



HAL
open science

Ligands Électroactifs Multifonctionnels et Chiralité Hélicoïdale dans les Tétrathiafulvalènes

Thomas Biet

► **To cite this version:**

Thomas Biet. Ligands Électroactifs Multifonctionnels et Chiralité Hélicoïdale dans les Tétrathiafulvalènes. Chimie organique. Université d'Angers, 2012. Français. NNT: . tel-00829433

HAL Id: tel-00829433

<https://theses.hal.science/tel-00829433v1>

Submitted on 3 Jun 2013

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.

Thèse de Doctorat

Thomas Biet

*Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'Université d'Angers
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans*

*Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie Organique et Inorganique Moléculaire
Laboratoire : Moltech Anjou – UMR CNRS 6200 ; Université d'Angers;
2 Bd Lavoisier; F-49045-Angers Cedex, France*

Soutenu le 23 novembre 2012

École doctorale : 3mpl
Thèse N° 1260

Ligands Électroactifs Multifonctionnels et Chiralité Hélicoïdale dans les Tétrathiafulvalènes

JURY

Rapporteurs : **M. Frédéric PAUL**, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
M. Damien PRIM, Professeur, Université de Versailles St Quentin en Yvelines

Examineurs : **Mme Hatsumi MORI**, Professeur, Université de Tokyo
M. Marc FOURMIGUÉ, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
M. Marc SALLÉ, Professeur, Université d'Angers
Mme Jeanne CRASSOUS, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
M. Narcis AVARVARI, Directeur de recherche, Université d'Angers

Directeur de Thèse : **M. Narcis AVARVARI**, Directeur de recherche, Université d'Angers

Table des matières

Introduction générale.....	7
----------------------------	---

CHAPITRE I – Le tétrathiafulvalène, présentation générale

1) Présentation du motif	11
2) Premières découvertes : vers des conducteurs organiques	11
3) Nouvelles applications	13

CHAPITRE II – Ligands électroactifs à base de tétrathiafulvalène

1) Les ligands à base de TTF	17
1.1) TTF-phosphines	17
1.2) TTF-pyridines	18
2) TTF-oxazolines.....	20
3) TTF-diazoles.....	21
4) Triazole	21
4.1) Généralités et synthèse	21
4.2) Coordination et propriétés physiques	25
4.3) Association avec le TTF	27

CHAPITRE III – Les tétrathiafulvalènes chiraux

1) Intérêt de la chiralité	31
2) Sels conducteurs à base de TTF et anions chiraux	32
3) Les tétrathiafulvalènes chiraux	33
3.1) Chiralité ponctuelle	33
3.2) Chiralité axiale	36
3.3) Chiralité hélicoïdale	37

CHAPITRE IV – Tétrathiafulvalènes-triazoles

1) Introduction.....	41
2) Synthèse et étude de TTFs mono-triazoles	42
2.1) Synthèse de dérivés 4-TTF-1,2,3-triazoles par CuAAC.....	42
2.2) Synthèse de dérivés 5-TTF-1,2,3-triazoles par RuAAC	45
2.3) Études voltampérométriques et UV-vis.....	48
2.4) Calculs théoriques	49
2.5) Modulation de l'azide	51
2.6) Chimie de coordination.....	53
2.7) Vers les TTF-triazolium	58
2.8) Conclusion	61

3) Synthèse et étude de TTF-1,2,3-triazoles polydentates	61
3.1) <i>ortho-bis(triazole)-TTF</i>	61
3.2) <i>Ligand bidentate TTF-triazole</i>	66
3.3) <i>Ligand tridentate TTF-triazole</i>	67
4) TTF-1,2,3-triazole polydentates : Chimie de coordination	69
4.1) <i>Coordination avec le ligand bidentate 14</i>	69
4.2) <i>Coordination avec le ligand tridentate 15</i>	74
4.3) <i>Polymère de coordination avec le ligand tridentate 15</i>	77
5) Conclusion	78

CHAPITRE V – Tétrathiafulvalène-bis(bis-oxazoline)

1) Introduction	81
2) Synthèse et étude d'un TTF-bis(bis-oxazoline)	82
2.1) <i>Synthèse</i>	82
2.2) <i>Études voltampérométriques et UV-vis</i>	83
3) Chimie de coordination	84
3.1) <i>Synthèse et caractérisation d'un complexe de tungstène carbonyle</i>	84
3.2) <i>Étude ¹H RMN en température</i>	87
4) Catalyse énantiosélective	89
4.1) <i>Intérêt de nos ligands</i>	89
4.2) <i>Hydrosilylation de l'acétophénone</i>	90
5) Conclusion	91

CHAPITRE VI – Tétrathiafulvalène-hélicènes

1) Introduction sur les hélicènes	95
1.1) <i>Généralités et synthèse</i>	95
1.2) <i>Dichroïsme circulaire</i>	96
1.3) <i>Modulation des propriétés physiques</i>	98
2) Calculs théoriques	99
2.1) <i>Orbitales frontières</i>	99
2.2) <i>Barrières de racémisation</i>	101
2.3) <i>Propriétés chiroptiques</i>	102
3) Élaboration de la voie de synthèse	103
3.1) <i>Construction du motif hélicène autour du tétrathiafulvalène</i>	103
3.2) <i>Construction du motif TTF sur l'hélicène</i>	107
3.3) <i>Conclusion</i>	112
4) Synthèse et étude de dérivés TTF-[4]hélicènes	112
4.1) <i>TTF-[4]hélicène –edt et -diester</i>	112
4.2) <i>Fonctionnalisation du diester-TTF-[4]hélicène</i>	115
4.3) <i>Études voltampérométriques et UV-vis</i>	117
5) Synthèse et étude de dérivés TTF-[6]hélicènes	119
5.1) <i>TTF-[6]hélicène –diester, -edt, -edt(Me)₂</i>	119

5.2) <i>Études voltampérométriques et UV-vis</i>	123
6) Propriétés chiroptiques	125
6.1) <i>Pouvoirs rotatoires</i>	125
6.2) <i>Dichroïsme circulaire</i>	126
7) Conclusion	129

CHAPITRE VII – Vers des complexes dithiolènes hélicoïdaux

1) Présentation	133
2) Hélicènes dithiolates	135
3) Complexes à base d'hélicènes dithiolates	136
3.1) <i>Complexes homoleptiques</i>	136
3.2) <i>Complexes hétéroleptiques</i>	137
3.3) <i>Études voltampérométriques et UV-vis</i>	140
3.4) <i>Luminescence</i>	142
4) Conclusion	143

Conclusion générale	147
----------------------------------	-----

Annex A – Experimental section	151
---	-----

Annex B – Crystallographic data	183
--	-----

- Introduction générale -

Ce mémoire de thèse présente des travaux réalisés axés sur la chimie du tétrathiafulvalène (TTF), et plus particulièrement dans deux thématiques: la première porte sur la synthèse et la caractérisation de ligands électroactifs multifonctionnels, les TTF-triazoles et TTF-bis(bis-oxazolines), tandis que la deuxième est dédiée à la synthèse et l'étude de molécules hélicoïdales, les TTF-hélicènes.

Le premier chapitre présente le tétrathiafulvalène en rappelant ses principales caractéristiques ainsi que ses diverses applications en tant que précurseur de matériaux conducteurs et comme unité électroactive dans des systèmes isolés.

Le second chapitre s'intéresse dans un premier temps aux ligands électroactifs à base de TTF rapportés dans la littérature, avec un accent mis sur les TTF-oxazolines et les TTF-diazoles. Dans un deuxième temps, une description générale du motif triazole est faite ainsi qu'un rappel bibliographique de son utilisation comme précurseur de complexes de métaux de transition.

Le troisième chapitre expose l'intérêt d'associer la chiralité au motif TTF, de manière non-covalente d'abord, en présentant notamment quelques exemples de sels de radicaux cations chiraux, mais aussi de façon covalente avec un résumé rapide des différents types de TTF chiraux déjà étudiés.

Le chapitre IV ouvre la première thématique du travail en présentant la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle classe de ligands électroactifs : les TTF-triazoles. Leur étude en chimie de coordination y est aussi exposée avec l'élaboration de plusieurs complexes de métaux de transitions.

Le chapitre V continue cette thématique et rapporte la synthèse et l'étude, en catalyse asymétrique notamment, d'un TTF-bis(bis-oxazoline).

Le chapitre VI porte sur la seconde thématique de cette thèse et présente la synthèse et la caractérisation des premiers dérivés TTFs hélicoïdaux : les TTF-hélicènes. L'étude de leur propriétés chiroptiques, et notamment leur modulation selon l'état redox du TTF, y est aussi rapportée.

Le dernier chapitre étend cette deuxième thématique vers une autre nouvelle classe de molécules hélicoïdales avec la synthèse et la caractérisation de complexes dithiolènes à base d'hélicène.

- Chapitre I -

Le tétrathiafulvalène, présentation générale

1) Présentation du motif

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un bis hétérocycle soufré de formule brute $C_6H_4S_4$. Son atout principal réside dans sa capacité à céder un ou deux électrons de façon parfaitement réversible. En effet, le TTF s'oxyde à des potentiels relativement bas; 0.37 V/ECS formant alors une espèce radical cation et 0.67 V pour former un dication (Fig. I-1) dont les cycles 1,3-dithiolium correspondants sont aromatiques et ainsi parfaitement plans du fait d'une délocalisation de la charge sur l'ensemble de la molécule.

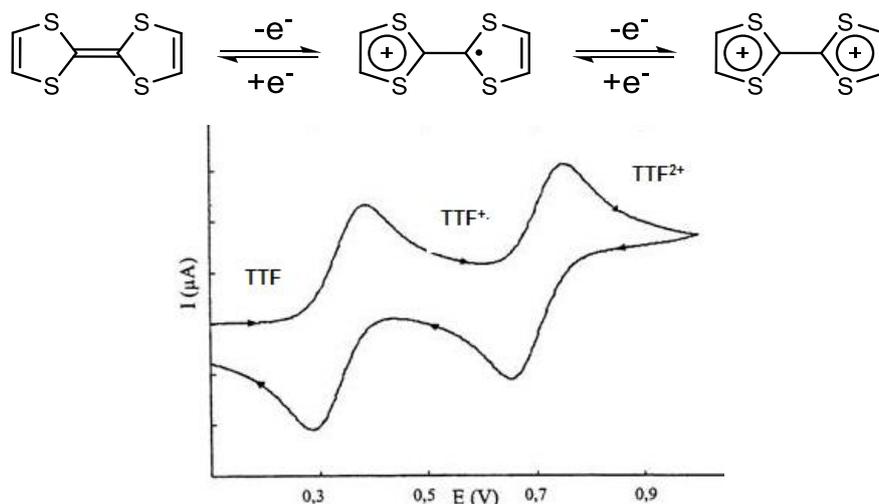


Figure I-1. Les trois états d'oxydation du TTF (haut) ; Voltampérogramme du TTF (réf. ECS, TBAPF₆ 0.1 M dans CH₃CN, 0.1 V.s⁻¹) (bas).

2) Premières découvertes : vers des conducteurs organiques

Le premier dérivé du TTF a été décrit en 1926 par Hurtley et Smiles,¹ cependant ce n'est qu'à partir des années 70 que les recherches sur le TTF se sont accélérées notamment grâce à la découverte de Wudl *et al.*,² qui ont synthétisé le sel chlorure de TTF dont les mesures de conductivité ont révélé un comportement semi-conducteur. En 1973, l'association du TTF et du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) a conduit à la formation d'un complexe à transfert de charge (TTF-TCNQ) considéré comme étant le premier métal organique.³

¹ W. R. H. Hurtley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2263.

² a) F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453; b) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670.

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

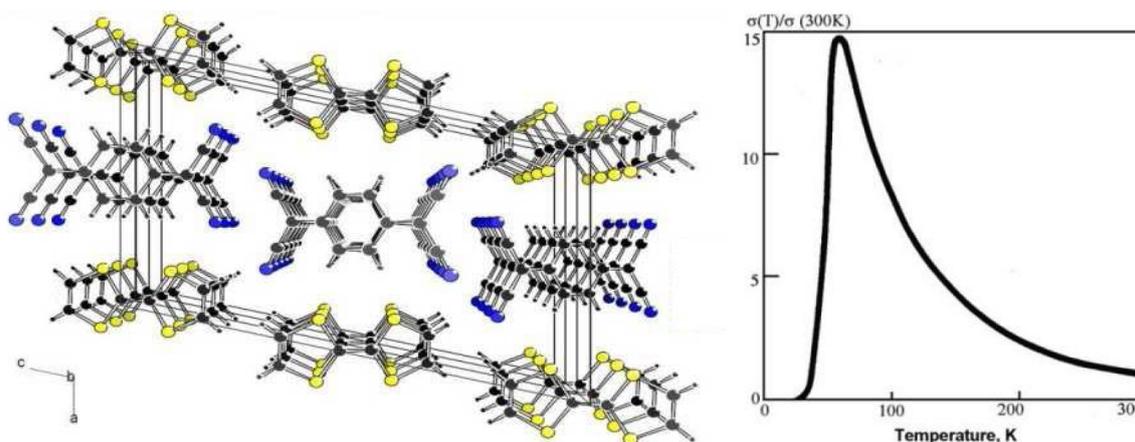


Figure I-2. Structure du TTF-TCNQ vue selon l'axe b (*gauche*) ;
 Courbe de conductivité en fonction de la température (*bas*).

À l'état solide, l'arrangement du TTF-TCNQ (Fig. I-2) est fait d'empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. Dans chaque empilement, le recouvrement orbitalaire des molécules donne naissance à des bandes d'énergie qui induisent la conductivité. Cependant, une limitation s'observe car la conductivité se fait seulement dans la direction de l'empilement donc le TTF-TCNQ est un conducteur monodimensionnel et selon le modèle de Peierls ce type de matériau possède des transitions métal-isolant.

La suite des recherches sur le TTF a en grande partie été consacrée à contourner cette limitation en augmentant la dimensionnalité de ces matériaux. Dans ce sens, la synthèse de tétrachalcogénafulvalènes à base de sélénium⁴ et tellure⁵ a été explorée (Fig. I-3) car ces éléments sont plus volumineux que le soufre, et leurs orbitales, plus diffuses, permettent d'envisager des interactions de Van der Waals plus fortes. Ainsi, Bechgaard *et al.*,⁶ ont décrit la synthèse de sels organiques à base du donneur tétraméthyltétrasélénafulvalène **B** et des anions PF_6^- et ClO_4^- qui ont montré un comportement supraconducteur à l'état solide.

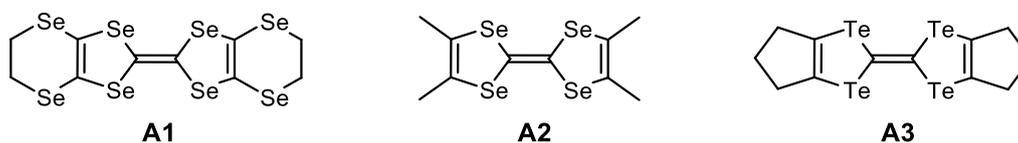


Figure I-3. Exemples de tétrachalcogénafulvalènes à base de Se et Te.

⁴ E. M. Engler, V. V. Patel and R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 835.

⁵ F. Wudl and E. Aharon-Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1154.

⁶ a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, *33*, 1119; b) 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.

Toujours dans la même perspective, les chercheurs ont aussi développé des TTFs en augmentant la taille du système π , soit par extension de la conjugaison du cœur électroactif générant alors des composés appelés TTF étendus tels que **B1**⁷ et **B2**,⁸ ou par formation d'oligomères de TTF **B3**⁹ voir de TTFs fusionnés tels que **B4** (Fig.I-4).¹⁰

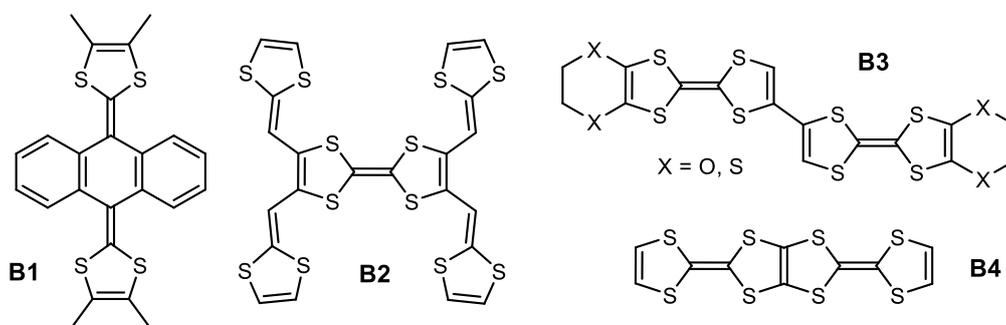


Figure I-4. Exemples de TTF avec un système π étendu.

3) Nouvelles applications

Si les matériaux conducteurs à base de TTF font toujours l'objet d'un intérêt constant depuis les premiers sels conducteurs décrits précédemment, les chimistes ne se sont pas arrêtés à la seule propriété de conductivité que le motif TTF peut apporter. En effet, toujours dans les sels de radicaux cations du TTF, des propriétés physiques supplémentaires, comme le magnétisme¹¹ ou la chiralité,¹² peuvent être introduites par modification du donneur ou de l'anion.

Cependant, pour tirer parti des propriétés physiques de ces matériaux à base de TTF il faut absolument les préparer sous forme de monocristaux. De nombreux travaux ont alors été consacrés à la préparation de matériaux conducteurs organisés, mais non cristallins, comme, par exemple, des films de Langmuir-Blodgett électroactifs,¹³ ou encore des fibres conductrices à base de TTF.¹⁴

⁷ M. R. Bryce and A. J. Moore, *Synth. Met.*, **1988**, 25, 203.

⁸ M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault and Y. Gouriou, *Synth. Met.*, **1991**, 42, 2575.

⁹ a) M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 597; b) M. Iyoda, E. Ogura, K. Hara, Y. Kuwatani, T. Sato, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 335.

¹⁰ Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 24301.

¹¹ E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419.

¹² N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4061.

¹³ T. Le Gall, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, H. Dahlgaard, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3562.

¹⁴ T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14769.

Aussi, un fort accent a été mis sur la synthèse organique autour du cœur TTF et sa fonctionnalisation. Le TTF devient alors un prétendant sérieux pour le domaine de l'électronique organique avec notamment l'élaboration de fils moléculaires commutables **C1** (Fig. I-5),¹⁵ ou encore des transistors à effet de champ.¹⁶

La stabilité de ses états redox et la facilité pour y accéder font du TTF une unité électroactive très utilisée dans les assemblages supramoléculaires.¹⁷ En effet, le TTF est souvent employé comme sonde redox pour des processus de reconnaissance moléculaire **C2**,¹⁸ ou encore dans des machines moléculaires par répulsion électrostatique **C3**.¹⁹

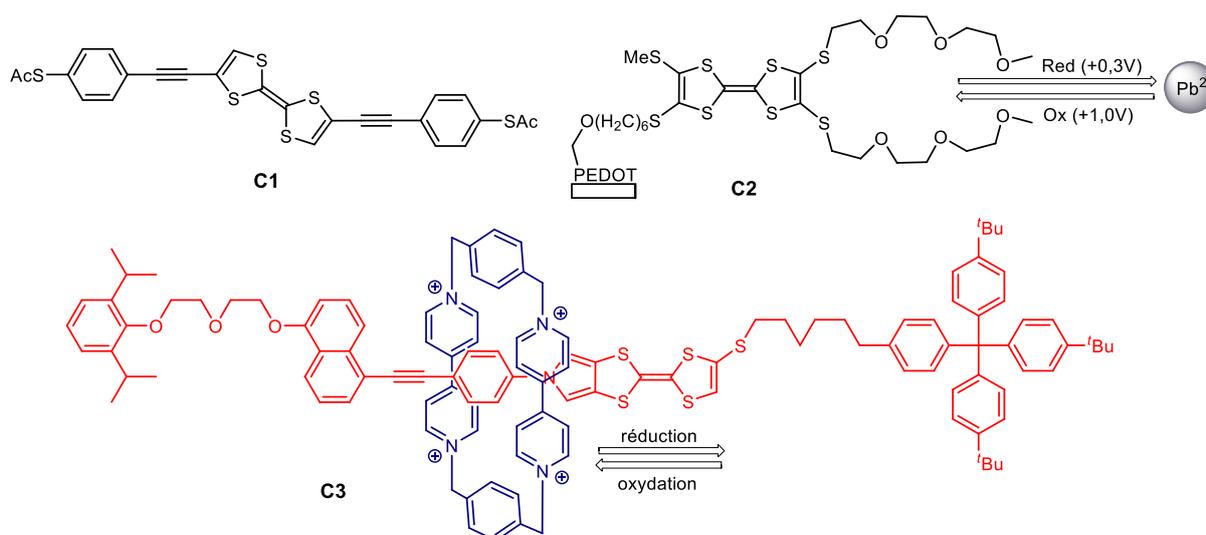


Figure I-5. Exemples d'utilisation du motif TTF dans des macromolécules.

Par ailleurs, la modification de l'état redox du TTF peut servir à la modulation des propriétés physiques (luminescence, magnétisme, ...) et, à partir de ce concept, l'élaboration de ligands électroactifs²⁰ à base de TTF est l'objet de nombreux travaux depuis vingt ans, que nous allons détailler dans le chapitre suivant, notamment dans le but d'obtenir des complexes de métaux de transition multifonctionnels.

¹⁵ a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. Gonzalez, M. Calame, C. Schöenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agrait, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2007**, 4854; b) E. Leary, S. J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R. J. Nichols, S. Nygaard, J. O. Jeppesen, J. Ulstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12204; c) M. Vestergaard, K. Jennum, J. K. Sørensen, K. Kilsa and M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 3175.

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

¹⁷ a) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1372; b) D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.

¹⁸ 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.

¹⁹ 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.

²⁰ D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigue, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 1398.

- Chapitre II -

Ligands électroactifs à base de tétrathiafulvalène

1) Les ligands à base de TTF

La synthèse et la chimie de coordination de ligands électroactifs mono ou polydentates ne cessent de se développer depuis vingt ans. Le tétrathiafulvalène est une espèce électroactive particulièrement intéressante (cf. chapitre I) dont la combinaison avec des molécules aptes à la coordination, plus particulièrement des dérivés azotés et phosphorés, est prometteuse dans la perspective de préparation de ligands donneurs d'électron pour l'obtention de complexes de métaux de transition électroactifs.¹

1.1) TTF-phosphines :

On peut distinguer deux stratégies de synthèse (Fig. II-1) utilisées pour la réalisation de ligands TTF comportant un ou plusieurs substituant phosphines, basées sur la fonctionnalisation de dérivés TTF. Dans ce cas, l'unité TTF a préalablement été synthétisée, compte tenu de la forte réactivité du phosphore en présence d'oxydant ou de réactifs électrophiles.

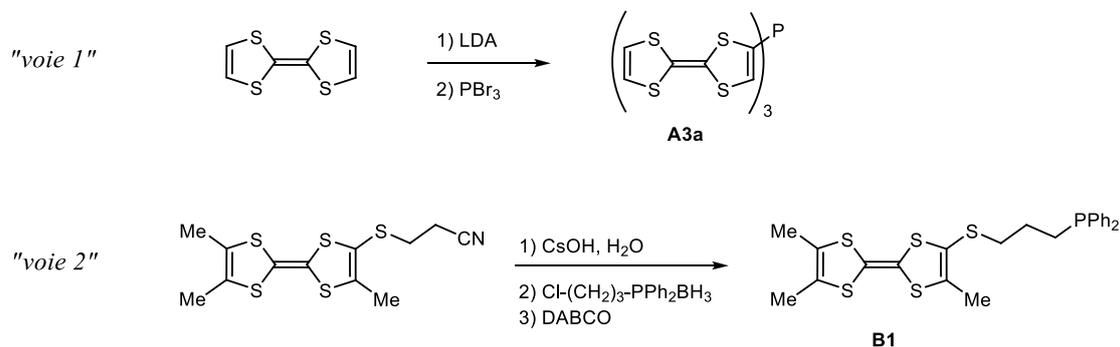


Figure II-1. Exemples de synthèses de TTF-phosphines.

La première stratégie est la lithiation du TTF suivie d'une réaction de substitution nucléophile avec un halogénure de phosphore, dont le premier exemple de TTF-phosphine a été publié par Fourmigué et *al.*² La deuxième stratégie consiste en la déprotection d'un dérivé (cyanoéthylthiolate)-TTF par action d'une base forte puis de la réaction du dérivé thiolate généré avec un halogénure d'alkyle portant un groupement phosphine.³ La première approche permet d'obtenir un ligand où le groupement phosphine est directement lié/conjugué au noyau TTF pendant que la deuxième voie les relie par une chaîne souple non conjuguée.

¹ D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1398.

² M. Fourmigué and P. Batail, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1370.

³ P. Pellon, E. Brule, N. Bellec, K. Chamontin, D. Lorcy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2000**, 1, 4409.

Fort de ces deux stratégies de synthèse, une large bibliothèque de ligands TTF-phosphines a pu être constituée (Fig. II-2), avec des ligands monodentates **A**, bidentates **B** (chélates ou non) mais aussi des ligands bis-TTF-diphosphine **C** ayant notamment des propriétés de valence mixte.⁴

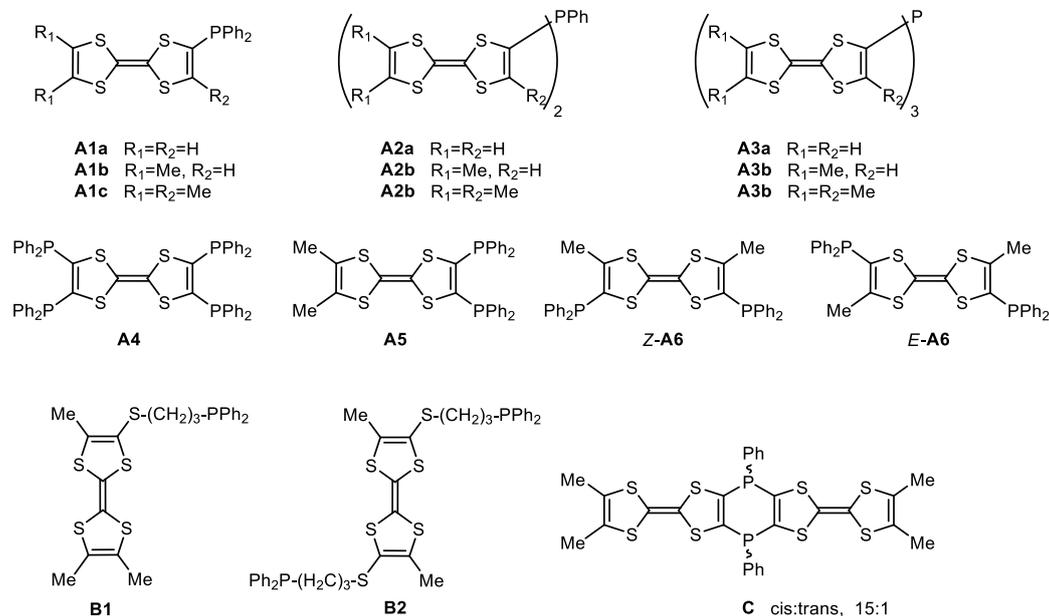


Figure II-2. Les ligands TTF-phosphines.

1.2) TTF-pyridines :

Les premiers exemples de ligands TTF-pyridines (Fig.II-3) ont été rapportés par Okamoto et *al.*⁵ en 1984 qui ont synthétisé **D** par réaction à haute pression du bis-(2-pyridyl)acétylène avec du CS_2 . Et en 1992, Iyoda et *al.*⁶ ont synthétisé le TTF-pyridine **E** par une réaction de couplage de Stille entre un trialkylstannyl-TTF et la 2-bromopyridine. Cette méthode, utilisant un couplage carbone-carbone catalysé au palladium, a été très utilisée et permis de conduire à une grande variété de ligands TTF-pyridines.

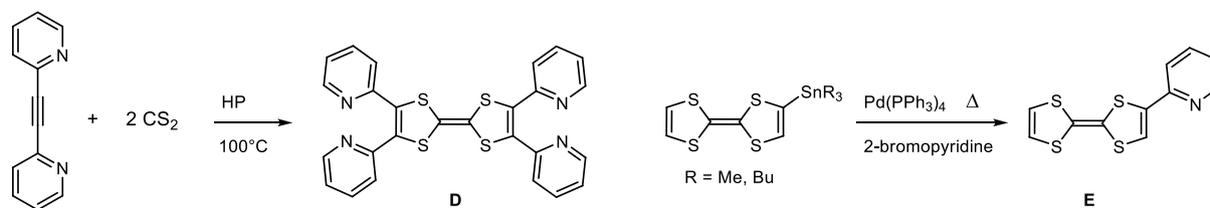


Figure II-3. Les ligands TTF-phosphines.

⁴ N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.*, **2004**, 2794.

⁵ T. Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 2035.

⁶ M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 158.

Ensuite, de nombreuses autres méthodes ont été développées dans la dernière décennie et permis d'obtenir une grande variété de ligands où l'unité pyridine est conjuguée à l'unité TTF : les dérivés imino-pyridines **F**,⁷ obtenus par condensation d'un amino-pyridine avec le TTF-aldéhyde, les TTF-pyridines **G** séparés par un pont éthylène⁸ obtenus par réaction de Wittig et dont la coordination au plomb Pb^{2+} a été étudiée, ou encore les dérivés acétylène⁹ **H** obtenus par un couplage de Sonogashira et ayant permis d'étudier la communication électronique entre le TTF et la pyridine en fonction de la coordination (Fig.II-4).

Toutes ces méthodes de synthèses ont été extrapolées à la 2,2'-bipyridine et permis d'obtenir une autre classe de ligands chélates.¹⁰

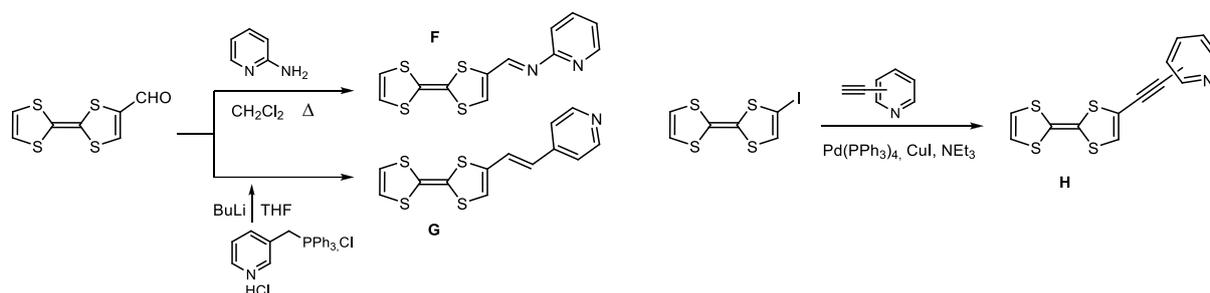


Figure II-4. Exemples de ligands TTF-pyridines.

Enfin, récemment, au sein de notre groupe, ont été développés des ligands électroactifs multifonctionnels TTF-triazine-dipyridylamines **I1** et **I2** (Fig. II-5) synthétisés par couplage de Stille entre le TTF-SnMe₃ et la dichlorotriazine-monodipyridylamine (Cl₂-tz-dpa) ou la chlorotriazine-bis(dipyridylamine) dont les complexes de zinc (II) ont montré d'intéressantes interactions de type anions- π entre le cycle triazine et les anions (chlorure ou perchlorate).¹¹

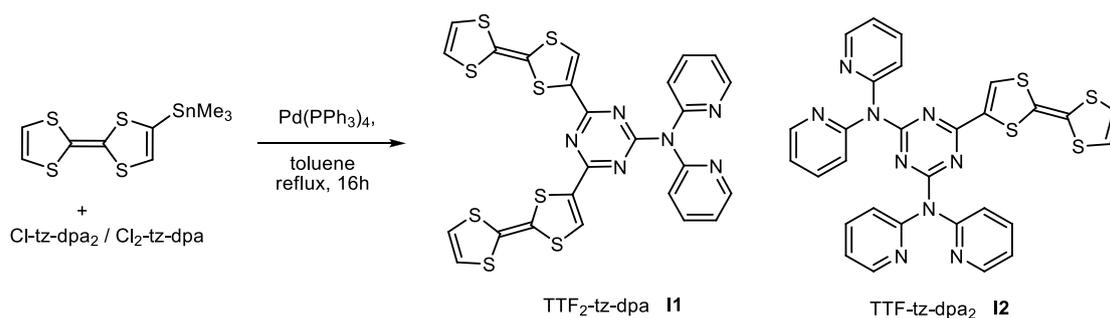


Figure II-5. Exemples de ligands TTF-pyridines.

⁷ a) M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3807 ; b) J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Salle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269.

⁸ a) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3, 737 ; b) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1575.

⁹ Y.-P. Zhao, L.-Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 3632.

¹⁰ a) C. Goze, S.-X. Liu, C. Leiggner, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser, S. Decurtins, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 1345 ; b) S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C. J. Kleverlaan, J. Becher, A.P. Sørensen, P. Hascoat, N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4461.

¹¹ D. G. Branza, A. Fihey, T. Cauchy, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8545.

2) TTF-oxazolines

Plus récemment, le ligand TTF-oxazoline a été étudié notamment dans le but d'application en catalyse homogène asymétrique. Le premier TTF substitué par une oxazoline a été décrit par Chesney et Bryce.¹² Le ligand chiral est très facilement obtenu par réaction entre le chlorure d'acide du TTF et un amino-alcool chiral commercial suivie d'une cyclisation selon les conditions d'Appel (Fig. II-6).

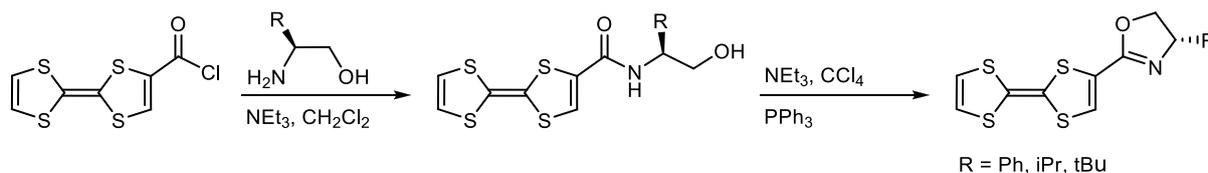


Figure II-6. Synthèse de TTF-oxazoline.

Ensuite, à partir du même principe, notre groupe a développé la synthèse de dérivés EDT-TTF-oxazolines¹³ (Fig. II-7) sous forme racémique et énantiopure. Les conditions de cyclisation en cycle oxazoline emploient ici du chlorométhylsulfonate au lieu de la triphénylphosphine. Les groupements $-PPh_2$ et $-SMe$ ont pu être ajoutés en *ortho* de l'oxazoline. Ces ligands se sont révélés être de bons candidats pour la catalyse asymétrique telle que la substitution nucléophile allylique ou encore l'hydrogénation d'imines.¹⁴ Cette stratégie a plus tard été étendue, lors de la thèse de F. Riobé, au développement des TTF-bis(oxazolines)¹⁵ dont nous discuterons plus tard (Chapitre III) la synthèse et l'étude notamment en catalyse asymétrique.

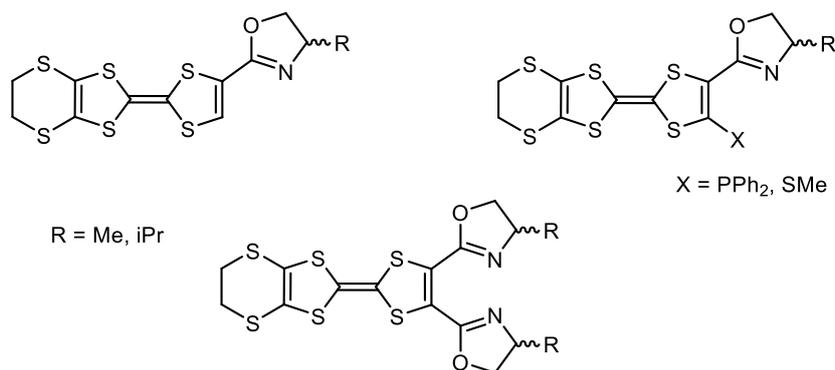


Figure II-7. EDT-TTF-oxazoline et bis(oxazoline).

¹² A. Chesney, M.R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 3247.

¹³ a) C. Rethore, M. Fourmigue, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2004**, 1384 ; b) C. Rethore, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, E. Guillaumon, R. Llusar, M. Fourmigue, N. Avarvari, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 11942.

¹⁴ C. Rethore, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5748.

¹⁵ F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2009**, 3753.

3) TTF-diazoles

Les diazoles sont des cycles à cinq atomes, trois atomes de carbone et deux atomes d'azote. On distingue deux isomères : le 1,2-diazole et le 1,3-diazole respectivement nommés pyrazole et imidazole. Leur association avec le TTF a d'abord été reportée en 2003 par Saito et Morita qui ont synthétisé les premiers TTF-imidazoles par couplage de Stille entre le TTF-SnBu₃ et la 2- ou 4-iodoimidazole-N-protégée.¹⁶ Plus récemment, en 2009,¹⁷ Zuo et You ont développé la synthèse de dérivés TTF-pyrazoles en partant du dérivé thiolate du TTF auquel la substitution nucléophile de la 3-chloro-2,4-pentanedione est effectuée puis le cycle pyrazole est formé par condensation avec de l'hydrazine (Fig. II-8).

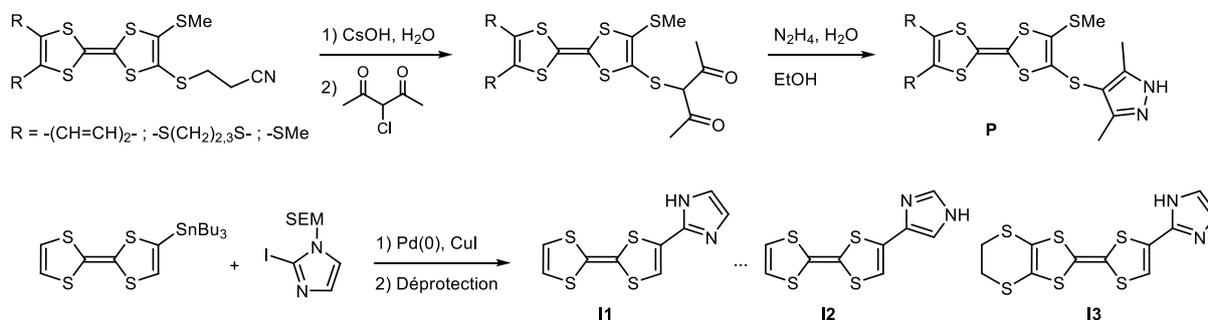


Figure II-8. Synthèse des TTF-pyrazole et -imidazole.

Les dérivés TTF-imidazoles se sont révélés être d'intéressantes briques de bases pour l'élaboration de complexes à transfert de charge par liaison hydrogène¹⁸ et de complexes métalliques pendant que les dérivés pyrazoles ont permis la synthèse et l'étude de complexes de rhénium (I).

4) Triazole

4.1) Généralités et synthèse :

Le cycle triazole, comme les diazoles, est un cycle à cinq mais avec trois atomes d'azote pour deux atomes de carbone. Il se décline sous deux formes régioisomères : 1,2,3-triazole et 1,2,4-triazole (Fig. II-9).

¹⁶ a) Y. Morita, T. Murata, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *Synth. Met.*, **2003**, 135/136, 579 ; b) T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, Y. Nishimura, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, *Chem. Commun.*, **2007**, 4009.

¹⁷ W. Liu, J. Xiong, Y. Wang, X.-H. Zhou, R. Wang, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Organometallics*, **2009**, 28, 755.

¹⁸ T. Murata, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6343.



Figure II-9. Régioisomères du triazole.

Les dérivés 1,2,4-triazoles sont facilement obtenus par la réaction de Einhorn-Brunner (1905)¹⁹ qui consiste en la condensation d'une hydrazine avec un cyanamide. Plus récemment dans la littérature, les voies de synthèses rapportées sont souvent des réactions de cyclisation en milieu acide^{20a} ou des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un dérivé oxime^{19b} (Fig. II-10), ou cyanoimine^{19c} avec des dérivés hydrazines.

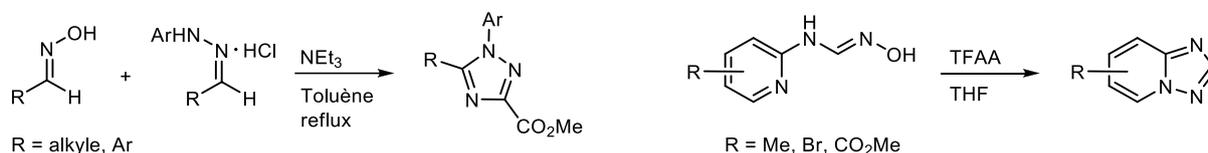


Figure II-10. Exemples voies de synthèses de dérivés 1,2,4-triazoles.

Les dérivés 1,2,3-triazoles, connus depuis plus d'un siècle,²¹ font l'objet depuis une dizaine d'année d'un véritable engouement dans la recherche avec l'essor de la *click chemistry*, qui consiste à générer une molécule par association rapide et sans perte d'atome de petites unités moléculaires. Ce concept a d'abord été décrit par Sharpless²² notamment avec la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen²³ comme réaction phare. Cette réaction peut être catalysée par du cuivre, et ainsi dénommée CuAAC (*Copper Azide-Alkyne Cycloaddition*), et consiste alors en la cycloaddition d'un dérivé azide sur un alcyne vrai assisté par un catalyseur de cuivre (I), très souvent du sulfate de cuivre (II) réduit *in situ* par de l'ascorbate de sodium.

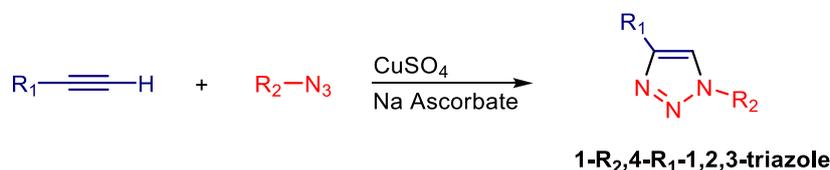


Figure II-11. Réaction CuAAC.

¹⁹ A. Einhorn, E. Bischkopff, B. Szelinski, G. Schupp, E. Spröngerts, C. Ladisch, T. Mauermayer, *Ann. Chem.*, **1905**, 343, 229

²⁰ a) E. Huntsman, J. Balsells, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3761 ; b) L.-Y. Wang, W.-C. Tseng, H.-Y. Lin, F. F. Wong, *Synlett*, **2011**, 1467 ; c) P. Yin, W.-B. Ma, Y. Chen, W.-C. Huang, Y. Deng, L. He, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 5482.

²¹ Michael, A. *J. Prakt. Chem.*, **1893**, 48, 94.

²² H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004.

²³ Huisgen, R., *Proceedings of the Chemical Society of London*, **1961**, 357.

La réaction conduit régiosélectivement à la formation du dérivé 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué, l'atome d'azote portant le groupement R_2 (Fig. II-11) étant considéré comme la position 1. Le mécanisme du cycle catalytique (Fig. II-12) a été proposé en 2005 par Sharpless et Fokin.²⁴

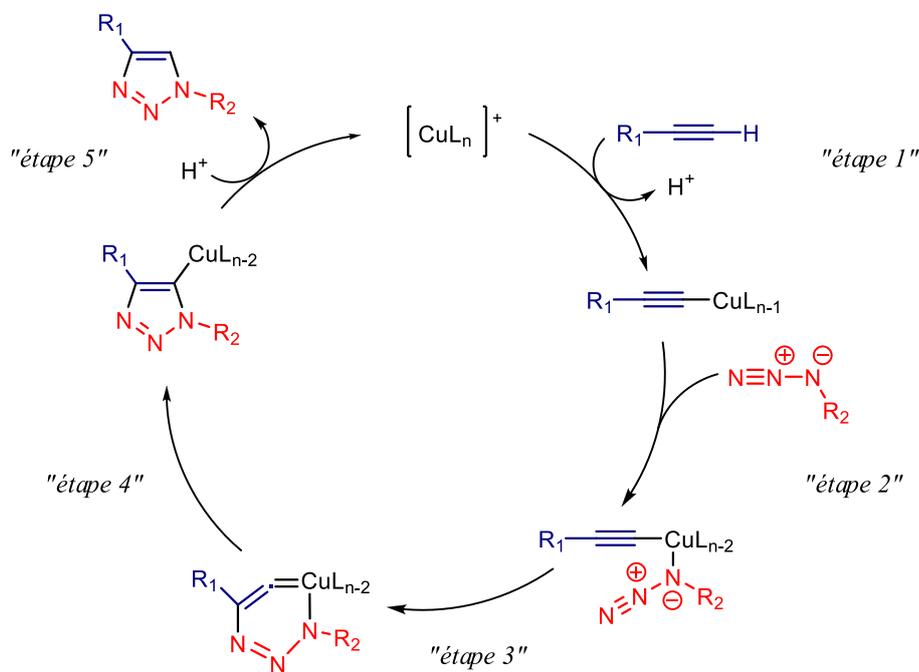


Figure II-12. Mécanisme CuAAC.

Il peut se décomposer en cinq étapes. La première débute par une coordination π de l'alcyne qui va abaisser le pKa ($25 \rightarrow 10$) de l'hydrogène terminal et permettre de le déprotoner pour former un complexe de cuivre acétylure. Ensuite, un échange de ligand permet d'introduire l'azide sur le catalyseur à la place d'un ligand L. Lors de la troisième étape, l'azote terminal de l'azoture va attaquer le carbone substitué de l'alcyne et ainsi former un métallacycle à six de cuivre (III). Ensuite, un dérivé cuivre-triazolyle est obtenu par élimination réductrice formant ainsi le cycle triazole 1,4-disubstitué. Enfin, la dernière étape permet de libérer le cycle triazole par protéolyse et régénère le catalyseur.

