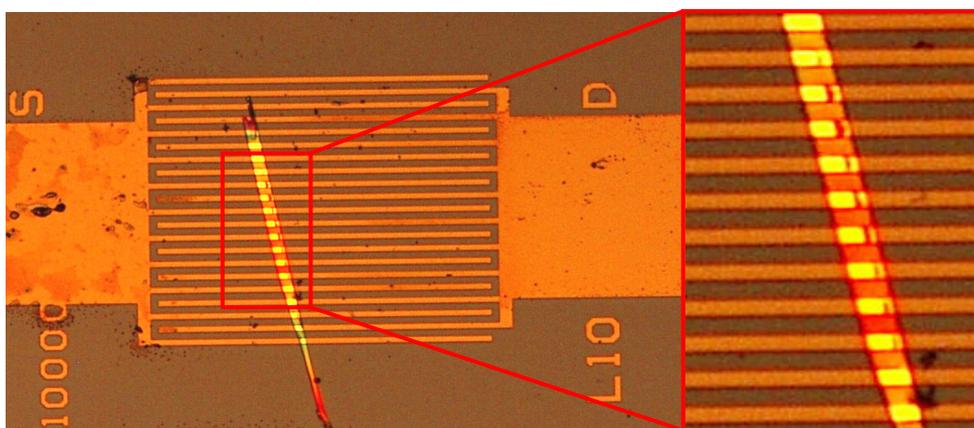


Figure III-35. Cristal du composé **6a** formé sur des électrodes interdigitée.

²⁴ M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Moenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Organic Electronics*, **2008**, 9, 1101.

Une nouvelle fois, nous avons procédé au tracé de la caractéristique du matériau à différents potentiels V_{SG} , elle est reportée Figure III-36.

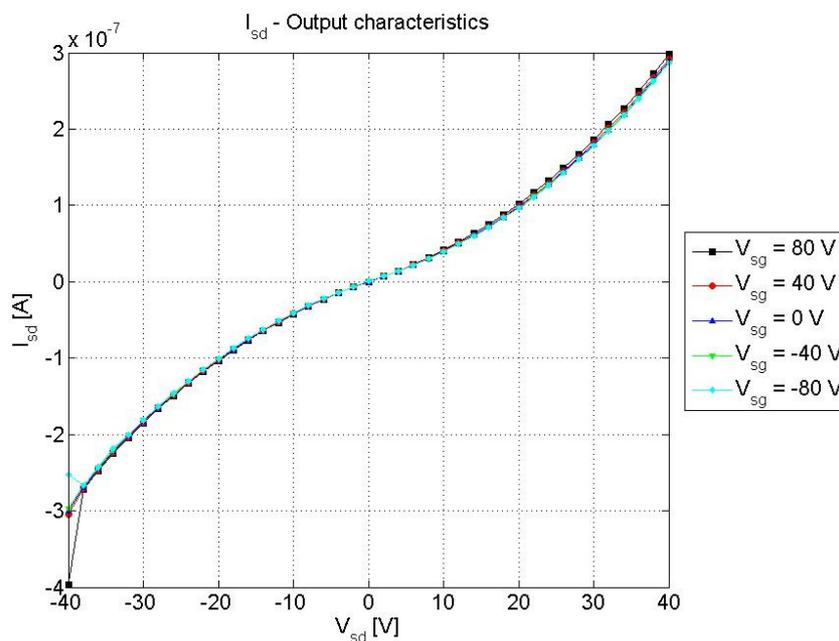


Figure III-36. Caractéristique mesurée avec le composé 6a

On observe un comportement semi-conducteur du cristal mais là encore aucun effet de champ n'est constaté.

❖ $(MeS)_2TTF(bis(iPr-hydroxyamide))$ **11**

Ce composé plus soluble n'était pas destiné à l'origine à notre étude concernant les propriétés électroniques des matériaux. Cependant, nous avons observé qu'il formait facilement des cristaux d'épaisseur fine par évaporation lente. Des cristaux ont été obtenus par l'évaporation d'une solution de 1 mg.mL^{-1} du composé **11** dans l'acétonitrile. Bien qu'aucun cristal n'a encore été obtenu sur des électrodes préfabriquées, des contacts ont pu être établis par l'application d'une pâte de graphite aux extrémités des cristaux (Figure III-37).

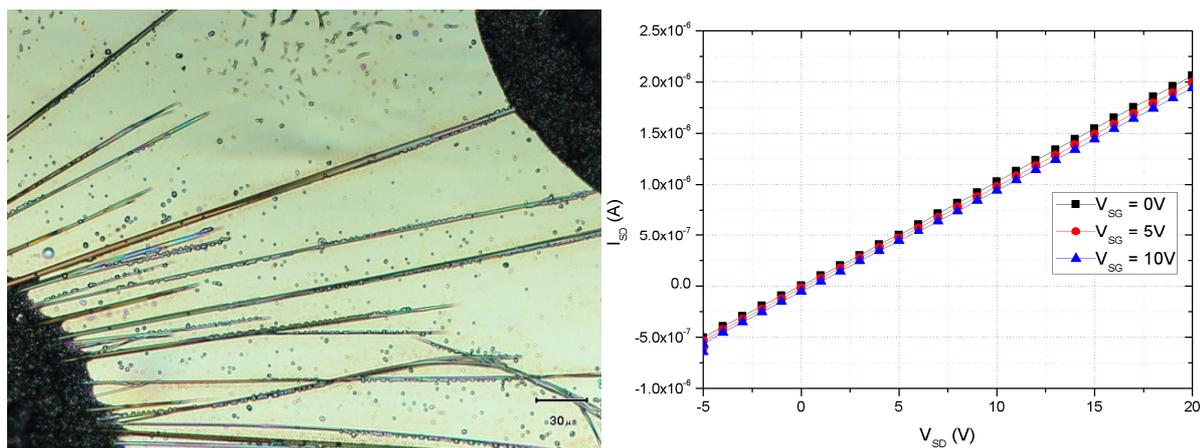


Figure III-37. Cristaux de **11** obtenus sur le substrat (à droite),
caractéristique mesurée (à droite)

Les mesures préliminaires réalisées ne montrent aucun effet de champ dans ces cristaux. De façon surprenante, les différents essais réalisés conduisent toujours à l'observation d'un comportement métallique du matériau (Figure III-37). En effet, un transport des charges est observé dans les différents cristaux sans pour autant qu'un potentiel soit appliqué à la grille. Par ailleurs, aucun effet dû à l'application d'un potentiel n'est visible. Ce comportement, déjà observé, a été attribué à un dopage involontaire des cristaux et/ou à une accumulation de charges à l'interface avec le substrat.²⁵ Bien entendu, la résistance des cristaux reste élevée (10 M Ω) mais d'autres essais avec ce composé doivent être réalisés avec des électrodes plus conventionnelles pour affiner ces observations.

E- Conclusion

Nous avons décrit deux approches permettant l'obtention de dérivés bis(oxazoline) construits autour d'un squelette TTF électroactif. Les dérivés EDT-TTF-bis(Me-Ox) **7** et les intermédiaires bis(hydroxyamide) **5/6** présentent des arrangements remarquables à l'état solide. Malheureusement, les formes oxydées de ces précurseurs n'ont, pour le moment pas été mis en forme dans des sels de cations radicaux. La protonation des atomes d'azote est une piste intéressante pour résoudre nos difficultés et également pour moduler les propriétés électroniques des dérivés oxazolines (études spectroscopiques, voltampérométriques...).

²⁵ M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 012110.

Les premières tentatives de fabrication de transistors à effet de champ mono-cristallins ont donné des résultats très modestes. Le dérivé (MeS)₂TTF(bis(iPr-hydroxyamide)) **11** présente cependant un comportement surprenant et son étude mérite d'être poursuivie.

En parallèle du travail réalisé dans l'élaboration des matériaux moléculaires, nous sommes intéressés à l'utilisation de nos dérivés bis(oxazolines) comme ligands pour des centres métalliques. Le chapitre IV traite de la formation de complexes, de leur étude et de premiers tests réalisés en catalyse homogène énantiosélective.

- Chapitre IV -

Tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) :
Coordination et catalyse

Chapitre IV - Tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) :

Coordination et catalyse

A- Introduction

1) Les bis(oxazolines)

Le développement des stratégies visant à réaliser des synthèses asymétriques est l'un des domaines les plus importants de la chimie organique. La synthèse des principes actifs dans leurs formes énantiopures est de premier intérêt dans l'industrie pharmaceutique et les secteurs associés. Elle évite les contraintes liées à une purification difficile et souvent indispensable des mélanges racémiques obtenus par les autres voies. Les avancées de la recherche en synthèse asymétrique permettent désormais la préparation de nombreuses molécules avec une énantiosélectivité presque parfaite. Un certain nombre de catalyseurs présentent de nos jours des activités et des sélectivités comparables à certaines enzymes.

L'intérêt pour les ligands de type bis(oxazolines) (ou BOX) remonte au début des années 90. Suite aux travaux de Pfaltz *et al.* sur les ligands semicorrines de symétrie C₂,¹ Masamune a décrit la cyclopropanation d'une série d'oléfines en utilisant pour la première fois un complexe de [bis(oxazolines)]₂-cuivre(I) comme catalyseur.² S'ensuivirent en 1991 deux communications accolées dans un même numéro de *Journal of American Chemical Society*, une d'Evans *et al.* traitant de la cyclopropanation d'alcènes³ et l'autre de Corey *et al.* concernant des réactions de Diels-Alder énantiosélectives.⁴ Montrant d'excellents excès énantiomériques dans ces deux réactions de première importance, l'utilisation de ces ligands fut rapidement étendue à une large palette d'autres catalyses asymétriques.⁵

¹ H. Fritshi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta.*, **1988**, 71, 1541.

² R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 6005.

³ D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 726.

⁴ E. J. Corey, N. Imai, H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 728.

⁵ A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9, 1.

L'un des attraits principaux des bis(oxazolines) est qu'elles sont facilement accessibles d'un point de vue synthétique et ce de façon très flexible. Un grand nombre de fonctionnalisations sont déjà présentes sur des aminoalcools, disponibles de façon commerciale ou obtenus de la réduction aisée des α -aminoacides correspondants. Les efforts de synthèses sur ces ligands ont concerné non seulement les substituants portés par les oxazolines mais également la nature du lien entre les deux cycles, adoptant des tailles et des rigidités différentes. La figure IV-1 illustre de façon non exhaustive quelques exemples des différentes structures rencontrées pour les bis(oxazolines).

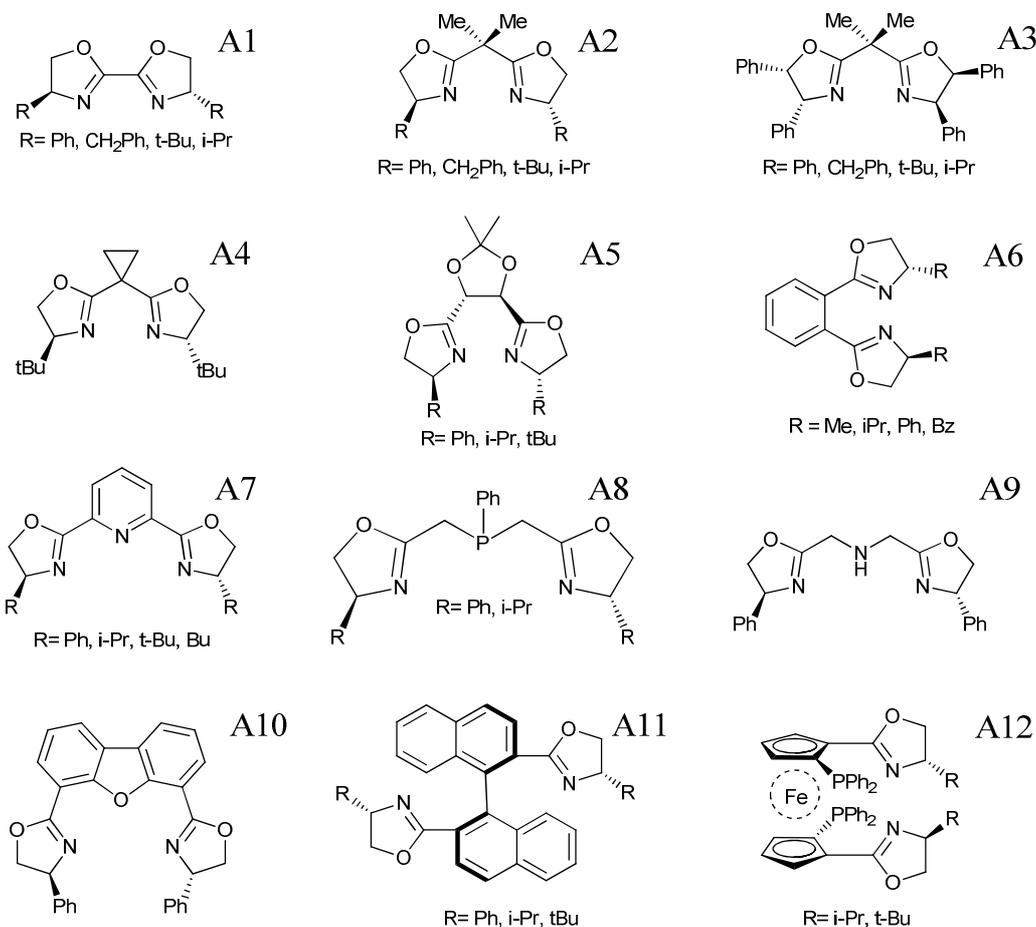


Figure IV-1. Exemples de dérivés bis(oxazolines)

La structure des bis(oxazolines) se compose des deux cycles oxazolines liés par un espaceur. Cependant, la grande majorité des études réalisées en catalyse s'est focalisée sur l'utilisation de ligands de symétrie C_2 , ayant un seul atome de carbone porteur de deux groupements identiques comme espaceur (Figure IV-1 : composé A2).⁶ Les composés A4-A6

⁶ G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3561.

présentent des angles et des espacements différents entre les oxazolines. Les formes plus espacées A7-A10 introduisent de nouveaux atomes coordinants pour des systèmes tridentes plus ou moins flexibles. Notons ici la présence du composé A7, un dérivé du type 2,5-bis(oxazoline)-pyridine (ou PyBox), très utilisé en catalyse asymétrique pour des réactions d'hydrosilylation de cétones et de cyclopropanation d'oléfines.⁷ Les espaceurs de type binaphthyle ou ferrocène (composé A11-A12) ont quant à eux permis d'apporter à ces systèmes une chiralité axiale ou planaire.

Un autre avantage de ce type de motif est la grande proximité des centres chiraux avec les atomes d'azote coordinants qui induit une influence direct et importante sur l'induction asymétrique du processus catalysé par le métal.⁸

On constate également pour l'ensemble des motifs présentés, l'existence d'axes de symétrie C_2 . Nous pouvons discuter ici des avantages liés à cette géométrie des ligands.

2) La symétrie C_2

De prime abord, on pourrait trouver paradoxal le fait d'introduire un élément de symétrie dans un ligand chiral, élaboré pour induire une asymétrie dans un processus réactionnel. Pour comprendre l'intérêt que peut apporter cette particularité sur un plan géométrique, il faut considérer les états de transition formés au cours du cycle catalytique.

Le mécanisme classique pour des catalyses asymétriques, faisant intervenir des acides de Lewis, passe par des stades où le réactif va venir se coordiner sur un ou plusieurs sites vacants du métal. C'est sur cette forme activée du réactif qu'une seconde molécule va pouvoir attaquer. Pour induire un bon niveau d'énantiosélectivité au cours de la réaction, le réactif doit être parfaitement orienté par le complexe pour favoriser l'attaque sélective sur une de ses faces. Deux complexes catalyseur-substrat identiques par symétrie C_2 deviennent diastéréoisomères dans le cas d'une symétrie C_1 du ligand. Les approches à considérer pour l'attaque de ce complexe seront donc plus nombreuses dans le cas de la symétrie C_1 par rapport à la symétrie C_2 (Figure IV-2).

⁷ H. Nishiyam, Y. Itoh, H. Matsumoto, S. -B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2233.

⁸ P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 680.

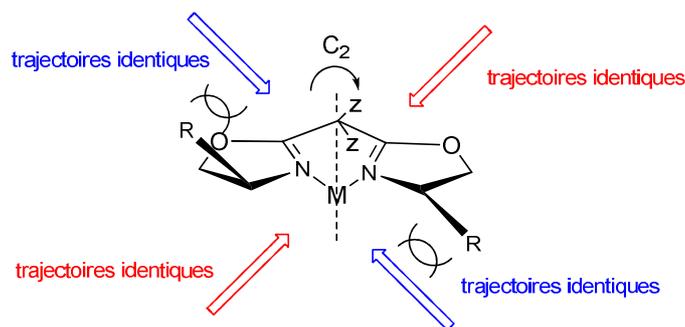


Figure IV-2. Complexe BOX–métal (M) de symétrie C_2 .

La symétrie C_2 des ligands présente l'avantage de réduire de moitié les variables régissant la sélectivité sur l'une ou l'autre des faces. En d'autres termes, elle réduit le nombre d'états de transition possibles au cours du cycle catalytique.⁹ Ainsi, un nombre moins important de chemins réactionnels sont à considérer et la prédiction de l'induction chirale est simplifiée.

3) Les ligands électroactifs en catalyse

L'intérêt des ligands de type TTF-bis(oxazolines) n'est pas tant dans leurs structures, voisine de celle des 1,2-bis(oxazolines)-benzène (Figure IV-1 : composé A6) en ce qui concerne la rigidité du motif, que dans leurs propriétés électroniques. Le vrai enjeu de cet assemblage est d'aboutir à des complexes où l'activité et la sélectivité pourraient être modifiées par modulation de l'état rédox du cœur tétrathiafulvalène.

L'activité catalytique d'un centre métallique en catalyse est indissociable de sa configuration électronique. Ainsi, les effets donneurs ou accepteurs des ligands dans un complexe peuvent modifier la richesse électronique du centre métallique et par delà l'efficacité de la réaction. Par ailleurs, il a été observé avec différents complexes utilisés en catalyse asymétrique que la fonctionnalisation des ligands par des groupements attracteurs ou donneurs pouvait modifier la sélectivité des réactions.¹⁰

⁹ J. K. Whitesell, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1581.

¹⁰ a) A.L. Casalnuovo, T.V. RajanBabu, T.A. Ayers, T.H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9869 ; b) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **1995**, 34, 931 ; c) R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, C.J. Schaverien, J.C. Dewan, A.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1423 ; d) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4306 ; e) E.N. Jacobsen, W. Zhang, M.L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6703 ; f) T.V. RajanBabu, T.A. Ayers, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 4295 ; g) T.V. RajanBabu, T.A. Ayers, A.L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4101 ; h) T.V. RajanBabu, A.L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6265.

Dans ce contexte, le concept de ligand électroactif a été prospecté dans plusieurs exemples et a même fait l'objet d'une revue de Mirkin *et al.*¹¹ Ils ont discuté les différents types d'activation que peuvent connaître les centres métalliques par l'oxydation ou réduction du ligand et les ont classés dans trois catégories : inerte, hémilabile et labile.

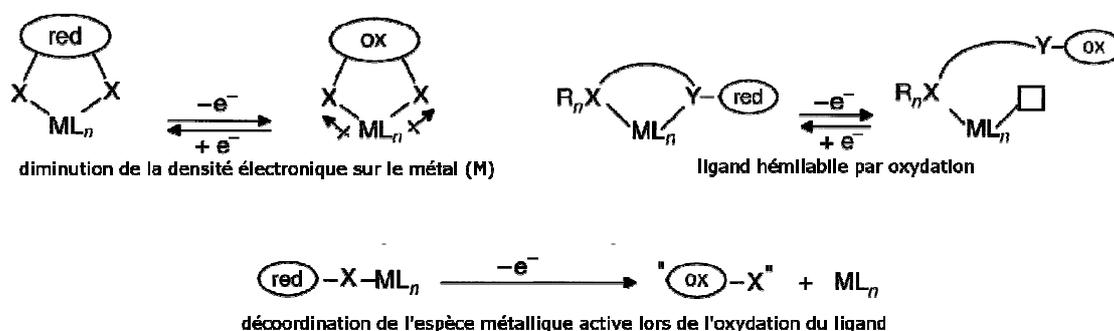


Figure IV-3. Classification des ligands commutables par voie rédox.

Bien entendu, les ligands présentant une hémilabilité ou une décoordination totale lors de leur oxydation ne nous intéressent pas dans le cas d'une catalyse énantiosélective. Le ligand, porteur de l'information chirale, doit rester dans la sphère de coordination du métal pour que l'induction asymétrique soit effective. Les ligands électroactifs inertes sont coordonnés au métal quel que soit leur degré d'oxydation. Cependant, changer celui-ci modifie la nature électronique du métal et par extension sa réactivité (sans changer son degré d'oxydation formel).

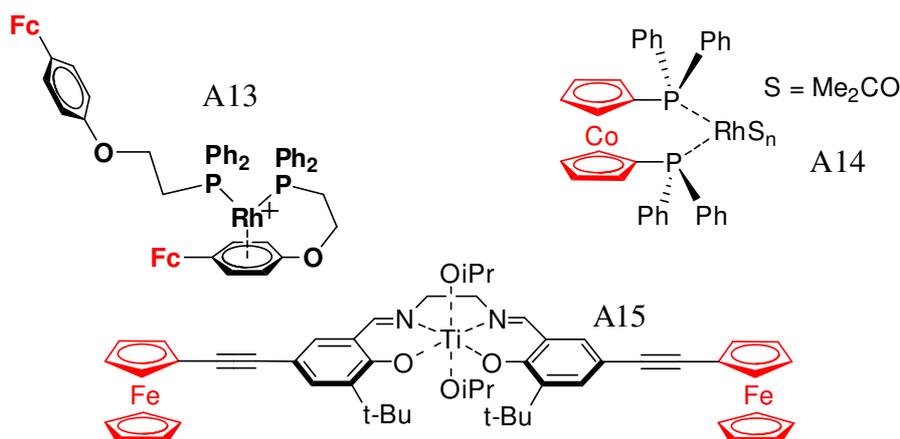


Figure IV-4. Complexes présentant une activité catalytique modulable.

¹¹ A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Int. Ed.*, **1998**, 37, 894.

L'influence de l'activité rédox du ligand, dans des complexes utilisés en catalyse n'a fait l'objet que d'un petit nombre d'études. Mirkin *et al.* se sont intéressés à un complexe de rhodium (I) incorporant des ligands ferrocényléther-phosphine (Figur IV-4 : complexe A13). L'activité du complexe, testée en isomérisation d'oléfine, a été doublée voir triplée après oxydation des ligands.¹² Ici l'augmentation de l'activité a été attribuée à l'hémilabilité du ligand.

A notre connaissance, deux exemples ont décrit des ligands électroactifs de type « inerte ». L'équipe de Wrighton a préparé et étudié un complexe de rhodium avec un ligand de type cobaltocène diphosphine (Complexe A14).¹³ Les formes réduite et oxydée ont montré des réactivités très différentes l'une de l'autre selon la catalyse effectuée. Ainsi A14_{ox} s'est révélé plus actif dans une hydrosilylation tandis que la forme A14_{red} a été plus rapide en hydrogénation.¹⁴ Un travail récent de Gibson *et al.* a permis de suivre en temps réel (Figure IV-5) la commutation de l'activité du complexe A15 (Figure IV-4) dans la réaction de polymérisation de la *rac*-lactide.¹⁵

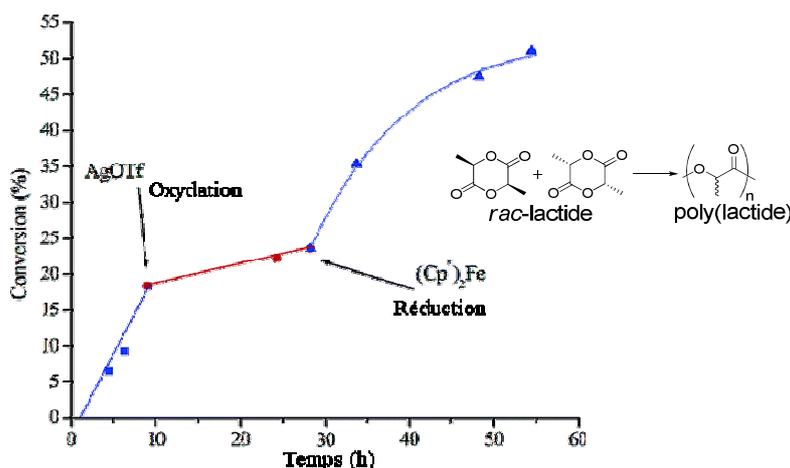


Figure IV-5. Suivi de la polymérisation catalytique de la *rac*-lactide.

Des travaux antérieurs dans le groupe font état de l'utilisation de ligands EDT-TTF-phosphino-oxazolines (EDT-TTF-PHOX) dans les réactions de substitution allylique asymétrique (réaction Tsuji-Trost) et d'hydrogénation d'imines.¹⁶ Ces processus catalytiques impliquent le passage du métal coordonné entre deux états d'oxydation, par exemple

¹² C. S. Slone, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10743.

¹³ I. M. Lorkovic, M. S. Wrighton, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6220.

¹⁴ I. M. Lorkovic, R. R. Duff Jr., M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3617.

¹⁵ C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7410.

¹⁶ a) C. Réthoré, *Thèse de l'Université d'Angers*, **2005**; b) C. Réthoré, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, E. Guillamón, R. Llusar, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11942; c) C. Réthoré, F. Riobé, M. Fourmigué, N. Avarvari, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 1877.

Pd(0)/Pd(II) pour la première réaction et Ir(I)/Ir(III) pour la seconde. Par conséquent, il s'est avéré très compliqué de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation du TTF sur le processus catalytique, car des transferts électroniques intramoléculaires n'étaient pas à exclure. Il nous a semblé donc plus raisonnable pour notre stratégie ligands électroactifs de nous tourner vers des réactions et ligands qui font intervenir des centres métalliques type acides de Lewis, qui ne changent pas d'état d'oxydation durant le cycle catalytique, mais dont le caractère acide de Lewis pourrait être modulé par l'état d'oxydation du TTF. Cette stratégie nous paraissait d'autant plus attractive que les ligands bis(oxazoline) ont prouvé leur efficacité dans ces types de réaction.

Dans ce chapitre, nous aborderons l'étude de nos ligands EDT-TTF-bis(oxazolines) en chimie de coordination avec quelques exemples de complexes obtenus. La seconde partie sera consacrée aux différents essais qui ont été réalisés en catalyse homogène énantiosélective sur trois réactions faisant intervenir des complexes de cuivre.

B- Coordination avec les ligands EDT-TTF-BOX

Avant de lancer les tests catalytiques avec nos ligands bis(oxazolines), il nous a semblé nécessaire d'évaluer les propriétés de coordination de nos molécules. La bis(oxazoline) la plus prometteuse en catalyse asymétrique est celle qui présente l'encombrement stérique le plus important avec des groupements *iso*-propyle (**8**). Néanmoins, nos essais de complexation ont concerné principalement le ligand **7** (Me), qui promet une bien meilleure cristallisation.

1) Préparation et structures des complexes

Nous avons mis en présence du (*S,S*)-EDT-TTF-Me-BOX des précurseurs métaux-carbonyles de type $M(CO)_4(L)_2$ avec la pipéridine comme ligand (L) et le tungstène et le molybdène comme métaux (M). Ces précurseurs ont déjà montré dans notre groupe leur

habilité à former des complexes octaédriques avec des TTF substitués par des phosphines.¹⁷
 La réaction est très rapide et donne accès de façon quantitative aux deux complexes.¹⁸

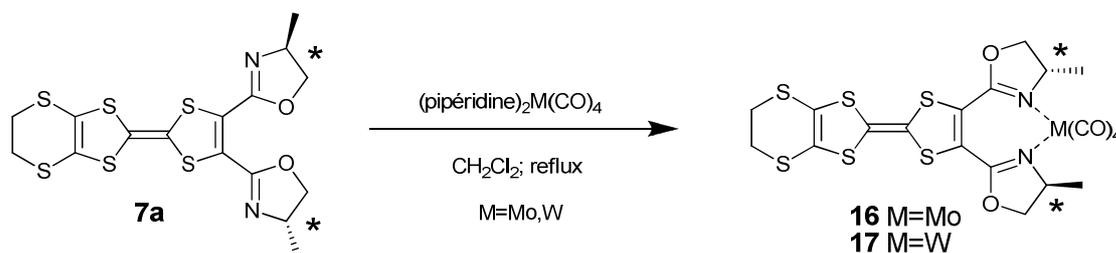


Figure IV-6. synthèse des complexes de $\text{Mo}(\text{CO})_4$ et de $\text{W}(\text{CO})_4$.

Des cristaux de bonne qualité ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans des solutions de dichlorométhane des complexes. L'analyse aux rayons X révèle que les deux complexes sont parfaitement isostructuraux à l'état solide. Ils cristallisent dans le groupe d'espace chiral $P2_1$ du système cristallin monoclinique.

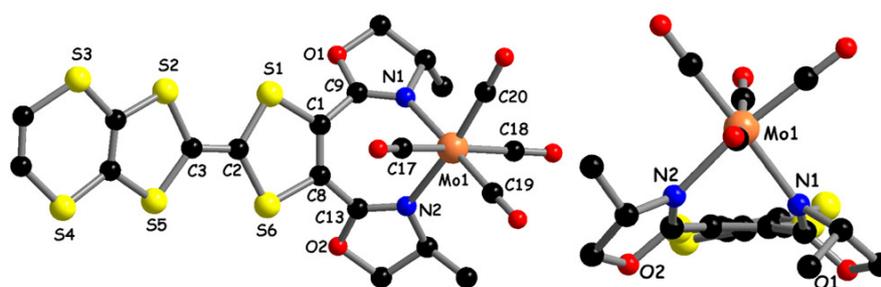


Figure IV-7. Structure cristalline du complexe de molybdène.

Tableau II-1 : structure cristalline des complexes (S,S)-EDT-TTF-Me-BOX-Mo(CO)₄ et (S,S)-EDT-TTF-Me-BOX-W(CO)₄ : principaux paramètres.

Complexe Mo(CO) ₄ 16		Complexe W(CO) ₄ 17	
Monoclinique	P2₁	Monoclinique	P2₁
$a = 7,9794 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$a = 7,9843 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 12,1549 \text{ \AA}$	$\beta = 93,397^\circ$	$b = 12,1519 \text{ \AA}$	$\beta = 93,646^\circ$
$c = 13,5558 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$c = 13,4532 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1312,5 \text{ \AA}^3$	Z=2	$V = 1302,6 \text{ \AA}^3$	Z=2
293 K	R ₁ = 3,8 %	293 K	R ₁ = 2,22 %

¹⁷ D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1398.

¹⁸ F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2009**, 3753.

Comme on l'espérait, les oxazolines ont une conformation *s-cis*, différente de celles observées pour les ligands libres. Ici, les atomes d'azotes sont orientés vers l'intérieur et peuvent ainsi coordiner le métal en donnant naissance à un métallacycle à sept chaînons. Ce cycle prend une forme de bol dû à la torsion importante des cycles oxazolines vis-à-vis de l'unité tétrathiafulvalène (Tableau II-2). Notons que cette torsion est du même ordre de grandeur que celle observée dans des complexes utilisant l'*ortho*-phénylène-bis(oxazoline) comme ligand.¹⁹

Tableau II-2 : principaux angles et distances dans le ligand et les complexes formés.

	(S)-EDT-TTF-Me-BOX	Complexe Mo(CO) ₄ 16	Complexe W(CO) ₄ 17
Torsions des oxazolines	15° et 50,5° (config <i>s-trans</i>)	40,8°-48,9°	41,7°-49,1°
C≡O axiaux		1,128(7)-1,153(6)	1,135(6)-1,138(4)
C≡O équatoriaux		1,171(8)-1,184(9)	1,155(6)-1,148(7)
M---CO axiales		2,036(6)-2,071(5)	2,028(4)-2,012(4)
M---CO équatoriales		1,937(7)-1,925(5)	1,955(5)-1,954(6)
C=N	1,251(5)-1,239(4)	1,291(6)-1,273(6)	1,265(5)-1,284(5)

Les liaisons métal--carbonyles sont plus courtes pour les groupements axiaux que pour les équatoriaux (en *trans* des oxazolines) de 0,1 Å pour **16** et 0,07 Å pour **17**. Cette différence est attribuée au phénomène de π -rétrodonation du métal vers le ligand. On observe également un allongement des groupements carbonyle équatoriaux par rapport aux axiaux, avec des différences d'environ 0,035 Å pour **16** et 0,015 Å pour **17**.

¹⁹ a) A. El Hatimi, M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4229; b) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 1173; c) X. Sala, E. Plantalech, I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, A. Poater, M. Duran, M. Solà, S. Jansat, M. Gómez, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, J. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2798.

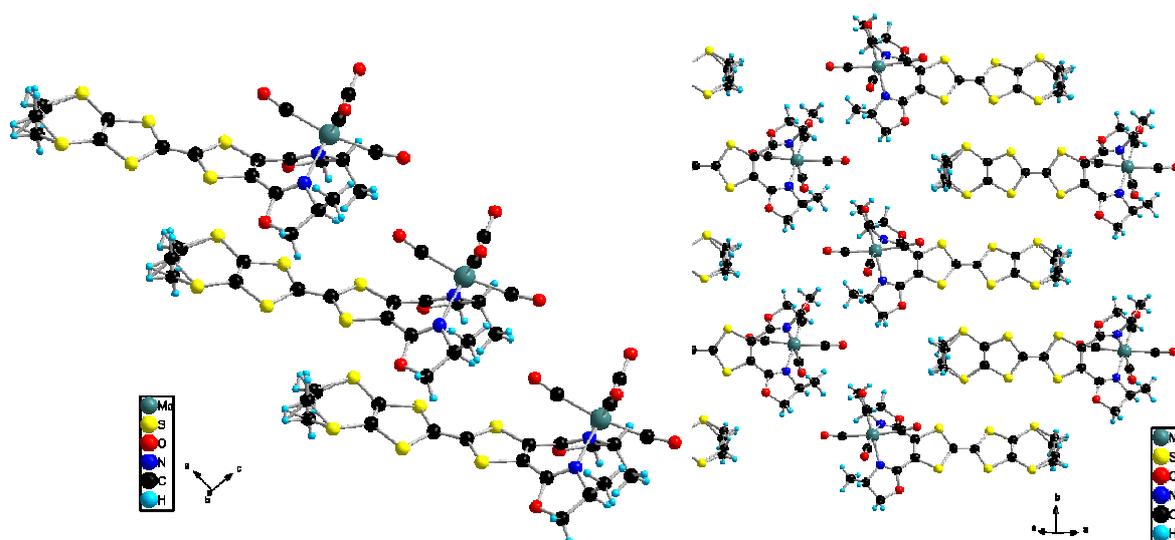


Figure IV-8. Structure cristalline de **16** :
vue latérale des piles de donneurs (à gauche) ; arrangements des plans de molécules (à droite).

A l'état solide, les composés **16** et **17** forment des empilements selon a ($d_{S\dots S}=3,87 \text{ \AA}$) et des rangées selon b avec l'établissement de contacts $S\dots S$ relativement courts autour de $3,6\text{--}3,8 \text{ \AA}$).

Lors des études voltampérométriques, ces deux complexes ont montré des réponses plus complexes à interpréter que pour celle du ligand neutre. De façon certaine, on observe des vagues d'oxydation réversibles respectivement à $0,48\text{--}0,49 \text{ V vs. ECS}$ correspondant à la formation de $\mathbf{16}^{+}$ et $\mathbf{17}^{+}$. On a donc un décalage cathodique de $0,08\text{--}0,09 \text{ V}$ par rapport à la première oxydation du ligand libre. Le deuxième processus d'oxydation n'est que partiellement réversible pour les deux espèces. Les potentiels de $0,70$ (**16**) et $0,73$ (**17**) V vs. ECS correspondant à priori à l'oxydation des centres métalliques sont en accord avec les mesures effectuées sur des complexes de nature voisine $(\text{N-N})\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).²⁰

2) Étude en température

L'intérêt de la symétrie C_2 dans nos complexes a été discuté, et on a remarqué qu'à l'état solide cette symétrie est perdue à cause de la conformation du métallacycle. Cependant, le spectre RMN ^1H des deux complexes en solution ne montre qu'un seul jeu de signaux pour le groupement oxazoline. On peut comprendre qu'à température ambiante, les deux oxazolines peuvent basculer simultanément autour des liaisons $\text{C1}\text{--}\text{C9}$ et $\text{C8}\text{--}\text{C13}$ pour

²⁰ B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, M. Fontani, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *16*, 300.

aboutir à une inversion de la cavité. Ce phénomène, rapide à l'échelle du temps de la RMN conduit à une équivalence des signaux (Figure IV-9). Un tel phénomène a d'ailleurs déjà été observé dans le cas des bis(oxazolines) pour un complexe de $ZnCl_2$.^{19a}

Pour mieux appréhender ce phénomène, nous nous sommes livrés à une expérience de RMN 1H à basse température sur le complexe **16**. Des enregistrements successifs ont été réalisés entre 293 K et 183 K (Figure IV-9).

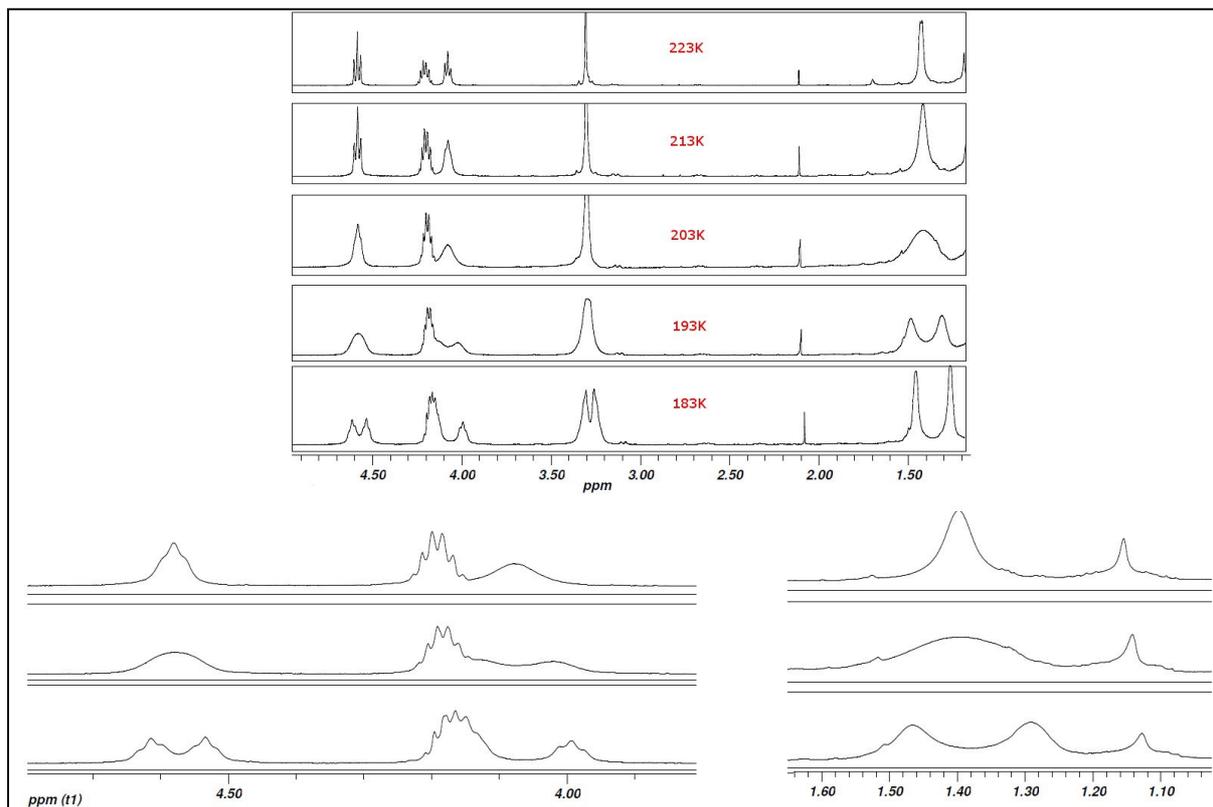


Figure IV-9. Étude RMN- 1H en température sur le complexe **16**.

On voit très clairement apparaître plusieurs phénomènes de coalescence dans la série de spectres. Bien qu'ils ne soient pas simultanés au cours de l'expérience, ils correspondent tous au ralentissement à basse température de l'inversion de la cavité du complexe. Chaque coalescence est décrite par la température où elle a lieu (T_c) et par l'écart en Hz des maxima de résonance relatifs à l'échange lent ($\delta\nu$).

D'après ces mesures, on peut accéder à la valeur de la barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre. En effet, la valeur de l'enthalpie libre d'activation d'un processus d'inversion est calculable d'après l'observation des coalescences des signaux

RMN correspondants.²¹ L'équation d'Eyring²² permet de relier la valeur de la température de coalescence (T_c) à la constante de vitesse du processus (k_c).

$$k_c = \frac{k_b T_c}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{T_c}^\ddagger}{RT_c}\right)$$

Avec T_c : température de coalescence en K

k_c : constante de vitesse de s^{-1}

R : constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J.mol}^{-1}$)

h : constante de Planck ($6,6260.10^{-34} \text{ J.s}$)

k_b : constante de Boltzmann ($1,3806.10^{-23}$)

et $\Delta G_{T_c}^\ddagger$: enthalpie libre d'activation en J.mol^{-1}

On a donc également la relation :

$$\Delta G_{T_c}^\ddagger = -RT_c \ln\left(\frac{k_c h}{k_b T_c}\right)$$

Or la constante de vitesse du phénomène est l'inverse de sa durée de vie (τ_c). On peut retrouver sa valeur d'après celle de l'écart des maxima d'absorption relatif à l'échange lent (ou $\delta\nu$ en Hz).

Soit :

$$k_c = \frac{1}{\tau_c} = 2\pi\delta\nu$$

Si l'on applique ces équations aux mesures faites dans notre cas, on obtient les résultats suivants:

Coalescence du triplet	Coalescence du doublet
$T_c = 188\text{K}$	$T_c = 198\text{K}$
$\delta\nu = 40 \text{ Hz}$ soit : $k_c = 251\text{s}^{-1}$	$\delta\nu = 95\text{Hz}$ soit : $k_c = 597\text{s}^{-1}$
$\Delta G_{T_c}^\ddagger = 36,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta G_{T_c}^\ddagger = 37,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On obtient des valeurs identiques à un léger écart près dû à l'approximation faite sur la température de coalescence. Le processus d'inversion de la cavité a donc une enthalpie libre d'activation d'environ 37 kJ.mol^{-1} .

²¹ M. L. Martin, G. J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, **1971**, Azoulay Ed, Chap. 5.

²² H. Eyring, *Chem. Rev.*, **1935**, *17*, 65.

La même expérience a été effectuée sur le complexe ((*S,S*)-EDT-TTF-*i*Pr-BOX)Mo(CO)₄ pour observer l'influence des groupements isopropyles sur la valeur de la barrière d'énergie à franchir pour l'inversion. Nos mesures ont conduit à une valeur de 38 kJ.mol⁻¹. Cette différence bien que modeste suit l'évolution attendue, à savoir une inversion rendue plus difficile par des groupements plus encombrants.

Nous avons également utilisé le ligand **7a** pour la synthèse d'un complexe de palladium, en utilisant la même voie que Gómez *et al.* avec le précurseur PdCl₂(COD).^{19a}

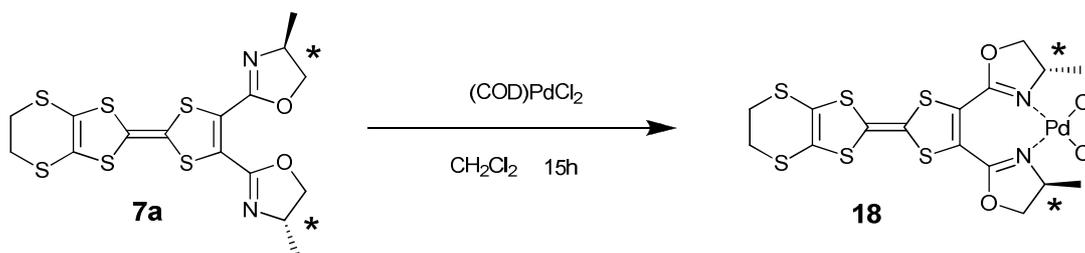


Figure 10. Synthèse du complexe 18.

Nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir de mono-cristaux de ce complexe. L'étude RMN-¹H en température a cependant été réalisée et un comportement similaire des signaux correspondant aux cycles oxazolines a été observé. D'après les mesures effectuées sur les phénomènes de coalescence, l'inversion de la cavité autour du métal a une enthalpie libre d'activation de 50 kJ.mol⁻¹. On peut comparer cette mesure à des études identiques réalisées sur le complexe Ph-1,2-BOX-PdCl₂ qui n'a pas montré d'équivalence des signaux et ce même à température ambiante.^{19a,b} Les auteurs attribuent ce phénomène à la taille importante du centre palladium qui ralentit l'inversion.^{19b} Notons que dans le cas du complexe Ph-1,2-BOX-ZnCl₂, il avait été trouvé une enthalpie libre de 51 kJ.mol⁻¹. Ces résultats tendent à démontrer dans notre cas que la distorsion du métallacycle est un peu moins importante qu'avec l'espaceur benzène.

Les composés bis(oxazolines) que nous avons synthétisés montrent une bonne efficacité dans des réactions de complexation. Les composés organométalliques obtenus sont stables et présentent une structure moyenne de symétrie C₂ en solution à température ambiante. La seconde partie de ce travail a été d'utiliser ces ligands dans des complexes servant à la catalyse asymétrique. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Stéphane Bellemin-Lapponnaz du laboratoire DECOMET, à Strasbourg.

C- Catalyse énantiosélective

Les trois réactions sélectionnées sont représentatives des catalyses effectuées avec les bis(oxazolines). La première est la cyclopropanation du styrène, la première réaction ayant été catalysée par des ligands bis(oxazolines), qui passe par la formation d'une espèce carbène.² La seconde réaction est l'addition de Henry du nitrométhane sur le *p*-nitrobenzaldéhyde qui fait intervenir une réactivité originale du catalyseur, dont un ligand joue le rôle de base. La dernière réaction est l' α -amination d'un β -cétoester qui a été décrite récemment et qui donne d'excellents résultats avec les ligands méthylène-bis(oxazolines). Les motifs ayant guidé le choix de ces réactions étaient d'explorer des mécanismes catalytiques différents et optimiser ainsi nos chances de voir une influence de l'activité rédox du ligand.

1) Cyclopropanation du styrène

Dans leurs travaux, Pfaltz *et al.* ont démontré que les complexes semicorrine-cuivre(I) étaient de bons catalyseurs pour la cyclopropanation des oléfines avec les α -cétoesters.¹ Un des désavantages majeurs de ces catalyseurs était leur préparation nécessitant une synthèse longue et ne donnant accès qu'à un seul des énantiomères. La recherche de catalyseurs alternatifs a naturellement conduit à l'utilisation des ligands de type bis(oxazolines), de structures voisines des semicorrines et de synthèse aisée. Masamune *et al.* ont décrit la première utilisation d'un complexe bis(oxazolines)-cuivre(I) de stoechiométrie 2:1 préparé *in situ* par réduction du cuivre(II).² Les bons résultats obtenus ont validé le choix de ce complexe. Peu de temps après, Evans *et al.* ont décrit la formation direct de l'espèce active avec un précurseur Cuivre(I)-triflate. En utilisant des α -diazooesters très encombrés, ils ont obtenu une bonne diastéréosélectivité (produit trans : 94%) et un excès énantiomérique presque total (>99%).³

Le cycle catalytique de la réaction de cyclopropanation a été complètement élucidé au cours des dernières années.²³

²³ a) J. M. Fraile, J. I. García, M. J. Gil, V. Martínez-Merino, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7616; b) J. M. Fraile, J. I. García, M. J. Gil, V. Martínez-Merino, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 758; c) J. I. García, G. Jiménez-Osés, V. Martínez-Merino, J. A. Mayoral, E. Pires, I. Villalba, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *16*, 4064.