Cependant, ce mécanisme s'applique surtout pour le système $\text{CuSO}_4/\text{Na Ascorbate}$ en milieu polaire et protique. Or, d'autres mécanismes sont possibles si une source de cuivre (I) est directement utilisée telle que les halogénures de cuivre (I) CuX , avec notamment la formation de complexes binucléaires pendant le cycle catalytique.²⁵

²⁴ F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 210.

²⁵ V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2210.

Plus récemment, Lin, Jia et Fokin²⁶ ont mis au point la cycloaddition 1,3-dipolaire assisté par un catalyseur de ruthénium type [Cp*RuCl], aussi appelée RuAAC. Ici, la réaction produit de manière régiosélective le dérivé 1,2,3-triazole 1,5-disubstitué (Fig. II-13).

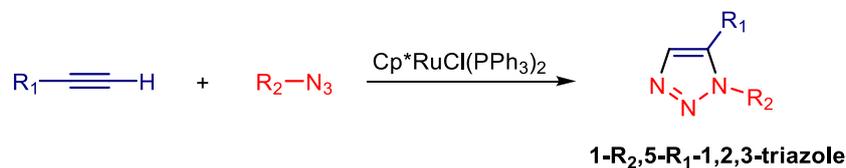


Figure II-13. Réaction RuAAC.

Ils ont également proposé un mécanisme étayé par des calculs DFT qui peut être décrit en quatre étapes (Fig. II-14). La première consiste en l'élimination non-réductrice des deux ligands L, pour activer le complexe, puis l'addition non-oxydante de l'alcyne et de l'azide. Ensuite pour la deuxième étape, un couplage oxydant intervient et forme un ruthénacycle avec la création d'une liaison C-N entre le carbone le plus électronégatif et le moins encombré de l'alcyne et l'azote terminal de l'azide. C'est l'étape clé du cycle catalytique car elle commande la régiosélectivité. La troisième étape, une élimination réductrice, produit le cycle triazole isomère 1,5. Enfin, le catalyseur est régénéré à la dernière étape.

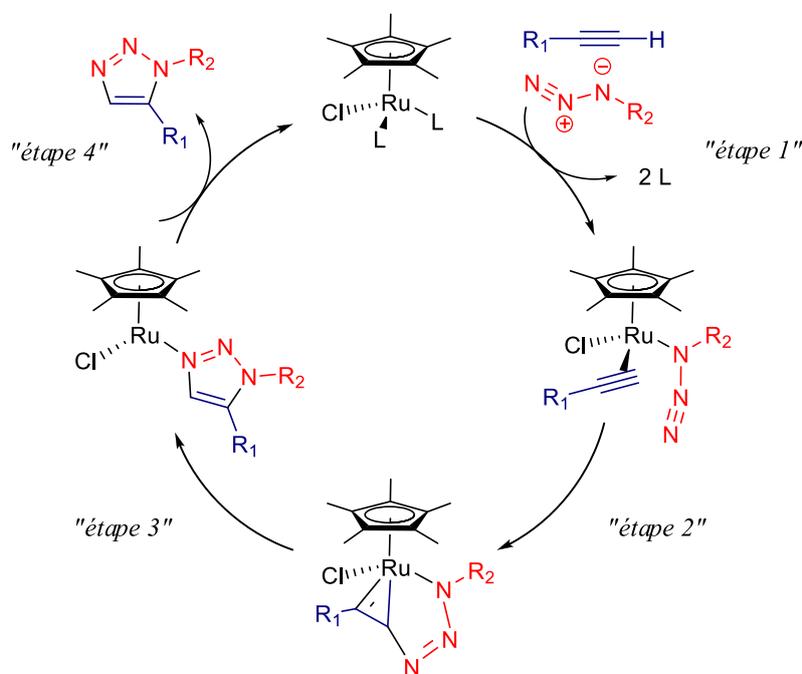


Figure II-14. Mécanisme RuAAC.

²⁶ B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923.

4.2) Coordination et propriétés physiques :

Les triazoles montrent un intérêt grandissant en chimie de coordination dans le but d'obtenir des complexes de métaux de transition aux propriétés remarquables.

Les dérivés 1,2,4-triazoles sont connus dans la littérature pour former des « ponts » par coordination, c'est-à-dire que les deux atomes d'azote adjacents vont chacun se coordiner à un centre métallique (Fig. II-15). Ainsi, se sont souvent des complexes polynucléaires qui sont formés.²⁷

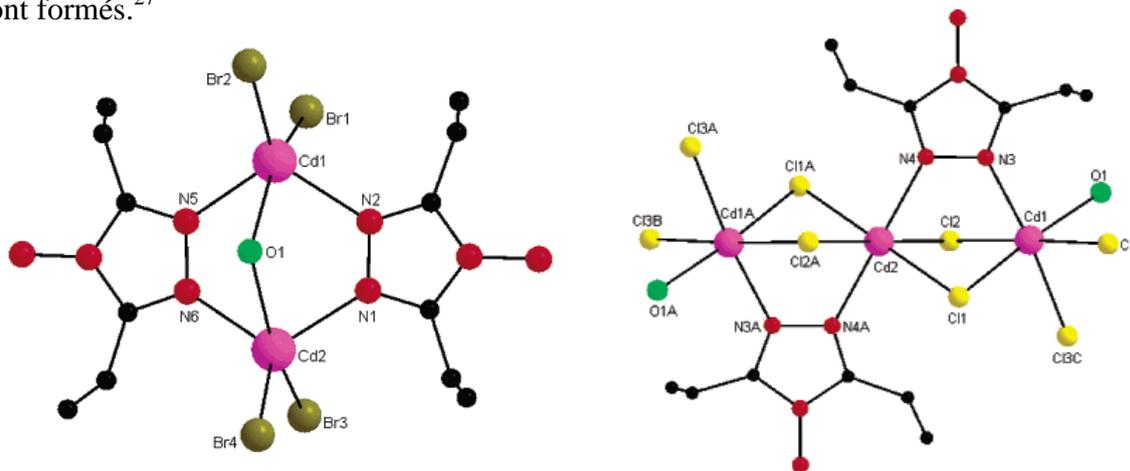


Figure II-15. Complexes de Cadmium avec des ligands 1,2,4-triazoles.

Concernant les dérivés 1,2,3-triazoles, ils n'existent que très peu d'exemples de complexes à base de triazole monodentate. Crowley et *al.* ont reporté la synthèse et caractérisation de complexes de palladium (II) qui forment des cages²⁸ et d'argent (I) qui forment des ponts (Fig. II-16).²⁹

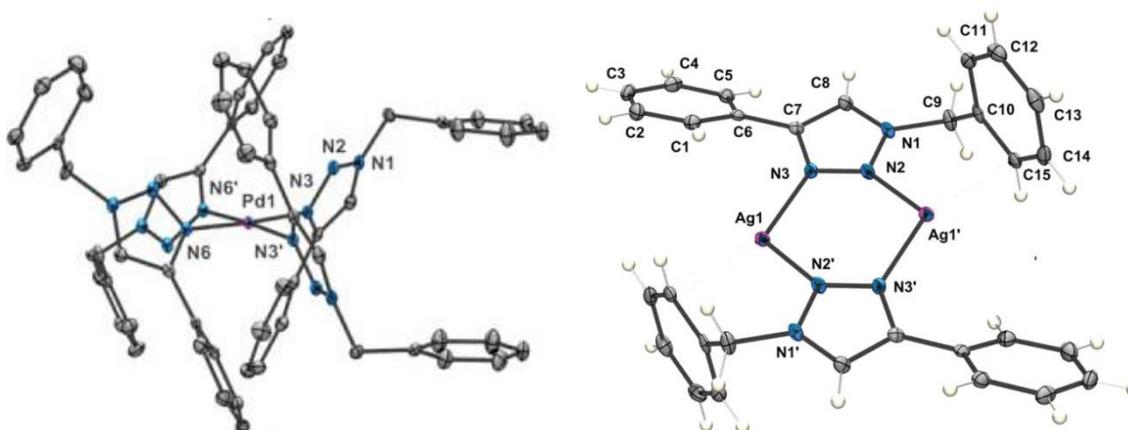


Figure II-16. Complexes à base de ligands monodentates dérivés du 1,2,3-triazole.

²⁷ a) J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200–202, 131 ; b) L. Yi, B. Ding, B. Zhao, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 33.

²⁸ J. D. Crowley, E. L. Gavey, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4035.

²⁹ M. L. Gower, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2371.

Par contre, de nombreux exemples sont référencés dans la littérature où la coordination des dérivés 1,2,3-triazoles est souvent réalisée par l'intermédiaire de ligands chélates,³⁰ c'est-à-dire que le cycle triazole est souvent associé à une autre unité coordinante telle qu'une pyridine (Fig. II-17),³¹ ou une phosphine,³² etc...

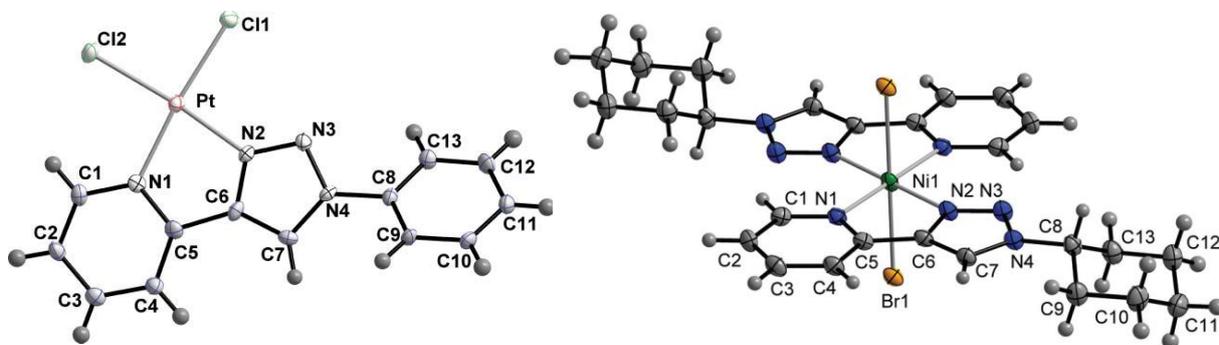


Figure II-17. Complexes à base de ligands chélates dérivés du 1,2,3-triazole.

Aussi, selon le cation métallique, la coordination de dérivés 1,2,3-triazoles engendre des complexes aux propriétés physiques intéressantes. Ainsi, Uppal et *al.*³³ ont obtenu des complexes de rhénium (I) luminescents **M**, R. Bronisz a montré un phénomène de conversion de spin dans des complexes de fer (II) **O**,³⁴ ou encore, P. Bäuerle et *al.*,³⁵ qui ont mis au point des dispositifs de cellules solaires à partir de complexes de ruthénium (II) **N** (Fig. II-18).

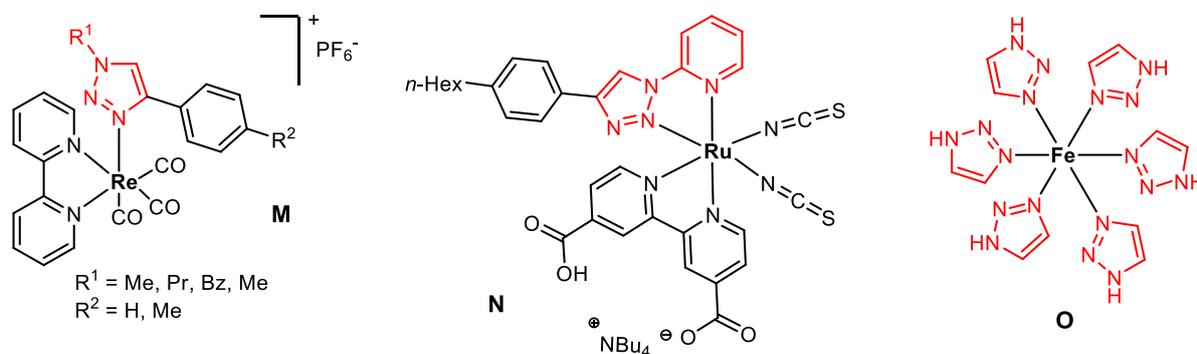


Figure II-18. Complexes à base de ligands dérivés du 1,2,3-triazole.

³⁰ a) J. D. Crowley, P. H. Bandeen, L. R. Hanton, *Polyhedron*, **2010**, 29, 70; b) W. S. Brotherton, P. M. Guha, H. Phan, R. J. Clark, M. Shatruk, L. Zhun, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3655.

³¹ a) D. Schweinfurth, R. Pattacini, S. Strobel, B. Sarkar, *Dalton Trans.*, **2009**, 9291; b) P. M. Guha, H. Phan, J. S. Kinyon, W. S. Brotherton, K. Sreenath, J. T. Simmons, Z. Wang, R. J. Clark, N. S. Dalal, M. Shatruk, L. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3465; c) D. Schweinfurth, C.-Y. Su, S.-C. Wei, P. Braunstein, B. Sarkar, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 12984.

³² H. Struthers, T. L. Mindt, R. Schibli, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 675.

³³ B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7610.

³⁴ R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4463.

³⁵ I. Stengel, A. Mishra, N. Pootrakulchote, S.-J. Moon, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 3726.

4.3) Association avec le TTF :

Avec le TTF, l'unité triazole a été utilisée comme un espaceur; plus particulièrement la *click chemistry* a été utilisée pour relier le cœur TTF à une cyclodextrine dans le but d'obtenir des rotaxanes,³⁶ et aussi pour le relier au pérylène diimide **P** (Fig. II-19) afin d'obtenir un système donneur-accepteur pour l'élaboration de dispositifs optiques.³⁷

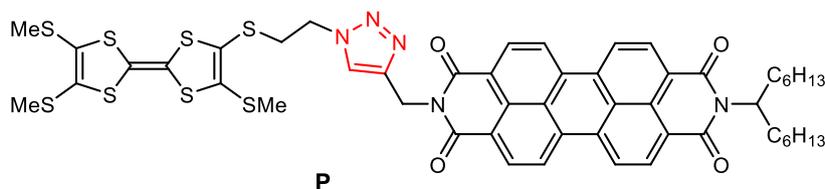


Figure II-19. Exemple d'un TTF associé à l'unité triazole.

Cependant, il n'existe aucun exemple dans la littérature de ligand triazole contenant le motif tétrathiafulvalène. Or, au vu des résultats obtenus avec les pyrazoles et imidazoles, nous pouvons envisager l'élaboration d'une nouvelle classe de ligands électroactifs TTF-triazoles avec de nombreuses perspectives et dont les propriétés pourraient être modulées en fonction du pH ou de la coordination.

³⁶ Y.-L. Zhao, W. R. Dichtel, A. Trabolsi, S. Saha, I. Aprahamian, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11294.

³⁷ K. Qvortrup, M. Å. Petersen, T. Hassenkam, M. B. Nielsen, *Tetrahedron Letters*, **2009**, *50*, 5613.

- Chapitre III -

Les tétrathiafulvalènes chiraux

1) Intérêt de la chiralité

Depuis plusieurs années, un intérêt grandissant existe pour le développement de matériaux multifonctionnels, c'est-à-dire des matériaux au sein desquels au moins deux propriétés physiques sont combinées dans le but d'obtenir des effets synergiques dus aux interactions entre ces propriétés.¹ Plus récemment, l'introduction de la chiralité dans les matériaux conducteurs a permis d'observer un phénomène de synergie : l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement par Rikken et *al.*,² qui ont effectué des mesures de conductivité sur des nanotubes de carbone chiraux dans un champ magnétique parallèle à l'orientation du courant. Ils ont alors pu décrire l'influence directe de la configuration du conducteur chiral sur sa conductivité avec l'équation suivante :

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

où I est l'intensité du courant, B la valeur du champ magnétique parallèle, β est la magnéto-résistance longitudinale qui existe dans tous les conducteurs. Le terme $\chi^{D/L}$ correspond à l'anisotropie magnétochirale électrique, avec $\chi^D = -\chi^L$, et qui, si différent de zéro, implique une différence de résistance entre les deux énantiomères. Par conséquence, des différences entre la conductivité des énantiomères opposés, et également avec celle du composé racémique, peuvent être observées. Cet effet observé est généralement faible et difficile à mesurer, cependant il peut présenter un vif intérêt pour des domaines de la physique tel que la spintronique.³ Et toujours dans ce même domaine, les conducteurs chiraux pourraient servir à l'observation expérimentale d'un effet Hall chiral⁴ (champ magnétique perpendiculaire à la direction du courant).

Or, nous avons vu dans le premier chapitre que les dérivés du tétrathiafulvalène sont d'excellents précurseurs pour l'élaboration de matériaux conducteurs. Ainsi, différentes stratégies pour apporter la chiralité dans ce type de matériaux sont explorées depuis quelques années, notamment dans notre groupe de recherche, afin de réaliser des conducteurs moléculaires chiroptiques à base de tétrathiafulvalène.⁵

¹ a) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 66 ; b) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5419.

² a) V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, K. Kern and G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11315; b) V. Krstic, G. L. J. A. Rikken, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *364*, 51.

³ G. L. J. A. Rikken, J. Folling, P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 236602.

⁴ R. Roy, C. Kallin, *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*, 174513.

⁵ N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4061.

L'apport de la chiralité avec le TTF peut se conceptualiser de deux façons : la première est la fonctionnalisation de manière covalente de l'unité TTF par des groupements chiraux; la deuxième est d'introduire la chiralité dans les sels de radicaux-cations du TTF avec l'utilisation d'anions chiraux par électrocristallisation.

2) Sels conducteurs à base de TTF et anions chiraux

Il existe déjà de nombreux exemples de sels avec des anions inorganiques chiraux et du BEDT-TTF comme donneur achiral. Cependant, dans la majeure partie de ces sels, l'anion chiral est sous sa forme racémique. On recense deux exemples à base de BEDT-TTF où les anions sont présents dans leurs formes énantiopures, le sel à valence mixte [BEDT-TTF]₃[Sb₂(L-tartrate)₂].CH₃CN qui présente un comportement semi-conducteur⁶, tandis que Martin et al. ont obtenu des sels conducteurs chiraux énantio-enrichis en utilisant des anions trisoxalatométallates (III),⁷ aussi connus pour leurs propriétés magnétiques.⁸ Aussi, un sel du donneur EDT-TTF-I₂ et de l'anion énantiopur *D*-camphorsulfonate, montrant une conductivité métallique, a été décrit par Fourmigué et al.⁹ Enfin, plus récemment dans notre groupe, l'électrocristallisation du donneur BEDT-TTF avec l'anion TRISPHAT sous forme racémique a donné un sel dans lequel existe un fort couplage antiferromagnétique entre les unités radicales du BEDT-TTF à l'état solide.¹⁰

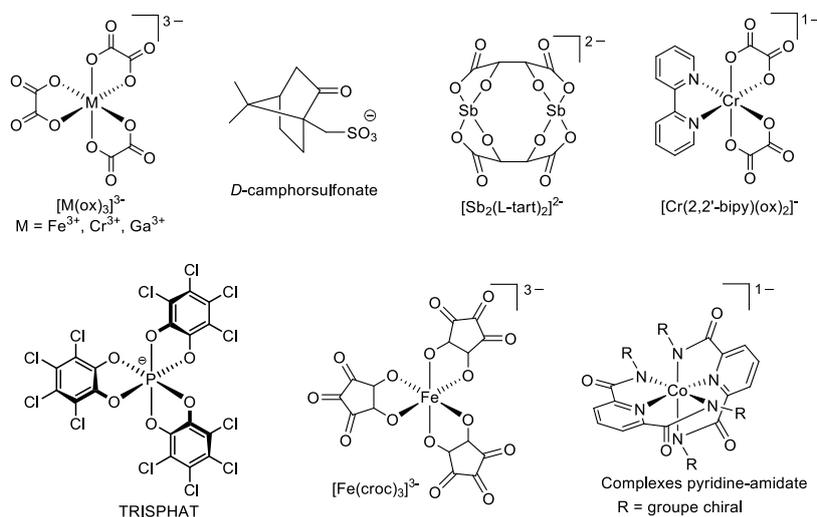


Figure III-1. Anions chiraux utilisés dans les sels avec le BEDT-TTF.

⁶ E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, A. Murcia-Martinez, E. Canadell, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 8072.

⁷ L. Martin, P. Day, S-i. Nakatsuji, J-i. Yamada, H. Akutsu, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1369.

⁸ E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5419.

⁹ M. Bezgunova, K.-S. Shin, P. Auban-Senzier, O. Jeannin and M. Fourmigué, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3926.

¹⁰ F. Riobé, F. Piron, C. Réthoré, A. M. Madalan, C. J. Gómez-García, J. Lacour, J. D. Wallis, N. Avarvari, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 2279.

3) Les tétrathiafulvalènes chiraux

3.1) Chiralité ponctuelle :

Parmi les TTFs directement substitués par des groupements chiraux, on en trouve une large bibliothèque avec le BEDT-TTF comme précurseur.¹¹ En effet, les carbones formant les ponts éthyléniques sont potentiellement asymétriques par ajout d'un autre groupement, le méthyle par exemple. Dunitz, Wallis et *al.*¹² ont préparé le premier donneur énantiopur par addition d'un ester sulfate cyclique énantiopur sur le bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate) de zinc (Fig. III-2), précurseur bien connu dans la chimie des TTFs, formant ainsi une « moitié TTF » chirale qui conduit au (*S,S,S,S*)-TMBEDT-TTF **A** par homocouplage au triéthylphosphite. L'énantiomère (*R,R,R,R*) a, plus tard, été synthétisé de la même manière.¹³

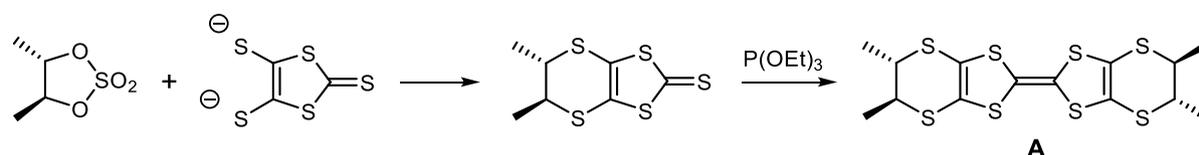


Figure III-2. Synthèse du (*S,S,S,S*)-tétraméthyl-BEDT-TTF.

Cette stratégie de synthèse a été mise à profit pour obtenir une multitude de donneurs chiraux (Fig. III-3), tels que le P-(*S,S*)-DMEDT-TTF **B**, dont l'électrocrystallisation avec l'anion AuBr_2^- a permis d'obtenir un sel conducteur,¹⁴ ou encore les dérivés diméthylBEDT-TTF **E** qui ont conduit à une série de sels radicaux au comportement semi-conducteur avec les anions PF_6^- , ClO_4^- et ReO_4^- ,¹⁵ et un sel supraconducteur avec le ClO_4^- .¹⁶

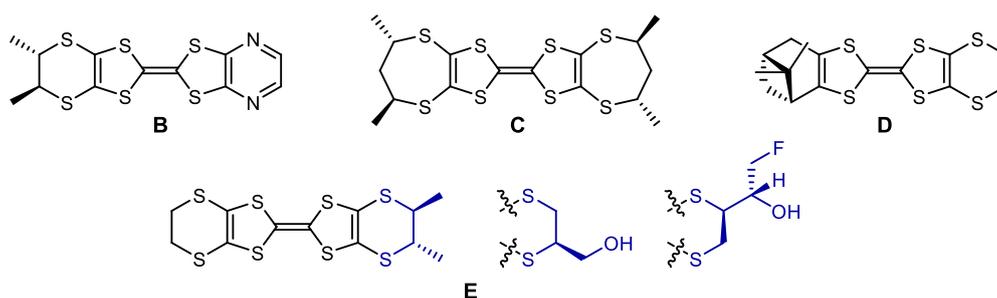


Figure III-3. Autres dérivés chiraux de BEDT-TTF.

¹¹ J. D. Wallis, J.-P. Griffiths, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 357.

¹² J. D. Dunitz, A. Karrer, J. D. Wallis, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 69.

¹³ N. Saygili, R. J. Brown, R. Hoelzl, T. Ozturk, M. Pilkington, L. Vorwerg, J. D. Wallis, M. Qayyum, P. Kathirgamanathan, P. Day, S. S. Turner, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 5015.

¹⁴ 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**, *247*, 509.

¹⁵ S. Matsumiya, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Taruishi, Y. Kawada, M. Tokumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 1949.

¹⁶ J. S. Zambounis, C. W. Mayer, K. Hauenstein, B. Hilti, W. Hofherr, J. Pfeiffer, M. Bürkle, G. Rihs, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 33.

La chiralité peut aussi être introduite sur le motif TTF déjà formé. Récemment dans notre groupe, M. Chas et *al.*¹⁷ ont synthétisé le (*R*)-BEDT-sulfoxyde **F**, où un atome de soufre interne devient asymétrique par sulfoxydation énantiosélective à l'aide de la (+)-(8,8-dichlorocamphorylsulfonyl)oxaziridine (Fig. III-4). Ce composé est inédit car il possède un centre chiral au plus près du chemin de conduction et a été obtenu avec excès énantiomérique de 44 %.

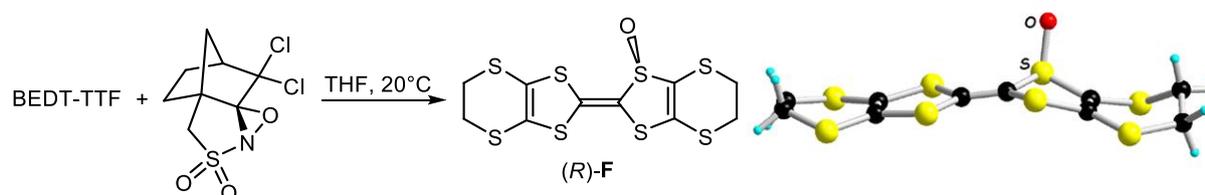


Figure III-4. Synthèse et représentation de la structure du (*R*)-BEDT-TTF-sulfoxyde.

Une autre classe de TTFs chiraux : les TTF-oxazolines dont nous avons vu la synthèse dans le chapitre précédent, se révèlent être des précurseurs chiraux très intéressants dans plusieurs domaines. En effet, les dérivés TTF-mono-oxazolines, synthétisés dans notre groupe par Céline Réthoré¹⁸ ont notamment conduit, par électrocristallisation, à des sels conducteurs issus des deux énantiomères ainsi que de leur mélange racémique (*rac*), (*R*) ou (*S*)-[EDT-TTF-oxazoline-(Me)]₂AsF₆.¹⁹ Les mesures de conductivité ont montré de manière flagrante l'influence de la configuration absolue sur la conductivité (Fig. III-5).

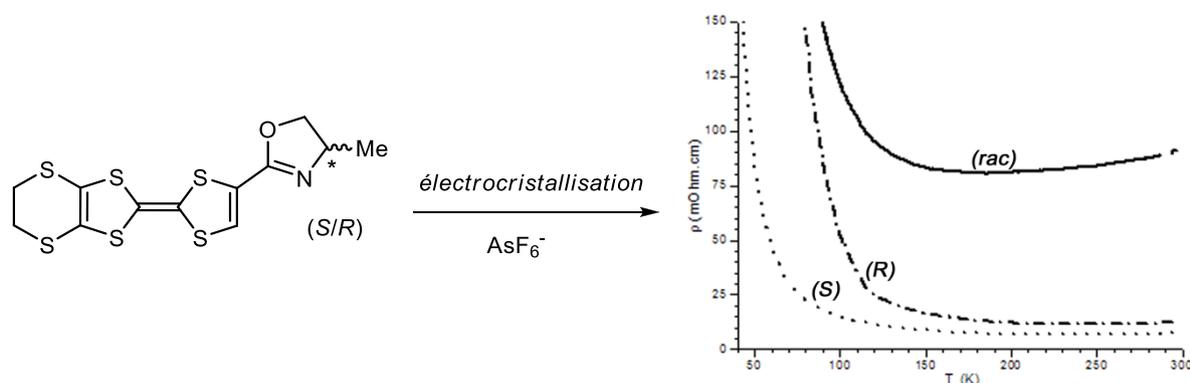


Figure III-5. Conductivités des sels (*rac*), (*R*) et (*S*)-[EDT-TTF-oxazoline-(Me)]₂AsF₆.

En effet, on observe une résistivité plus forte à température ambiante pour le sel issu du composé racémique que pour les sels obtenus avec les donneurs énantiopurs. Ceci s'explique par l'existence d'un désordre structural observé pour le racémique et que l'on ne retrouve pas pour les dérivés énantiopurs.

¹⁷ M. Chas, M. Lemarié, M. Gulea, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2008**, 220.

¹⁸ C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2004**, 1384.

¹⁹ C. Réthoré, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5748.

D'autre part, ces dérivés chiraux de TTF-oxazoline, plus tard extrapolés aux bis(oxazolines) par François Riobé,²⁰ se sont révélés être des candidats intéressants pour la catalyse homogène asymétrique, autre grand intérêt de la chiralité. De plus on peut envisager de moduler les paramètres mécanistiques de la catalyse selon l'état redox du TTF.

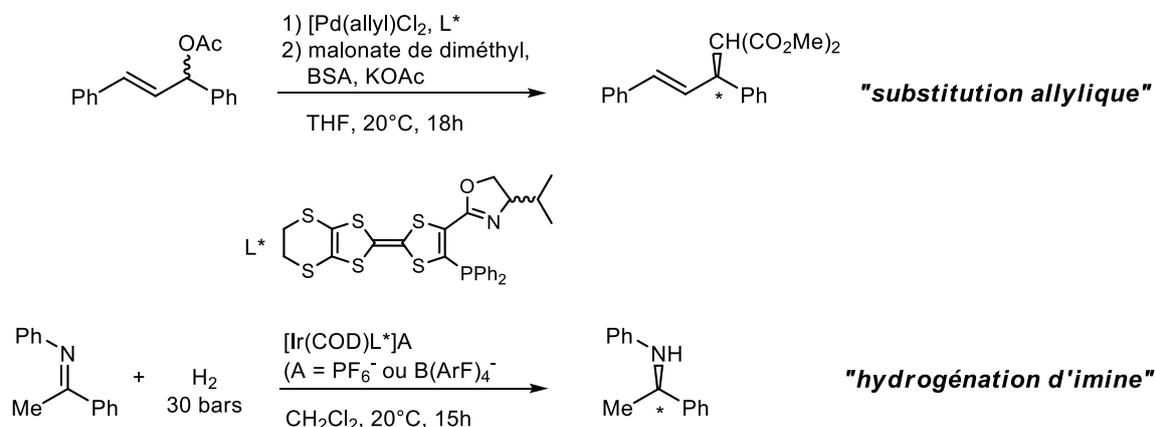


Figure III-6. Réactions tests en catalyse asymétrique pour le ligand EDT-TTF-phospha-oxazoline(iPr).

En effet, le ligand EDT-TTF-phospha-oxazoline(iPr) (Fig. III-6) a donné de bons résultats pour la substitution nucléophile allylique type Tsuji-Trost catalysée au palladium avec des excès énantiomériques (*ee*) allant jusqu'à 91 % pour des rendements de conversion d'environ 21 %.²¹ L'hydrogénation asymétrique d'imines a été obtenue avec 100 % de taux de conversion et des *ee* allant jusqu'à 62 %.²² Lorsque que le ligand est oxydé chimiquement par du NOSbF₆, l'*ee* chute à 26 % et le taux de conversion ne varie pas.

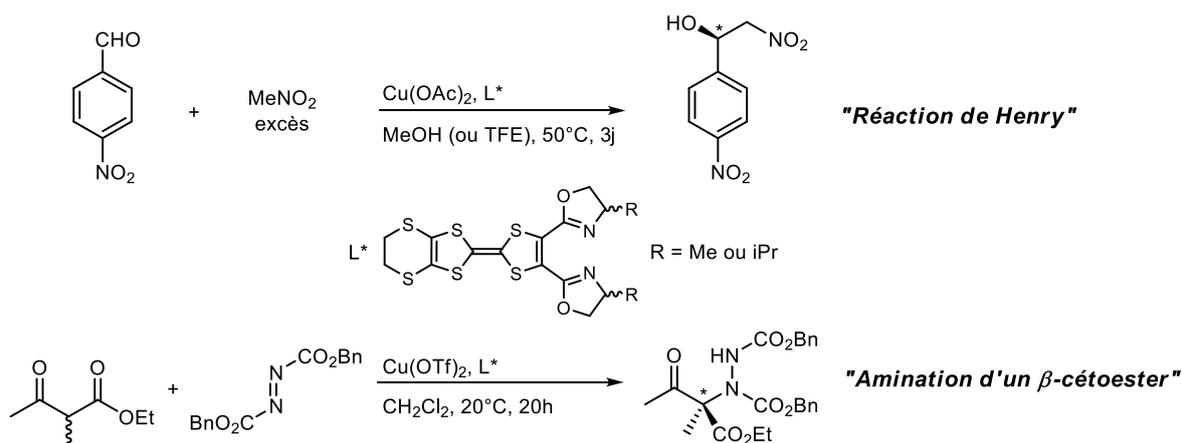


Figure III-7. Réactions tests en catalyse asymétrique pour les ligands EDT-TTF-bis(oxazolines).

²⁰ F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2009**, 3753.

²¹ C. Réthoré, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, E. Guillamón, R. Llusar, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 11942.

²² C. Réthoré, F. Riobé, M. Fourmigué, N. Avarvari, I. Suisse, F. Agbossou-Niedercorn, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2007**, 18, 1877.

Les TTF-bis(oxzaolines) sont des ligands chélates possédant une symétrie C_2 avec un espace chiral accru par rapport aux mono-oxazolines. Ils ont alors été testés dans plusieurs processus catalytiques²³ (Fig. III-7) comme la réaction de Henry dont les meilleurs résultats ont été obtenus avec la (*S,S*)-EDT-TTF-bis(oxazolines(Me)) avec des rendements de conversion de 63 % pour un *ee* de 35 %, qui chute à 7 % lorsque le ligand est oxydé. Ensuite, toujours avec ce ligand, l'*ee* de l'amination d'un β -cétoester passe de 5 % pour le ligand neutre à 30 % après oxydation, pendant que le taux de conversion, d'environ 80 %, ne varie pas.

3.2) Chiralité axiale :

La chiralité axiale des groupes binaphtyles associée au cœur TTF a également été explorée, d'abord par le groupe de Martin,²⁴ qui a préparé **G** par réaction de Wittig entre deux unités de TTF-CHO et un sel de phosphonium dérivé de binaphtyle (Fig. III-8). Plus récemment, Fourmigué et *al.*,²⁵ ont synthétisé une « moitié TTF » thione-binaphtole **H** par substitution nucléophile du binaphtole déprotoné sur la bis(bromométhyl) « moitié TTF » thione, et ont utilisé ce précurseur pour la synthèse de TTF-bis(binaphtol) (*R,R*), (*S,S*) et *méso* **I2** et aussi les (*R*) et (*S*)-binaphtole-TTF-diamide **I1**.

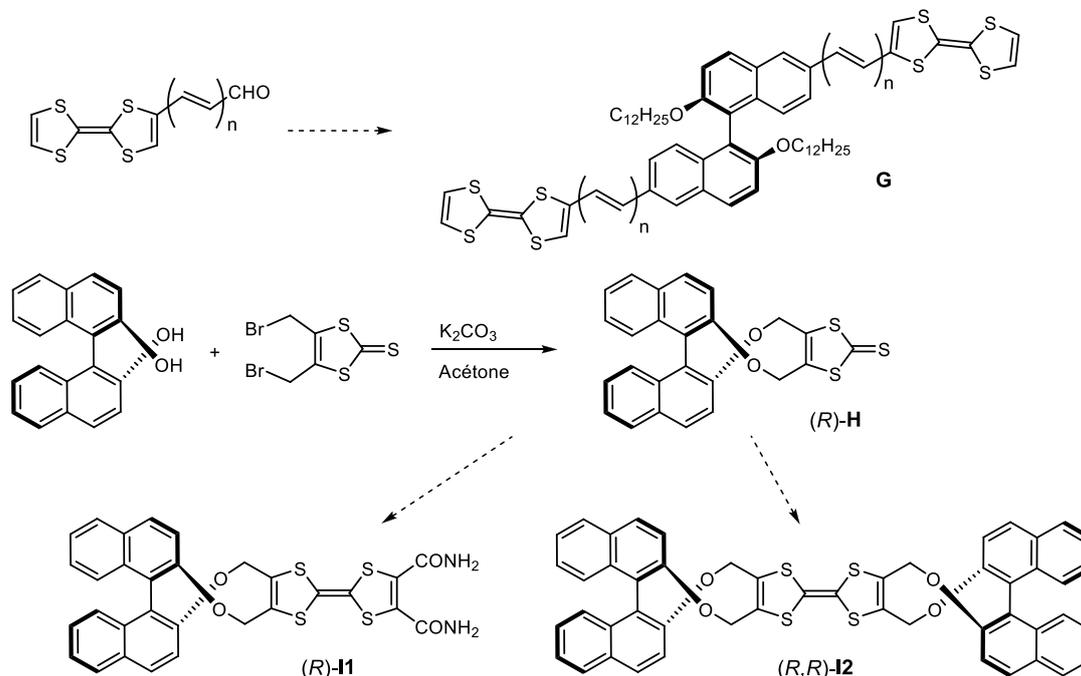


Figure III-8. Exemples de dérivés TTF présentant une chiralité axiale.

²³ F. Riobé, *Thèse de l'Université d'Angers*, 5 novembre 2009.

²⁴ a) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *Org. Lett.*, 2000, 2, 1585; b) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 7566.

²⁵ a) A. Saad, F. Barrière, E. Levillain, N. Vanthuyne, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 8020 ; b) A. Saad, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, 12, 3866.

3.3) Chiralité hélicoïdale:

La chiralité hélicoïdale associée au TTF à l'échelle moléculaire reste encore inexplorée. Récemment, notre groupe a développée la synthèse de composés de symétrie C_3 à partir des TTF chlorures d'acide **J1** et **J2** (Fig. III-9),²⁶ possédant des chaînes latérales chirales ((*R/S*)-2-méthyl-butyle), qui après réactions successives avec la 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine puis le 1,3,5-(trichlorure d'acide)-phényle forment les dérivés **L1** et **L2** énantiopurs.

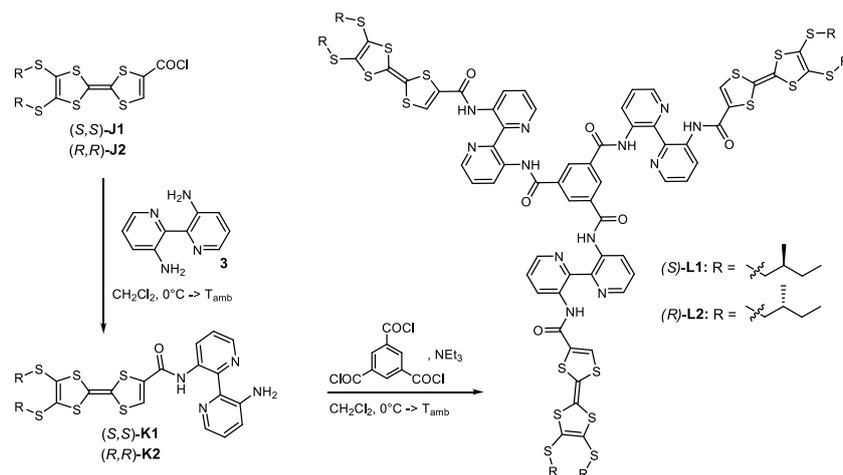


Figure III-9. Synthèse de dérivés TTF énantiopurs de symétrie C_3 .

Ces composés ont la particularité de s'auto-assembler de manière hélicoïdale et former des gels, en fonction des substituants R. Des résultats impressionnants ont été obtenus notamment avec le mélange racémique de **L1** et **L2** qui, après chauffage et refroidissement successif dans le dioxane, génère des agrégats en forme de fibres dont les images MEB (Fig. III-10) montrent clairement une inversion de l'arrangement hélicoïdal des molécules à l'échelle supramoléculaire, passant d'une hélicité M à une hélicité P.

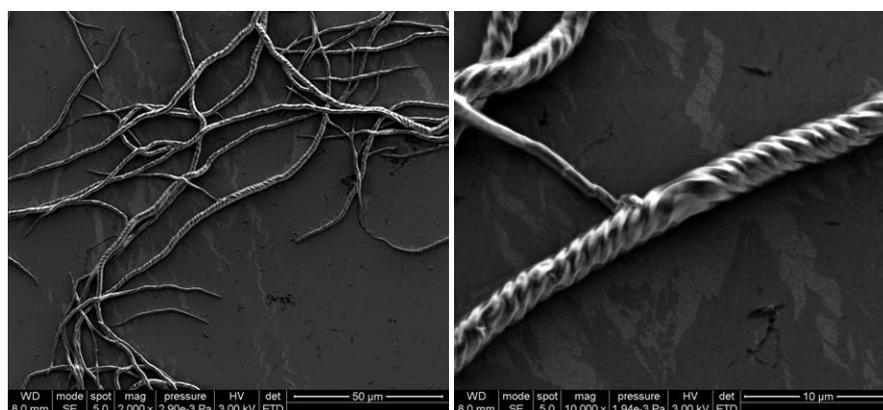


Figure III-10. Images MEB (SEM) d'un échantillon issu du mélange racémique de **L1** + **L2**.

²⁶ I. Danila, F. Riobé, F. Piron, J. Puigmartí-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Ågren, D. Beljonne, D. B. Amabilino, N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8344.

- Chapitre IV -
Tétrathiafulvalène-triazoles

1) Introduction

La combinaison des diazoles (pyrazole et imidazole) avec l'unité tétrathiafulvalène a conduit à de nouvelles molécules électroactives possédant d'intéressantes propriétés et pouvant fonctionner en tant que ligands pour la chimie de coordination (cf. chapitre II). Ces résultats nous ont amenés à nous intéresser à un autre membre de la famille des polyazoles, le triazole qui, comme expliqué dans le chapitre II, se décline sous deux régioisomères : 1,2,3-triazole et 1,2,4-triazole (figure IV-1), et dont l'association conjuguée avec le cœur redox TTF n'a pas encore été référencée dans la littérature.

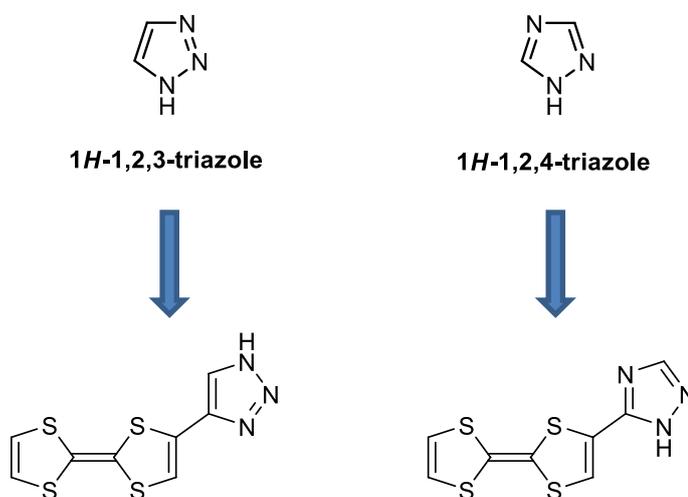


Figure IV-1. Représentation des unités triazoles et TTF-triazoles.

Le motif 1,2,3-triazole nous a plus particulièrement intéressé car sa synthèse était à priori envisageable par *click chemistry*. Pour rappel (cf. chapitre II), la synthèse de dérivés 1,2,3-triazoles *via* la *click chemistry*¹ consiste en une cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un azide. On peut alors envisager deux stratégies de synthèse : La première serait de synthétiser un dérivé TTF-acétylène pour ensuite réaliser la « *click* » avec un azoture ; la deuxième serait de synthétiser le TTF-N₃ et réaliser la *click* avec un alcyne. Or, l'on sait que les TTF-amines ne sont pas stables,² car trop riches en électrons, et se réarrangent c'est pourquoi la première stratégie a été retenue.

¹ H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004.

² J.-M. Fabre, J. Garín, S. Uriel, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 3983.

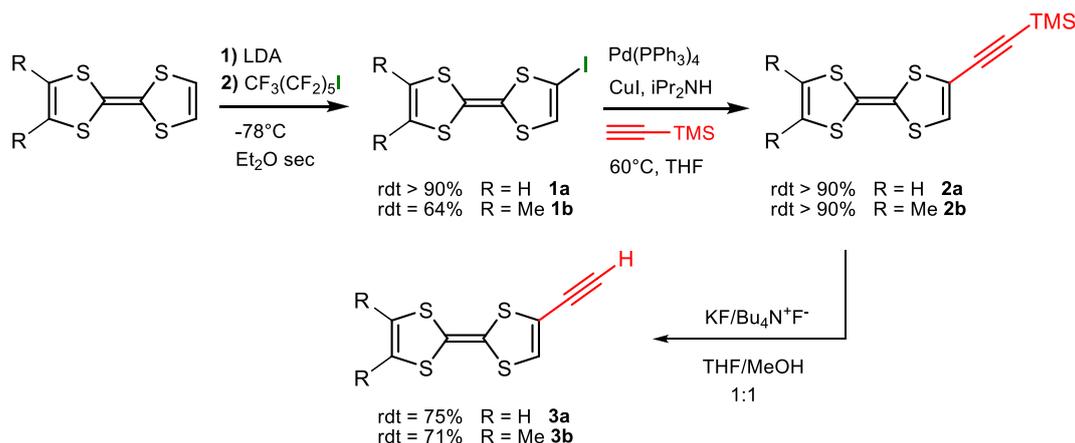


Figure IV-2. Voie de synthèse des dérivés TTF-acétylène vrai.

La synthèse du TTF-acétylène est connue³ et se fait facilement en trois étapes (figure IV-2). La première étape, quantitative, est une iodation avec le 1-iodo-perfluorohexane, un agent d'iodation doux qui permet d'éviter l'oxydation du TTF (contrairement au diiode). Ensuite, on obtient le TTF-acétylène-TMS par un couplage de Sonogashira, et enfin par déprotection avec un dérivé fluorure (KF ou *n*-Bu₄NF) l'acétylène est obtenu. Cependant, cet alcyne vrai se dégrade rapidement et nous supposons qu'il se polymérise car, une fois déprotégé, cet acétylène est très riche en électrons. C'est pourquoi ce composé sera directement engagé dans l'étape suivante où l'on peut envisager une déprotection *in situ* de l'acétylène au cours de l'étape de *click chemistry*. La synthèse du dérivé orthodiméthyle-TTF-acétylène a aussi été réalisée avec des rendements équivalents à la version TTF non-substitué excepté pour l'étape d'iodation où le rendement passe de 92 % à 64 %.

2) Synthèse et étude de TTFs mono-triazoles

2.1) Synthèse de dérivés 4-TTF-1,2,3-triazoles par CuAAC :

A partir du R₂TTF-acétylène vrai (R=H/Me) on peut envisager la réaction de *click chemistry* type CuAAC (Copper Azide-Alkyne Cycloaddition) avec un azide. Nous avons choisi l'azoture benzyle, très connu dans cette chimie et facilement obtenu par substitution nucléophile, en une étape, par réaction du chlorure de benzyle avec l'azoture de sodium à température ambiante, dans le DMF, pendant une nuit.

³ a) D. C. Green, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 1476; b) C. S. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Bernstein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 983; c) C. Goze, S.-X. Liu, C. Leiggenger, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser, S. Decurtins, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 1345.

Pour rappel, les conditions classiques de *click chemistry* utilisent un catalyseur de cuivre (II) réduit *in situ* en cuivre (I) par de l'ascorbate de sodium. Or, assez souvent, le TTF s'oxyde en TTF^{+} en présence de cuivre (II). Pour éviter cela, nous avons optimisé les conditions (figure IV-3) en utilisant directement du cuivre (I),⁴ avec le sel d'iodure de cuivre CuI. Une base, la diisopropylethylamine, est généralement employée pour aider à solubiliser le cuivre (I). Du chloroforme est utilisé pour solubiliser le TTF-acétylène. Le mélange est chauffé pendant 24 h à 70 °C et permet d'obtenir les 4-TTF-1,2,3-triazoles 1-benzyl-4-tétrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **4a** et 1-benzyl-4-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **4b**, avec des rendements d'environ 40 %.

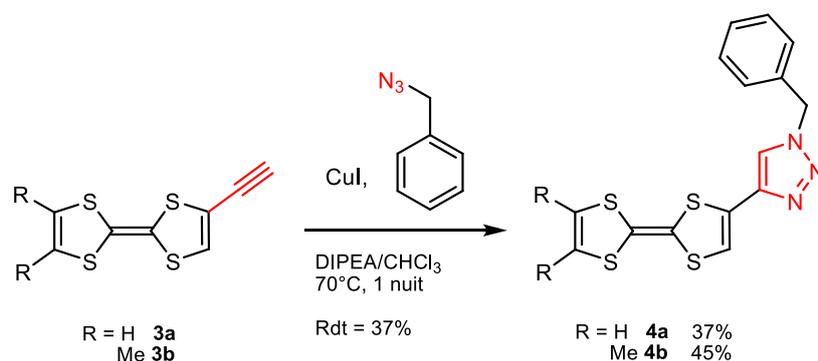


Figure IV-3. Synthèse des 4-TTF-1,2,3-triazoles **4a/b**

Des cristaux orange ont été obtenus par diffusion de vapeur de pentane dans une solution de **4a** dans du dichlorométhane, et ont pu être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal, alors que pour **4b** les cristaux obtenus ont toujours été maclés, empêchant une analyse RX satisfaisante.

Tableau IV-1 : Structure cristalline du 1-benzyl-4-tétrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole : principaux paramètres et représentation de la molécule.

1-benzyl-4-tétrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole	
Triclinique	P-1
$a = 6.2917 \text{ \AA}$	$\alpha = 98.724^\circ$
$b = 11.373 \text{ \AA}$	$\beta = 96.622^\circ$
$c = 11.490 \text{ \AA}$	$\gamma = 101.68^\circ$
$V = 786.76 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Plaquettes orange	$R = 4.38 \%$

⁴ G. Gasser, N. Hüskén, S. D. Köster, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.*, **2008**, 3675.

Le composé **4a** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Le cycle triazole est quasi-coplanaire avec le cœur TTF car on mesure un angle dièdre de 4.3°. Ceci suggère une conjugaison entre les deux unités.

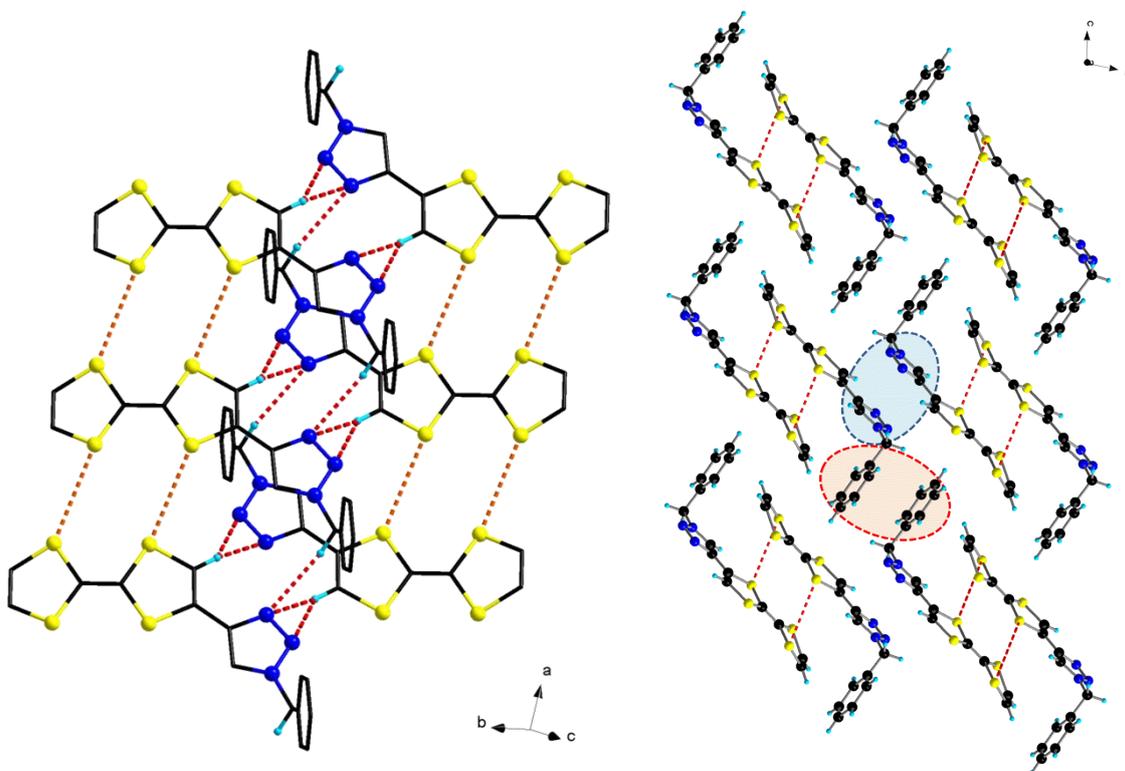


Figure IV-4. Empilement des molécules **4a** dans le cristal : *Vue latérale des empilements et liaisons H (certains hydrogènes ont été omis) (à gauche) ; projection selon l'axe a (à droite).*

L'arrangement des molécules dans la structure est guidé par plusieurs interactions intermoléculaires (Figure IV-4). D'abord, des interactions S...S latérales entre les unités TTF ($d_{(S...S)_{\min}} = 3.69 \text{ \AA}$) mais aussi des interactions hydrogène type CH...N.

Liaison hydrogène	C(2)-H...N(2)	C(2)-H...N(3)	C(9)-H...N(3)
<i>Longueur H...N</i>	2.86 Å	2.68 Å	2.81 Å
<i>Angle C-H-N</i>	136.1°	149.5°	166.3°

Ensuite, l'empilement des unités TTF induit par des interactions S...S ($d_{(S...S)_{\min}} = 3.86 \text{ \AA}$) génère des dimères. Ces dimères sont ensuite organisés dans la structure par des interactions de type empilement π entre les cycles triazoles (cercle plein bleu) et entre les phényles (cercle plein rouge). Enfin, la distance de la liaison C=C centrale du TTF, $d_{C(3)-C(4)} = 1.335(3) \text{ \AA}$ témoigne de la neutralité de l'espèce.

2.2) Synthèse de dérivés 5-TTF-1,2,3-triazoles par RuAAC :

Récemment, une alternative à la *click chemistry* CuAAC a été élaborée en utilisant un catalyseur de ruthénium (cf. chapitre II-4.1) et permet d'obtenir des dérivés 1,2,3-triazole. Cette voie de synthèse RuAAC (Ruthénium Azide-Alkyne Cycloaddition) est aussi à considérer comme une *click chemistry* puisque l'on obtient le dérivé 1,2,3-triazole sans perte d'atome à partir d'un alcyne et d'un azide. Le mécanisme de catalyse est cependant différent (cf. chapitre II-4.1) et induit la formation d'un régioisomère différent : 1,2,3-triazole-5-R.

Nous avons alors engagé les dérivés TTF-acétylènes dans la réaction de RuAAC⁵ (Figure IV-5) avec l'azoture de benzyle dans du THF comme solvant. Le mélange est porté à reflux une nuit et permet d'obtenir les 5-TTF-1,2,3-triazoles : 1-benzyl-5-tétrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **5a** et 1-benzyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **5b** dans des rendements d'au moins 70 %.

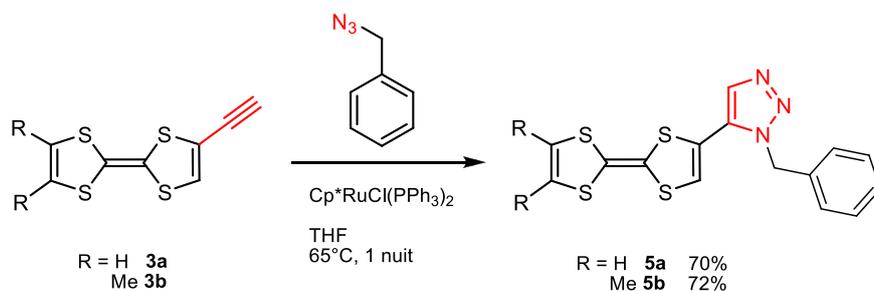


Figure IV-5. Synthèse des 5-TTF-1,2,3-triazoles **5a/b**.

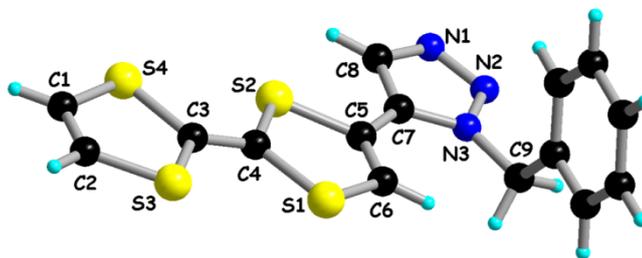
Nous avons donc constaté une meilleure réactivité avec la RuAAC puisque les rendements sont quasiment doublés par rapport à la CuAAC. De plus, nous avons remarqué une meilleure stabilité à l'air pour les régioisomères **5a/b** que pour les dérivés **4a/b**; cela se voit particulièrement au cours de la purification par chromatographie sur colonne de silice puisque les composés **4a/b** s'oxydent en partie sur la colonne avec l'apparition d'une couleur verte très significative de l'oxydation du cœur TTF en TTF⁺, alors que les composés **5a/b** sont parfaitement stables.

Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'hexane/dichlorométhane (1:1) pour **5a** et par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane pour **5b**, et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

⁵ E. Chardon, G. L. Puleo, G. Dahm, G. Guichard, S. Bellemin-Laponnaz, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5864.

Tableau IV-2 : Structure cristalline du **1-benzyl-5-tétrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

1-benzyl-5-tétrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole	
Orthorhombique	Pbca
$a = 7.7058 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 19.852 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 20.971 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3208.1 \text{ \AA}^3$	$Z = 8$
Aiguilles jaunes	$R = 5.23 \%$



Le composé **5a** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *Pbca* du système orthorhombique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

L'angle dièdre entre le cycle triazole et le cœur TTF du composé **5a** est de 4.4° , soit quasiment la même valeur que pour l'autre régioisomère **4a**.

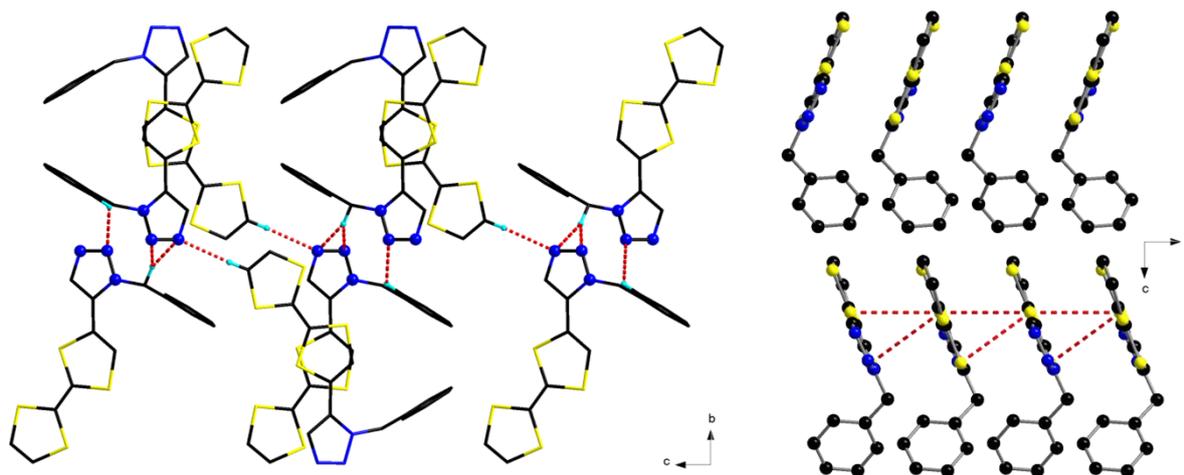


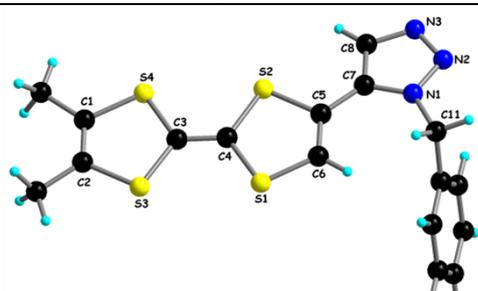
Figure IV-5. Empilement des molécules **5a** dans le cristal : *projection selon l'axe a et liaisons H (certains hydrogènes ont été omis) (gauche) ; projection selon l'axe b (les hydrogènes ont été omis) (droite).*

L'arrangement des molécules (Figure IV-5) dans la structure est guidé par des interactions $S \cdots S$ entre les unités TTF ($d_{(S \cdots S)_{\min}} = 3.84 \text{ \AA}$) et des interactions hydrogène type $CH \cdots N$.

Liaison H	C(11)-H \cdots N(2)	C(9)-H \cdots N(2)	C(9)-H \cdots N(1)	C(1)-H \cdots N(1)
Longueur H \cdots N	2.82 \AA	2.91 \AA	2.68 \AA	2.49 \AA
Angle C-H-N	127.7 $^\circ$	132.9 $^\circ$	145.6 $^\circ$	170.6 $^\circ$

Tableau IV-3 : Structure cristalline du **1-benzyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

1-benzyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole	
Triclinique	P-1
a = 6.6550 Å	$\alpha = 84.081^\circ$
b = 9.5467 Å	$\beta = 84.930^\circ$
c = 14.134 Å	$\gamma = 78.430^\circ$
V = 872.90 Å ³	Z = 2
Aiguilles orange	R = 4.94 %



Le composé **5b** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

L'angle dièdre entre le cycle triazole et le cœur TTF du composé **5b** est de 6.0° .

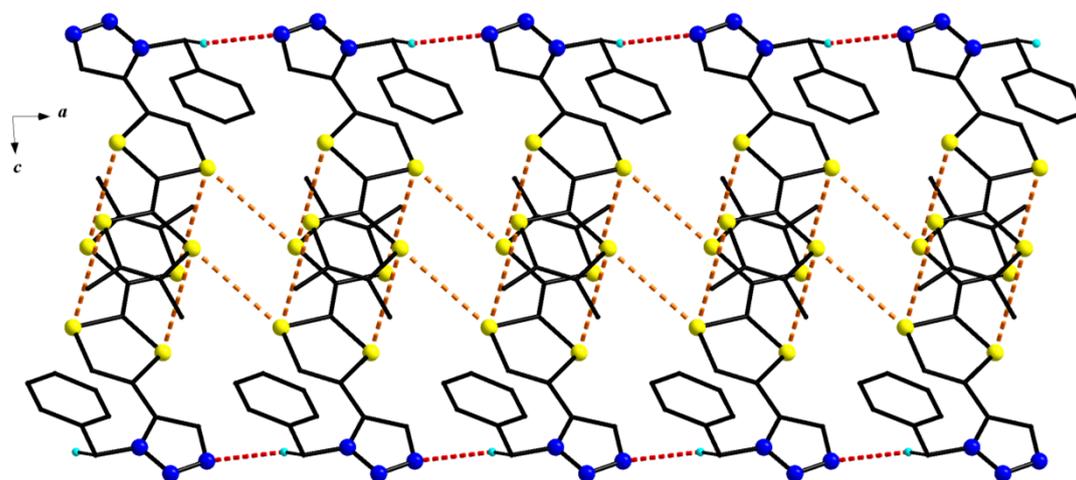


Figure IV-6. Empilement des molécules **5b** dans le cristal : *projection selon l'axe a des empilements et liaisons H (certains hydrogènes ont été omis).*

Les molécules s'arrangent dans la structure en formant des dimères (Figure IV-6) avec des interactions S...S entre les unités TTF ($d_{(S...S)_{\min}} = 3.96 \text{ \AA}$). Ces dimères interagissent entre eux par des interactions S...S latérales ($d_{(S...S)} = 3.75 \text{ \AA}$) et des interactions hydrogène type CH...N ($d_{(C(11)-H...N)} = 2.70 \text{ \AA}$).

Les valeurs des distances de la liaison C=C centrale du TTF pour **5a** $d_{C(3)-C(4)} = 1.338(4) \text{ \AA}$ et **5b** ($d_{C(3)-C(4)} = 1.350(5) \text{ \AA}$) sont classiques pour des espèces neutres du TTF.

On remarque une conformation *s-trans* du triazole par rapport au TTF pour chaque structure, tandis que l'arrangement dans le cristal des molécules est toujours régi par des interactions faibles⁶ types S...S entre les unités TTF mais aussi N...H entre les azotes sp² du triazole et les protons les plus acides, Csp²-H du TTF en ortho de l'unité triazole et Csp³-H du méthylène du groupement benzyle.

2.3) Études voltampérométriques et UV-vis :

Les dérivés **4/5a** du TTF respectivement issus de la CuAAC et de la RuAAC ainsi que les dérivés **4/5b** du diméthyle TTF ont été analysés par voltampérométrie cyclique dans un mélange ACN/CH₂Cl₂ (1:1) en présence de [*n*-Bu₄N][PF₆] (10⁻¹ M) comme électrolyte support. On observe 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 IV-4 : Potentiels d'oxydation des composés **4a/b** et **5a/b**.

Composés	E ¹ _{1/2} (V vs ECS)	E ² _{1/2} (V vs ECS)
4a	0.39	0.83
4b	0.31	0.74
5a	0.49	0.90
5b	0.44	0.85

On remarque en premier lieu que l'ensemble des potentiels d'oxydation sont plus élevés que pour le TTF non-substitué ce qui démontre un faible effet accepteur du cycle triazole et laisse supposer l'existence d'un transfert de charge entre le TTF et le triazole. Ensuite, on constate que les potentiels d'oxydation sont plus élevés pour les régioisomères **5a/b** issus de la RuAAC que pour les composés **4a/b** issus de la CuAAC ($\Delta E_{1/2}^1 \approx 0.1-0.13$ V) ce qui explique pourquoi **4a/b** sont très sensibles à l'air et non pas **5a/b**. On note aussi que les dérivés du diméthyle TTF **4/5b**, qui sont plus riche en électrons par la présence de groupements méthyles latéraux, s'oxydent à des potentiels plus bas que pour les dérivés du TTF **4/5a**. Enfin, on peut conclure sur le fait que les quatre ligands sont de bons donneurs.⁷

⁶ M. Fourmigue, P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5379.

⁷ T. Biet, T. Cauchy, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *50*, 16097.

Les quatre ligands ont été analysés par spectroscopie UV-vis à des concentrations de 10^{-4} M dans le dichlorométhane (Fig. IV-7).

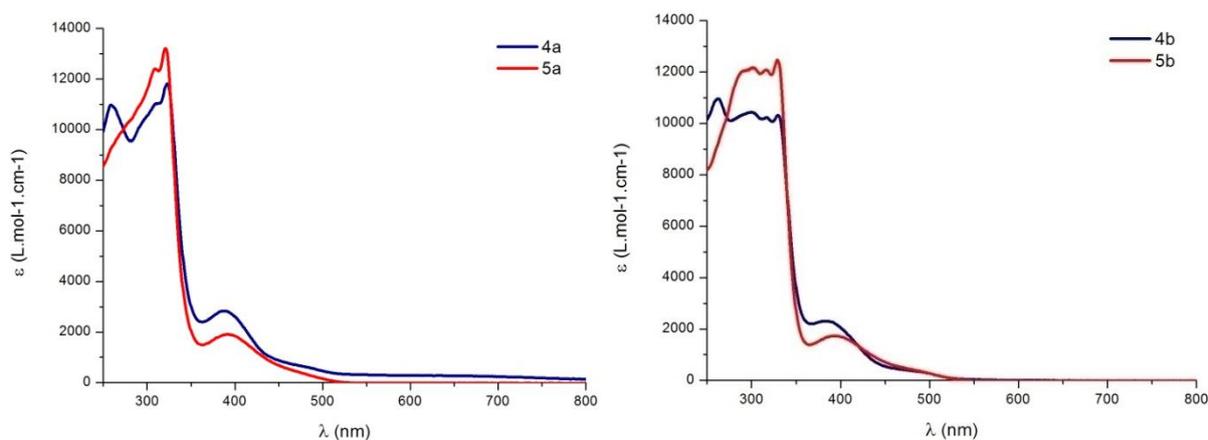


Figure IV-7. Spectres UV-vis des composés **4a** vs **5a** dérivés du TTF (gauche) ; **4b** vs **5b** dérivés du diméthylTTF (droite).

Pour les quatre ligands, on constate l'existence d'une bande d'absorption relativement large centrée à $\lambda_{\text{max}} = 388 - 394$ nm. Cette bande peut être a priori attribuée à un transfert de charge entre l'unité TTF et le triazole. Les coefficients d'extinctions molaires (voir tableau IV-5 ci-dessous) sont compris entre 2869 (**4a**) et 1758 (**5b**) M⁻¹.cm⁻¹. Ces valeurs sont légèrement supérieures pour les isomères 1,4 par rapport aux isomères 1,5.

Tableau IV-5 : Valeurs des absorptivités aux λ_{max} correspondantes pour **4a/b** et **5a/b**.

Composés	λ_{max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
4a	390	2869
4b	394	2011
5a	388	2374
5b	394	1758

2.4) Calculs théoriques :

Afin de déterminer la nature des transitions correspondant aux bandes d'absorption observées en UV-vis, mais aussi de mieux comprendre les propriétés électroniques des différents donneurs (isomères 1,4/isomères 1,5), des calculs théoriques du type DFT ont été effectués sur les quatre ligands.

Le premier constat est que les géométries optimisées sont en accord avec celles déterminées par diffraction des rayons X, à l'exception d'un angle dièdre TTF...triazole pour le ligand **5b**, de 32° calculé contre 6.0° mesuré.⁷ L'analyse des orbitales frontières montre que les HOMO et LUMO sont de type π , avec la HOMO basée exclusivement sur la partie TTF,

tandis que la LUMO est répartie sur le triazole mais aussi le TTF (Figure IV-8), ce qui indique un transfert de charge partiel du TTF vers le triazole.

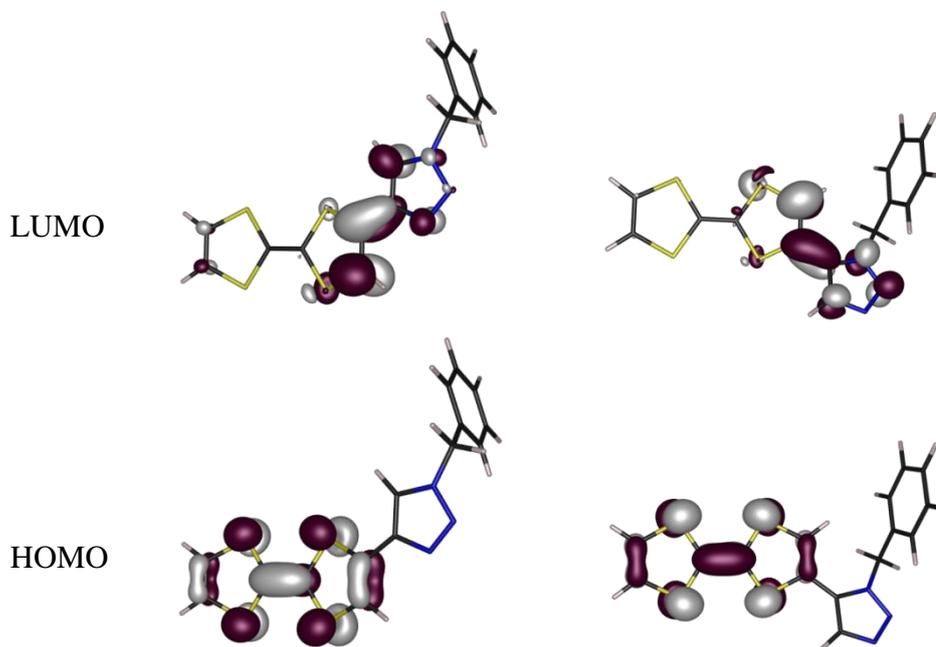


Figure IV-8. HOMO et LUMO pour **4a** (gauche) vs **5a** (droite) dérivés du TTF.

On note toutefois, pour la LUMO, que la participation du cycle triazole est plus importante dans le cas des isomères 1,5 (environ 35 %) que dans le cas des isomères 1,4 (28 % pour **4a** et 19 % pour **4b**).

Aussi, les niveaux calculés des HOMO, -4.89 eV pour **4a**, -4.77 eV pour **4b**, -5.13 eV pour **5a** et -5.01 eV pour **3b**, montrent clairement que les isomères 1,4 sont de meilleurs donneurs d'électrons que les isomères 1,5, ce qui confirme ce que nous avons observé par électrochimie. Cette différence est probablement liée à la position de l'atome N_{sp^3} pouvant être considéré comme un groupement donneur au sein du système diénique $(C=C)_{TTF}-(C=C)_{triazole}$, qui est en position terminale pour les isomères 1,4, enrichissant en électrons la double liaison $(C=C)_{TTF}$, alors que pour les 5-isomères il est lié à l'atome C_{sp^2} interne du système diénique, et donc induit un enrichissement en électrons sur la double liaison $(C=C)_{triazole}$ essentiellement et aussi la double liaison $N=N$ probablement.

Enfin, les calculs TD-DFT ont permis l'attribution des bandes d'absorption UV-vis. Ainsi, les transitions observées à 388 – 394 nm correspondent à un transfert de charge partiel HOMO \rightarrow LUMO du TTF vers le triazole, avec des excitations calculées à 412 nm (**4a**), 410 nm (**4b**), 432 nm (**5a**) and 434 (**5b**) qui sont en accord avec les mesures UV-vis (cf. Tableau IV-5).

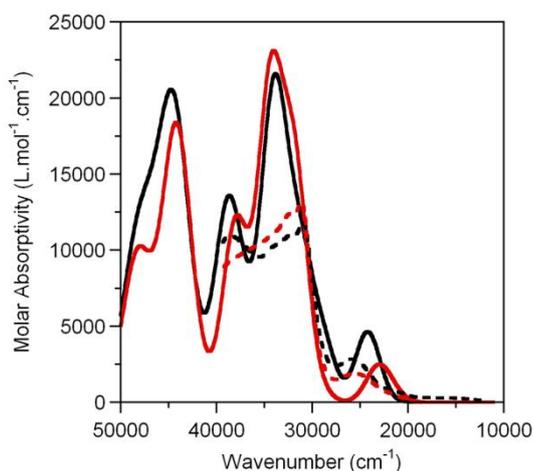


Figure IV-9. Spectres UV-vis théoriques (trait plein) vs expérimentales (pointillé) des composés 4a (noir) vs 5a (rouge) dérivés du TTF.

L'allure des bandes de basse énergie calculées reproduit bien l'expérience, de même que les intensités mesurées confirment que le transfert de charge est légèrement plus favorisé pour les isomères 1,4 que pour les isomères 1,5 en raison, probablement, d'un meilleur recouvrement.

2.5) Modulation de l'azide

Nous avons jusqu'ici utilisé seulement l'azoture de benzyle, qui est un azido alkyle, or il est intéressant de voir si on peut utiliser d'autres azotures tels que des azotures d'aryles. Ainsi, en conservant les conditions réactionnelles mises au point avec l'azoture de benzyle et le TTF-acétylène, plusieurs autres azides (Ph-N_3 ; Py-N_3 ; TMS-N_3 ; $n\text{Bu-N}_3$)⁸ ont été engagés dans les réactions de *click chemistry* avec le diméthyle TTF-acétylène (figure IV-10).

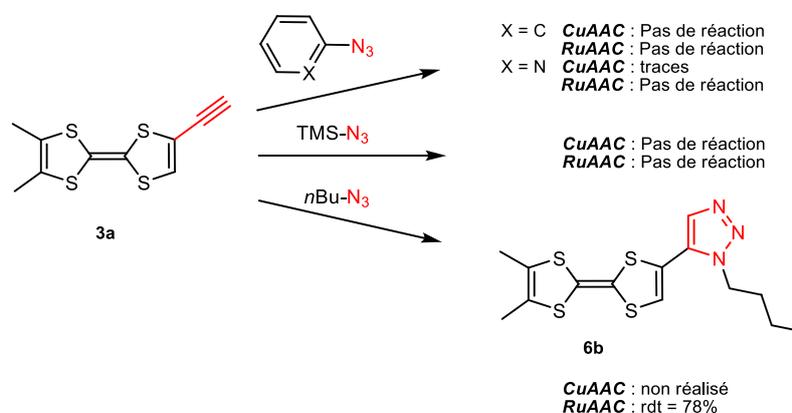


Figure IV-10. Essais de synthèse avec différents azides.

⁸ I. Stengel, A. Mishra, N. Pootrakulchote, S.-J. Moon, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 3726.

Le premier constat réalisé est qu'il n'y a pas ou très peu de réactivité avec les azotures d'aryles qui sont stabilisés par effet mésomère attracteur (figure IV-11).

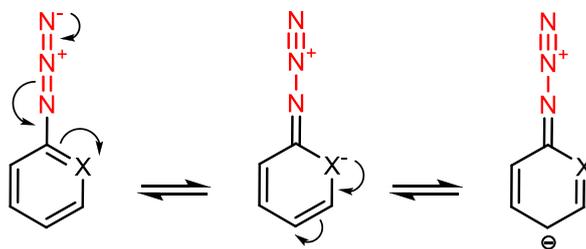


Figure IV-11. Formes mésomères d'azido aryles (X = C, N).

Il en est de même avec le TMS-N₃ qui est un azide stabilisé par effet inductif attracteur. Il est difficile de dire si ce manque de réactivité est dû au TTF-acétylénique ou au système catalytique. Enfin, sans surprise, la réactivité avec le *n*Bu-N₃ est la même qu'avec l'azido benzyle qui sont eux des azides riches en électrons.

Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane pour **6b**, et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau IV-6 : Structure cristalline du 1-butyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole : principaux paramètres et représentation de la molécule.

1-butyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole	
Monoclinique	P2₁/c
a = 5.3381 Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 25.844 Å	$\beta = 99.555^\circ$
c = 11.069 Å	$\gamma = 90^\circ$
V = 1505.9 Å ³	Z = 4
Aiguilles orange	R = 5.79 %

Le composé **6b** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P2₁/c* du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

L'angle dièdre entre le cycle triazole et le cœur TTF du composé **6b** est de 6.0°.

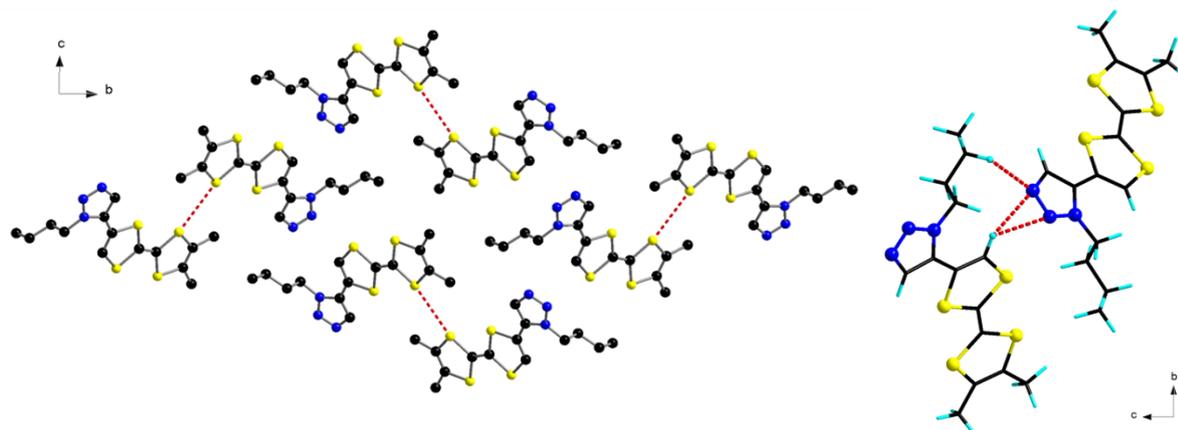


Figure IV-12. Empilement des molécules **6b** dans le cristal : *projection selon l'axe a* (Les hydrogènes ont été omis) (gauche) ; liaisons H (droite).

Dans cette structure, on observe des empilements d'unités TTF ($d_{(S...S)_{\min}} = 3.73 \text{ \AA}$). Les molécules interagissent deux à deux par des interactions S...S latérales ($d_{(S...S)} = 3.51 \text{ \AA}$) et des interactions hydrogène type CH...N ($d_{(C-H...N)_{\text{moy}}} = 2.85 \text{ \AA}$) (Figure IV-12).

Les données voltampérométriques relevées pour **6b** sont quasiment identiques que pour **5b** avec $E^1_{1/2} = 0.45$ et $E^2_{1/2} = 0.85 \text{ V vs ECS}$, ce qui montre qu'il n'y a pas de différence entre le groupement butyle et le groupement benzyle. Enfin, le spectre UV-vis montre une bande de transfert de charge au $\lambda_{\max} = 388 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 1967 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.6) Chimie de coordination :

Comme on l'a vu dans le chapitre II, la chimie de coordination des dérivés 1,2,3-triazoles en tant que ligands monodentates reste relativement inexploree.⁹ Les ligands mono-triazoles ont alors été engagés dans de nombreux essais de complexation avec les métaux 3d. Pour les isomères 1,4 aucun complexe n'a été obtenu, et nous avons constaté dans chaque essai effectué l'apparition d'une couleur verte lorsque le sel de métal est ajouté au ligand ce qui démontre une oxydation du TTF. Avec les isomères 1,5, les essais ont montré une bonne stabilité de ceux-ci en présence de cations 3d, cependant ce sont souvent des cristaux du ligand qui ont été récupérés.

⁹ a) B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.*, **2007**, 1273; b) M. L. Gower, J. D. Crowley, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2371; c) J. D. Crowley, E. L. Gavey, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4035; d) H. Struthers, T. L. Mindt, R. Schibli, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 675.

C'est avec le précurseur $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]x\text{H}_2\text{O}$ (hfac = hexafluoroacétylacétonate) et les ligands **5a/b** (2 équivalents) que nous avons obtenu des complexes cristallisés (Figure IV-13).

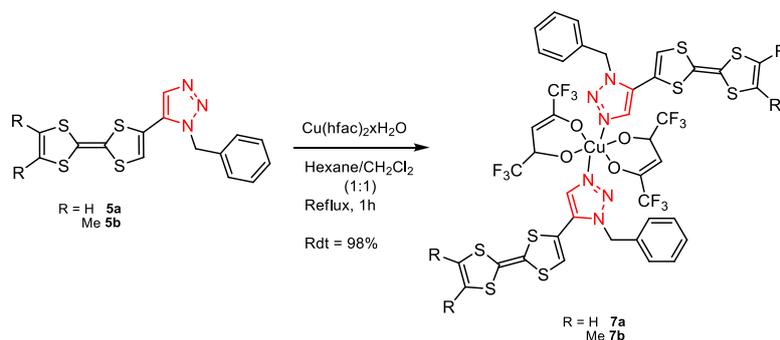


Figure IV-13. Synthèse des complexes **7a/b**.

Un chauffage à reflux pendant 1h suivi d'un retour à température ambiante puis d'une évaporation lente nous a permis d'obtenir les complexes **7a/b** sous forme cristalline dans des rendements quantitatifs. Les cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau IV-7 : Structure cristalline du complexe $(\text{hfac})_2\text{Cu}(\mathbf{5a})_2$: principaux paramètres et représentation de la molécule (les hydrogènes ont été omis).

$(\text{hfac})_2\text{Cu}(\mathbf{5a})_2$	
Triclinique	P-1
$a = 12.674 \text{ \AA}$	$\alpha = 110.60^\circ$
$b = 15.292 \text{ \AA}$	$\beta = 100.42^\circ$
$c = 15.536 \text{ \AA}$	$\gamma = 111.11^\circ$
$V = 2460.9 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Plaquettes jaunes	$R = 7.11 \%$

Le complexe **7a** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Comme observé généralement dans les autres complexes de dérivés 1,2,3-triazoles monodentates, c'est l'azote n°3 qui fait la coordination au métal. Aussi, on observe un changement pour les angles dièdres entre l'unité TTF et le triazole, qui sont maintenant de $38,3$ et $43,4^\circ$, par rapport au ligand seul ($4,4^\circ$) et une conformation *s-cis* du triazole par rapport au TTF. Enfin, on note une forte interaction hydrogène intramoléculaire entre les hydrogènes des triazoles H8 et H23 avec deux oxygènes, O4 et O1, des groupements hfac avec $d_{\text{O4-H8}} = 2.54 \text{ \AA}$ et $d_{\text{O1-H23}} = 2.71 \text{ \AA}$.

Tableau IV-8 : Principaux angles et distances dans le ligand **5a** et le complexe **7a**.

Distances (Å)	Complexe 7a	Ligand seul 5a	Angles (°) (calc)	
C(3)-C(4) / C(18)-C(19)	1.327(7) / 1.333(7)	1.338(4)	O4—Cu1—O1	175.84(17)
S-C int.	1.758(6)	1.757(3)	O4—Cu1—N4	92.02(16)
C(1)-C(2) / C(16)-C(17)	1.300(11) / 1.307(10)	1.311(5)	O4—Cu1—N1	88.65(16)
C(5)-C(6) / C(20)-C(21)	1.325(7) / 1.322(7)	1.334(4)	N4—Cu1—N1	173.87(18)
C(7)-C(8) / C(22)-C(23)	1.369(7) / 1.367(7)	1.368(4)	O4—Cu1—O2	90.29(16)
C(.)-N(.)	1.360(6)	1.362(4)	O1—Cu1—O2	85.59(17)
N(1)-N(2) / N(4)-N(5)	1.318(5) / 1.318(5)	1.309(3)	N4—Cu1—O2	93.97(17)
N(2)-N(3) / N(5)-N(6)	1.333(5) / 1.330(5)	1.353(3)	N1—Cu1—O2	92.11(11)
Cu-N	2.019(4)		O1—Cu1—O3	98.19(16)
Cu(1)-O1 / Cu(1)-O4	2.000(4) / 1.999(4)		N4—Cu1—O3	84.37(16)
Cu(1)-O3 / Cu(1)-O2	2.304(4) / 2.281(5)		N1—Cu1—O3	89.60(16)

Le cuivre (II) se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée, comme l'indiquent les angles autour du centre métallique, entre 84.37° et 93.97°, tandis que les liaisons Cu-O2/3, qui mesurent en moyenne 2.29 Å, sont significativement plus longues que les liaisons Cu-O1/4 et Cu-N, mesurant en moyenne 2.00 Å. Cette distorsion de type *z-out* de l'octaèdre est due à l'effet Jahn-Teller que l'on rencontre dans des complexes de métaux de transitions hexacoordinés possédants un électron non apparié sur les orbitales E_g.

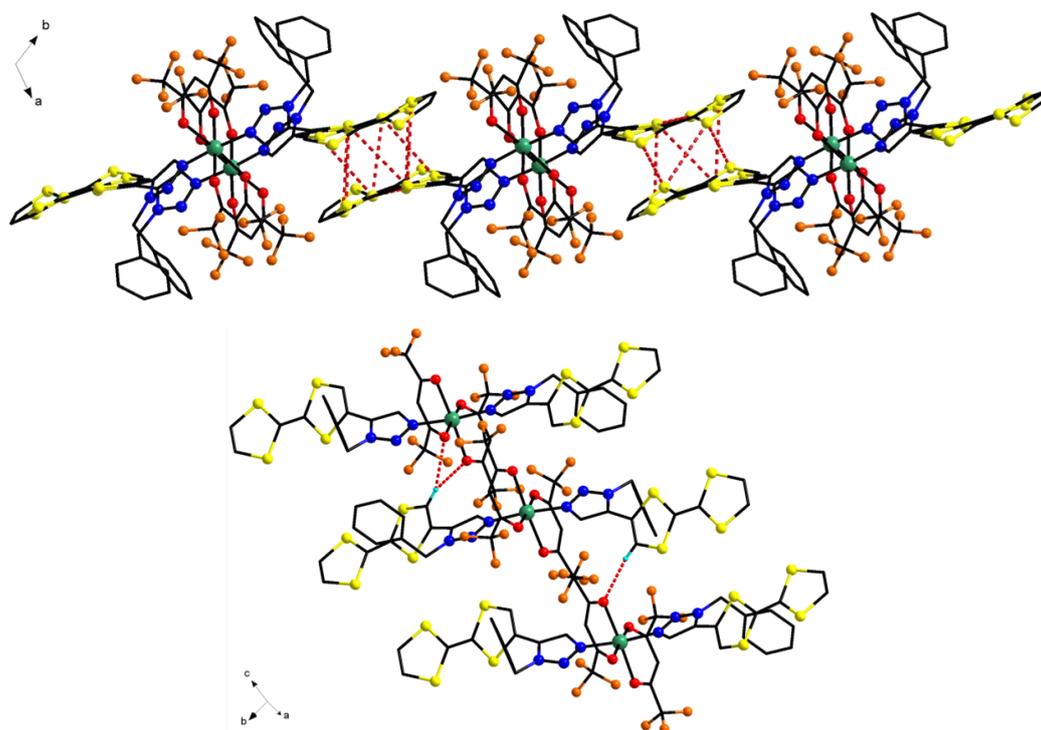


Figure IV-14. Empilement des molécules du complexe **7a** dans le cristal :
projection selon l'axe c (haut) ; liaisons H (bas) (certains hydrogènes ont été omis).

Dans le cristal (Fig. IV-14), les molécules de **7a** s'arrangent d'abord en formant des dimères par interaction S...S latérales ($d = 3.57$ Å), interagissant les uns avec les autres par d'autres interactions S...S ($d_{\min} = 3.54$ Å), et la distance Cu-Cu la plus courte est de 7.39 Å.

Enfin, on remarque aussi des interactions hydrogène entre les oxygènes portés par les groupements hfac et l'hydrogène porté par le carbone sp^2 du TTF en ortho de l'unité triazole.

Tableau IV-9 : Structure cristalline du complexe $(\text{hfac})_2\text{Cu}(\mathbf{5b})_2$: principaux paramètres et représentation de la molécule (les hydrogènes ont été omis).

$(\text{hfac})_2\text{Cu}(\mathbf{5b})_2$	
Triclinique	P-1
$a = 7.2569 \text{ \AA}$	$\alpha = 103.56^\circ$
$b = 12.210 \text{ \AA}$	$\beta = 90.642^\circ$
$c = 15.479 \text{ \AA}$	$\gamma = 98.604^\circ$
$V = 1316.8 \text{ \AA}^3$	$Z = 1$
Plaquettes jaunes	$R = 4.61 \%$

Le complexe **7b** cristallise aussi dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, mais avec seulement une demi-molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique, le cation métallique étant situé sur un centre d'inversion. Là encore, c'est l'azote $n^{\circ}3$ qui fait la coordination au métal, et on observe un changement pour l'angle dièdre entre l'unité TTF et le triazole, qui est maintenant de 46° , par rapport au ligand seul (6.0°) et une conformation *s-cis* du triazole par rapport au TTF. Enfin, on note encore une forte interaction hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène H8 des triazoles et l'oxygène O2 des groupements hfac ($d = 2.69 \text{ \AA}$).