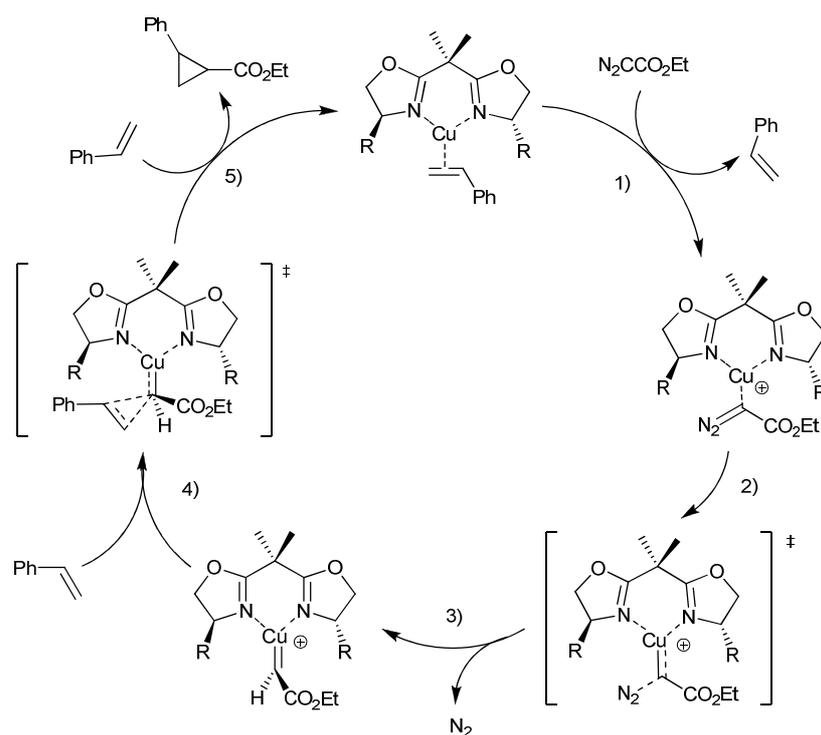


Figure IV-11. Mécanisme de la cyclopropanation du styrène par le diazoacétate d'éthyle.

Dans les conditions de réaction, la majeure partie du catalyseur est coordonnée à l'oléfine (ici le styrène). Ce complexe forme l'espèce de départ du cycle. Le diazoacétate, en remplaçant le styrène dans le complexe (étape 1), va voir se former une liaison métal-carbone (2) qui va conduire à l'obtention d'un complexe métal-carbène par libération de diazote (3). S'ensuit une insertion directe de l'alcène pour former le complexe cuivre-produit (4) puis une libération du cyclopropane par le remplacement de cette espèce par un styrène dans le complexe, reformant ainsi l'espèce de départ (5).

L'étape limitante de cette réaction est la formation du carbène (3). La sélectivité *cis/trans* est gouvernée par les interactions stériques entre l'ester du diazoacétate et le groupement de l'oléfine (ici le phényle). La forme *trans* est donc obtenue majoritairement. Les interactions stériques entre le groupement ester et l'un des substituants des oxazolines sont quant à elles à l'origine de l'énantiosélectivité.

Nous avons réalisé la cyclopropanation du styrène par le diazoacétate d'éthyle dans les conditions classiques décrites par Evans. Le complexe de cuivre a été préparé *in situ*, dans un rapport molaire élevé (10% mol. *vs* substrat), avec le ligand (*S,S*)-EDT-TTF-bis(*iPr*-OX) et le

précurseur de cuivre(I) ($[\text{Cu}(\text{OTf})_2 \cdot \text{benzène}]$).²⁴ Après ajout du styrène, le diazoacétate d'éthyle a été lentement ajouté au mélange (5h). La réaction a été traitée après 48h d'agitation à température ambiante. Le brut, purifié par chromatographie, a été analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les rapports *trans/cis* et les excès énantiomériques de chaque forme.

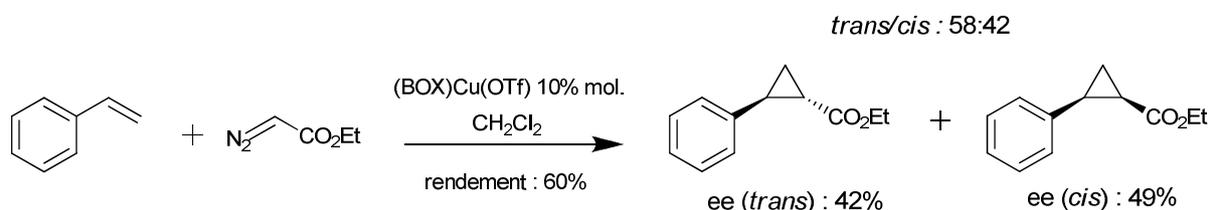


Figure IV-12. Réaction de cyclopropanation réalisée et résultats obtenus

Le complexe formé n'a pas montré une très grande activité (Figure III-12). La réaction présente un rendement moyen malgré la grande quantité de catalyseur employée. Les produits formés montrent une très faible énantiosélectivité et une absence presque totale de diastéréosélectivité. Ces résultats vont dans le sens de ceux observés avec un ligand de structure voisine, le 1,2-bis(oxazolines)-benzène, qui a montré une activité catalytique beaucoup faible que celle de notre ligand (avec 1% mol., $R=12\%$, $ee(\text{trans})=8\%$).²⁵ On peut ajouter que la fonctionnalisation par des groupements isopropyles n'est pas celle qui donne les meilleurs résultats. L'utilisation de groupements plus encombrants sur les bis(oxazolines) « classiques » (Figure IV-1 : composé II) permet souvent d'augmenter de façon conséquente l'activité du complexe.³

A la vue de ce résultat, nous avons décidé de concentrer nos efforts sur d'autres réactions plus faciles à mettre en œuvre utilisant des complexes de bis(oxazolines)-cuivre(II) largement employés en catalyse asymétrique.

2) Réaction de Henry

La réaction de Henry est une réaction classique de formation de liaison carbone-carbone qui a été réalisée pour la première fois de façon asymétrique par Shibasaki.²⁶

²⁴ R. G. Solomon, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta.*, **1988**, *71*, 1553.

²⁵ A. V. Bedekar, E. B. Koroleva, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2518.

²⁶ H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4418.

Une dizaine d'années plus tard, Evans *et al.*²⁷ ont décrit les premiers résultats faisant intervenir des complexes de bis(oxazolines)-cuivre(II) acétate.

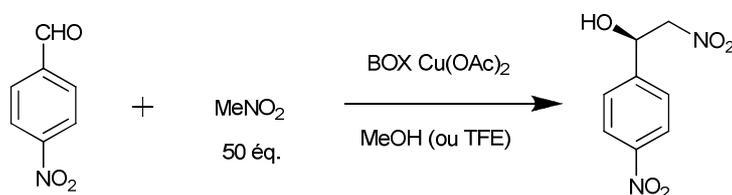


Figure IV-13. Réaction énantiosélective de Henry

Le ligand acétate a un rôle clé puisqu'il participe directement au cycle catalytique. Il joue un rôle de base en déprotonnant le nitrométhane, générant ainsi l'espèce active qui va se greffer sur l'aldéhyde. Il retrouve son rôle de ligand en fin de cycle avec la formation de l'alcool. L'utilisation d'autre ligand, comme le triflate, est possible mais elle impose le recours à une base supplémentaire.²⁸

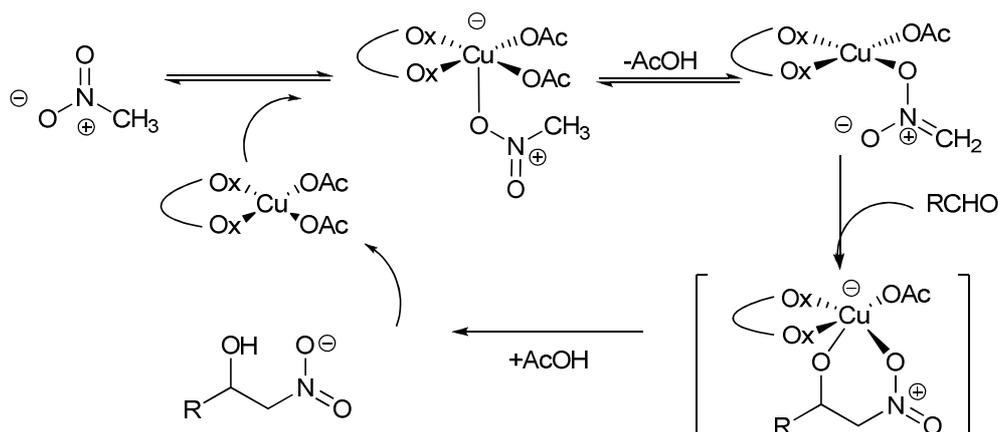


Figure IV-14. Mécanisme supposé de la réaction de Henry

Nous avons réalisé cette réaction dans les conditions classiques décrites par Evans. Le complexe est généré *in situ* (10% mol.) dans le méthanol avant l'ajout des substrats. Le manque de solubilité de notre ligand dans ces conditions a été contourné par deux voies. D'une part l'emploi de 2,2,2-trifluoroéthanol (TFE) en remplacement du méthanol, ce qui améliore de façon conséquente la solubilité de nos composés. Notons que ce solvant a également permis l'obtention de meilleures activités catalytiques des complexes dans

²⁷ D. A. Evans, D. Seidel, M. Rueping, H. Wai Lam, J. T. Shaw, C. Wade Downey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12692.

²⁸ C. Christensen, K. Juhl, R. G. Hazel, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 4875.

certaines études. La seconde voie envisagée a été l'utilisation de ligands plus solubles où le pont éthylène-dithio a été remplacé par deux groupements thiométhyles (composés **14** et **15**).

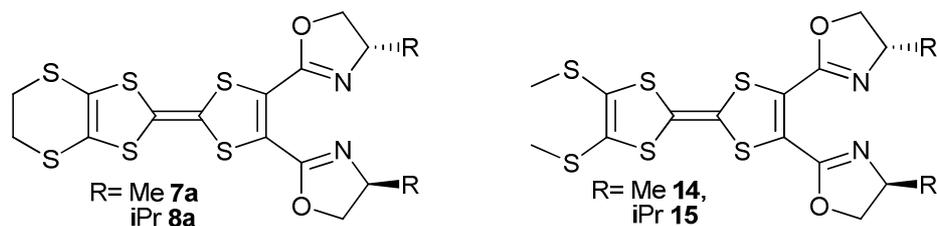


Figure IV-15. Rappel de la structure des ligands BOX

Le précurseur $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ peut sous sa forme libre catalyser la réaction pour former un mélange racémique des produits. Pour éviter au maximum sa présence dans le mélange, le ligand a été introduit en léger excès (1,2 éq.) et le mélange a été agité sous chauffage (50°C) pendant 30 min. Une fois la solution revenue à température ambiante, le substrat et le nitrométhane ont pu être ajoutés. Toutes les réactions ont été stoppées après 3 jours.

Tableau IV-3 : Résultats obtenus en réaction de Henry

entrée	ligand	solvant	ee (%) [*]	R (%)
1	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-Me-BOX 7a	MeOH	35	63
2	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-iPr-BOX 8a	MeOH	28	67
3	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-Me-BOX 7a	TFE	25	18
4	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-iPr-BOX 8a	TFE	14	19
5	(<i>S,S</i>)-(MeS) ₂ -TTF-Me-BOX 14	MeOH	32	35
6	(<i>S,S</i>)-(MeS) ₂ -EDT-TTF-iPr-BOX 15	MeOH	11	37

* énantiomère de configuration (*S*) majoritaire.

La prédominance de l'énantiomère (*S*) du produit formé est en accord avec les résultats obtenus avec d'autres dérivés oxazolines.^{20,29} L'induction chirale observée peut s'expliquer par la formation d'un intermédiaire de géométrie pyramide à base carrée où l'aldéhyde occupe une position équatoriale avec le substituant vers l'extérieur (Figure IV-16). Le nitronate se place en position apicale de façon à s'éloigner du groupement R porté par l'oxazoline.^{27,30}

²⁹ S. K. Ginoira, V. K. Singh, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, 5, 3932.

³⁰ R. Rasappan, D. Laventine, O. Reiser, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 702.

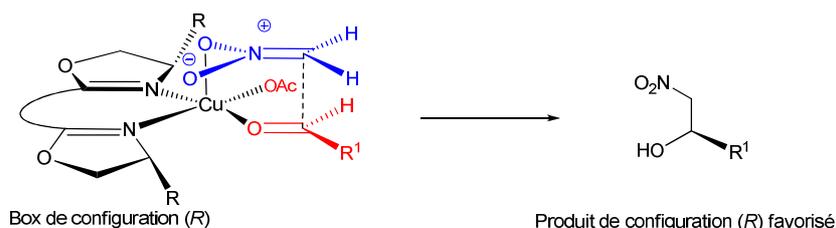


Figure IV-16. État de transition proposé par Evans

Les résultats obtenus sont modestes. Contrairement à ce que nous espérions le TFE n'a pas amélioré l'activité de notre ligand. Son utilisation a même fait chuter de façon dramatique les rendements obtenus. Les ligands (MeS)₂-TTF-BOX ne se sont pas avérés aussi efficaces que leurs homologues moins solubles. Il est possible que les groupements thiométhyles interviennent dans la coordination du cuivre(II) acétate, concurrençant ainsi l'activité de la partie chirale.

De façon assez inhabituelle, ce sont les ligands les moins encombrés qui ont conduit aux excès énantiomériques les plus importants. On retrouve une observation similaire chez Evans qui voit l'excès énantiomérique chuter de 67% à 37%, en remplaçant des groupements isopropyles par des tertibutyles.²⁷

Suite à ces premières observations, nous avons répété les mêmes réactions après oxydation des ligands par une quantité équivalente de NOSbF₆, l'agitation a été maintenue 10 min avant d'ajouter le précurseur Cu(OAc)₂, H₂O. Le protocole ensuite utilisé est identique à celui des ligands neutres.

Tableau IV-4 : Résultats obtenus en réaction de Henry après oxydation des ligands.

entrée	ligand	solvant	ee (%)
3	(S,S)-EDT-TTF-Me-BOX	TFE	7
4	(S,S)-EDT-TTF-iPr-BOX	TFE	7
5	(S,S)-(MeS) ₂ -TTF-Me-BOX	MeOH	4
6	(S,S)-(MeS) ₂ -EDT-TTF-iPr-BOX	MeOH	4

Après trois jours, seules quelques traces du produit ont été observées. Visiblement, la réaction a été totalement bloquée. La catalyse effectuée avec une solution de Cu(OAc)₂ libre mis en présence de NOSbF₆ conduit aux mêmes observations. La réaction semble ici totalement interrompue, ou du moins très ralentie.

3) Amination d'un β -cétoester

La dernière réaction que nous avons souhaité réaliser avec nos ligands est une α -amination d'un β -cétoester substitué en α par addition d'azodicarboxylate de benzyle. Cette réaction très efficace a été réalisée à récemment par Jørgensen *et al.*, en 2003.³¹ Elle a conduit à d'excellents résultats avec des complexes de type [(S)-Ph-BOX-Cu(OTf)₂] qui ont donné des excès énantiomériques de 98% avec un conversion presque totale du β -cétoester.

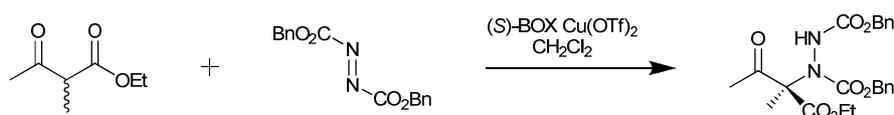


Figure IV-17. α -amination de l'acétoacétate d'éthyle.

Avec des ligands de types trisoxazolines, les quantités de catalyseurs ont pu être réduites de façon drastique jusqu'à un rapport molaire de 0,1% avec le substrat sans perte de sélectivité (ee = 99%).³²

Jørgensen *et al.* ont attribué la stéréosélectivité de cette réaction à la formation d'un complexe bis(oxazolines)-Cu- β -cétoester de type plan carré sur lequel vient attaquer le diazocarboxylate. Une étude théorique récente a proposé un mécanisme envisageable pour cette réaction (Figure IV-18).³³

³¹ M. Marigo, K. Juhl, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1367.

³² a) C. Foltz, B. Stecher, G. Marconi, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.*, **2005**, 5115 ; b) C. Foltz, B. Stecher, G. Marconi, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9912.

³³ Y Yu, W. Shen, J. Zhang, R. He, M. Li, *J. Mol. Model.*, **2008**, *14*, 237.

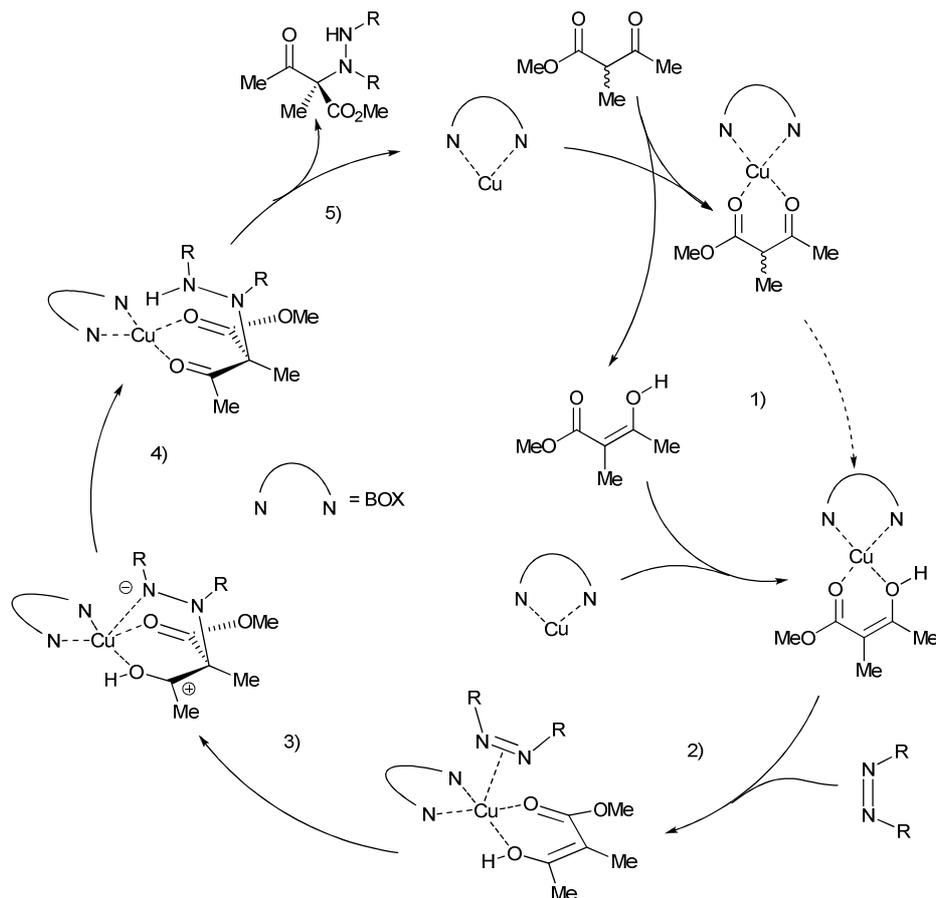


Figure IV-18 : Mécanisme supposé pour l'α-amination des β-cétoesters

(les ligands triflates ont été omis pour plus de clarté)

La formation d'un complexe entre le substrat et le catalyseur se fait à partir de la forme énol du β-cétoester (1). La migration de l'hydrogène dans le complexe catalyseur-β-cétoester est, d'après les calculs, beaucoup trop coûteuse en énergie. Le composé diazo se place en position apicale (2) et forme une liaison entre l'atome de cuivre et l'un de ses atomes d'azote. L'autre azote va ensuite attaquer le carbone sp^2 du substrat (3) pour conduire à la formation d'un double métallacycle à 6 chaînons. Cette étape régit la stéréosélectivité. En effet, selon la face d'attaque du diazocarboxylate, on obtient deux états de transition présentant une distorsion, qui dans un cas rentre en conflit avec l'encombrement stérique des groupements portés par les oxazolines. L'étape cinétiquement déterminante est la migration de l'hydrogène (4) qui conduit à la formation du produit et à son éviction du complexe (5).

Nous avons réalisé la réaction dans les conditions décrites par Jørgensen *et al.* à température ambiante dans le dichlorométhane. Le catalyseur est préparé *in situ* dans une quantité équivalente à un rapport molaire de 10%, 10 minutes avant l'ajout des réactifs. Et les réactions ont été traitées après une vingtaine d'heures. La bonne solubilité des complexes

dans ces conditions nous a permis de n'utiliser que les ligands construits sur le motif EDT-TTF. La réaction a été réalisée avec les motifs méthyles et isopropyles après ou sans oxydation préalable des ligands par NOSbF_6 . Le tableau suivant présente les résultats observés.

Tableau IV-5 : Résultats obtenus pour l' α -amination de l'acétoacétate d'éthyle

entrée	ligand	oxydation	ee (%)	R (%)
1	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-Me-BOX	non	5	80
2	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-iPr-BOX	non	13	71
3	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-Me-BOX	oui	30	74
4	(<i>S,S</i>)-EDT-TTF-iPr-BOX	oui	14	ND*

* le produit de départ, dégradé, présentait de nombreuses impuretés qui ont empêché une purification convenable du produit.

On constate dans le cas des ligands neutres, une conversion assez moyenne en comparaison des résultats classiques. L'induction chirale est en accord avec les précédentes observations, le produit obtenu présente une configuration (*R*). La sélectivité de la réaction est très faible et augmente avec l'encombrement sur les oxazolines.

Dans le cas de la bis(méthyle-oxazoline), on constate un effet positif de l'oxydation du ligand. Bien que faible, l'induction chirale est bien plus significative puisque l'excès énantiomérique augmente de 5 à 30%. Dans le cas du ligand isopropyle, l'influence de l'oxydation n'est pas démontrée. Cependant, ayant rencontré des difficultés dans la purification des produits obtenus avec ce ligand, ces résultats sont considérés provisoires et en attente de reproduction.

D- Conclusion

Les TTF-bis(oxazolines) sont des motifs assez rigides qui peuvent cependant adapter leur conformation pour jouer le rôle de ligands bidentates pour différents métaux. Par complexation, on observe la formation de métallacycles à sept chaînons et une perte de la symétrie C_2 du ligand à l'état solide et à basse température en solution.

La réaction d' α -amination de l'acétoacétate d'éthyle démontre que l'utilisation de tétrathiafulvalène-bis(oxazolines) comme ligands électroactifs est une stratégie viable. L'oxydation des ligands ne détruit pas les catalyseurs, et ces derniers démontrent toujours une

sélectivité en catalyse. Il est à noter que tous ces résultats ne font suite à aucun travail d'optimisation de conditions de réaction, qui reste encore à faire. La plus importante modification peut être à faire sur notre système, afin d'obtenir des catalyseurs comparables aux meilleurs décrits dans la littérature, concerne la structure même du ligand, qui, de par la rigidité du pont entre les deux oxazolines, ne constitue pas un choix optimal. Ceci est sans doute à comparer avec les résultats généralement modestes obtenus en catalyse avec des ligands de type 1,2-bis(oxazolines)-benzène.^{25,29} Une alternative envisagée quant à la structure des TTF-bis(oxazolines) est le recours à un espaceur de type spiro (Figure IV-19) qui permettrait de former des ligands de type méthylène-bis(oxazoline) plus usuels et de conserver une grande proximité avec le cœur électroactif. De plus, cette structure permettrait à priori de conserver la symétrie C_2 de nos ligands, dans les complexes.

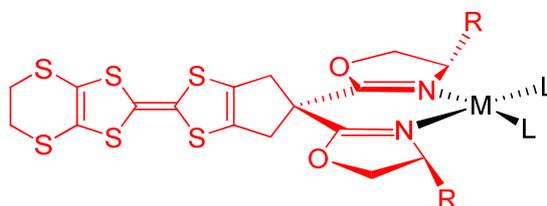


Figure V-19. Structure proposée pour une utilisation en catalyse.

- Chapitre V -

Systemes tétrathiafulvalène-accepteur

Chapitre V- Systèmes tétrathiafulvalène-accepteur : Structures et propriétés

A- introduction

Les chapitres III et IV ont concerné deux domaines d'applications possibles des dérivés du tétrathiafulvalène. D'une part, la mise en forme de matériaux, où les propriétés électroniques des arrangements TTF ont été observées. D'autre part, une utilisation en solution où le changement d'état d'oxydation du TTF a été modifié dans le but de jouer sur l'activité catalytique du ligand.

Les remarquables propriétés rédox du TTF sont dues, on l'a vu, à la grande stabilité des espèces obtenues par oxydation. La grande facilité de ce synthon à céder un ou deux électrons lui vaut fréquemment l'appellation de « donneur » ; par opposition aux « accepteurs », molécules électrodéficientes qui peuvent aisément se réduire. Ce caractère donneur d'électron peut être employé à d'autres fins et notamment au sein de systèmes associant le TTF à un accepteur d'électron. Ces systèmes ont de potentielles applications dans le domaine des matériaux moléculaires comme dans celui des molécules « isolées » en solution.

On doit la première évocation détaillée d'un système TTF-accepteur (D-A) à Aviram et Ratner qui ont postulé l'utilisation potentielle d'un assemblage TTF/TCNQ au sein d'une même molécule comme « rectificateur » électrique (Figure V-1).¹

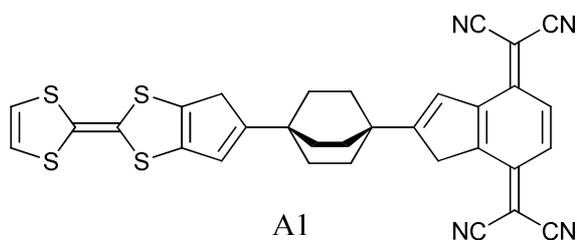


Figure V-1. Premier système TTF-accepteur proposé.

¹ A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277.

Leur idée était que si ce système D- σ -A pouvait être aligné sous forme d'une monocouche entre deux électrodes le sens du courant serait favorisé dans un sens compatible avec la dissymétrie des orbitales moléculaires. En effet, l'application d'un potentiel adéquat pourrait facilement générer le zwitterion D⁺- σ -A⁻ mais l'obtention de l'espèce chargée de façon contraire D⁻- σ -A⁺ serait en revanche impossible. Cette structure modèle a par la suite été discutée à plusieurs reprises, notamment par Metzger *et al.*,² mais elle n'a jamais pu être synthétisée.

Les applications potentielles des systèmes D-A en électronique ont été le moteur de nombreuses recherches puisqu'ils offrent des avantages incontestables par rapport aux systèmes inorganiques actuels. L'électronique moléculaire offre des perspectives intéressantes pour la miniaturisation des composés. De plus la chimie organique propose tout un éventail de fonctionnalisations qui permettent d'ajuster précisément les propriétés électroniques des composés. De plus, contrairement au silicium, les composés organiques peuvent être mis en forme à partir de solution par des techniques de type impression par jets d'encre ou spin-coating, moins coûteuses et contraignantes que les méthodes de sublimation. Des avantages pratiques sont également évoqués comme le poids des dispositifs ainsi que leur flexibilité sous des contraintes mécaniques.

Au-delà du domaine électronique, le transfert de charge pouvant être parfois observé dans ces systèmes peut conduire à des matériaux présentant des propriétés en photovoltaïque et en optique non-linéaire (doublage de fréquence, modulation électrooptique, absorption à deux photons...).

L'ensemble de ces applications potentielles a motivé un effort continu de la recherche concernant la synthèse et l'étude de ces systèmes, et en particulier, de dyades (D-A) ou triades (A-D-A et D-A-D) où le donneur (D) est un dérivé du TTF. Nous allons ici présenter les principaux accepteurs qui ont été liés au TTF en essayant de couvrir les différentes propriétés que l'on peut observer dans ces systèmes. Notons ici qu'en 1999, une revue écrite par Bryce a reporté les principaux résultats concernant le transfert de charge intramoléculaire dans des composés utilisant le TTF comme donneur.³

² a) R. M. Metzger, C. A. Panetta, *Molecular Electronic Devices* (Ed : F. L. Carter), Marcel Dekker, New York, **1987**, II, 5; b) R. M. Metzger, R. R. Schumacher, M. P. Cava, R. K. LAidlaw, C. A. Panetta, E. Torres, *Langmuir*, **1988**, 4, 298.

³ M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11.

B- Système TTF–TCNQ

L'accepteur qui historiquement a montré la meilleure compatibilité avec les propriétés rédox du TTF est sans conteste le TCNQ. Le transfert de charge est favorisé par la grande stabilité des formes chargées des deux espèces (caractère aromatique). Les premiers travaux sur les systèmes TTF–espaceur–TCNQ ont fait face à des problèmes au cours de la synthèse. En effet, donneur et accepteur tendent naturellement à former des complexes à transfert de charge (CTC) intermoléculaire souvent insolubles au détriment de la réactivité.

Metzger *et al.* ont décrit le premier exemple de composé où TTF et TCNQ sont liés de façon covalente mais leur étude a été rendue délicate par la présence d'impureté (Figure V-2 : composé B1).⁴ Le premier système parfaitement caractérisé a été développé par Bryce *et al.* avec l'utilisation du tétracyano-antraquinodiméthane (TCNAQ), moins bon accepteur que le TCNQ et possédant une conformation tordue, qui a défavorisé la formation d'un CTC avec le TTF.⁵

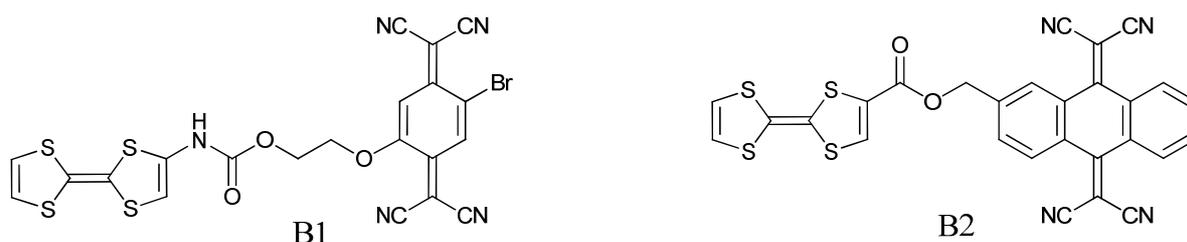


Figure V-2. Premiers systèmes TTF–A incorporant le TCNQ.

L'électrochimie du composé B2 a démontré la possibilité d'accéder aux différents états rédox du TTF comme du TCNQ de façon parfaitement réversible. Les spectres UV/visible ont mis en évidence la présence d'un transfert de charge caractérisé par une bande large autour de 400 nm. Les analyses RPE ont également mis en évidence la nature intramoléculaire du phénomène. Les dérivés du même type synthétisés par la suite ont présenté des propriétés similaires.⁶

Plus récemment, les équipes de Bryce⁷ (composé B3) et Becker⁸ (composé B4) ont finalement obtenu et parfaitement caractérisé des systèmes incorporant le TCNQ.

⁴ C. A. Panetta, J. Baghadchi, R. M. Metzger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 103.

⁵ P. de Miguel, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, A. Beeby, V. Kodorkovsky, L. Shapiro, A. Niemz, A. O. Cuelo, V. Rotello, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 71.

⁶ R. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, A. O. Cuello, M. Gray, V. M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 4517.

⁷ D. Perepichka, M. R. Bryce, C. Pearson, M. C. Petty, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 4636.

⁸ E. Tspierman, J.Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 4, 4015.

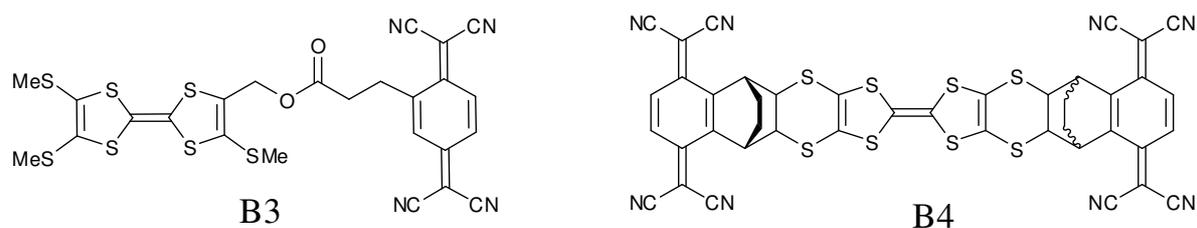


Figure V-3. Premiers systèmes TTF-TCNQ.

L'électrochimie du composé B3 a permis d'accéder à cinq états rédox stables (Figure VI-4). La différence entre la première oxydation et la première réduction est la plus basse observée dans un composé organique (170 mV). Ce faible gap est à l'origine d'un transfert de charge intramoléculaire élevé (85% d'après la vibration de $C\equiv N$ observé en IR), à travers l'espace. Par ailleurs, ce composé a montré de remarquables propriétés d'électrochromisme avec une couleur bien distincte pour chaque état redox. Le spectre RPE du composé neutre se révèle être le signal du TTF radical cation et du TCNQ radical anion dans un rapport 1:1.

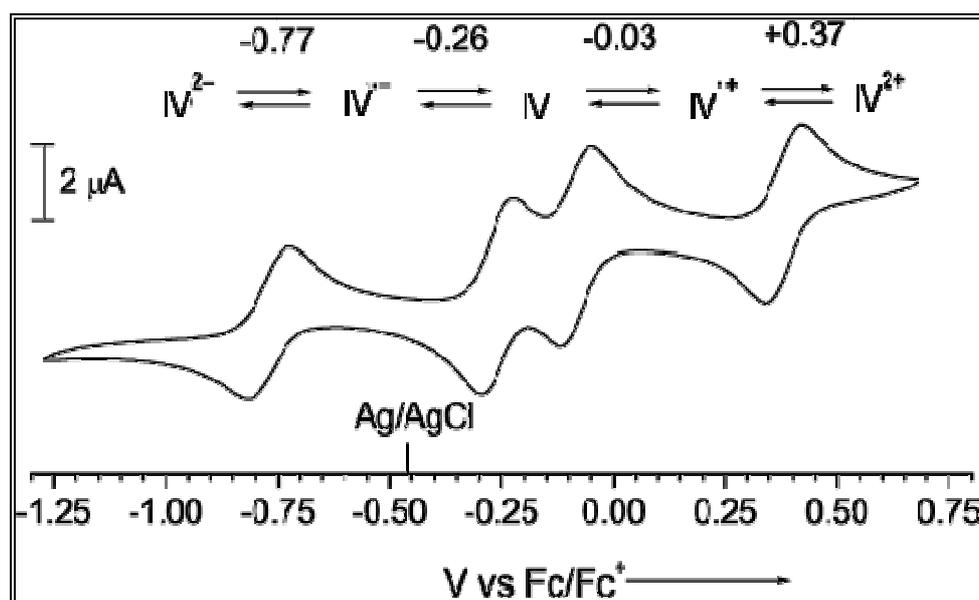


Figure V-4. Voltampérogramme réalisé avec le composé B3.

C- Accepteur quinone

1) Espaceurs saturés

L'un des accepteurs les plus utilisés dans les systèmes incorporant le TTF est sans doute le motif quinone. Ce synthon est un précurseur potentiel du TCNQ mais son caractère accepteur moins fort permet une mise en œuvre beaucoup moins contraignante en synthèse organique. La plupart des composés obtenus présentent un espaceur saturé entre le TTF et la quinone.

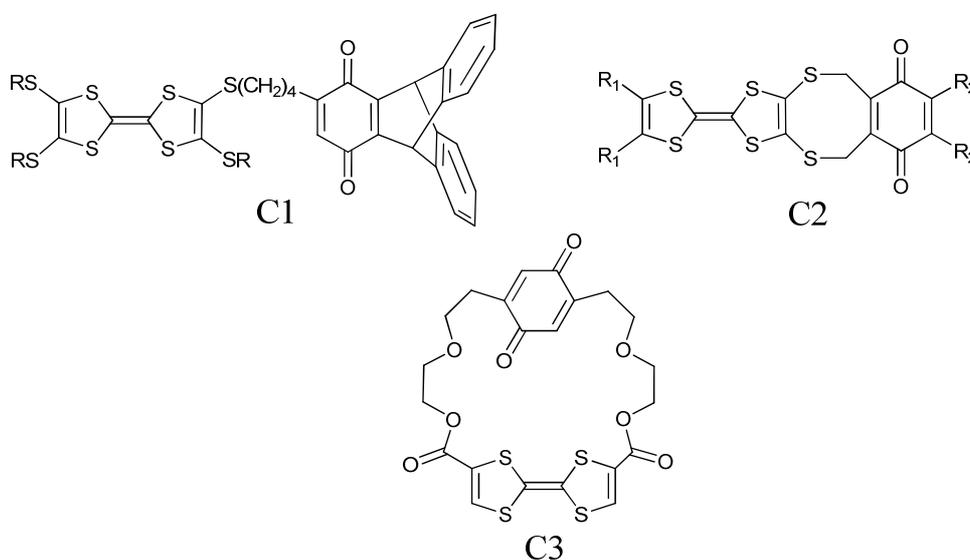


Figure V-5. Exemples de diades TTF-quinone.

Pour le composé flexible C1,⁹ comme pour le système plus rigide C2,¹⁰ aucun transfert de charge à travers l'espace n'a été observé. Le macrocycle C3 constitue une tentative intéressante pour rapprocher les deux unités mais la distance est encore trop importante pour un transfert de charge.¹¹ Le composé C4 (Figure VI-6) a été conçu de façon à ce que la quinone soit rapprochée au maximum de l'unité TTF (3.29 Å).¹² Ainsi on a rendu possible l'établissement d'un transfert de charge confirmé par spectroscopie UV/visible. Avec ce système, on a également prouvé la possibilité de créer un transfert de charge photo-induit qui a été démontré par la présence d'un signal en RPE après irradiation de la molécule.

⁹ S. Scheib, M. P. Cava, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1198.

¹⁰ J. L. Segura, N. Martin, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 2503.

¹¹ R. M. Moriarty, A. Tao, R. Gilardi, Z. Song, S. M. Tuladhar, *Chem. Commun.*, **1998**, 157.

¹² E. Tsiperman, T. Regev, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Chem. Commun.*, **1999**, 1125.



Figure V-6. Système TTF-quinone rigide.

La nécessité d'avoir une grande proximité entre la quinone et le TTF pour observer un transfert de charge a été exploitée de manière ingénieuse comme sonde. En effet, le système proposé par Zhu *et al.* utilise un espaceur polyéther qui en présence d'un métal peut le complexer, modifiant ainsi la conformation de la molécule. TTF et quinone sont alors en vis-à-vis direct ce qui autorise l'établissement d'un transfert de charge entre quinone et TTF.¹³ En présence de Pb^{2+} , Sc^{2+} ou encore Zn^{2+} , la RPE a permis l'observation du radical cation du TTF.

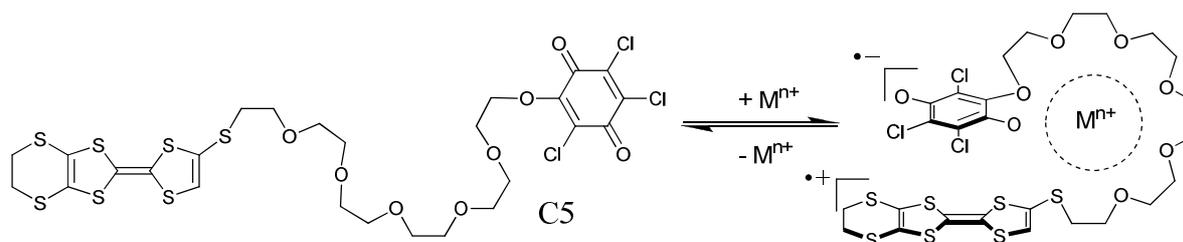


Figure V-7. Rigidification de la molécule C5 par complexation.

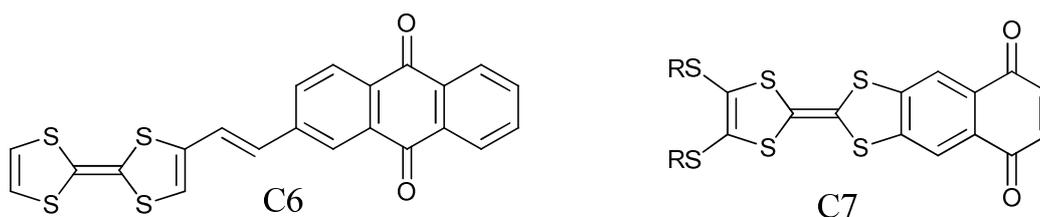
2) Espaceurs conjugués

Comme on l'a vu ici, l'utilisation d'espaceur de type σ ne permet qu'un transfert de charge à travers l'espace. Si ce transfert est possible dans le cas des bons accepteurs comme le TCNQ, il est en revanche beaucoup moins évident pour les autres. L'utilisation d'espaceurs conjugués est une solution facilitant l'interaction entre donneur et accepteur. Ce concept a été validé avec les composés C6¹⁴ et C7¹⁵ qui présentent tous deux une bande de transfert de charge intramoléculaire.

¹³ a) H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6839; b) H. Wu, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4271.

¹⁴ I. Perez, S.-G. Liu, N. Martin, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3796.

¹⁵ N. Gautier, N. Mercier, A. Riou, A. Gorgues, P. Hudhomme, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5997.

Figure V-8. Systèmes TTF- π -quinone.

3) Formes fusionnées

On trouve quelques exemples dans la littérature de systèmes donneur-accepteur où le TTF et la quinone sont associés sans utiliser d'espaceur. Le premier exemple décrit par Watson¹⁶ est un système A-D-A (Figure VI-9 : composé C8) qui n'a malheureusement pas été parfaitement caractérisé à cause de sa très faible solubilité. Müllen s'est intéressé à un système A-D-A (composé C9).¹⁷ L'électrochimie de ce composé montre deux vagues d'oxydation à deux électrons. La spectroscopie UV/vis a confirmé un transfert de charge intramoléculaire traduit par une bande de transfert de charge qui se déplace en fonction de la polarité du solvant.

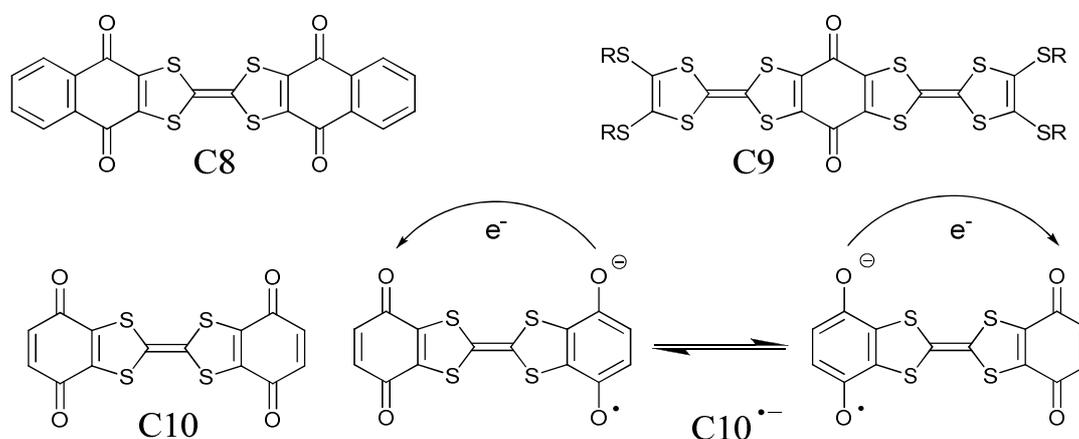


Figure V-9. Systèmes TTF-quinone fusionnés.

Le système C10 de type A-D-A a été obtenu dans notre laboratoire par Hudhomme *et al.*¹⁸ Ce composé est particulièrement intéressant puisqu'il a permis de mettre en évidence

¹⁶ W. H. Watson, E ; E. Eduok, R. P.Kashyap, M. Krawiek, *Tetrahedron*, **1993**,49, 3035.

¹⁷ S. Frenzel, K. Müllen, *Synth. Met.*, **1996**, 175.

¹⁸ a) N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 2765; b) F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 2164.

une propriété inédite du TTF qui joue ici le rôle de pont moléculaire. Avec la forme radical anion, l'analyse RPE a mis en évidence la présence d'un transfert de charge entre les quinones à travers le donneur. Le transfert de charge dans ces composés est également dépendant de la polarité du solvant.

D- Accepteur pyridinium et dérivés

Les cations pyridinium et bipyridinium sont de bons accepteurs d'électrons qui ont souvent été associés aux TTF. Pour l'essentiel, des espaceurs de type σ ont été utilisés (Figure V-10).

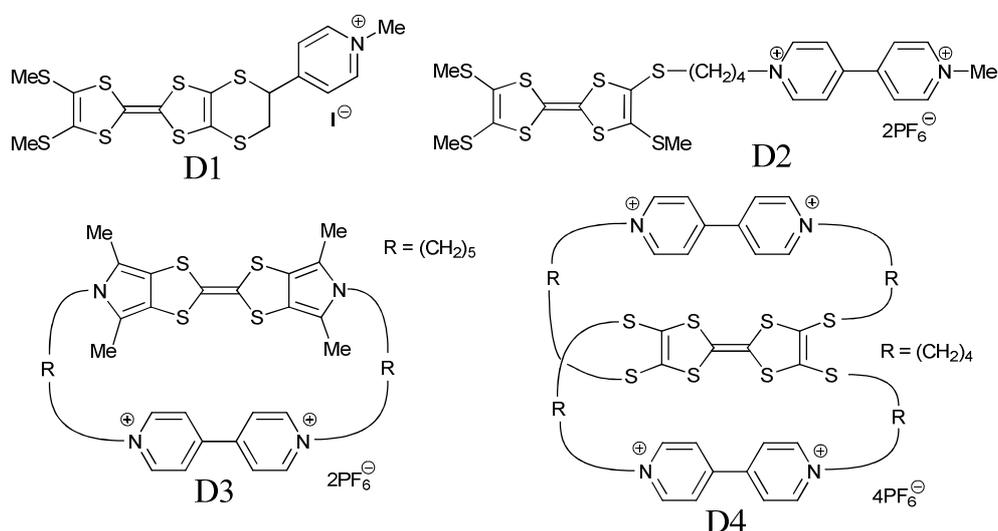


Figure V-10. Exemples d'associations TTF- σ -pyridinium.

Le composé D1 présente une faible bande de transfert de charge en UV/visible.¹⁹ Les autres systèmes D2-D4 développés par Bryce et Becker ont permis d'observer l'influence de l'espaceur sur le transfert de charge.²⁰ Ce dernier est plus important que pour les dérivés quinone et est présent dans tous ces dérivés; on a constaté une diminution du phénomène avec l'augmentation de la taille et de la flexibilité de l'espaceur.

¹⁹ a) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. Paz-Tal Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 475 b) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. Paz-Tal Levi, V. Y. Khodorkovsky, L. M. Shapiro, M. R. Bryce, J. P. Cresswell, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 901.

²⁰ a) K. B. Simonsen, K. Zong, R. D. Rogers, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 679. b) C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1679. c) K. B. Simonsen, N. Thorup, M. P. Cava, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1998**, 901.

Becker a présenté une utilisation originale de l'interaction entre TTF et bipyridinium.²¹ Le composé D5 (Figure V-11) peut adopter deux conformations, la plus stable correspondant à l'insertion du TTF entre les deux plans accepteurs. Cet état, où une large bande de transfert de charge apparaît peut être détruit par chauffage à reflux. Après plusieurs heures, la forme stable se reforme lentement et on peut suivre ce processus par UV/visible.

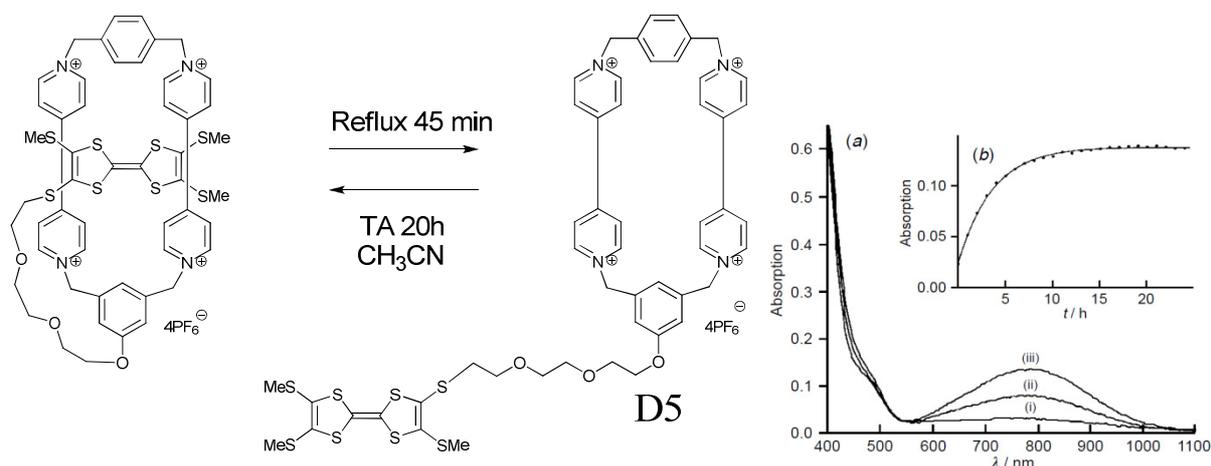


Figure V-11. Modulation thermique de la conformation de D5
à droite : réapparition lente de la bande de transfert de charge à TA.

Le groupement pyridine est un bien moins bon accepteur d'électron que le pyridinium. Cependant, les systèmes utilisant des espaceurs conjugués permettent l'observation d'un transfert de charge vers cette unité.

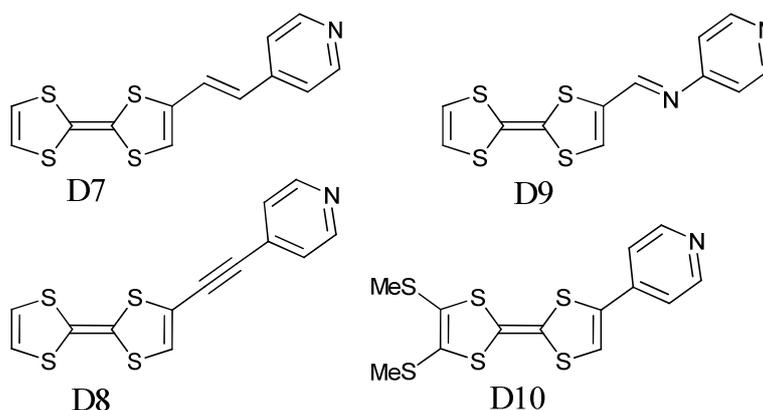


Figure V-11. Dérivés TTF-pyridine.

Le composé D7 préparé par Andreu *et al.* a servi principalement d'intermédiaire pour des dérivés pyridinium et méthyl-pyridinium.²² Cependant, la présence d'une bande de

²¹ M. B. Nielsen, S. B. Nielsen, J. Becker, *Chem. Commun.*, **1998**, 475.

²² R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737.

transfert de charge, moins importante que pour les dérivés pyridinium, a été reportée. Wu *et al.* ont étudié le composé D7 pour la détection de différents cations métalliques.²³ La coordination du métal par la pyridine tend à déplacer la bande de transfert de charge vers les grandes longueurs d'onde. Ce système a en particulier montré une très grande sélectivité pour l'ion Pb^{2+} . Sa présence provoque un déplacement de la bande de transfert de charge accompagnée d'une augmentation de son intensité. Avec ce métal, un changement de couleur spectaculaire a été observé. Un comportement similaire a été observé par la même équipe avec le composé D8²⁴ et dans notre laboratoire par Sallé *et al.* avec D9 (Figure V-12).²⁵



Figure V-12. Colorations des solutions D9 en présence de différents cations métalliques.

Avec le composé D10 où TTF et pyridine sont liés directement, les auteurs ont observé l'évolution du spectre UV/visible lors de l'ajout dosé d'acide p-toluène sulfonique.²⁶ Cette influence a également été observée avec le voltampérogramme du composé.

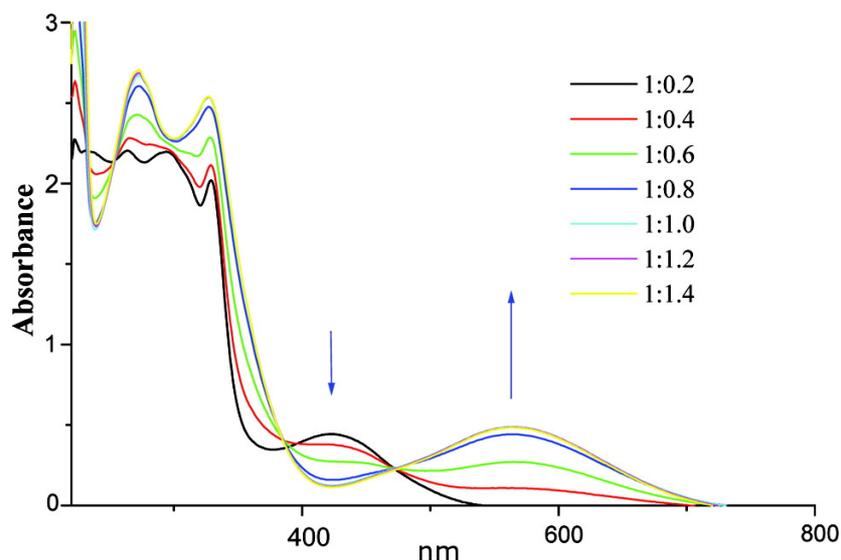


Figure V-13. Absorption d'une solution de D10 avec ajouts dosés d'acide p-toluène-sulfonique.

²³ H. Xue, X.-J. Tang, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 9727.

²⁴ Y. P. Zhao, L. Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L. P. Zhang, C. H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 3632.

²⁵ J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269.

²⁶ Q. Y. Zhu, Y. Liu, W. Lu, Y. Zhang, G. Q. Bian, G. Y. Niu, J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10065.

Comme on le voit avec ces différents exemples, l'utilisation d'un hétérocycle azoté comme accepteur permet d'envisager bon nombre d'applications pour la détection de métaux ou pour la modulation du transfert de charge selon le pH. Certaines propriétés supplémentaires sont également observées avec les dérivés de la pyridine.

E- Groupements accepteurs fluorescents

A la façon des pyridines, des fonctions bipyridine (bpy) ont été greffées sur le tétrathiafulvalène. Un cas particulièrement intéressant concerne les complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ qui présentent des propriétés de fluorescence (Figure V-14 : E1). Une fois attaché au TTF celles-ci disparaissent totalement. Mais après oxydation du TTF, la fluorescence du complexe de ruthénium est retrouvée. Notons que l'effet du tétrathiafulvalène a également été observé à travers un long espaceur conjugué (E2).²⁷

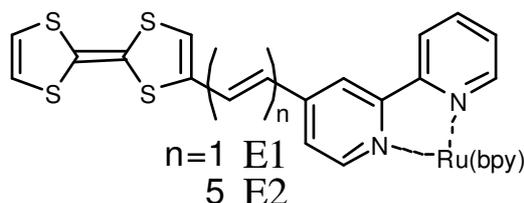


Figure V-14. Systèmes TTF- π -Ru(bipyridyl)₃.

Ce phénomène, alors mal compris, a été depuis attribué à un transfert d'électron photoinduit du donneur vers le fluorophore qui supprime la fluorescence de ce dernier. Par conséquent, la formation du radical cation interdit ce transfert et rend à l'accepteur ses propriétés d'émission lumineuse.

L'utilisation du TTF comme interrupteur de fluorescence a été à l'origine de nombreux travaux qui ne vont pas être tous discutés ici. La figure V-15 représente de façon non exhaustive quelques exemples rencontrés dans la littérature.

²⁷ K. Schaumburg, J. M. Lehn, V. Goulle, S. Roth, H. Byrne, S. Hagen, J. Poplawski, K. Brunfeldt, K. Bechgaard, T. Bjornholm, P. Frederiksen, M. Jorgensen, K. Lerstrup, P. Sommer-Larsen, O. Gosinski, J. L. Calais, L. Eriksson, *Nanostructures based on Molecular Materials*, Eds. W. Gopel et C. Ziegler, VCH, Weinheim, **1992**, 153.

affaiblie après oxydation du TTF. Le transfert de charge initial est supprimé mais remplacé par un transfert électronique photoinduit du fluorophore vers le TTF. Un comportement similaire a été observé pour les dérivés du pyrène diimide, et de la phtalocyanine. Pour le composé E4, on a observé qu'après une diminution de la fluorescence pour l'état radical cation on pouvait totalement la rétablir en passant à l'état dication.³¹

Plusieurs systèmes associant le TTF à des unités polyaromatiques comme le pyrène³⁴ ou l'anthracène³⁵ ont été décrites. Ici on retrouve un processus plus classique avec une commutation de la fluorescence en fonction de l'état neutre/oxydé du TTF.

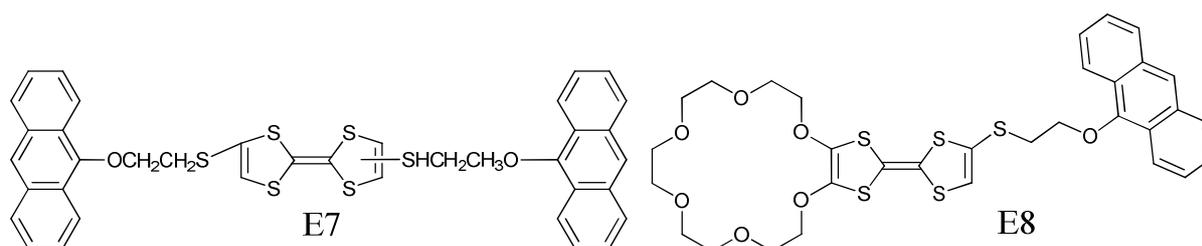


Figure V-16. Systèmes TTF-anthracène.

Une possibilité particulièrement intéressante consiste dans le contrôle de la fluorescence de ces dérivés par l'introduction de C₆₀ en solution. En effet, le C₆₀ est un excellent accepteur et un transfert électronique photoinduit peut être réalisé relativement facilement du TTF vers ce dernier. Il en résulte une diminution du transfert photoinduit vers le fluorophore et une augmentation de la fluorescence du système. Le composé E8 révèle un comportement intéressant en matière de commutation de la fluorescence.³⁶ Il a été conçu pour pouvoir moduler les propriétés électroniques du TTF par la reconnaissance d'ions compatible avec l'éther couronne. Contrairement aux attentes des auteurs, que ce soit en présence de Na⁺ ou bien de C₆₀, l'augmentation de la fluorescence reste faible. En revanche, la présence simultanée de ces deux entités dans le milieu conduit à une intense fluorescence. Ce composé peut être identifié comme une porte logique où la modulation de la fluorescence répond à un comportement de type « ET ».

³⁴ X. Xiao, W. Xu, D. Zhang, H. Xu, L. Liu, D. Zhu, *New. J. Chem.*, **2005**, 29, 1291.

³⁵ G. Zhang, D. Zhang, X. Guo, D. Zhu, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1209.

³⁶ G. Zhang, D. Zhang, Y. Zhou, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 3970.

F- Application en photovoltaïque

Les systèmes donneur-accepteur à base de TTF présentant un transfert électronique photoinduit intéressent de près les applications photovoltaïques. Avec les dérivés utilisant le C₆₀ comme accepteur, on a observé un transfert de charge photoinduit efficace et une bonne durée de vie pour les états de charges séparées.³⁷

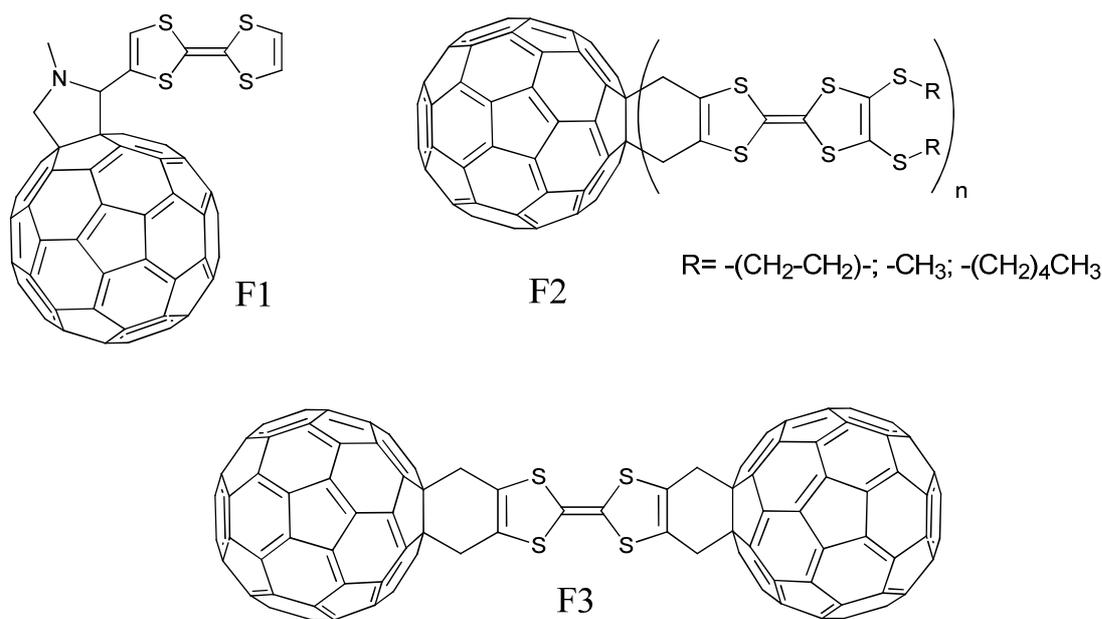


Figure V-17. Quelques exemples de dérivés TTF-C₆₀ :
F1³⁸, F2³⁹ et F3⁴⁰

G- Autres groupements accepteurs

Récemment et trente ans après le modèle proposé par Aviram et Ratner, la première diode moléculaire incluant le tétrathiafulvalène a été décrite par l'équipe de Bryce. La

³⁷ a) N. Martin, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illecas, D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1015; b) P. Hudhomme, *C. R. Chim.*, **2006**, *9*, 881.

³⁸ M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5221.

³⁹ C. Boule, J.M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garin, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 3909.

⁴⁰ S.-G. Liu, D. Kreher, P. Hudhomme, E. Levillain, M. Cariou, J. Delaunay, A. Gorgues, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3717.

conduction du courant à travers un film Langmuir-Blodgett du composé TTF- σ -trinitrofluorène G1 est largement favorisée dans un sens par rapport à l'autre.⁴¹ Notons, qu'un résultat analogue a été obtenu quelques années plus tôt par Metzger *et al.* avec le composé G2 qui présente un état fondamental zwitterionique.⁴²

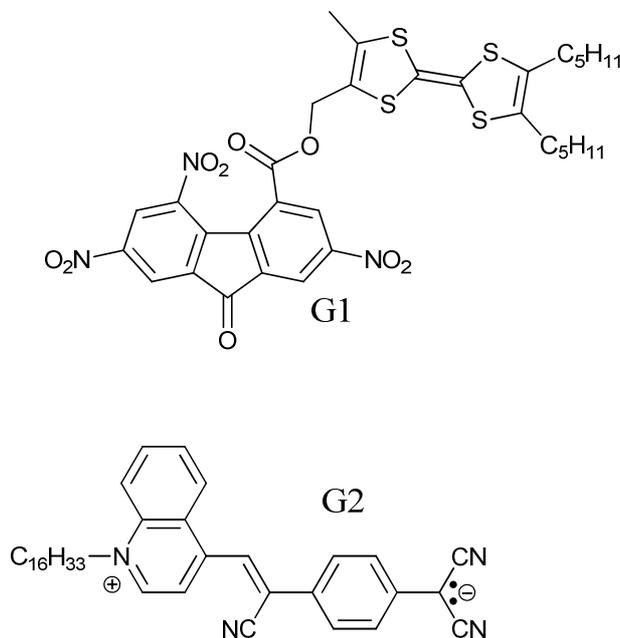


Figure V-18. Dérivés pour diodes moléculaires

Avec ces différents systèmes TTF-accepteur on peut moduler la structure électronique du donneur et par extension le transfert de charge dans le système. Cette caractéristique est à l'origine de propriétés d'électrochromisme remarquables pour certains dérivés porteurs de groupements chromophores comme par exemple les diaryl-1,3,4-oxadiazole G4.⁴³

Le système G5 où l'accepteur est un radical stable oxophenalénoxyyle présente une modulation du transfert de charge par la polarité du solvant.⁴⁴ Orange en solution dans le dichlorométhane, il présente une coloration verte dans le 2,2,2-trifluorométhanol. De plus, dans un mélange des deux solvants, sa couleur a pu être modifiée en fonction de la température. Ce dernier exemple est un des rares accepteurs, avec les pyridinium, à être lié par une simple liaison au cœur TTF.

⁴¹ G. Ho, J. R. Health, M. Kondratenko, D. F. Perepichka, K. Arseneault, M. Pézolet, M. R. Bryce, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 2914.

⁴² R. M. Metzger, B. Chen, U. Hopfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10455.

⁴³ C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Chem. Commun.*, **2004**, 578.

⁴⁴ S. Nishida, Y. Morita, F. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, N. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7277.

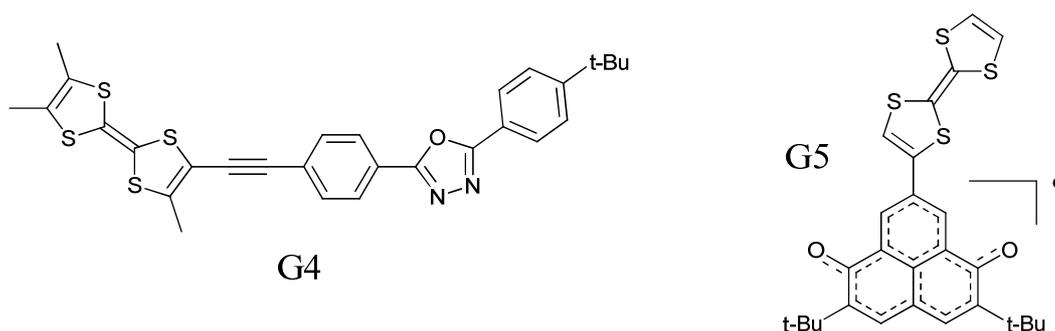


Figure V-19. Dérivés présentant une modulation de la couleur.

Certains groupements, comme les aldéhydes où les dicyanovinyles, présentent un fort caractère accepteur pour peu qu'ils soient présents à l'extrémité d'un système conjugué. Les dérivés G6 et G7 préparé par Martín *et al.* sont les premiers dérivés TTF à avoir présenté une activité en optique non linéaire.⁴⁵

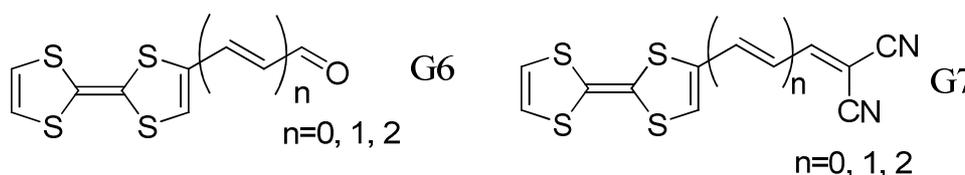


Figure V-20. Systèmes présentant des activités en optique non linéaire.

H- Le système TTF-triazine

A notre connaissance, un seul exemple de système associant tétrathiafulvalène et triazine de façon covalente a été décrit.⁴⁶

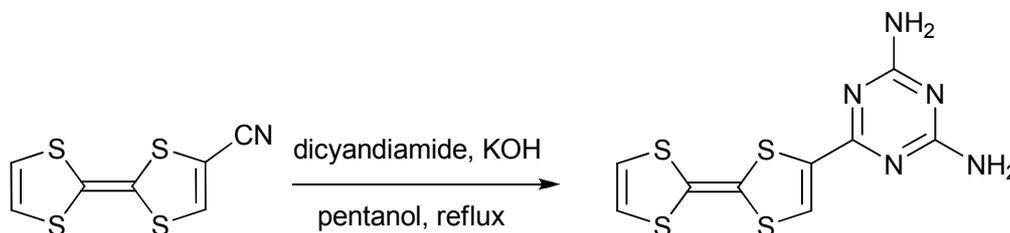


Figure V-21. Synthèse du 2-TTF-4,6-diamino-1,3,5-triazine.

⁴⁵ a) R. Andreu, A. I. de Lucas, J. Garín, N. Martín, J. Orduna, L. Sánchez, C. Seoane, *Synth. Met.*, **1997**, *86*, 1917; b) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4665.

⁴⁶ G. Cooke, A. K. Powell, S. L. Heath, *Synthesis*, **1995**, 1411.

Bien que le caractère accepteur de la 1,3,5-triazine soit prononcé, les auteurs n'ont pas fait mention d'un éventuel transfert de charge. La 4,6-amino-triazine a été présentée alors comme un groupement intéressant pour d'éventuelles liaisons hydrogène à l'état solide. Cependant, aucune structure cristalline n'a été présentée par la suite.

Nous avons souhaité substituer la plateforme 1,3,5-triazine pour y lier directement un, deux ou 3 donneurs TTF de façon covalente (Figure V-22). Un transfert de charge serait à priori possible dans ces composés et la présence des doublets non-liants sur les atomes d'azote offre des possibilités de complexation ou de protonation, pouvant éventuellement moduler les propriétés électroniques observées. Les synthèses, caractérisations et propriétés de ces nouveaux dérivés donneur-accepteur feront l'objet du chapitre suivant.

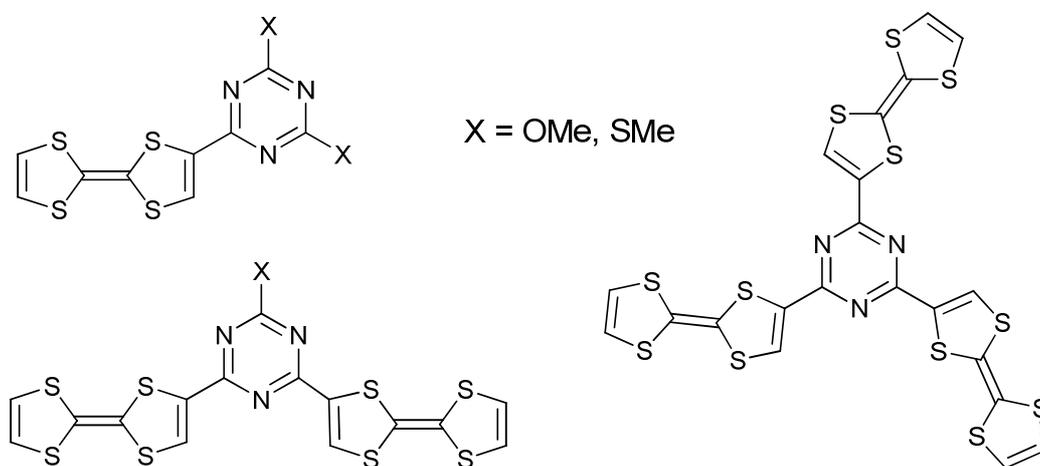


Figure V-22. Structure des systèmes donneur-accepteur envisagée.

- Chapitre VI -

Tétrathiafulvalènes-triazines

Chapitre VI - Tétrathiafulvalène-triazines

A- L'unité triazine

1) 1,3,5-triazine : synthèse et applications

Les dérivés de la 1,3,5-triazine (ou *s*-triazine) sont utilisés dans une grande variété de domaines. On peut en trouver dans les résines, les herbicides ou comme colorants. L'industrie pharmaceutique s'est également intéressée aux activités anti-tumorales ou anti-inflammatoires de certains dérivés.

Les dérivés de la *s*-triazine sont en général préparés par la fonctionnalisation de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine dont les chlores peuvent être aisément substitués par un grand nombre de nucléophiles.¹ On peut ainsi ajouter sur le cœur triazine des amines, des alcools ou des thioles, en présence d'une base. L'action des organomagnésiens ou des sels de lithium conduit quant à elle à la formation de liaisons C–C.

La substitution du premier chlore est aisée et peut être réalisée à froid. Pour la seconde et à fortiori pour la troisième, il est nécessaire d'être à température ambiante voire même de chauffer le mélange. Cette différence de réactivité peut être exploitée pour former sélectivement des dérivés dissymétriques.

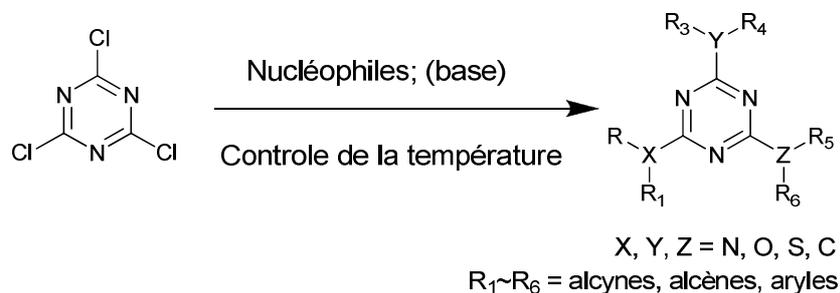


Figure VI-1. Substitution sur la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine

¹ G. Blotny, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 9507.

Un ajustement précis de la température de réaction a permis au groupe de Simanek de contrôler la croissance de dendrimères sans avoir forcément à passer par des étapes de protection et déprotection.²

La trimérisation des fonctions nitriles est également une voie d'accès rapide pour des triazines symétriques. Les 2,4,6-triester-1,3,5-triazines peuvent aisément être obtenus par cette approche,³ et fonctionnalisés ensuite par des groupements d'accroche.⁴

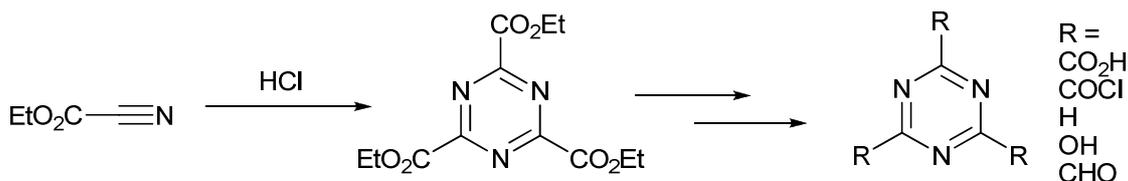


Figure VI-2. Trimérisation des nitriles

Les synthons de départ dérivés de type triazine sont facilement accessibles et montrent une réactivité prévisible. Ces deux aspects ont conduit les chimistes à les utiliser comme nœud tripode dans de nombreuses molécules. En chimie des matériaux, ils ont été employés comme plateforme centrale pour des molécules étendues symétriques, comme des dendrimères,⁵ mais également pour des cristaux liquides.⁶ Ils ont, à cet égard, trouvé différentes applications potentielles.

Les propriétés électroniques des matériaux incorporant des dérivés triazines sont remarquables. En effet, contrairement à la majorité des composés utilisés en électronique organique, ils peuvent servir au transport d'électrons,⁷ et non de trous. Ils présentent également des avantages en termes de stabilité et solubilité par rapport aux autres alternatives que sont les dérivés du C₆₀,⁸ ou encore du naphthalène.⁹ Récemment le composé **A1** (Figure VI-3) a donné d'excellents résultats comme injecteur d'électrons pour des diodes

² a) M. B. Steffensen, E. E. Simanek, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2359; b) W. Zhang, E. E. Simanek, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 843.

³ a) E. Ott, *Chem. Ber.*, **1919**, 52, 656; b) Y. Sugiyama, T. Sasaki, N. Nagato, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4485; c) D. L. Boger, Q. Dang, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 3379.

⁴ C. Grundmann, E. Kober, *J. Org. Chem.*, **1956**, 21, 1392.

⁵ B. Verheyde, W. Maes, W. Dehaen, *Mat. Sci. Eng. C*, **2001**, 18, 243.

⁶ a) G. C. Barclay, C. K. Ober, K. I. Papatomas, D. W. Wang, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2947; b) H. C. Holst, T. Pakula, H. Meier, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 6765; c) K. Pieterse, A. Lauritsen, A. P. H. J. Schenning, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5597.

⁷ T. Yamamoto, S. Watanabe, H. Fukumoto, M. Sato, T. Tanaka, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 317.

⁸ R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 121.

⁹ J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11331.

électroluminescentes organiques.¹⁰ Il a permis l'amélioration des résultats de ces dispositifs en remplaçant les transporteurs d'électrons habituels.

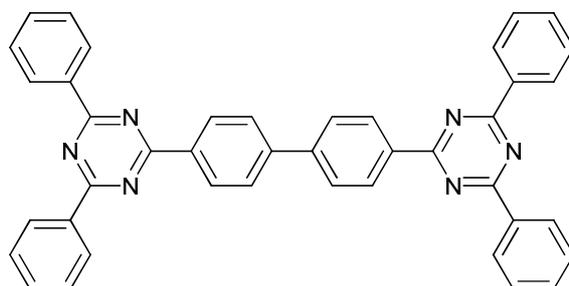


Figure VI-3. Composé A1.

Le caractère accepteur d'électrons de l'hétérocycle *s*-triazine induit des propriétés optiques remarquables. De nombreux dérivés de la *s*-triazine présentent des propriétés de photoluminescence. Ils sont obtenus généralement en fonctionnalisant la triazine par des oligomères conjugués contenant des groupements donneurs d'électrons.^{7,11}

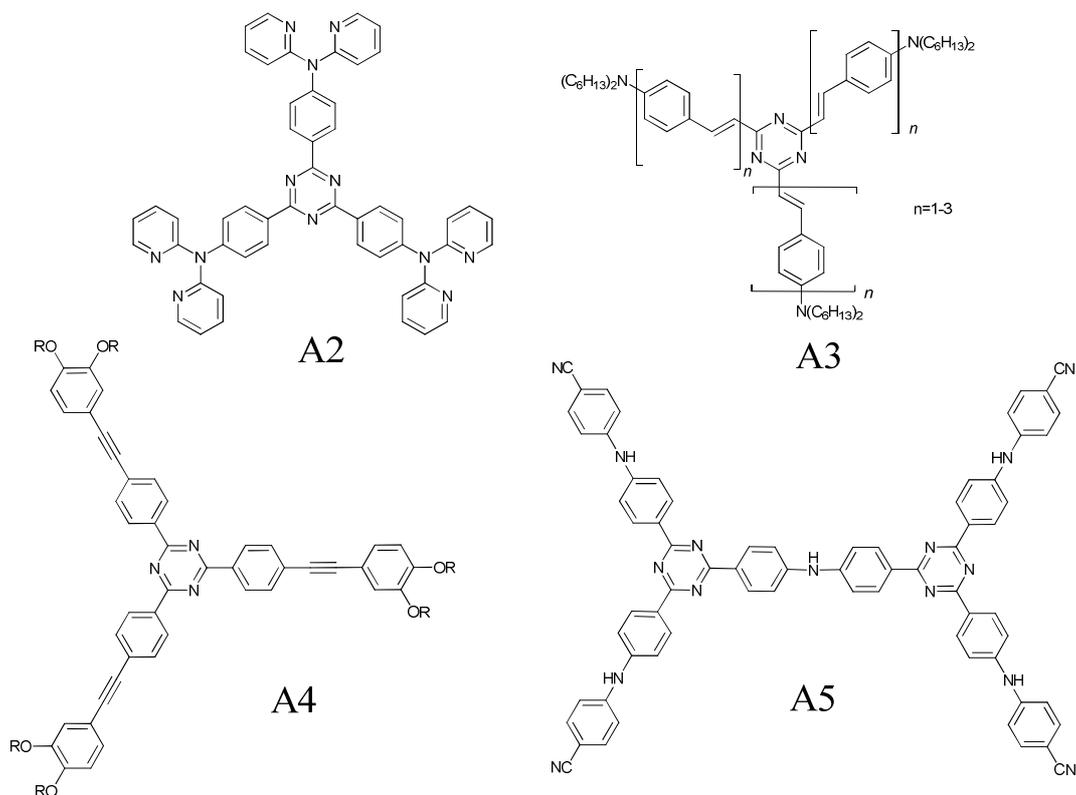


Figure VI-4. Dérivés triazines fluorescents

¹⁰ R. A. Klenkler, H. Aziz, A. Tran, Z. D. Popovic, G. Xu, *Organic Electronics*, **2008**, 9, 285.

¹¹ a) T. Murase, M. Fujita, *J. Org. Chem.*, **2005**, 73, 9269; b) J. Pang, Y. Tao, S. Freiberg, X.-P. Yang, M. D'Iorio, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 206; c) C.-H. Lee, T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3993; d) H. Meier, E. Karpuk, H. C. Holst, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2609.

Les composés A2-A5 produisent une photoluminescence bleue sous une excitation UV. On observe la présence de bandes larges d'absorption dans le visible reliées à la présence d'un transfert de charge intramoléculaire entre triazine et donneur. Notons que ce transfert de charge a pu être modulé dans le cas des composés A3 et A5 (Figure VI-4) en jouant sur l'acidité du milieu.^{11a,d} En effet, les atomes d'azote de la triazine et des amines périphériques sont susceptibles d'être protonnés, modifiant ainsi la structure électronique de ces composés. On observe donc des changements importants de coloration en fonction du pH mais également une modulation des propriétés de fluorescence.

De nombreux donneurs d'électrons ont été associés à la triazine. Pour l'essentiel et comme dans tous les exemples précédents ce sont des dérivés du benzène. Cependant, d'autres donneurs comme le thiophène¹² ont été greffés sur cette plateforme. Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre précédent, un seul exemple de tétrathiafulvalène lié à la triazine a été décrit.¹³ Cependant l'association des deux unités dans un même matériau avait déjà été réalisée auparavant. Des sels à transfert de charge ont été obtenus entre le TTF et des dérivés nitriles de la *s*-triazine.¹⁴

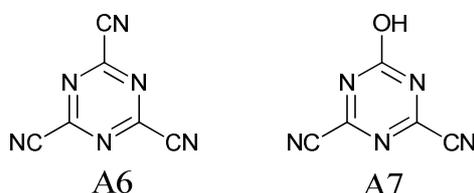


Figure VI-5. Accepteurs dans des sels à transfert de charge avec le TTF

Malheureusement, ces sels n'ont pas présenté de propriétés électroniques intéressantes. Ce résultat peut être attribué à la structure cristalline du sel dans laquelle les motifs TTF et triazines sont arrangés sous forme de pile où s'alternent donneur et accepteur. Cette disposition des motifs va à l'encontre d'un transport de charges intéressant dans ces matériaux.

¹² a) P. Leriche, F. Piron, E. Ripaud, P. Frère, M. Allain, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 5673; b) F. Chérioux, L. Guyard, P. Audebert, *Chem. Commun.*, **1998**, 2225.

¹³ G. Cooke, A. K. Powell, S. L. Heath, *Synthesis*, **1995**, 1411.

¹⁴ a) A. B. Giorgio, A. PAgani, F. Sannicolò, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1579; b) R. E. Del Sesto, M. Botodhansky, M. Kaftory, A. M. Arif, J. S. Miller, *CrystEngCommun.*, **2002**, 4, 117.

2) Multiples interactions supramoléculaires

Cet exemple traduit l'une des propriétés bien connue de la triazine qui peut s'associer avec des molécules planes et riches en électrons par le biais d'interactions π - π . Ces dernières ont été exploitées pour confectionner des récepteurs à molécules aromatiques.¹⁵ Un bel exemple décrit par Fujita et al. a utilisé cette propriété au sein d'une cage auto-assemblée incorporant deux unités triazines qui a permis de complexer un dimère de TTF.¹⁶

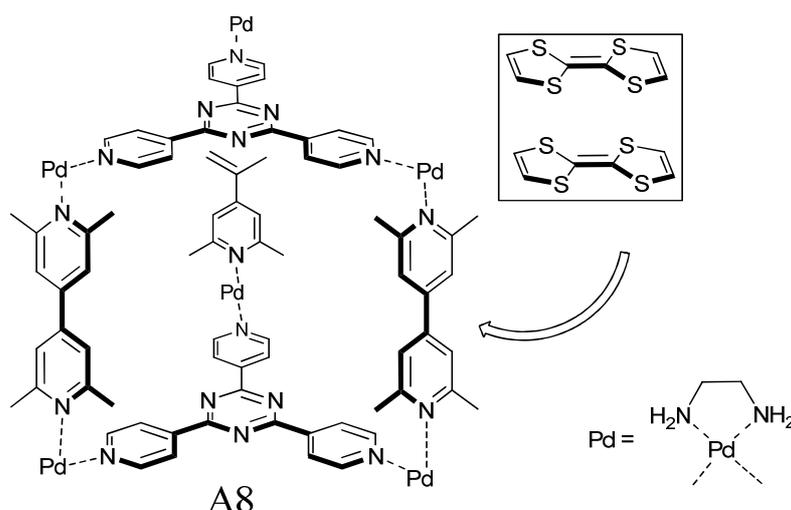


Figure VI-6. Cage auto-assemblée de Fujita.¹⁶

Les interactions π - π ne sont pas les seules interactions non-covalentes dans lesquelles peuvent être impliquées les triazines.¹⁷ Elles sont également capables de coordonner des cations métalliques par l'intermédiaire des doublets non liants des atomes d'azotes du cycle. L'analyse des bases de données cristallographiques a révélé un nombre important de complexes métalliques impliquant une quarantaine de métaux différents. La grande versatilité de la triazine permet d'envisager son emploi pour une large gamme d'assemblages organométalliques ou de récepteurs à cations.

Plusieurs travaux ont également mis en évidence l'intérêt de la triazine comme récepteur d'anions.^{18,19} La densité électronique au centre de l'hétérocycle est faible, d'où de possibles

¹⁵ M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **1995**, 378, 469.

¹⁶ M. Yoshizawa, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13456.

¹⁷ a) P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 29; b) T. J. Mooibroek, P. Gamez, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 381.

¹⁸ a) M. Mascal, A. Armstrong, M. D. Bartberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6274; C. Garau, D. Quinero, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deya, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 9341.

¹⁹ P. de Hoog, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5815.

interactions π -anions. De nombreux exemples de cette interaction apparaissent dans les bases de données cristallographiques mais ils sont rarement discutés par les auteurs.²⁰

L'interaction non-covalente la plus connue pour conduire à des assemblages supramoléculaires est la liaison hydrogène. Les dérivés de la mélamine (ou 2,4,6-triamino-1,3,5 triazine) sont bien connus pour formés des assemblages par liaisons hydrogènes. Lehn et Whitesides ont décrit ce type de structure où ces motifs sont associés de façon complémentaire avec des acides isocyanuriques (1,3,5-triazine-2,4,6-trione) (Figure VI-7).²¹ Des réseaux tridimensionnels ont été également obtenus en utilisant des dérivés tétraédriques porteurs de groupements mélamines (Composé A9 :).

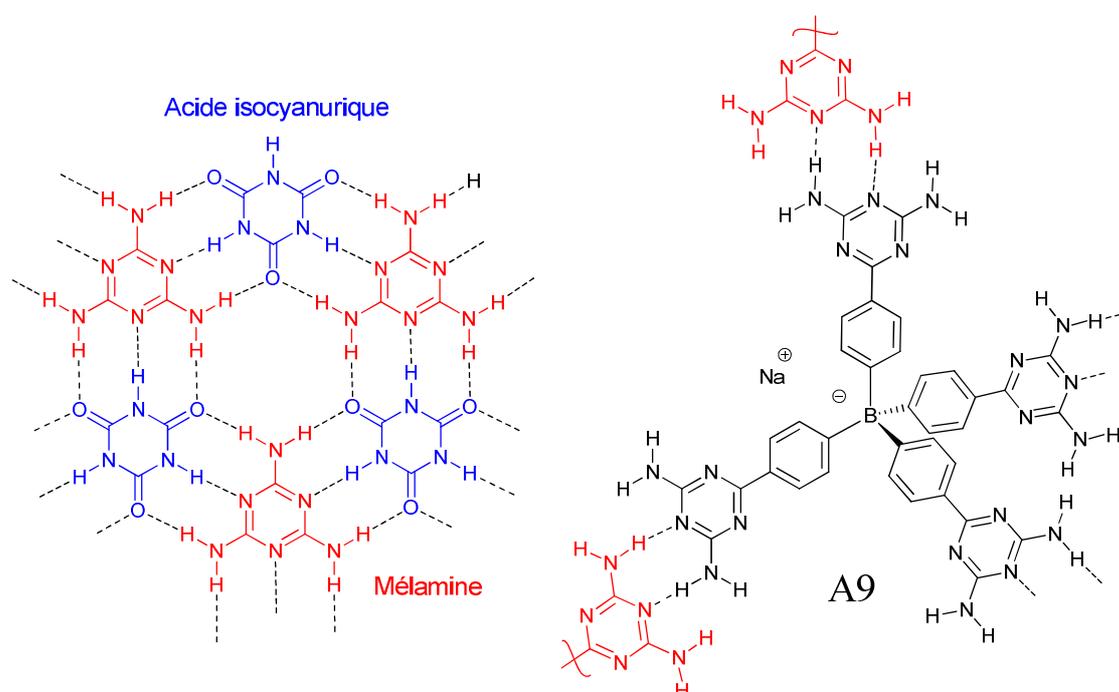


Figure VI-7. Réseaux 2D (à gauche) et 3D (à droite) obtenus avec des dérivés de la mélamine.

Récemment Meijer et al. ont décrit un bel exemple d'organisation supramoléculaire par liaisons H avec de longues chaînes conjuguées fonctionnalisées par des groupements mélamines (Figure VI-8).²² Les liaisons hydrogène assemblent six unités pour former des motifs dits « de rosette » qui s'empilent par π - π stacking pour aboutir à la formation de fibres

²⁰ S. Demeshlo, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4508.

²¹ a) J. M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fisher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 479; b) J. P. Mathias, C. T. Seto, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1725.

²² a) P. Jonkheijm, A. Miura, Z. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter, A. P. H. J. Schenning, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 74; b) P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. van Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15941.

tubulaires. Dans ces arrangements supramoléculaires, on constate que les fibres formées sont orientées par les groupements chiraux portés par les chaînes poly-aromatiques. Une chiralité supramoléculaire liée à l'apparition d'une hélicité des fibres est ainsi observée. Cet exemple parmi d'autres illustre une propension à former des arrangements hélicoïdaux pour les structures discoïques mono-moléculaires ou supramoléculaires qui présentent une haute symétrie.

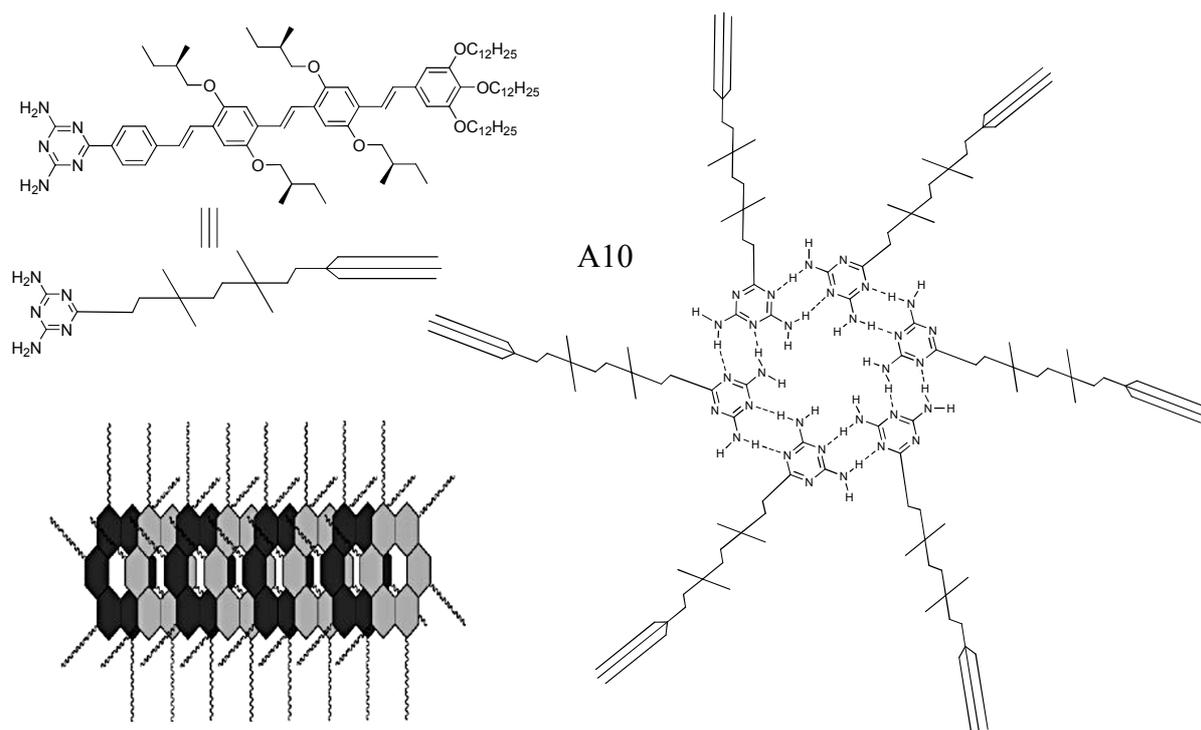


Figure VI-8. Structure auto-assemblée de type rosette et représentation schématique de l'empilement des motifs.

3) Intérêt de la symétrie C_3

Les composés de symétrie C_3 sont particulièrement intéressants d'un point de vue pratique. Qu'ils soient obtenus par la fonctionnalisation de plateformes tripodes ou par l'assemblage supramoléculaire de trois branches, ils ont été essentiellement employés comme précurseurs de gels²³ ou de cristaux liquides.²⁴ Le groupe de Meijer a été particulièrement actif dans la synthèse et l'étude de composés discoïques développés autour de plateforme 1,3,5-benzènetricarboxamide de symétrie C_3 . De remarquables structures hélicoïdales ont été

²³ Y. Yasuda, Y. Takebe, M. Fukumoto, H. Inada, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 740.

²⁴ a) H. Meier, M. Lehmann, H. C. Holst, D. Schwöppe, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 6881; b) K. Pieterse, P. A. van Hal, R. Kleppinger, J. A. J. M. Vekemans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2675; c) M. Suárez, J. M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9526; d) A. Kraft, A. Reichert, R. Kleppinger, *Chem. Commun.*, **2000**, 1015.

obtenues²⁵ et ont permis de mieux appréhender les mécanismes de formation de ce type d'arrangement.^{26,27}

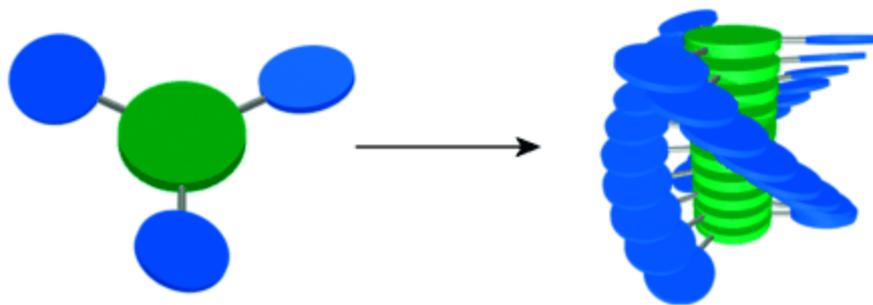


Figure VI-9. Arrangements hélicoïdaux d'un système de symétrie C_3 .