Tableau IV-10 : Principaux angles et distances dans le ligand **5b** et le complexe **7b**.

Distances (\AA)	Complexe 7b	Ligand seul 5b	Angles ($^\circ$) (calc)	
C(3)-C(4)	1.339(5)	1.350(4)	O2—Cu1—O2 ⁱ	180.00(15)
C(7)-N(1)	1.354(4)	1.364(4)	O2—Cu1—N3 ⁱ	90.43(11)
C(8)-N(3)	1.351(4)	1.365(5)	O2 ⁱ —Cu1—N3 ⁱ	89.57(11)
N(3)-N(2)	1.316(4)	1.316(4)	O2—Cu1—O3 ⁱ	93.75(10)
N(2)-N(1)	1.333(4)	1.353(4)	O2 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	86.25(10)
Cu-N	2.013(3)		N3 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	87.59(11)
Cu(1)-O1	2.298(3)		N3—Cu1—O1 ⁱ	92.41(11)
Cu(1)-O2	1.977(2)		O1 ⁱ —Cu1—O1	180.00(9)

Le cuivre (II) se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée, comme l'indique les angles autour du centre métallique, entre 86.25° et 92.41° , tandis que les liaisons Cu-O1, qui mesurent $2.298(3) \text{ \AA}$, sont significativement plus longues que les liaisons Cu-O2 et Cu-N1, mesurant respectivement $1.977(2)$ et $2.012(3) \text{ \AA}$.

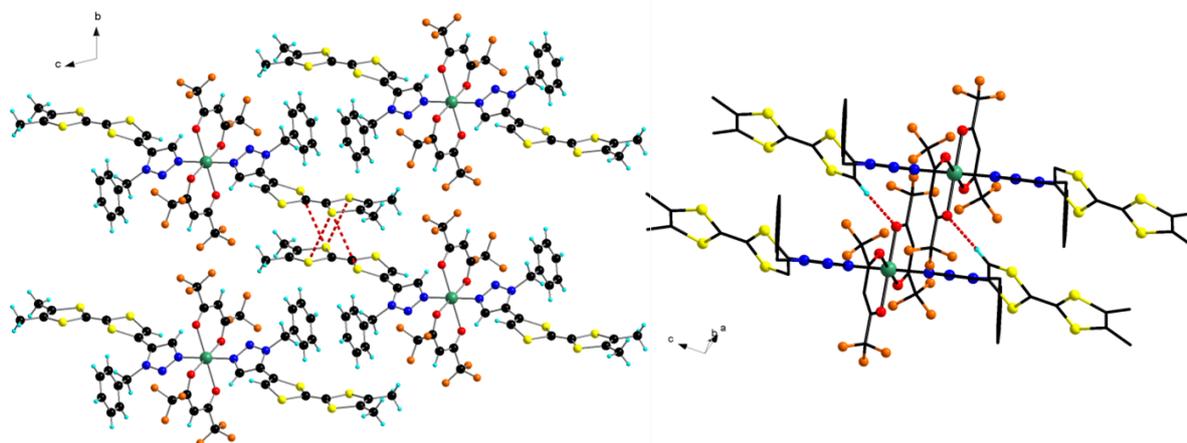


Figure IV-15. Empilement des molécules du complexe **7b** dans le cristal :
 projection selon l'axe *a* (gauche) ; liaisons H (droite) (certains hydrogènes ont été omis).

À l'échelle supramoléculaire, la formation de dimères par interaction S···S ($d_{\min} = 3.87$ Å) est observée (Fig. IV-15) mais aussi des interactions latérales ($d = 3.54$ Å), et la distance Cu···Cu la plus courte est de 7.25 Å.

Les mesures de voltampérométrie cyclique sur les complexes **7a/b** montrent respectivement deux processus d'oxydation réversibles : $E^1_{1/2} = 0.28/0.23$ V vs ECS ; $E^2_{1/2} = 0.68/0.63$ V vs ECS. Ces potentiels sont nettement plus faibles que les potentiels mesurés pour le ligand **5a/b** seul, respectivement de 0.49/0.44 et 0.90/0.85 V vs ECS, ce qui est tout à fait inhabituel par rapport au comportement classique des ligands du TTF qui voient leurs potentiels inchangés ou augmentés par complexation à un centre métallique. Une explication de ces potentiels inhabituels peut être la participation plus efficace de l'atome N_{sp^3} , comme groupement donneur, sur le système insaturé, ce qui est suggéré par des distances plus courtes pour les liaisons N1-C7, N1-N2 et N3-C8 dans le complexe que dans le ligand seul (cf. Tableau IV-8/10) ce qui pousse une partie des électrons π vers l'unité TTF. Une autre explication de ce déplacement cathodique inhabituel serait que l'hydrogène du triazole soit impliqué dans une liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène des ligands hfac (la distance H8···O2 étant de 2.69 Å pour **7b** et dans le même ordre de grandeur pour **7a**) telle qu'une polarisation $C^{\delta-}-H^{\delta+}$ pourrait se créer et provoquerait une hausse de la densité électronique sur le noyau triazole, offrant un caractère anionique triazolyle partiel, ce qui est également soutenu par les longueurs des liaisons plus courtes dans les complexes **7a/b** que dans les ligands correspondant **5a/b** (cf. Tableau IV-8/10). Ainsi, le cycle triazole agirait comme un groupement donneur d'électrons vers le TTF et faciliterait l'oxydation de ce dernier.

Enfin, le spectre UV-vis du complexe **7b** montre une bande de transfert de charge au même λ_{max} de 394 nm que dans le ligand **5b** libre, avec une intensité 1,3 fois plus élevée par unité de ligand comme l'indique la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ : $4675 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour **7b** contre $1758 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour **5b**.

2.7) Vers les TTF-triazolium :

Par analogie avec les dérivés imidazoles qui conduisent, par alkylation, aux espèces imidazolium, dont l'intérêt notamment dans la chimie des liquides ioniques¹⁰ est bien connu, les dérivés triazolium¹¹ sont eux aussi des substrats potentiellement réactifs par rapport à l'alkylation. Dans notre cas, l'obtention de dérivés triazolium laisse entrevoir une possibilité de modulation du transfert de charge et/ou des potentiels d'oxydation des dérivés TTF-1,2,3-triazoles.

Ainsi des essais ont été effectués sur le ligand **5b**, régioisomère issu de la RuAAC donc plus stable et obtenu en grande quantité.

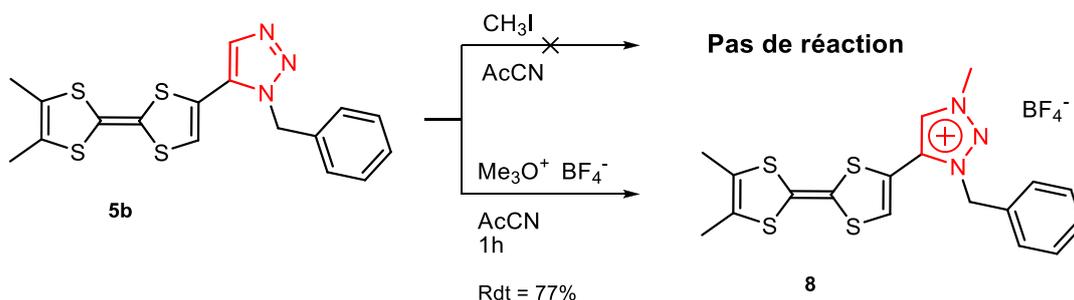


Figure IV-15. Synthèse du diméthylTTF-1,2,3-triazolium **8**.

Un premier essai de méthylation a été fait avec l'iodométhane comme agent d'alkylation, sans succès car aucune réactivité n'a été observée et nous avons pu récupérer intégralement le ligand de départ. Nous avons alors décidé d'utiliser un agent d'alkylation plus fort : le tétrafluoroborate de triméthylxonium en proportion rigoureusement stœchiométrique car un excès pourrait facilement attaquer la double liaison centrale de l'unité TTF. La réaction est très rapide et le produit final **8** s'obtient par précipitation dans l'éther avec un rendement d'environ 77 %.

Des cristaux ont été obtenus par diffusion liquide-liquide d'éther diéthylique dans une solution de **8** dans l'acétonitrile, et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

¹⁰ P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3772.

¹¹ K. J. Kilpin, U. S. D. Paul, A.-L. Lee, J. D. Crowley, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 328.

Tableau IV-8 : Structure cristalline du **1-benzyl-3-méthyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazolium·BF₄** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

1-benzyl-3-méthyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazolium·BF₄	
Triclinique	P-1
a = 9.7854 Å	$\alpha = 70.909^\circ$
b = 11.173 Å	$\beta = 81.108^\circ$
c = 11.332 Å	$\gamma = 68.833^\circ$
V = 1090.9 Å ³	Z = 2
Prismes rouges	R = 6.57 %

Le composé **8** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. L'angle dièdre entre le cycle triazole et le cœur TTF est de 2.3°. Aussi, on constate des distances de liaisons N-N plus courtes pour le cycle triazolium avec $d_{N2-N1} = 1.326(4)$ Å et $d_{N3-N2} = 1.306(4)$ Å par rapport au ligand triazole correspondant **5b** avec $d_{N2-N1} = 1.353(4)$ Å et $d_{N3-N2} = 1.316(4)$ Å.

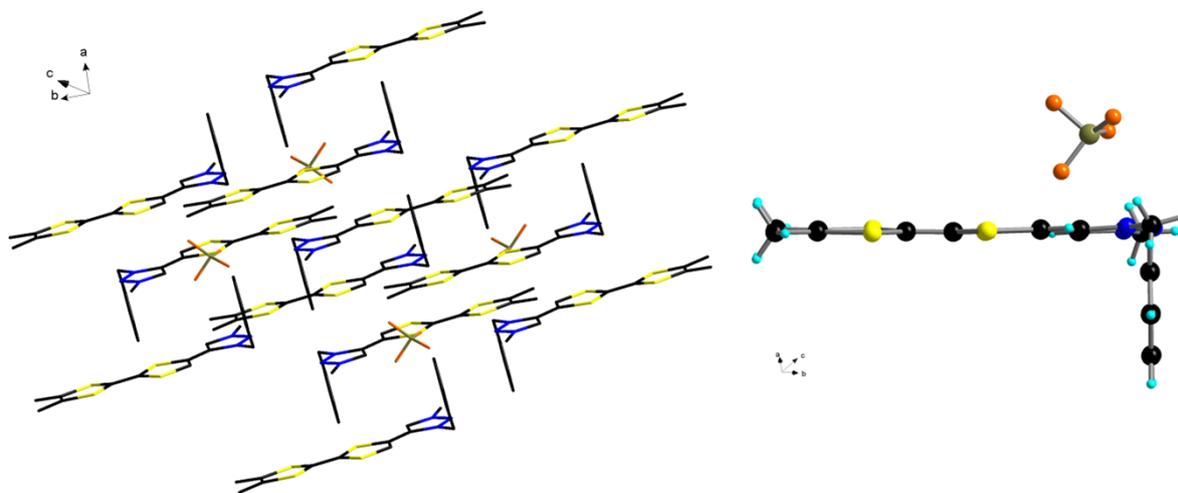


Figure IV-16. Empilement des molécules **8** dans le cristal : *vue décalée de la maille* (Les hydrogènes ont été omis) (gauche) ; *vue latérale d'une molécule* (droite).

Ici, les molécules s'arrangent telles que les cœurs TTF sont toujours en parallèle les uns par rapport aux autres. Les interactions S...S sont faibles ($d_{(S...S)_{\min}} = 3.95$ Å). On constate aussi que le plan contenant le phényle est orthogonal ($\theta = 89,3^\circ$) au plan contenant le TTF.

Les analyses UV-vis et voltampérométriques ont été effectuées et comparées avec les données relevées pour le précurseur triazole **5b** afin d'observer si les paramètres sont modulés par alkylation.

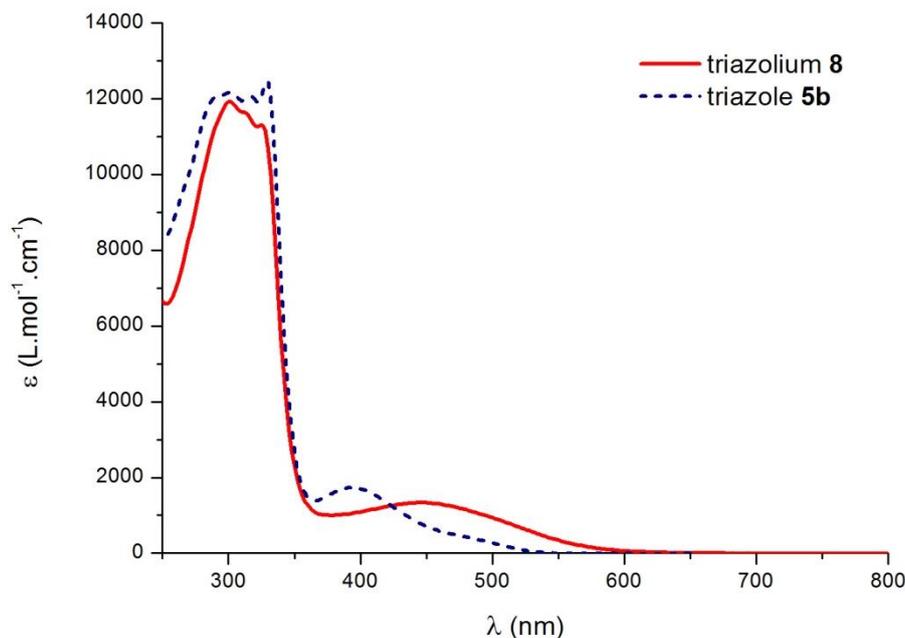


Figure IV-17. Spectres UV-vis des composés **8** vs **5b**.

Le spectre UV-vis (Figure IV-17) montre un déplacement bathochrome d'environ 57 nm de la bande de transfert de charge entre le TTF et le cycle triazole pour **8** ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$; $\epsilon = 1343 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), en rouge sur le spectre, par rapport au triazole **5b** ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$; $\epsilon = 1758 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), en bleu sur le spectre.

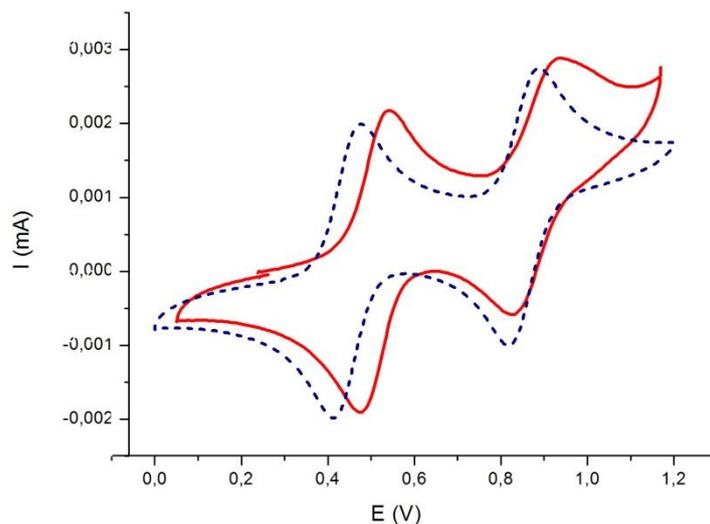


Figure IV-18. Voltampérogramme du dérivé triazolium **8** (ligne rouge) et du triazole **5b** (ligne pointillée bleue) superposé pour les valeurs de E (V vs ECS), ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 avec 0.1M TBAPF₆ ; $v_{\text{balay.}}=0.1 \text{ V.s}^{-1}$)

La voltampérométrie cyclique montre un léger déplacement d'environ 0.06 V vers de plus hauts potentiels pour **8**, avec $E^1_{1/2} = 0.51$ et $E^2_{1/2} = 0.91 \text{ V vs ECS}$ contre 0.44 et 0.85 V vs ECS pour **5b**.

2.8) Conclusion :

Nous avons synthétisé deux nouvelles familles de ligands monodentates TTF-1,2,3-triazoles, isomères 1,4 et 1,5 respectivement issues de deux stratégies différentes de *click chemistry*, CuAAC et RuAAC, avec une conjugaison directe entre l'unité TTF et le cycle triazole. Les propriétés électrochimiques et spectroscopiques ont été déterminées et soutenues par des calculs DFT. Les deux séries de composés sont d'excellents donneurs d'électrons. Aussi, deux complexes de cuivre (II) ont été caractérisés et peuvent être considérés comme des précurseurs de conducteurs moléculaires paramagnétiques. Enfin, nous avons montré que le transfert de charge du TTF à l'unité triazole peut être modulé par réaction avec des électrophiles fournissant des sels de triazolium.

Ces deux stratégies de synthèse peuvent être étendues, par un choix approprié du dérivé azoture de départ, à la préparation de nouveaux ligands chélates à base de TTF et triazole.

3) Synthèse et étude de TTF-1,2,3-triazoles polydentates

3.1) *ortho-bis(triazole)-TTF* :

Sur le même principe que pour la synthèse des dérivés mono-triazole, nous avons préparé le précurseur bis-acétylénique sur le TTF; ici nous avons utilisé le diméthyle-TTF afin d'obtenir un dérivé *ortho-bis(acétylène)-diméthyle-TTF* (Figure IV-19).

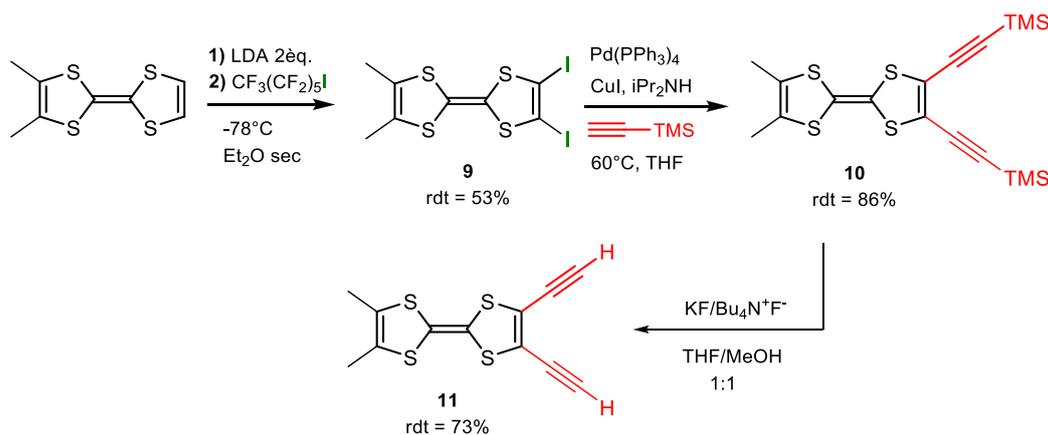


Figure IV-19. Voie de synthèse de l'*ortho-bis(acétylène)-diméthylTTF*.

La synthèse se déroule exactement de la même manière que pour la synthèse du mono-acétylène-TTF, discuté en amont et avec deux équivalents molaires de LDA, à l'exception du rendement de la première étape d'iodation qui chute à 53 %. Nous avons remarqué une

sensibilité encore plus forte pour le dérivé bis-acétylène, celui-ci se dégradant très rapidement, ce qui compromet quelque peu l'étape suivante de *click chemistry* nécessitant plusieurs heures.

L'intermédiaire **10** est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile et les cristaux ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau IV-9 : Structure cristalline du **2,3-Di(triméthylsilyléthynyl)-6,7-diméthyltétrathiafulvalène** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

2,3-Di(triméthylsilyléthynyl)-6,7-diméthyltétrathiafulvalène	
Triclinique	P-1
$a = 6.3081 \text{ \AA}$	$\alpha = 70.909^\circ$
$b = 8.1474 \text{ \AA}$	$\beta = 81.108^\circ$
$c = 22.670 \text{ \AA}$	$\gamma = 68.833^\circ$
$V = 1151.3 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Plaquettes violettes	$R = 5.55 \%$

Le composé **10** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

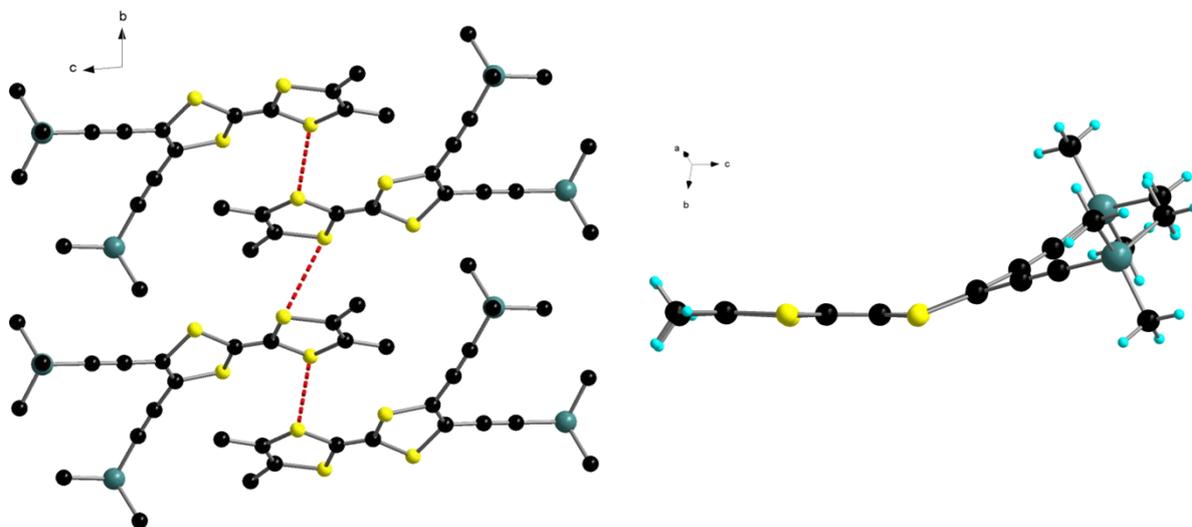


Figure IV-20. Empilement des molécules **10** dans le cristal : *projection selon l'axe a* (Les hydrogènes ont été omis) (gauche) ; *vue latérale d'une molécule* (droite).

Dans la structure, les molécules sont arrangées deux à deux de manière antiparallèle et on observe quelques interactions $S \cdots S$ assez faibles ($d_{(S \cdots S)_{\min}} = 3.89 \text{ \AA}$).

On constate aussi une torsion importante de l'unité TTF autour de l'axe $S2 \cdots S4$ avec un angle de 22.5° .

Un premier essai a alors été effectué avec la stratégie CuAAC (Figure IV-21), et seulement le mono triazole a été isolé dans de très faibles rendements, d'environ 10 %. Ceci est probablement dû, d'abord, au fait que le précurseur bis(acétylénique) se dégrade très rapidement, ensuite, probablement, à une gêne stérique empêchant la cycloaddition 1,3-dipolaire sur le deuxième alcyne.

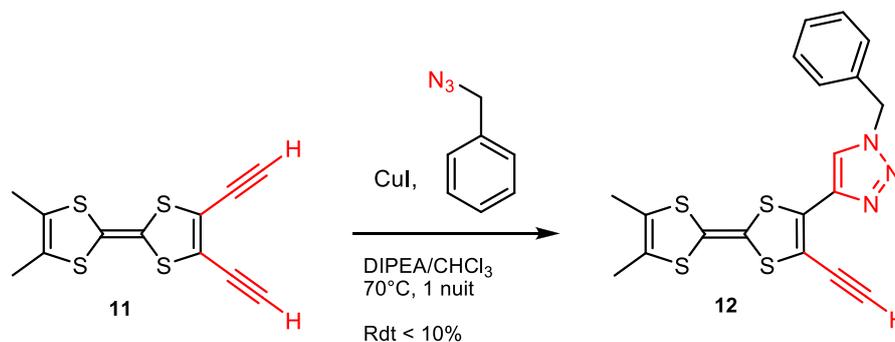


Figure IV-21. Essai de CuAAC sur l'ortho-bis(acétylénique)-diméthylTTF.

Le composé **12** a été caractérisé par spectrométrie de masse MALDI-TOF et RMN ^1H .

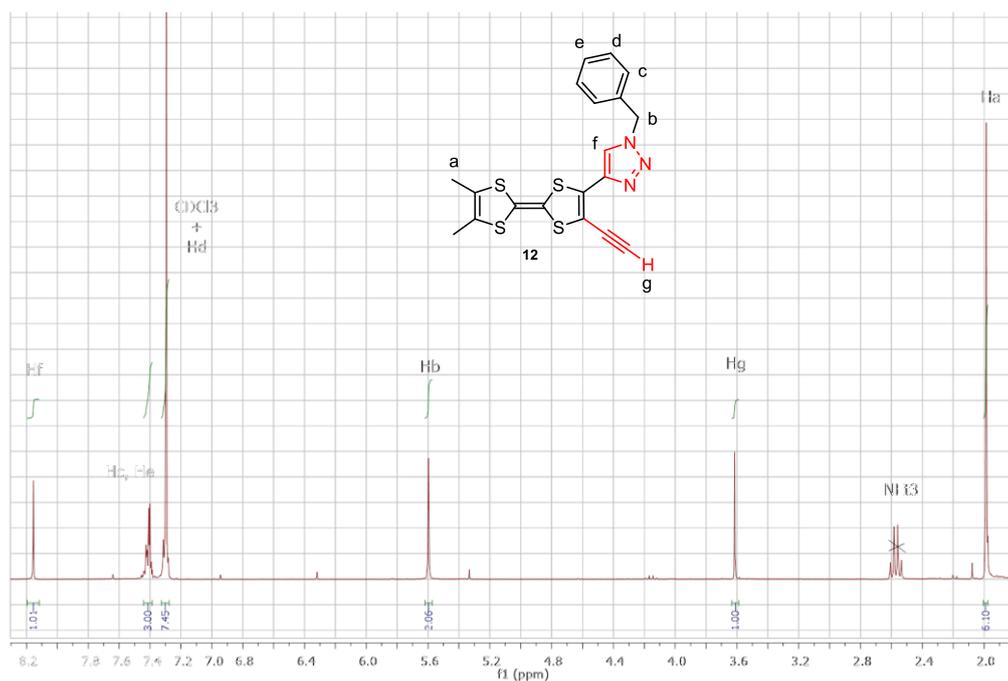


Figure IV-22. Spectre de RMN ^1H du composé **12**.

Sur le spectre (Figure IV-22), on constate la formation d'un cycle triazole avec l'apparition d'un proton H-C_{sp}^2 caractéristique à 8.16 ppm, mais aussi qu'il reste une fonction alcyne qui n'a pas réagi, avec le proton à 3.61 ppm. Ce composé se dégrade aussi très rapidement, probablement à cause de la fonction alcyne.

Nous avons alors engagé **11** dans la RuAAC (Figure IV-23) et constaté qu'il y a, cette fois-ci, formation du bis-triazole.

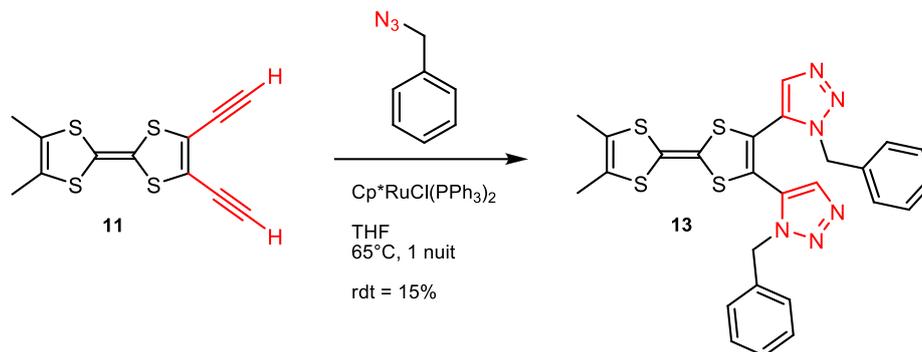


Figure IV-23. Essai de RuAAC sur l'ortho-bis(acétylnique)-diméthylTTF.

L'ortho-bis(triazole)-TTF **13** a été isolé avec des rendements faibles, d'environ 15 %; il est difficile de dire si cela est dû à une meilleure réactivité avec la stratégie RuAAC ou bien au fait que la gêne stérique est moins importante pour la formation de ce régioisomère. Le composé **13** cristallise par diffusion de vapeur de pentane dans une solution de **13** dans du dichlorométhane.

Tableau IV-10 : Structure cristalline du ortho-diméthylTTF-bis(1,2,3-triazole) : principaux paramètres et représentation de la molécule.

ortho-diméthylTTF-bis(1,2,3-triazole)	
Orthorhombique	$P2_12_12_1$
$a = 6.7025 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 19.621 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 20.267 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2665.3 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Plaquettes orange	$R = 4.82 \%$

Le composé **13** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

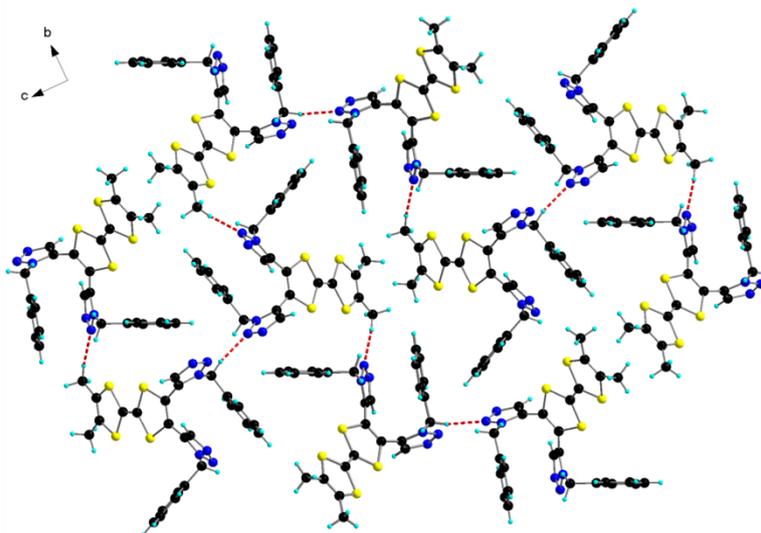


Figure IV-24. Empilement des molécules 13 dans le cristal : projection selon l'axe a et liaisons H.

Contrairement aux dérivés mono-triazoles, on remarque que, le fait d'avoir deux cycles triazoles en *ortho* l'un de l'autre, ils ne sont plus coplanaires avec l'unité TTF, les angles dièdres avec le TTF augmentant à 39 et 89°. Très peu d'interactions intermoléculaires sont observées pour cette structure probablement à cause des groupements benzyles qui génèrent un encombrement stérique. On note deux interactions hydrogène : $d_{(C13-H \cdots N2)} = 2.43 \text{ \AA}$ et $d_{(C11-H \cdots N5)} = 2.69 \text{ \AA}$.

De la même façon que les dérivés mono-triazoles isomères 1,5, ce composé est très stable chimiquement, et l'électrochimie montre des potentiels un peu plus élevés que pour **5b** ($E^1_{1/2} = 0.57$ et $E^2_{1/2} = 0.96 \text{ V vs ECS}$).

Cependant, pour la chimie de coordination, l'*ortho*-bis(1,2,3-triazole) **13** n'est pas chélatant contrairement à l'isomère bis(1,4). Il faut donc changer de stratégie et utiliser d'autres azides. Après les différents essais de synthèse, nous avons décidé de se focaliser sur la stratégie RuAAC qui conduit dans de très bons rendements à des ligands stables. Aussi, nous devons utiliser des dérivés alkyles azides qui sont plus réactifs dans notre cas. Nous avons alors décidé de synthétiser des ligands bidentate et tridentate à partir du diméthylTTF-mono-acétylène et des deux dérivés azides suivants :

2-(azidométhyl)pyridine¹² et 2,6-bis(azidométhyl)pyridine¹³ (fig. IV-25).

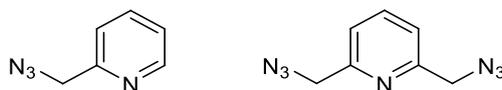


Figure IV-25. Azides pour la synthèse de ligands polydentates

¹² J. Ritschel, F. Sasse, M. E. Maier, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 78.

¹³ W. S. Brotherton, P. M. Guha, H. Phan, R. J. Clark, M. Shatruk, L. Zhun, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3655.

3.2) Ligand bidentate TTF-triazole :

En utilisant la stratégie RuAAC, nous avons alors engagé **3b** et la 2-(azidométhyl)pyridine et obtenu le 1-picolyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **14** avec un rendement d'environ 75 %.

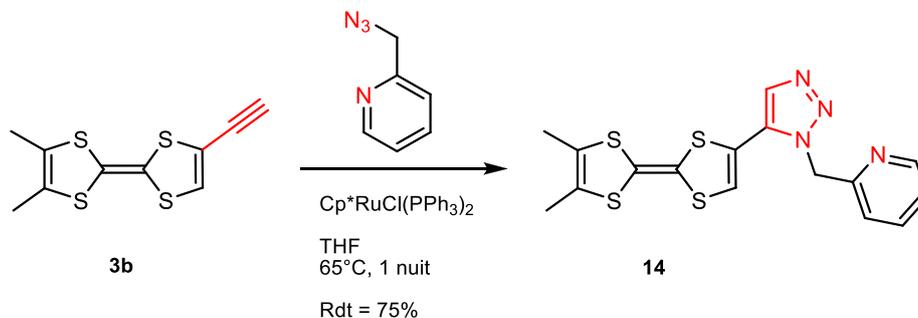


Figure IV-26. Synthèse d'un ligand bidentate dérivé du TTF-triazole.

Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane/méthanol (3:1) et caractérisés par diffraction de rayons X.

Tableau IV-11 : Structure cristalline du 1-picolyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole : principaux paramètres et représentation de la molécule.

1-picolyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole	
Monoclinique	P2₁/a
a = 11.064 Å	α = 90°
b = 7.2056 Å	β = 101.56°
c = 22.927 Å	γ = 90°
V = 1790.7 Å ³	Z = 4
Plaquettes orange	R = 6.00 %

Le composé **14** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Contrairement aux ligands monodentates, le cycle triazole et le cœur TTF ne sont pas coplanaires, l'angle dièdre étant de 41.1°.

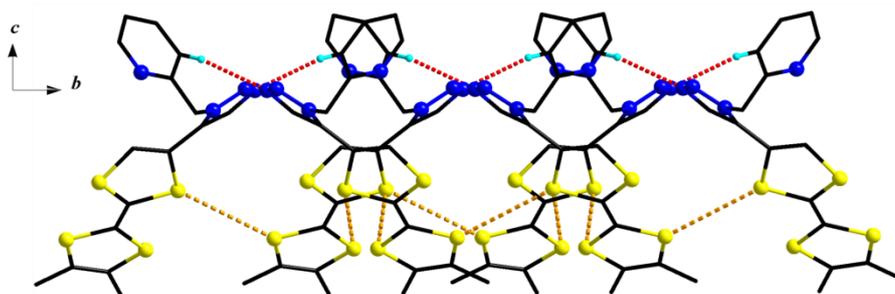


Figure IV-27. Empilement des molécules **14** dans le cristal : *projection selon l'axe a et liaisons H*
(Certains hydrogènes ont été omis).

Dans cette structure, on observe l'interaction la plus forte entre l'azote N3 et l'hydrogène H-C13 avec $d_{(C13-H \cdots N3)} = 2.67 \text{ \AA}$; des interactions $S \cdots S$ existent également, mais elles sont très faibles avec $d_{(S \cdots S)_{\min}} = 3.90 \text{ \AA}$ (Figure IV-27).

Les potentiels d'oxydation relevés pour **14** sont légèrement plus faibles que pour **5b** avec $E^1_{1/2} = 0.38$ et $E^2_{1/2} = 0.78 \text{ V vs ECS}$. Enfin, la spectroscopie UV-vis montre une bande de transfert de charge à $\lambda_{\max} = 386 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 1789 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ soit des données identiques que celles relevées pour le ligand **5b**.

3.3) Ligand tridentate TTF-triazole

De la même manière que pour **14**, en utilisant la stratégie RuAAC et le bis azide : 2,6-bis(azidométhyl)pyridine, nous avons synthétisé le 1,1'-(2,6-diméthylpyridine)-5,5'-bis(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-bis(1,2,3-triazole) **15** avec un rendement de 77 %.

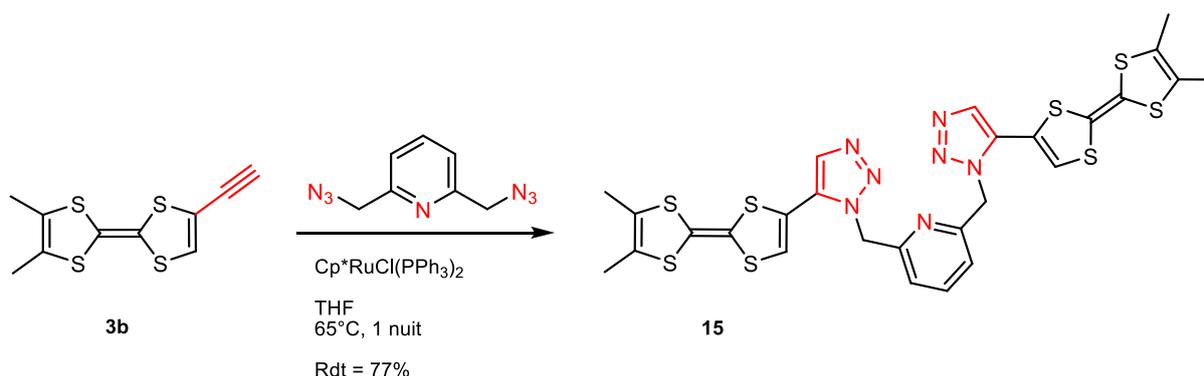


Figure IV-28. Synthèse d'un ligand tridentate dérivé du TTF-triazole.

Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane/méthanol (1:1) et caractérisés par diffraction de rayons X.

Tableau IV-12 : Structure cristalline du **Bis-(1-lutidyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole)** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

Bis-(1-lutidyl-5-(6',7'-diméthyltétrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole)	
Monoclinique	C2/c
a = 11.278 Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 31.812 Å	$\beta = 101.56^\circ$
c = 8.7900 Å	$\gamma = 90^\circ$
V = 3116.1 Å ³	Z = 4
Aiguilles oranges	R = 6.08 %

Le composé **15** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$ du système monoclinique, avec une demi-molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique, un axe de symétrie C_2 passant par l'azote N4 et le carbone C14 de la pyridine.

Les angles dièdres (TTF-triazole) sont ici de 20.1° .

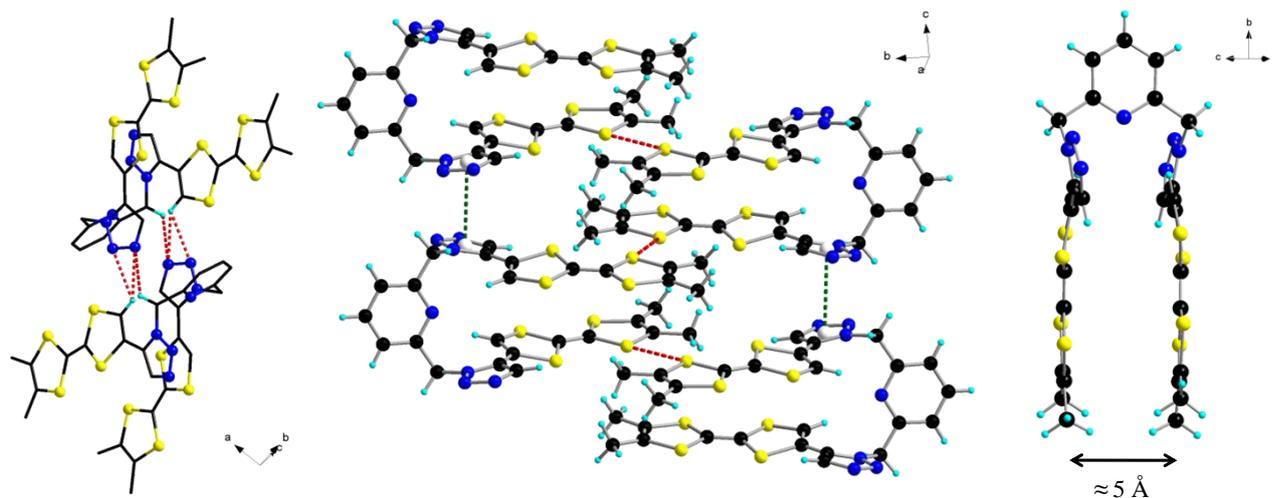


Figure IV-29. Empilement des molécules **15** dans le cristal : *interactions intermoléculaires (au milieu)* ; *Liaisons hydrogène (certains hydrogènes ont été omis) (gauche)* ; *vue « pince moléculaire » (droite)*.

Dans la structure (Figure IV-29), les molécules interagissent deux par deux en formant des liaisons H avec les azotes N2 et N3 d'un des deux cycles triazoles sur chaque molécule ($d_{(C-H \cdots N)_{\text{moy}}} = 2.73 \text{ \AA}$). On observe des interactions $S \cdots S$ latérales fortes, $d_{(S \cdots S)_{\text{min}}} = 3.59 \text{ \AA}$. On remarque aussi une interaction intermoléculaire par empilements π - π entre les cycles triazoles avec une distance centroïde-centroïde de 3.59 \AA . Enfin, on constate une forme originale de « pince moléculaire » de la molécule à l'état solide, avec une distance d'environ 5 \AA entre les deux unités TTF. Étant donné le caractère donneur de la molécule, on pourrait alors imaginer piéger des composés accepteurs tels que le TCNQ ou TCNQ-F₄.

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées et conduit aux spectres suivants :

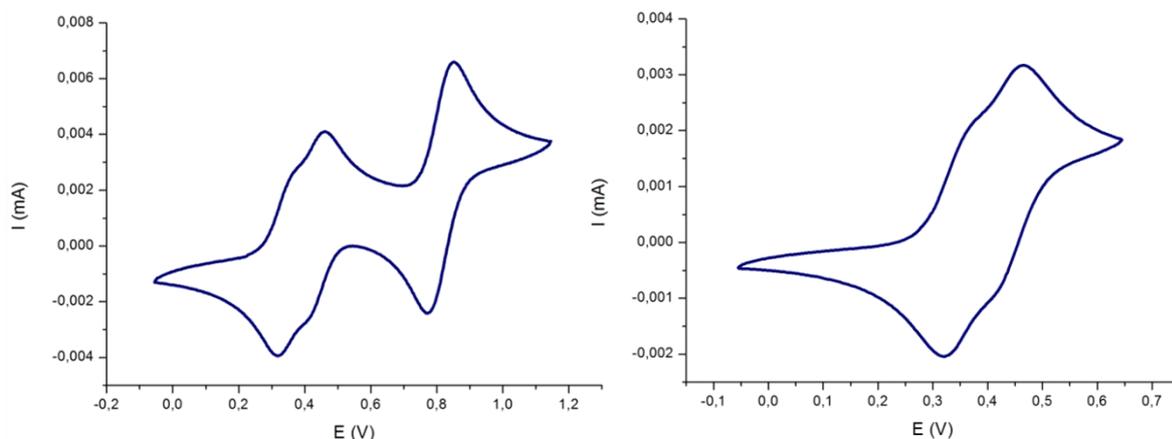


Figure IV-30. Voltampérogrammes du dérivé triazole 15 (V vs ECS) : CV complète (gauche) ; CV montrant seulement les deux premières vagues d'oxydation (droite) (CH_3CN/CH_2Cl_2 1:1 avec 0.1M TBAPF₆ ; $v_{balay.}=0.1 V.s^{-1}$)

On distingue bien les deux vagues d'oxydation réversibles typiques des dérivés tétrathiafulvalènes, cependant, la première oxydation montre une double vague aux potentiels $E^1_{1/2} = 0.34$ et $E^2_{1/2} = 0.44$ V vs ECS ce qui est dû à une oxydation non simultanée des deux unités TTF de la molécule **15**, la deuxième oxydation étant, par contre, simultanée à $E^3_{1/2} = 0.81$ V. Cette première oxydation non simultanée est intéressante et laisse entrevoir des propriétés de valence mixte pour ce composé qui nécessite des investigations plus poussées, notamment en spectroélectrochimie, pour pouvoir être confirmées. Enfin, l'analyse UV-vis montre, comme pour tous les autres ligands TTF-triazoles, une bande de transfert de charge à $\lambda_{max} = 397$ nm avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 1264 M^{-1}.cm^{-1}$.

4) TTF-1,2,3-triazole polydentates : Chimie de coordination

Afin de tester les propriétés chélatantes des deux ligands **14** et **15**, des essais de complexation ont été réalisés d'abord avec les métaux 3d (M = Mn, Co, Fe, Ni, Zn) $M(ClO_4)_2$, $M(OTf)_2$ et MCl_2 .

4.1) Coordination avec le ligand bidentate **14** :

Les essais réalisés sur le ligand bidentate ont globalement donnés les mêmes résultats qu'avec les ligands monodentates, à savoir que ce sont souvent des cristaux du ligand qui sont

récupérés par évaporation. Comme avec le ligand **5b**, nous avons alors testé un précurseur $M(\text{hfac})_2$, et obtenu le complexe **16** de cobalt (II) selon le même protocole qui permet de former le complexe **7**.

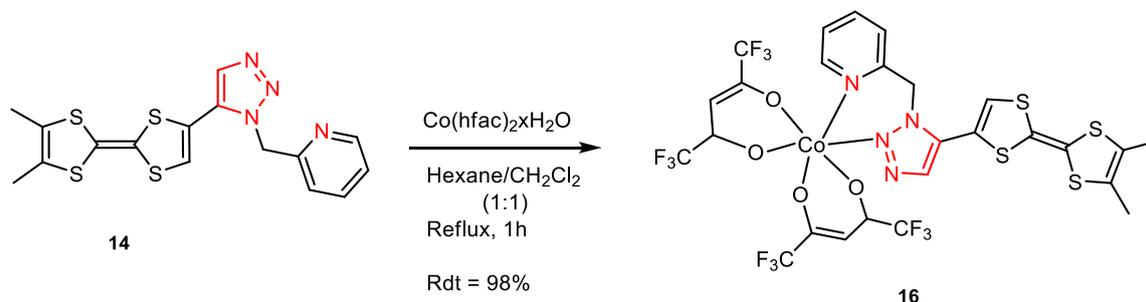


Figure IV-31. Synthèse du complexe **16**.