Bien que moins fréquents, des arrangements hélicoïdaux de symétrie C_3 utilisant des plateformes *s*-triazines ont été décrits. Ces synthons ont été obtenus par fonctionnalisation du cœur *s*-triazine par des groupements phényles.^{6,28} Cependant, c'est avec une molécule comportant des fonctions amides qu'une étude complète des hélices supramoléculaires a pu être effectuée.²⁹

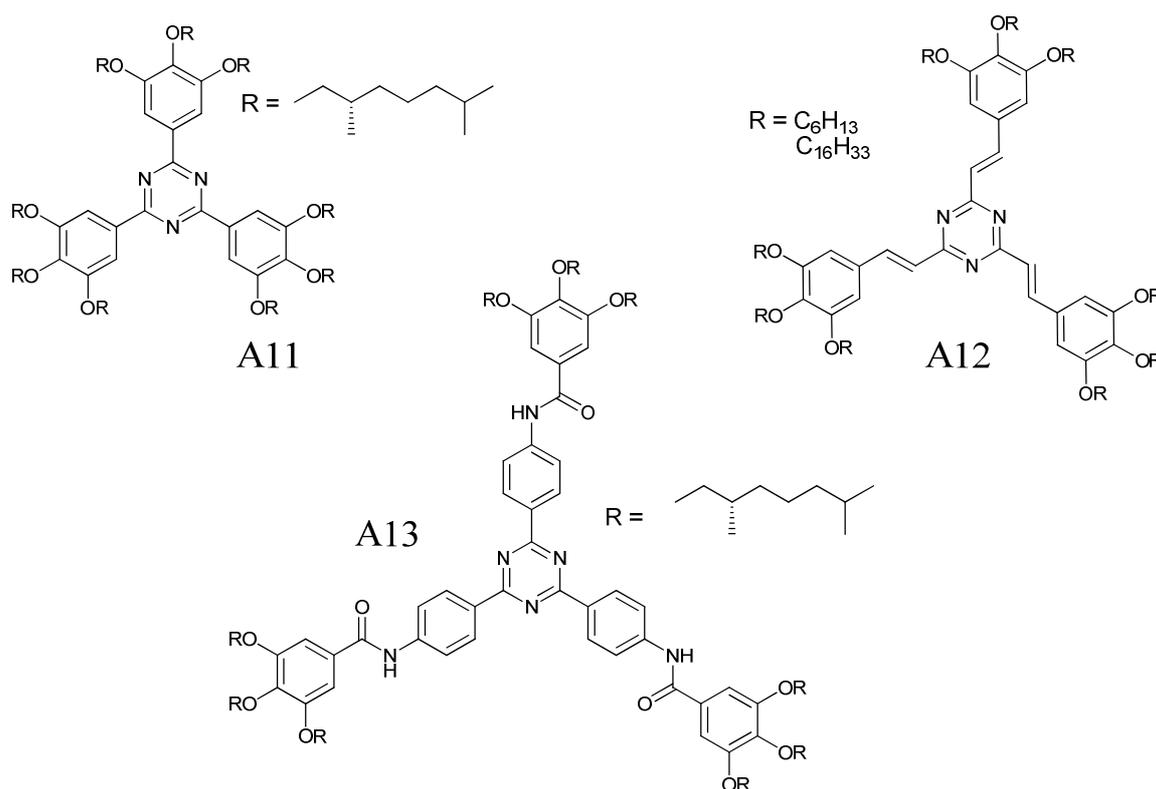


Figure VI-10. Dérivés *s*-triazine formant des assemblages hélicoïdaux.

²⁵ A. R. A Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fisher, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 300.

²⁶ A. R. A Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2763; *Angew. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2648.

²⁷ A. R. A. Palmans, E. W. Mijer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8948.

²⁸ H. Lee, D. Kim, H.-K. Lee, W. Qiu, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 1019.

²⁹ TT. Ishi-i, R. Kuwahara, A. Takata, Y. Jeong, K. Sakurai, S. Mataka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 763.

Avec le composé A13 (figure VI-10), les auteurs ont démontré le rôle central du cœur triazine.²⁹ Il permet de fortes interactions par π - π stacking qui ne sont pas possibles dans le cas du dérivé construit autour d'une plateforme tris-benzène. Ce dernier ne forme pas d'arrangements hélicoïdaux. Dans des mélanges d'A13 avec son homologue achiral, il a été observé que seulement 1% molaire du composé chiral dans le mélange suffisait à orienter l'ensemble des fibres vers la même hélicité et obtenir ainsi le même signal obtenu en dichroïsme circulaire avec le composé chiral pur.

Notons que la formation d'arrangements hélicoïdaux a par ailleurs été observée avec des structures de pseudo-symétrie C_3 formées par liaisons hydrogènes autour d'un dérivé de la mélamine.³⁰

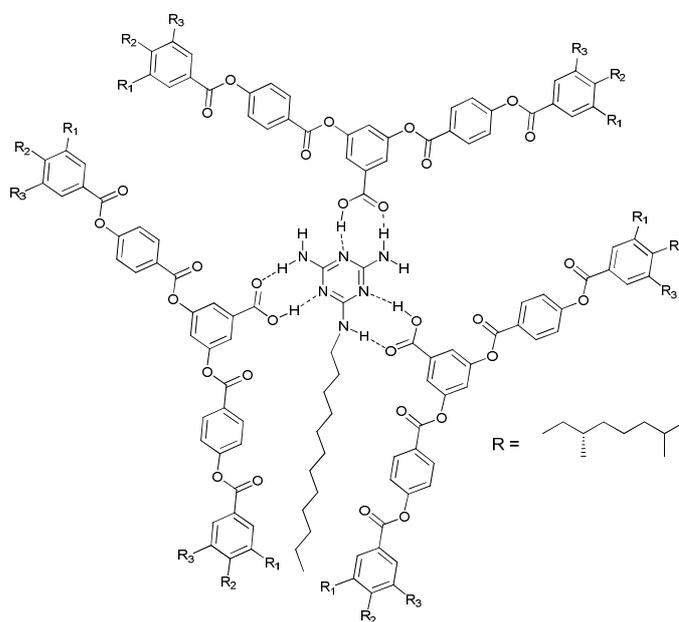


Figure VI-11. Synthone supramoléculaire à l'origine d'arrangements hélicoïdaux.

Synthétiser des dérivés où des tétrathiafulvalènes sont substitués sur une plateforme 1,3,5-triazine peut présenter un grand nombre d'intérêt. On espère un accès rapide à de nouveaux systèmes qui seront a priori donneurs-accepteurs et le cas échéant à une large gamme de propriétés allant de l'optique non-linéaire aux propriétés électroniques. Dans ce dernier cas et pour les raisons évoquées au chapitre II, la possibilité de former des arrangements hélicoïdaux ayant un caractère semi-conducteur ou conducteur serait un aspect très séduisant.

³⁰ J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 126, 4487.

B- Synthèse des dérivés TTF-triazine

1) Voie 1 : l'ortho-métallation de l'unité TTF

La première approche que nous avons envisagée pour lier le tétrathiafulvalène à une unité triazine de façon covalente a consisté à exploiter l'électrophilie des atomes de carbone de la 2,4,6-trichlorotriazine. L'ortho-métallation de l'unité TTF *in situ* à basse température conduit à la formation du sel de lithium qui peut réagir sur ce composé.

Dans ces conditions, nous avons observé la formation de plusieurs produits extrêmement colorés et de faible solubilité. La présence de traces (1-2 mg) du dérivé tris-2,4,6-tétrathiafulvalène-triazine **19** a été confirmée par spectrométrie de masse. L'essentiel du mélange à l'issue de l'addition de la triazine sur le lithien s'avère être composé des produits de l'addition d'une ou deux unités TTF. Ces produits n'ont pas été isolés compte tenu de leur faible solubilité et instabilité sur silice. Nous avons décidé de les fonctionnaliser pour obtenir des formes plus solubles. Nous avons substitué les chlores restant sur la triazine par des groupements méthoxy par l'action du méthanoate de sodium. On a pu ainsi obtenir les dérivés **20** et **21** (Figure VI-12) avec des rendements assez modestes.

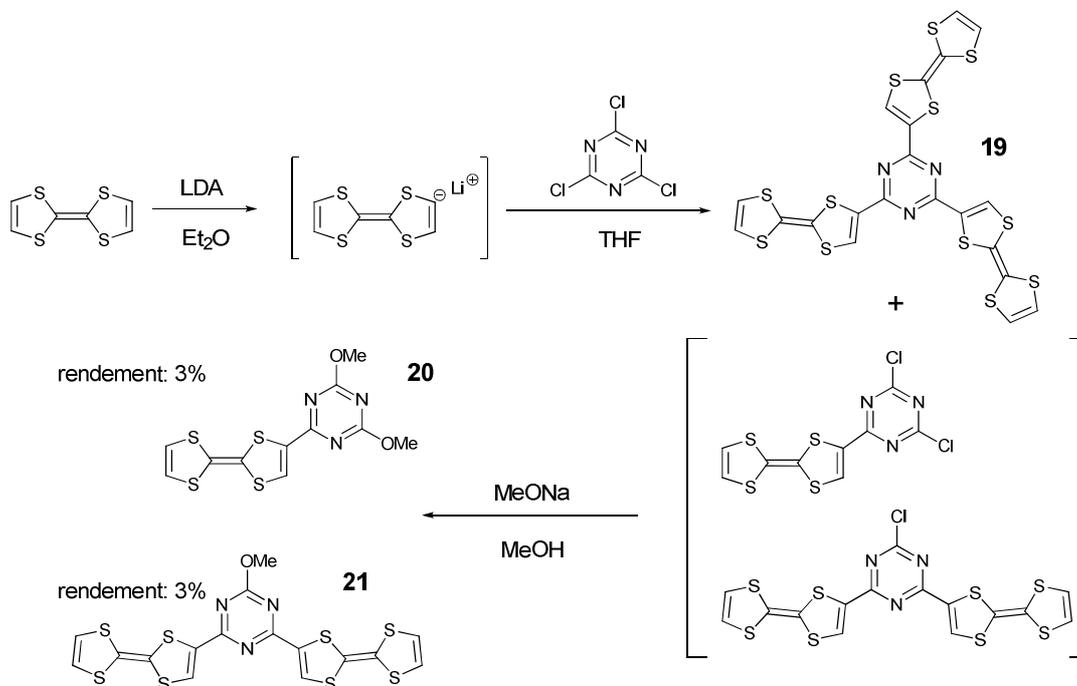


Figure VI-12. Synthèse par ortho-métallation du TTF.

Cette méthode nous a donc permis d'accéder à trois dérivés TTF-triazines avec une seule réaction. Bien que faible, leur solubilité a permis leur séparation par chromatographie sur gel de silice. Les produits de la mono- et bis-addition du TTF ont ainsi été isolés et intégralement caractérisés.³¹ Les tentatives d'optimisation des conditions (solvants, concentrations, rampe de réchauffement...) n'ont pas conduit à une amélioration significative des rendements. La présence du tris-adduit n'a d'ailleurs jamais été observée dans les différents essais qui ont suivi.

La solubilité des espèces intermédiaires semblant être un inconvénient majeur de cette voie, nous avons procédé à la même réaction sur des triazines déjà substituées par des groupements méthoxy, composés qui peuvent être obtenus sélectivement par la méthode décrite par Dudley et al.³²

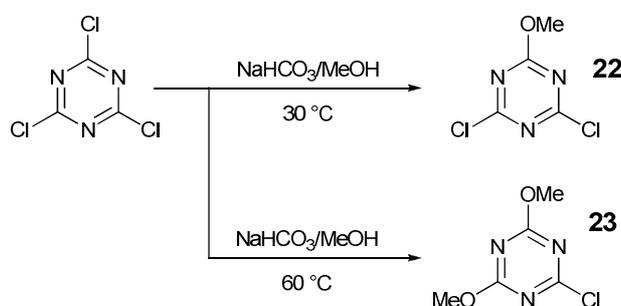


Figure VI-13. Préparation des nouveaux précurseurs 1,3,5-triazine.

La réaction du composé **22** avec des quantités variables du sel de lithium du tétrathiafulvalène a conduit sélectivement à l'obtention du mono-adduit **24** ou du bis-adduit **21** avec un rendement de 21% pour le second. Le composé **24** a été substitué *in situ* par action du méthanoate de sodium pour obtenir le dérivé 2-TTF-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine avec un rendement de 11%. Les rendements ont donc été améliorés mais ils restent modestes.

³¹ F. Riobé, P. Grosshans, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 380.

³² J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Shaefer, D. Holm-Hansen, C. J. Hull, P. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 2986.

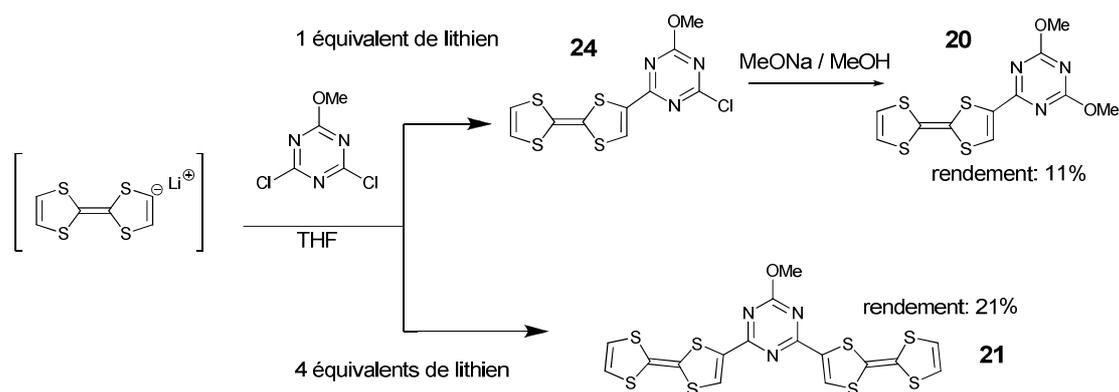


Figure VI-14. Voie alternative pour la préparation de 20 et 21.

Par ailleurs, la réaction du lithien sur le dérivé 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **23** a conduit à des résultats médiocres, seules de très faibles quantité du produit **20** ont été obtenues. La substitution de la triazine par des groupements méthoxy augmente nettement la solubilité des espèces intermédiaires mais c'est au détriment de la réactivité de l'électrophile. Ces constats nous ont conduits à explorer une autre alternative pour former ce type de dérivés du TTF.

2) Voie 2 : Le couplage de Stille

Bien que peu reporté, l'utilisation du dérivé stannique du TTF peut s'avérer une alternative intéressante pour coupler cette unité avec des dérivés aromatiques. Simultanément dans notre laboratoire, le couplage de dérivés stanniques a été employé avec succès par Leriche et al. pour le greffage de thiophènes sur le cœur triazine.^{12a} Par addition du chlorure de triméthylétain sur le sel de lithium du TTF, formé *in situ* à -78°C , on obtient de manière quantitative le dérivé stannique **25**.

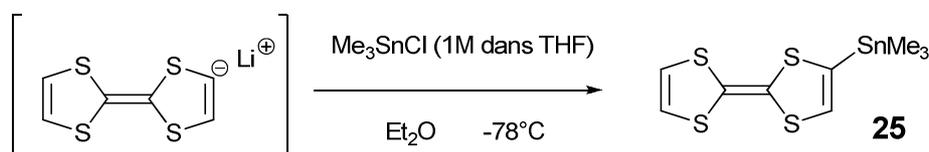


Figure VI-15. Synthèse du triméthylstannyl-TTF.

Par plusieurs lavages, on débarrasse le mélange des différents sels formés au cours de la réaction. On obtient un mélange du produit avec le TTF de départ, difficile à séparer étant donné la stabilité moyenne du dérivé stannique. Par conséquent, nous avons déterminé par

RMN-¹H la proportion de chacune des deux espèces dans le mélange qui a ensuite été engagé dans les réactions de couplage.

Les conditions classiques pour le couplage ont été utilisées avec les deux premiers composés (Figure VI-16 : composés **20** et **21**). Une solution de la triazine appropriée et du dérivé stannique a été préparée dans du toluène sec et dégazé. On l'a ensuite portée à reflux en présence du catalyseur de palladium(0).

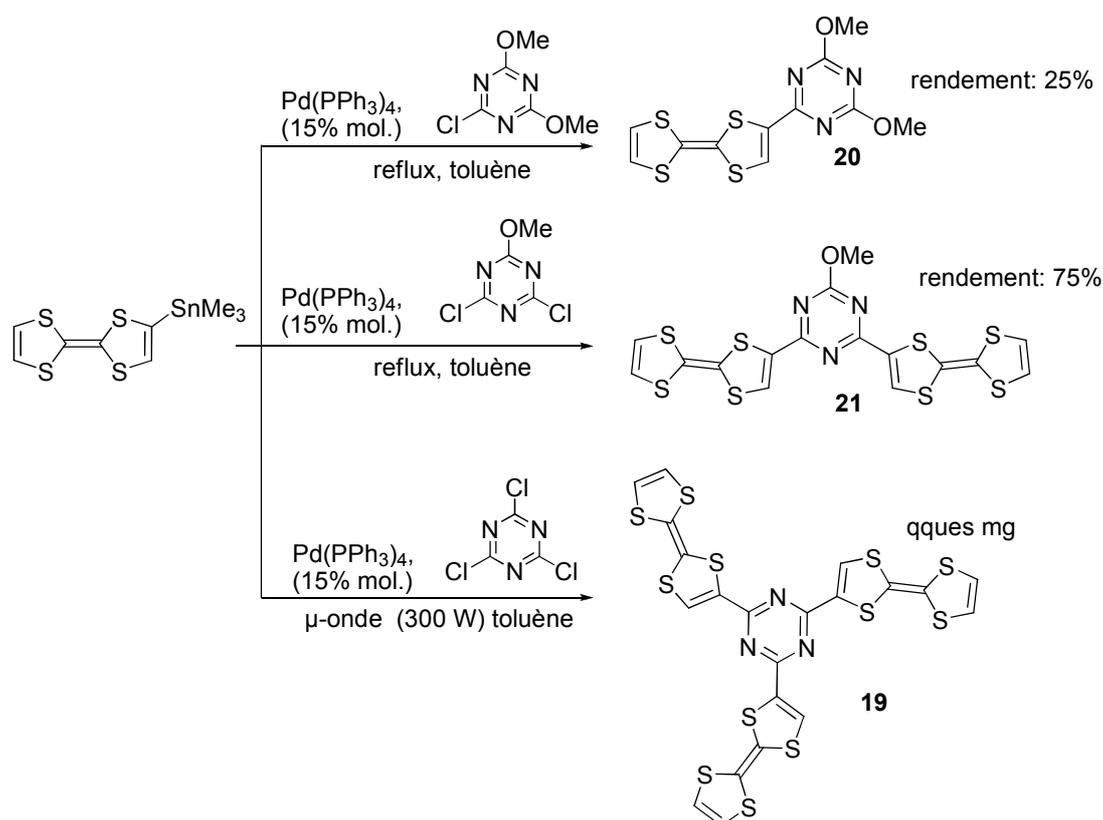


Figure VI-16. Synthèse des TTF-triazine par couplage de Stille.

Le couplage sur la trichlorotriazine pose encore un problème à l'heure actuelle. La 2,4,6-TTF-1,3,5-triazine n'a pas été obtenu par des chauffages classiques. Récemment des essais encourageant, utilisant une activation micro-onde, ont permis d'isoler une dizaine de milligrammes de ce composé.

Un des gros avantages de cette voie est qu'elle permet de synthétiser de plus grandes quantités de produits. En effet, les seuls composés présents en solution à la fin de chaque couplage sont : le produit du couplage et le tétrathiafulvalène (présent au départ et formé par dégradation du stannique). Le traitement de la réaction consiste en plusieurs réprecipitations où l'on peut tirer avantage de la solubilité moyenne des produits formés. De quelques dizaines

de milligrammes obtenus après chromatographie par la première voie, nous avons pu travailler sur plusieurs centaines de milligrammes avec cette méthode.

C- Caractérisation des composés **20** et **21**

1) Structures cristallines

Le composé **20** a été recristallisé dans l'acétonitrile pour donner de fines plaquettes rouges dont la structure a pu être déterminée par diffraction RX. Il cristallise dans le groupe $P2_1/c$ du système monoclinique, avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique.

Tableau VI-1. Structure cristalline du composé **20** :
principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

2-TTF-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine 20	
Monoclinique	$P2_1/c$
$a = 7,466 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 3,953 \text{ \AA}$	$\beta = 97,85^\circ$
$c = 47,346 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1384,2 \text{ \AA}^3$	
293 K	$R_1 = 7,50 \%$

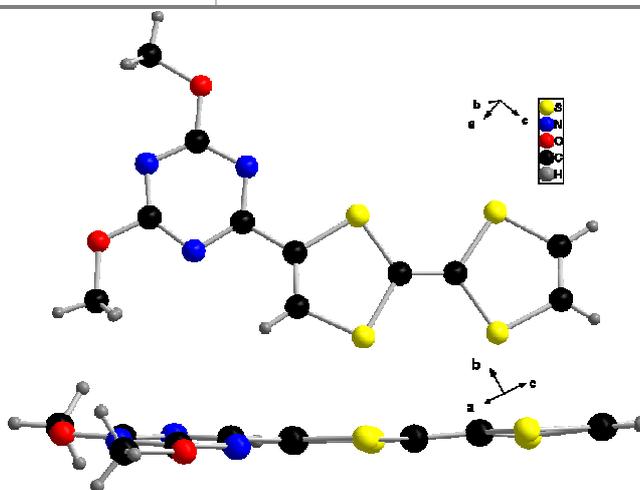
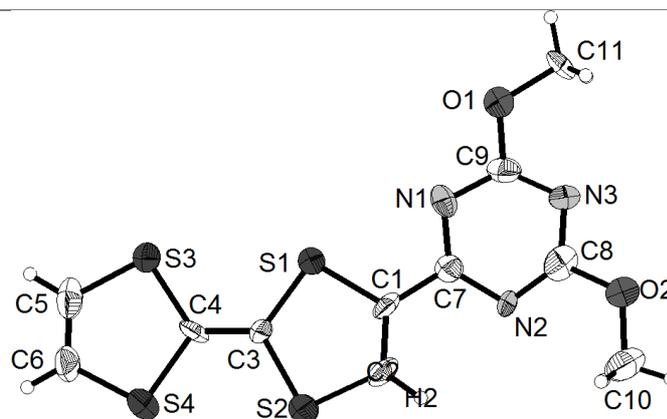


Figure VI-17. Conformation du composé **20** à l'état solide.

Dans le cristal, le composé **20** présente une quasi co-planarité du cœur TTF avec la plateforme triazine. On observe un angle de torsion de 6° entre le plan moyen de la triazine et celui du cycle dithiole adjacent. Cette conformation traduit la présence d'une conjugaison entre les deux unités mais on peut également supposer que la proximité des atomes de soufre S1 et d'azote N1, distants de 2,91 Å, autorise l'établissement d'interactions stabilisantes pour cette conformation. L'unité TTF s'avère elle-même relativement plane avec des angles de torsion pour les cycles dithiolènes de $4,0^\circ$ pour S1–S2 et $0,1^\circ$ pour S3–S4.

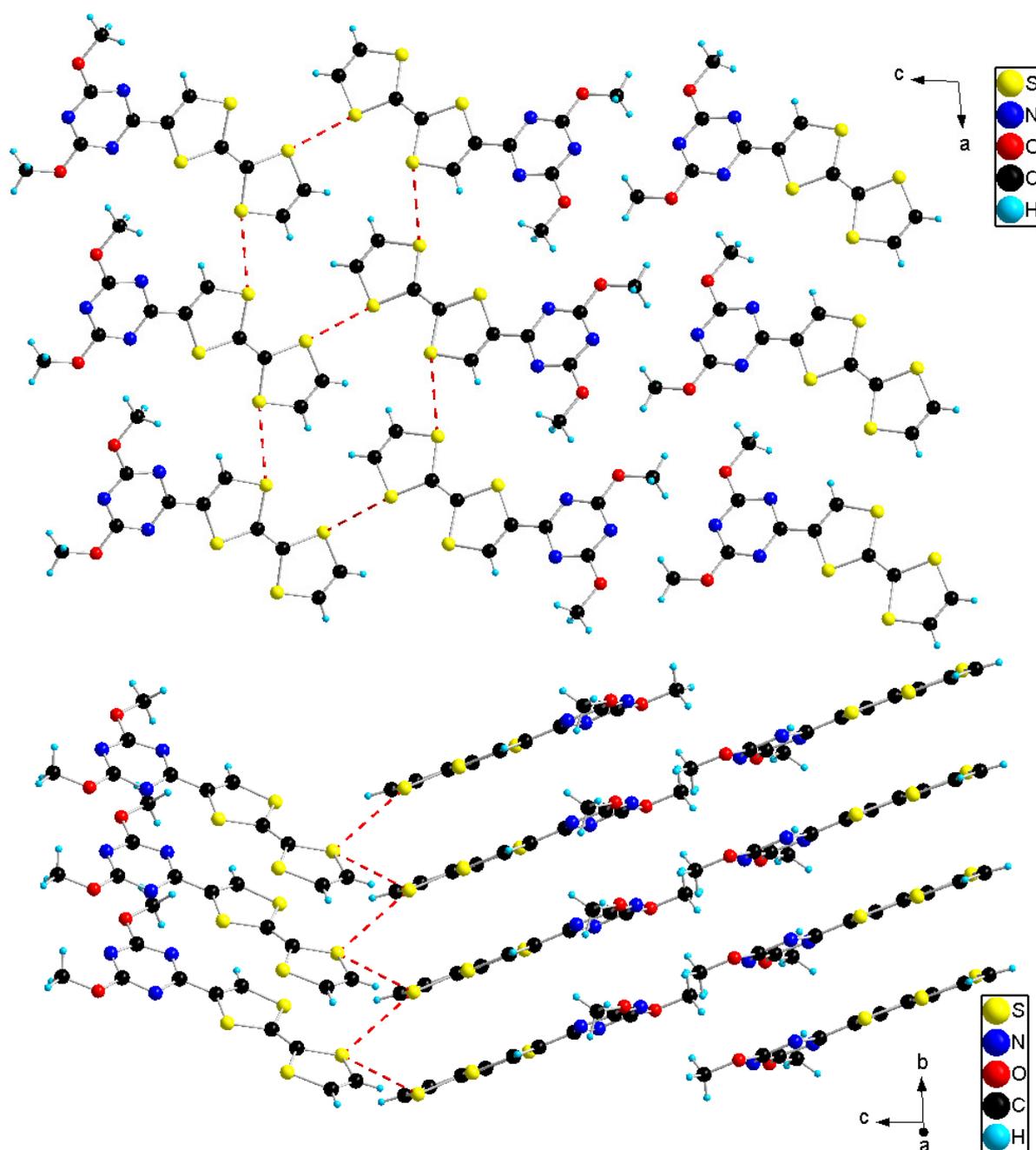


Figure VI-18. Structure cristalline du composé **20** selon *b* (en haut) et selon *a* (en bas) (contacts S...S en pointillé).

L'arrangement des molécules dans le cristal est remarquable. On observe la formation d'empilements tête à tête où les molécules se recouvrent parfaitement. On a donc une croissance parallèle d'une pile de donneurs accolée à une pile d'accepteurs. Les piles de donneur sont étroitement imbriquées par le biais d'interaction S...S courtes d'environ 3.5 Å (Figure VI-18).

Ainsi, le cristal est divisé en bandes de donneurs alternées avec des bandes de triazines. Ce type de structure est très favorable pour obtenir des propriétés intéressantes au niveau électronique. Un transport des charges dans ce matériau est à priori favorisé puisque la ségrégation des donneurs et des accepteurs limite les possibilités de recombinaison des charges. Ce composé nous semble être un excellent candidat pour la préparation de transistors à effet de champ. Cependant, les difficultés pour cristalliser ce composé par évaporation lente a empêché toute mise en forme d'un dispositif. Des essais sont toujours en cours.

La diffusion lente de pentane dans une solution du composé **21** dissous dans le dichlorométhane a conduit à la formation de plaquettes violettes. Ces cristaux appartiennent au système monoclinique et plus précisément au groupe d'espace $C2/c$.

Tableau VI-2. Structure cristalline du composé 21 : principaux paramètres et représentation ORTEP de la molécule.

2,4-TTF-6-diméthoxy-1,3,5-triazine 21		
Monoclinique	$C2/c$	
$a = 29,9147 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 7,8487 \text{ \AA}$	$\beta = 124,40^\circ$	
$c = 21,2663 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 4104,8 \text{ \AA}^3$		
293 K	$R_1 = 5,37 \%$	

Là encore, on observe une conformation presque plane de l'ensemble de la molécule. Les angles de torsion des cycles dithioles S1A–S2A et S1B–S2B avec la plateforme centrale sont respectivement de $6,81^\circ$ et $8,68^\circ$. Les distances N...S sont encore une fois très courtes, on mesure des distances de 2,87-2,88 Å.

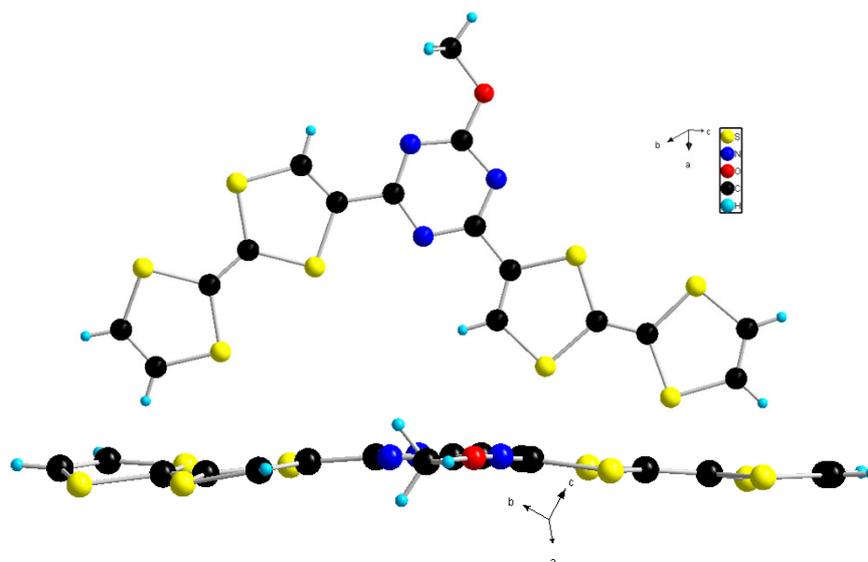


Figure VI-19. Conformation du composé 21 à l'état solide.

Contrairement au composé précédent, le 2,4-bis-TTF-6-méthoxy-1,3,5-triazine ne forme pas d'empilements à l'état solide. On observe la création de triades D–A–D où une triazine s'intercale entre deux unités TTF avec une distance entre donneur et accepteur d'environ 3,5 Å. Ces arrangements conduisent à la formation de couches qui sont jointes entre elles par des interactions S··S de 3.5-3.6 Å (figure VI-20).

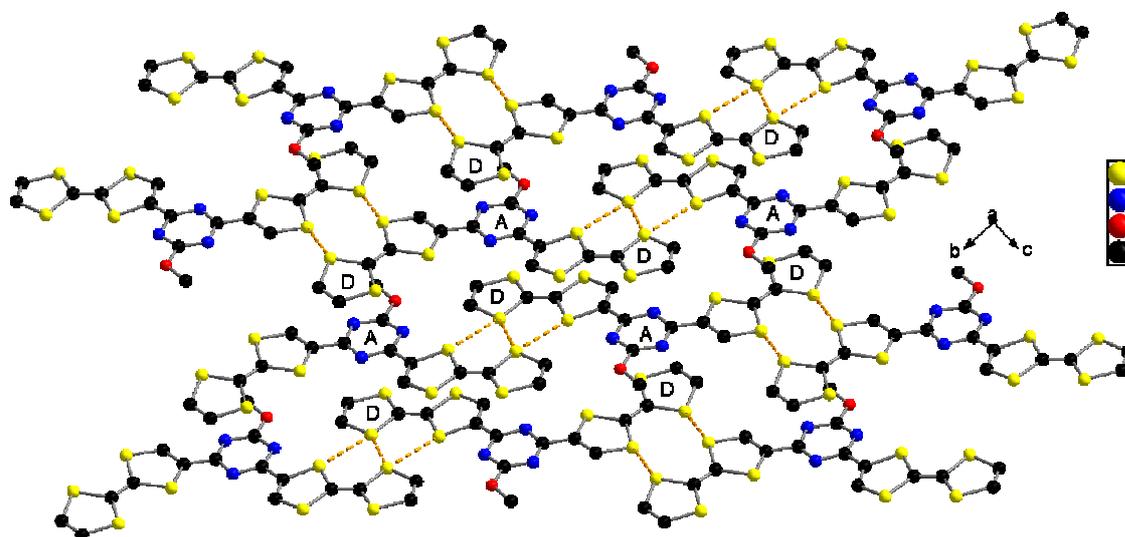


Figure VI-20. Arrangement de molécules dans le cristal selon a (en pointillé : contacts S··S).

2) Mesures voltampérométriques

Les études voltampérométriques ont été effectuées sur les deux composés. Elles montrent une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation du TTF pour chaque composé. Les mesures des potentiels correspondants sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau VI-3 : Potentiels d'oxydations des composés **20 et **21**.**

Donneurs	$E_1^{1/2}$ (V vs ECS)	$E_2^{1/2}$ (V vs ECS)
TTF ³³	0,37	0,67
TTF-triazine-(OMe) ₂ 20	0,41	0,79
TTF ₂ -TTF-OMe 21	0,43	0,76

Les potentiels d'oxydations sont plus élevés que pour le TTF non-substitué ce qui traduit l'effet accepteur de la triazine. La première vague d'oxydation est élargie pour le composé **21** en raison de deux processus d'oxydation à un électron très rapprochés. En balayant les potentiels négatifs, nous avons également observé la réduction irréversible du cœur triazine à -1,98V et -1,65V/ECS respectivement pour **20** et **21**. Ces mesures nous donnent déjà une idée quant au transfert de charge dans les deux composés. Le potentiel de réduction moins élevé pour le composé **21** démontre un caractère accepteur plus important de la triazine.

3) Spectroscopie UV/visible

Une méthode d'analyse de choix pour les systèmes donneur-accepteur est la spectroscopie UV/vis. Ces composés présentent souvent une forte coloration due à la présence de large bande d'absorption qui témoigne des phénomènes de transfert de charge. Des mesures ont été faites sur nos composés en solution dans différents solvants. Le TTF-bis-méthoxy-triazine **20** présente en solution une coloration rouge et le bis-TTF-méthoxy-triazine **21** donne à concentration identique une intense coloration violette. Dans les deux cas, on observe une bande d'absorption centrée autour de 300 nm, classique pour les dérivés du TTF. La différence de couleur correspond au déplacement d'une bande de transfert de charge vers les plus grandes longueurs d'onde entre le composé **20** et le **21** (Figure VI-21). Ce dernier a donc a priori un gap entre HOMO et LUMO plus faible que pour le premier, cette observation

³³ J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1372.

étant en accord avec les mesures d'électrochimie. Les composés **20** et **21** présentent respectivement des maxima d'absorption à 492 et 530 nm et le coefficient d'absorption molaire du second est trois fois plus grand que pour le premier.

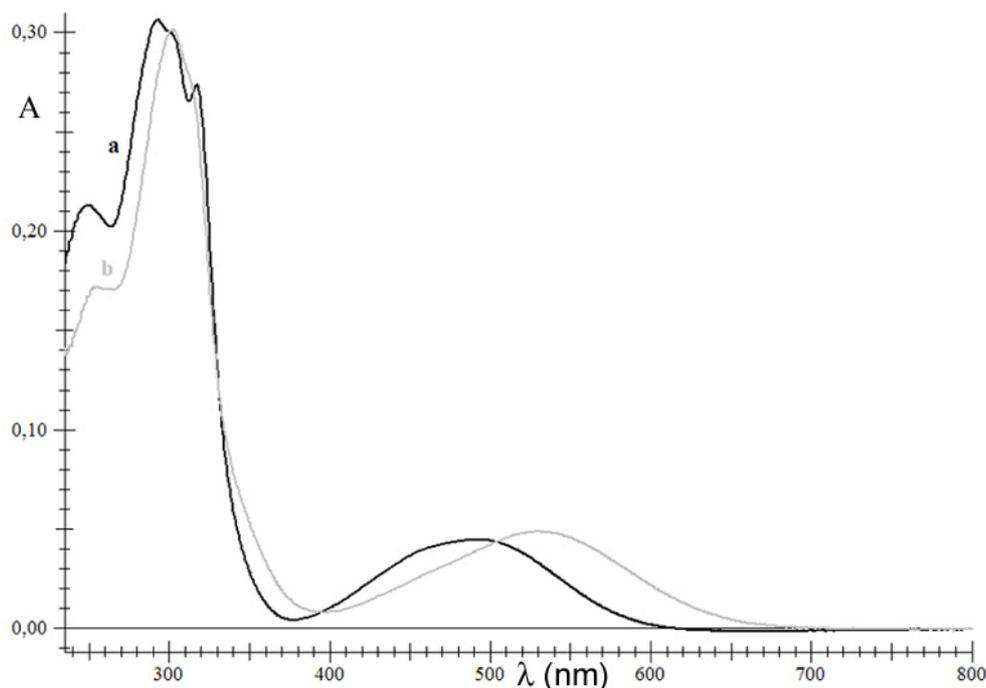


Figure VI-21. Spectre UV-Vis des composés 20 et 21 :

a : 20 ($\lambda_{\text{max}}=492$ nm, $\epsilon=2251$ L.mol⁻¹.cm⁻¹, $c=2.10^{-5}$ M); b : 21 ($\lambda_{\text{max}}=530$ nm, $\epsilon=6960$ L.mol⁻¹.cm⁻¹, $c=7,2.10^{-6}$ M).

Notons que le spectre d'une solution d'un mélange TTF et dérivé triazine ne présente pas cette bande. Le phénomène observé est donc vraisemblablement intramoléculaire.

Pour confirmer de manière rigoureuse ces premières observations, nous avons effectué des calculs théoriques permettant d'assigner les différentes bandes d'absorption à des transitions électroniques. Dans un premier temps, il a fallu réaliser une optimisation géométrique à partir de deux structures cristallines en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31+G*. La valeur des transitions permises entre les niveaux d'énergie des différentes orbitales moléculaires a ensuite relié ces calculs aux données expérimentales.

L'optimisation réalisée sur la structure du composé **20** a conduit à quatre géométries d'équilibres proches en énergies ($\Delta E_{\text{max-min}}= 1,05$ kcal.mol⁻¹). Elles diffèrent par l'orientation des groupements méthoxy sur le cœur triazine et correspondent toujours à une conformation plane de la molécule. Pour l'étude des orbitales moléculaires, la conformation choisie a été celle correspondant à la structure cristalline. La représentation des orbitales HOMO et LUMO pour cette conformation est illustrée à la figure VI-22.

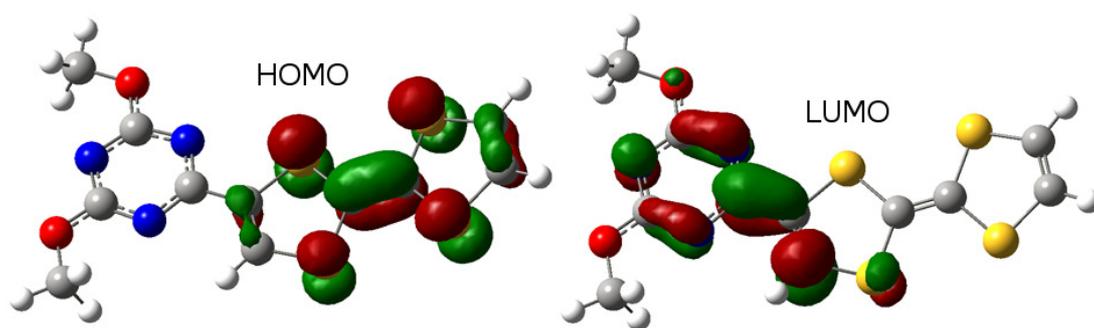


Figure VI-22. Niveaux HOMO et LUMO calculés sur la géométrie optimisée de **20**.

La HOMO est de type π et centrée intégralement sur le TTF. La LUMO, également de type π , occupe le cœur triazine et déborde sur une partie du cycle dithiolène adjacent. Cette participation des deux unités démontre l'existence d'une certaine conjugaison déjà évoquée. La différence d'énergie calculée entre les deux orbitales a une valeur de 2,75 eV.

Avec le composé **21**, l'optimisation a aboutit de nouveau à quatre minima d'énergie. Comme dans le cas précédent, les différentes géométries correspondent à des orientations distinctes des TTF et du groupement méthoxy. Toutes des conformations planes, elles sont quasiment de mêmes énergies ($\Delta E_{\text{max-min}} = 0,84 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'analyse des orbitales a été effectuée sur la conformation correspondant à la structure cristalline.

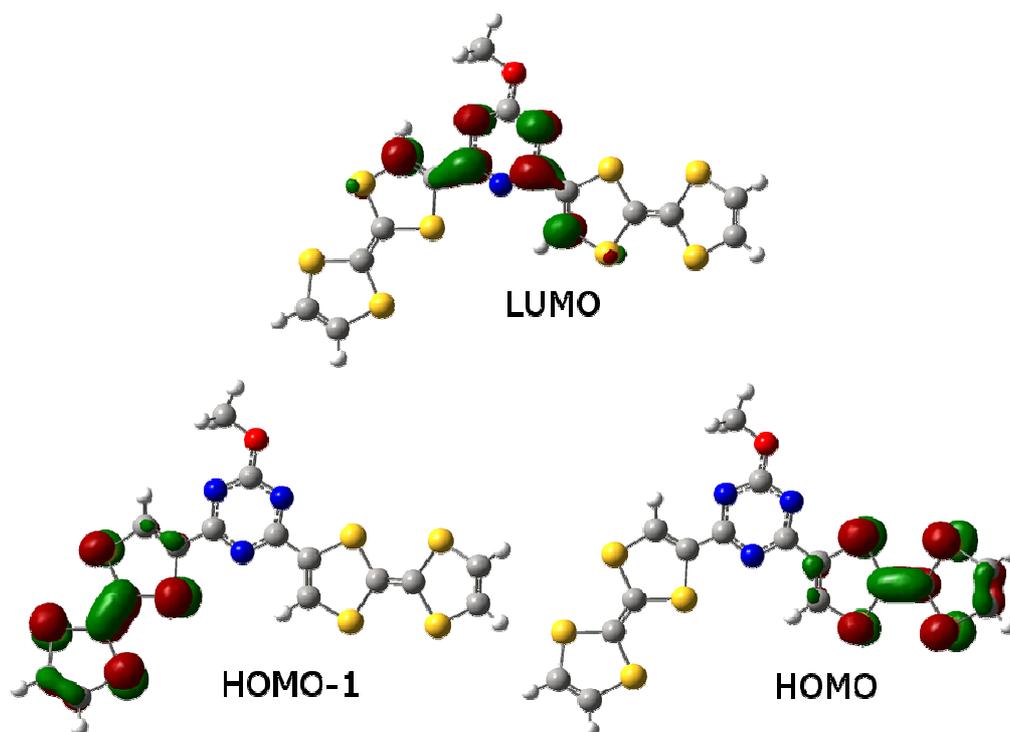


Figure VI-23. Représentation des HOMO, HOMO-1 et LUMO pour le composé **21**.

La LUMO est partagée sur la triazine et les cycles dithiolènes qui y sont liés. Son énergie est plus basse que celle du composé **20** ($E_{\text{LUMO } 20} - E_{\text{LUMO } 21} = 0,326 \text{ eV}$) ce qui confirme le caractère accepteur plus prononcé pour ce composé déjà suggéré par les données voltampérométriques. Les orbitales HOMO et HOMO-1 sont quasi isoénergétiques ($\Delta E = 0,104 \text{ eV}$) et chacune occupe une des deux unités TTF. Le gap HOMO-LUMO a ici une valeur de 2,42 eV, plus faible que celle du composé **20**.

L'évolution attendue d'après les données voltampérométriques et spectroscopiques est ici confirmée. Cependant, pour attribuer avec certitude les bandes d'absorption observées à un transfert de charge intramoléculaire, nous avons réalisé le calcul des premières transitions électroniques permises entre orbitales avec la méthode TD-DFT (time-dependent DFT). Pour le composé **20**, la transition de plus basse énergie est une transition $\pi_{\text{HOMO}} - \pi^*_{\text{LUMO}}$ qui correspond à un transfert de charge intramoléculaire du TTF vers la triazine. Sa valeur est de 2,31 eV et correspond à une longueur d'onde de 536 nm située à l'avant de la bande d'absorption observée expérimentalement. La première transition permise à 2,04 eV, dans le cas du composé **21**, correspond également à un transfert électronique intramoléculaire TTF vers triazine qui implique ici les contributions des HOMO et HOMO-1 des deux TTF. La longueur d'onde associée de 608 nm est en très bon accord avec les données UV-vis.

Les mesures effectuées sur nos composés attestent de la présence d'un transfert de charge. Ces observations corrélées aux calculs théoriques nous ont renseigné sur sa nature et sur les orbitales impliquées dans ce phénomène. Dans les deux cas, on constate la présence d'un transfert de charge intramoléculaire des TTF vers les cœurs triazines. La différence d'énergie des transitions électroniques associées explique la différence de coloration importante entre les deux composés.

4) Spectres RPE de **20**⁺ et **21**²⁺

Nous avons déjà confirmé la stabilité des formes oxydées des composés **20** et **21** par voltampérométrie cyclique. Cependant, pour caractériser parfaitement les radicaux cations formés par oxydation, il est intéressant d'effectuer les spectres RPE de ces espèces. Ces mesures renseignent sur la délocalisation des électrons célibataires dans les différentes formes oxydées. Une attention particulière a été portée sur la nature diamagnétique ou paramagnétique de l'espèce **21**²⁺, sachant que les deux unités TTF s'oxydent au même

potentiel d'après la vague d'oxydation à deux électrons observée en voltampérométrie cyclique. Pour cette caractérisation l'étude préliminaire du composé 20^{+} servira ensuite de modèle de comparaison. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Michel Geoffroy du Département de Physique Chimie de l'Université de Genève.³¹

Le spectre de 20^{+} a été enregistré sur l'espèce formée *in situ* par voie électrochimique. On observe un spectre RPE intense centré à $g = 2,0083$. La structure hyperfine est constituée par un triplet dédoublé résultant du couplage de l'électron célibataire avec trois noyaux de spin $\frac{1}{2}$ dont deux protons couplés à 3,6 MHz et un autre couplé à 2,2 MHz. Les raies sont larges vraisemblablement à cause de couplages non résolus et de la dynamique de la molécule en solution. Notons que le même signal a été obtenu par oxydation chimique avec un sel de ferricinium [Cp_2Fe][PF_6].

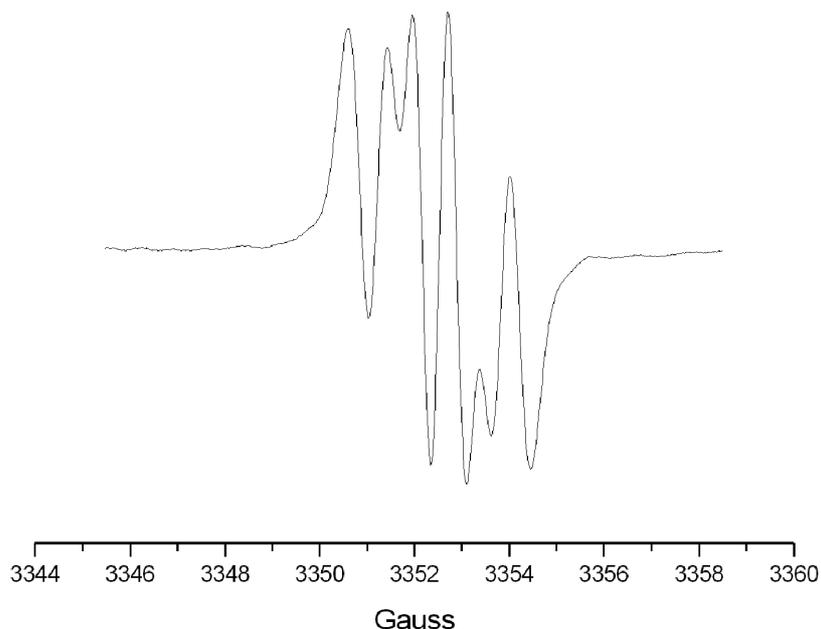


Figure VI-24. Spectre RPE de 20^{+} .

L'interprétation du spectre a été possible après avoir procédé à des calculs théoriques sur la forme oxydée du composé **20**. L'optimisation géométrique a conduit à quatre géométries d'équilibre proches en énergie et parfaitement planes. L'étude de la SOMO de la conformation d'énergie la plus basse indique une localisation de l'électron libre sur le TTF. La simulation du couplage hyperfin est en très bon accord avec l'expérience. On trouve également un triplet dédoublé conséquence des couplages de 3 MHz avec les deux protons voisins du TTF et de 2 MHz avec le troisième. Les contributions des autres petits couplages avec les azotes et les hydrogènes des groupements méthoxy sont sans doute à l'origine de

l'élargissement du spectre. Par voltampérométrie ou par RPE, on constate une grande stabilité du radical cation formé par oxydation. Ce dernier est principalement centré sur la partie TTF de la molécule.