Ici, le ligand et le métal ont été mis en quantités stœchiométriques et ont conduit à l'obtention du complexe **16** avec un rendement quantitatif. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente des solvants et caractérisés par diffraction des rayons X.

Tableau IV-13 : Structure cristalline du complexe $(\text{hfac})_2\text{Co}(\mathbf{14})$: principaux paramètres.

$(\text{hfac})_2\text{Co}(\mathbf{14})$	
Triclinique	P-1
$a = 12.283 \text{ \AA}$	$\alpha = 80.437^\circ$
$b = 12.898 \text{ \AA}$	$\beta = 87.138^\circ$
$c = 22.171 \text{ \AA}$	$\gamma = 89.403^\circ$
$V = 3459.3 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Aiguilles rouges	$R = 8.96 \%$

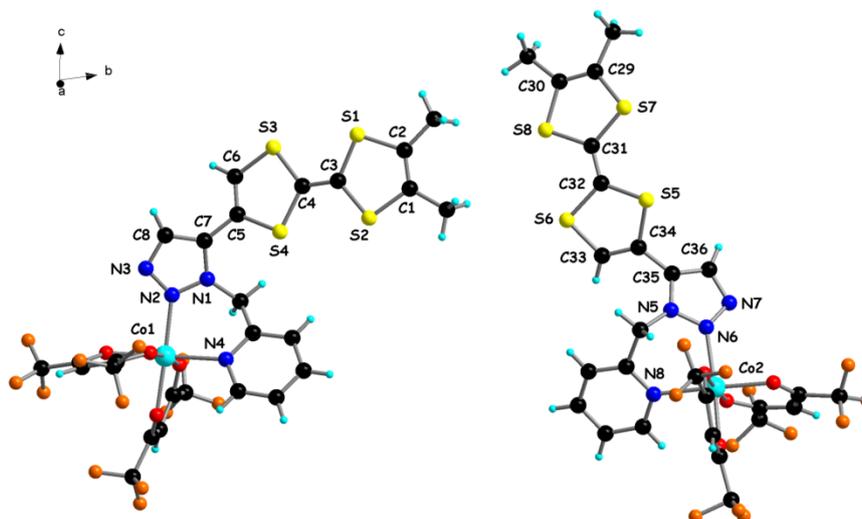


Figure IV-32. Structure cristalline du complexe **16**.

Le complexe **16** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec deux molécules indépendantes en position générale dans l'unité asymétrique.

La première constatation est qu'on a bien une coordination type « chélate » avec les azotes N2, du triazole, et N4, de la pyridine, qui participent à la coordination. Ensuite, on remarque deux isomères (Figure IV-32) *s-cis* et *s-trans* autour de la liaison entre le TTF et le cycle triazole : C6-C5-C7-C8 (*s-cis*) et C33-C34-C35-C36 (*s-trans*).

Les angles dièdres entre l'unité TTF et le cycle triazole sont de 36.6° pour l'isomère *s-cis* et 48.4° pour l'isomère *s-trans*, soit des valeurs assez proches de celles notées pour le ligand seul (41.1°).

Tableau IV-14 : Principaux angles et distances dans le complexe **16**.

Distances (Å) <i>s-cis/s-trans</i>	Complexe 16 <i>s-cis/s-trans</i>	Ligand 14	Angles (°) (calc)	
C(3)-C(4) / C(31)-C(32)	1.349(13) / 1.346(12)	1.337(5)	O3—Co1—O4	88.2(3)
C(7)-N(1) / C(35)-N(5)	1.354(4) / 1.352(10)	1.364(4)	O2—Co1—N2	91.9(3)
C(8)-N(3) / C(36)-N(7)	1.351(4) / 1.356(12)	1.346(5)	O4—Co1—N4	93.6(3)
N(3)-N(2) / N(7)-N(6)	1.316(4) / 1.317(10)	1.319(5)	N2—Co1—N4	88.4(3)
N(2)-N(1) / N(6)-N(5)	1.333(4) / 1.361(1)	1.351(4)	O4—Co1—N2	178.0(3)
			O8—Co2—O6	87.7(3)
Co(1)-N _{mov}	2.149(8)		O6—Co2—N8	91.5(3)
Co(1)-O _{mov}	2.068(7)		O8—Co2—N6	95.1(3)
Co(2)-N _{mov}	2.160(8)		N6—Co2—N8	85.9(3)
Co(2)-O _{mov}	2.061(7)		O6—Co2—N6	175.3(3)

Le cobalt (II) se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée à cause de l'effet Jahn-Teller, comme l'indique les angles autour du centre métallique, entre 86.1° et 93.7° pour l'isomère *s-cis*, et entre 85.9° et 95.1° pour l'isomère *s-trans*. Ici, contrairement au complexe **7b** avec le cuivre (II), on remarque que les liaisons Co-O, qui mesurent en moyenne 2.068 (7) Å pour l'isomère *s-cis* et 2.061 (7) Å pour l'isomère *s-trans*, sont significativement plus courtes que les liaisons Co-N, dont les mesures moyennes sont respectivement 2.149 (8) et 2.160 (8) Å.

Les potentiels d'oxydation mesurés pour **16** sont exactement les mêmes que pour le ligand seul **14** avec $E^{1/2} = 0.38$ et $E^{2/2} = 0.78$ V vs ECS. Enfin, la spectroscopie UV-vis montre un léger déplacement bathochrome d'environ 20 nm de la bande de transfert de charge TTF-triazole avec λ_{\max} de 405 nm et un coefficient d'extinction molaire aussi plus élevé ($\epsilon = 1980 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Étant donné la difficulté à complexer le ligand **14** sur les métaux 3d, nous avons décidé d'essayer un métal de transition plus lourd et avons synthétisé un complexe de rhénium (I) à partir du précurseur $\text{ClRe}(\text{CO})_5$, qui a déjà donné de bons résultats avec les dérivés TTF-pyrazoles¹⁴.

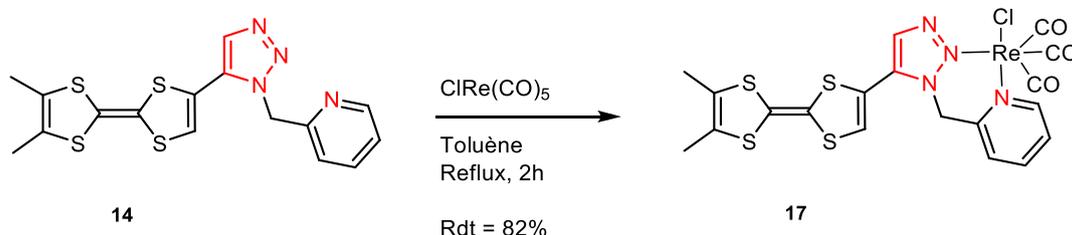


Figure IV-33. Synthèse du complexe **17**.

Par chauffage à reflux dans le toluène, le précurseur de Re (I) perd deux groupements carbonyles, comme ligands (L), et permet la coordination du ligand en quantité stœchiométrique. Le complexe peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice et s'obtient avec un rendement supérieur à 80 %. Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de dichlorométhane de **17**.

Tableau IV-15 : Structure cristalline du complexe $\text{ClRe}(\text{CO})_3(\mathbf{14})$: principaux paramètres et représentation de la molécule.

$\text{ClRe}(\text{CO})_3(\mathbf{14})$	
Triclinique	P-1
$a = 7.8744 \text{ \AA}$	$\alpha = 76.595^\circ$
$b = 9.2440 \text{ \AA}$	$\beta = 84.999^\circ$
$c = 17.569 \text{ \AA}$	$\gamma = 79.305^\circ$
$V = 1221.1 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Pavés rouges	$R = 2.51 \%$

Le complexe **17** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec le rhénium (I) qui se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée. L'angle dièdre TTF-triazole (39.2°) ne varie presque pas de celui du ligand seul.

¹⁴ W. Liu, J. Xiong, Y. Wang, X.-H. Zhou, R. Wang, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Organometallics*, **2009**, 28, 755.

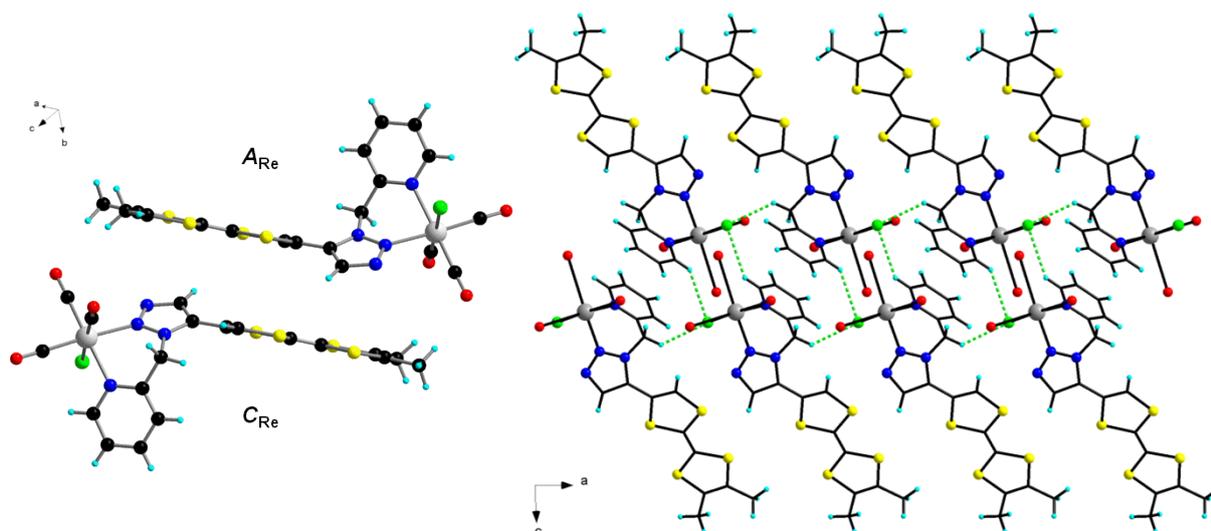


Figure IV-34. Empilement des molécules **17** dans le cristal : *vue des deux énantiomères (gauche) ; Interactions Cl...H et projection selon b (droite).*

Le rhénium est ici un centre d'asymétrie, en effet on observe deux formes de stéréoisomère *A* et *C*, pour le complexe **17**, image l'une de l'autre par l'opérateur de symétrie -1 (à gauche sur la Figure IV-34). À l'échelle supramoléculaire, on distingue bien la ségrégation entre les fragments métalliques et les unités TTF, tandis que les molécules interagissent entre elles par l'intermédiaire de liaisons Cl...H ($d_{\text{Cl}\cdots\text{H}}_{\text{min}} = 2.69 \text{ \AA}$).

Tableau IV-16 : Principaux angles et distances dans le complexe **16**.

Distances (Å)	Complexe 17
C≡O axial	1.089(4)
C≡O équatoriaux	1.145(4)-1.148(4)
Re-CO axial	1.942(3)
Re-CO équatoriaux	1.920(3)-1.926(3)
Re(1)-N(2)	2.174(2)
Re(1)-N(4)	2.217(2)
Re(1)-Cl(1)	2.476(7)

On observe un allongement des groupements carbonyle équatoriaux par rapport à l'axial, avec des différences de 0.056 et 0.059 Å. À l'inverse, les liaisons métal-carbonyles sont légèrement plus courtes pour les groupements équatoriaux que pour l'axial, environ 0.020 Å. Cette différence est due à un phénomène de rétrodonation π du métal vers le ligand. Les fréquences de vibration relevées par infrarouge : $\nu_{\text{C=O}} = 2024, 1944, 1879 \text{ cm}^{-1}$, sont en accord avec les données publiées pour les complexes à base de TTF-pyrazole.

4.2) Coordination avec le ligand tridentate **15** :

Les mêmes essais de coordination ont été réalisés pour le ligand tridentate, en utilisant deux équivalents de ligands pour un équivalent de précurseur métallique dans un mélange de solvants dichlorométhane/acétonitrile (3:1) à température ambiante, et ont conduit à des résultats étonnants et différents. Nous avons observé une coordination avec les dérivés $M(\text{ClO}_4)_2$ (avec $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) et avec les dérivés $M(\text{OTf})_2$ (avec $M = \text{Mn}, \text{Zn}$), suite à la cristallisation des complexes respectifs.

Des cristaux ont été obtenus avec les complexes de nickel (II) et cadmium (II) perchlorate et aussi avec les complexes de manganèse (II) et zinc (II) triflate. Dans chaque cas, les complexes sont isostructuraux (selon le contre-anion) et nous avons constaté que quatre unités de ligand se sont coordonnées au centre métallique avec seulement l'azote (N3) d'un des deux triazoles participant à la coordination. Il n'y a pas d'effet chélate contrairement aux ligands déjà connus dans la littérature avec un groupement phényle¹⁵ à la place du TTF. Nous discuterons deux complexes ci-dessous pour lesquels les meilleures données cristallographiques ont été obtenues : le complexe **18** $\text{Cd}(\mathbf{15})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2$ et le complexe **19** $\text{Zn}(\mathbf{15})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})_2$.

Tableau IV-17 : Structure cristalline du complexe $\text{Cd}(\mathbf{15})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2$: principaux paramètres.

$\text{Cd}(\mathbf{15})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2$	
Tétragonal	P4cc
$a = 21.102 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 21.102 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 15.611 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 6951.5 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Parallélépipèdes rouges	$R = 4.97 \%$

Le complexe **18** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P4cc$ du système tétragonal, avec un quart de molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique, un axe de symétrie C_4 passant par le cadmium et les deux oxygènes en position axiale. On note deux angles dièdres TTF-triazole, $\theta_1 = 37.7^\circ$ correspondant à l'angle dièdre

¹⁵ a) J. D. Crowley, P. H. Bandeen, L. R. Hanton, *Polyhedron*, **2010**, 29, 70 ; b) W. S. Brotherton, P. M. Guha, H. Phan, R. J. Clark, M. Shatruk, L. Zhun, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3655.

entre l'unité TTF et le cycle triazole participant à la coordination qui varie beaucoup comparé à la valeur pour le ligand seul (20.1°), et $\theta_2 = 18.9^\circ$ pour l'angle entre l'unité TTF et le cycle triazole ne participant pas à la coordination.

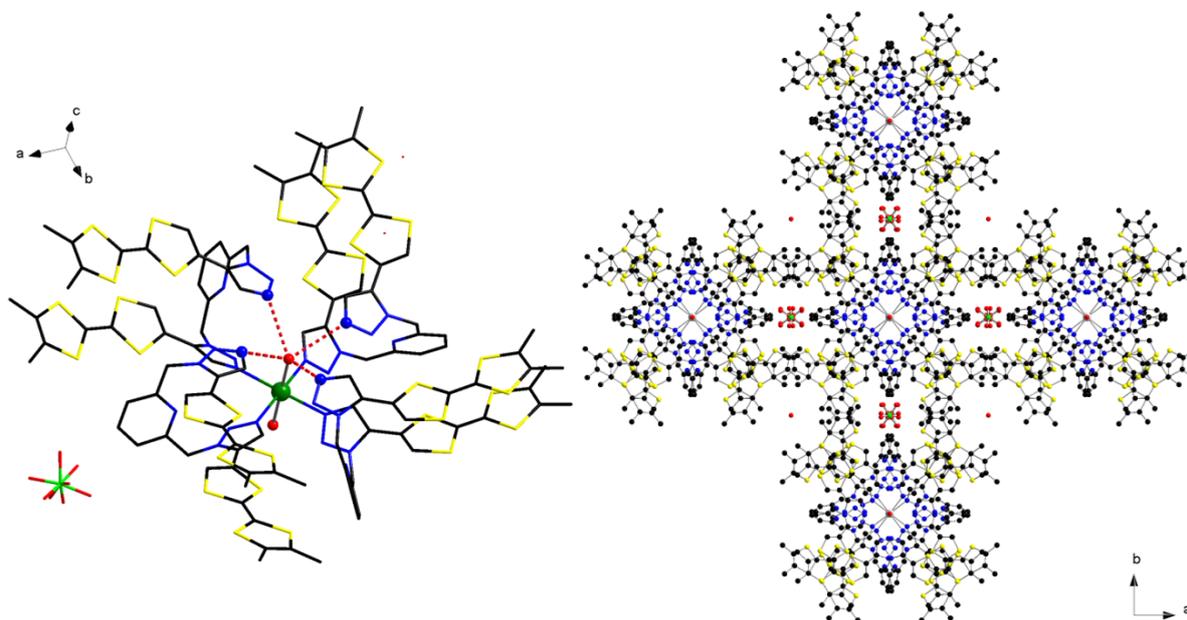


Figure IV-35. Structure cristalline du complexe 18 : *vue d'une molécule et liaisons H intramoléculaires (gauche) ;*
Vue de la maille par projection selon c (droite) (Les hydrogènes ont été omis).

Le cadmium se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique avec quatre unités de ligands coordonnées par un de leur cycle triazole en position équatoriale et deux molécules d'eau en position axiale. On remarque, que les unités triazoles ne participant pas à la coordination, sont maintenus dans cette position (Fig. IV-35, à gauche) par interaction hydrogène de l'azote N3 avec une molécule d'eau en position axiale, avec une distance $N \cdots O$ de 3.09 \AA . Les unités TTF s'empilent par interactions intramoléculaires ($d_{(S \cdots S)_{\min}} = 3.95 \text{ \AA}$). Si on regarde la maille, on distingue bien la symétrie tétragonale avec deux molécules de perchlorate, le contre anion, pour une molécule de complexe.

Tableau IV-18 : Structure cristalline du complexe $\text{Zn}(\mathbf{15})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})_2$: principaux paramètres.

$\text{Zn}(\mathbf{15})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})_2$	
Tétragonal	P4cc
$a = 21.156 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 21.156 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 15.541 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 6955.8 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Parallélépipèdes rouges	$R = 4.22 \%$

Le complexe **19**, isostructural de **18** (voir Tableau IV-17 et IV-18), cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P4cc$ du système tétragonal, toujours avec un quart de molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Les deux angles dièdres TTF-triazole, $\theta_1 = 40.0^\circ$, correspondant à l'angle dièdre entre l'unité TTF et le cycle triazole participant à la coordination, et $\theta_2 = 15.1^\circ$ pour l'angle entre l'unité TTF et le cycle triazole ne participant pas à la coordination sont du même ordre de grandeur que pour le complexe **18**.

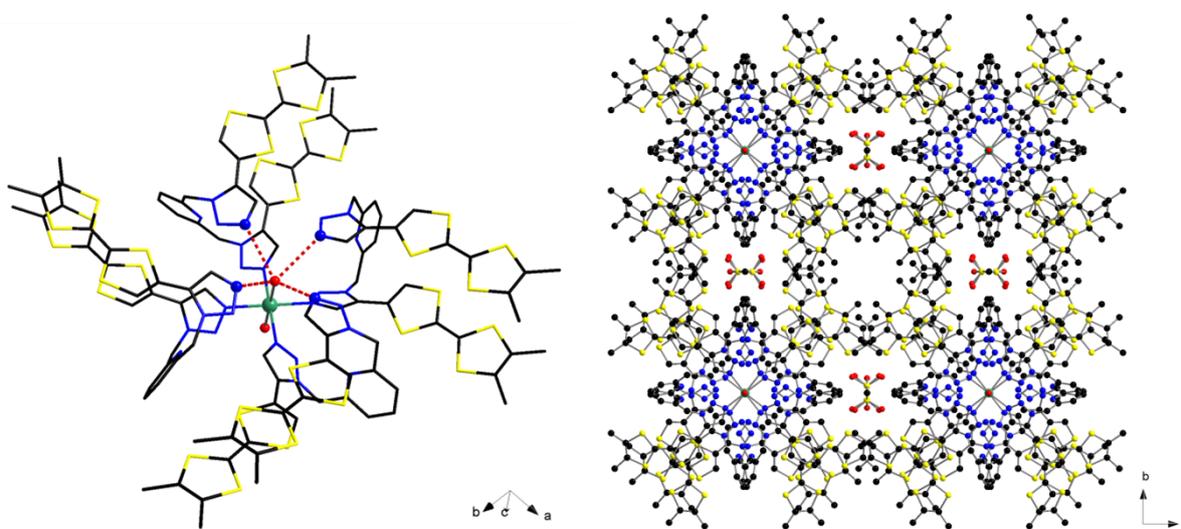


Figure IV-36. Structure cristalline du complexe **19** : *vue d'une molécule et liaisons H intramoléculaires (gauche) ; Vue de la maille par projection selon c (droite) (Les hydrogènes ont été omis).*

L'arrangement structural diffère légèrement par rapport au complexe **18** (Fig. IV-36, à droite). Le contre anion est ici le triflate (désordonné) ce qui influe probablement cet arrangement. On constate encore que les unités triazoles ne participant pas à la coordination, sont maintenues dans cette position (Fig. IV-36, à gauche) par interaction hydrogène de l'azote N3 avec une molécule d'eau en position axiale, avec une distance $\text{N}\cdots\text{O}$ de 3.06 \AA .

4.3) Polymère de coordination avec le ligand tridentate **15** :

Des essais de coordination ont aussi été effectués avec les précurseurs MCl_2 ($M = Mn, \dots Cd$) avec un équivalent de ligand **15** à chaque fois. Chaque essai a été fait dans les mêmes conditions, avec un mélange de solvant dichlorométhane/acétonitrile (1:1) et en chauffant $60^\circ C$ pendant 1h. Seuls les essais avec le zinc et le cadmium ont montré un changement avec l'apparition d'une solution turbide après retour à température ambiante. L'ajout de DMF permet de dissoudre totalement le milieu et de l'éther a été diffusé lentement à la solution. Des cristaux ont été obtenus et caractérisés pour l'essai réalisé avec le cadmium; avec le zinc, seul du précipité a été obtenu. Là encore le résultat s'est avéré surprenant puisque l'on a caractérisé un polymère de coordination **20**, qui cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ du système monoclinique.

Tableau IV-19 : Structure cristalline du complexe $(Cl_{10}Cd_5(15)_2(CH_3CN)_2)_n$: principaux paramètres.

$(Cl_{10}Cd_5(15)_2(CH_3CN)_2)_n$	
Monoclinique	$P2_1/c$
$a = 16.796 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 9.9569 \text{ \AA}$	$\beta = 103.11^\circ$
$c = 25.493 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4152.3 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Blocs rouges	$R = 3.72 \%$

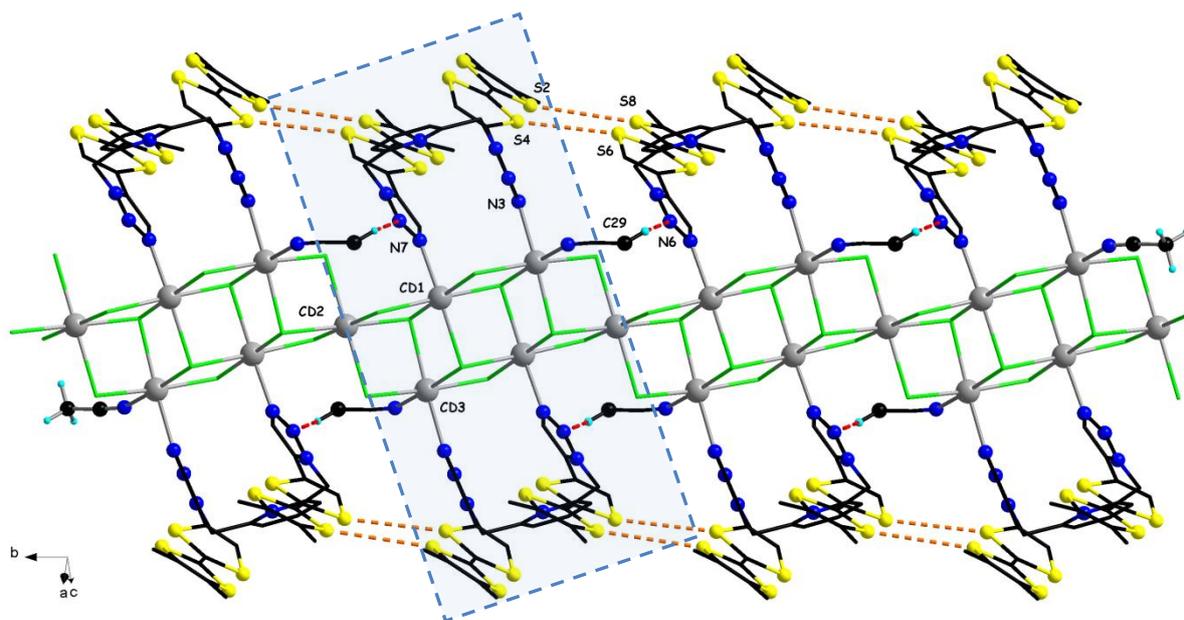


Figure IV-37. Structure cristalline du polymère **20** : vue avec 3 monomères (Certains hydrogènes ont été omis).

On constate, figure IV-37, que le polymère est issu de la répétition n fois du monomère (entouré en pointillé bleu) constitué de cinq cations cadmium (II), de deux unités de ligand **15** coordonnées par l'azote n°3 (N7 et N3 sur la figure) sur les cations Cd1 et Cd3, et aussi de deux molécules d'acétonitrile coordonnées à Cd3. Chaque cadmium se trouve dans une géométrie octaédrique. Le lien entre les monomères se fait par des ponts halogènes avec le cadmium Cd2, mais aussi par interactions intermoléculaires. En effet, il y a des interactions S...S intermoléculaires entre les unités TTF ($d_{(S...S)_{\min}} = 3.76 \text{ \AA}$), et une liaison hydrogène entre l'azote n°2 d'un des deux triazoles (N6 sur la figure) avec un hydrogène du groupement méthyle de l'acétonitrile ($d_{(C29-H...N6)} = 2.94 \text{ \AA}$). Enfin, les angles dièdres TTF-triazole sont ici de 17.7 et 31.5°.

5) Conclusion

Nous avons synthétisé une nouvelle famille de ligands du tétrathiafulvalène, à savoir 1,2,3-triazole-TTF, selon deux différentes stratégies de synthèse : CuAAC et RuAAC. Aussi, dans cette famille de ligands, nous avons obtenu des ligands mono, bis, et tridentates. Nous constatons de meilleurs résultats avec la stratégie RuAAC qui fournit des ligands, type isomères 1,5 de dérivés 1,2,3-triazole, avec d'excellents rendements (>75 %) mais aussi avec une meilleure stabilité chimique, comme en témoignent les analyses par voltampérométrie cyclique. Des calculs TD-DFT réalisés pour les ligands monodentates sont en accord avec les analyses physico-chimiques réalisées en amont. La plupart des ligands a été caractérisée par diffraction des rayons X et les résultats ont montré des arrangements originaux à l'état solide, mettant en jeu de nombreuses interactions intermoléculaires, type S...S et CH...N, et avec une structure originale de « pince moléculaire » pour le ligand tridentate. Ces ligands sont tous de très bons donneurs et nous ont permis d'obtenir de nouveaux complexes métalliques octaédriques à base Cu (II) pour les ligands monodentates, Co (II) et Re (I) pour le ligand bidentate et Zn, Cd, Mn, Ni (II) pour le ligand tridentate. Enfin, nous avons montré qu'il était possible de moduler le transfert de charge et les potentiels d'oxydation par génération du sel de triazolium.

- Chapitre V -

Tétrathiafulvalène-bis(bis-oxazoline)

1) Introduction

Nous avons vu au cours des chapitres II et III que le travail de thèse de Céline Réthoré sur les dérivés TTF-oxazolines a révélé des précurseurs très intéressants pour l'élaboration de matériaux moléculaires mettant en évidence l'influence de la chiralité sur la conductivité. Ces ligands électroactifs se sont aussi révélés être de bons candidats pour la catalyse homogène asymétrique, notamment les dérivés TTF-phosphinooxazolines.

Ce travail a ensuite été poursuivi et étendu aux TTF-bis(oxazolines) (ou TTF-BOX) dans le cadre des travaux de thèse de François Riobé. L'objectif a été d'accroître la taille de l'espace chiral sur le donneur TTF et donc la dimensionnalité des matériaux potentiels obtenus par électrocristallisation, mais aussi et surtout d'obtenir une nouvelle classe de ligands bidentates de symétrie C_2 très utiles pour la catalyse asymétrique. Ainsi, deux types de TTF-BOX ont été développés dans notre groupe, le type **A** obtenu par formation d'un pont entre deux molécules d'EDT-TTF-(méthyl-oxazoline), par lithiation de celle-ci suivie d'une réaction avec un électrophile (PhPCl_2 ou Me_2SiCl_2), et le type **B** issu du greffage en ortho de deux cycles oxazolines sur le TTF.

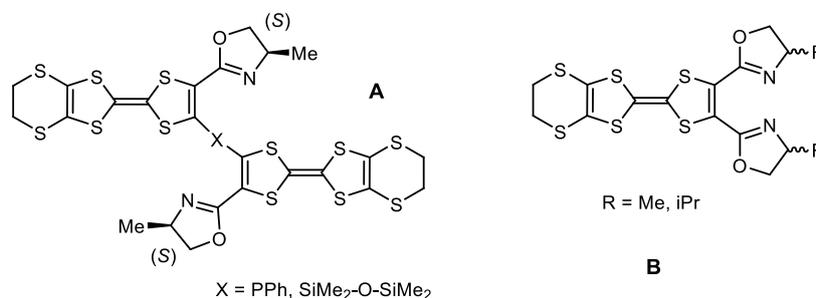


Figure V-1. Dérivés TTF-BOX synthésés précédemment au laboratoire.

Dans la continuité de ces travaux nous nous sommes intéressés au développement d'un TTF-bis(bis-oxazoline), ligand bis-bidentate qui pourrait s'avérer intéressant en catalyse asymétrique notamment par formation de polymères de coordination solubles pendant la réaction et qui précipite après la réaction permettant ainsi le recyclage facile et efficace du catalyseur. Stéphane Bellemin-Lapponnaz et *al.*¹ ont récemment publié des résultats allant dans ce sens obtenu avec un ligand polytopique bis(bis-oxazoline) semblable.

¹ M. Torres, B. Heinrich, K. Miqueu, S. Bellemin-Lapponnaz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3384.

2) Synthèse et étude d'un TTF-bis(bis-oxazoline)

2.1) Synthèse :

Les dérivés oxazolines sont généralement obtenus par la condensation puis cyclisation de β -aminoalcools disponibles commercialement dans les différentes configurations (*R*), (*S*) et racémique.² Alors, notre groupe a synthétisé les TTF-bis-oxazolines chélatées à partir de précurseurs diester du TTF puisqu'il a été établi que ceux-ci sont suffisamment réactifs pour réagir directement, par condensation, avec des amines primaires.³ Ces dérivés diesters sont connus depuis longtemps dans la chimie du TTF et leurs synthèses optimisées en font des intermédiaires utilisés dans de nombreuses synthèses.⁴

Partant de ces résultats, nous nous sommes tout naturellement tournés vers le synthon TTF-tétraester (Fig. V-2) comme précurseur pour la synthèse de TTF-bis(bis-oxazoline).

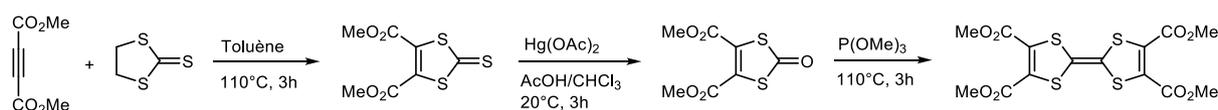


Figure V-2. Synthèse du TTF-tétraester.

Nous avons ensuite réalisé la réaction de condensation avec deux aminoalcools, l'alaninol (ou 2-amino-propan-1-ol) et le valinol (ou 2-amino-3-méthyl-butan-1-ol) respectivement porteurs d'un groupement méthyle et isopropyle en α de la fonction amine.

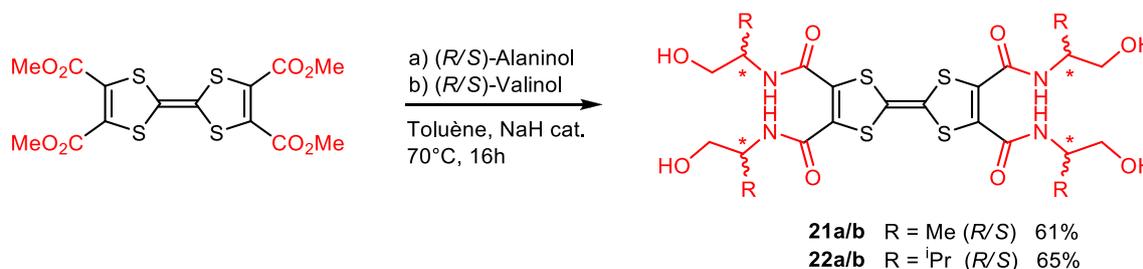


Figure V-3. Synthèse de TTF-bis(bis-hydroxyamide).

Cette réaction est généralement réalisée sans solvant à 70 °C⁵ avec du NaH pour catalyser la réaction, cependant dans notre cas nous sommes obligés d'ajouter une petite quantité (2-3 mL) de toluène afin d'empêcher le milieu de prendre en masse trop rapidement.

² a) T.G. Gant and A.I. Meyers, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 2297; b) M. Peer, J. C. de Jong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhagen, B. Wiese, G. Helmchen, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 7547.

³ S. A. Baudron, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4498.

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

⁵ S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, R. Welter, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3053.

Les dérivés bis(bis-hydroxyamides) ont été obtenus dans des rendements de 65 % pour la version méthyle **21a/b** et 70 % pour la version isopropyle **22a/b** et sont insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels mais ont pu être caractérisés par RMN ^1H dans du DMSO et par spectrométrie de masse.

Nous avons ensuite engagé les dérivés hydroxyamides dans la réaction de cyclisation en oxazolines (Fig. V-4) selon les mêmes conditions utilisées auparavant pour la formation des bis-oxazolines.⁶

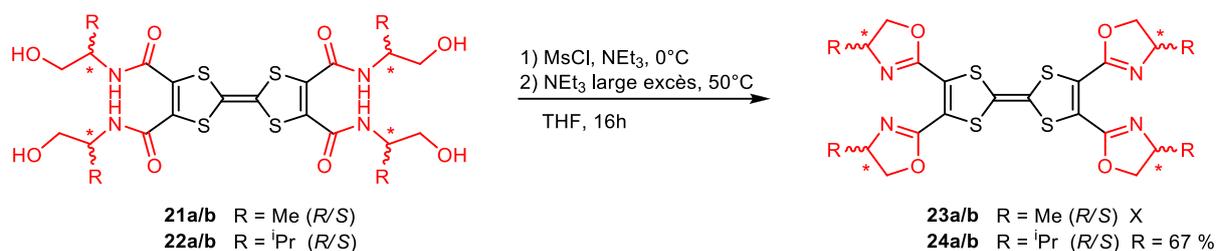


Figure V-4. Synthèse de TTF-bis-(bis-oxazoline).

La réaction débute par une activation *in situ* de la fonction alcool par méthylation à froid (0 °C) qui est très rapide (environ 30 min.). Puis cette étape est suivie par une cyclisation en milieu basique (ajout d'un large excès de NEt_3) à 50 °C pendant la nuit pour obtenir le TTF-bis(bis-(isopropyl-oxazoline)) **24a/b** dans des rendements d'environ 67 %. La réaction ne fonctionne pas avec le dérivé porteur de groupements méthyle, la RMN ^1H semble indiquer un mélange de mono et bis-cyclisé, voire d'autres intermédiaires réactionnels. Nous pensons que cela est dû à l'insolubilité du produit de départ dans le THF, probablement à cause de fortes interactions hydrogène intra et intermoléculaire, et qui ne se dissout que très peu avec le chauffage à l'inverse du dérivé porteur de groupements isopropyles.

2.2) Études voltampérométriques et UV-vis :

Le composé **24** a ensuite été analysé en spectroscopie UV-vis, à 10^{-5} M en solution dans le dichlorométhane, ainsi qu'en voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane avec du $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 mol.L^{-1}) comme sel de fond et à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Les voltamogrammes respectivement obtenus sont reportés figure V-5.

⁶ a) F. Riobé, *Thèse de l'Université d'Angers*, 5 novembre 2009; b) F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.* 2009, 3753.

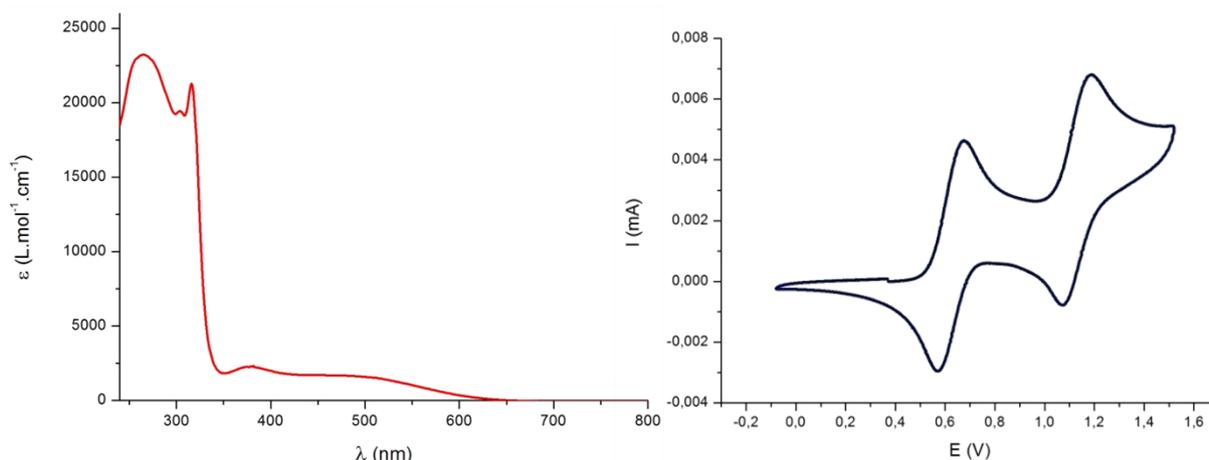


Figure V-5. Spectre UV-vis (gauche) et voltampérogramme (droite) du composé **24**.

Le spectre UV-vis indique la présence d'une large bande d'absorption de 400 à 600 nm qui peut s'attribuer à des transitions π - π^* du système conjugué TTF-oxazoline, ainsi que d'une bande à $\lambda_{\text{max}} = 377 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2357 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) vraisemblablement due au TTF. Les mesures de voltampérométrie cyclique montrent une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation ayant pour valeurs respectives 0.62 et 1.13 V *vs* ECS, légèrement plus élevées que pour l'EDT-TTF-bis(*i*Pr-oxazoline) ($E^1_{1/2} = 0.57$ et $E^2_{1/2} = 0.91 \text{ V vs ECS}$)⁵ ce qui s'explique par l'ajout de deux cycles oxazolines électro-attracteurs sur l'unité TTF pour **24**.

3) Chimie de coordination

3.1) Synthèse et caractérisation d'un complexe de tungstène carbonylé :

En préambule des tests catalytiques avec le ligand bis(bis-oxazoline) **24a/b**, nous avons voulu évaluer ses propriétés de coordination. Les précurseurs de métaux-carbonylés $M(\text{CO})_n(\text{L})_{6-n}$ ont déjà montré dans notre groupe leur aptitude à former des complexes octaédriques avec des TTF substitués par des phosphines⁷ et aussi avec les TTF-bis-oxazolines⁵; nous avons alors mis en présence le ligand **24** avec le précurseur: $\text{W}(\text{CO})_4(\text{pipéridine})_2$.

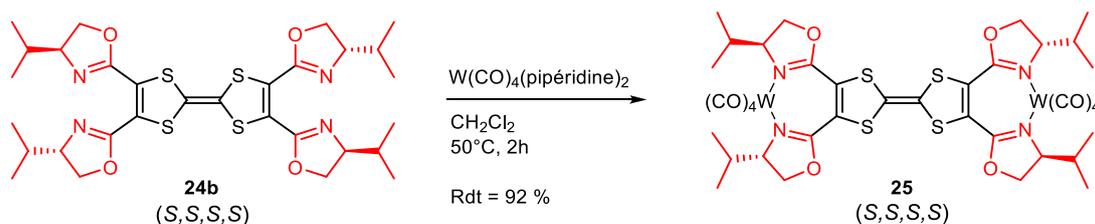


Figure V-6. Synthèse d'un complexe de $\text{W}(\text{CO})_4$ **25**.

⁷ D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1398.

Le chauffage à reflux dans le dichlorométhane d'un mélange de deux équivalents du précurseur de tungstène pour un équivalent de ligand **24** conduit de façon rapide et quantitative au complexe binucléaire **25** : $[(W(CO)_4)_2((S,S,S,S)\text{-TTF-bis(bis-(iPr)Ox)))]$.

Des cristaux de bonne qualité pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente de vapeur de pentane dans une solution de chloroforme du complexe **25**.

Tableau V-1 : Structure cristalline du complexe **25** : principaux paramètres.

$[(W(CO)_4)_2((S,S,S,S)\text{-TTF-bis(bis-(iPr)Ox)))] \cdot CHCl_3$	
Orthorhombique	$P2_12_12_1$
$a = 15.519 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 16.618 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 19.732 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 5088.7 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Aiguilles pourpres	$R = 3.72 \%$

Le complexe **25** cristallise avec une molécule de chloroforme dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

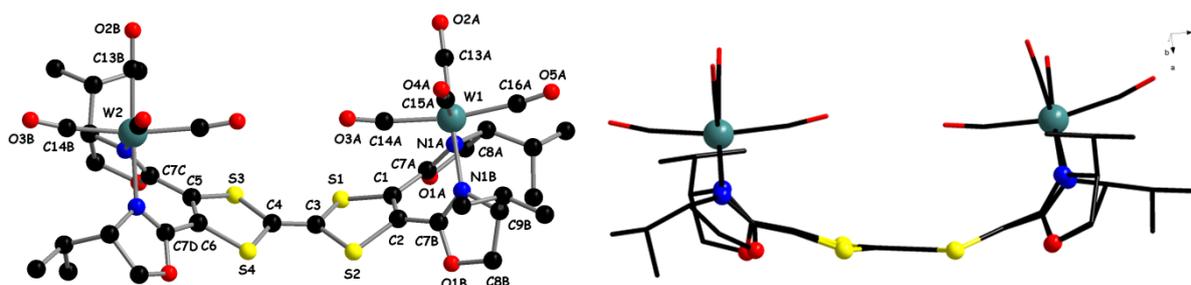


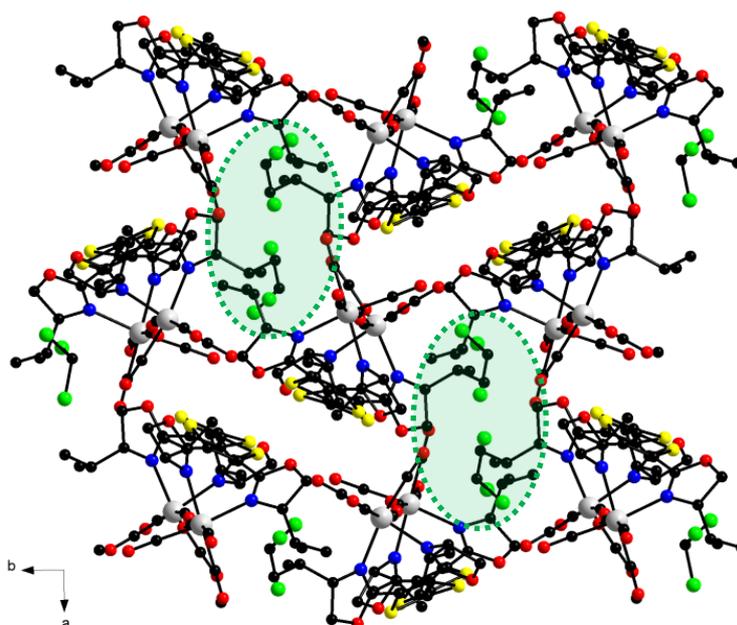
Figure V-7. Structure cristalline du complexe de tungstène.

Plus précisément, chacun des deux cycles oxazoline adjacents agissent comme un chélate par leurs atomes d'azote, afin d'occuper, conjointement avec les atomes de carbone des quatre molécules de CO, l'environnement octaédrique du centre métallique W. Les oxazolines ont une conformation *s-cis* avec les angles de torsion suivant : 35.9° , 53.9° , 52.2° , 46.2° (torsion de la liaison $(C=C)_{TTF}-(C=N)_{oxazoline}$).

Tableau V-2 : Principales distances en Å dans le complexe **25**.

	Centre W(1)	Centre W(2)
C≡O axiaux	1.125(10) / 1.134(10)	1.154(10) / 1.148(9)
C≡O équatoriaux	1.166(9) / 1.162(11)	1.177(9) / 1.207(11)
W---CO axiales	2.039(10) / 2.040(1)	2.017(9) / 2.031(10)
W---CO équatoriales	1.946(10) / 1.953(9)	1.925(10) / 1.940(9)
W---N	2.246(6) / 2.253(6)	2.250(6) / 2.251(6)
C7=N1	1.276(9) / 1.271(9)	1.293(9) / 1.270(10)

Les liaisons métal-carbonyles sont plus courtes, d'environ 0.09 Å, pour les groupements équatoriaux (en *trans* des oxazolines) que pour les axiaux. Cette différence s'explique par un phénomène de rétrodonation π du métal vers le ligand. Un allongement, de 0.02 à 0.06 Å, des groupements carbonyle équatoriaux par rapport aux axiaux est également observé.

**Figure V-8.** Empilement des molécules **25** dans le cristal : *projection selon l'axe c*.

Enfin, l'arrangement des molécules dans le cristal révèle la présence d'interactions lipophiles entre les groupements isopropyle, formant des cavités (ellipse pointillé vert – fig. V-8) remplies par les molécules de solvant de cristallisation (CHCl_3).

3.2) Étude ^1H RMN en température :

À l'état solide la symétrie C_2 est perdue pour le complexe **25** à cause de la conformation que prennent les métallacycles. Cependant, la RMN ^1H (Fig. V-9) du complexe en solution à température ambiante montre un seul jeu de signaux pour les groupements oxazolines, c'est-à-dire que les quatre cycles oxazolines peuvent basculer simultanément autour des liaisons C1–C7A, C2–C7B, C5–C7c et C6–C7D les reliant à l'unité TTF et aboutissant à une inversion de la cavité. Ce phénomène, très rapide à l'échelle du temps de la RMN, conduit à une équivalence des signaux et a déjà été observé sur des complexes (bis-oxazolines) ZnCl_2 .⁸

Nous avons alors réalisé une expérience de RMN ^1H à basse température sur le complexe **25** dans le chloroforme en faisant des enregistrements successifs entre 293 K et 183 K (Fig. V-9).

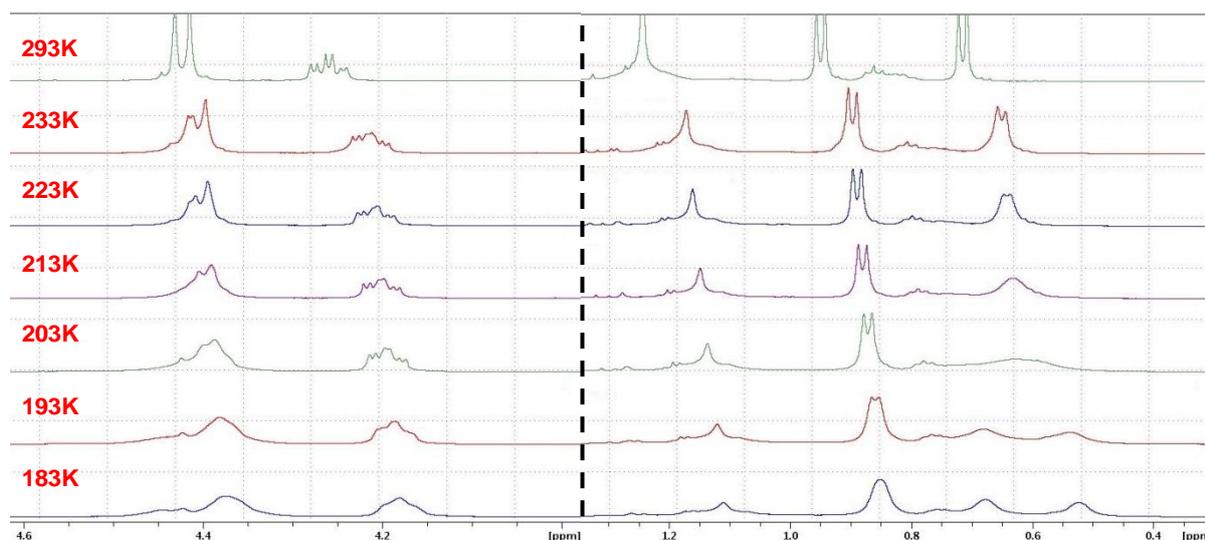


Figure V-9. Étude RMN ^1H en température sur le complexe **25**.

La série de spectres montre plusieurs phénomènes de coalescence non simultanés correspondant au ralentissement de l'inversion de la cavité du complexe à basse température. Un seul se passe dans sa totalité, pour le doublet à 0.68 ppm correspondant aux protons d'un des méthyles du groupement isopropyle. Il faudrait descendre plus bas en température pour observer totalement la coalescence de l'autre méthyle à 0.93 ppm, or nous sommes limités par le solvant.

⁸ A. El Hatimi, M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4229.

Chaque coalescence est décrite par la température à laquelle elle a lieu (T_c) et par l'écart en Hz des maxima de résonance relatifs à l'échange lent ($\delta\nu$). On peut alors accéder à la barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre, ou l'enthalpie libre d'activation après l'observation des coalescences des signaux RMN correspondants.⁹

L'équation d'Eyring¹⁰ 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 en s^{-1}

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

h : constante de Planck ($6,6260\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

k_b : constante de Boltzmann ($1,3806\cdot 10^{-23}$)

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

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).

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

Dans notre cas, la coalescence du doublet à 0.68 ppm intervient à $T_c = 198 \text{ K}$, avec $\delta\nu = 77 \text{ Hz}$, soit, après calcul : $k_c = 484 \text{ s}^{-1}$ donc $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 37.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ l'enthalpie libre d'activation du processus d'inversion de la cavité du complexe.

⁹ M. L. Martin, G. J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, **1971**, Azoulay Ed, Chap. 5.

¹⁰ H. Eyring, *Chem. Rev.*, **1935**, *17*, 65.

4) Catalyse énantiosélective

4.1) Intérêt de nos ligands :

Comme on l'on a vu dans le chapitre III et l'introduction de ce chapitre, les ligands TTF-bis-oxazolines présentent un intérêt en catalyse énantiosélective. Cet intérêt provient de la combinaison de deux propriétés : la symétrie C_2 et l'électroactivité.

En effet, la symétrie C_2 des ligands permet de réduire de moitié le nombre de variables régissant la sélectivité sur l'une ou l'autre des faces du complexe formé au cours du cycle catalytique et ainsi diminuer le nombre d'états de transition possibles¹¹ pendant le cycle. Cela va favoriser et simplifier la prédiction de l'induction chirale.

Aussi, l'association du cœur redox TTF rend le ligand bis-oxazoline électroactif ce qui pourrait aboutir à des complexes où l'activité et la sélectivité pourraient être modifiées par modulation de l'état redox du TTF. Ce concept de ligand électroactif a été discuté dans plusieurs exemples et Mirkin et *al.*¹² 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 : inertes, hémilabiles et labiles.

Nous avons alors engagé le ligand TTF-bis(bis-(isopropyl-oxazoline)) **24a/b** ainsi que les ligands EDT-TTF-bis(isopropyl-oxazoline) dans une réaction de catalyse asymétrique d'hydrosilylation de l'acétophénone en utilisant différents catalyseurs de cuivre¹³ et de zinc.¹⁴

Cependant, tous les essais réalisés avec du cuivre comme catalyseur n'ont pas fonctionné, il semble qu'il n'y ait pas de réactivité puisque l'on n'observe pas la réduction de l'acétophénone. Seule la réaction utilisant le $Zn(Et)_2$ comme catalyseur a fonctionné, ainsi nous allons la décrire plus en détail dans le paragraphe suivant.

¹¹ J. K. Whitesell, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1581.

¹² A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Int. Ed.*, **1998**, 37, 894.

¹³ W. J. Li, S. X. Qiu, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1119.

¹⁴ H. Mimoun, J. Y. de Saint Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12692.

4.2) Hydrosilylation de l'acétophénone :

L'hydrosilylation de l'acétophénone consiste en la réduction de la fonction cétone en alcool avec un dérivé silane comme agent réducteur. Cette réaction peut être catalysée et énantiosélective en présence d'un catalyseur chiral, dans notre cas le diéthyl zinc associé au ligand TTF-bis(oxazoline).

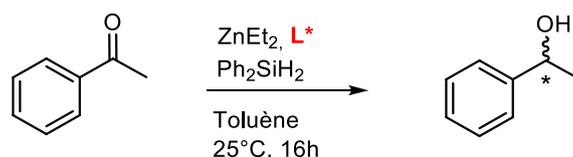


Figure V-10. Schéma de synthèse de l'hydrosilylation de l'acétophénone.

Nous avons réalisé la réaction dans des conditions classiques déjà connues dans la littérature.¹³ Le complexe est généré in situ (5 % mol.) en utilisant 1 équivalent de diéthyl zinc avec les ligands EDT-TTF-bis(oxazoline) et 2 équivalents avec les ligands TTF-bis(bis-oxazoline) **24a/b** dans le toluène à -40°C pendant 15 minutes. Ensuite l'acétophénone et le Ph_2SiH_2 comme agent réducteur sont ajoutés à température ambiante et la réaction est stoppée par ajout d'une solution de soude (1 M dans MeOH) après agitation pendant une nuit. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant.

Tableau V-3 : Résultats obtenus pour la réaction d'hydrosilylation.

entrée	ligand	ee (%)	rdt (%)
1	(S,S)-EDT-TTF-iPr-BOX	ND	21
2	(R,R)-EDT-TTF-iPr-BOX	27	28
3	(S,S,S,S)-TTF-bis(iPr-BOX)	7	100
4	(R,R,R,R)-TTF-bis(iPr-BOX)	18	100

Le résultat flagrant est la nette différence de réactivité selon que l'on utilise le ligand bis-oxazoline ou le bis(bis-oxazoline), les ligands **24a/b** permettant une conversion totale pendant que l'EDT-TTF-iPr-BOX permet d'obtenir jusqu'à 28 % de rendement de conversion. Les excès énantiomériques sont globalement assez faibles et plus élevés pour les bis-oxazolines. Cependant, la forte réactivité du ligand **24a/b** influe probablement négativement sur l'*ee* mais laisse entrevoir la possibilité de réaliser la réaction à basse température, ce qui permettrait d'augmenter l'*ee*.

5) Conclusion

Nous avons mis à profit la synthèse des TTF-bis(oxazoline) pour obtenir un nouveau ligand bis-bidentate : le TTF-bis(bis-isopropyl-oxazoline) **24** dans ses deux formes énantiomères (*R,R,R,R*) et (*S,S,S,S*). Nous avons montré l'intérêt en chimie de coordination de ses propriétés chélatantes en synthétisant un complexe carbonyle binucléaire de tungstène dont la structure a été caractérisée par diffraction des rayons X. Enfin, des tests préliminaires en catalyse asymétrique ont mis en avant une forte réactivité de ce ligand avec une conversion totale de l'acétophénone en 1-phényléthanol.

Ce dernier résultat laisse entrevoir des perspectives intéressantes en catalyse asymétrique, notamment une augmentation des *ee* par abaissement de la température de la réaction, mais aussi pour des essais dans d'autres réactions de catalyse asymétrique. Une autre perspective intéressante serait la protonation des atomes d'azote dans le but de moduler les propriétés électroniques des dérivés oxazolines.

- Chapitre VI -
Tétrathiafulvalène-hélicènes

1) Introduction sur les hélicènes

1.1) Généralités et synthèse :

Les hélicènes sont des molécules originales issues de l'*ortho*-condensation du benzène (au minimum 4 cycles aromatiques) ou autres cycles aromatiques (thiophènes, pyrroles, pyridines, etc...) pour les hétérohélicènes. Les hélicènes présentent une chiralité hélicoïdale induite par leur structure/géométrie, on parle alors d'énantiomère *M* pour l'hélice orientée gauche et d'énantiomère *P* pour l'hélice orientée droite (Figure VI-1).¹ Cette structure en hélice lui confère des propriétés chiroptiques exceptionnelles tels que de forts pouvoirs rotatoires ($[\alpha]_D^{25} = -5200$ (CHCl₃) pour le *M*-[7]hélicène); sachant qu'il existe peu de molécules à fort pouvoir rotatoire spécifique ($[\alpha]_D^{25} > 500$) disponibles dans le commerce, ces molécules font l'objet d'un réel intérêt dans la recherche et la mise au point de dispositifs optiques.²

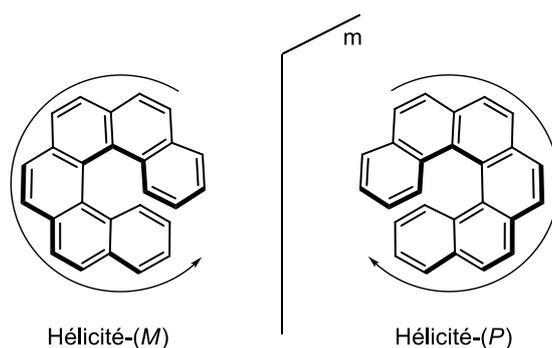


Figure VI-1. Représentation des énantiomère *M* et *P* pour le [6]hélicène.

Les premiers hélicènes ont été synthétisés en 1903 par Meisenheimer et Witte,³ mais ce n'est qu'après la synthèse et la résolution du [6]hélicène par Newman et *al.*⁴ que la chimie des hélicènes s'est développée. Plusieurs voies de synthèses ont été élaborées pour l'obtention d'hélicènes. On distingue trois méthodes dont l'utilisation est très souvent apportée dans la littérature. La première est la photocyclisation, permettant d'obtenir le [7]hélicène **H1** (Figure

¹ Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1463.

² a) R. H. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1974**, 13, 649; b) T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1921; c) A. Urbano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3986; E. Murguly, T. B. Norsten, N. R Branda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1752.

³ J. Meisenheimer, K. Witte, *Chem. Ber.*, **1903**, 36, 4153.

⁴ a) M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3420; b) M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4765; c) M. S. Newman, R. M. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 450.

VI-2), apporté pour la première fois en 1967 par Martin et *al.*,⁵ qui consiste en la fermeture de cycle conrotatoire d'un précurseur de stilbène facilement obtenu par réaction de Wittig. Cette réaction de photocyclisation a, plus tard, été optimisée pour obtenir une meilleure régiosélectivité par Katz et *al.*⁶ Aussi, ils ont mis au point une deuxième méthode qui utilise une réaction de Diels-Alder entre un dérivé *p*-divinyl-benzène et le diénophile *p*-benzoquinone, permettant par exemple de synthétiser le dérivé [5]hélicène **H2** (Figure VI-2). Enfin, une autre méthode importante est la cyclisation [2 + 2 + 2] catalysée par un métal de transition (Co/Ni) développée par Starý et *al.*,⁷ qui conduit à des dérivés tétrahydrohélicènes comme **H3** dont la déshydrogénation, par du DDQ ou du Ph₃CBF₄, permet d'obtenir l'hélicène correspondant dans de bons rendements.

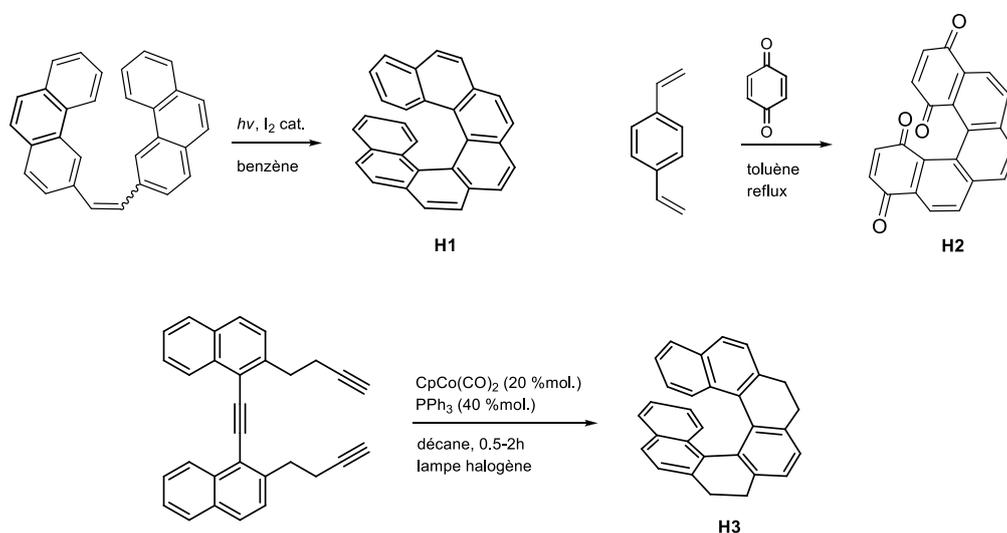


Figure VI-2. Principales voies de synthèses des hélicènes.

1.2) Dichroïsme circulaire :

Les hélicènes sont des composés intéressants grâce à des propriétés chiroptiques remarquables telles que de forts pouvoirs rotatoires et aussi un dichroïsme circulaire particulièrement intense. En effet, une molécule chirale va absorber différemment une onde lumineuse selon sa polarisation circulaire droite ou circulaire gauche.

⁵ M. Flammang, J. Nasielsk, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 8, 743.

⁶ L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 3983.

⁷ I. G. Stara, I. Stary, A. Kollarovic, F. Teply, S. Vyskocil, D. Saman, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 1993.

L'absorption de la lumière possédant une polarisation \mathbf{p} par un échantillon en fonction de la longueur d'onde est donnée par :

$$A_p = \log I_p^0 / I_p = \varepsilon_p \cdot C \cdot \ell$$

Le dichroïsme circulaire, c'est-à-dire la différence d'absorption, se mesure alors par :

$$\Delta A = A_g - A_d = (\varepsilon_g - \varepsilon_d) \cdot c \cdot l = \Delta \varepsilon \cdot C \cdot \ell$$

Avec A : Absorbance ; I/I^0 : transmittance de la solution ;

ε : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

C : concentration molaire de la solution ($mol \cdot L^{-1}$)

ℓ : longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm)

Cependant, la différence d'absorption mesurée est généralement très faible ($\Delta A \ll 1$), il faut donc introduire la notion d'ellipticité θ correspondant à la forme de la polarisation de la lumière, allant de $\theta = 0^\circ$ (polarisation rectiligne) à $\theta = 45^\circ$ (polarisation circulaire) au fur et à mesure que la lumière parcourt la solution contenant l'échantillon.

Ainsi $\Delta \varepsilon \propto \frac{\theta}{C \cdot \ell}$ et on définit l'ellipticité molaire par $[\theta] = \frac{100 \theta}{C \cdot \ell} = \alpha \cdot \Delta \varepsilon$ ($\alpha = 3298 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Le spectre du dichroïsme circulaire du (*M*)-[6]hélicène⁸ (fig.VI-3) montre une forte bande d'absorption négative B pour $\lambda \approx 330 \text{ nm}$ et une bande d'absorption positive E pour $\lambda \approx 240 \text{ nm}$. Pour ces deux bandes on observe des épaulements, A et D de plus faible intensité respectivement aux environs des longueurs d'ondes 260 nm et 350 nm. Toutes ces bandes peuvent être attribuées à des transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$ au sein de l'hélicène et sont une signature chirale de l'hélicène.

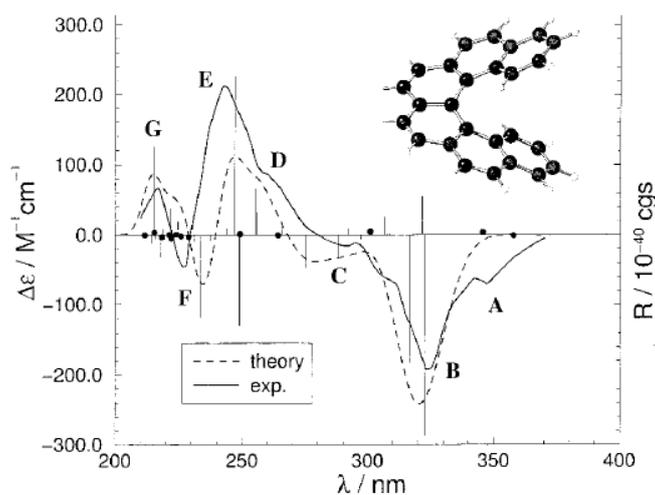
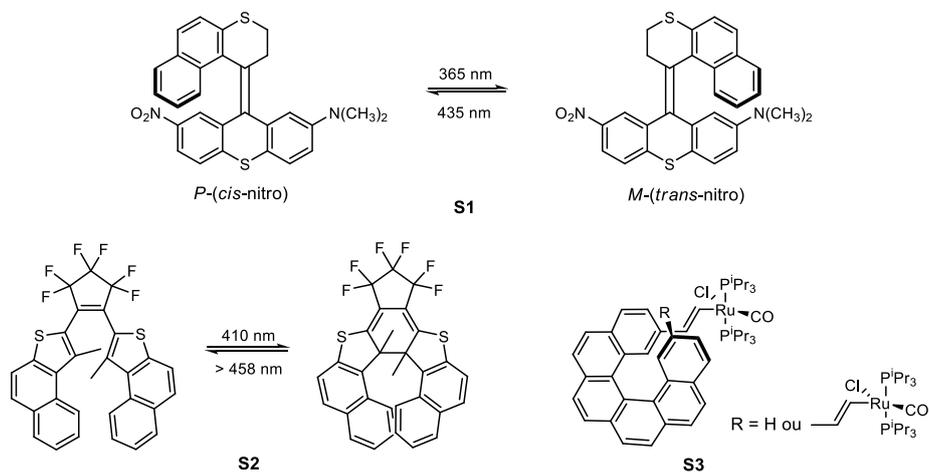


Figure VI-3. Spectre du dichroïsme circulaire du (*M*)-[6]hélicène.

⁸ F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vögtle, S. Grimme., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1717.

1.3) Modulation des propriétés physiques :

En raison de leurs propriétés chiroptiques exceptionnelles, les hélicènes font l'objet d'intenses recherches dans le domaine des matériaux organiques chiraux avec de nombreuses perspectives d'application tels que des guides d'ondes, le stockage de l'information, des interrupteurs moléculaires (*switch*), matériaux luminescents...² En effet, la modification structurale des hélicènes permet d'influencer, voire de moduler les propriétés chiroptiques, puisque celles-ci sont directement liées au squelette hélicoïdal π -conjugué. Cette modification peut se faire par fonctionnalisation de l'hélicène, par extension de la conjugaison, par incorporation d'hétéroatomes⁹ ou de métaux de transition.¹⁰ Les premiers interrupteurs moléculaires chiroptiques ont été développés par Feringa et *al.*,¹¹ dont **S1** (Fig. VI-4) qui voit son hélicité changer de conformation selon un processus photochimique. De plus ils ont remarqué une différence d'intensité de la fluorescence entre l'énantiomère *P* avec le groupement nitro en *cis* et l'énantiomère *M* avec NO₂ en *trans*. Toujours par un processus photochimique réversible, Norsten et *al.*¹² génèrent le [7]thiahélicène **S2** chiral pouvant revenir à sa forme ouverte non-chirale par irradiation à de plus hautes longueurs d'ondes. Enfin, plus récemment, R. Réau et J. Crassous ont développé un interrupteur moléculaire redox **S3** en reliant un hélicène à un centre métallique ruthénium (II) par un pont vinylique dont l'oxydation chimique ou électrochimique module le dichroïsme circulaire.¹³

Figure VI-4. Exemples de *switch* à base d'hélicène.

⁹ a) G. Pieters, A. Gaucher, D. Prim, J. Marrot, *Chem. Commun.*, **2009**, 32, 4827; b) J. Guin, C. Besnard, J. Lacour, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 1748.

¹⁰ L. Norel, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, C. Lescop, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 99.

¹¹ a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5468; b) B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 8.

¹² T. B. Norsten, A. Peters, R. McDonald, M. Wang, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7447.

¹³ E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, S. Rigaut, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15628.

On peut alors supposer que la combinaison d'un hélicène avec l'unité TTF (Fig. VI-5) conduirait à un dérivé hélicoïdal dont le dichroïsme circulaire pourrait être modulé selon l'état redox du TTF et ainsi générer un *switch* chiroptique (Fig. VI-5).

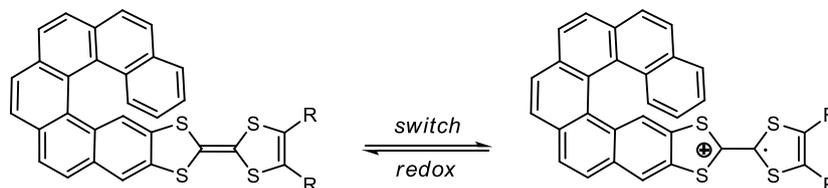


Figure VI-5. *Switch* redox TTF-hélicène.

De plus, la tendance des hélicènes à favoriser des architectures homochirales à l'état solide, éventuellement possédant des arrangements hélicoïdaux grâce aux interactions de π - π stacking, en fait des précurseurs de choix pour l'élaboration de matériaux chiraux conducteurs.

2) Calculs théoriques

Dans la perspective de réalisation de TTF-hélicènes, nous avons réalisé une étude théorique comparative sur les dérivés TTF et TTF-diester pour le [4]hélicène et le [6]hélicène.

2.1) Orbitales frontières :

Une première étude a été menée sur l'énergie des orbitales frontières en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitales 6-311+G(2df,pd) et a permis de réaliser les diagrammes orbitaux, de calculer les écarts (*gap*) HOMO-LUMO pour les TTF-[4]/[6]hélicènes et de les comparer avec les carbohélicènes, [4]hélicène et [6]hélicène, déjà étudiés dans la littérature^{8,14}. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau VI-1 : Énergies des orbitales frontières (B3LYP/6-311+G(2df,pd)).

Molécules	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	GAP (eV)
[4]hélicène	-5.88	-1.70	4.18
TTF-[4]hélicène	-4.94	-1.85	3.28
diester-TTF-[4]hélicène	-5.21	-2.11	3.10
[6]hélicène	-5.77	-1.86	3.91
TTF-[6]hélicène	-4.86	-1.95	2.91

¹⁴ J. Autschbach, T. Ziegler, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 6930.

Le premier constat est que l'écart HOMO-LUMO diminue avec la longueur de l'hélicène, c'est-à-dire avec l'augmentation de la conjugaison. Il y a ici une différence de 0.27 eV entre le [4]hélicène et le [6]hélicène, et 0.37 eV entre les dérivés TTF correspondants. Ensuite, on remarque que l'ajout de l'unité TTF sur l'hélicène entraîne une diminution du gap électronique d'environ 1 eV par rapport aux carbohélicènes correspondants.

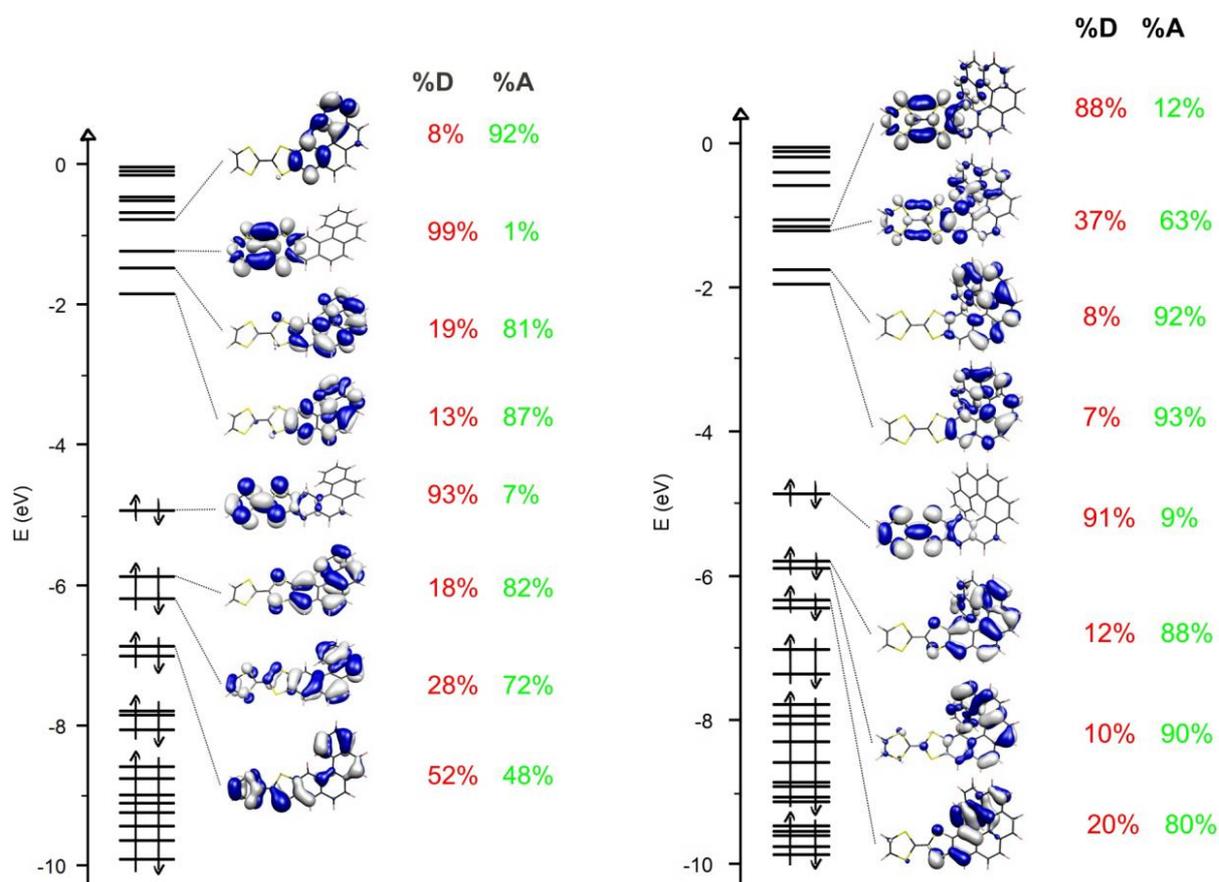


Figure VI-6. Diagrammes orbitaux du TTF-[4]hélicène (gauche) et du TTF-[6]hélicène (droite) et contribution selon une analyse de Mulliken entre le TTF donneur (D) et l'hélicène accepteur (A)

Les orbitales frontières HOMO et LUMO des TTF-[4]/[6]hélicène sont de type π , avec la HOMO basée quasi-exclusivement (> 90 %) sur la partie TTF, tandis que la LUMO est répartie sur l'hélicène (Fig. VI-6), ce qui indique un transfert de charge du TTF donneur vers l'hélicène accepteur.

2.2) Barrières de racémisation :

Malgré une chiralité inhérente à la structure tridimensionnelle, les hélicènes restent relativement flexibles et donc de manière générale, possèdent une énergie de racémisation particulièrement basse. Le mécanisme de racémisation des hélicènes consiste en une torsion du squelette de l'hélicène, sans rupture de liaisons, en passant par une géométrie particulière; il a été décrit en 1974 par Martin.¹⁵

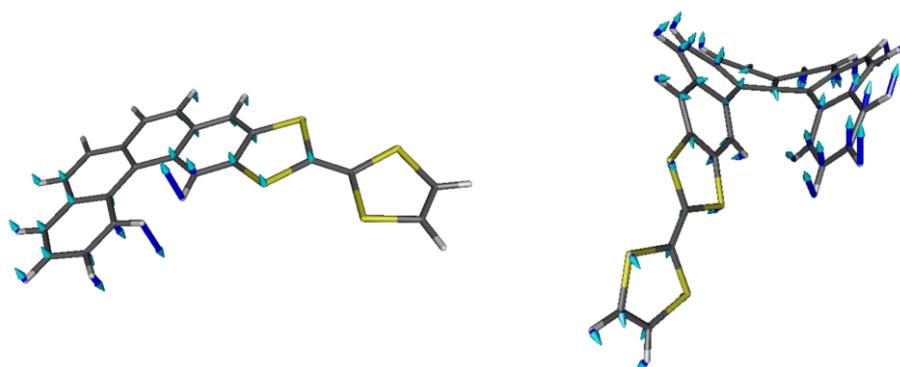


Figure VI-7. État de transition théorique du TTF-[4]hélicène (gauche) et du TTF-[6]hélicène (droite).

La détermination de la barrière énergétique de racémisation des hélicènes s'effectue en utilisant donc le passage par cet état intermédiaire de symétrie déjà connue au cours du processus d'inversion énantiomérique pour les carbohélicènes.¹⁶ Les énergies de racémisation des molécules étudiées ont été calculées selon deux méthodes utilisant la fonctionnelle B3LYP et les bases d'orbitales 6-31G* et 6-311+G(2df,pd), les résultats étant répertoriés dans le tableau suivant.

Tableau VI-2 : Énergies calculées en Kcal.mol⁻¹ de la barrière de racémisation selon deux méthodes théoriques.

Molécules	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311+G(2df,pd)
[4]hélicène	4.37	3.87
TTF-[4]hélicène	4.40	3.91
diester-TTF-[4]hélicène	4.54	ND
[6]hélicène	37.17	36.17
TTF-[6]hélicène	36.89	36.00

¹⁵ R. H Martin, M. J. Marchand, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 347.

¹⁶ S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **1996**, 204, 411.

Comme cela a déjà été décrit dans la littérature, l'énergie de racémisation augmente avec la longueur de l'hélicène.¹¹ On note que l'unité TTF n'a pas ou peu d'influence sur la barrière d'inversion ce qui est logique car la position du TTF sur l'hélicène suggère qu'il n'est pas impliqué dans l'hélicité de la molécule. Enfin, les dérivés du [4]hélicène possèdent une barrière d'inversion très faible (4-5 Kcal.mol⁻¹), c'est-à-dire qu'ils se racémisent en solution à température ambiante, ce qui empêche toute résolution énantiomérique en vue d'étudier leurs propriétés chiroptiques. À l'inverse, les dérivés du [6]hélicène possèdent une énergie de racémisation suffisamment grande (aux alentours de 37 Kcal.mol⁻¹) pour permettre d'étudier expérimentalement leurs propriétés chiroptiques en solution après résolution.

2.3) Propriétés chiroptiques :

Les pouvoirs rotatoires ont été calculés à une fréquence fixe ($\nu = 16969 \text{ cm}^{-1}$) correspondant à la longueur d'onde de la raie D du sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$), utilisée généralement pour quantifier le pouvoir rotatoire spécifique. Les calculs ont été réalisés pour deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 avec la même base d'orbitals 6-311+G(2df,pd) sur les énantiomères *counter-clockwise* (*M*) des différentes molécules.

Tableau VI-3 : Pouvoirs rotatoires spécifiques théoriques (en deg.dm⁻¹.g⁻¹.cm³).

Molécules	B3LYP	PBE0
[4]hélicène	-846	-800
TTF-[4]hélicène	-575	-492
[6]hélicène	-4776	-4241
TTF-[6]hélicène	-8375	-7098

Ces résultats montrent que l'ajout de l'unité TTF influence de manière importante le pouvoir rotatoire par rapport à l'hélicène seul. On observe une diminution pour le dérivé [4]hélicène tandis qu'il y a une forte augmentation pour le [6]hélicène. Cette inversion d'évolution est assez surprenante car le pouvoir rotatoire est lié à l'apparition d'états excités de basse énergie, on devrait donc s'attendre à une augmentation systématique avec l'ajout de l'unité TTF. Cependant on remarque un écart important pour le [6]hélicène entre la valeur théorique et expérimentale¹⁷ (-3640 deg.dm⁻¹.g⁻¹.cm³) ce qui oblige à considérer avec précaution ces résultats théoriques.

¹⁷ J. Autschbach, *Chirality*, **2009**, *21*, E116-E152.

Les spectres de dichroïsme circulaire ont été simulés pour les dérivés TTF-[4]hélicène et TTF-[6]hélicène et comparés avec ceux déjà connus du [4]hélicène et [6]hélicène.

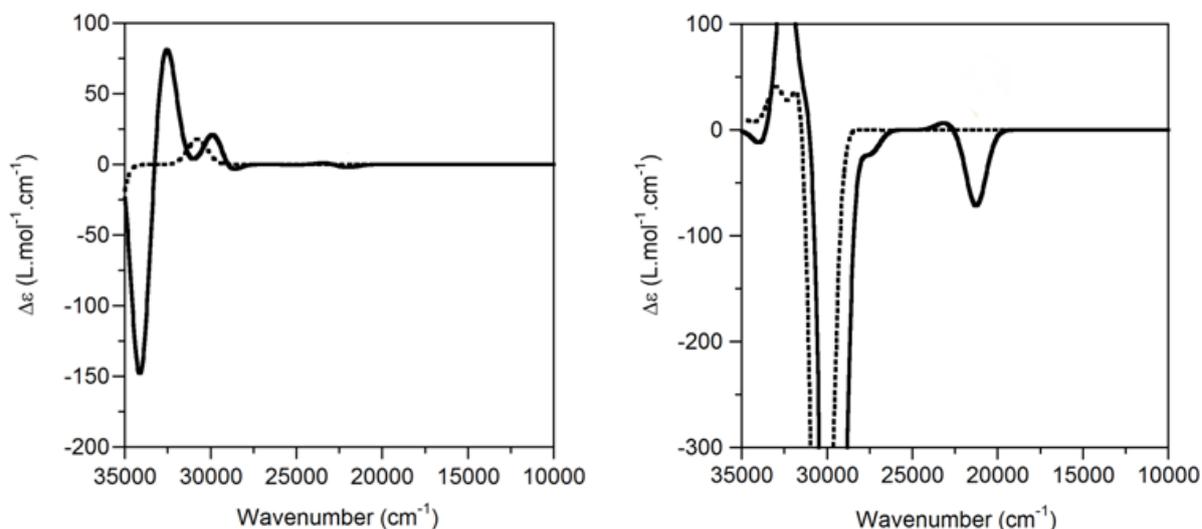


Figure VI-8. Comparaison des spectres de dichroïsme circulaire théoriques du [4]hélicène (pointillés) vs TTF-[4]hélicène (trait plein) (gauche) et [6]hélicène (pointillés) vs TTF-[6]hélicène (trait plein) (droite)

Dans les deux cas on observe des transitions chirales intenses aux plus hautes énergies (à partir 30000 cm^{-1}) qui sont la signature de l'hélicène et dont l'intensité semble augmenter avec la présence de l'unité TTF. On remarque l'apparition de nouvelles transitions aux plus faibles énergies (aux alentours de 20000 cm^{-1}) que l'on attribue au transfert de charge TTF...Hélicène. Ces transitions DACT (*Donor Acceptor Charge Transfer*) sont plus significatives pour le dérivé TTF-[6]hélicène (à droite Fig.VI-7).

3) Élaboration de la voie de synthèse

3.1) Construction du motif hélicène autour du tétrathiafulvalène :

Des trois principales méthodes de synthèse décrites plus haut (voir chapitre VI-1), nous avons décidé de retenir celle utilisant la photocyclisation pour la conception de TTF-hélicènes. L'intérêt de cette méthode est d'abord le faible nombre d'étapes que celle-ci implique, mais aussi de bons rendements et des réactions très connues et optimisées (réaction Wittig, photocyclisation).

Le mécanisme de la photocyclisation (Figure VI-9) débute par une isomérisation qui conduit à la forme *cis* du dérivé stilbène. Ensuite, il y a une fermeture de cycle conrotatoire, et enfin une réaction d'oxydation avec le diode permettant l'aromatization de l'hélicène.

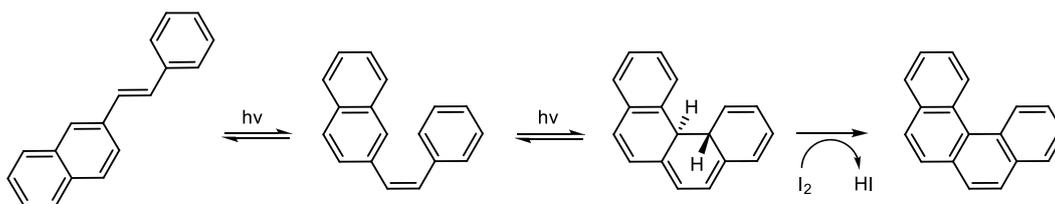


Figure VI-9. Mécanisme de la réaction de photocyclisation.

Nous avons alors élaboré une première voie de synthèse qui consiste à construire le motif hélicène autour du TTF et ainsi obtenir un [4]hélicène-TTF selon le modèle rétrosynthétique suivant (Fig. VI-10) :

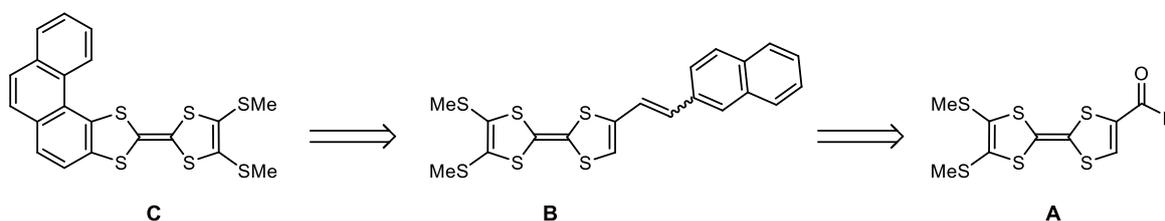


Figure VI-10. Rétrosynthèse d'un [4]hélicène-TTF.

Cette stratégie de synthèse part d'un dérivé $(\text{MeS})_2\text{TTF}$ -aldéhyde **A** (les groupements thiométhyles $-\text{SMe}$ permettant une meilleure solubilité), dont la réaction est déjà décrite dans la littérature,¹⁸ pour être engagé dans une réaction de Wittig et former le dérivé stilbène **B**, qui par réaction photochimique conduirait au dérivé [4]hélicène-TTF **C** avec l'unité TTF incluse dans le squelette hélicoïdale.

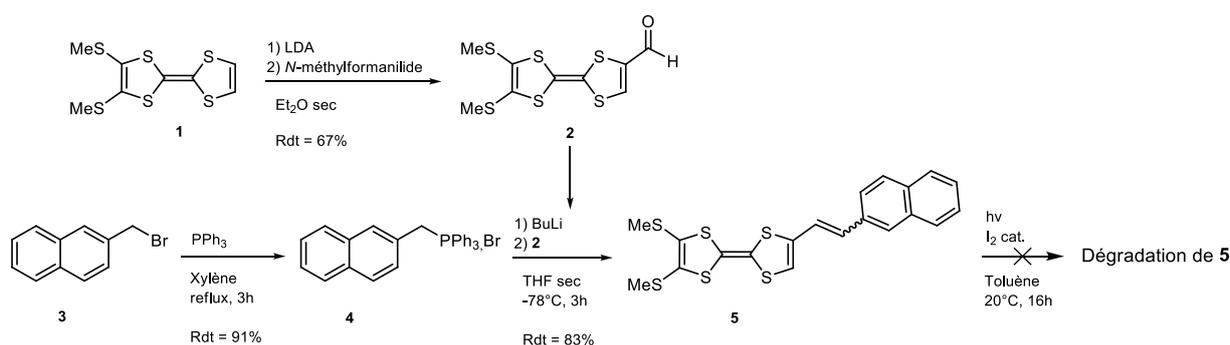


Figure VI-11. Synthèse d'un [4]hélicène-TTF.

¹⁸ J. Garín, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1994**, 489.

La première étape consiste en la préparation d'un sel de phosphonium du bromométhylnaphtalène qui est ensuite engagé dans une réaction de Wittig avec le di(SMe)TTF-aldéhyde, préalablement synthétisé dans un rendement de 67 %, pour conduire à la formation du dérivé di(SMe)TTF-stilbène **5**, précurseur pour la photocyclisation, avec un rendement de 83 %.

Le composé **5** a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal après que des cristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de pentane dans une solution de **5** dans du dichlorométhane.

Tableau VI-4 : Structure cristalline du 6-éthènyl(naphtyl)-6',7'-di(méthylthiolalte)-tétrathiafulvalène : principaux paramètres et représentation de la molécule.

6-éthènyl(naphtyl)-6',7'-di(méthylthiolalte)-tétrathiafulvalène	
Orthorhombique	$P2_1ab$
$a = 5.8132 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 15.017 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 24.182 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2011.0 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Aiguilles orange	$R = 5.38 \%$

Le composé **5** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_1ab$ du système orthorhombique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

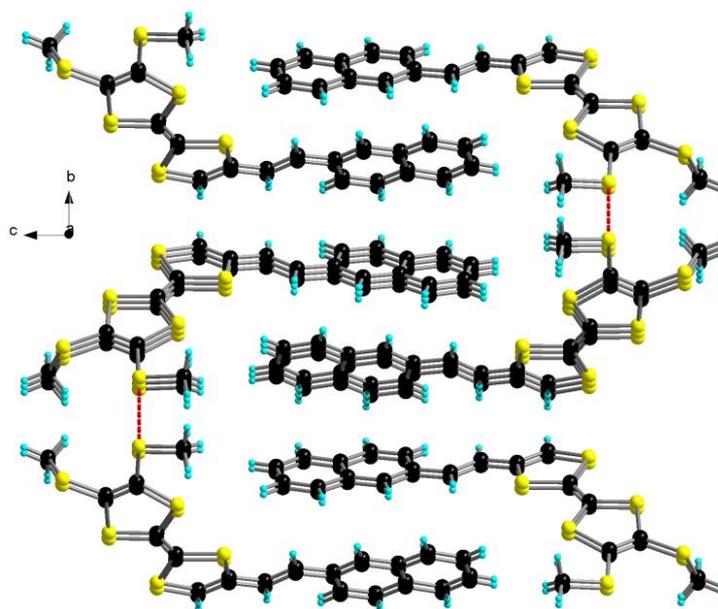


Figure VI-12. Empilement des molécules **5** dans le cristal : projection selon l'axe *a* légèrement décalée.

On remarque un empilement intéressant (Fig. VI-12) pour le composé **5**, dû à l'empilement des unités naphthalène ($d_{\text{centroïde-centroïde}} = 5.80 \text{ \AA}$) mais aussi entre les unités TTF ($d_{(\text{S}\cdots\text{S})_{\text{min}}} = 3.78 \text{ \AA}$). On note aussi une interaction S \cdots S intermoléculaire entre les groupements –SMe avec $d_{(\text{S}\cdots\text{S})} = 3.79 \text{ \AA}$.

La dernière étape pour obtenir le dérivé hélicène est l'étape clé de la synthèse : la photocyclisation. Or, ici, cette étape n'a pas fonctionné, et nous avons constaté une destruction du produit de départ **5**, ce qui n'est pas une surprise en soi, car la double liaison centrale du TTF est très sensible et a probablement réagi photochimiquement en générant d'autres produits ou une espèce oxydée. Un essai de photocyclisation a aussi été réalisé sans diode pour prévenir une éventuelle oxydation du précurseur **5**, mais sans résultat positif également.