Les mesures voltampérométriques effectuées sur le composé **21** montrent la formation directe de l'espèce dication en une vague d'oxydation. L'étude RPE de **21**²⁺ est intéressante puisqu'elle peut mettre en lumière des interactions entre électrons célibataires au travers de l'espaceur triazine. Dans leurs travaux, Iyoda et al. ont étudié des dérivés où deux TTF sont substitués en méta de différents noyaux aromatiques (benzène, pyridine).³⁴ Le même comportement électrochimique a été observé et les prédictions ont annoncé que le dication pourrait présenter un état triplet dû à un mécanisme de polarisation de spin établissant un couplage ferromagnétique entre les deux radicaux cations. Des calculs théoriques réalisés sur le 1,3-bis(TTF)benzène ont également prédit l'observation d'un état triplet. Cependant aucune observation de l'état triplet n'a été reportée à l'heure actuelle sur ces dérivés.

Le spectre RPE de l'espèce dication formée par voie électrochimique présente est très similaire au précédent. On observe à nouveau un triplet dédoublé correspondant à un grand couplage de 3,3 MHz avec deux protons et à un second couplage avec le troisième proton de constante 1,3 MHz. En augmentant le potentiel d'oxydation, on observe toujours le même signal. Ce spectre ne correspond donc pas à celui d'une espèce radical qui serait délocalisée sur l'ensemble du motif.

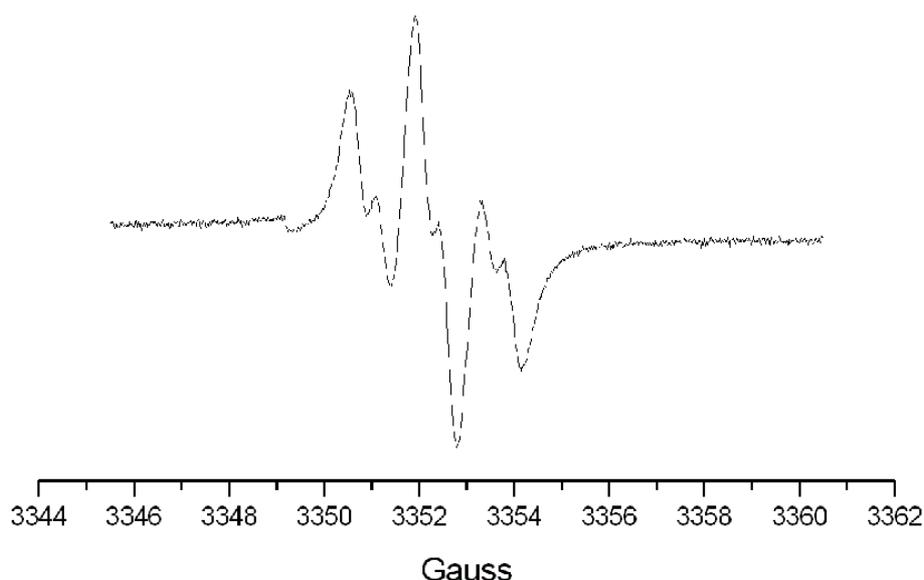


Figure VI-25. Spectre RPE de **21**⁺.

³⁴ a) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1994**, 2369; b) M. Iyoda, M. Fukuda, S. Sasaki, M. Yoshida, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1171.

L'oxydation chimique a été employée pour observer le spectre de l'espèce mono-cation. Avec des quantités variables d'espèces oxydantes (de 0,25 à 2éq.), on obtient à priori des mélanges contenant la molécule neutre, le mono-cation et le dication, dans des proportions différentes. Les spectres RPE des différents essais ne varient que par l'intensité et présentent strictement la même allure que précédemment. Comme observé pour d'autres espèces biradical,³⁵ l'absence de différence entre les spectres du mono- et biradical traduit une constante de couplage J très faible entre les deux radicaux. Il semble donc que les deux TTF soient dans notre cas quasiment indépendants, isolés l'un de l'autre par le cœur triazine.

Les optimisations géométriques de l'espèce oxydée $\mathbf{21}^{2+}$ ont conduit à quatre minima d'énergie de conformations planes. Les constantes de couplages pour différents minima sont identiques et égales à 2 MHz et 1 MHz. La simulation de spectre pour un couplage nul entre radicaux conduit donc au triplet dédoublé observé expérimentalement.

Les études RPE n'ont donc pour l'heure pas démontré l'existence d'une interaction entre les radicaux présents sur chaque TTF. Le composé $\mathbf{21}$ est paramagnétique.

Pour comprendre cette absence d'interaction, nous avons synthétisé une série de dérivés où différents noyaux aromatiques sont substitués par des TTF (Figure VI-26). Cependant, les études théoriques et les mesures réalisées sur ces composés sortent du cadre de cette discussion et elles ne seront pas abordées ici.

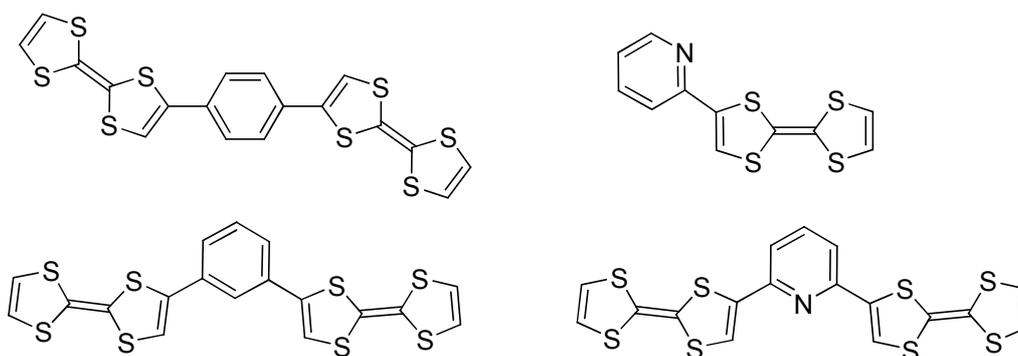


Figure VI-26. Dérivés aromatiques disubstitués.

³⁵ R. M. Dupeyre, H. Lemaire, A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3771; b) R. Ziessel, G. Ulrich, R. C. Lawson, L. Echegoyen, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1435.

5) Photoluminescence

La triazine présentant des propriétés de photoluminescence dans un certain nombre de composés, nous avons effectué des mesures de fluorescence sur les différents composés synthétisés.

A l'état neutre, les composés **20** et **21** ne présentent aucun spectre d'émission. Soulignons que la même mesure réalisée sur la 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **23** a montré la présence d'une légère fluorescence avec un pic à 362 nm (Figure VI-25).

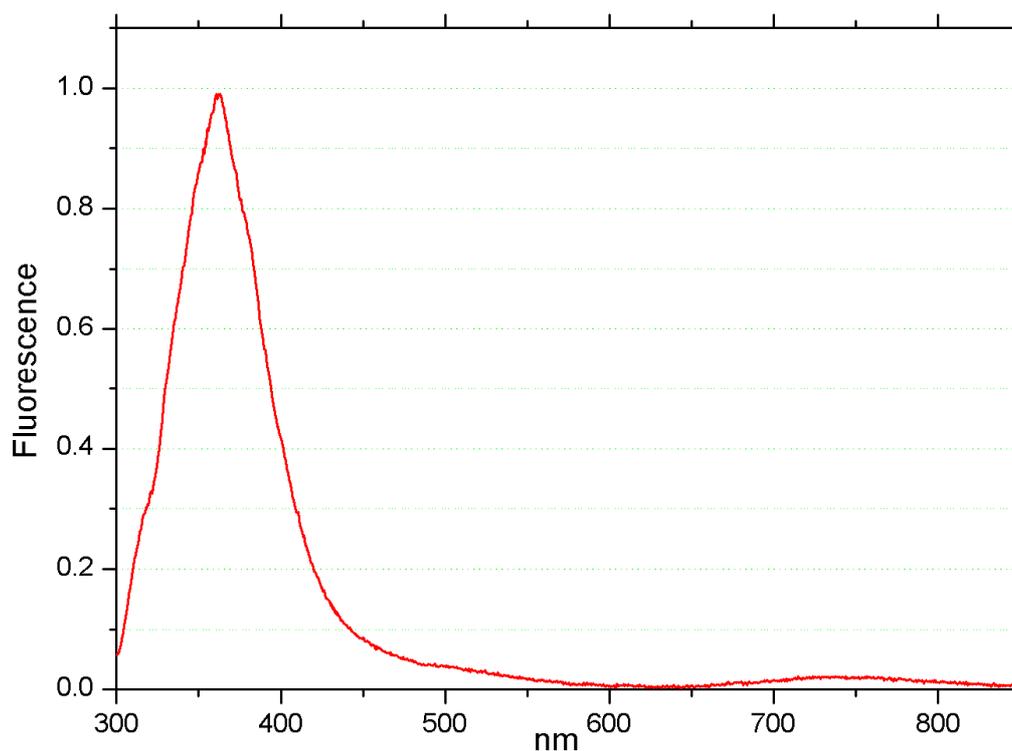


Figure VI-27. Spectre d'émission du composé **23** (excitation à 290 nm).

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, il existe plusieurs systèmes où l'émission lumineuse d'un fluorophore est éteinte une fois celui-ci lié à un dérivé du tétrathiafulvalène. Ce phénomène est attribué à un transfert d'électron photo-induit de TTF vers l'accepteur qui empêche la formation d'un état excité sur ce dernier. L'absence d'émission avec nos composés est donc compréhensible et on espère à un changement de comportement en oxydant l'unité TTF.

En ajoutant une quantité croissante de NOSbF_6 , nous avons formé en solution $\mathbf{20}^{+}$ et $\mathbf{21}^{2+}$. Pour ce dernier et même avec un large excès d'oxydant, aucun changement n'est

apparu. En revanche, comme on l'espérait, l'oxydation du 2-TTF-4,5-diméthoxy-1,3,5-triazine **20** a eu pour effet de voir apparaître une fluorescence intense (Figure VI-26).

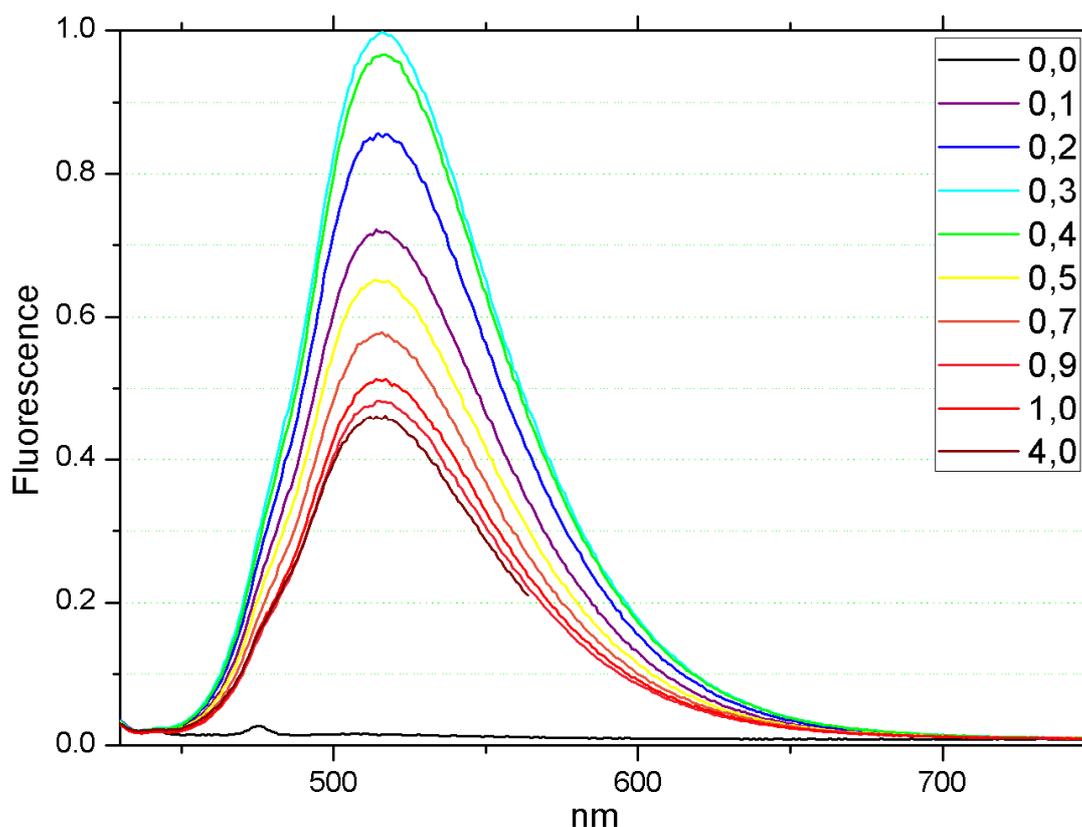


Figure VI-28. Étude de la fluorescence de **20** par ajout croissant de NOSbF_6 (excitation à 420 nm).

De manière assez inattendue, la fluorescence de l'espèce formée n'évolue pas de façon linéaire avec la quantité d'oxydant ajouté et donc avec la celle de $\mathbf{20}^{+}$ formé. Après un maximum obtenu avec 0,3 équivalent d'oxydant, l'émission perd en intensité. De plus, on a constaté qu'après chaque ajout, la fluorescence prenait un temps relativement long pour se stabiliser (10 min). Une explication à cette observation est la présence d'un phénomène d'agrégation/floculation des molécules qui correspondrait au processus lent observé. Par ailleurs, les analyses RPE par oxydation chimique ont souffert de la présence parasite pour des concentrations du même ordre. Ces derniers également attribués à la formation d'agrégats de $\mathbf{20}^{+}$ ont pu être supprimés en travaillant à plus basse concentration (10^{-6} M).

Des mesures plus fines sont donc nécessaires pour ce système. Elles sont actuellement réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur Andreas Hauser de l'Université de Genève.

D- Conclusion

Avec ce travail, nous avons réalisé la synthèse de dérivés systèmes donneur-accepteur où TTF et triazine sont liés directement de façon covalente. Le phénomène de transfert de charge présent dans les deux systèmes a été parfaitement caractérisé pour deux de ces composés de manière théorique et expérimentale par voltampérométrie, spectrométrie UV/visible et RPE. Une étude UV/visible reste à réaliser pour observer une éventuelle influence d'ajouts dosés d'acide ou de cations métalliques sur le transfert de charge via la protonation ou la complexation qui peut être réalisé sur les atomes d'azote.

Le composé **20** présente une structure cristalline remarquablement agencée qui laisse espérer de bonnes propriétés électroniques. La réalisation de transistors à effet de champ (tels que ceux décrits au chapitre III) reste la perspective la plus prometteuse. Testé en photovoltaïque, ce composé n'a pour le moment démontré aucune propriété.

Pour les deux composés des composés une étude UV/visible en fonction de l'ajout de quantités dosées d'acide ou de cations métalliques est prévue.

Le dérivé trisubstitué **19** a fait l'objet de nombreuses tentatives qui sont restées décevantes. Certaines options restent à explorer comme l'emploi d'autres dérivés tris-halogénés de la 1,3,5-triazine dans les deux voies de synthèse développées.

- Conclusion générale -

Lors de ce travail, nous avons décrit la synthèse de nouveaux dérivés du tétrathiafulvalènes présentant des propriétés originales apportées par le greffage direct d'hétérocycles azotés.

La fonctionnalisation des TTF par des groupements oxazolines est maîtrisée et constitue un moyen efficace d'introduire une dimension chirale sur les donneurs. Les intermédiaires de synthèse, porteurs de fonctions amides, présentent des empilements intéressants à l'état solide, stabilisés par des réseaux liaisons hydrogène. Un faible caractère semi-conducteur a été observé pour ces systèmes à l'état neutre. Des résultats préliminaires rapportent un comportement métallique inattendu pour le dérivé (*S,S*)-(MeS)₂TTF(bis(*i*Pr-hydroxyamide)) qui fera probablement l'objet de nouvelles mesures.

Les TTF-BOX présentent des conformations qui vraisemblablement ne favorisent pas la formation de cristaux de sels de radicaux cations. En effet, les expériences d'électrocristallisation n'ont pas conduit pour instant à des monocristaux à partir de ces précurseurs. On relèvera cependant qu'une structure obtenue démontre la possibilité d'aplanir ces systèmes par la protonation d'un des atomes d'azote. L'utilisation des formes protonnées en électrocristallisation fait l'objet d'études en cours.

Les bis(oxazolines) sont des ligands efficaces qui ont été testées dans des réactions de catalyses énantiosélectives. Ils ont montré des activités modestes probablement dues à la géométrie du ligand qui peut être reconsidérée pour s'approcher de celle des ligands plus classiques. L'observation de l'influence positive de l'oxydation du ligand sur l'énantiosélectivité d'une réaction d'amination attend d'être confirmée.

La deuxième partie de notre travail a porté sur la synthèse de systèmes donneur-accepteur où le TTF est lié directement à une plateforme triazine. Ces dérivés, rapides d'accès, présentent un transfert de charge intramoléculaire qui a été parfaitement caractérisé expérimentalement en corrélation avec des études théoriques. Le 2-TTF-4,6-méthoxy-1,3,5-triazine présente une remarquable structure à l'état solide où la séparation des piles de donneurs et d'accepteurs augure de potentielles applications en électronique moléculaire (OFET, conducteur mono-moléculaire). Par ailleurs, ce composé a montré une propriété de commutation de fluorescence actuellement à l'étude. La modulation des propriétés spectroscopiques des TTF-triazines par la présence d'ions métalliques ou d'acides en solution est fortement présumée. De prochaines études tenteront de mettre en lumière un comportement de type « sonde » de ces dérivés.

Malgré d'importants efforts de synthèse, les dérivés tris(TTF)-triazine n'ont été obtenus que dans de faibles quantités. La symétrie C_3 de ce type de dérivés est de première importance pour aller vers des arrangements hélicoïdaux qui introduiraient la possibilité d'une chiralité supramoléculaire. Ce type de structure serait sans conteste les meilleurs candidats pour l'observation d'une synergie chiralité/conductivité.

Annexe A :

Partie expérimentale

Matériel utilisé :

Analyses :

Les spectres RMN ont été obtenus sur des appareils BRUKER Avance DRX500 (ou AC300). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Les spectres ^1H (500 MHz ou 300 MHz lorsque cela est précisé) et ^{13}C (125,7 MHz) sont réalisés à 293K et référencés par rapport au TMS en utilisant le signal résiduel du solvant deutérié. Les spectres ^{31}P (202,3 MHz) sont référencés par rapport à H_3PO_4 (85 % dans D_2O), référence extérieure. Certains spectres ^{31}P de brut réactionnel peuvent être réalisés à champ bloqué dans des solvants non deutériés. Les déplacements chimiques peuvent alors être légèrement différents des valeurs réelles. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les abréviations utilisées pour les multiplicités des signaux sont s, d, t, q, h, o et m pour singulet, doublet, triplet, quintuplet, heptuplet, octuplet et multiplet, ainsi que dd, dt, td, ddd, ddq pour doublet dédoublé, doublet détriplé, triplet dédoublé, doublet dédoublé dédoublé et doublet dédoublé déquadruplé, respectivement.

Les spectres de masse MALDI-TOF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre BRUKER Biflex-IIIITM équipé d'un laser à 337 nm ; certains spectres font appel à la technique d'électrospray (spectromètre Bruker JEOL) ; un spectromètre TRACE-DSQ a également été utilisé (Thermo Electron Corporation) en mode EI^+ avec une canne d'introduction directe à 70 eV.

Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse du CNRS de Gif sur Yvette.

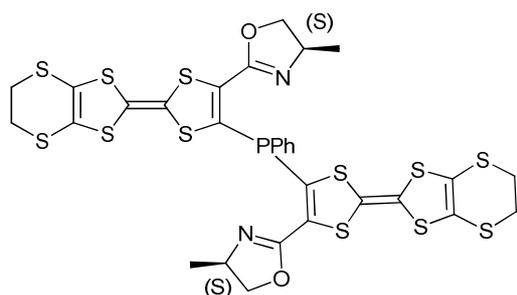
Autres caractérisations :

Les études de voltammétrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PAR modèle 273 ou 273A. Le composé à analyser (concentration 10^{-3} à 10^{-4} M) est dissous dans un solvant (qualité HPLC) contenant l'électrolyte support (NBu_4PF_6 ou NBu_4BF_4 , 10^{-1}M). La cellule d'électrochimie, un vase de Métrohm, est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine, un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et d'une électrode de référence en argent. Le potentiel exact est déterminé par rapport au ferrocène.

Les spectres UV-Visible (UV) des composés ont été enregistrés en solution sur un appareil PERKIN ELMER Spectrometer Lambda 19 ou Lambda 250. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

Les spectres de fluorescence ont été réalisés dans des solvants non-désoxygénés à 20°C avec un fluorimètre QM-4/QuantaMaster de PTI.

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 (X-band). Les oxydations électrochimiques ont été réalisées *in situ* avec une cellule à deux électrodes. Les solutions ont été préparées avec du THF ou du dichlorométhane préalablement séchés et dégazés (10^{-6}M ; TBA; PF_6). Les oxydations chimiques ont été exécutées en boîte à gants.

((S)-EDT-TTF-OxMe)₂PPh**3**

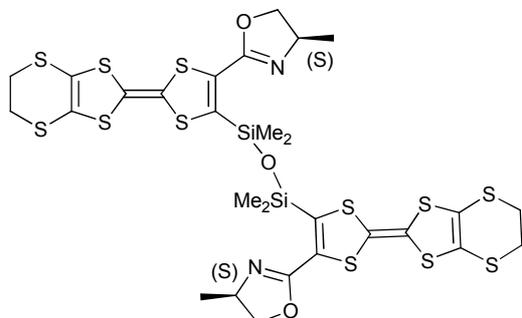
Sous argon à -78°C , on ajoute à une solution de 500 mg (1,32 mmol) d'((S)-EDT-TTF-2-(4-méthyl-oxazoline) dans 80 mL de THF anhydre, 1.1 mL d'une solution de LDA (1.5M, 1.2 éq.). Le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. On ajoute alors 91 μL (0.6 éq) de dichlorophosphine et on observe une vive coloration rouge de la solution. On laisse lentement remonter la température à l'ambiante. On concentre la solution sous vide et on chromatographie le résidu sur silice (éluant : dichlorométhane) pour obtenir 220 mg d'une poudre rouge (R = 38%).

RMN ^{31}P (*DMSO-D*₆) δ (ppm) -19.06 ;

RMN ^1H (500MHz, *DMSO-D*₆) δ (ppm) 1.08 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, Me), 1.13 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, Me), 3.38 (s large, 8H, S(CH₂)₂S), 3.38 (t, $^3J = ^2J = 8$ Hz, 1H, OCH₂), 3.75 (t, $^3J = ^2J = 8$ Hz, 1H, OCH₂), 4.20 (m, 2H, NCH), 4.34 (t, $^3J = ^2J = 9$ Hz, 1H, OCH₂), 4.40 (t, $^3J = ^2J = 9$ Hz, 1H, OCH₂), 7.42-7.60 (m, 5H, Ph);

RMN ^{13}C (*DMSO-D*₆) δ (ppm) 20.66 (CH₃), 29.43 (S-(CH₂)₂-S), 61.60 (CHMe), 74.85 (OCH₂), 105.96-112.87-114.05-114.07-128.67-128.79 (C=C), de 130 à 135 (Ph), 155.45 (C=N);

SM MALDI-TOF m/z = 859.6 (M⁺) ; 483.9 (M - (EDT-TTF-Ox)).

[((S)-EDT-TTF-OxMe)Si]₂O**4**

On refroidit à -78°C une solution de 500 mg (1,32 mmol) de EDT-TTF-(S)-2-(4-méthyl-oxazoline) dans 80 mL de THF sec. On y ajoute 1.1 mL d'une solution de LDA (1.5M, 1.2 éq.). Après 2h sous agitation, on ajoute 0,1 mL dichlorodiméthylsilane (0,6 éq.) et on laisse le mélange revenir à température ambiante durant la nuit. Après évaporation des solvants, le

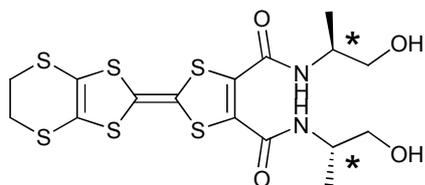
résidu a été chromatographié sur silice (éluant : dichlorométhane/cyclohexane 4/1). Toujours impur au vue de la RMN, le résidu huileux a été rincé au pentane en utilisant le bain à ultrasons. 110 mg d'une poudre orange ont précipité dans le mélange et on été récupérés (R = 18%).

RMN 1H (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 0.09-0.17 (m, 12H, $(-SiMe_2)_2O$), 1.31 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, Me), 3.29 (s, 8H, $S(CH_2)_2S$), 3.88 (t, $^3J = ^2J = 8$ Hz, 2H, OCH_2), 4.32 (m, 2H, NCH), 4.45 (t, $^3J = ^2J = 9$ Hz, 2H, OCH_2);

RMN ^{13}C ($DMSO-D_6$) δ (ppm) 1.53 ($(CH_3)_2Si$), 20.69 (CH_3), 29.41 ($S-(CH_2)_2-S$), 61.67 ($CHMe$), 74.54 (OCH_2), 102.99-112.80-117.25-122.81-126.78-127.94 ($C=C$), 155.41 ($C=N$);

SM MALDI-TOF $m/z = 883.55$ (M+).

2-(S)-N-(1-Hydroxy-propyl)-EDT-TTF-diamide



5a

3 g d'EDT-TTF-bis(carboxylate de méthyle) (7.3 mmol) et 1,4 mL de (*S*)-alaninol (18.3 mmol) sont mélangés dans un schlenk avec 3 mL de toluène. Une quantité catalytique de NaH (4 mg, 0.2 mmol; 60% dispersion in mineral oil) est également ajoutée au mélange avant de laisser le tout sous agitation à 70 °C. Après 12h, le résidu est bien rincé avec 50 mL de dichlorométhane à l'aide des ultrasons. On obtient un solide orange qui est dissous par 200 mL de THF avant d'être filtré sur verre fritté. Après évaporation, on obtient une poudre orange (2.7 g, 5.5 mmol, R= 75%), suffisamment pure pour être utilisée dans les étapes suivantes de la synthèse sans autre traitement.

Point de fusion : 148-150 °C.

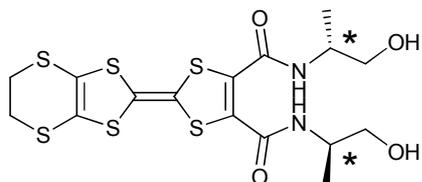
RMN 1H ($DMSO-d_6$) δ (ppm) 1.04 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, Me), 3.28 (m, 2H, OCH_2), 3.25 (m, 2H, OCH_2), 3.39 (s, 4H, $S(CH_2)_2 S$), 3.81 (m, 2H, NCH), 4.76 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, OH), 8.54 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, NH);

SM MALDI-TOF : $m/z = 495.9$ (M+);

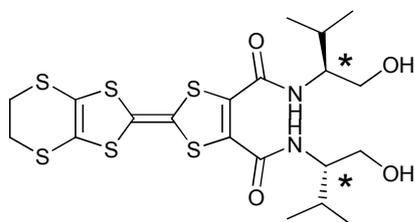
Analyse élémentaire pour $C_{16}H_{20}N_2O_4S_6$

Calculé : C 38.69, H 4.06, N 5.64%

Mesuré : C 41.98, H 4.49, N 5.21%.

2-(R)-N-(1-Hydroxy-propyl)-EDT-TTF-diamide**5b**

Même protocole que précédemment, en partant d'1,0 g de EDT-TTF-diester (2,44 mmol) et de 0,57 mL de (*R*)-alaninol (7,3 mmol, 3 éq.). 830 mg de poudre orange sont obtenus (1,7 mmol, R= 70%). Les analyses sont identiques à l'énantiomère (*S*) **5a**.

2-(S)-N-(1-Hydroxy-3-methyl-butyl)-EDT-TTF-diamide**6a**

On chauffe un mélange de 2,0 g de EDT-TTF-diester (4,87 mmol) et 1,0 g de (*S*)-valinol (9,74 mmol soit 2,1 éq.) dans un schlenk, à 60°C pendant 15h. Lorsque le mélange devient solide, on ajoute 1mL de toluène pour relancer l'agitation. Rincé aux ultrasons avec du toluène, le produit est ensuite dissous dans 150mL de dichlorométhane. Après filtration sur verre fritté, l'évaporation du solvant nous laisse 2,15 g de poudre orange (3,9 mmol, R= 80%).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) 0.8 (d, 6.5Hz, 6H, CH₃) ; 0.84 (d, 7Hz, 6H, CH₃) ; 1.81 (m, 2H, CH(CH₃)₂) ; 3.37 (m, 2H, CH₂O) ; 3.39 (s, 4H, S(CH₂)₂S) ; 3.42 (m, 2H, CH₂O) ; 3.61 (m, 2H, N-CH) ; 4.66 (t, 2H, 5.5Hz, OH) ; 8.60 (d, 9Hz, 2H, NH) ;

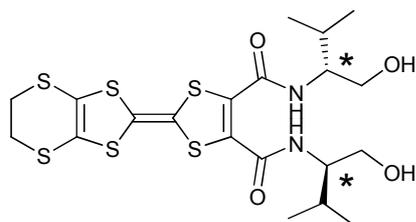
RMN ¹³C (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 18.18-19.55 (CH₃) ; 28.12 (CH(Me)₂) ; 29.60 (S(CH₂)₂) ; 57,84 (NH-CH) 60.88 (OCH₂) ; 105.72-111.60-113.06-132.47 (C=C) ; 159.14 (C=O) ;

SM MALDI-TOF m/z = 551.8 (M+) ;

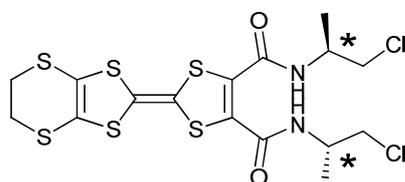
Analyse élémentaire pour C₂₀H₂₈N₂O₂S₆

Calculé : C 43.45, H 5.10, N 5.07%

Mesuré : C 43.58, H 4.79, N 4.93%.

2-(R)-N-(1-Hydroxy-3-methyl-butyl)-EDT-TTF-diamide**6b**

Même protocole que précédemment, en partant d'1,0 g de EDT-TTF-diester (2.44 mmol) et de 0,4 mL de (*R*)-valinol(0,39g, 2,1éq.). 974 mg de poudre orange sont obtenus (1,76 mmol, R= 72%). Les analyses sont identiques à l'énantiomère (*S*) **6a**.

2-(S)-N-(1-Chloro-propyl)-EDT-TTF-diamide**9a**

On dissout 2g de bis(hydroxyamide) **5a** (4.03 mmol) dans 120 mL de THF, à laquelle on ajoute 1,65 mL de triéthylamine (3éq.). On abaisse la température du mélange à 0 °C avant d'y ajouter 1,25 mL de chlorure de mésyle en une fois (4éq). Après 30 min, on observe la formation du mésylate accompagné de la formation d'un sel sur les parois du ballon. On chauffe ensuite à 70-75 °C pendant 24h, le mélange vire lentement au rouge. Après refroidissement, on évapore le solvant et on chromatographie le résidu sur silice (éluant : AcOEt/dichlorométhane 15/1). On obtient 1,65g d'une poudre noire (3.09 mmol, soit R=77%).

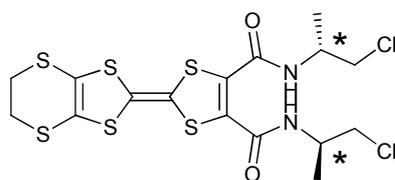
*RMN*¹*H* (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.32 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 6H, Me), 3.30 (s, 4H, S(CH₂)₂ S), 3.58 (dd, ³*J* = 4.0, ²*J* = 11.5 Hz, 2H, OCH₂), 3.70 (dd, ³*J* = 4.5, ²*J* = 11.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.33 (m, 2H, NCH), 7.93 (d, ³*J* = 7.0 Hz, 2H, NH);

SM MALDI-TOF m/z = 531.7 (M+);

Analyse élémentaire pour C₂₀H₂₈N₂O₂S₆

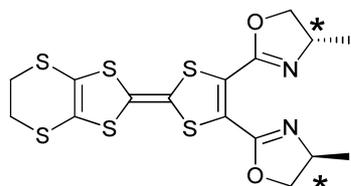
Calculé : C 36.01, H 3.40, N 5.25%

Mesuré: C 36.05, H 3.09, N 5.11%.

2-(R)-N-(1-Chloro-propyl)-EDT-TTF-diamide**9b**

Même réaction que **9a** réalisée à partir de 400 mg du composé **5b** (1,0 mmol), fournit 290mg d'une poudre noire (0,54 mmol, R= 67%). Les analyses sont les mêmes que pour le composé **9a**.

EDT-TTF-bis-((S)-2-(4-méthyl-oxazoline))



7a

Voie A :

A une solution contenant 1,3 g de bis(hydroxyamide) **5a** (2.7 mmol) et 1,5 mL de triéthylamine (10.8 mmol), dans 100 mL de THF sec, on ajoute 0,83 mL de chlorure de mésyle (MsCl) (10.8 mmol). Après 30 min à 0 °C, on ajoute un très large excès de triéthylamine (6.8 mL, 49 mmol) et le mélange est porté à 60 °C pendant 24h. Après évaporation, le résidu obtenu est chromatographié sur silice (éluant : dichlorométhane : acétate d'éthyle 10 :1) pour obtenir 0,6 g d'une poudre orange-rouge cristalline (1,3 mmol, R= 48%).

Voie B :

Le bis(chloramide) **9a** (1,1g soit 2,1 mmol) est dissout dans 150 mL de méthanol. On ajoute 290 mg d'hydroxyde de sodium (7.25 mmol soit 3.5 éq.) et on chauffe le mélange à reflux pendant 1h. Après évaporation, le résidu est repris par 150 mL de dichlorométhane et lavé 3 fois par 70 mL d'eau distillée. On sèche ensuite la phase organique avec du MgSO₄, et on l'évapore pour obtenir 0,92 g d'un poudre orange cristalline (R=95%).

Point de fusion : 163-164 °C.

*RMN*¹*H* (500MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.30 (d, ³J = 6.5 Hz, 6H, Me), 3.29 (s, 4H, S(CH₂)₂S), 3.89 (t, ³J = ²J = 8 Hz, 2H, OCH₂), 4.29 (m, 2H, NCH), 4.44 (t, ³J = ²J = 9,5 Hz, 2H, OCH₂);

*RMN*¹³*C* (CDCl₃) δ (ppm) 20.9 (CH₃), 30.1 (S-(CH₂)-S), 62.2 (CHCH₃), 74.9 (OCH₂), 108.9-112.0-113.9-126.3 (C=C), 155.5 (C=N);

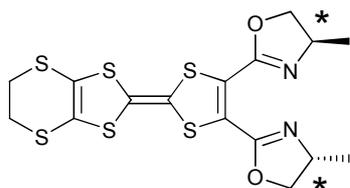
SM MALDI-TOF m/z = 460.0 (M+).

IR (cm⁻¹) 2957-2917-2888 (C-H), 1710 (C=N), 1654-1621-1567 (C=C).

Analyse élémentaire pour C₁₆H₁₆N₂O₂S₆

Calculé : C 41.71, H 3.50, N 6.08%

Mesuré: C 41.63, H 3.36, N 5.97%.

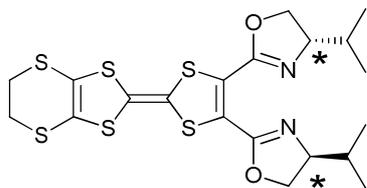
EDT-TTF-bis-((R)-2-(4-méthyl-oxazoline))**6b***Voie A :*

Selon le même protocole, réalisée à partir de 500 mg du composé **5b** (1,0 mmol), fournie 180 mg d'une poudre rouge-orangé (0,39 mmol, R= 39%).

Voie B :

Cyclisation identique à la précédente sur 100 mg de chloramide **9b** (0.19 mmol) qui fournissent 80 mg de bis(oxazoline) **6b** (0.17 mmol, R=91%).

Les analyses sont les mêmes que pour le composé **6a**.

EDT-TTF-bis-((S)-2-(4-isopropyl-oxazoline))**8a**

A une solution contenant 500 mg de bis(hydroxyamide) **6a** (0.9 mmol) et 0,5 mL de triéthylamine (3.6 mmol, 3éq.), dans 50 mL de THF sec, on ajoute 0,28 mL de chlorure de mésyle (MsCl) (3.6 mmol). Après 30 min à 0 °C, on ajoute un très large excès de triéthylamine (2.3 mL, 16 mmol) et le mélange est porté à 55 °C pendant 15h. Après évaporation, le résidu obtenu est chromatographié sur silice (éluant : dichlorométhane : acétate d'éthyle 10 :1) pour obtenir 360 mg de poudre orange (0.7 mmol, R= 78%).

RMN ¹H (500MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) 0.89 (d, ³J = 7 Hz, 6H, Me), 0.97 (d, ³J = 6.5 Hz, 6H, Me), 1.81 (m, 2H, CHCH₃), 3.28 (s, 4H, S(CH₂)₂S), 4.00 (m=t+m, 4H, NCH(2H)+CH₂O(2H)), 4.30 (t, ³J = ²J = 7,5 Hz, 2H, OCH₂);

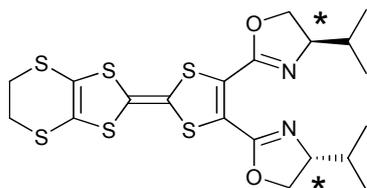
RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 18.1-18.7 (CCH₃), 29.47 (SCH₃), 31.81 (CHCH₃), 70.89 (N-CH), 71.88 (OCH₂), 107.98-111.78-113.00-125.55 (C=C), 155.09 (C=N);

SM MALDI-TOF m/z = 515.8 (M+).

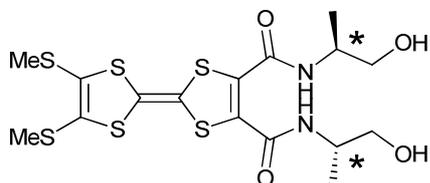
Analyse élémentaire pour C₁₆H₁₆N₂O₂S₆

Calculé : C 46.48, H 4.68, N 5.42%

Mesuré: C 46.41, H 4.48, N 5.09%

EDT-TTF-bis-((R)-2-(4-isopropyl-oxazoline))**8b**

La même réaction réalisée à partir de 500 mg du composé **6b** (0.9 mmol), fournit 310 mg d'une poudre rouge-orangé (0,6 mmol, R= 67%). Les analyses sont les mêmes que pour le composé **8a**.

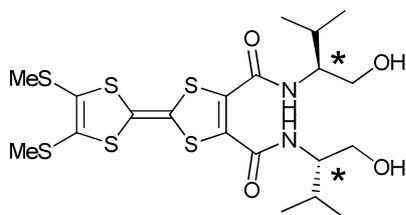
2-(S)-N-(1-Hydroxy-propyl)-bis(thiométhyl)-TTF-diamide**10**

1 g de (MeS)₂-TTF-bis(carboxylate de méthyle) (2.4 mmol) et 0.4 mL de (*S*)-alaninol (5.3 mmol, 2.2 éq.) sont mélangés dans un schlenk avec 1 mL de toluène. Une quantité catalytique de NaH (4 mg, 0.2 mmol; 60% dispersion in mineral oil) est également ajoutée au mélange avant de laisser le tout sous agitation à 55 °C. Après 2h, le résidu est récupéré avec 100 mL de dichlorométhane. Après évaporation on purifie le produit par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂:éthanol 15 :1) et on obtient 0.86 g d'une huile orange qui solidifie lentement à température ambiante (1.7 mmol, R= 72%).

*RMN*¹*H* (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.19 (d, ³*J* = 6,5 Hz, 6H, Me), 2,42 (s, 6H, SCH₃), 3.47 (dd, ³*J*=6.5Hz, ²*J*=11.5 Hz, 2H, OCH₂), 3.70 (dd, ³*J*=3.5 Hz, ²*J*=11 Hz, 2H, OCH₂), 4.10 (m, 2H, NCH), 7.80 (d, ³*J*=8.0 Hz, 2H, NH);

*RMN*¹³*C* (CDCl₃) δ (ppm) 16.63 (CH₃); 19.24 (SCH₃); 54.6 (NH-CH) 65.9 (OCH₂); 107.13-110.86-127-62-133-13 (C=C); 160.58 (C=O);

SM MALDI-TOF m/z = 498.1 (M+).

2-(S)-N-(1-Hydroxy-3-méthyl-butyl)-bis(thiométhyl)-TTF-diamide**11**

On chauffe un mélange de 1,5 g de (MeS)₂-TTF-diester (3.6 mmol) et 1,0 g de (S)-valinol (9,74 mmol soit 2,6 éq.) dans un schlenk, à 55°C pendant 2h. Lorsque le mélange devient solide, on ajoute 2mL de toluène pour relancer l'agitation. Après 1h, on évapore les solvants et on purifie le résidu sur gel de silice (CH₂Cl₂:éthanol 15 :1) pour obtenir 1.55g d'huile orange qui solidifie lentement (2.8 mmol, R= 78%).

*RMN*¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.94 (d, 7Hz, 6H, CH₃) ; 0.95 (d, 7Hz, 6H, CH₃) ; 1.82 (m, 2H, CH(CH₃)₂) ; 2.41 (s, 6H, SCH₃) ; 3.54 (m, 2H, CH₂O) ; 3.69 (m, 2H, CH₂O) ; 3.81 (m, 2H, N-CH) ; 4.01 (s large, 2H, OH) ; 7.77 (d, 9Hz, 2H, NH) ;

*RMN*¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 18.6-19.2-19.6 (CH₃) ; 29.4 (CH(Me)₂) ; 58.0 (NH-CH) 62.9 (OCH₂) ; 107.2-110.8-127.6-132.79 (C=C) ; 161.3 (C=O) ;

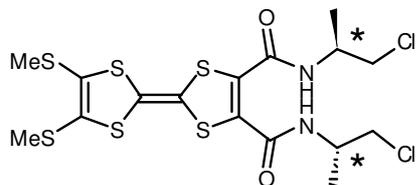
SM MALDI-TOF m/z = 554.1 (M+).

Analyse élémentaire pour C₂₀H₃₀N₂O₄S₆

Calculé : C 43.29, H 5.45, N 5.05%

Mesuré: C 43.84, H 5.63, N 5.23%

2-(S)-N-(1-Chloro-propyl)-bis(thiométhyl)-TTF-diamide

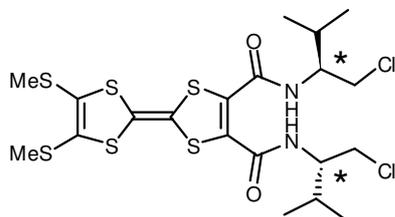


12

On dissout 0.76 g de bis(hydroxyamide) **10** (1.52 mmol) dans 40 mL de THF, à laquelle on ajoute 0.64 mL de triéthylamine (3 éq.). On abaisse la température du mélange à 0°C avant d'y ajouter 0.47 mL de chlorure de mésyle en une fois (4éq). Après 30 min, on observe une forte coloration rouge du milieu. La disparition de la bis(hydroxyamide) est constatée par CCM. On chauffe alors lentement le mélange à 55 °C puis à 65 °C pendant la nuit. Après refroidissement, on évapore le solvant et on chromatographie le résidu sur silice (éluant : AcOEt/dichlorométhane 15/1). On obtient 0,57g d'une poudre noire présentant quelques impuretés *RMN*¹H qui est directement engagée dans la réaction de cyclisation suivante (R≈70%).

*RMN*¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.31 (d, ³J = 7.0 Hz, 6H, Me), 2.42 (s, 6H, SCH₃), 3.58 (dd, ³J = 4.0, ²J = 11 Hz, 2H, OCH₂), 3.69 (dd, ³J = 4.5, ²J = 11.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.32 (m, 2H, NCH), 7.93 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, NH) ;

SM MALDI-TOF m/z = 533.7 (M+).

2-(S)-N-(1-Chloro-3-méthyl-butyl)-bis(thiométhyl)-TTF-diamide**13**

On prépare ce composé par un protocole identique au précédent (**12**) avec 1.55 g de bis(hydroxyamide) **11** (2.8 mmol), dans 80 mL de THF, auxquels sont ajoutés 1.17 mL de triéthylamine (3 éq.) et, à froid, 0.86 mL de chlorure de mésyle (soit 4 éq.). Après purification, on a obtenu 980 mg de poudre rouge-noire parfaitement pure (R=59%)

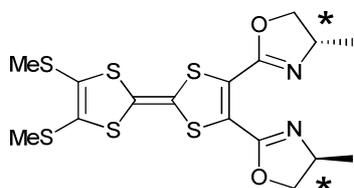
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.97 (dd, ³J = 6.5 Hz, 6H, Me), 1.00 (dd, ³J = 6.5 Hz, 6H, Me), 2.01 (m, 2H, CHMe), 2.43 (s, 6H, SCH₃), 3.68 (m=2dd, 4H, OCH₂), 3.97 (m, 2H, NCH), 7.88 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, NH);

SM MALDI-TOF m/z = 590.0 (M+).

Analyse élémentaire pour C₂₀H₂₈Cl₂N₂O₂S₆

Calculé : C 40.59, H 4.77, N 4.73%

Mesuré: C 40.44, H 4.72, N 4.65%

Bis(thiométhyl)-TTF-bis-((S)-2-(4-méthyl-oxazoline))**14**

Le bis(chloramide) **12** (0.56 g soit 1.1 mmol) est dissous dans 80 mL de méthanol. On ajoute 120 mg d'hydroxyde de sodium (3 éq.) et on chauffe le mélange à reflux pendant la nuit. Après évaporation, le résidu est repris par 100 mL de dichlorométhane et lavé 3 fois par 50 mL d'eau distillée. On sèche ensuite la phase organique avec du MgSO₄, et on l'évapore. Le solide obtenu est purifié par une filtration sur gel de silice (CH₂Cl₂:AcOEt 10:1) et on obtient 0.44 g de poudre orange.

RMN ¹H (500MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.30 (d, ³J = 6.5 Hz, 6H, Me), 2.41 (s, 6H, SCH₃), 3.90 (t, ³J = ²J = 8 Hz, 2H, OCH₂), 4.31 (m, 2H, NCH), 4.44 (t, ³J = ²J = 9 Hz, 2H, OCH₂);

$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) δ (ppm) 19.3 (SCH_3), 20.9 ($C\text{---}CH_3$), 62.2 ($\text{---}CHMe$), 74.9 (OCH_2), 110.0-111.0-126.3-127.6 ($C=C$), 156.5 ($C=N$);

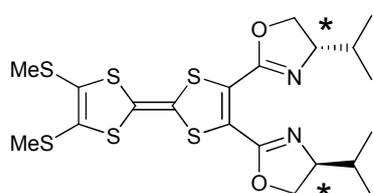
SM MALDI-TOF $m/z = 462.1$ (M^+);

Analyse élémentaire pour $C_{16}H_{16}N_2O_2S_6$

Calculé : C 41.53, H 3.92, N 6.05%

Mesuré: C 39.65, H 4.04, N 5.71%

Bis(thiométhyl)-TTF-bis-((S)-2-(4-isopropyl-oxazoline))



15

On suit le même protocole que pour le composé **14** avec 0.9 g de bis(chloramide) **13** dissoute dans 150 mL de méthanol. La solution est chauffée 1 nuit à 65 °C en présence de 210 mg de NaOH (3.5 éq.). Après purification, on obtient 0.7 g d'une huile orange visqueuse (R = 68%).

RMN^1H (300MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 0.88 (d, $^3J = 7$ Hz, 6H, Me), 0.96 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, Me), 1.79 (m, 2H, CHMe), 2.40 (s, 6H, SCH_3), 4.04 (m, 4H, $NCH(2H)+CH_2O(2H)$), 4.31 (m, 2H, OCH_2);

$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) δ (ppm) 18.1-18.7 ($C\text{---}CH_3$), 19.3 (SCH_3), 32.4 ($\text{---}CHMe$), 46.01 (N-CH), 72.67 (OCH_2), 110.3-110.4-126.2-127.5 ($C=C$), 156.4 ($C=N$);

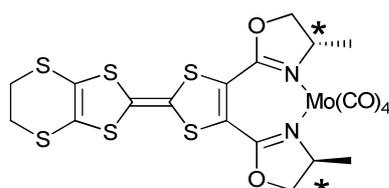
SM MALDI-TOF $m/z = 518.1$ (M^+);

Analyse élémentaire pour $C_{20}H_{26}N_2O_2S_6$

Calculé : C 46.30, H 5.05, N 5.40%

Mesuré: C 46.11, H 4.93, N 5.29%

Complexe : (7a)Mo(CO)₄



16

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pipéridine})_2$ (25 mg, 65 μmol) et **7a** (23 mg, 50 μmol) sont dissous dans 30 mL de CH_2Cl_2 qui est chauffé à reflux pendant 1h30. La solution orange claire devient rapidement rouge foncé. Après une évaporation partielle des solvants, le brut est directement chromatographié sur silice (éluant : dichlorométhane) pour obtenir 29 mg d'une poudre brune (44 μmol , R= 87%).

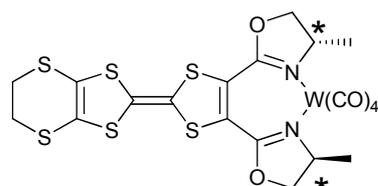
$\text{RMN } ^1\text{H}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1.50 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, Me), 3.32 (s, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 4.09 (t, $^3J = ^2J = 7.5$ Hz, 2H, OCH_2), 4.28 (m, 2H, NCH), 4.60 (t, $^3J = ^2J = 9.5$ Hz, 2H, OCH_2);

$\text{RMN } ^{13}\text{C}$ (CDCl_3) δ (ppm) 20.58 (CH_3), 30.18 ($\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 66.90 (CHCH_3), 75.30 (OCH_2), 107.27-113.45-113.94-129.00 (C=C), 159.42 (C=N), 207.11-220.38 (C=O).

SM MALDI-TOF $m/z = 460.7$ $[\text{M}-\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$, 557.6 $[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 641.5 $[\text{M}-\text{CO}]^+$;

IR (cm^{-1}) 2966-2923 (C-H), 2008-1889-1860-1818 (C=O), 1630-1621-1577 (C=C, C=N).

Complexe : (7a) $\text{W}(\text{CO})_4$



17

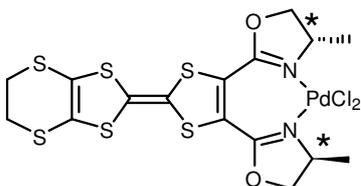
Le même protocole est répété avec 30 mg de $\text{W}(\text{CO})_4(\text{pipéridine})_2$ (65 μmol) et 23 mg de **3a** (50 μmol pour obtenir 32 mg d'une poudre brune (42 μmol , R= 85%).

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1.52 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, Me), 3.32 (s, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 4.14 (t, $^3J = ^2J = 7.5$ Hz, 2H, OCH_2), 4.34 (m, 1H, NCH), 4.62 (t, $^3J = ^2J = 9.5$ Hz, 1H, OCH_2);

$\text{RMN } ^{13}\text{C}$ (CDCl_3) δ (ppm) 21.13 (CH_3), 30.04 ($\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 68.18 (CHCH_3), 75.40 (OCH_2), 106.54-113.89-114.44-129.59 (C=C), 160.64 (C=N), 203.95-212.05 (C=O);

IR (cm^{-1}) 2970-2924 (C-H), 2002-1882-1834-1801 (C=O), 1631-1621-1579 (C=C, C=N).

Complexe : (3a) PdCl_2



18

20 mg de bis(oxazoline) **7a** (43 μmol) sont dissous dans 1 mL de dichlorométhane en présence de 13.5 mg de PdCl_2COD (48 μmol , 1.1 éq.). La solution est agitée une nuit à TA. Après une rapide filtration sur celite, on évapore le solvant pour obtenir une poudre noire qui est rincée soigneusement à l'hexane. Après séchage sous vide on obtient 24 mg de poudre noire (36 μmol , R = 85%).

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 1.63 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, Me), 3.35 (s, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 4.15 (t, $^3J = ^2J = 9.5$ Hz, 2H, OCH_2), 4.50 (m, 1H, NCH), 4.74 (t, $^3J = ^2J = 8.5$ Hz, 1H, OCH_2);

SM electrospray : 643.83 (M+)

Tests catalytiques :

Cyclopropanation du styrène (Rapport Cu/substrat = 10% mol.):

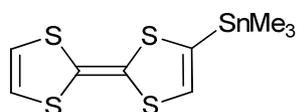
0,10 mmol de (*S*)-EDT-TTF-*i*Pr-BOX (50 mg) sont dissous dans 2 mL de dichlorométhane. On ajoute 0,05 mmol de précurseur de cuivre (I) $[\text{CuOTf}]_2$ benzène. On laisse le mélange sous agitation pendant 15 minutes pour permettre la formation du complexe. Ensuite, on ajoute le 1 mmol de styrène (115 μL), fraîchement distillé sous vide. L'addition du diazoacétate d'éthyle (1,2 mmol, 130 μL) est réalisé avec une microsiringue mécanique pendant 2 heures. La réaction est traitée après 2 jours d'agitation. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2). On a obtenu 115mg de produit, soit 0,6 mmol (R = 60%). Les rapports *cis/trans* et les excès énantiomériques de chaque forme sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse.
cis/trans : 42/58 ; ee *cis* : 49% ; ee *trans* : 42%.

Réaction de Henry (Rapport Cu/substrat = 13,5% mol.)

45 μmol de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8,1 mg, 13.5% mol.) et 50 μmol de bis-oxazoline (15% mol.) sont dissous dans 2mL de méthanol (ou de 2,2,2-trifluorométhanol). On chauffe le mélange pendant 30 min à 50°C pour s'assurer de la formation du complexe. A température ambiante, on introduit 50 mg de *p*-nitrobenzaldéhyde (0,33 mmol) et 1 mL de nitrométhane (18 mmol, 55 éq.). Après 3 jours, le solvant est évaporé et le brut purifié par chromatographie flash (15% AcOEt:hexane). Les excès énantiomériques ont été déterminés par HPLC en utilisant une colonne Daicel Chiralpak OD-H ((80 :20 hexane:isopropanol, 0.8 mL/min, 225 nm, 254 nm) ; $t_{\text{R}}(\text{maj}) = 15$ min, $t_{\text{R}}(\text{min}) = 18$ min).

α -amination de l'acétoacétate d'éthyle (Rapport Cu/substrat = 10% mol.)

18 μmol du ligand et 15 μmol de triflate de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (10 % mol.) sont dissous dans 1 mL de CH_2Cl_2 . Après 30 min d'agitation, on ajoute 0,15 mmol de β -cétoester (21,4 μL) et 0,18 mmol d'azodicarboxylate de benzène (55 mg, 1,2 éq.). On laisse la réaction évoluer pendant environ 20 heures. Le solvant est alors évaporé et le résidu est purifié par chromatographie flash (25:75 AcOEt:hexane). Les exès énantiomériques ont été déterminés par HPLC équipée d'une colonne Daicel Chiralpak AD-H ((90:10 hexane:isopropanol, 0,8 mL/min, 225 nm, 254 nm ; $t_{\text{R}}(\text{maj}) = 39$ min, $t_{\text{R}}(\text{min}) = 52$ min).

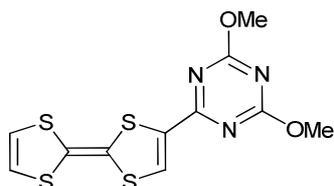
2-(triméthylétain)-tétrathiafulvalène

25

Dans un schlenk, 1,0 g de TTF (4,9 mmol) est dissous dans 30 mL d' Et_2O sec. A cette solution, préalablement refroidie à -78 °C, est ajoutée par cannulation une solution de LDA préparée auparavant (0,77 mL de diisopropylamine : 5,5 mmol soit 1,1 équiv. et 3,1 mL de *n*-butyllithium à $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cyclohexane : 5,0 mmol soit 1 équiv., dans 10 mL d' Et_2O pendant 30 min.). L'agitation est conservée à -78 °C et un précipité jaune clair apparaît rapidement dans le mélange. Après 1h30, on ajoute rapidement une solution 7, 5 mL de chlorure de triméthylétain à 1 mol.L^{-1} (7,5 mmol soit 1,5 équiv.). On laisse la température du mélange remonter lentement durant la nuit jusqu'à l'ambiante. L'agitation est encore maintenue 2h après ajout de 150 mL d'une solution saturée de NaF. On ajoute ensuite au mélange 150 mL d'acétate d'éthyle, on sépare les deux phases, la phase aqueuse est encore extraite par 2×50 mL d'AcOEt. Les phases organiques regroupées sont lavées par 2×100 mL d'eau, séchée sur MgSO_4 et concentrées sous vide. On obtient 1,67g d'une huile orange dont l'analyse RMN ^1H révèle qu'elle est constituée d'un mélange du produit et du TTF de départ (pureté = 95 % ; Rendement : 90%). Néanmoins, les R_f identiques et l'instabilité du produit sur silice nous ont conduit à l'utiliser tel quel pour les réactions suivantes.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 0.24$ (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 6.14 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}-\text{Sn}$), 6.28 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$);

SM (EI^+ -DSQ) m/z: 367,82 (M^+)

2-tétrathiafulvalène-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine**20**

350 mg 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **23** (1,9 mmol) et 350 mg de tetrakis(tri-phenylphosphine)palladium(0) (15% mol.) sont placés dans 20 mL de toluène sec. Sous agitation, on dégaze le mélange pendant 15 min par un bullage d'argon. On ajoute une solution de 1,26 mmol du composé **25** dans 5 mL de toluène préalablement dégazé. Le mélange est agité à reflux pendant 15h. Après refroidissement, on dilue le milieu réactionnel avec 300 mL de THF et on dissout le produit formé aux ultrasons. Le tout est filtré sur verre fritté et le filtrat est concentré à 150 mL avant d'y ajouter 200 mL de cyclohexane (la solution se trouble). On conserve le tout à 5 °C pendant une nuit et on filtre le précipité qui est rincée soigneusement au cyclohexane. Après séchage, on obtient 110 mg d'une poudre rouge cristalline (R=24%).

*RMN*¹*H* (500MHz, CDCl₃): δ = 4.06 (s, 6H, CH₃O), 6.32 (d, ³J = 6.2 Hz, 1H, CH=CH), 6.34 (d, ³J = 6.2 Hz, 1H, CH=CH), 7.81 (s, 1H, CH=C-C=N);

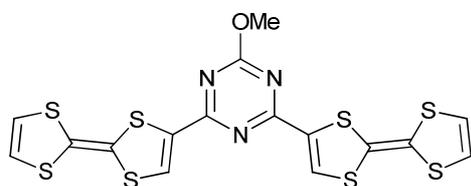
*RMN*¹³*C* (CDCl₃): δ = 55.4; 108.3; 113.2; 118.7; 119.3; 134.9; 167.8; 172.3;

SM (EI⁺-DSQ) m/z: 342.96 (M⁺);

Analyse élémentaire pour C₁₁H₉N₃O₂S₄:

Calculée : C, 38.47; H, 2.64; N, 12.23.

Trouvée : C, 38.71; H, 2.44; N, 11.97.

2,4-bis(tétrathiafulvalène)-6-méthoxy-1,3,5-triazine**21**

On répète exactement la même démarche que pour le composé précédent par réaction de la 2,4-dichloro-6-méthoxy-1,3,5-triazine (84 mg, 0,49 mmol) avec un large excès du composé **25** (1,4 mmol, 2,85 équiv.) en présence de 170 mg du catalyseur (15% mol.). Après traitement, on obtient, 190 mg d'une poudre cristalline bleue foncé (0,14 mmol, R=75%).

*RMN*¹*H* (500 MHz, THF-d₈) : δ = 4.06 (s, 3H, CH₃O), 6.54 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, CH=CH), 6.57 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, CH=CH), 8.07 (s, 2H, CH=C-C=N);

RMN ^{13}C : En raison de la faible solubilité du composé dans les différents solvants deutériés, aucun spectre net n'a été obtenu.

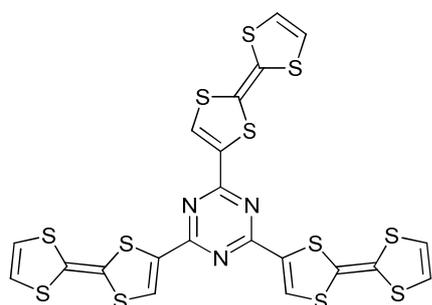
SM MALDI-TOF m/z: 514.84 (M+);

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_8$:

Calculée : C, 37.26; H, 1.76; N, 8.15.

Trouvée : C, 36.91; H, 1.95; N, 8.01.

2,4,6-tris(tétrathiafulvalène)-1,3,5-triazine



19

Dans une ampoule, on place 0,84 mmol de composé **25** (4,9 éq.) et 0,17 mmol de 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine dans 5 mL de toluène. Le mélange est dégazé 10 min sous agitation. On ajoute alors 150 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ avant de sceller l'ampoule. La réaction est réalisée sous une activation micro-onde contrôlée (3 cycles : 30 min à 300W avec rampe de chauffage de 5 min). Un précipité noir s'est formé dans l'ampoule. On le rince abondamment avec du dichlorométhane aux ultrasons. Le résidu insoluble restant est extrait avec un soxhlet au THF (300 mL) pendant la nuit. La solution violette est concentrée pour donner 10 mg d'une poudre bleu-noire (R = 8%).

RMN : La faible solubilité du produit a empêché toute analyse

MS (MALDI-TOF) m/z: 686.63 (M+).

Annexe B :

Données cristallographiques

ANNEXE B : données cristallographiques

L'ensemble des structures cristallines présentées dans ce manuscrit a été déterminé par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été collectées soit sur un diffractomètre à détecteur bidimensionnel Stoe-IPDS, soit sur un diffractomètre de type Kappa-CCD, les deux utilisant un tube Mo-K α comme source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) avec un monochromateur graphite.

La résolution structurale a été menée à l'aide du programme SHELXS-97 et l'affinement à l'aide du programme SHELXL-97. Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont quant à eux été placés (par la commande HFIX sous SHELXL).

Les données ont été corrigées de l'absorption soit par un traitement totalement empirique avec le programme SHELXPREP-97, soit par un traitement semi-empirique avec le programme SadAbs.

CHAPITRE III

[(*S*)-EDT-TTF-méthyl-oxazoline]₂siloxane **4**

(*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-hydroxyamide) **5a**

(*S,S*)-EDT-TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) **6a**

(*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-chloramide) **9a**

(*S,S*)-EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) **7a**

(*S,S*)-EDT-TTF-bis(isopropyl-oxazoline) **8a**

(*S,S*)-(MeS)₂TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) **11**

CHAPITRE IV

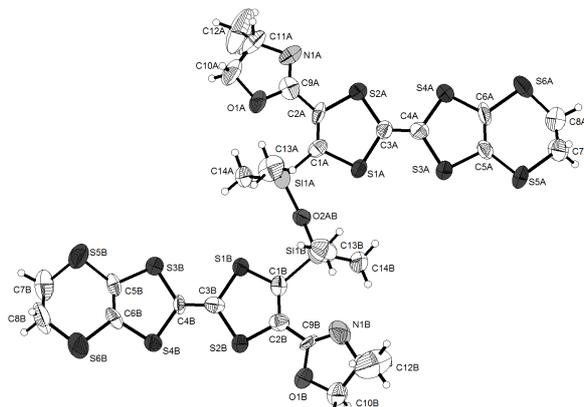
(*S,S*)-EDT-TTF-Me-BOX-Mo(CO)₄ **16**

(*S,S*)-EDT-TTF-Me-BOX-Mo(CO)₄ **17**

CHAPITRE VI

2-TTF-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **20**

2,4-TTF-6-diméthoxy-1,3,5-triazine **21**

[(S)-EDT-TTF-méthyl-oxazoline]₂siloxane 4

Empirical formula	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₃ S ₁₂ Si ₂	
Formula weight	885.46	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 15.879 Å	α = 90°.
	b = 15.094 Å	β = 104.74°.
	c = 17.420 Å	γ = 90°.
Volume	4037.5 Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.457 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.741 mm ⁻¹	
F(000)	1832	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	2.96 to 26.00°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	130808	
Independent reflections	15856 [R(int) = 0.1442]	
Completeness to theta = 26.00°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15856 / 1 / 847	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1025	
R indices (all data)	R1 = 0.1540, wR2 = 0.1253	
Absolute structure parameter	0.08(13)	
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.372 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1A)	6969(2)	8221(2)	7908(2)	48(1)
S(2A)	6297(2)	7173(2)	6455(1)	53(1)
S(1D)	8062(2)	5362(2)	12113(1)	46(1)
S(3B)	5841(2)	6127(2)	12115(2)	56(1)
S(4B)	6567(2)	7084(2)	13611(1)	51(1)
S(2D)	8689(2)	6428(2)	13562(1)	48(1)
S(2C)	7508(2)	5066(2)	7390(1)	51(1)
S(3C)	9170(2)	7436(2)	7921(1)	48(1)
S(4C)	8457(2)	6462(2)	6428(1)	52(1)
S(1B)	6675(2)	7594(2)	11157(1)	55(1)
S(1C)	8268(2)	6042(2)	8871(1)	50(1)
S(2B)	7455(2)	8513(2)	12644(2)	53(1)
S(4D)	7706(2)	5057(2)	14535(2)	59(1)
S(3A)	7992(2)	9521(2)	6992(2)	59(1)
S(3D)	7078(2)	4044(2)	13054(1)	55(1)
Si(1A)	5834(2)	7445(2)	8927(2)	57(1)
Si(1B)	6834(2)	9059(2)	9986(2)	60(1)
Si(1D)	9122(2)	6230(2)	11078(2)	47(1)
S(4A)	7333(2)	8508(2)	5515(2)	61(1)
S(6B)	5374(2)	6273(3)	14466(2)	89(1)
S(6C)	9625(2)	7262(2)	5564(2)	80(1)
S(5C)	10443(2)	8459(2)	7290(2)	70(1)
S(5B)	4555(2)	5109(3)	12748(2)	83(1)
S(5A)	8570(2)	11066(2)	6238(2)	94(1)
S(5D)	6618(2)	2457(2)	13832(2)	85(1)
Si(1C)	8158(2)	4571(2)	10065(2)	58(1)
S(6A)	7879(2)	9851(3)	4494(2)	105(1)
S(6D)	7291(3)	3644(3)	15558(2)	101(1)
C(1A)	6163(6)	7458(7)	7964(5)	47(3)
C(4A)	7341(6)	8640(7)	6521(5)	53(3)
C(3A)	6906(6)	8102(7)	6901(6)	47(3)
C(5C)	9633(6)	7614(7)	7155(6)	47(2)
C(4D)	7687(5)	4965(6)	13528(5)	38(2)
C(3C)	8151(5)	5944(6)	7835(5)	37(2)
C(1D)	8834(5)	6167(7)	12085(5)	41(2)
C(6D)	7353(6)	3960(7)	14625(5)	51(3)
C(3B)	6796(6)	7615(7)	12182(5)	49(3)
O(2CD)	8487(4)	5504(5)	10550(3)	51(2)
O(2AB)	6530(5)	8173(4)	9470(4)	56(2)
C(3D)	8083(6)	5523(6)	13125(5)	39(2)
C(2D)	9121(6)	6672(6)	12742(5)	40(2)
C(9A)	5259(7)	6252(8)	7138(7)	62(3)
C(2A)	5875(6)	7012(7)	7296(6)	51(3)
C(4B)	6450(6)	7040(6)	12578(5)	44(2)
C(1C)	7935(6)	4927(6)	9000(5)	44(2)
C(2B)	7390(6)	9093(7)	11765(6)	48(3)
C(9D)	9702(6)	7418(7)	12816(5)	47(3)
O(1B)	8145(5)	10250(5)	12563(5)	80(2)
C(6C)	9326(6)	7178(7)	6445(6)	47(3)
C(5A)	8046(7)	10059(8)	6113(6)	56(3)
C(4C)	8549(5)	6525(6)	7452(5)	40(2)
C(6B)	5664(7)	6358(8)	13549(6)	56(3)
C(2C)	7627(7)	4519(6)	8321(6)	52(3)
C(1B)	6996(6)	8655(7)	11064(6)	50(3)
C(8A)	8765(8)	10595(8)	4764(8)	90(4)

Annexe B : Données cristallographiques

C(6A)	7759(7)	9564(8)	5441(6)	61(3)
C(5B)	5334(6)	5923(8)	12911(6)	54(3)
C(7A)	8811(9)	11256(12)	5297(6)	134(7)
C(7C)	10268(10)	8829(10)	6302(8)	128(6)
C(8C)	10276(9)	8285(10)	5673(9)	121(5)
C(7B)	4857(7)	4626(8)	13707(7)	83(4)
C(5D)	7084(6)	3517(7)	13967(5)	49(3)
C(8B)	4831(12)	5251(9)	14345(8)	150(7)
O(1D)	9798(4)	7897(5)	13489(4)	66(2)
N(1D)	10052(5)	7694(6)	12300(5)	64(2)
C(14B)	7833(8)	9470(9)	9735(7)	88(4)
C(14A)	6040(8)	6301(8)	9379(6)	82(4)
C(13C)	7135(8)	4236(8)	10300(6)	87(4)
C(13D)	8838(7)	7278(7)	10553(6)	71(3)
C(14D)	10244(7)	5938(8)	11218(7)	86(3)
C(13A)	4694(6)	7912(8)	8784(7)	88(4)
C(11D)	10502(7)	8508(9)	12625(6)	82(3)
C(14C)	9064(9)	3745(8)	10297(7)	114(5)
C(10D)	10284(8)	8703(10)	13404(7)	104(5)
C(13B)	5960(8)	9878(8)	9783(6)	91(4)
N(1B)	7716(7)	10527(7)	11251(6)	98(3)
C(10B)	8504(8)	11107(7)	12485(6)	91(4)
C(11B)	8157(7)	11345(5)	11618(5)	69(3)
C(9B)	7736(6)	9962(6)	11809(6)	47(2)
C(8D)	6413(11)	2907(11)	15310(8)	161(8)
C(7D)	6326(8)	2279(8)	14718(7)	94(4)
C(12D)	10168(6)	9287(6)	12016(5)	98(3)
C(12A)	4883(9)	4175(6)	6675(10)	185(7)
O(1A)	4855(5)	6087(6)	7740(4)	84(2)
C(11A)	4475(7)	5071(8)	6665(8)	83(3)
N(1A)	5034(6)	5786(7)	6505(6)	69(3)
C(10A)	4297(8)	5294(10)	7472(8)	118(5)
C(12B)	7609(9)	12114(7)	11415(8)	169(6)
N(1C)	6971(6)	3253(6)	7520(5)	73(3)
C(9C)	7306(9)	3535(8)	8197(7)	82(4)
C(11C)	6770(10)	2321(8)	7677(8)	124(6)
O(1C)	7415(9)	3103(6)	8841(6)	162(5)
C(12C)	7341(12)	1889(15)	7910(30)	510(40)
C(10C)	6720(14)	2170(14)	8745(8)	212(10)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

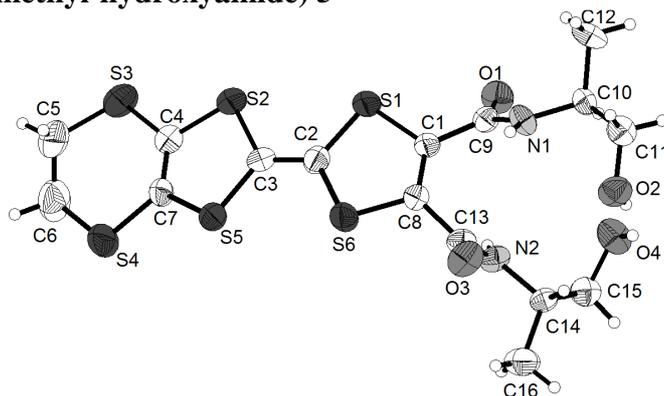
S(1A)-C(3A)	1.742(10)	Si(1C)-C(14C)	1.869(11)
S(1A)-C(1A)	1.743(10)	Si(1C)-C(1C)	1.877(9)
S(2A)-C(3A)	1.767(10)	S(6A)-C(6A)	1.762(9)
S(2A)-C(2A)	1.777(9)	S(6A)-C(8A)	1.767(12)
S(1D)-C(1D)	1.736(9)	S(6D)-C(6D)	1.719(10)
S(1D)-C(3D)	1.772(8)	S(6D)-C(8D)	1.750(15)
S(3B)-C(4B)	1.757(10)	C(1A)-C(2A)	1.322(13)
S(3B)-C(5B)	1.798(9)	C(4A)-C(3A)	1.343(12)
S(4B)-C(4B)	1.763(9)	C(5C)-C(6C)	1.377(12)
S(4B)-C(6B)	1.786(11)	C(4D)-C(3D)	1.349(11)
S(2D)-C(3D)	1.731(10)	C(3C)-C(4C)	1.352(11)
S(2D)-C(2D)	1.772(8)	C(1D)-C(2D)	1.354(12)
S(2C)-C(3C)	1.730(9)	C(6D)-C(5D)	1.302(13)
S(2C)-C(2C)	1.787(9)	C(3B)-C(4B)	1.312(12)
S(3C)-C(5C)	1.700(9)	C(2D)-C(9D)	1.441(13)
S(3C)-C(4C)	1.766(9)	C(9A)-N(1A)	1.281(13)
S(4C)-C(6C)	1.747(9)	C(9A)-O(1A)	1.384(11)
S(4C)-C(4C)	1.754(8)	C(9A)-C(2A)	1.487(15)
S(1B)-C(1B)	1.702(11)	C(1C)-C(2C)	1.313(13)
S(1B)-C(3B)	1.747(9)	C(2B)-C(1B)	1.390(13)
S(1C)-C(3C)	1.772(8)	C(2B)-C(9B)	1.416(13)
S(1C)-C(1C)	1.795(10)	C(9D)-N(1D)	1.242(10)
S(2B)-C(2B)	1.743(10)	C(9D)-O(1D)	1.353(10)
S(2B)-C(3B)	1.776(10)	O(1B)-C(9B)	1.379(11)
S(4D)-C(4D)	1.752(8)	O(1B)-C(10B)	1.434(12)
S(4D)-C(6D)	1.768(11)	C(5A)-C(6A)	1.366(14)
S(3A)-C(4A)	1.753(11)	C(6B)-C(5B)	1.282(14)
S(3A)-C(5A)	1.755(10)	C(2C)-C(9C)	1.566(16)
S(3D)-C(4D)	1.773(9)	C(8A)-C(7A)	1.352(18)
S(3D)-C(5D)	1.776(9)	C(7C)-C(8C)	1.372(17)
Si(1A)-O(2AB)	1.671(7)	C(7B)-C(8B)	1.466(17)
Si(1A)-C(1A)	1.879(9)	O(1D)-C(10D)	1.468(14)
Si(1A)-C(14A)	1.892(12)	N(1D)-C(11D)	1.461(14)
Si(1A)-C(13A)	1.898(10)	C(11D)-C(10D)	1.512(15)
Si(1B)-O(2AB)	1.615(7)	C(11D)-C(12D)	1.583(14)
Si(1B)-C(13B)	1.825(12)	N(1B)-C(9B)	1.287(12)
Si(1B)-C(14B)	1.856(11)	N(1B)-C(11B)	1.482(12)
Si(1B)-C(1B)	1.928(10)	C(10B)-C(11B)	1.513(12)
Si(1D)-O(2CD)	1.610(7)	C(11B)-C(12B)	1.439(14)
Si(1D)-C(14D)	1.791(10)	C(8D)-C(7D)	1.383(17)
Si(1D)-C(13D)	1.826(11)	C(12A)-C(11A)	1.498(15)
Si(1D)-C(1D)	1.924(8)	O(1A)-C(10A)	1.492(14)
S(4A)-C(6A)	1.750(11)	C(11A)-N(1A)	1.470(14)
S(4A)-C(4A)	1.760(9)	C(11A)-C(10A)	1.541(16)
S(6B)-C(8B)	1.753(14)	N(1C)-C(9C)	1.238(13)
S(6B)-C(6B)	1.776(9)	N(1C)-C(11C)	1.484(14)
S(6C)-C(6C)	1.722(9)	C(9C)-O(1C)	1.272(12)
S(6C)-C(8C)	1.840(13)	C(11C)-C(12C)	1.11(2)
S(5C)-C(7C)	1.764(12)	C(11C)-C(10C)	1.90(2)
S(5C)-C(5C)	1.783(10)	O(1C)-C(10C)	1.77(2)
S(5B)-C(5B)	1.715(12)		
S(5B)-C(7B)	1.774(12)	C(3A)-S(1A)-C(1A)	97.7(5)
S(5A)-C(5A)	1.720(12)	C(3A)-S(2A)-C(2A)	91.4(5)
S(5A)-C(7A)	1.799(10)	C(1D)-S(1D)-C(3D)	95.6(4)
S(5D)-C(7D)	1.741(11)	C(4B)-S(3B)-C(5B)	94.8(5)
S(5D)-C(5D)	1.754(11)	C(4B)-S(4B)-C(6B)	92.4(4)
Si(1C)-O(2CD)	1.657(7)	C(3D)-S(2D)-C(2D)	95.5(4)
Si(1C)-C(13C)	1.844(12)	C(3C)-S(2C)-C(2C)	92.0(4)

Annexe B : Données cristallographiques

C(5C)-S(3C)-C(4C)	93.6(4)	C(2D)-C(1D)-Si(1D)	129.5(7)
C(6C)-S(4C)-C(4C)	95.1(5)	S(1D)-C(1D)-Si(1D)	113.2(5)
C(1B)-S(1B)-C(3B)	97.0(5)	C(5D)-C(6D)-S(6D)	127.3(8)
C(3C)-S(1C)-C(1C)	95.3(5)	C(5D)-C(6D)-S(4D)	116.2(8)
C(2B)-S(2B)-C(3B)	95.1(5)	S(6D)-C(6D)-S(4D)	116.1(5)
C(4D)-S(4D)-C(6D)	95.2(4)	C(4B)-C(3B)-S(1B)	125.0(7)
C(4A)-S(3A)-C(5A)	95.6(5)	C(4B)-C(3B)-S(2B)	122.9(7)
C(4D)-S(3D)-C(5D)	93.2(4)	S(1B)-C(3B)-S(2B)	112.1(5)
O(2AB)-Si(1A)-C(1A)	101.8(4)	Si(1D)-O(2CD)-Si(1C)	160.1(5)
O(2AB)-Si(1A)-C(14A)	110.2(4)	Si(1B)-O(2AB)-Si(1A)	157.0(5)
C(1A)-Si(1A)-C(14A)	108.8(5)	C(4D)-C(3D)-S(2D)	123.0(7)
O(2AB)-Si(1A)-C(13A)	107.5(5)	C(4D)-C(3D)-S(1D)	122.6(7)
C(1A)-Si(1A)-C(13A)	110.6(5)	S(2D)-C(3D)-S(1D)	114.4(5)
C(14A)-Si(1A)-C(13A)	116.9(6)	C(1D)-C(2D)-C(9D)	125.8(8)
O(2AB)-Si(1B)-C(13B)	110.4(5)	C(1D)-C(2D)-S(2D)	116.6(7)
O(2AB)-Si(1B)-C(14B)	107.3(5)	C(9D)-C(2D)-S(2D)	117.5(7)
C(13B)-Si(1B)-C(14B)	112.4(6)	N(1A)-C(9A)-O(1A)	118.2(11)
O(2AB)-Si(1B)-C(1B)	103.2(4)	N(1A)-C(9A)-C(2A)	127.5(10)
C(13B)-Si(1B)-C(1B)	108.1(5)	O(1A)-C(9A)-C(2A)	114.1(10)
C(14B)-Si(1B)-C(1B)	115.1(5)	C(1A)-C(2A)-C(9A)	128.3(9)
O(2CD)-Si(1D)-C(14D)	111.6(5)	C(1A)-C(2A)-S(2A)	122.6(8)
O(2CD)-Si(1D)-C(13D)	105.3(4)	C(9A)-C(2A)-S(2A)	108.7(8)
C(14D)-Si(1D)-C(13D)	113.0(6)	C(3B)-C(4B)-S(3B)	122.2(7)
O(2CD)-Si(1D)-C(1D)	103.2(4)	C(3B)-C(4B)-S(4B)	124.2(7)
C(14D)-Si(1D)-C(1D)	108.8(5)	S(3B)-C(4B)-S(4B)	113.6(5)
C(13D)-Si(1D)-C(1D)	114.4(4)	C(2C)-C(1C)-S(1C)	112.4(7)
C(6A)-S(4A)-C(4A)	93.7(5)	C(2C)-C(1C)-Si(1C)	133.6(8)
C(8B)-S(6B)-C(6B)	100.8(6)	S(1C)-C(1C)-Si(1C)	113.9(5)
C(6C)-S(6C)-C(8C)	104.2(5)	C(1B)-C(2B)-C(9B)	124.7(9)
C(7C)-S(5C)-C(5C)	99.7(5)	C(1B)-C(2B)-S(2B)	116.4(8)
C(5B)-S(5B)-C(7B)	97.3(5)	C(9B)-C(2B)-S(2B)	118.8(8)
C(5A)-S(5A)-C(7A)	103.5(6)	N(1D)-C(9D)-O(1D)	118.4(9)
C(7D)-S(5D)-C(5D)	102.8(6)	N(1D)-C(9D)-C(2D)	126.3(9)
O(2CD)-Si(1C)-C(13C)	107.5(5)	O(1D)-C(9D)-C(2D)	115.0(8)
O(2CD)-Si(1C)-C(14C)	109.4(5)	C(9B)-O(1B)-C(10B)	107.2(8)
C(13C)-Si(1C)-C(14C)	116.2(6)	C(5C)-C(6C)-S(6C)	130.6(7)
O(2CD)-Si(1C)-C(1C)	102.5(4)	C(5C)-C(6C)-S(4C)	114.1(7)
C(13C)-Si(1C)-C(1C)	110.1(5)	S(6C)-C(6C)-S(4C)	115.2(5)
C(14C)-Si(1C)-C(1C)	110.2(5)	C(6A)-C(5A)-S(5A)	129.6(8)
C(6A)-S(6A)-C(8A)	100.1(6)	C(6A)-C(5A)-S(3A)	114.5(8)
C(6D)-S(6D)-C(8D)	100.2(5)	S(5A)-C(5A)-S(3A)	115.4(6)
C(2A)-C(1A)-S(1A)	112.4(7)	C(3C)-C(4C)-S(4C)	122.5(7)
C(2A)-C(1A)-Si(1A)	132.0(8)	C(3C)-C(4C)-S(3C)	123.5(6)
S(1A)-C(1A)-Si(1A)	115.6(5)	S(4C)-C(4C)-S(3C)	113.9(5)
C(3A)-C(4A)-S(3A)	122.9(7)	C(5B)-C(6B)-S(6B)	126.9(9)
C(3A)-C(4A)-S(4A)	123.1(8)	C(5B)-C(6B)-S(4B)	120.7(7)
S(3A)-C(4A)-S(4A)	114.0(6)	S(6B)-C(6B)-S(4B)	112.2(6)
C(4A)-C(3A)-S(1A)	121.9(8)	C(1C)-C(2C)-C(9C)	127.1(9)
C(4A)-C(3A)-S(2A)	123.8(8)	C(1C)-C(2C)-S(2C)	121.9(7)
S(1A)-C(3A)-S(2A)	114.1(6)	C(9C)-C(2C)-S(2C)	111.0(7)
C(6C)-C(5C)-S(3C)	120.3(7)	C(2B)-C(1B)-S(1B)	116.3(7)
C(6C)-C(5C)-S(5C)	122.6(7)	C(2B)-C(1B)-Si(1B)	128.6(8)
S(3C)-C(5C)-S(5C)	116.8(5)	S(1B)-C(1B)-Si(1B)	114.9(6)
C(3D)-C(4D)-S(4D)	125.4(7)	C(7A)-C(8A)-S(6A)	123.5(10)
C(3D)-C(4D)-S(3D)	121.2(6)	C(5A)-C(6A)-S(4A)	119.1(7)
S(4D)-C(4D)-S(3D)	113.4(4)	C(5A)-C(6A)-S(6A)	125.1(8)
C(4C)-C(3C)-S(2C)	124.9(6)	S(4A)-C(6A)-S(6A)	115.4(7)
C(4C)-C(3C)-S(1C)	120.5(7)	C(6B)-C(5B)-S(5B)	129.0(8)
S(2C)-C(3C)-S(1C)	114.6(5)	C(6B)-C(5B)-S(3B)	114.6(8)
C(2D)-C(1D)-S(1D)	117.3(6)	S(5B)-C(5B)-S(3B)	116.1(6)

Annexe B : Données cristallographiques

C(8A)-C(7A)-S(5A)	121.4(12)	N(1B)-C(9B)-C(2B)	129.7(9)
C(8C)-C(7C)-S(5C)	124.0(12)	O(1B)-C(9B)-C(2B)	115.1(9)
C(7C)-C(8C)-S(6C)	117.7(9)	C(7D)-C(8D)-S(6D)	122.8(11)
C(8B)-C(7B)-S(5B)	113.4(9)	C(8D)-C(7D)-S(5D)	123.8(9)
C(6D)-C(5D)-S(5D)	128.2(8)	C(9A)-O(1A)-C(10A)	105.1(9)
C(6D)-C(5D)-S(3D)	119.0(8)	N(1A)-C(11A)-C(12A)	112.6(10)
S(5D)-C(5D)-S(3D)	112.5(6)	N(1A)-C(11A)-C(10A)	105.8(9)
C(7B)-C(8B)-S(6B)	123.3(9)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	111.5(12)
C(9D)-O(1D)-C(10D)	107.6(7)	C(9A)-N(1A)-C(11A)	106.8(9)
C(9D)-N(1D)-C(11D)	105.4(8)	O(1A)-C(10A)-C(11A)	103.3(9)
N(1D)-C(11D)-C(10D)	108.1(8)	C(9C)-N(1C)-C(11C)	102.2(10)
N(1D)-C(11D)-C(12D)	108.5(8)	N(1C)-C(9C)-O(1C)	126.4(12)
C(10D)-C(11D)-C(12D)	110.0(10)	N(1C)-C(9C)-C(2C)	120.2(10)
O(1D)-C(10D)-C(11D)	100.1(9)	O(1C)-C(9C)-C(2C)	113.4(11)
C(9B)-N(1B)-C(11B)	108.0(8)	C(12C)-C(11C)-N(1C)	115.5(15)
O(1B)-C(10B)-C(11B)	104.9(8)	C(12C)-C(11C)-C(10C)	79(2)
C(12B)-C(11B)-N(1B)	112.1(9)	N(1C)-C(11C)-C(10C)	111.1(11)
C(12B)-C(11B)-C(10B)	118.7(10)	C(9C)-O(1C)-C(10C)	112.5(10)
N(1B)-C(11B)-C(10B)	104.1(7)	O(1C)-C(10C)-C(11C)	79.4(10)
N(1B)-C(9B)-O(1B)	115.2(8)		

(S,S)-EDT-TTF-bis(méthyl-hydroxyamide) 5^a

Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₆	
Formula weight	496.70	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 4.9408(6) Å	α = 90°.
	b = 18.092(3) Å	β = 91.925(14)°.
	c = 12.1449(15) Å	γ = 90°.
Volume	1085.0(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.520 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.656 mm ⁻¹	
F(000)	516	
Crystal size	0.4 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.02 to 25.95°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 5, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	8747	
Independent reflections	4160 [R(int) = 0.0759]	
Completeness to theta = 25.95°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9204 and 0.907	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4160 / 1 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	0.726	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0485	
R indices (all data)	R1 = 0.1219, wR2 = 0.0654	
Absolute structure parameter	0.03(9)	
Largest diff. peak and hole	0.222 and -0.238 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

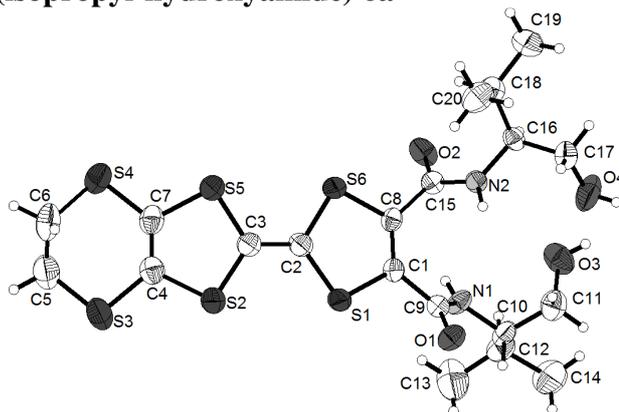
Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for fr212a2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4382(4)	5900(1)	2908(1)	54(1)
S(2)	2346(4)	4647(1)	4637(1)	59(1)
S(3)	-607(4)	3578(1)	6001(1)	69(1)
S(4)	2431(4)	2240(1)	4385(1)	68(1)
S(5)	5144(3)	3504(1)	3367(1)	48(1)
S(6)	7332(3)	4745(1)	1723(1)	51(1)
C(1)	5390(11)	6111(3)	1581(4)	37(1)
C(2)	5184(12)	4961(3)	2812(4)	44(2)
C(3)	4303(12)	4442(3)	3510(4)	43(2)
C(4)	1527(12)	3722(3)	4905(4)	45(2)
C(5)	426(18)	2648(4)	6373(5)	94(3)
C(6)	301(16)	2107(4)	5509(5)	88(3)
C(7)	2768(13)	3206(3)	4302(4)	43(2)
C(8)	6677(11)	5571(3)	1041(4)	35(1)
C(9)	4715(12)	6867(3)	1150(4)	37(1)
C(10)	6309(12)	7955(3)	165(4)	41(1)
C(11)	8526(12)	8078(3)	-655(4)	46(2)
C(12)	6277(16)	8583(3)	1004(5)	80(2)
C(13)	7558(12)	5615(3)	-134(4)	39(1)
C(14)	5930(12)	5820(3)	-2058(4)	41(2)
C(15)	3549(12)	6231(3)	-2552(4)	46(2)
C(16)	6327(14)	5084(3)	-2613(5)	63(2)
N(1)	6743(9)	7235(2)	717(3)	41(1)
N(2)	5519(9)	5727(2)	-866(3)	40(1)
O(1)	2411(8)	7124(2)	1240(3)	52(1)
O(3)	9925(8)	5544(2)	-359(3)	57(1)
O(2)	8777(8)	7487(2)	-1404(3)	57(1)
O(4)	3587(8)	6980(2)	-2161(3)	59(1)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(1)-C(1)	1.745(5)	C(8)-C(1)-C(9)	126.4(4)
S(1)-C(2)	1.748(6)	C(8)-C(1)-S(1)	116.4(4)
S(2)-C(3)	1.742(5)	C(9)-C(1)-S(1)	117.1(3)
S(2)-C(4)	1.755(6)	C(3)-C(2)-S(1)	123.8(4)
S(3)-C(4)	1.746(5)	C(3)-C(2)-S(6)	122.1(4)
S(3)-C(5)	1.811(7)	S(1)-C(2)-S(6)	114.1(3)
S(4)-C(7)	1.759(5)	C(2)-C(3)-S(2)	123.0(4)
S(4)-C(6)	1.768(5)	C(2)-C(3)-S(5)	121.9(4)
S(5)-C(7)	1.746(5)	S(2)-C(3)-S(5)	115.1(3)
S(5)-C(3)	1.756(5)	C(7)-C(4)-S(3)	127.5(4)
S(6)-C(8)	1.734(5)	C(7)-C(4)-S(2)	116.6(4)
S(6)-C(2)	1.767(5)	S(3)-C(4)-S(2)	115.6(3)
C(1)-C(8)	1.348(6)	C(6)-C(5)-S(3)	116.5(5)
C(1)-C(9)	1.498(7)	C(5)-C(6)-S(4)	117.4(5)
C(2)-C(3)	1.348(6)	C(4)-C(7)-S(5)	117.9(4)
C(4)-C(7)	1.347(6)	C(4)-C(7)-S(4)	127.8(4)
C(5)-C(6)	1.435(9)	S(5)-C(7)-S(4)	114.3(3)
C(8)-C(13)	1.508(6)	C(1)-C(8)-C(13)	125.4(4)
C(9)-O(1)	1.238(6)	C(1)-C(8)-S(6)	118.4(3)
C(9)-N(1)	1.327(6)	C(13)-C(8)-S(6)	116.3(4)
C(10)-N(1)	1.477(6)	O(1)-C(9)-N(1)	123.7(5)
C(10)-C(11)	1.522(7)	O(1)-C(9)-C(1)	120.5(5)
C(10)-C(12)	1.528(7)	N(1)-C(9)-C(1)	115.8(5)
C(11)-O(2)	1.411(5)	N(1)-C(10)-C(11)	109.2(4)
C(13)-O(3)	1.217(6)	N(1)-C(10)-C(12)	111.0(4)
C(13)-N(2)	1.337(6)	C(11)-C(10)-C(12)	110.6(5)
C(14)-N(2)	1.478(5)	O(2)-C(11)-C(10)	113.0(4)
C(14)-C(15)	1.499(7)	O(3)-C(13)-N(2)	125.1(4)
C(14)-C(16)	1.508(7)	O(3)-C(13)-C(8)	121.1(5)
C(15)-O(4)	1.436(6)	N(2)-C(13)-C(8)	113.7(4)
		N(2)-C(14)-C(15)	108.4(4)
C(1)-S(1)-C(2)	94.5(2)	N(2)-C(14)-C(16)	111.1(4)
C(3)-S(2)-C(4)	94.6(3)	C(15)-C(14)-C(16)	111.8(5)
C(4)-S(3)-C(5)	99.0(3)	O(4)-C(15)-C(14)	109.5(5)
C(7)-S(4)-C(6)	103.8(3)	C(9)-N(1)-C(10)	121.5(5)
C(7)-S(5)-C(3)	93.9(3)	C(13)-N(2)-C(14)	122.9(4)
C(8)-S(6)-C(2)	93.4(3)		

(S,S)-EDT-TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) 6a

Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₆	
Formula weight	516.77	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 8.3403(6) Å	α = 90°.
	b = 13.7825(13) Å	β = 90°.
	c = 21.5061(18) Å	γ = 90°.
Volume	2472.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.388 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.573 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Crystal size	0.6 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	1.89 to 25.85°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	14153	
Independent reflections	4738 [R(int) = 0.0617]	
Completeness to theta = 25.85°	99.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4738 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	0.759	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0465	
R indices (all data)	R1 = 0.0977, wR2 = 0.0557	
Absolute structure parameter	0.00(8)	
Largest diff. peak and hole	0.206 and -0.148 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

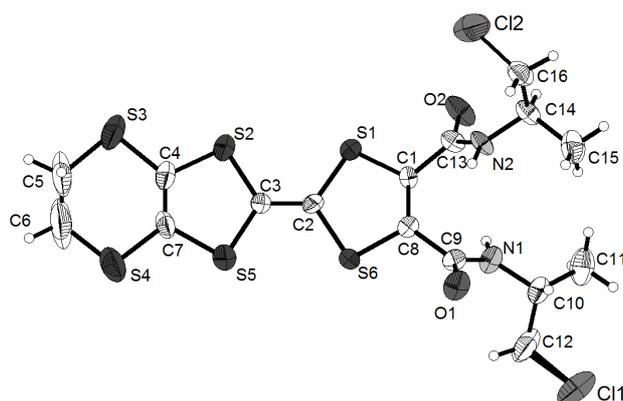
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(4B)	2465(5)	6987(3)	11242(2)	68(1)
C(4A)	4292(6)	13090(3)	11261(2)	97(2)
C(6B)	2940(6)	6517(3)	10635(2)	106(2)
C(5B)	2932(6)	6371(3)	11804(2)	94(2)
C(6A)	4672(8)	13477(3)	11921(2)	133(2)
C(5A)	4189(7)	13842(3)	10807(2)	136(2)
S(6)	3212(1)	9056(1)	9284(1)	64(1)
S(2)	4580(1)	10929(1)	7724(1)	67(1)
S(3)	4360(1)	11077(1)	9238(1)	64(1)
S(4)	3417(1)	8925(1)	7778(1)	68(1)
S(5)	4878(1)	8399(1)	6547(1)	70(1)
S(1)	6270(1)	10679(1)	6528(1)	81(1)
O(1A)	4771(3)	10660(2)	11054(1)	72(1)
O(1B)	5329(3)	8624(2)	10741(1)	67(1)
N(1B)	2640(4)	8631(2)	10786(1)	61(1)
C(8)	4439(5)	10473(3)	9958(1)	48(1)
C(4)	4602(5)	9252(3)	7138(1)	55(1)
N(1A)	5311(4)	11943(2)	10453(1)	72(1)
C(1A)	4895(4)	11084(3)	10487(1)	54(1)
C(5)	3928(5)	9972(3)	8201(1)	57(1)
C(1B)	3889(5)	8920(2)	10525(1)	51(1)
C(6)	3864(5)	10027(3)	8821(1)	54(1)
C(2A)	5508(5)	12296(2)	11097(2)	65(1)
C(3B)	4981(5)	8067(3)	11294(2)	79(1)
C(2B)	3145(4)	7995(2)	11302(1)	57(1)
C(7)	3943(4)	9570(3)	9977(1)	49(1)
C(3A)	5261(5)	11391(2)	11495(2)	71(1)
C(3)	5134(5)	10153(2)	7104(1)	53(1)
C(1)	5770(6)	9992(3)	5833(2)	80(1)
C(2)	4545(5)	9222(3)	5905(1)	79(1)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