Nous avons ensuite essayé la même stratégie mais en partant d'une « moitié TTF », l'éthylène dithiolthione **8** (Fig. VI-13), ce qui permet de s'affranchir de la double liaison centrale du TTF au moment de la photocyclisation.

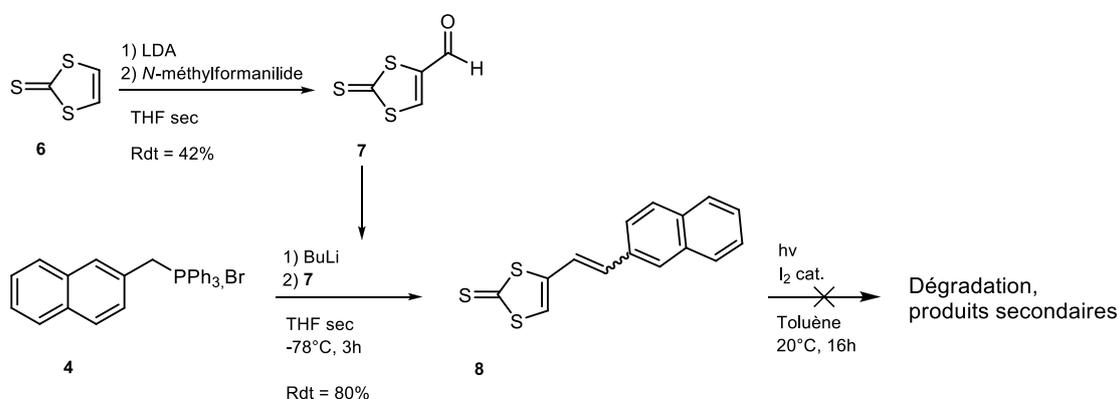


Figure VI-13. Synthèse d'un [4]hélicène-dithiolethione.

Là encore, l'étape de photocyclisation n'a pas conduit à la formation de l'hélicène, mais à une multitude de produits secondaires, probablement dû à une réactivité de la fonction thione sous irradiation.

3.2) Construction du motif TTF sur l'hélicène :

L'échec de la stratégie précédente est dû à une réactivité importante des diverses fonctions (thione, double liaison...) durant l'étape de photocyclisation. Nous avons alors reconsidéré la synthèse d'un dérivé hélicène[4]TTF en construisant, cette fois-ci, l'hélicène en premier afin d'avoir le moins de fonctions possible sur le précurseur puis, en second, le motif TTF sur l'hélicène. (Fig. VI-14).

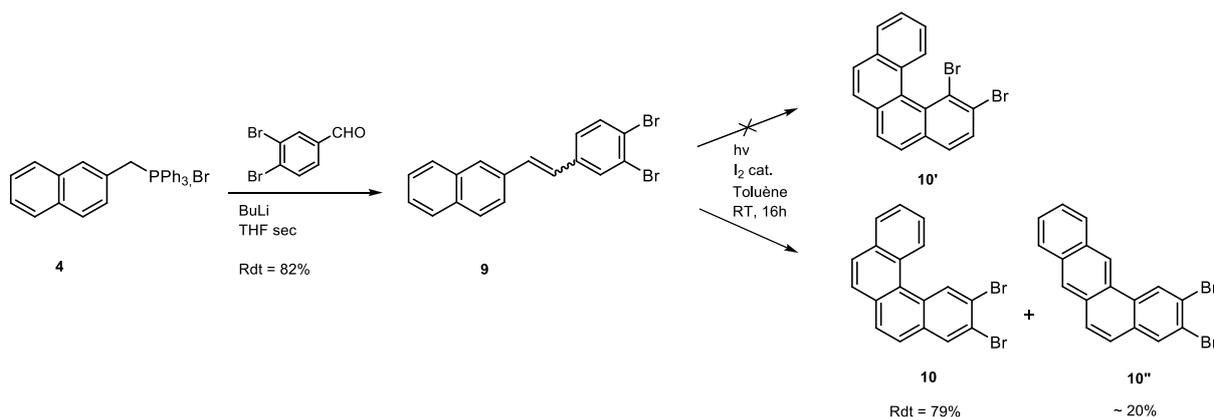


Figure VI-14. Synthèse d'un dibromo[4]hélicène.

Toujours en partant du sel de phosphonium **4**, nous avons réalisé une réaction de Wittig avec le 3,5-dibromobenzaldéhyde commercial et obtenu le dérivé stilbène dibromé **9** (mélange *cis/trans*) dans un rendement d'environ 82 %. Ensuite, par photocyclisation nous avons obtenu le dibromo[4] hélicène **10** avec un autre isomère **10''** dont la quantité diminue selon que la réaction de photocyclisation est réalisée sur une plus faible concentration du précurseur **9**. En revanche, il n'y a pas formation de l'isomère **10'** du dérivé [4]hélicène. Avec le dibromo[4]hélicène obtenu avec un rendement global d'environ 60 %, on peut maintenant construire le motif TTF grâce au deux substituants brome portés par l'hélicène.

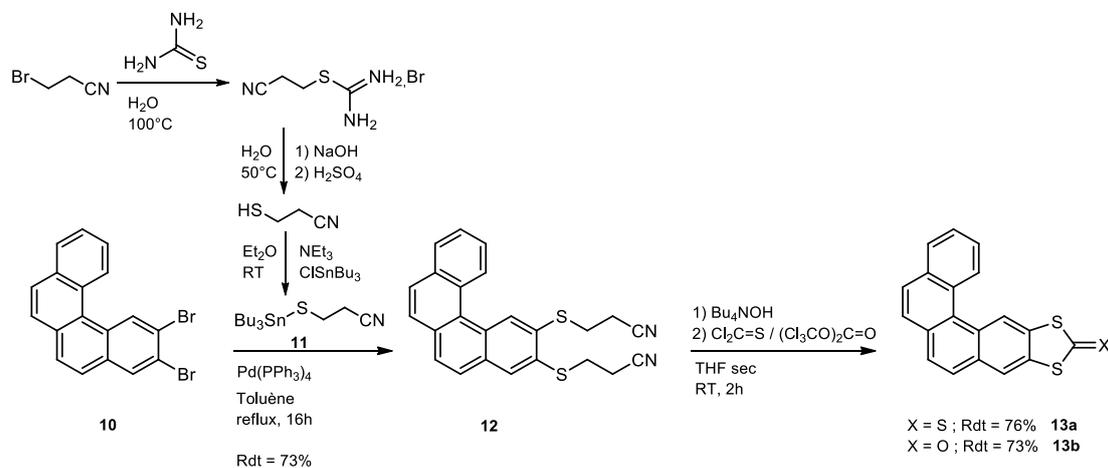


Figure VI-15. Synthèse de « moitiés TTF » -one et -thione dérivés du [4]hélicène.

En effet, par couplage de Stille avec un dérivé stannique, le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **11** dont la synthèse est connue dans la littérature,¹⁹ on obtient le **2,3-diylbis(sulfanediyl)dipropanenitrile[4]hélicène 12**. Le groupement protecteur de la fonction thiolate, cyanoéthyle, est connu pour être déprotégé par une base,²⁰ généralement l'hydroxyde de césium en présence de méthanol avec ou sans DMF; le [4]hélicène **12** étant insoluble dans le méthanol, nous avons donc utilisé une autre base, l'hydroxyde de tétrabutylammonium en solution de THF, permettant d'obtenir quasi instantanément l'intermédiaire dithiolate. Ensuite, selon que l'on utilise du thiophosgène ou du trisphosgène, on obtient respectivement le **2,4-dithiole-(3-thione)-[4]hélicène 13a** et le **2,4-dithiole-(3-oxo)-[4]hélicène 13b** dans des rendements d'environ 75%. Ces deux dérivés sont des « moitiés TTF » permettant ensuite en une étape de couplage avec une autre « moitié TTF », en présence de triméthylphosphite, d'obtenir un dérivé TTF-hélicène.

Par recristallisation dans le toluène, des cristaux ont été obtenus pour le composé **13a** et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'avère que **13a** cristallise sous forme de conglomerat, c'est-à-dire que chaque énantiomère *M* et *P* cristallise séparément.

Tableau VI-5 : Structures cristallines du des énantiomères *M* et *P* du **2,4-dithiole-(3-thione)-[4]hélicène** : principaux paramètres.

(M)-13a		(P)-13a	
Monoclinique	P2₁	Monoclinique	P2₁
a = 9.9750 Å	α = 90°	a = 9.9769 Å	α = 90°
b = 3.9145 Å	β = 95.119°	b = 3.9142 Å	β = 95.104°
c = 19.022 Å	γ = 90°	c = 19.017 Å	γ = 90°
V = 739.79 Å ³	Z = 2	V = 739.69 Å ³	Z = 2
Aiguilles jaunes	R = 3.87 %	Aiguilles jaunes	R = 3.55 %

¹⁹ a) R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer, *Org. Synth.*, **2004**, *Coll. 10*, 234; b) R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer, *Org. Synth.*, **2000**, *Coll. 77*, 186; c) D. Demeter, P. Blanchard, I. Grosu, J. Roncali, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *9*, 1587.

²⁰ a) N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809; b) J. O. Jeppesen, K. Takimiya, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*, **1999**, *5*, 803; c) K. B. Simonsen, J. Becher, *Synlett*, **1997**, 1211.

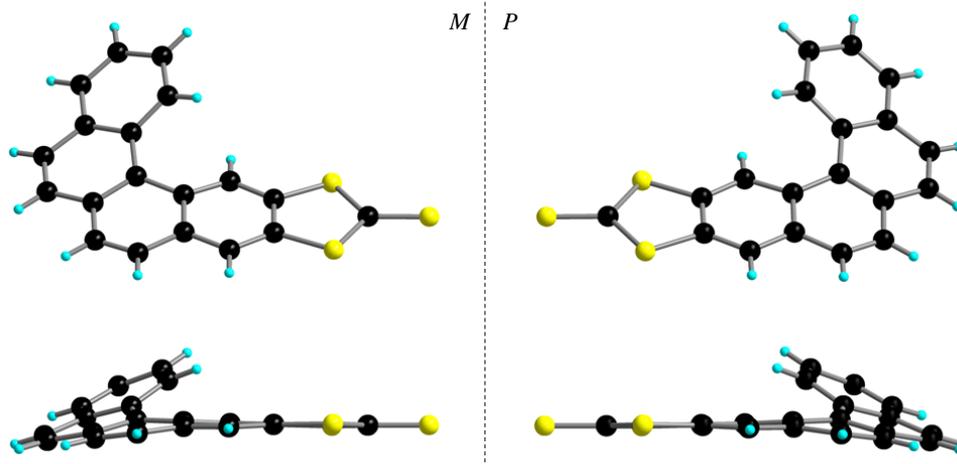


Figure VI-16. Vue face à face des deux énantiomères *M* et *P* du composé **13a**.

Le composé **13a** cristallise sous forme de conglomérat dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_1$ du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Les angles dièdres relevés pour les énantiomère *M* et *P* sont respectivement de 26.5 et 26.6°, soit dans la norme des dérivés [4]hélicène.²¹

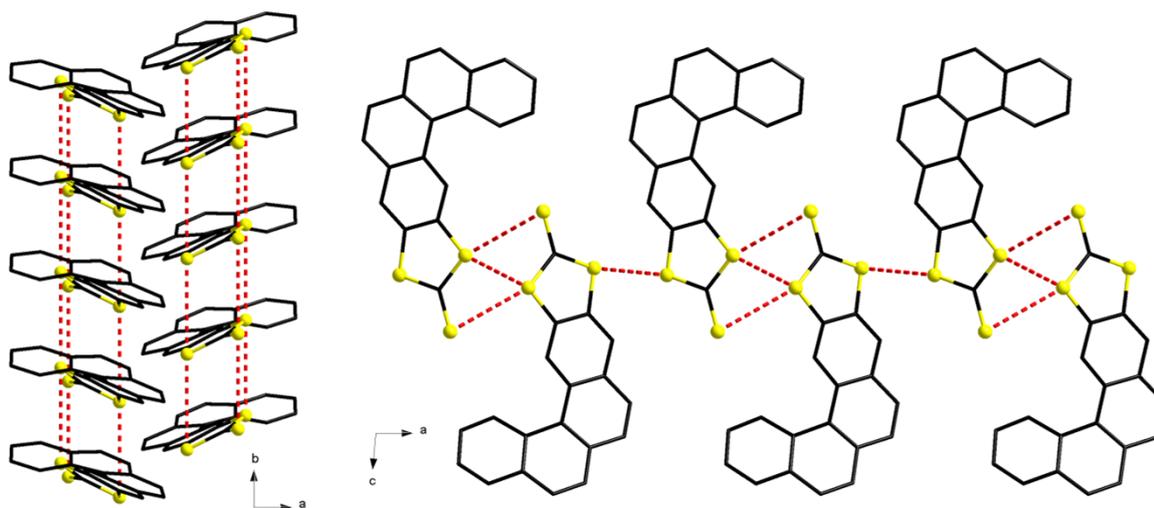


Figure VI-17. Empilement des molécules (*P*)-**13a** dans le cristal et interaction S...S : projection selon l'axe *c* (gauche) ; projection selon l'axe *b* (droite) (Les hydrogènes ont été omis).

Ici (Fig. VI-17), les molécules s'empilent en colonnes par interaction de type π - π entre les cycles aromatiques ($d_{\text{centroïde-centroïde}} = 3.91 \text{ \AA}$) mais aussi entre les cycles à cinq soufrés ($d_{\text{S...S}} = 3.91 \text{ \AA}$). Ces empilements en colonnes interagissent entre eux par de nombreuses interactions S...S latérales fortes ($d_{\text{S...S}_{\text{min}}} = 3.29 \text{ \AA}$).

²¹ S. Grimme, S.D. Peyerimhoff, *Chemical Physics*, **1996**, 204, 411.

Cette stratégie a ensuite été étendue pour la synthèse de dérivés [6]hélicène dont la chiralité s'exprime directement en solution grâce à une barrière de racémisation plus haute en énergie (voir Chapitre VI-2)). Ici (Fig. VI-19), on part d'un sel de phosphonium de [4]hélicène **16**, préalablement synthétisé en trois étapes à partir du sel de phosphonium **4** (Fig. VI-17) selon une procédure connue pour la synthèse de [6]hélicènes.²²

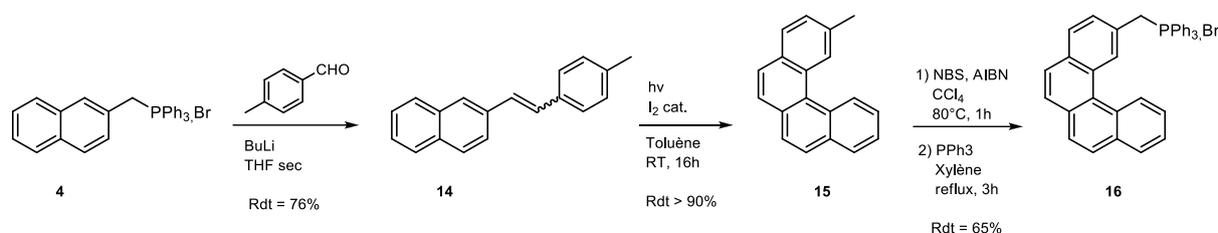


Figure VI-18. Synthèse du sel de phosphonium **16**.

16 est alors engagé dans la réaction de Wittig suivie par la photocyclisation qui conduit à la formation du dibromo[6]hélicène **18** avec des rendements ($\approx 70\%$) légèrement inférieurs au [4]hélicène. Ensuite on construit la « moitié TTF » ou le **2,4-dithiole-(3-thione)-[6]hélicène 20** de la même façon en remarquant un rendement plus faible pour l'étape du couplage de Stille, probablement dû à un encombrement stérique plus grand pour les dérivés [6]hélicènes; aussi, le dibromo[6]hélicène est peu soluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

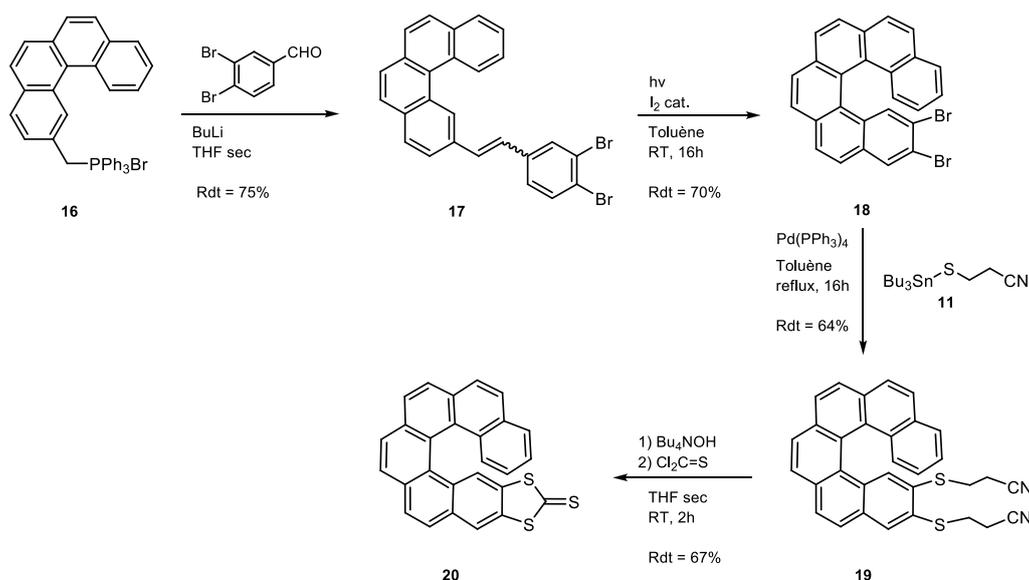


Figure VI-19. Synthèse du 2,4-dithiole-(3-thione)-[6]hélicène.

²² D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *10*, 3492.

Par recristallisation dans un mélange dichlorométhane/hexane (2:1) des cristaux ont été obtenus pour le composé **18** et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Et comme pour le composé **13a**, les énantiomères *M* et *P* de **18** ont cristallisé séparément, formant un conglomérat.

Tableau VI-6 : Structures cristallines des énantiomères *M* et *P* du **2,3-dibromo[6]hélicène** : principaux paramètres.

(M)-18		(P)-18	
Orthorhombique	P2₁2₁2₁	Orthorhombique	P2₁2₁2₁
a = 7.4429 Å	α = 90°	a = 7.4410 Å	α = 90°
b = 13.043 Å	β = 90°	b = 12.929 Å	β = 90°
c = 19.568 Å	γ = 90°	c = 19.730 Å	γ = 90°
V = 1899.6 Å ³	Z = 4	V = 1898.0 Å ³	Z = 4
Aiguilles beiges	R = 4.55 %	Aiguilles beiges	R = 7.10 %

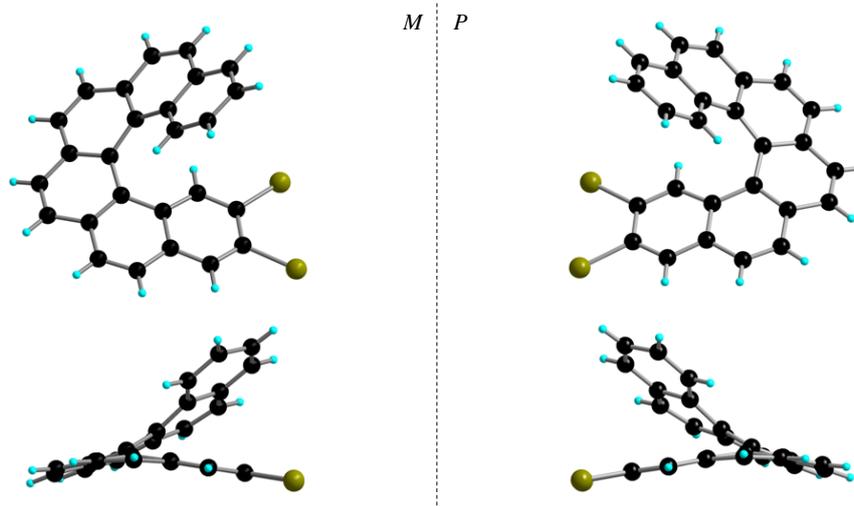


Figure VI-20. Vue face à face des deux énantiomères *M* et *P* du composé **18**.

Le composé **18** cristallise sous forme de conglomérat dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Les angles dièdres relevés pour les énantiomères *M* et *P* sont respectivement de 47.9 et 47.8°, soit dans la norme des dérivés [6]hélicènes.²¹

Après séparation des deux énantiomères de **18** sur colonne HPLC chirale, les valeurs obtenues pour les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D^{25}$ sont de 2293° et -2253°, soit environ 37 % plus faible que pour le [6]hélicène vrai dont la valeur expérimentale référencée¹⁷ est d'environ +/- 3640°.

3.3) Conclusion :

Nous avons donc mis au point l'élaboration de « moitiés TTF » hélicoïdales avec des rendements globaux de 33 % et 23 %, respectivement pour le [4] et [6]hélicène. Ces composés sont très intéressants car ils permettent, en une étape, d'obtenir un dérivé TTF. De plus, par le choix de l'autre « moitié TTF », on peut envisager d'obtenir de nombreux dérivés TTF dissymétriques.

4) Synthèse et étude de dérivés TTF-[4]hélicènes

4.1) TTF-[4]hélicène -edt et -diester :

La synthèse des moitiés TTF maintenant mise au point, on peut envisager la dernière étape pour obtenir un dérivé TTF qui consiste en un couplage assisté par du triméthyle phosphite avec une autre moitié TTF. Nous avons alors testé cette réaction avec deux « moitiés TTF », -edt **21** et -diester **22**, préalablement synthétisées au laboratoire.

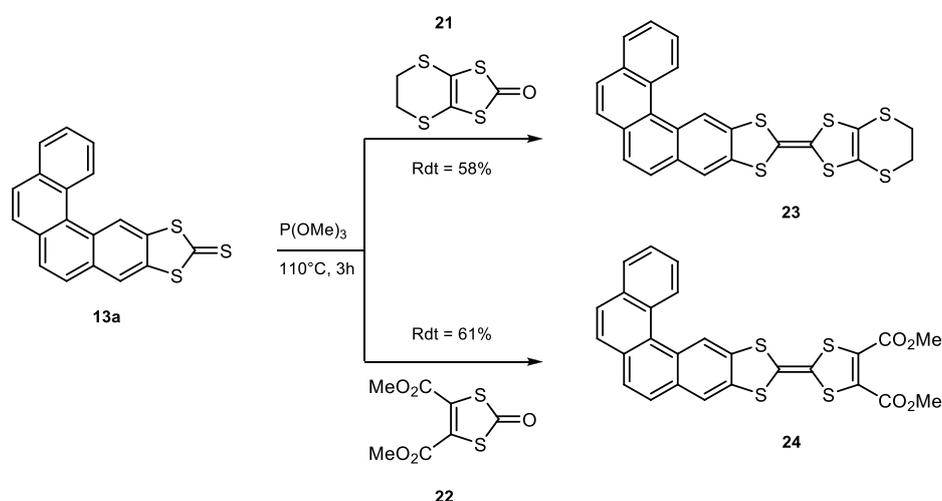


Figure VI-21. Synthèse des dérivés TTF-[4]hélicène -edt et -diester.

Les dérivés edt-TTF-[4]hélicène **23** et diester-TTF-[4]hélicène **24** ont été obtenus dans des rendements d'environ 60 %, après 3h de chauffage à 110°C dans le triméthyle phosphite, en partant du mélange de la « moitié » -thione TTF-[4]hélicène avec un excès de 3 à 5 équivalents molaires de la « moitié » -one TTF-edt/-diester. Les « moitiés TTF » -one sont utilisées en excès car, très réactives, elles réagissent sur elles-mêmes pour conduire aux produits secondaires BEDT-TTF et TTF-tétraester qui sont ensuite séparés par colonne de chromatographie sur silice.

Des cristaux de bonne qualité pour analyse par diffraction des RX ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF de **23**, et par diffusion lente de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane de **24**.

Tableau VI-7 : Structure cristalline du **edt-TTF-[4]hélicène** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

edt-TTF-[4]hélicène	
Monoclinique	P2₁/n
a = 15.402 Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 5.9799 Å	$\beta = 107.55^\circ$
c = 24.261 Å	$\gamma = 90^\circ$
V = 2130.5 Å ³	Z = 4
Aiguilles orange	R = 3.98 %

Le composé **23** cristallise sous forme racémique dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

On observe une torsion de l'unité TTF à l'état solide avec un angle de 21.8° autour de l'axe $S3 \cdots S4$, et du pont éthylène dithiole avec un angle de 40.6° autour de l'axe $S5 \cdots S6$.

L'angle dièdre observé pour l'hélicène est de 22.7° , soit légèrement inférieur par rapport à la valeur relevé pour le précurseur **13a** ($26,6^\circ$).

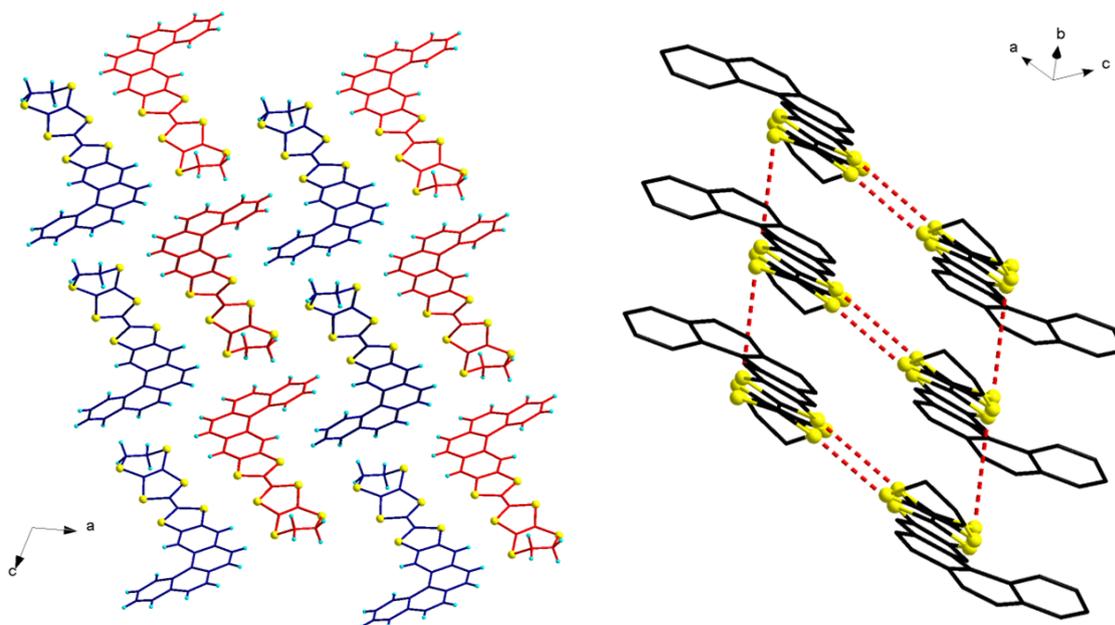


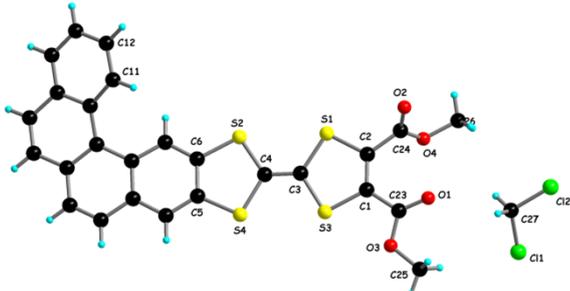
Figure VI-22. Empilement des molécules **23** dans le cristal :

Énantimère *M* en rouge, *P* en bleu vue selon l'axe *b* (gauche) ; interaction $S \cdots S$ (Les hydrogènes ont été omis) (droite).

À l'état solide les molécules s'arrangent de manière à former des empilements de chaque énantiomère *M* et *P* selon l'axe *b* par des interactions de type π - π stacking et $S\cdots S$ ($d = 3.94 \text{ \AA}$), avec une alternance entre les énantiomères selon l'axe *a* (Fig. VI-22). Ces empilements *M* et *P* interagissent entre eux par des interactions $S\cdots S$ latérales ($d = 3.71 \text{ \AA}$).

Tableau VI-8 : Structure cristalline du **diester-TTF-[4]hélicène \cdot CH₂Cl₂** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

diester-TTF-[4]hélicène\cdotCH₂Cl₂	
Triclinique	P-1
$a = 7.4390 \text{ \AA}$	$\alpha = 88.060^\circ$
$b = 8.6116 \text{ \AA}$	$\beta = 87.851^\circ$
$c = 20.792 \text{ \AA}$	$\gamma = 87.579^\circ$
$V = 1329.2 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Plaquettes rouges	$R = 4.98 \%$



Le composé **24** cristallise sous forme racémique dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une seule molécule de **24** indépendante et une molécule de dichlorométhane en position générale dans l'unité asymétrique.

Des liaisons $O\cdots H$ se forment à l'état solide entre l'oxygène d'une fonction ester portée par le dérivé TTF et les hydrogènes de la molécule de dichlorométhane avec $d_{(O\cdots H)_{\min}} = 2.64 \text{ \AA}$. L'angle dièdre observé pour l'hélicène est de 25.9° .

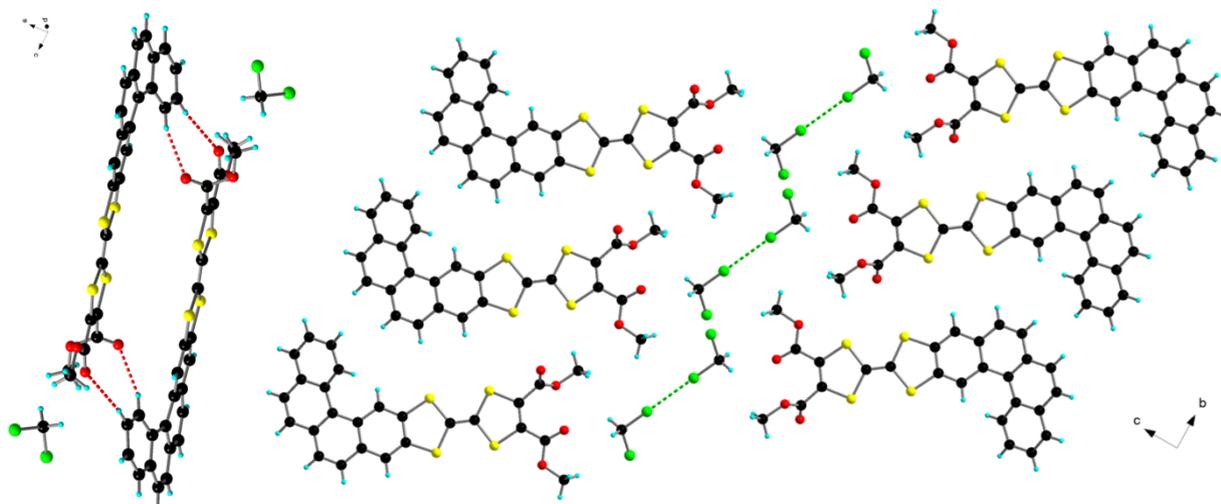


Figure VI-23. Empilement des molécules **24** dans le cristal : interactions $H\cdots O$ (gauche) ; interaction $Cl\cdots Cl$ (droite).

Dans le cristal, les molécules s'arrangent de manière à former des paires racémiques par liaisons $O\cdots H$ ($d_{\min} = 2.51 \text{ \AA}$) entre les oxygènes O1 et O2 des groupements ester avec les

hydrogènes H11 et H12 portés par l'hélicène. Aussi, une interaction halogène Cl...Cl ($d = 3.48 \text{ \AA}$) guide l'arrangement des molécules de solvant selon les axes a et b (Fig. VI-23).

4.2) Fonctionnalisation du diester-TTF-[4]hélicène :

Le dérivé **24** est très intéressant car il possède deux fonctions ester qui peuvent être supprimées par décarboxylation et conduire au TTF-[4]hélicène, ou, par réaction avec une amine primaire, former un dérivé TTF-diamide intéressant pour l'électrocristallisation en vue de former des sels conducteurs.²³

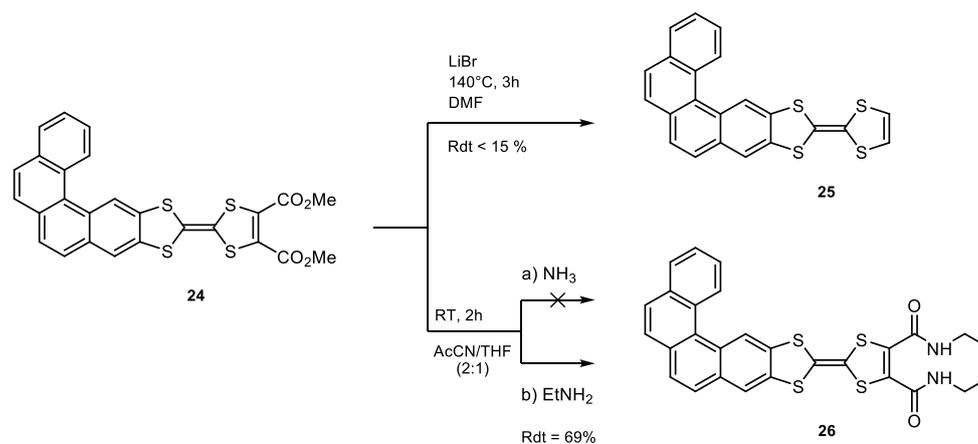


Figure VI-24. Synthèse des dérivés TTF-[4]hélicène -H et -diamide.

Les essais de décarboxylation réalisés sur le composé **24** se sont révélés difficiles contrairement à d'autres dérivés du TTF-diester déjà connus; en effet, pour décarboxyler complètement un TTF-diester il faut généralement chauffer au-delà de 130°C en présence d'un excès de LiBr (> 10 équivalents molaires) sinon on ne réalise essentiellement qu'une mono-décarboxylation. Cependant, dans notre cas, même après trois heures de chauffage à 140°C nous avons essentiellement obtenu le dérivé mono-ester et très peu du composé **25** souhaité ($\approx 15\%$ de rendement maximum obtenu). Or, de nombreuses étapes sont nécessaires pour obtenir le précurseur de diester **24** c'est pourquoi nous avons décidé que cette réaction de décarboxylation ne sera pas plus explorée. En outre, des dérivés edt-TTF-diamide ont déjà été synthétisés par le passé, au sein du laboratoire.¹⁸ En effet, les dérivés ortho-diester-TTF ont montré qu'ils étaient suffisamment réactifs pour former un diamide par condensation avec une amine primaire contrairement aux dérivés mono-ester, qui eux nécessitent de passer par un chlorure d'acide pour ensuite réaliser l'amidation.

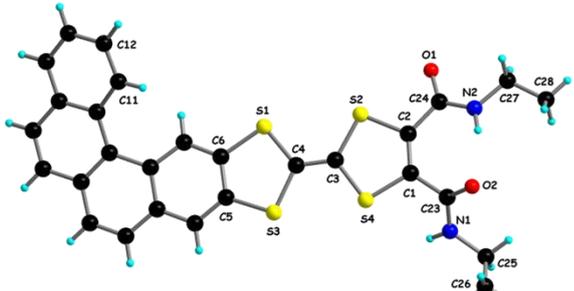
²³ a) S. A. Baudron, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4498; b) S. A. Baudron, N. Avarvari, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, P. Auban-Senzier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11583.

Sur le même principe, un premier essai a été réalisé sur le diester **24** avec de l'ammoniaque, gazeux ou en solution dans l'eau, sans succès dans notre cas, car il n'y a pas eu de réactivité et nous avons pu récupérer totalement le diester de départ. Un autre essai a alors été réalisé avec l'éthyle amine (40 % en solution dans l'eau) et a conduit à la formation du dérivé diamide **26** avec un rendement de 69 %.

Le composé **26** a cristallisé par diffusion lente d'un mélange éther/hexane (1:1) dans une solution de THF de **26**, et a pu être caractérisé par diffraction RX.

Tableau VI-9 : Structure cristalline du **diamide-TTF-[4]hélicène** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

diamide-TTF-[4]hélicène	
Triclinique	P-1
$a = 8.7018 \text{ \AA}$	$\alpha = 103.07^\circ$
$b = 9.6708 \text{ \AA}$	$\beta = 90.685^\circ$
$c = 15.971 \text{ \AA}$	$\gamma = 103.55^\circ$
$V = 1269.8 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Plaquettes marron	$R = 7.62 \%$



Le composé **26** cristallise sous forme racémique dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

Une interaction intramoléculaire est observée avec une liaison $O \cdots H$ ($d_{(N_2-H \cdots O_2)} = 1.95 \text{ \AA}$). La valeur de l'angle pour l'hélicène est de 24.0° .

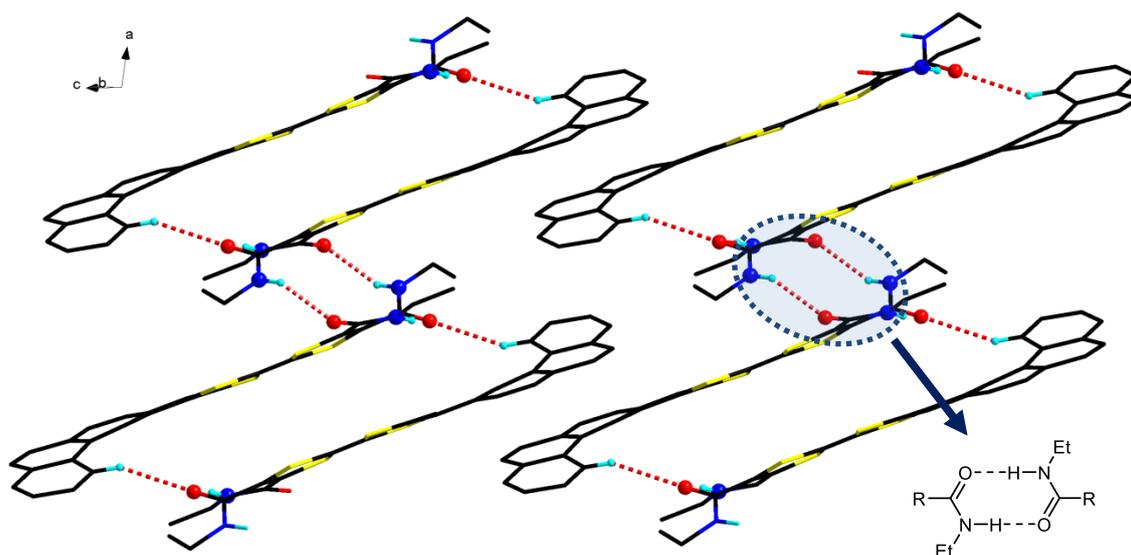


Figure VI-25. Empilement des molécules **26** dans le cristal : interactions $H \cdots O$ (Certains hydrogènes ont été omis).

Là encore (Fig. VI-25), les molécules s'arrangent à l'état solide de manière à former des paires racémiques par liaisons O...H ($d = 2.66 \text{ \AA}$) entre l'oxygène O1, d'une des fonctions amides, avec l'hydrogène porté par l'hélicène, avec un empilement des unités TTF ($d_{S...S} = 3.99 \text{ \AA}$). Ensuite, ces dimères interagissent deux par deux par interactions N-H...O entre deux fonctions amide formant un système mono-dimensionnel ($d_{N1-H...O1} = 2.27 \text{ \AA}$, N1-H-O = 134.8°).

4.3) Études voltampérométriques et UV-vis :

Les dérivés **23**, **24**, **25** et **26** du TTF-[4]hélicène ont été analysés par voltampérométrie cyclique dans du CH_2Cl_2 seulement, à cause de leur insolubilité dans CH_3CN , avec [*n*-Bu₄N][PF₆] (10^{-1} M) comme électrolyte support. On observe une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation du TTF pour chaque composé. Les valeurs des potentiels correspondants sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau VI-10 : Potentiels d'oxydation des dérivés TTF-[4]hélicènes.

Composés	$E^1_{1/2}$ (V vs ECS)	$E^2_{1/2}$ (V vs ECS)	$E^3_{1/2}$ (V vs ECS)
23	0.54	0.98	-
24	0.71	1.06	-
25	0.45	0.88	-
26	0.68	0.97	1.13

On remarque en premier lieu que l'ensemble des potentiels d'oxydation sont plus élevés que pour le TTF non-substitué ce qui démontre un effet accepteur de l'unité hélicène et permet de confirmer l'existence d'un transfert de charge entre le TTF et l'hélicène comme constaté par le calcul DFT (cf. chapitre VI-2)). Ensuite, on constate que les potentiels d'oxydation sont nettement plus élevés pour les dérivés **24** et **26**, ceci étant dû à la présence des fonctions ester/amide, groupements attracteurs d'électrons, qui abaissent la densité électronique sur le TTF et donc augmentent son potentiel d'oxydation; aussi, on remarque pour le diamide une 3^{ème} oxydation à 1.13 V.

Ces mêmes dérivés ont ensuite été analysés par spectroscopie UV-vis, tous en solution à 10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane, dont les spectres sont regroupés ci-dessous (Fig. VI-26).

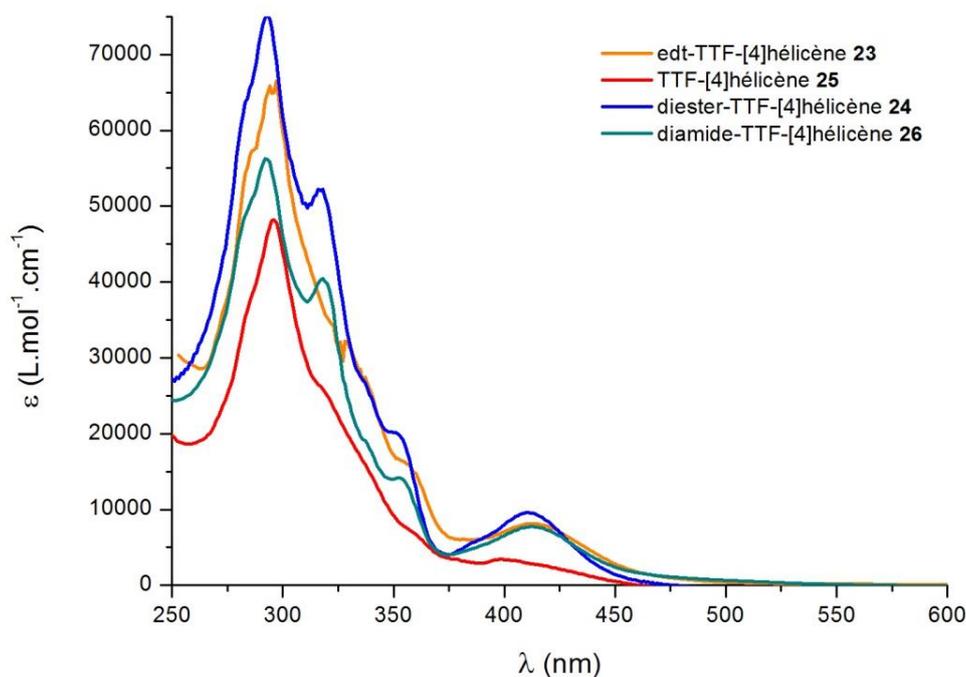


Figure VI-26. Spectres UV-vis des dérivés TTF-[4]hélicènes.

Les spectres UV-vis pour les composés **23**, **24** et **26** indiquent la présence d'une bande d'absorption au $\lambda_{\text{max}} = 411$ nm, avec $\epsilon = 9636$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ que l'on ne retrouve pas pour le composé **25**. On peut alors attribuer cette bande d'absorption à un transfert de charge du TTF vers les groupements fonctionnels (diester, diamide et éthylène-dithiol-). Ensuite, tous les composés possèdent une bande d'absorption très intense au $\lambda_{\text{max}} = 292$ nm, caractéristique des molécules hélicoïdales π -conjuguées et attribuable à des transitions π - π^* au sein de l'hélicène, et accompagnée de plusieurs épaulements jusqu'à environ 400 nm avec notamment des transitions à 353 et 395 nm vraisemblablement dues à une contribution de l'unité TTF.

5) Synthèse et étude de dérivés TTF-[6]hélicènes

5.1) TTF-[6]hélicène –diester, –edt, –edt(Me)₂ :

Comme pour les dérivés du [4]hélicène, nous avons synthétisé les composés diester-TTF-[6]hélicène **28** et edt-TTF-[6]hélicène **29** en une étape de couplage du précurseur thione **20** racémique avec les « moitiés TTF » correspondantes, dans le triméthyle phosphite, avec des rendements de 49 et 41 %, soit de 12 à 17 % inférieurs aux rendements obtenus pour les dérivés [4]hélicènes.