C(4B)-C(2B)	1.507(5)	C(6)-S(3)-C(8)	93.93(17)
C(4B)-C(6B)	1.510(5)	C(4)-S(4)-C(5)	93.39(17)
C(4B)-C(5B)	1.526(5)	C(4)-S(5)-C(2)	96.50(15)
C(4A)-C(5A)	1.427(5)	C(3)-S(1)-C(1)	104.26(17)
C(4A)-C(2A)	1.533(5)	C(1A)-O(1A)-C(3A)	105.6(2)
C(4A)-C(6A)	1.549(5)	C(1B)-O(1B)-C(3B)	105.4(3)
S(6)-C(6)	1.756(4)	C(1B)-N(1B)-C(2B)	106.9(3)
S(6)-C(7)	1.760(3)	C(7)-C(8)-C(1A)	127.0(3)
S(2)-C(5)	1.758(4)	C(7)-C(8)-S(3)	117.7(3)
S(2)-C(3)	1.771(3)	C(1A)-C(8)-S(3)	114.9(3)
S(3)-C(6)	1.753(3)	C(3)-C(4)-S(5)	123.3(3)
S(3)-C(8)	1.759(3)	C(3)-C(4)-S(4)	118.3(2)
S(4)-C(4)	1.754(3)	S(5)-C(4)-S(4)	118.2(2)
S(4)-C(5)	1.758(4)	C(1A)-N(1A)-C(2A)	106.9(3)
S(5)-C(4)	1.747(3)	N(1A)-C(1A)-O(1A)	119.2(3)
S(5)-C(2)	1.807(4)	N(1A)-C(1A)-C(8)	125.2(3)
S(1)-C(3)	1.721(4)	O(1A)-C(1A)-C(8)	115.5(3)
S(1)-C(1)	1.818(4)	C(6)-C(5)-S(4)	123.6(3)
O(1A)-C(1A)	1.356(3)	C(6)-C(5)-S(2)	123.5(3)
O(1A)-C(3A)	1.442(4)	S(4)-C(5)-S(2)	112.90(16)
O(1B)-C(1B)	1.351(4)	N(1B)-C(1B)-O(1B)	119.4(3)
O(1B)-C(3B)	1.445(4)	N(1B)-C(1B)-C(7)	125.2(4)
N(1B)-C(1B)	1.249(4)	O(1B)-C(1B)-C(7)	115.4(3)
N(1B)-C(2B)	1.476(4)	C(5)-C(6)-S(3)	123.3(3)
C(8)-C(7)	1.313(4)	C(5)-C(6)-S(6)	122.4(3)
C(8)-C(1A)	1.466(4)	S(3)-C(6)-S(6)	114.34(17)
C(4)-C(3)	1.320(4)	N(1A)-C(2A)-C(3A)	104.0(3)
N(1A)-C(1A)	1.236(4)	N(1A)-C(2A)-C(4A)	112.2(3)
N(1A)-C(2A)	1.477(4)	C(3A)-C(2A)-C(4A)	111.4(3)
C(5)-C(6)	1.335(3)	O(1B)-C(3B)-C(2B)	104.1(3)
C(1B)-C(7)	1.479(4)	N(1B)-C(2B)-C(4B)	112.1(3)
C(2A)-C(3A)	1.527(4)	N(1B)-C(2B)-C(3B)	103.8(3)
C(3B)-C(2B)	1.535(5)	C(4B)-C(2B)-C(3B)	115.7(3)
C(1)-C(2)	1.481(5)	C(8)-C(7)-C(1B)	127.5(3)
		C(8)-C(7)-S(6)	117.6(2)
C(2B)-C(4B)-C(6B)	111.7(3)	C(1B)-C(7)-S(6)	114.8(3)
C(2B)-C(4B)-C(5B)	110.4(3)	O(1A)-C(3A)-C(2A)	103.9(2)
C(6B)-C(4B)-C(5B)	112.3(3)	C(4)-C(3)-S(1)	128.4(3)
C(5A)-C(4A)-C(2A)	113.7(4)	C(4)-C(3)-S(2)	116.0(3)
C(5A)-C(4A)-C(6A)	112.9(4)	S(1)-C(3)-S(2)	115.6(2)
C(2A)-C(4A)-C(6A)	108.8(4)	C(2)-C(1)-S(1)	116.4(3)
C(6)-S(6)-C(7)	93.82(16)	C(1)-C(2)-S(5)	115.1(3)
C(5)-S(2)-C(3)	93.83(16)		

(S,S)-EDT-TTF-bis(méthyl-chloramide) 9^a

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ S ₆	
Formula weight	533.58	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 4.8980(4) Å	α = 90°.
	b = 17.8132(17) Å	β = 90°.
	c = 26.202(3) Å	γ = 90°.
Volume	2286.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.550 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.848 mm ⁻¹	
F(000)	1096	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	2.60 to 25.91°.	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 6, -21 ≤ k ≤ 21, -29 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	19547	
Independent reflections	4265 [R(int) = 0.1418]	
Completeness to theta = 25.91°	98.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4265 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0649, wR ₂ = 0.0866	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1800, wR ₂ = 0.1061	
Absolute structure parameter	-0.01(13)	
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.307 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

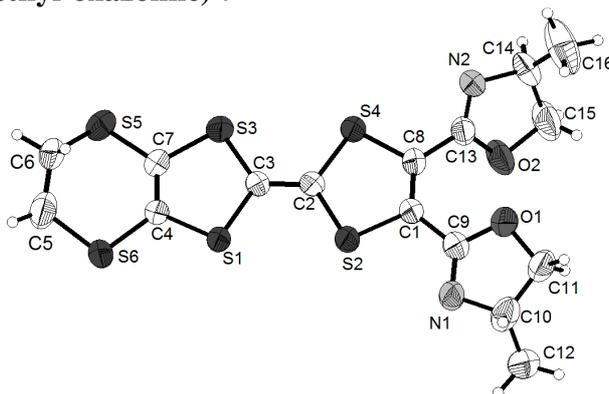
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1314(3)	2002(1)	8506(1)	39(1)
S(6)	-2243(3)	3110(1)	8009(1)	41(1)
S(2)	1339(4)	3019(1)	9535(1)	56(1)
S(5)	-2135(4)	4127(1)	9021(1)	59(1)
S(3)	989(4)	3706(1)	10543(1)	67(1)
S(4)	-3073(5)	5054(1)	9922(1)	77(1)
C(1)	-401(10)	1729(3)	7948(2)	24(1)
C(2)	-484(12)	2851(3)	8562(2)	34(2)
C(3)	-457(12)	3275(3)	8984(2)	38(2)
C(4)	-56(13)	3736(4)	9906(2)	45(2)
C(5)	-860(30)	4502(5)	10787(3)	143(5)
C(6)	-1220(30)	5113(6)	10501(3)	150(5)
C(7)	-1589(14)	4242(3)	9672(2)	44(2)
C(8)	-1937(10)	2237(3)	7715(2)	25(1)
C(9)	-3265(13)	2169(3)	7203(2)	32(2)
C(10)	-2491(13)	1930(3)	6297(2)	41(2)
C(11)	-573(14)	1437(4)	5999(2)	72(2)
C(12)	-2845(16)	2710(4)	6075(2)	72(2)
C(13)	218(13)	953(3)	7782(2)	30(2)
C(14)	-1794(12)	-206(3)	7451(2)	37(2)
C(15)	-3184(14)	-254(3)	6945(2)	59(2)
C(16)	-3058(13)	-751(3)	7816(2)	49(2)
N(1)	-1545(10)	2012(3)	6825(2)	40(1)
N(2)	-1930(9)	551(2)	7643(2)	32(1)
O(1)	-5705(8)	2262(2)	7145(1)	48(1)
O(2)	2561(9)	708(2)	7796(2)	54(1)
Cl(1)	-4573(5)	2695(1)	5490(1)	103(1)
Cl(2)	-1280(5)	-784(1)	8406(1)	93(1)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(1)-C(1)	1.755(5)	C(8)-C(1)-C(13)	128.3(5)
S(1)-C(2)	1.756(6)	C(8)-C(1)-S(1)	117.8(4)
S(6)-C(8)	1.742(5)	C(13)-C(1)-S(1)	113.8(4)
S(6)-C(2)	1.749(5)	C(3)-C(2)-S(6)	122.7(4)
S(2)-C(4)	1.744(6)	C(3)-C(2)-S(1)	123.4(4)
S(2)-C(3)	1.751(6)	S(6)-C(2)-S(1)	113.9(3)
S(5)-C(3)	1.730(6)	C(2)-C(3)-S(5)	122.5(4)
S(5)-C(7)	1.739(6)	C(2)-C(3)-S(2)	122.7(4)
S(3)-C(4)	1.749(6)	S(5)-C(3)-S(2)	114.9(3)
S(3)-C(5)	1.800(10)	C(7)-C(4)-S(2)	117.7(4)
S(4)-C(7)	1.747(6)	C(7)-C(4)-S(3)	129.0(5)
S(4)-C(6)	1.769(10)	S(2)-C(4)-S(3)	113.2(4)
C(1)-C(8)	1.324(7)	C(6)-C(5)-S(3)	120.7(7)
C(1)-C(13)	1.481(8)	C(5)-C(6)-S(4)	120.1(8)
C(2)-C(3)	1.339(7)	C(4)-C(7)-S(5)	117.5(4)
C(4)-C(7)	1.322(8)	C(4)-C(7)-S(4)	128.8(5)
C(5)-C(6)	1.334(11)	S(5)-C(7)-S(4)	113.6(4)
C(8)-C(9)	1.496(7)	C(1)-C(8)-C(9)	127.2(5)
C(9)-O(1)	1.216(6)	C(1)-C(8)-S(6)	117.1(4)
C(9)-N(1)	1.329(6)	C(9)-C(8)-S(6)	115.5(4)
C(10)-N(1)	1.466(6)	O(1)-C(9)-N(1)	124.0(5)
C(10)-C(11)	1.505(8)	O(1)-C(9)-C(8)	121.9(5)
C(10)-C(12)	1.517(8)	N(1)-C(9)-C(8)	114.1(5)
C(12)-Cl(1)	1.751(6)	N(1)-C(10)-C(11)	110.5(5)
C(13)-O(2)	1.228(6)	N(1)-C(10)-C(12)	107.9(5)
C(13)-N(2)	1.324(6)	C(11)-C(10)-C(12)	114.0(5)
C(14)-N(2)	1.441(6)	C(10)-C(12)-Cl(1)	112.2(4)
C(14)-C(15)	1.493(7)	O(2)-C(13)-N(2)	124.0(5)
C(14)-C(16)	1.496(7)	O(2)-C(13)-C(1)	120.9(5)
C(16)-Cl(2)	1.777(6)	N(2)-C(13)-C(1)	115.0(5)
		N(2)-C(14)-C(15)	110.0(5)
C(1)-S(1)-C(2)	93.9(3)	N(2)-C(14)-C(16)	111.4(5)
C(8)-S(6)-C(2)	95.0(3)	C(15)-C(14)-C(16)	110.0(5)
C(4)-S(2)-C(3)	94.1(3)	C(14)-C(16)-Cl(2)	112.0(4)
C(3)-S(5)-C(7)	94.9(3)	C(9)-N(1)-C(10)	121.6(5)
C(4)-S(3)-C(5)	99.6(4)	C(13)-N(2)-C(14)	124.4(5)
C(7)-S(4)-C(6)	99.0(4)		

(S,S)-EDT-TTF-bis(méthyl-oxazoline) 7^a

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ N ₄ O ₄ S ₁₂	
Formula weight	921.34	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 5.025 Å	α = 89.99°.
	b = 17.606 Å	β = 101.87°.
	c = 11.901 Å	γ = 89.96°.
Volume	1030.4 Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.485 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.677 mm ⁻¹	
F(000)	476	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	3.68 to 26.00°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -20 ≤ k ≤ 21, -13 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	13657	
Independent reflections	3805 [R(int) = 0.0468]	
Completeness to theta = 26.00°	99.1 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	1 and 0.783812	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3805 / 1 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0712	
R indices (all data)	R1 = 0.0747, wR2 = 0.0798	
Absolute structure parameter	-0.05(7)	
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.184 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6457(2)	2541(1)	2424(1)	56(1)
S(2)	2362(2)	1305(1)	1121(1)	60(1)
S(3)	9492(2)	1363(1)	3947(1)	64(1)
S(4)	5233(2)	81(1)	2594(1)	64(1)
S(5)	13678(2)	2431(1)	5152(1)	70(1)
S(6)	10076(2)	3797(1)	3371(1)	76(1)
O(1)	-2686(5)	-331(2)	-141(2)	77(1)
O(2)	1833(6)	-1298(1)	322(2)	81(1)
N(1)	-1902(6)	810(2)	-844(3)	62(1)
N(2)	1778(6)	-1442(2)	2182(2)	57(1)
C(1)	1214(6)	370(2)	834(3)	45(1)
C(2)	5069(7)	1050(2)	2242(3)	49(1)
C(3)	6827(7)	1570(2)	2792(3)	48(1)
C(4)	9408(7)	2823(2)	3385(3)	49(1)
C(5A)	12840(30)	3922(11)	4606(13)	80(4)
C(5B)	11660(20)	3931(10)	4878(13)	64(4)
C(6A)	14280(20)	3407(6)	5127(10)	69(3)
C(6B)	12860(30)	3400(5)	5551(8)	71(3)
C(7)	10798(7)	2292(2)	4069(3)	50(1)
C(8)	2540(7)	-186(2)	1491(3)	48(1)
C(9)	-1152(7)	306(2)	-101(3)	50(1)
C(10)	-4419(7)	528(2)	-1589(3)	67(1)
C(11)	-4593(8)	-286(2)	-1223(3)	65(1)
C(12)	-4319(11)	620(3)	-2849(3)	103(2)
C(13)	2007(6)	-1006(2)	1387(3)	48(1)
C(14)	1239(7)	-2211(2)	1683(4)	61(1)
C(15)	1005(11)	-2085(2)	423(4)	90(2)
C(16)	-1210(10)	-2550(3)	1990(5)	119(2)

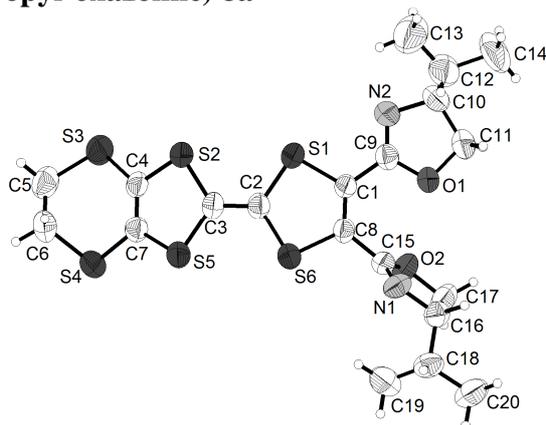
Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(1)-C(4)	1.749(3)	C(7)-S(5)-C(6A)	104.3(4)
S(1)-C(3)	1.765(3)	C(7)-S(5)-C(6B)	97.2(4)
S(2)-C(1)	1.754(3)	C(6A)-S(5)-C(6B)	30.8(3)
S(2)-C(2)	1.756(3)	C(4)-S(6)-C(5A)	103.2(6)
S(3)-C(3)	1.748(4)	C(4)-S(6)-C(5B)	99.4(6)
S(3)-C(7)	1.757(4)	C(5A)-S(6)-C(5B)	23.1(4)
S(4)-C(8)	1.745(3)	C(9)-O(1)-C(11)	104.8(3)
S(4)-C(2)	1.755(3)	C(13)-O(2)-C(15)	104.4(3)
S(5)-C(7)	1.745(3)	C(9)-N(1)-C(10)	106.4(3)
S(5)-C(6A)	1.748(11)	C(13)-N(2)-C(14)	107.3(3)
S(5)-C(6B)	1.841(11)	C(8)-C(1)-C(9)	128.2(3)
S(6)-C(4)	1.748(4)	C(8)-C(1)-S(2)	117.8(2)
S(6)-C(5A)	1.816(16)	C(9)-C(1)-S(2)	114.0(2)
S(6)-C(5B)	1.823(16)	C(3)-C(2)-S(4)	123.5(3)
O(1)-C(9)	1.358(4)	C(3)-C(2)-S(2)	121.6(3)
O(1)-C(11)	1.440(4)	S(4)-C(2)-S(2)	114.8(2)
O(2)-C(13)	1.354(4)	C(2)-C(3)-S(3)	124.1(3)
O(2)-C(15)	1.460(4)	C(2)-C(3)-S(1)	120.9(3)
N(1)-C(9)	1.253(4)	S(3)-C(3)-S(1)	114.89(19)
N(1)-C(10)	1.475(4)	C(7)-C(4)-S(6)	127.9(3)
N(2)-C(13)	1.242(4)	C(7)-C(4)-S(1)	117.7(3)
N(2)-C(14)	1.480(4)	S(6)-C(4)-S(1)	114.32(19)
C(1)-C(8)	1.341(4)	C(6B)-C(5A)-S(6)	115.6(10)
C(1)-C(9)	1.456(4)	C(6B)-C(5A)-H(5A1)	108.4
C(2)-C(3)	1.345(4)	S(6)-C(5A)-H(5A1)	108.4
C(4)-C(7)	1.338(4)	C(6B)-C(5A)-H(5A2)	108.4
C(5A)-C(6B)	1.45(2)	S(6)-C(5A)-H(5A2)	108.4
C(5A)-H(5A1)	0.9700	H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	107.4
C(5A)-H(5A2)	0.9700	C(6A)-C(5B)-S(6)	106.7(8)
C(5B)-C(6A)	1.583(18)	C(6A)-C(5B)-H(5B1)	110.4
C(5B)-H(5B1)	0.9700	S(6)-C(5B)-H(5B1)	110.4
C(5B)-H(5B2)	0.9700	C(6A)-C(5B)-H(5B2)	110.4
C(6A)-H(6A1)	0.9700	S(6)-C(5B)-H(5B2)	110.4
C(6A)-H(6A2)	0.9700	H(5B1)-C(5B)-H(5B2)	108.6
C(6B)-H(6B1)	0.9700	C(5B)-C(6A)-S(5)	115.8(9)
C(6B)-H(6B2)	0.9700	C(5B)-C(6A)-H(6A1)	108.3
C(8)-C(13)	1.469(5)	S(5)-C(6A)-H(6A1)	108.3
C(10)-C(11)	1.505(6)	C(5B)-C(6A)-H(6A2)	108.3
C(10)-C(12)	1.519(5)	S(5)-C(6A)-H(6A2)	108.3
C(10)-H(10)	0.9800	H(6A1)-C(6A)-H(6A2)	107.4
C(11)-H(11A)	0.9700	C(5A)-C(6B)-S(5)	110.6(10)
C(11)-H(11B)	0.9700	C(5A)-C(6B)-H(6B1)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9600	S(5)-C(6B)-H(6B1)	109.5
C(12)-H(12B)	0.9600	C(5A)-C(6B)-H(6B2)	109.5
C(12)-H(12C)	0.9600	S(5)-C(6B)-H(6B2)	109.5
C(14)-C(16)	1.480(5)	H(6B1)-C(6B)-H(6B2)	108.1
C(14)-C(15)	1.496(5)	C(4)-C(7)-S(5)	126.9(3)
C(14)-H(14)	0.9800	C(4)-C(7)-S(3)	117.4(2)
C(15)-H(15A)	0.9700	S(5)-C(7)-S(3)	115.5(2)
C(15)-H(15B)	0.9700	C(1)-C(8)-C(13)	127.5(3)
C(16)-H(16A)	0.9600	C(1)-C(8)-S(4)	117.2(2)
C(16)-H(16B)	0.9600	C(13)-C(8)-S(4)	115.4(2)
C(16)-H(16C)	0.9600	N(1)-C(9)-O(1)	118.3(3)
		N(1)-C(9)-C(1)	124.3(3)
C(4)-S(1)-C(3)	94.68(16)	O(1)-C(9)-C(1)	117.4(3)
C(1)-S(2)-C(2)	94.66(16)	N(1)-C(10)-C(11)	103.9(3)
C(3)-S(3)-C(7)	94.85(17)	N(1)-C(10)-C(12)	111.1(4)
C(8)-S(4)-C(2)	95.26(16)	C(11)-C(10)-C(12)	113.8(3)

Annexe B : Données cristallographiques

N(1)-C(10)-H(10)	109.3	C(16)-C(14)-N(2)	111.3(3)
C(11)-C(10)-H(10)	109.3	C(16)-C(14)-C(15)	114.1(4)
C(12)-C(10)-H(10)	109.3	N(2)-C(14)-C(15)	103.7(3)
O(1)-C(11)-C(10)	104.1(3)	C(16)-C(14)-H(14)	109.2
O(1)-C(11)-H(11A)	110.9	N(2)-C(14)-H(14)	109.2
C(10)-C(11)-H(11A)	110.9	C(15)-C(14)-H(14)	109.2
O(1)-C(11)-H(11B)	110.9	O(2)-C(15)-C(14)	104.9(3)
C(10)-C(11)-H(11B)	110.9	O(2)-C(15)-H(15A)	110.8
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.0	C(14)-C(15)-H(15A)	110.8
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	O(2)-C(15)-H(15B)	110.8
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	110.8
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.8
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(2)-C(13)-O(2)	118.7(3)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5
N(2)-C(13)-C(8)	126.0(3)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
O(2)-C(13)-C(8)	115.3(3)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5

(S,S)-EDT-TTF-bis(isopropyl-oxazoline) 8a

Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₆	
Formula weight	516.77	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 8.3403(6) Å	α = 90°.
	b = 13.7825(13) Å	β = 90°.
	c = 21.5061(18) Å	γ = 90°.
Volume	2472.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.388 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.573 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Crystal size	0.6 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	1.89 to 25.85°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	14153	
Independent reflections	4738 [R(int) = 0.0617]	
Completeness to theta = 25.85°	99.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4738 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	0.759	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0465	
R indices (all data)	R1 = 0.0977, wR2 = 0.0557	
Absolute structure parameter	0.00(8)	
Largest diff. peak and hole	0.206 and -0.148 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

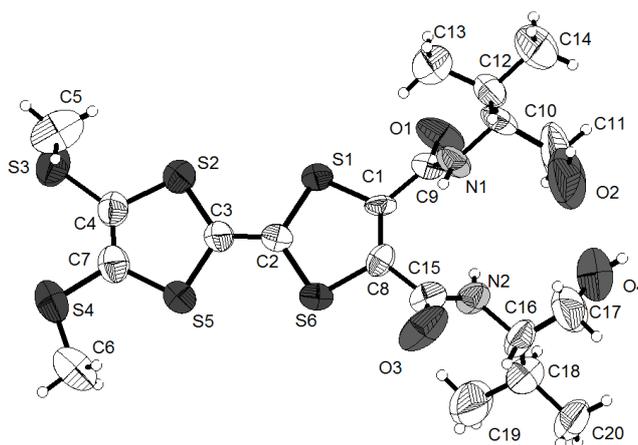
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(4B)	2465(5)	6987(3)	11242(2)	68(1)
C(4A)	4292(6)	13090(3)	11261(2)	97(2)
C(6B)	2940(6)	6517(3)	10635(2)	106(2)
C(5B)	2932(6)	6371(3)	11804(2)	94(2)
C(6A)	4672(8)	13477(3)	11921(2)	133(2)
C(5A)	4189(7)	13842(3)	10807(2)	136(2)
S(6)	3212(1)	9056(1)	9284(1)	64(1)
S(2)	4580(1)	10929(1)	7724(1)	67(1)
S(3)	4360(1)	11077(1)	9238(1)	64(1)
S(4)	3417(1)	8925(1)	7778(1)	68(1)
S(5)	4878(1)	8399(1)	6547(1)	70(1)
S(1)	6270(1)	10679(1)	6528(1)	81(1)
O(1A)	4771(3)	10660(2)	11054(1)	72(1)
O(1B)	5329(3)	8624(2)	10741(1)	67(1)
N(1B)	2640(4)	8631(2)	10786(1)	61(1)
C(8)	4439(5)	10473(3)	9958(1)	48(1)
C(4)	4602(5)	9252(3)	7138(1)	55(1)
N(1A)	5311(4)	11943(2)	10453(1)	72(1)
C(1A)	4895(4)	11084(3)	10487(1)	54(1)
C(5)	3928(5)	9972(3)	8201(1)	57(1)
C(1B)	3889(5)	8920(2)	10525(1)	51(1)
C(6)	3864(5)	10027(3)	8821(1)	54(1)
C(2A)	5508(5)	12296(2)	11097(2)	65(1)
C(3B)	4981(5)	8067(3)	11294(2)	79(1)
C(2B)	3145(4)	7995(2)	11302(1)	57(1)
C(7)	3943(4)	9570(3)	9977(1)	49(1)
C(3A)	5261(5)	11391(2)	11495(2)	71(1)
C(3)	5134(5)	10153(2)	7104(1)	53(1)
C(1)	5770(6)	9992(3)	5833(2)	80(1)
C(2)	4545(5)	9222(3)	5905(1)	79(1)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

C(4B)-C(2B)	1.507(5)	C(6)-S(3)-C(8)	93.93(17)
C(4B)-C(6B)	1.510(5)	C(4)-S(4)-C(5)	93.39(17)
C(4B)-C(5B)	1.526(5)	C(4)-S(5)-C(2)	96.50(15)
C(4A)-C(5A)	1.427(5)	C(3)-S(1)-C(1)	104.26(17)
C(4A)-C(2A)	1.533(5)	C(1A)-O(1A)-C(3A)	105.6(2)
C(4A)-C(6A)	1.549(5)	C(1B)-O(1B)-C(3B)	105.4(3)
S(6)-C(6)	1.756(4)	C(1B)-N(1B)-C(2B)	106.9(3)
S(6)-C(7)	1.760(3)	C(7)-C(8)-C(1A)	127.0(3)
S(2)-C(5)	1.758(4)	C(7)-C(8)-S(3)	117.7(3)
S(2)-C(3)	1.771(3)	C(1A)-C(8)-S(3)	114.9(3)
S(3)-C(6)	1.753(3)	C(3)-C(4)-S(5)	123.3(3)
S(3)-C(8)	1.759(3)	C(3)-C(4)-S(4)	118.3(2)
S(4)-C(4)	1.754(3)	S(5)-C(4)-S(4)	118.2(2)
S(4)-C(5)	1.758(4)	C(1A)-N(1A)-C(2A)	106.9(3)
S(5)-C(4)	1.747(3)	N(1A)-C(1A)-O(1A)	119.2(3)
S(5)-C(2)	1.807(4)	N(1A)-C(1A)-C(8)	125.2(3)
S(1)-C(3)	1.721(4)	O(1A)-C(1A)-C(8)	115.5(3)
S(1)-C(1)	1.818(4)	C(6)-C(5)-S(4)	123.6(3)
O(1A)-C(1A)	1.356(3)	C(6)-C(5)-S(2)	123.5(3)
O(1A)-C(3A)	1.442(4)	S(4)-C(5)-S(2)	112.90(16)
O(1B)-C(1B)	1.351(4)	N(1B)-C(1B)-O(1B)	119.4(3)
O(1B)-C(3B)	1.445(4)	N(1B)-C(1B)-C(7)	125.2(4)
N(1B)-C(1B)	1.249(4)	O(1B)-C(1B)-C(7)	115.4(3)
N(1B)-C(2B)	1.476(4)	C(5)-C(6)-S(3)	123.3(3)
C(8)-C(7)	1.313(4)	C(5)-C(6)-S(6)	122.4(3)
C(8)-C(1A)	1.466(4)	S(3)-C(6)-S(6)	114.34(17)
C(4)-C(3)	1.320(4)	N(1A)-C(2A)-C(3A)	104.0(3)
N(1A)-C(1A)	1.236(4)	N(1A)-C(2A)-C(4A)	112.2(3)
N(1A)-C(2A)	1.477(4)	C(3A)-C(2A)-C(4A)	111.4(3)
C(5)-C(6)	1.335(3)	O(1B)-C(3B)-C(2B)	104.1(3)
C(1B)-C(7)	1.479(4)	N(1B)-C(2B)-C(4B)	112.1(3)
C(2A)-C(3A)	1.527(4)	N(1B)-C(2B)-C(3B)	103.8(3)
C(3B)-C(2B)	1.535(5)	C(4B)-C(2B)-C(3B)	115.7(3)
C(1)-C(2)	1.481(5)	C(8)-C(7)-C(1B)	127.5(3)
		C(8)-C(7)-S(6)	117.6(2)
C(2B)-C(4B)-C(6B)	111.7(3)	C(1B)-C(7)-S(6)	114.8(3)
C(2B)-C(4B)-C(5B)	110.4(3)	O(1A)-C(3A)-C(2A)	103.9(2)
C(6B)-C(4B)-C(5B)	112.3(3)	C(4)-C(3)-S(1)	128.4(3)
C(5A)-C(4A)-C(2A)	113.7(4)	C(4)-C(3)-S(2)	116.0(3)
C(5A)-C(4A)-C(6A)	112.9(4)	S(1)-C(3)-S(2)	115.6(2)
C(2A)-C(4A)-C(6A)	108.8(4)	C(2)-C(1)-S(1)	116.4(3)
C(6)-S(6)-C(7)	93.82(16)	C(1)-C(2)-S(5)	115.1(3)
C(5)-S(2)-C(3)	93.83(16)		

(*S,S*)-(MeS)₂TTF-bis(isopropyl-hydroxyamide) 11

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₆	
Formula weight	554.82	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 4.8493(10) Å	α = 90.00(2)°.
	b = 13.350(4) Å	β = 90.000(15)°.
	c = 41.987(9) Å	γ = 90.00(2)°.
Volume	2718.2(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.356 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.531 mm ⁻¹	
F(000)	1168	
Crystal size	0.5 x 0.4 x 0.4 mm ³	
Theta range for data collection	2.91 to 22.52°.	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 5, -11 ≤ k ≤ 14, -45 ≤ l ≤ 45	
Reflections collected	8531	
Independent reflections	3283 [R(int) = 0.1205]	
Completeness to theta = 22.52°	96.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3283 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.116	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1493	
R indices (all data)	R1 = 0.1439, wR2 = 0.1809	
Absolute structure parameter	-0.1(3)	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.374 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6991(6)	7184(2)	8171(1)	60(1)
S(2)	5394(7)	7113(3)	7422(1)	78(1)
S(3)	3626(8)	7292(3)	6741(1)	89(1)
S(4)	110(9)	5220(3)	6856(1)	118(2)
S(5)	2087(8)	5303(3)	7537(1)	83(1)
S(6)	3405(6)	5439(2)	8288(1)	68(1)
C(1)	6156(19)	6926(7)	8565(2)	43(2)
C(2)	4680(20)	6281(7)	8015(2)	60(3)
C(3)	4110(20)	6255(8)	7697(2)	62(3)
C(4)	3350(20)	6648(9)	7102(2)	65(3)
C(5)	1300(30)	8320(10)	6820(4)	115(5)
C(6)	-1750(30)	4276(10)	7053(3)	112(5)
C(7)	1980(20)	5795(9)	7154(2)	68(3)
C(8)	4600(20)	6101(8)	8616(2)	50(3)
C(9)	7320(20)	7612(7)	8799(2)	51(3)
C(10)	6300(20)	8821(9)	9227(3)	67(3)
C(11)	7700(60)	8080(20)	9528(4)	300(20)
C(12)	4260(30)	9688(10)	9222(3)	85(4)
C(13)	3900(30)	10103(10)	8895(3)	120(6)
C(14)	5100(40)	10504(10)	9458(3)	133(6)
C(15)	3710(20)	5641(8)	8926(3)	59(3)
C(16)	5210(20)	4845(10)	9423(3)	75(4)
C(17)	5310(50)	5507(16)	9699(4)	169(10)
C(18)	6980(30)	3871(10)	9412(3)	97(4)
C(19)	6520(50)	3278(12)	9121(3)	191(11)
C(20)	6200(50)	3254(11)	9712(3)	153(9)
N(1)	5529(18)	8037(7)	8996(2)	65(3)
N(2)	5702(18)	5429(7)	9130(2)	64(3)
O(1)	9766(16)	7843(7)	8800(2)	92(3)
O(2)	4740(40)	8113(11)	9669(3)	212(8)
O(3)	1248(16)	5424(8)	8972(2)	112(4)
O(4)	7980(40)	5820(11)	9766(3)	198(7)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(1)-C(1)	1.736(9)	C(8)-C(1)-C(9)	128.4(9)
S(1)-C(2)	1.771(11)	C(8)-C(1)-S(1)	116.3(8)
S(2)-C(3)	1.741(11)	C(9)-C(1)-S(1)	115.3(7)
S(2)-C(4)	1.780(11)	C(3)-C(2)-S(6)	124.2(8)
S(3)-C(4)	1.747(11)	C(3)-C(2)-S(1)	120.6(8)
S(3)-C(5)	1.807(12)	S(6)-C(2)-S(1)	115.1(6)
S(4)-C(7)	1.726(12)	C(2)-C(3)-S(2)	124.1(8)
S(4)-C(6)	1.757(14)	C(2)-C(3)-S(5)	120.7(8)
S(5)-C(7)	1.738(11)	S(2)-C(3)-S(5)	115.2(6)
S(5)-C(3)	1.741(11)	C(7)-C(4)-S(3)	126.8(9)
S(6)-C(2)	1.721(11)	C(7)-C(4)-S(2)	116.8(9)
S(6)-C(8)	1.738(11)	S(3)-C(4)-S(2)	116.1(7)
C(1)-C(8)	1.352(13)	C(4)-C(7)-S(4)	121.5(9)
C(1)-C(9)	1.456(13)	C(4)-C(7)-S(5)	117.3(9)
C(2)-C(3)	1.363(13)	S(4)-C(7)-S(5)	121.2(7)
C(4)-C(7)	1.336(14)	C(1)-C(8)-C(15)	129.1(10)
C(8)-C(15)	1.504(14)	C(1)-C(8)-S(6)	118.3(8)
C(9)-O(1)	1.224(11)	C(15)-C(8)-S(6)	112.6(8)
C(9)-N(1)	1.329(12)	O(1)-C(9)-N(1)	121.6(10)
C(10)-N(1)	1.476(12)	O(1)-C(9)-C(1)	122.4(10)
C(10)-C(12)	1.523(16)	N(1)-C(9)-C(1)	115.7(9)
C(10)-C(11)	1.74(3)	N(1)-C(10)-C(12)	111.4(10)
C(11)-O(2)	1.56(3)	N(1)-C(10)-C(11)	100.1(11)
C(12)-C(13)	1.494(15)	C(12)-C(10)-C(11)	133.9(13)
C(12)-C(14)	1.527(15)	O(2)-C(11)-C(10)	84.5(19)
C(15)-O(3)	1.243(12)	C(13)-C(12)-C(10)	111.7(11)
C(15)-N(2)	1.321(12)	C(13)-C(12)-C(14)	111.4(12)
C(16)-C(17)	1.458(18)	C(10)-C(12)-C(14)	111.2(11)
C(16)-N(2)	1.473(12)	O(3)-C(15)-N(2)	123.6(10)
C(16)-C(18)	1.557(17)	O(3)-C(15)-C(8)	120.2(10)
C(17)-O(4)	1.39(2)	N(2)-C(15)-C(8)	116.0(9)
C(18)-C(19)	1.473(17)	C(17)-C(16)-N(2)	109.7(12)
C(18)-C(20)	1.554(16)	C(17)-C(16)-C(18)	120.8(13)
		N(2)-C(16)-C(18)	109.2(10)
C(1)-S(1)-C(2)	94.1(5)	O(4)-C(17)-C(16)	111.8(17)
C(3)-S(2)-C(4)	94.1(5)	C(19)-C(18)-C(20)	110.5(12)
C(4)-S(3)-C(5)	99.7(6)	C(19)-C(18)-C(16)	112.9(13)
C(7)-S(4)-C(6)	104.3(6)	C(20)-C(18)-C(16)	106.6(12)
C(7)-S(5)-C(3)	95.6(6)	C(9)-N(1)-C(10)	123.1(9)
C(2)-S(6)-C(8)	94.3(5)	C(15)-N(2)-C(16)	122.4(9)

[(S,S)-EDT-TTF-bis(Me-oxazoline)H⁺]₂Mo₆O₁₉

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₄ Mo ₆ N ₄ O ₂₃ S ₁₂
Formula weight	1802.99
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21
Unit cell dimensions	a = 9.1038(9) Å α = 90°. b = 15.6465(10) Å β = 96.521(12)°. c = 19.4251(19) Å γ = 90°.
Volume	2749.1(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.178 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.862 mm ⁻¹
F(000)	1764
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.11 to 26.01°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	22378
Independent reflections	10380 [R(int) = 0.0866]
Completeness to theta = 26.01°	99.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10380 / 1 / 694
Goodness-of-fit on F ²	0.812
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0800
R indices (all data)	R1 = 0.1026, wR2 = 0.0951
Absolute structure parameter	-0.04(8)
Largest diff. peak and hole	0.514 and -0.522 e.Å ⁻³

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	9052(2)	6406(1)	7007(1)	42(1)
Mo(2)	7745(2)	4767(1)	7787(1)	47(1)
Mo(3)	12335(2)	5509(1)	7155(1)	50(1)
Mo(4)	11026(2)	3869(1)	7947(1)	43(1)
Mo(5)	9474(2)	4463(1)	6424(1)	51(1)
Mo(6)	10613(2)	5807(1)	8527(1)	53(1)
O(1)	10056(12)	5124(9)	7484(7)	28(1)
O(2)	8999(12)	3818(9)	8102(7)	50(3)
O(3)	7410(13)	5847(9)	7379(8)	62(4)
O(4)	11048(12)	6479(9)	6825(6)	50(3)
O(5)	12651(11)	4405(9)	7582(7)	52(3)
O(6)	8702(15)	5355(10)	8601(7)	67(4)
O(7)	7715(13)	4269(8)	6895(7)	53(3)
O(8)	11375(12)	4905(10)	6344(6)	57(4)
O(9)	12371(13)	5956(9)	8044(8)	65(4)
O(10)	8742(13)	5630(10)	6248(6)	57(3)
O(11)	10390(14)	3584(9)	6991(8)	59(4)
O(12)	11368(12)	4662(10)	8699(7)	56(3)
O(13)	9722(13)	6711(8)	7953(7)	50(3)
O(14)	13958(13)	5774(10)	6876(8)	71(4)
O(15)	11030(20)	6295(11)	9267(8)	100(6)
O(16)	6130(11)	4516(10)	8025(8)	80(5)
O(17)	8982(19)	4001(13)	5661(7)	100(6)
O(18)	8314(15)	7297(9)	6660(8)	72(4)
O(19)	11754(14)	2965(9)	8281(10)	79(5)
S(1A)	10849(4)	1228(3)	6876(2)	44(1)
S(2A)	13394(4)	542(3)	8016(2)	49(1)
S(3A)	16060(5)	253(4)	8992(3)	72(2)
S(4A)	13623(6)	387(5)	10255(3)	71(2)
S(5A)	11405(5)	723(4)	9105(2)	53(1)
S(6A)	8841(4)	1498(3)	7951(2)	44(1)
O(1A)	10067(12)	1780(11)	5540(6)	61(4)
O(2A)	6160(10)	2384(7)	7593(5)	41(2)
N(1A)	7655(15)	2041(10)	5522(8)	48(4)
N(2A)	6070(13)	2551(7)	6479(7)	43(3)
C(1A)	9147(17)	1710(11)	6597(10)	40(4)
C(2A)	10622(16)	1176(11)	7753(9)	36(4)
C(3A)	11630(16)	837(12)	8226(8)	41(4)
C(4A)	14186(16)	478(12)	8886(9)	44(4)
C(5A)	16120(20)	-333(17)	9826(12)	88(7)
C(6A)	15563(19)	221(14)	10386(9)	82(6)
C(7A)	13244(15)	531(11)	9378(8)	42(4)
C(8A)	8241(17)	1845(12)	7110(9)	37(4)
C(9A)	8880(20)	1903(12)	5887(11)	48(5)
C(10A)	7950(17)	2047(9)	4780(7)	47(4)
C(11A)	9620(20)	1984(19)	4823(9)	85(8)
C(12A)	7279(19)	2787(10)	4389(8)	71(4)
C(13A)	6774(16)	2273(10)	7012(9)	37(4)
C(14A)	4701(14)	3015(9)	6615(7)	52(3)
C(15A)	4688(19)	2751(13)	7386(10)	57(5)
C(16A)	3413(15)	2782(9)	6156(8)	52(4)
S(1B)	10873(4)	8862(4)	7054(2)	46(1)
S(2B)	8339(5)	9572(4)	5925(2)	57(1)
S(3B)	5998(6)	9850(5)	4756(3)	80(2)
S(4B)	3721(5)	10170(4)	6045(3)	70(2)

Annexe B : Données cristallographiques

S(5B)	6405(4)	9881(3)	7013(2)	47(1)
S(6B)	8932(4)	9085(3)	8159(2)	47(1)
O(1B)	13651(12)	8157(8)	7342(6)	53(3)
O(2B)	9811(14)	8490(10)	9491(7)	61(4)
N(1B)	13937(14)	8046(8)	8478(7)	46(3)
N(2B)	12166(18)	8070(11)	9456(7)	51(4)
C(1B)	11571(16)	8513(12)	7875(8)	34(4)
C(2B)	9165(19)	9197(12)	7285(9)	46(5)
C(3B)	8061(16)	9492(12)	6790(9)	42(4)
C(4B)	6443(16)	9785(12)	5654(9)	48(4)
C(5B)	4403(17)	10510(20)	4764(13)	155(15)
C(6B)	3360(20)	10410(20)	5194(10)	114(10)
C(7B)	5573(15)	9897(12)	6144(9)	41(4)
C(8B)	10648(18)	8622(11)	8383(8)	35(4)
C(9B)	13072(15)	8220(10)	7928(8)	31(3)
C(10B)	15425(12)	7851(9)	8282(7)	54(3)
C(11B)	15089(18)	7748(13)	7507(8)	56(5)
C(12B)	16180(20)	7074(12)	8684(10)	98(7)
C(13B)	10993(18)	8396(11)	9119(9)	36(4)
C(14B)	11890(20)	7846(10)	10166(8)	60(5)
C(15B)	10460(20)	8295(15)	10230(11)	80(7)
C(16B)	13152(19)	8030(11)	10681(7)	77(5)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

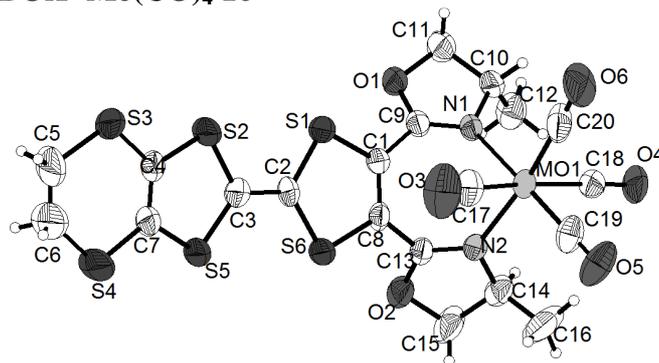
Mo(1)-O(18)	1.658(13)	C(2A)-C(3A)	1.33(2)
Mo(1)-O(4)	1.894(11)	C(4A)-C(7A)	1.36(2)
Mo(1)-O(10)	1.906(14)	C(5A)-C(6A)	1.52(3)
Mo(1)-O(13)	1.928(13)	C(8A)-C(13A)	1.49(2)
Mo(1)-O(3)	1.940(12)	C(10A)-C(12A)	1.479(19)
Mo(1)-O(1)	2.349(14)	C(10A)-C(11A)	1.52(2)
Mo(2)-O(16)	1.637(10)	C(14A)-C(16A)	1.438(19)
Mo(2)-O(3)	1.877(14)	C(14A)-C(15A)	1.55(2)
Mo(2)-O(7)	1.898(13)	S(1B)-C(1B)	1.736(17)
Mo(2)-O(2)	1.929(13)	S(1B)-C(2B)	1.747(16)
Mo(2)-O(6)	1.948(15)	S(2B)-C(3B)	1.733(17)
Mo(2)-O(1)	2.317(11)	S(2B)-C(4B)	1.777(17)
Mo(3)-O(14)	1.683(11)	S(3B)-C(4B)	1.749(18)
Mo(3)-O(9)	1.859(16)	S(3B)-C(5B)	1.79(2)
Mo(3)-O(5)	1.924(14)	S(4B)-C(6B)	1.69(2)
Mo(3)-O(8)	1.957(14)	S(4B)-C(7B)	1.729(15)
Mo(3)-O(4)	1.979(13)	S(5B)-C(3B)	1.726(16)
Mo(3)-O(1)	2.319(11)	S(5B)-C(7B)	1.771(18)
Mo(4)-O(19)	1.662(13)	S(6B)-C(8B)	1.732(17)
Mo(4)-O(2)	1.905(10)	S(6B)-C(2B)	1.744(17)
Mo(4)-O(5)	1.906(11)	O(1B)-C(9B)	1.311(17)
Mo(4)-O(12)	1.914(14)	O(1B)-C(11B)	1.461(18)
Mo(4)-O(11)	1.933(15)	O(2B)-C(13B)	1.370(18)
Mo(4)-O(1)	2.295(14)	O(2B)-C(15B)	1.52(3)
Mo(5)-O(17)	1.664(15)	N(1B)-C(9B)	1.28(2)
Mo(5)-O(8)	1.886(11)	N(1B)-C(10B)	1.480(15)
Mo(5)-O(11)	1.896(14)	N(2B)-C(13B)	1.29(2)
Mo(5)-O(7)	1.956(11)	N(2B)-C(14B)	1.47(2)
Mo(5)-O(10)	1.960(15)	C(1B)-C(8B)	1.376(19)
Mo(5)-O(1)	2.311(14)	C(1B)-C(9B)	1.43(2)
Mo(6)-O(15)	1.635(14)	C(2B)-C(3B)	1.39(3)
Mo(6)-O(6)	1.899(14)	C(4B)-C(7B)	1.32(2)
Mo(6)-O(13)	1.923(13)	C(5B)-C(6B)	1.35(3)
Mo(6)-O(12)	1.935(15)	C(8B)-C(13B)	1.47(2)
Mo(6)-O(9)	1.958(13)	C(10B)-C(11B)	1.51(2)
Mo(6)-O(1)	2.296(14)	C(10B)-C(12B)	1.56(2)
S(1A)-C(2A)	1.742(17)	C(14B)-C(16B)	1.47(2)
S(1A)-C(1A)	1.753(17)	C(14B)-C(15B)	1.50(3)
S(2A)-C(4A)	1.763(18)		
S(2A)-C(3A)	1.763(14)	O(18)-Mo(1)-O(4)	103.1(6)
S(3A)-C(4A)	1.730(15)	O(18)-Mo(1)-O(10)	101.7(7)
S(3A)-C(5A)	1.86(3)	O(4)-Mo(1)-O(10)	87.4(5)
S(4A)-C(7A)	1.713(17)	O(18)-Mo(1)-O(13)	104.4(7)
S(4A)-C(6A)	1.775(18)	O(4)-Mo(1)-O(13)	87.5(5)
S(5A)-C(7A)	1.724(15)	O(10)-Mo(1)-O(13)	153.9(6)
S(5A)-C(3A)	1.751(16)	O(18)-Mo(1)-O(3)	103.7(6)
S(6A)-C(8A)	1.750(18)	O(4)-Mo(1)-O(3)	153.2(6)
S(6A)-C(2A)	1.781(14)	O(10)-Mo(1)-O(3)	87.0(6)
O(1A)-C(9A)	1.350(19)	O(13)-Mo(1)-O(3)	86.1(6)
O(1A)-C(11A)	1.44(2)	O(18)-Mo(1)-O(1)	178.7(7)
O(2A)-C(13A)	1.326(17)	O(4)-Mo(1)-O(1)	77.7(5)
O(2A)-C(15A)	1.471(18)	O(10)-Mo(1)-O(1)	77.2(5)
N(1A)-C(9A)	1.27(3)	O(13)-Mo(1)-O(1)	76.7(5)
N(1A)-C(10A)	1.495(19)	O(3)-Mo(1)-O(1)	75.6(5)
N(2A)-C(13A)	1.23(2)	O(16)-Mo(2)-O(3)	103.1(6)
N(2A)-C(14A)	1.492(16)	O(16)-Mo(2)-O(7)	103.9(7)
C(1A)-C(8A)	1.38(2)	O(3)-Mo(2)-O(7)	89.9(6)
C(1A)-C(9A)	1.41(3)	O(16)-Mo(2)-O(2)	104.1(6)

Annexe B : Données cristallographiques

O(3)-Mo(2)-O(2)	152.7(5)	O(6)-Mo(6)-O(12)	87.3(6)
O(7)-Mo(2)-O(2)	85.4(6)	O(13)-Mo(6)-O(12)	154.2(5)
O(16)-Mo(2)-O(6)	102.6(7)	O(15)-Mo(6)-O(9)	104.2(8)
O(3)-Mo(2)-O(6)	87.3(7)	O(6)-Mo(6)-O(9)	152.4(6)
O(7)-Mo(2)-O(6)	153.4(5)	O(13)-Mo(6)-O(9)	87.1(5)
O(2)-Mo(2)-O(6)	85.0(6)	O(12)-Mo(6)-O(9)	84.2(5)
O(16)-Mo(2)-O(1)	178.4(7)	O(15)-Mo(6)-O(1)	179.3(7)
O(3)-Mo(2)-O(1)	77.5(5)	O(6)-Mo(6)-O(1)	77.4(5)
O(7)-Mo(2)-O(1)	77.6(5)	O(13)-Mo(6)-O(1)	78.1(5)
O(2)-Mo(2)-O(1)	75.2(5)	O(12)-Mo(6)-O(1)	76.1(5)
O(6)-Mo(2)-O(1)	75.9(5)	O(9)-Mo(6)-O(1)	75.1(5)
O(14)-Mo(3)-O(9)	106.5(7)	Mo(4)-O(1)-Mo(6)	90.9(5)
O(14)-Mo(3)-O(5)	105.4(6)	Mo(4)-O(1)-Mo(5)	90.3(5)
O(9)-Mo(3)-O(5)	87.2(6)	Mo(6)-O(1)-Mo(5)	178.8(7)
O(14)-Mo(3)-O(8)	100.8(6)	Mo(4)-O(1)-Mo(2)	90.8(5)
O(9)-Mo(3)-O(8)	152.7(5)	Mo(6)-O(1)-Mo(2)	90.2(4)
O(5)-Mo(3)-O(8)	86.8(6)	Mo(5)-O(1)-Mo(2)	89.8(5)
O(14)-Mo(3)-O(4)	102.5(6)	Mo(4)-O(1)-Mo(3)	90.8(4)
O(9)-Mo(3)-O(4)	87.7(6)	Mo(6)-O(1)-Mo(3)	90.4(5)
O(5)-Mo(3)-O(4)	151.9(4)	Mo(5)-O(1)-Mo(3)	89.6(4)
O(8)-Mo(3)-O(4)	85.1(6)	Mo(2)-O(1)-Mo(3)	178.3(7)
O(14)-Mo(3)-O(1)	177.1(6)	Mo(4)-O(1)-Mo(1)	179.7(7)
O(9)-Mo(3)-O(1)	76.4(5)	Mo(6)-O(1)-Mo(1)	89.3(5)
O(5)-Mo(3)-O(1)	75.1(5)	Mo(5)-O(1)-Mo(1)	89.5(5)
O(8)-Mo(3)-O(1)	76.3(4)	Mo(2)-O(1)-Mo(1)	89.0(4)
O(4)-Mo(3)-O(1)	76.9(5)	Mo(3)-O(1)-Mo(1)	89.4(5)
O(19)-Mo(4)-O(2)	104.7(6)	Mo(4)-O(2)-Mo(2)	117.8(6)
O(19)-Mo(4)-O(5)	103.1(6)	Mo(2)-O(3)-Mo(1)	117.9(6)
O(2)-Mo(4)-O(5)	152.1(6)	Mo(1)-O(4)-Mo(3)	116.0(6)
O(19)-Mo(4)-O(12)	103.3(8)	Mo(4)-O(5)-Mo(3)	118.1(5)
O(2)-Mo(4)-O(12)	89.1(5)	Mo(6)-O(6)-Mo(2)	116.3(5)
O(5)-Mo(4)-O(12)	86.2(5)	Mo(2)-O(7)-Mo(5)	115.9(6)
O(19)-Mo(4)-O(11)	104.0(8)	Mo(5)-O(8)-Mo(3)	116.2(5)
O(2)-Mo(4)-O(11)	87.2(5)	Mo(3)-O(9)-Mo(6)	118.1(7)
O(5)-Mo(4)-O(11)	84.5(6)	Mo(1)-O(10)-Mo(5)	116.2(7)
O(12)-Mo(4)-O(11)	152.5(6)	Mo(5)-O(11)-Mo(4)	117.1(7)
O(19)-Mo(4)-O(1)	179.1(6)	Mo(4)-O(12)-Mo(6)	116.4(7)
O(2)-Mo(4)-O(1)	76.2(5)	Mo(6)-O(13)-Mo(1)	115.9(6)
O(5)-Mo(4)-O(1)	76.0(5)	C(2A)-S(1A)-C(1A)	97.1(8)
O(12)-Mo(4)-O(1)	76.6(5)	C(4A)-S(2A)-C(3A)	94.4(7)
O(11)-Mo(4)-O(1)	76.1(5)	C(4A)-S(3A)-C(5A)	97.8(8)
O(17)-Mo(5)-O(8)	104.0(7)	C(7A)-S(4A)-C(6A)	104.3(7)
O(17)-Mo(5)-O(11)	105.0(8)	C(7A)-S(5A)-C(3A)	95.8(7)
O(8)-Mo(5)-O(11)	88.1(6)	C(8A)-S(6A)-C(2A)	94.7(8)
O(17)-Mo(5)-O(7)	101.4(7)	C(9A)-O(1A)-C(11A)	107.2(14)
O(8)-Mo(5)-O(7)	154.5(6)	C(13A)-O(2A)-C(15A)	106.1(13)
O(11)-Mo(5)-O(7)	86.9(5)	C(9A)-N(1A)-C(10A)	107.3(13)
O(17)-Mo(5)-O(10)	101.4(7)	C(13A)-N(2A)-C(14A)	112.7(12)
O(8)-Mo(5)-O(10)	86.6(6)	C(8A)-C(1A)-C(9A)	128.7(16)
O(11)-Mo(5)-O(10)	153.5(6)	C(8A)-C(1A)-S(1A)	115.0(14)
O(7)-Mo(5)-O(10)	86.9(5)	C(9A)-C(1A)-S(1A)	116.3(12)
O(17)-Mo(5)-O(1)	177.6(6)	C(3A)-C(2A)-S(1A)	123.0(11)
O(8)-Mo(5)-O(1)	77.8(5)	C(3A)-C(2A)-S(6A)	122.4(12)
O(11)-Mo(5)-O(1)	76.4(6)	S(1A)-C(2A)-S(6A)	114.2(10)
O(7)-Mo(5)-O(1)	76.7(5)	C(2A)-C(3A)-S(5A)	124.4(11)
O(10)-Mo(5)-O(1)	77.1(5)	C(2A)-C(3A)-S(2A)	121.2(11)
O(15)-Mo(6)-O(6)	103.3(7)	S(5A)-C(3A)-S(2A)	114.1(9)
O(15)-Mo(6)-O(13)	102.0(8)	C(7A)-C(4A)-S(3A)	128.5(14)
O(6)-Mo(6)-O(13)	89.3(6)	C(7A)-C(4A)-S(2A)	116.7(12)
O(15)-Mo(6)-O(12)	103.7(8)	S(3A)-C(4A)-S(2A)	114.6(8)

Annexe B : Données cristallographiques

C(6A)-C(5A)-S(3A)	111.2(16)	C(8B)-C(1B)-S(1B)	115.4(12)
C(5A)-C(6A)-S(4A)	112.8(13)	C(9B)-C(1B)-S(1B)	114.3(10)
C(4A)-C(7A)-S(4A)	128.3(12)	C(3B)-C(2B)-S(6B)	123.3(11)
C(4A)-C(7A)-S(5A)	117.6(13)	C(3B)-C(2B)-S(1B)	121.2(12)
S(4A)-C(7A)-S(5A)	114.1(7)	S(6B)-C(2B)-S(1B)	115.5(11)
C(1A)-C(8A)-C(13A)	125.4(16)	C(2B)-C(3B)-S(5B)	121.9(12)
C(1A)-C(8A)-S(6A)	118.6(13)	C(2B)-C(3B)-S(2B)	121.5(11)
C(13A)-C(8A)-S(6A)	116.1(11)	S(5B)-C(3B)-S(2B)	116.5(10)
N(1A)-C(9A)-O(1A)	116.5(18)	C(7B)-C(4B)-S(3B)	128.5(13)
N(1A)-C(9A)-C(1A)	128.8(14)	C(7B)-C(4B)-S(2B)	117.1(14)
O(1A)-C(9A)-C(1A)	113.7(17)	S(3B)-C(4B)-S(2B)	114.4(8)
C(12A)-C(10A)-N(1A)	113.1(12)	C(6B)-C(5B)-S(3B)	125(2)
C(12A)-C(10A)-C(11A)	115.6(15)	C(5B)-C(6B)-S(4B)	123.9(17)
N(1A)-C(10A)-C(11A)	103.6(13)	C(4B)-C(7B)-S(4B)	127.8(15)
O(1A)-C(11A)-C(10A)	103.9(12)	C(4B)-C(7B)-S(5B)	117.3(12)
N(2A)-C(13A)-O(2A)	116.1(13)	S(4B)-C(7B)-S(5B)	114.5(8)
N(2A)-C(13A)-C(8A)	129.7(14)	C(1B)-C(8B)-C(13B)	125.9(15)
O(2A)-C(13A)-C(8A)	114.2(15)	C(1B)-C(8B)-S(6B)	118.6(13)
C(16A)-C(14A)-N(2A)	113.9(12)	C(13B)-C(8B)-S(6B)	115.5(10)
C(16A)-C(14A)-C(15A)	115.7(12)	N(1B)-C(9B)-O(1B)	116.0(12)
N(2A)-C(14A)-C(15A)	98.1(11)	N(1B)-C(9B)-C(1B)	128.1(12)
O(2A)-C(15A)-C(14A)	105.1(11)	O(1B)-C(9B)-C(1B)	115.9(14)
C(1B)-S(1B)-C(2B)	95.9(8)	N(1B)-C(10B)-C(11B)	101.0(11)
C(3B)-S(2B)-C(4B)	93.2(7)	N(1B)-C(10B)-C(12B)	113.2(12)
C(4B)-S(3B)-C(5B)	97.0(10)	C(11B)-C(10B)-C(12B)	116.2(13)
C(6B)-S(4B)-C(7B)	104.2(10)	O(1B)-C(11B)-C(10B)	104.3(10)
C(3B)-S(5B)-C(7B)	93.3(8)	N(2B)-C(13B)-O(2B)	115.3(14)
C(8B)-S(6B)-C(2B)	94.6(8)	N(2B)-C(13B)-C(8B)	131.4(13)
C(9B)-O(1B)-C(11B)	106.3(12)	O(2B)-C(13B)-C(8B)	113.2(14)
C(13B)-O(2B)-C(15B)	103.5(13)	C(16B)-C(14B)-N(2B)	112.7(14)
C(9B)-N(1B)-C(10B)	108.8(11)	C(16B)-C(14B)-C(15B)	118.3(16)
C(13B)-N(2B)-C(14B)	110.4(13)	N(2B)-C(14B)-C(15B)	102.2(14)
C(8B)-C(1B)-C(9B)	130.0(16)	C(14B)-C(15B)-O(2B)	105.2(13)

(S,S)-EDT-TTF-Me-BOX–Mo(CO)₄ 16

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ Mo N ₂ O ₆ S ₆
Formula weight	668.65
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 7.9794(9) Å α = 90°. b = 12.1549(9) Å β = 93.397(13)°. c = 13.5558(15) Å γ = 90°.
Volume	1312.5(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.692 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.016 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.8 x 0.2 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	2.25 to 26.01°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	10234
Independent reflections	4878 [R(int) = 0.0594]
Completeness to theta = 26.01°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8298 and 0.6959
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4878 / 1 / 316
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0892
R indices (all data)	R1 = 0.0549, wR2 = 0.0988
Absolute structure parameter	-0.01(5)
Largest diff. peak and hole	0.609 and -0.631 e.Å ⁻³

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3352(1)	5155(1)	9517(1)	43(1)
S(1)	6384(2)	3499(1)	6731(1)	59(1)
S(2)	9666(2)	3529(2)	5474(2)	78(1)
S(3)	12940(2)	3465(2)	4597(1)	63(1)
S(4)	11698(3)	5940(2)	3526(2)	100(1)
S(5)	8651(2)	5668(1)	4607(1)	62(1)
S(6)	5539(2)	5761(1)	6087(1)	61(1)
O(1)	3374(5)	2367(3)	7424(3)	52(1)
O(2)	2014(6)	6314(4)	6453(3)	69(1)
O(3)	7108(6)	5569(6)	9000(5)	112(3)
O(4)	24(6)	5140(6)	10667(3)	79(1)
O(5)	3877(6)	7274(5)	10781(4)	87(2)
O(6)	4881(10)	3814(7)	11304(4)	123(3)
N(1)	2909(5)	3634(4)	8578(3)	39(1)
N(2)	2283(5)	5915(4)	8080(3)	41(1)
C(1)	4629(6)	4100(5)	7192(4)	42(1)
C(2)	6908(7)	4643(5)	6037(4)	51(1)
C(3)	8258(8)	4637(5)	5451(5)	56(2)
C(4)	11092(7)	4180(5)	4743(4)	47(1)
C(5)	13741(13)	4120(9)	3562(7)	120(4)
C(6)	13281(18)	5113(12)	3230(10)	193(8)
C(7)	10610(6)	5158(7)	4332(4)	53(1)
C(8)	4243(5)	5136(6)	6921(3)	43(1)
C(9)	3600(6)	3385(5)	7785(3)	40(1)
C(10)	1849(7)	2683(5)	8821(4)	45(1)
C(11)	2459(8)	1775(5)	8164(4)	57(2)
C(12)	36(8)	2968(6)	8587(6)	64(2)
C(13)	2810(6)	5786(5)	7205(4)	43(1)
C(14)	768(8)	6612(5)	7960(5)	57(2)
C(15)	743(12)	6990(8)	6904(5)	95(3)
C(16)	769(16)	7539(8)	8681(7)	119(4)
C(17)	5749(8)	5388(7)	9122(4)	64(2)
C(18)	1151(7)	5107(7)	10174(4)	54(1)
C(19)	3680(7)	6484(6)	10293(5)	61(2)
C(20)	4278(10)	4329(7)	10632(5)	73(2)

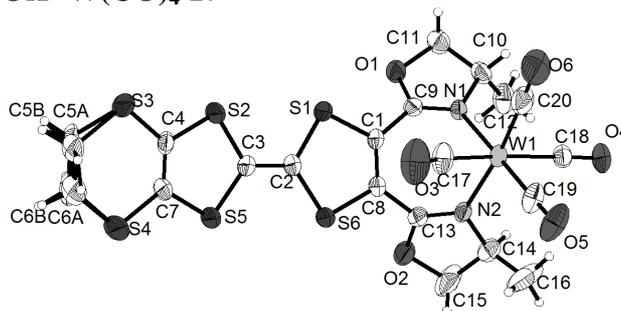
Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(20)	1.925(8)	C(20)-Mo(1)-C(18)	86.7(3)
Mo(1)-C(19)	1.937(7)	C(19)-Mo(1)-C(18)	82.9(3)
Mo(1)-C(18)	2.017(5)	C(20)-Mo(1)-C(17)	87.5(3)
Mo(1)-C(17)	2.036(6)	C(19)-Mo(1)-C(17)	85.8(3)
Mo(1)-N(1)	2.260(4)	C(18)-Mo(1)-C(17)	167.5(2)
Mo(1)-N(2)	2.276(4)	C(20)-Mo(1)-N(1)	93.2(3)
S(1)-C(1)	1.729(5)	C(19)-Mo(1)-N(1)	178.1(2)
S(1)-C(2)	1.744(6)	C(18)-Mo(1)-N(1)	96.5(2)
S(2)-C(4)	1.742(5)	C(17)-Mo(1)-N(1)	94.9(2)
S(2)-C(3)	1.753(6)	C(20)-Mo(1)-N(2)	172.2(3)
S(3)-C(4)	1.733(6)	C(19)-Mo(1)-N(2)	99.1(2)
S(3)-C(5)	1.765(8)	C(18)-Mo(1)-N(2)	95.6(2)
S(4)-C(6)	1.682(10)	C(17)-Mo(1)-N(2)	91.7(2)
S(4)-C(7)	1.722(6)	N(1)-Mo(1)-N(2)	79.18(16)
S(5)-C(3)	1.737(6)	C(1)-S(1)-C(2)	94.8(3)
S(5)-C(7)	1.743(5)	C(4)-S(2)-C(3)	94.6(3)
S(6)-C(2)	1.747(6)	C(4)-S(3)-C(5)	102.4(4)
S(6)-C(8)	1.750(5)	C(6)-S(4)-C(7)	103.6(4)
O(1)-C(9)	1.339(7)	C(3)-S(5)-C(7)	94.8(3)
O(1)-C(11)	1.464(6)	C(2)-S(6)-C(8)	94.8(3)
O(2)-C(13)	1.333(7)	C(9)-O(1)-C(11)	105.4(4)
O(2)-C(15)	1.465(7)	C(13)-O(2)-C(15)	105.2(4)
O(3)-C(17)	1.128(7)	C(9)-N(1)-C(10)	106.5(4)
O(4)-C(18)	1.153(6)	C(9)-N(1)-Mo(1)	127.5(4)
O(5)-C(19)	1.171(8)	C(10)-N(1)-Mo(1)	125.9(3)
O(6)-C(20)	1.184(9)	C(13)-N(2)-C(14)	106.1(4)
N(1)-C(9)	1.273(6)	C(13)-N(2)-Mo(1)	127.6(4)
N(1)-C(10)	1.482(7)	C(14)-N(2)-Mo(1)	126.2(3)
N(2)-C(13)	1.291(6)	C(8)-C(1)-C(9)	125.4(4)
N(2)-C(14)	1.477(7)	C(8)-C(1)-S(1)	118.4(4)
C(1)-C(8)	1.343(9)	C(9)-C(1)-S(1)	116.0(4)
C(1)-C(9)	1.468(7)	C(3)-C(2)-S(1)	121.9(5)
C(2)-C(3)	1.376(7)	C(3)-C(2)-S(6)	122.6(5)
C(4)-C(7)	1.358(9)	S(1)-C(2)-S(6)	115.4(3)
C(5)-C(6)	1.333(14)	C(2)-C(3)-S(5)	123.6(5)
C(5)-H(5A)	0.9700	C(2)-C(3)-S(2)	121.1(5)
C(5)-H(5B)	0.9700	S(5)-C(3)-S(2)	115.2(3)
C(6)-H(6A)	0.9700	C(7)-C(4)-S(3)	127.9(4)
C(6)-H(6B)	0.9700	C(7)-C(4)-S(2)	116.8(4)
C(8)-C(13)	1.460(7)	S(3)-C(4)-S(2)	115.2(4)
C(10)-C(12)	1.503(8)	C(6)-C(5)-S(3)	124.9(6)
C(10)-C(11)	1.517(8)	C(6)-C(5)-H(5A)	106.1
C(10)-H(10)	0.9800	S(3)-C(5)-H(5A)	106.1
C(11)-H(11A)	0.9700	C(6)-C(5)-H(5B)	106.1
C(11)-H(11B)	0.9700	S(3)-C(5)-H(5B)	106.1
C(12)-H(12A)	0.9600	H(5A)-C(5)-H(5B)	106.3
C(12)-H(12B)	0.9600	C(5)-C(6)-S(4)	131.1(7)
C(12)-H(12C)	0.9600	C(5)-C(6)-H(6A)	104.5
C(14)-C(16)	1.492(11)	S(4)-C(6)-H(6A)	104.5
C(14)-C(15)	1.502(9)	C(5)-C(6)-H(6B)	104.5
C(14)-H(14)	0.9800	S(4)-C(6)-H(6B)	104.5
C(15)-H(15A)	0.9700	H(6A)-C(6)-H(6B)	105.6
C(15)-H(15B)	0.9700	C(4)-C(7)-S(4)	127.0(4)
C(16)-H(16A)	0.9600	C(4)-C(7)-S(5)	117.4(4)
C(16)-H(16B)	0.9600	S(4)-C(7)-S(5)	115.6(4)
C(16)-H(16C)	0.9600	C(1)-C(8)-C(13)	127.2(5)
		C(1)-C(8)-S(6)	116.7(4)
		C(13)-C(8)-S(6)	116.0(5)
C(20)-Mo(1)-C(19)	88.6(4)		

Annexe B : Données cristallographiques

N(1)-C(9)-O(1)	118.2(4)	O(2)-C(13)-C(8)	113.8(4)
N(1)-C(9)-C(1)	127.3(5)	N(2)-C(14)-C(16)	113.1(6)
O(1)-C(9)-C(1)	114.5(4)	N(2)-C(14)-C(15)	104.2(5)
N(1)-C(10)-C(12)	109.1(5)	C(16)-C(14)-C(15)	113.1(7)
N(1)-C(10)-C(11)	103.3(4)	N(2)-C(14)-H(14)	108.8
C(12)-C(10)-C(11)	112.5(5)	C(16)-C(14)-H(14)	108.8
N(1)-C(10)-H(10)	110.6	C(15)-C(14)-H(14)	108.8
C(12)-C(10)-H(10)	110.6	O(2)-C(15)-C(14)	104.8(5)
C(11)-C(10)-H(10)	110.6	O(2)-C(15)-H(15A)	110.8
O(1)-C(11)-C(10)	103.6(5)	C(14)-C(15)-H(15A)	110.8
O(1)-C(11)-H(11A)	111.0	O(2)-C(15)-H(15B)	110.8
C(10)-C(11)-H(11A)	111.0	C(14)-C(15)-H(15B)	110.8
O(1)-C(11)-H(11B)	111.0	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.9
C(10)-C(11)-H(11B)	111.0	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.0	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	O(3)-C(17)-Mo(1)	172.7(6)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	O(4)-C(18)-Mo(1)	170.1(5)
N(2)-C(13)-O(2)	118.5(5)	O(5)-C(19)-Mo(1)	178.5(7)
N(2)-C(13)-C(8)	127.7(5)	O(6)-C(20)-Mo(1)	178.3(6)

(S,S)-EDT-TTF-Me-BOX-W(CO)₄ 17

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₆ S ₆ W	
Formula weight	756.56	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 7.9843(3) Å	α = 90°.
	b = 12.1519(16) Å	β = 93.646(5)°.
	c = 13.4532(13) Å	γ = 90°.
Volume	1302.6(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.929 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.954 mm ⁻¹	
F(000)	736	
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	4.09 to 27.50°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	14769	
Independent reflections	5803 [R(int) = 0.0201]	
Completeness to theta = 27.50°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5803 / 1 / 334	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0472	
R indices (all data)	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0507	
Absolute structure parameter	-0.020(5)	
Largest diff. peak and hole	0.625 and -0.810 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	3370(1)	5151(1)	9537(1)	32(1)
S(1)	6369(2)	3501(1)	6725(1)	48(1)
S(2)	9627(2)	3531(1)	5447(1)	63(1)
S(3)	12915(2)	3480(1)	4585(1)	52(1)
S(4)	11698(2)	5970(1)	3535(2)	83(1)
S(5)	8632(2)	5684(1)	4600(1)	52(1)
S(6)	5528(2)	5776(1)	6090(1)	50(1)
O(1)	3364(4)	2376(2)	7426(2)	41(1)
O(2)	1995(5)	6324(3)	6473(2)	56(1)
O(3)	7105(5)	5598(5)	9010(4)	99(2)
O(4)	46(4)	5157(6)	10666(2)	70(1)
O(5)	3867(5)	7273(4)	10814(4)	75(1)
O(6)	4913(8)	3780(5)	11312(3)	108(2)
N(1)	2927(4)	3648(3)	8594(2)	28(1)
N(2)	2308(4)	5911(3)	8108(3)	31(1)
C(1)	4628(5)	4112(3)	7204(3)	32(1)
C(2)	6903(6)	4653(4)	6025(3)	39(1)
C(3)	8225(6)	4647(4)	5456(4)	40(1)
C(4)	11059(5)	4207(4)	4730(3)	37(1)
C(5A)	13960(20)	4339(15)	3656(14)	53(4)
C(5B)	13500(20)	3957(13)	3448(15)	62(5)
C(6A)	13560(16)	5245(17)	3378(12)	68(4)
C(6B)	12765(17)	4963(17)	2957(8)	67(5)
C(7)	10595(4)	5153(6)	4330(3)	42(1)
C(8)	4249(4)	5139(6)	6933(2)	33(1)
C(9)	3600(5)	3399(3)	7799(3)	30(1)
C(10)	1850(6)	2693(4)	8840(4)	38(1)
C(11)	2453(6)	1791(4)	8176(4)	46(1)
C(12)	34(6)	2993(6)	8576(5)	52(2)
C(13)	2808(5)	5794(3)	7227(3)	33(1)
C(14)	764(6)	6605(4)	7994(4)	47(1)
C(15)	744(9)	6981(7)	6931(5)	85(2)
C(16)	736(13)	7515(7)	8728(6)	96(3)
C(17)	5750(5)	5390(6)	9138(4)	53(2)
C(18)	1176(5)	5099(7)	10193(3)	41(1)
C(19)	3697(6)	6492(5)	10329(4)	49(1)
C(20)	4340(8)	4299(6)	10663(4)	61(2)

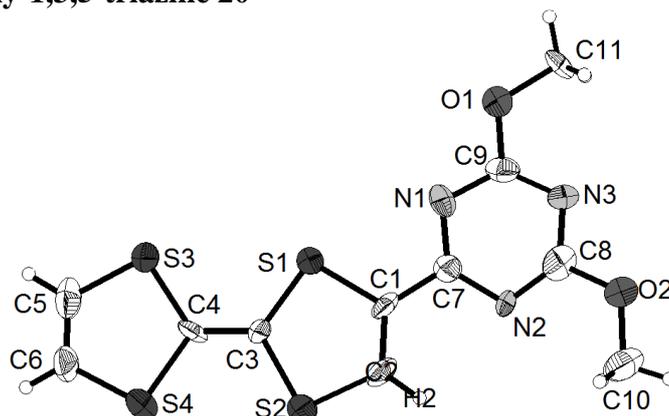
Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

W(1)-C(20)	1.954(6)	C(15)-H(15A)	0.9700
W(1)-C(19)	1.955(5)	C(15)-H(15B)	0.9700
W(1)-C(18)	2.012(4)	C(16)-H(16A)	0.9600
W(1)-C(17)	2.028(4)	C(16)-H(16B)	0.9600
W(1)-N(1)	2.239(3)	C(16)-H(16C)	0.9600
W(1)-N(2)	2.250(4)		
S(1)-C(1)	1.736(4)	C(20)-W(1)-C(19)	89.3(3)
S(1)-C(2)	1.755(5)	C(20)-W(1)-C(18)	87.5(3)
S(2)-C(4)	1.748(4)	C(19)-W(1)-C(18)	82.9(3)
S(2)-C(3)	1.760(5)	C(20)-W(1)-C(17)	87.1(3)
S(3)-C(5B)	1.728(18)	C(19)-W(1)-C(17)	86.0(2)
S(3)-C(4)	1.747(4)	C(18)-W(1)-C(17)	167.7(2)
S(3)-C(5A)	1.864(17)	C(20)-W(1)-N(1)	92.7(2)
S(4)-C(6B)	1.707(15)	C(19)-W(1)-N(1)	177.9(2)
S(4)-C(7)	1.740(5)	C(18)-W(1)-N(1)	96.5(2)
S(4)-C(6A)	1.753(16)	C(17)-W(1)-N(1)	94.77(19)
S(5)-C(3)	1.752(5)	C(20)-W(1)-N(2)	171.6(2)
S(5)-C(7)	1.755(5)	C(19)-W(1)-N(2)	98.8(2)
S(6)-C(8)	1.754(5)	C(18)-W(1)-N(2)	95.53(17)
S(6)-C(2)	1.757(5)	C(17)-W(1)-N(2)	91.37(18)
O(1)-C(9)	1.349(5)	N(1)-W(1)-N(2)	79.24(13)
O(1)-C(11)	1.464(5)	C(1)-S(1)-C(2)	94.9(2)
O(2)-C(13)	1.335(5)	C(4)-S(2)-C(3)	94.6(2)
O(2)-C(15)	1.447(6)	C(5B)-S(3)-C(4)	102.0(7)
O(3)-C(17)	1.135(6)	C(5B)-S(3)-C(5A)	20.2(6)
O(4)-C(18)	1.138(4)	C(4)-S(3)-C(5A)	102.1(6)
O(5)-C(19)	1.155(6)	C(6B)-S(4)-C(7)	99.1(6)
O(6)-C(20)	1.148(7)	C(6B)-S(4)-C(6A)	29.8(6)
N(1)-C(9)	1.265(5)	C(7)-S(4)-C(6A)	104.7(6)
N(1)-C(10)	1.494(5)	C(3)-S(5)-C(7)	94.4(3)
N(2)-C(13)	1.282(5)	C(8)-S(6)-C(2)	94.6(3)
N(2)-C(14)	1.493(5)	C(9)-O(1)-C(11)	104.8(3)
C(1)-C(8)	1.330(8)	C(13)-O(2)-C(15)	104.9(4)
C(1)-C(9)	1.465(5)	C(9)-N(1)-C(10)	106.4(3)
C(2)-C(3)	1.342(6)	C(9)-N(1)-W(1)	127.9(3)
C(4)-C(7)	1.313(8)	C(10)-N(1)-W(1)	125.5(3)
C(5A)-C(6B)	1.50(2)	C(13)-N(2)-C(14)	105.8(4)
C(5A)-H(5A1)	0.9700	C(13)-N(2)-W(1)	128.4(3)
C(5A)-H(5A2)	0.9700	C(14)-N(2)-W(1)	125.7(3)
C(5B)-C(6A)	1.57(2)	C(8)-C(1)-C(9)	125.4(3)
C(5B)-H(5B1)	0.9700	C(8)-C(1)-S(1)	118.2(3)
C(5B)-H(5B2)	0.9700	C(9)-C(1)-S(1)	116.1(3)
C(6A)-H(6A1)	0.9700	C(3)-C(2)-S(1)	121.9(4)
C(6A)-H(6A2)	0.9700	C(3)-C(2)-S(6)	123.3(4)
C(6B)-H(6B1)	0.9700	S(1)-C(2)-S(6)	114.8(2)
C(6B)-H(6B2)	0.9700	C(2)-C(3)-S(5)	123.8(4)
C(8)-C(13)	1.474(6)	C(2)-C(3)-S(2)	122.1(4)
C(10)-C(11)	1.513(7)	S(5)-C(3)-S(2)	113.9(2)
C(10)-C(12)	1.515(7)	C(7)-C(4)-S(3)	128.1(3)
C(10)-H(10)	0.9800	C(7)-C(4)-S(2)	117.4(3)
C(11)-H(11A)	0.9700	S(3)-C(4)-S(2)	114.4(3)
C(11)-H(11B)	0.9700	C(6B)-C(5A)-S(3)	114.3(11)
C(12)-H(12A)	0.9600	C(6B)-C(5A)-H(5A1)	108.7
C(12)-H(12B)	0.9600	S(3)-C(5A)-H(5A1)	108.7
C(12)-H(12C)	0.9600	C(6B)-C(5A)-H(5A2)	108.7
C(14)-C(16)	1.483(9)	S(3)-C(5A)-H(5A2)	108.7
C(14)-C(15)	1.500(8)	H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	107.6
C(14)-H(14)	0.9800	C(6A)-C(5B)-S(3)	113.5(11)

Annexe B : Données cristallographiques

C(6A)-C(5B)-H(5B1)	108.9	O(1)-C(11)-H(11B)	110.9
S(3)-C(5B)-H(5B1)	108.9	C(10)-C(11)-H(11B)	110.9
C(6A)-C(5B)-H(5B2)	108.9	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.9
S(3)-C(5B)-H(5B2)	108.9	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
H(5B1)-C(5B)-H(5B2)	107.7	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5B)-C(6A)-S(4)	117.7(10)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5B)-C(6A)-H(6A1)	107.9	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
S(4)-C(6A)-H(6A1)	107.9	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5B)-C(6A)-H(6A2)	107.9	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
S(4)-C(6A)-H(6A2)	107.9	N(2)-C(13)-O(2)	118.9(4)
H(6A1)-C(6A)-H(6A2)	107.2	N(2)-C(13)-C(8)	127.1(4)
C(5A)-C(6B)-S(4)	113.1(10)	O(2)-C(13)-C(8)	114.0(4)
C(5A)-C(6B)-H(6B1)	109.0	C(16)-C(14)-N(2)	113.6(5)
S(4)-C(6B)-H(6B1)	109.0	C(16)-C(14)-C(15)	114.0(6)
C(5A)-C(6B)-H(6B2)	109.0	N(2)-C(14)-C(15)	103.2(4)
S(4)-C(6B)-H(6B2)	109.0	C(16)-C(14)-H(14)	108.6
H(6B1)-C(6B)-H(6B2)	107.8	N(2)-C(14)-H(14)	108.6
C(4)-C(7)-S(4)	127.7(3)	C(15)-C(14)-H(14)	108.6
C(4)-C(7)-S(5)	118.0(3)	O(2)-C(15)-C(14)	105.8(4)
S(4)-C(7)-S(5)	114.2(4)	O(2)-C(15)-H(15A)	110.6
C(1)-C(8)-C(13)	127.0(4)	C(14)-C(15)-H(15A)	110.6
C(1)-C(8)-S(6)	117.4(3)	O(2)-C(15)-H(15B)	110.6
C(13)-C(8)-S(6)	115.6(5)	C(14)-C(15)-H(15B)	110.6
N(1)-C(9)-O(1)	118.6(4)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.7
N(1)-C(9)-C(1)	127.1(4)	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5
O(1)-C(9)-C(1)	114.3(3)	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5
N(1)-C(10)-C(11)	102.9(3)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(1)-C(10)-C(12)	108.5(4)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	111.8(4)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
N(1)-C(10)-H(10)	111.1	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(11)-C(10)-H(10)	111.1	O(3)-C(17)-W(1)	172.1(5)
C(12)-C(10)-H(10)	111.1	O(4)-C(18)-W(1)	170.4(5)
O(1)-C(11)-C(10)	104.3(4)	O(5)-C(19)-W(1)	178.3(5)
O(1)-C(11)-H(11A)	110.9	O(6)-C(20)-W(1)	178.6(6)
C(10)-C(11)-H(11A)	110.9		

2-TTF-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine 20

Empirical formula	C ₄₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₈ S ₁₆
Formula weight	1373.81
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71070 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 7.466 Å α = 89.92° b = 3.953 Å β = 97.85° c = 47.346 Å γ = 89.97°
Volume	1384.2 Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.648 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.689 mm ⁻¹
F(000)	704
Crystal size	? x ? x ? mm ³
Theta range for data collection	4.04 to 22.00°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -3 ≤ k ≤ 4, -46 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	4532
Independent reflections	1580 [R(int) = 0.2262]
Completeness to theta = 22.00°	93.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1580 / 0 / 176
Goodness-of-fit on F ²	0.916
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0749, wR2 = 0.0969
R indices (all data)	R1 = 0.2398, wR2 = 0.1341
Largest diff. peak and hole	0.374 and -0.352 e.Å ⁻³

Annexe B : Données cristallographiques

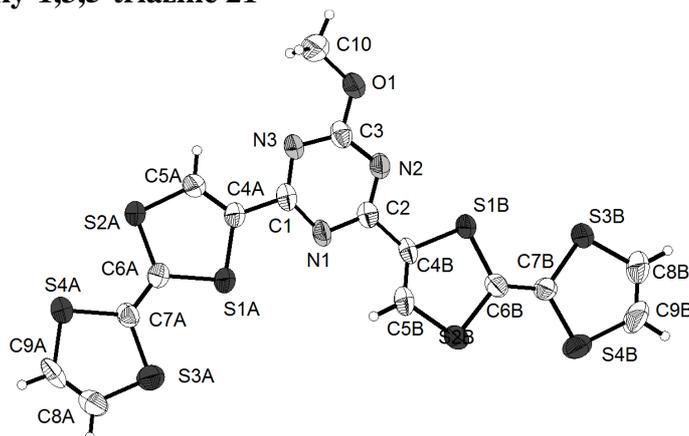
Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3144(3)	2705(7)	1324(1)	41(1)
S(2)	6340(4)	2902(7)	1772(1)	46(1)
S(3)	711(4)	6100(7)	1781(1)	45(1)
S(4)	3983(4)	6365(7)	2209(1)	48(1)
N(1)	3726(12)	100(20)	770(2)	34(3)
N(2)	6777(10)	-1890(20)	906(2)	33(3)
N(3)	5249(15)	-2900(20)	432(2)	39(3)
O(1)	2347(10)	-891(19)	324(2)	52(3)
O(2)	8081(11)	-4618(18)	557(2)	53(2)
C(1)	5191(13)	1060(30)	1245(3)	31(3)
C(2)	6624(13)	1130(30)	1444(2)	43(4)
C(3)	4014(12)	3830(30)	1669(2)	38(3)
C(4)	3038(12)	5100(20)	1861(2)	31(3)
C(5)	541(15)	7670(30)	2119(3)	50(4)
C(6)	1952(15)	7690(30)	2314(3)	53(4)
C(7)	5223(16)	-410(30)	962(3)	33(3)
C(8)	6625(18)	-3000(30)	637(3)	42(4)
C(9)	3856(18)	-1320(30)	514(3)	39(4)
C(10)	9644(13)	-5040(30)	770(2)	61(4)
C(11)	2364(13)	-2310(30)	45(2)	52(4)

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

S(1)-C(3)	1.733(11)	C(9)-N(1)-C(7)	112.7(11)
S(1)-C(1)	1.748(9)	C(8)-N(2)-C(7)	111.2(10)
S(2)-C(2)	1.743(11)	C(8)-N(3)-C(9)	111.4(12)
S(2)-C(3)	1.777(9)	C(9)-O(1)-C(11)	116.8(9)
S(3)-C(5)	1.740(11)	C(8)-O(2)-C(10)	117.4(10)
S(3)-C(4)	1.771(9)	C(2)-C(1)-C(7)	123.2(11)
S(4)-C(6)	1.739(11)	C(2)-C(1)-S(1)	118.8(10)
S(4)-C(4)	1.775(10)	C(7)-C(1)-S(1)	117.9(9)
N(1)-C(9)	1.349(13)	C(1)-C(2)-S(2)	117.3(9)
N(1)-C(7)	1.356(11)	C(4)-C(3)-S(1)	124.7(8)
N(2)-C(8)	1.338(13)	C(4)-C(3)-S(2)	119.5(9)
N(2)-C(7)	1.356(11)	S(1)-C(3)-S(2)	115.6(6)
N(3)-C(8)	1.314(13)	C(3)-C(4)-S(3)	123.2(9)
N(3)-C(9)	1.317(13)	C(3)-C(4)-S(4)	123.6(8)
O(1)-C(9)	1.352(12)	S(3)-C(4)-S(4)	112.9(6)
O(1)-C(11)	1.438(9)	C(6)-C(5)-S(3)	120.1(10)
O(2)-C(8)	1.359(12)	C(5)-C(6)-S(4)	116.6(11)
O(2)-C(10)	1.443(10)	N(2)-C(7)-N(1)	125.7(12)
C(1)-C(2)	1.329(12)	N(2)-C(7)-C(1)	118.0(11)
C(1)-C(7)	1.464(13)	N(1)-C(7)-C(1)	116.1(12)
C(3)-C(4)	1.339(12)	N(3)-C(8)-N(2)	130.6(12)
C(5)-C(6)	1.303(12)	N(3)-C(8)-O(2)	112.4(13)
		N(2)-C(8)-O(2)	117.0(13)
C(3)-S(1)-C(1)	94.2(5)	N(3)-C(9)-N(1)	128.2(12)
C(2)-S(2)-C(3)	94.1(5)	N(3)-C(9)-O(1)	118.9(13)
C(5)-S(3)-C(4)	94.3(5)	N(1)-C(9)-O(1)	112.9(13)
C(6)-S(4)-C(4)	95.7(5)		

2,4-TTF-6-diméthoxy-1,3,5-triazine 21

Empirical formula	C ₁₆ H ₉ N ₃ O ₈	
Formula weight	515.74	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.9147(15) Å	α = 90°.
	b = 7.8187(6) Å	β = 124.40(2)°.
	c = 21.2663(9) Å	γ = 90°.
Volume	4104.8(9) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.669 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.884 mm ⁻¹	
F(000)	2096	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.73 to 25.00°.	
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 35, -8 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	14695	
Independent reflections	3594 [R(int) = 0.0841]	
Completeness to theta = 25.00°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.82028	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3594 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	1.001	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0537, wR2 = 0.0887	
R indices (all data)	R1 = 0.1299, wR2 = 0.1068	
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.289 e.Å ⁻³	

Annexe B : Données cristallographiques

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1A)	1549(1)	-2704(2)	2122(1)	56(1)
S(2A)	503(1)	-3318(2)	648(1)	65(1)
S(3A)	1985(1)	-6394(2)	1967(1)	55(1)
S(4A)	942(1)	-6989(2)	498(1)	64(1)
S(1B)	2453(1)	4371(2)	4282(1)	49(1)
S(2B)	3367(1)	1932(2)	4916(1)	53(1)
S(3B)	3212(1)	7152(2)	5530(1)	60(1)
S(4B)	4159(1)	4895(2)	6181(1)	64(1)
N(1)	1655(1)	459(4)	2892(2)	44(1)
N(2)	1398(1)	3216(5)	3067(2)	44(1)
N(3)	745(1)	1475(5)	2032(2)	44(1)
O(1)	551(1)	4152(4)	2269(2)	55(1)
C(1)	1143(2)	317(6)	2280(2)	43(1)
C(2)	1758(2)	1971(6)	3260(2)	40(1)
C(3)	906(2)	2874(6)	2457(2)	43(1)
C(4A)	1019(2)	-1235(6)	1824(2)	45(1)
C(5A)	555(2)	-1536(6)	1160(3)	54(1)
C(6A)	1154(2)	-4106(6)	1348(2)	47(1)
C(7A)	1333(2)	-5620(5)	1284(2)	41(1)
C(8A)	1869(2)	-8370(6)	1556(3)	64(1)
C(9A)	1402(2)	-8652(6)	905(3)	64(1)
C(4B)	2312(2)	2304(5)	3895(2)	40(1)
C(5B)	2730(2)	1222(6)	4182(2)	49(1)
C(6B)	3144(2)	3959(5)	4990(2)	41(1)
C(7B)	3462(2)	5145(5)	5506(2)	41(1)
C(8B)	3800(2)	7849(7)	6332(3)	69(2)
C(9B)	4223(2)	6837(7)	6633(3)	82(2)
C(10)	10(2)	3972(7)	1594(3)	73(2)

Annexe B : Données cristallographiques

Bond lengths [Å] and angles [°].

(1A)-C(4A)	1.760(5)	C(8B)-S(3B)-C(7B)	95.7(3)
S(1A)-C(6A)	1.764(6)	C(9B)-S(4B)-C(7B)	93.7(3)
S(2A)-C(5A)	1.720(4)	C(1)-N(1)-C(2)	113.4(4)
S(2A)-C(6A)	1.763(7)	C(3)-N(2)-C(2)	114.3(4)
S(3A)-C(8A)	1.712(5)	C(3)-N(3)-C(1)	112.9(4)
S(3A)-C(7A)	1.755(7)	C(3)-O(1)-C(10)	118.6(4)
S(4A)-C(9A)	1.728(5)	N(1)-C(1)-N(3)	126.7(4)
S(4A)-C(7A)	1.761(5)	N(1)-C(1)-C(4A)	115.8(4)
S(1B)-C(4B)	1.754(4)	N(3)-C(1)-C(4A)	117.5(4)
S(1B)-C(6B)	1.769(7)	N(2)-C(2)-N(1)	125.3(4)
S(2B)-C(5B)	1.736(7)	N(2)-C(2)-C(4B)	117.0(4)
S(2B)-C(6B)	1.762(4)	N(1)-C(2)-C(4B)	117.6(4)
S(3B)-C(8B)	1.706(7)	N(3)-C(3)-N(2)	127.4(4)
S(3B)-C(7B)	1.752(4)	N(3)-C(3)-O(1)	119.4(4)
S(4B)-C(9B)	1.749(6)	N(2)-C(3)-O(1)	113.2(4)
S(4B)-C(7B)	1.750(7)	C(5A)-C(4A)-C(1)	124.9(4)
N(1)-C(1)	1.341(7)	C(5A)-C(4A)-S(1A)	117.1(4)
N(1)-C(2)	1.353(5)	C(1)-C(4A)-S(1A)	117.5(4)
N(2)-C(3)	1.329(7)	C(4A)-C(5A)-S(2A)	118.8(4)
N(2)-C(2)	1.333(5)	C(7A)-C(6A)-S(2A)	122.6(3)
N(3)-C(3)	1.324(5)	C(7A)-C(6A)-S(1A)	123.3(4)
N(3)-C(1)	1.343(5)	S(2A)-C(6A)-S(1A)	114.1(3)
O(1)-C(3)	1.344(5)	C(6A)-C(7A)-S(3A)	122.9(3)
O(1)-C(10)	1.440(7)	C(6A)-C(7A)-S(4A)	123.1(4)
C(1)-C(4A)	1.465(6)	S(3A)-C(7A)-S(4A)	114.0(3)
C(2)-C(4B)	1.453(7)	C(9A)-C(8A)-S(3A)	118.4(4)
C(4A)-C(5A)	1.328(7)	C(8A)-C(9A)-S(4A)	118.2(4)
C(6A)-C(7A)	1.337(6)	C(5B)-C(4B)-C(2)	126.3(4)
C(8A)-C(9A)	1.317(8)	C(5B)-C(4B)-S(1B)	117.0(4)
C(4B)-C(5B)	1.337(6)	C(2)-C(4B)-S(1B)	116.5(3)
C(6B)-C(7B)	1.337(6)	C(4B)-C(5B)-S(2B)	118.5(4)
C(8B)-C(9B)	1.312(7)	C(7B)-C(6B)-S(2B)	124.5(3)
		C(7B)-C(6B)-S(1B)	121.4(4)
C(4A)-S(1A)-C(6A)	94.4(3)	S(2B)-C(6B)-S(1B)	114.0(2)
C(5A)-S(2A)-C(6A)	95.0(3)	C(6B)-C(7B)-S(4B)	124.2(4)
C(8A)-S(3A)-C(7A)	94.6(3)	C(6B)-C(7B)-S(3B)	121.8(3)
C(9A)-S(4A)-C(7A)	93.9(3)	S(4B)-C(7B)-S(3B)	114.0(2)
C(4B)-S(1B)-C(6B)	95.0(2)	C(9B)-C(8B)-S(3B)	117.4(5)
C(5B)-S(2B)-C(6B)	95.1(2)	C(8B)-C(9B)-S(4B)	118.6(4)