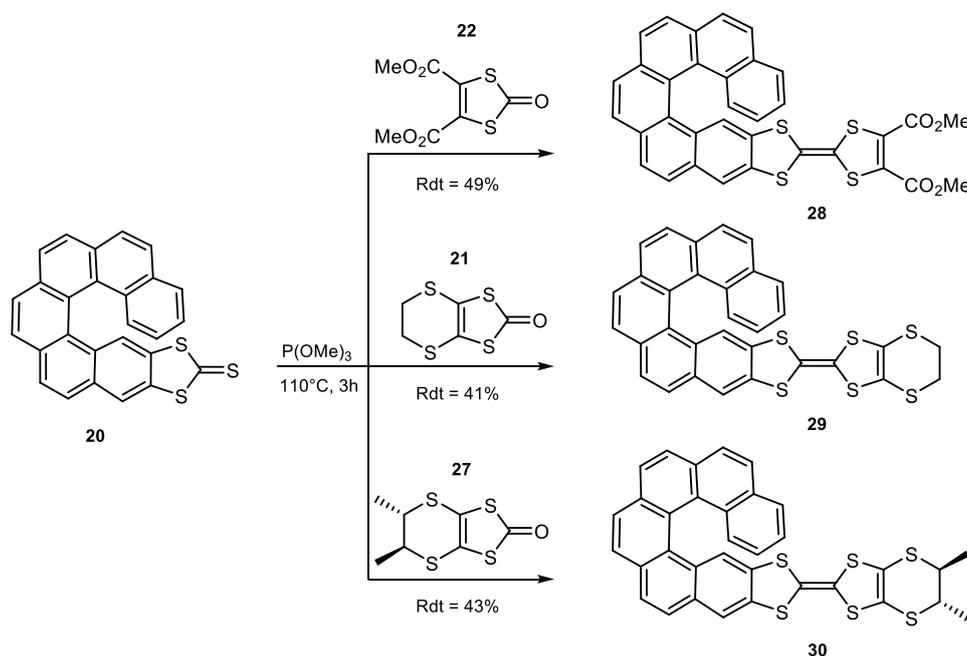


Figure VI-27. Synthèse des dérivés TTF-[6]hélicène.

Contrairement aux [4]hélicènes, ces composés présentent une chiralité en solution grâce à une barrière de racémisation plus haute pour les [6]hélicènes (cf. chapitre VI-1)); nous avons donc décidé de synthétiser un diastéréoisomère par couplage avec une « moitié TTF » chirale, la (*S,S*)-7,8-diméthyl-edt-2-dithiole-one **27**, et avons obtenu le TTF-hélicène **30** qui pourrait permettre ensuite une résolution par cristallisation.

Cependant, des trois composés, des cristaux de la forme racémique ont été obtenus seulement pour **28**, par diffusion lente de vapeur de pentane dans une solution de dichlorométhane. Les composés **29** et **30** sont peu solubles et ont tendance à précipiter ou former des agrégats.

Tableau VI-11 : Structure cristalline du **diester-TTF-[6]hélicène-(rac)** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

diester-TTF-[6]hélicène-(rac)	
Monoclinique	P2₁/a
a = 7.9747 Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 33.224 Å	$\beta = 103.23^\circ$
c = 10.945 Å	$\gamma = 90^\circ$
V = 2823.0 Å ³	Z = 4
Aiguilles orange	R = 7.70 %

Le composé **28** cristallise sous forme racémique dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/a$ du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. L'hélicène possède un angle dièdre de 51.4° .

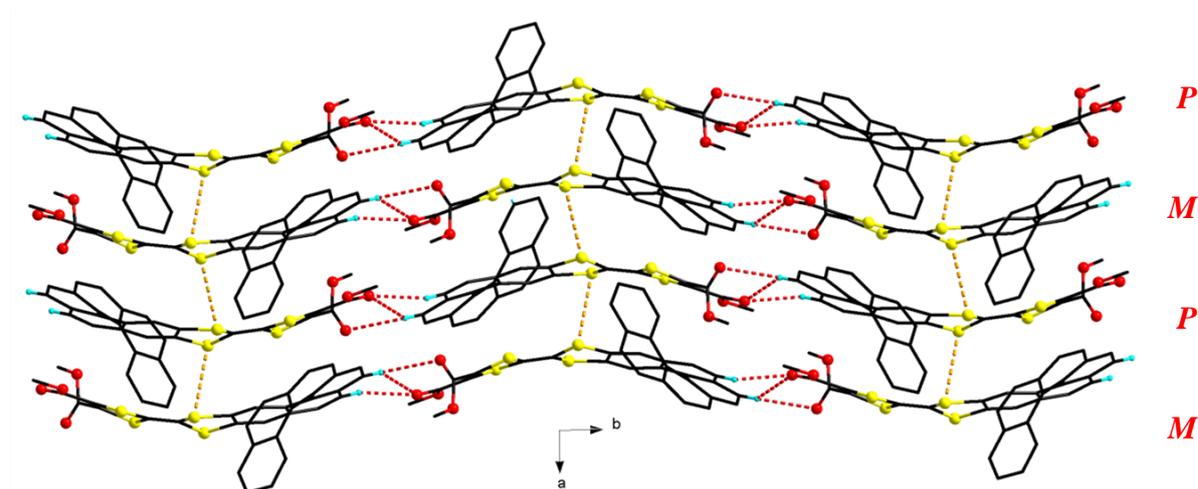


Figure VI-28. Empilement des molécules **28** et interactions intermoléculaires dans le cristal : projection selon *c* (Certains hydrogènes ont été omis).

À l'état solide (Fig. VI-28) on remarque la formation de chaînes selon l'axe *b* par interactions $O \cdots H$ entre les oxygènes O1 et O3 portés par les fonctions ester et les hydrogènes H25 et H27 portés par l'hélicène ($d_{(O \cdots H)} = 2.57\text{-}2.84 \text{ \AA}$) entre les mêmes énantiomères. Ensuite, on constate une alternance de l'hélicité selon l'axe *a*, successivement des chaînes *M* et des chaînes *P* qui interagissent entre elles par interaction $S \cdots S$ ($d = 3.78 \text{ \AA}$).

Ces trois dérivés du [6]hélicène ont été séparés par HPLC préparative sur colonne chirale dans le cadre d'une collaboration avec le docteur Nicolas Vanthyune de l'université d'Aix-Marseille. Pour chacun des composés, une analyse HPLC préliminaire est réalisée afin de déterminer les différents temps de rétention de chaque énantiomère, ainsi qu'une analyse polarimétrique afin de déterminer la configuration (+) ou (-) des énantiomères.

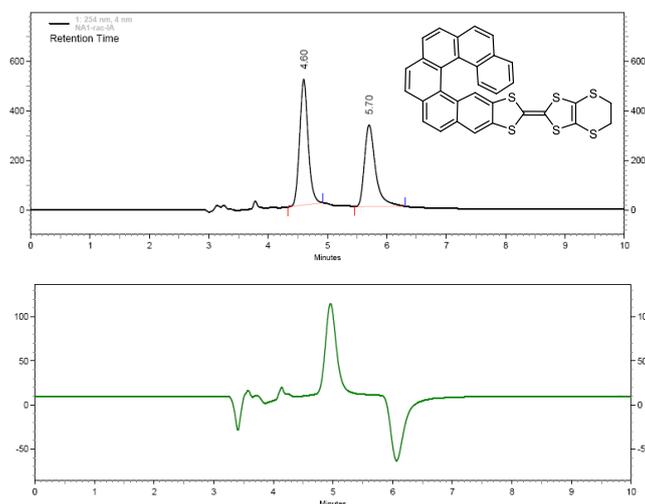


Figure VI-29. Chromatogramme du composé 29.

Par exemple pour le composé **29** (Figure VI-29), en utilisant un mélange hexane/isopropanol/chloroforme (65/5/30) comme éluant avec un débit 1 mL/min, des temps de rétention de 4.60 et 5.70 minutes sont obtenus respectivement pour l'énantiomère (+) et l'énantiomère (-). Ensuite, sur une colonne préparative type Chiralpak IA avec ce système d'éluant et un débit de 5mL/min, les deux énantiomères ont pu être séparés avec des excès énantiomériques supérieurs à 99 % (Fig. VI-30).

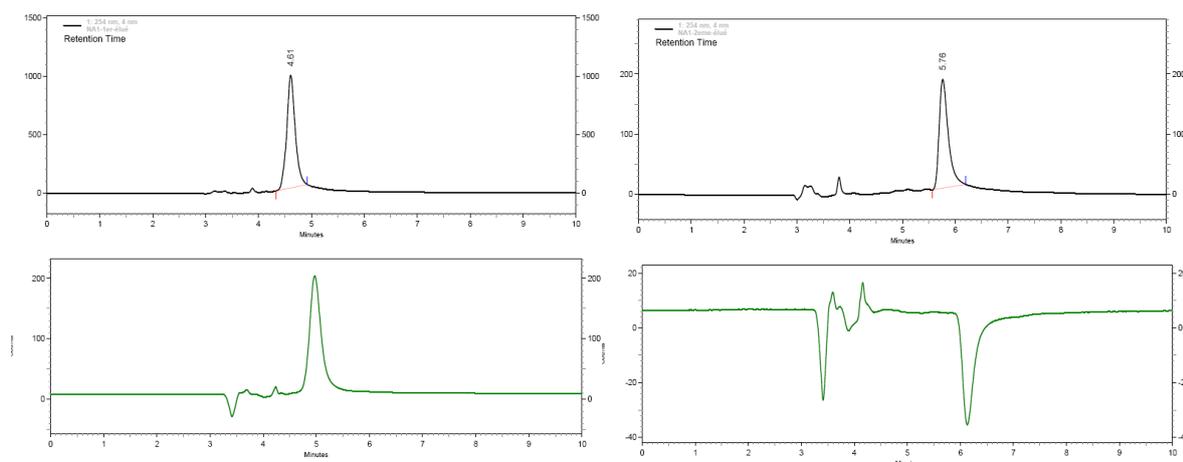
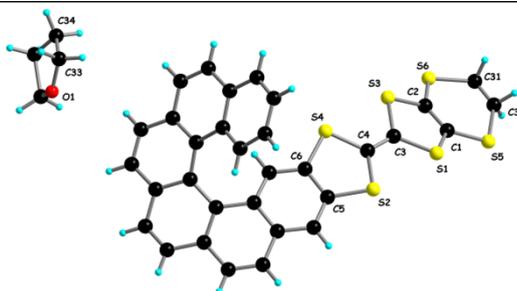


Figure VI-30. Chromatogramme du composé (+)-29 (gauche) et (-)-29 (droite).

L'énantiomère *M* du composé **29** a cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution de THF/CH₂Cl₂ (1:1).

Tableau VI-12 : Structure cristalline du (*M*)-edt-TTF-[6]hélicène **29**: principaux paramètres et représentation de la molécule.

(<i>M</i>)-edt-TTF-[6]hélicène·THF	
Monoclinique	C2
$a = 30.531 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 7.5614 \text{ \AA}$	$\beta = 95.554^\circ$
$c = 12.733 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2925.7 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Aiguilles jaunes	$R = 6.61 \%$



Le composé (*M*)-**29** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique *C2* du système monoclinique, avec une molécule de (*M*)-**29** et une demi-molécule de THF en position générale dans l'unité asymétrique. Un axe de symétrie 2 passe par l'oxygène O1 de la molécule de THF et coupe la liaison C–C opposée. L'angle dièdre de l'hélicène est de 50.7° .

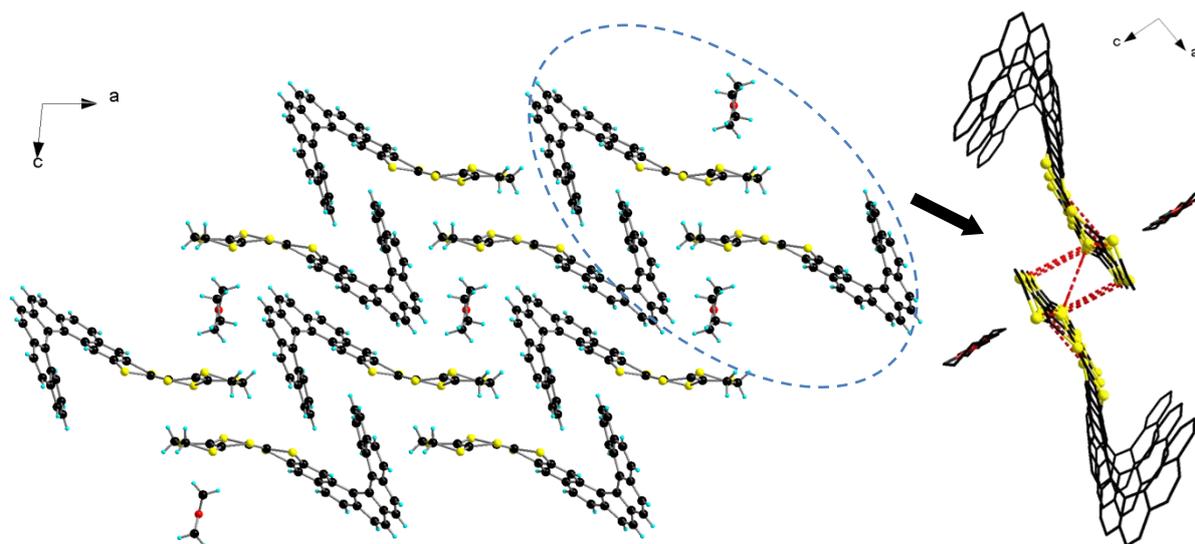


Figure VI-31. Empilement des molécules **29** et interactions intermoléculaires dans le cristal : projection selon l'axe *b* de la maille (gauche) ; interactions $S \cdots S$ (droite) (Certains hydrogènes ont été omis).

Dans le cristal les molécules s'arrangent en formant des dimères (à gauche, Fig. VI-31) par interaction $S \cdots S$ ($d_{(S \cdots S)_{\min}} = 3.74 \text{ \AA}$), dimères qui interagissent entre eux par d'autres interactions $S \cdots S$ latérales ($d_{(S \cdots S)_{\min}} = 3.47 \text{ \AA}$) plus courtes. Selon l'axe *b*, l'arrangement de ce composé énantiopur est potentiellement très intéressant en vue d'élaborer des conducteurs chiraux par électrocristallisation car on constate une ségrégation hélicène – TTF, c'est-à-dire, que l'on a des empilements de TTF exclusivement d'une part et d'hélicène d'autre part, qui favoriserait ainsi le transport des charges.

5.2) Études voltampérométriques et UV-vis :

Les dérivés **28**, **29** et **30** du TTF-[6]hélicène ont été analysés par voltampérométrie cyclique dans du CH_2Cl_2 , avec du $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ (10^{-1} M) comme électrolyte support. On observe une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation du TTF pour chaque composé. Les valeurs des potentiels correspondants sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau VI-13 : Potentiels d'oxydations des dérivés TTF-[6]hélicènes.

Composés	$E^1_{1/2}$ (V vs ECS)	$E^2_{1/2}$ (V vs ECS)
28	0.82	1.19
29	0.68	1.13
30	0.58	1.03

Comme pour les dérivés [4]hélicènes, l'ensemble des potentiels d'oxydation est plus élevé que pour le TTF non-substitué traduisant un effet accepteur de l'unité hélicène et l'existence d'un transfert de charge entre le TTF et l'hélicène. Ensuite, on constate que les potentiels d'oxydation sont nettement plus élevés pour le dérivé **28**, ceci étant dû à la présence des fonctions ester, groupements attracteurs d'électrons, qui abaissent la densité électronique sur le TTF et donc augmentent son potentiel d'oxydation. Plus en détail, on note une différence de 0.1 V pour les deux vagues d'oxydation entre **29** et **30** dérivés de l'edt-TTF, différence que l'on peut attribuer à la présence des groupements méthyles sur **30** qui augmentent légèrement la densité électronique sur le cœur TTF.

Les trois dérivés du TTF[6]hélicène ont été analysés par spectroscopie UV-vis à des concentrations de 10^{-5} M dans le dichlorométhane.

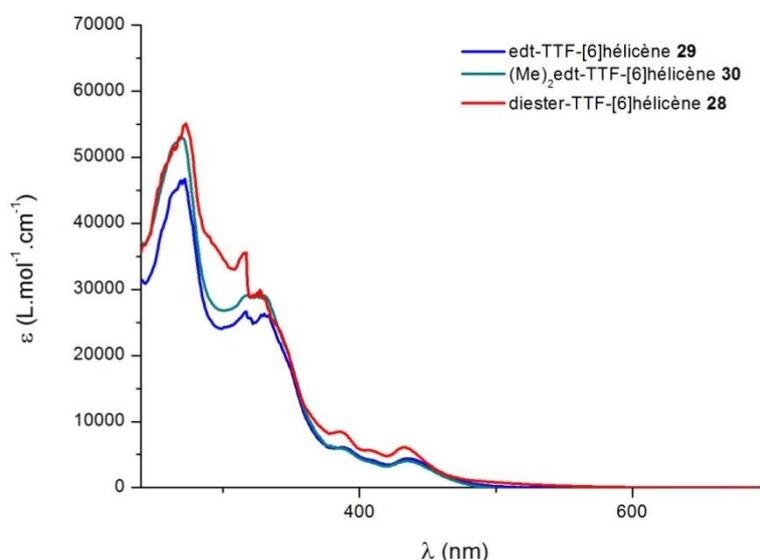


Figure VI-32. Spectres UV-vis des composés **28**, **29** et **30** dérivés du [6]hélicène.

Les spectres UV-vis des dérivés du [6]hélicène (Fig. IV-32) sont relativement semblable à ceux enregistrés pour les dérivés du [4]hélicène avec une bande d'absorption au $\lambda_{\max} = 433$ nm attribuée à un transfert de charge du TTF vers les groupements fonctionnels (diester, éthylène-dithiol-...), contre 411 nm pour les TTF-[4]hélicènes. Ce déplacement bathochrome s'explique par l'extension du système π -conjugué pour les TTF-[6]hélicènes. Ensuite, on retrouve les bandes d'absorption aux plus hautes énergies attribuables à des transitions π - π^* dans l'hélicène et aussi à diverses contributions du TTF.

En préambule des tests de modulation des propriétés physiques des composés en fonction de l'état redox de l'unité TTF, nous avons réalisé l'oxydation dosée du composé (*rac*)-**29** au NOSbF_6 et observé son influence en UV-vis (Fig. VI-33).

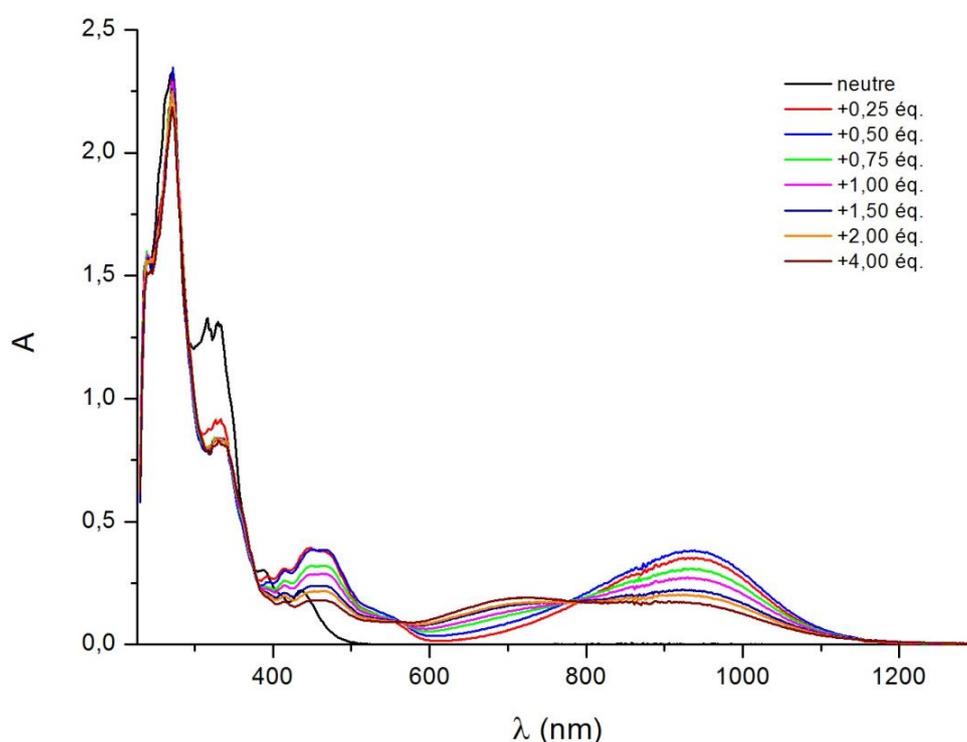


Figure VI-33. Spectres UV-vis du composé (*rac*)-**29** avec ajout dosés de NOSbF_6 .

Jusqu'à 0,5 équivalents d'agent oxydant ajouté on note l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 460 et 937 nm qui sont respectivement associées aux transitions SOMO – LUMO et HOMO-1 – SOMO et donc dues à la formation du radical cation $\mathbf{29}^{+\bullet}$.²⁴ Au-delà de 0,5 équivalents d'oxydant ajouté on constate la diminution des bandes apparues précédemment et l'apparition d'une nouvelle bande vers 700 nm que l'on peut supposer due à

²⁴ R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7883.

l'apparition de l'espèce dication 29^{2+} . Ces résultats sont surprenants car nous obtenons un maximum d'absorption à 0.5 équivalent molaire, au lieu de 1.0, de NOSbF_6 ajouté, ce qui laisse supposer une précipitation partielle du radical cation 29^{+} ou la formation de dimères à valence mixte en solution au cours de l'oxydation. De plus, on constate que la bande d'absorption à plus basse énergie ne disparaît pas totalement avec l'apparition de la bande d'absorption à 700 nm, supposée du dication 29^{2+} .

Des études de spectroélectrochimie sont envisagées sur le composé **29** racémique pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

6) Propriétés chiroptiques

6.1) Pouvoirs rotatoires :

Les mesures de pouvoir rotatoire ont été faites à 25°C pour $\lambda = 589$ nm en solution diluée dans le chloroforme. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant avec $[\alpha]_D^{25}$ le pouvoir rotatoire spécifique exprimé en $\text{deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ et $[\Phi]_D^{25} = [\alpha]_D^{25} \cdot \text{MM} / 100$ le pouvoir rotatoire molaire :

Tableau VI-14 : Pouvoirs rotatoires des dérivés TTF-[6]hélicènes.

Composés	$[\alpha]_D^{25}$ (+/-)	$[\Phi]_D^{25}$ (+/-)
28	+2925/-2913	+18158/-18083
29	+2189/-2186	+13022/-13004
30	+3360/-3350	+20931/-20868
[6]hélicène	+3600/-3640	+11823/-11954

Les pouvoirs rotatoires spécifiques restent très élevés avec l'ajout de l'unité TTF, allant de 2189 à 3360 $\text{deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ par rapport à l'hélicène seul. Lorsque l'on considère la masse molaire de nos composés, alors on voit une nette augmentation du pouvoir rotatoire molaire, allant de 13022 jusqu'à 20931 $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$. Enfin, une augmentation significative de 54 % du pouvoir rotatoire entre le composé **29** et **30** qui diffèrent par la présence de deux groupements méthyle sur les carbone du pont éthylène dithiole pour **30**, cependant il est difficile d'expliquer l'influence des groupements fonctionnels sur le pouvoir rotatoire et aucune étude n'a été publiée sur ce sujet.

6.2) *Dichroïsme circulaire* :

Pour les molécules optiquement actives le dichroïsme circulaire permet d'avoir des renseignements sur leur capacité à absorber de façon inégale une lumière polarisée circulairement gauche par différence à une lumière polarisée circulairement droite. Nous avons réalisé différents enregistrements pour les dérivés [6]hélicènes en solution diluée à 5×10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane.

Un premier enregistrement a été réalisé sur les deux énantiomères du composé **29** neutre et a conduit au spectre suivant :

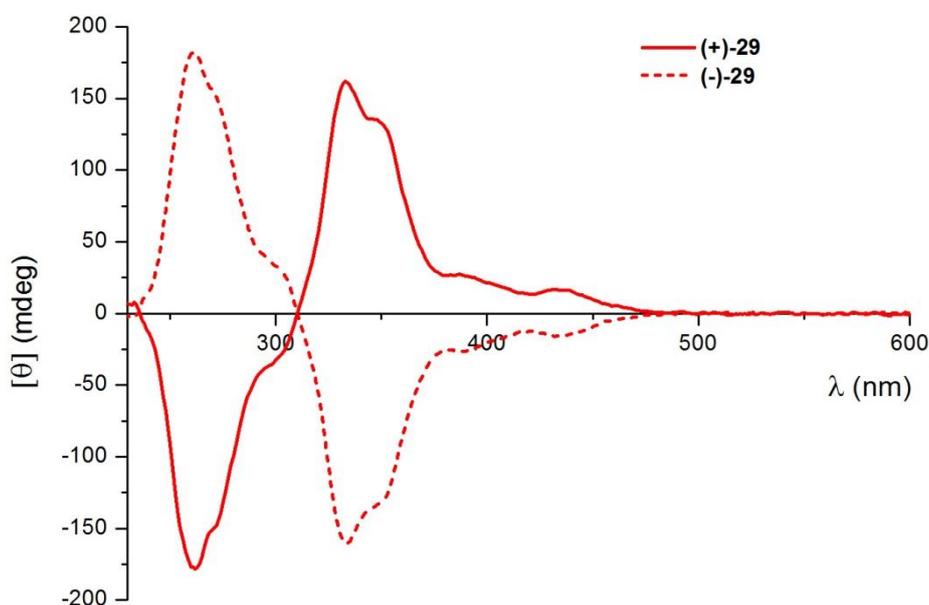


Figure VI-34. Spectres CD des composés **29**(+)/(–).

En premier lieu, on remarque sur les courbes la présence de deux bandes d'absorption situées à 260 nm et 333 nm qui sont la signature des hélicènes présents sur chaque molécule, comme déjà décrit dans la littérature.²⁵ Ensuite, on observe deux autres bandes d'absorption à 389 nm et 434 nm que l'on attribue au transfert de charge entre l'hélicène et l'unité TTF. Toutes ces bandes sont en accord avec les analyses UV-vis réalisées auparavant. Enfin, comme pour les hélicènes possédant un ou plusieurs groupements donneurs (cf. Chapitre VI-2)) on remarque que l'épaule à 350 nm est exacerbé par rapport au [6]hélicène seul, ceci peut être attribué à l'effet donneur d'électrons de l'unité TTF vers l'hélicène.

²⁵ J. Misek, F. Těplý, I. G. Stara, M. Tichý, D. Saman, I. Cisarova, P. Vojtisek, I. Stary, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3188.

Nous avons ensuite réalisé le suivi par dichroïsme circulaire d'un dosage de **29** par du NOSbF_6 en solution dans de l'acétonitrile afin de voir si il est possible de moduler les propriétés chiroptiques en fonction de l'état redox de l'unité TTF.

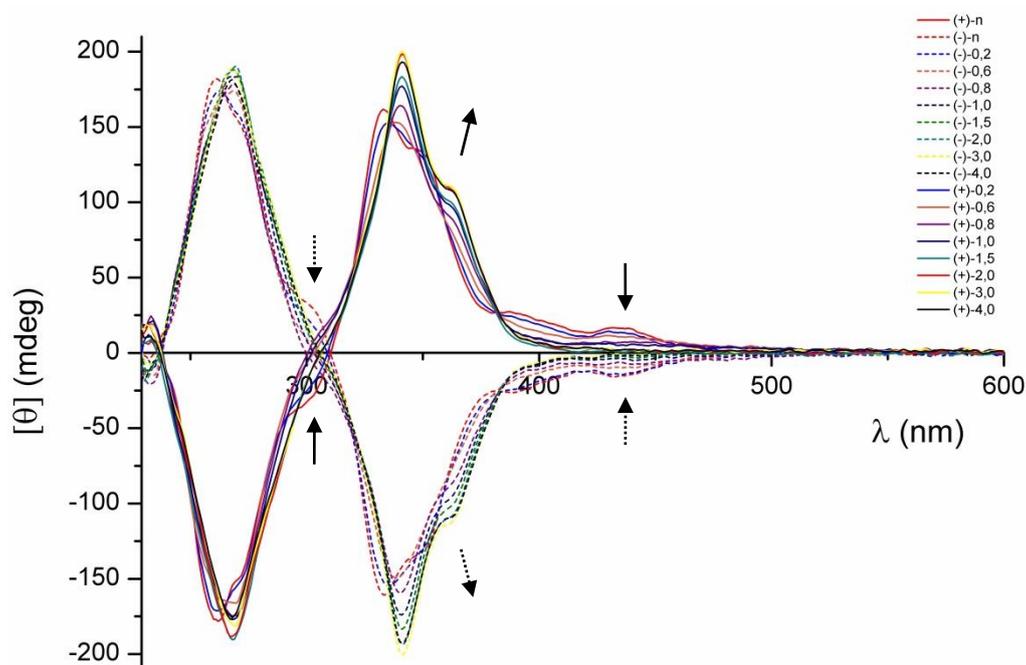


Figure VI-35. Spectres CD de solution des composés **29**(+)/(–) avec ajout dosés de NOSbF_6 .

L'oxydant NOSbF_6 a été ajouté par pas de 0.2 équivalents molaire et conduit à la formation de **29**⁺. La première observation (Fig. VI-35) est la disparition des bandes d'absorption à 389 nm et 434 nm, issues du transfert de charge entre l'hélicène et l'unité TTF, au fur et à mesure de la formation de **29**⁺. Il en est de même pour la bande à 302 nm. Ensuite, les bandes d'absorption à 250 nm, 333 nm et 350 nm de **29**, qui sont issues de transitions électroniques au sein de l'hélicène, subissent un déplacement bathochrome pour conduire aux bandes à 269 nm, 341 nm et 362 nm pour **29**⁺, avec une augmentation de l'intensité pour les bandes à 341 nm et 362 nm. Enfin, on remarque qu'il n'y a plus de changements significatifs après 1.0 équivalent de NOSbF_6 ajouté, et donc probablement pas de formation du dication **29**²⁺ à cause d'un potentiel de deuxième oxydation élevé ($E_{1/2}^2 = 1.13 \text{ V vs ECS}$).

Il faut noter aussi que nous avons été limités par les caractéristiques de l'appareil qui ne permet pas d'obtenir de renseignement fiable sur l'activité optique au-delà de 800 nm, or les analyses UV-vis (voir plus haut) ont montré l'apparition de nouvelles bandes d'absorption, à 938 nm notamment, pour le dérivé **29**⁺.

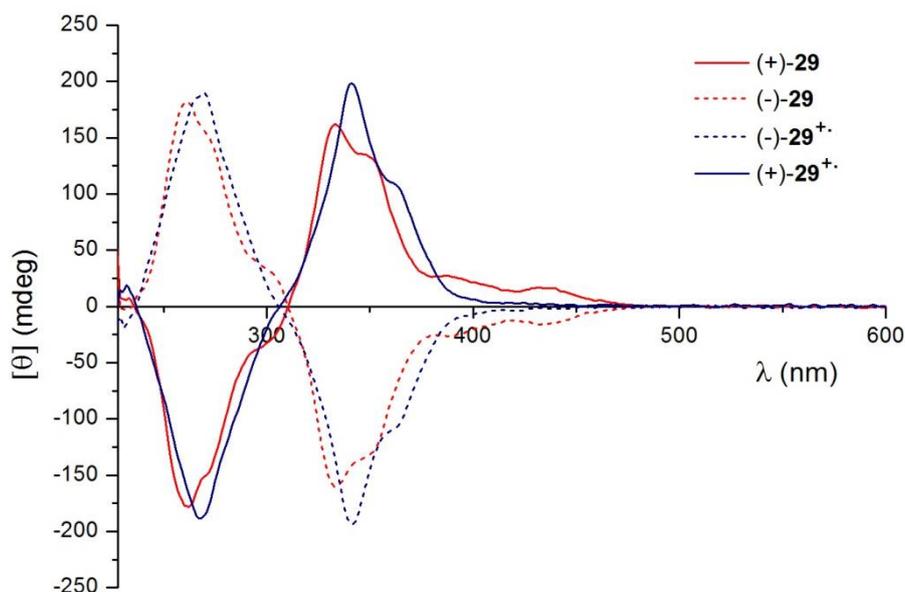


Figure VI-36. Spectres CD du composé (+)/(-)-29 neutre et oxydé.

Ci-dessus (Fig. VI-36), le même spectre que précédemment avec seulement l'état neutre de **29** et l'état oxydé **29^{+•}** montre clairement la modulation de la réponse chiroptique selon l'état redox du TTF dont la réversibilité permet d'obtenir un « *switch* redox chiroptique ».

Nous avons alors réalisé la même expérience sur le dérivé diester **28** (Fig. VI-37) qui a sensiblement montré les mêmes résultats, cependant nous sommes limités ici par la cinétique de la réaction d'oxydation de **28** par du NOSbF_6 . En effet, le dérivé **28** possède un premier potentiel d'oxydation plus élevé encore que **29** (respectivement 0.82 contre 0.68 V *vs* ECS) et est donc plus difficile à oxyder.

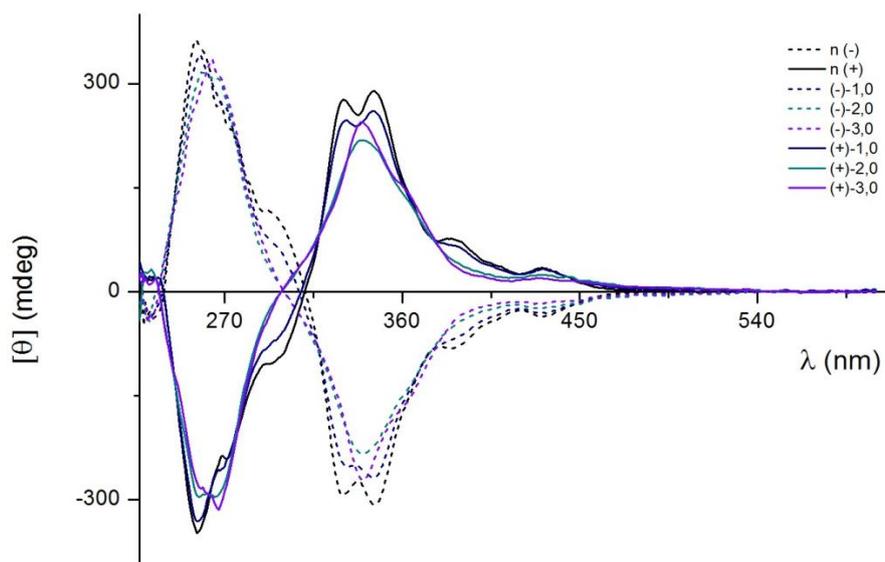


Figure VI-37. Spectres CD de solution des composés **28**(+)/(–) avec ajout dosés de NOSbF_6 .

Cependant, on remarque aussi que plus la concentration de **28**⁺ augmente plus une des bandes d'absorption liées au transfert de charge, à 385 nm disparaît pendant que l'autre bande 432 nm ne disparaît pas totalement probablement car cette deuxième bande est aussi liée au transfert de charge entre l'unité TTF et les groupements ester. L'autre différence que l'on peut souligner est que la double bande d'absorption à 330 nm et 346 nm pour **28**, devient une seule bande pour **28**⁺ à 340 nm.

7) Conclusion

Nous avons élaboré une voie de synthèse permettant de conduire à la formation des premières molécules hélicoïdales à base de tétrathiafulvalène. La stratégie a d'abord été pensée et optimisée avec la synthèse de TTF-[4]hélicènes et ensuite mise à profit pour la synthèse de TTF-[6]hélicènes. La plupart de ces composés ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X avec notamment l'obtention de cristaux sous formes de conglomerats pour deux intermédiaires. Des calculs théoriques ont été effectués et ont démontré l'intérêt des dérivés du [6]hélicène de par leurs propriétés chiroptiques et aussi des barrières de racémisation qui sont suffisamment élevées pour permettre de les séparer par HPLC préparative. Les propriétés chiroptiques des composés énantiopurs ont été étudiées et ont révélé l'existence de forts pouvoirs rotatoires ($[\Phi]_D^{25}$ (+/-) allant jusqu'à 20931 deg.dm⁻¹.g⁻¹.cm³.mol.L⁻¹), mais aussi une forte activité en dichroïsme circulaire. Enfin, nous avons montré par des expériences d'oxydation dosée suivies en dichroïsme circulaire une modulation de la réponse chiroptique selon l'état d'oxydation du TTF dont la réversibilité fait de ces composés des « *switch* redox chiroptiques ».

L'arrangement structural du composé **29** énantiopur laisse entrevoir de bonnes perspectives en vue de l'obtention de conducteurs chiraux par électrocristallisation. De même, les dérivés diester-TTF-[n]hélicènes sont intéressants pour une éventuelle fonctionnalisation de ceux-ci avec notamment l'obtention de dérivés diamides.

- Chapitre VII -

Vers des complexes dithiolènes hélicoïdaux

1) Présentation

Les complexes dithiolènes sont des molécules issues de l'association d'un ligand dithiolène avec un métal de transition. Le ligand dithiolène est insaturé et possède deux atomes de soufre comme donneurs d'électron, ce qui en fait un ligand bidentate. Ce ligand a été décrit comme « ligand non-innocent »¹ de part ses états d'oxydation inhabituels, au nombre de trois (Fig. VII-1).

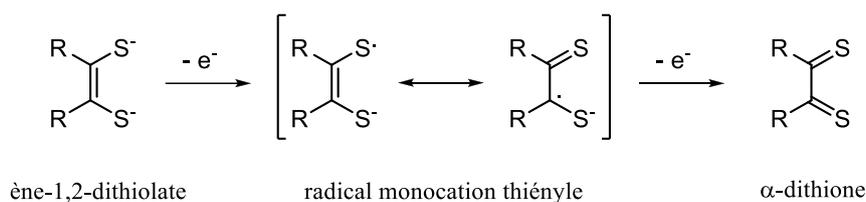


Figure VII-1. Représentation des différents états d'oxydation d'un ligand dithiolène.

Un premier état d'oxydation -II est le dianion formant un ligand dithiolate; ensuite la perte d'un électron conduit au radical anion thiényle, et enfin, après la deuxième oxydation, on obtient l'espèce neutre dithione. Par coordination à un métal de transition on distingue trois types de complexes dithiolènes :² hétéroleptiques, homoleptiques ou organométalliques selon qu'un, deux ou trois ligands dithiolènes soient coordonnés.

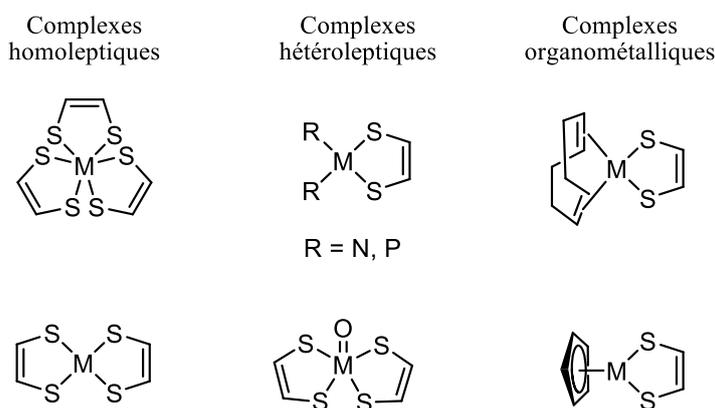


Figure VII-2. Types de complexes dithiolènes.

¹ K. Ray, T. Petrenko, K. Wiegardt, F. Neese, *Dalton Trans.*, **2007**, 1552.

² M. Nomura, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2112.

Les complexes dithiolènes sont très étudiés depuis 40 ans dans de nombreux domaines tel que la physique du solide (matériaux conducteurs,³ magnétiques⁴...), la biochimie (oxotransfert, réaction enzymatique⁵) ou encore les matériaux pour l'optique non-linéaire.⁶ Les propriétés très intéressantes, notamment à l'état solide, s'expliquent en partie par la délocalisation des électrons π permettant un faible écart HOMO-LUMO⁷.

La chiralité associée aux complexes dithiolènes reste encore relativement peu explorée. Récemment, Fourmigué et *al.* ont obtenu par électrocristallisation des sels chiraux à base de complexe dithiolène ($[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$) et des cations ammonium chiraux. À l'état solide, la conductivité de ces sels varie selon la nature des cations chiraux (Fig.VII-3).⁸

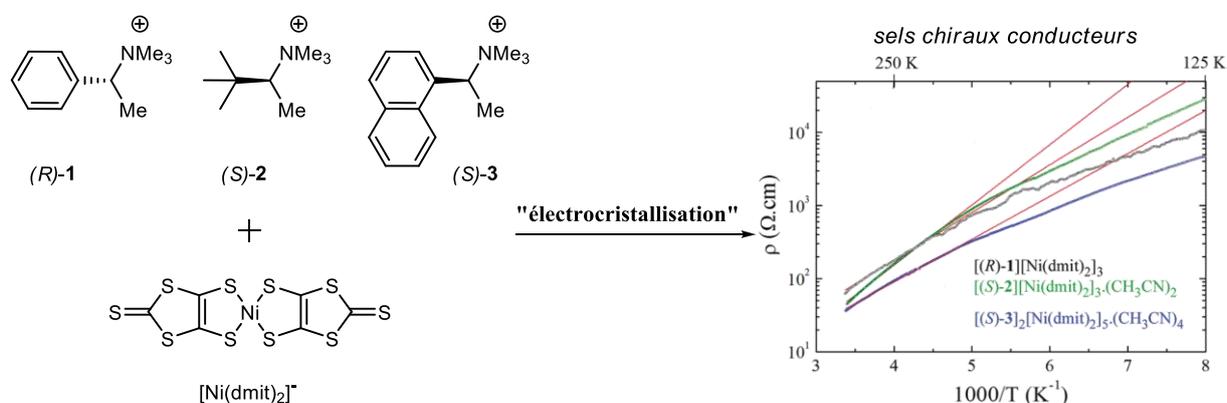


Figure VII-3. Sels chiraux conducteurs à base de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Aussi, ils ont synthétisé des complexes de nickel et d'or avec des ligands dithiolènes chiraux dérivés du bornylène et mis en évidence, à l'état solide, une variation de la susceptibilité magnétique entre l'espèce racémique et l'espèce énantiopure (Fig.VII-4).⁹

³ a) R. Kato, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5319; b) A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5243.

⁴ a) C. Faulmann, P. Cassoux, *Prog. Inorg. Chem.*, **2003**, 52, 399; b) M. Fourmigué, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 179.

⁵ a) S. J. N. Burgmayer, *Prog. Inorg. Chem.*, **2003**, 52, 491; b) J. McMaster, J. M. Tunney, C. D. Garner, *Prog. Inorg. Chem.*, **2003**, 52, 539; c) R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 183.

⁶ a) P. Deplano, L. Pilia, D. Espa, M. L. Mercuri, A. Serpe, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1434; b) S. D. Cummings, L.-T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 440.

⁷ H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, **2001**, 291, 285.

⁸ J. Lieffrig, O. Jeannin, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7144.

⁹ R. Perochon, C. Poriel, O. Jeannin, L. Piekara-Sady, M. Fourmigué, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5413.

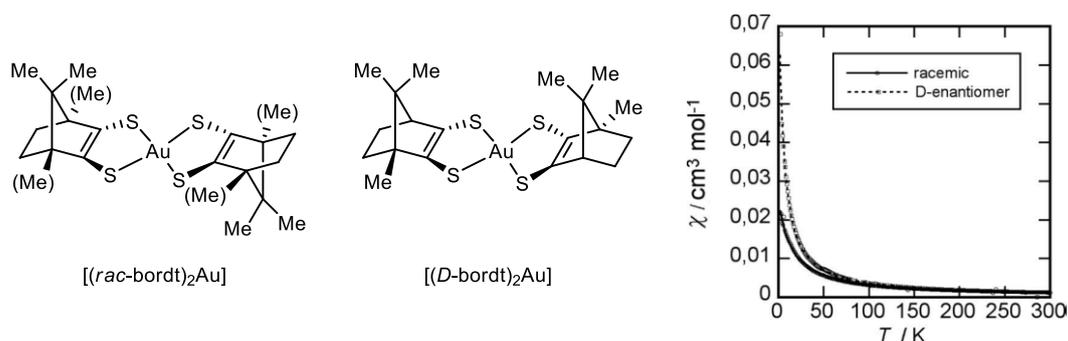


Figure VII-4. Complexes dithiolènes chiraux et susceptibilité magnétique.

2) Hélicènes dithiolates

Lors du chapitre précédent portant sur les TTF-hélicènes, deux intermédiaires réactionnels ont attiré notre attention car ils peuvent être des précurseurs pour des ligands dithiolènes.

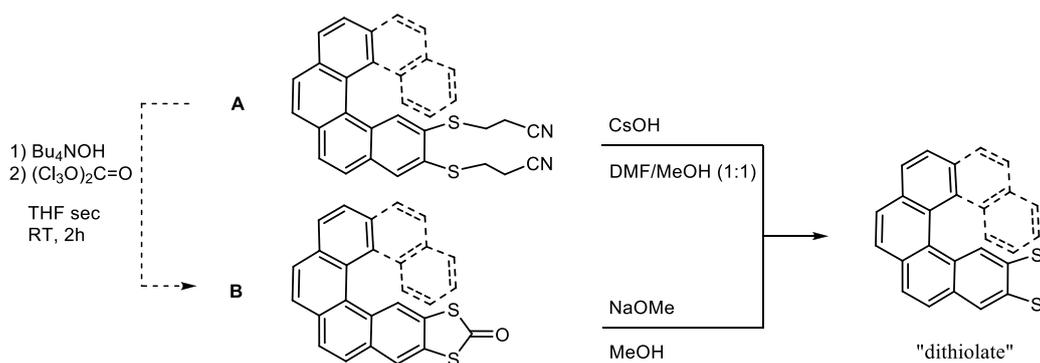


Figure VII-5. Précurseurs de ligands dithiolènes.

En effet, les précurseurs **A** et **B** (Fig. VII-5) peuvent conduire en une étape de synthèse à des dérivés dithiolates. Le premier précurseur **A** possède deux fonctions thiol protégées par le groupement cyanoéthyle dont la déprotection est assurée en milieu basique, généralement de l'hydroxyde de césium, et conduit au dérivé « dithiolate ». Le précurseur **B** est une « moitié TTF » -one, qui conduit au dérivé dithiolate par réaction avec un alcoolate tel que le méthanolate de sodium. Cette dernière méthode est très utilisée pour la synthèse de complexes dithiolènes, cependant elle est réalisée en milieu alcoolique et notre précurseur hélicène est insoluble dans les alcools; de plus le précurseur **B** est lui-même issu de **A** en une étape de synthèse décrite dans le chapitre précédent, c'est pourquoi nous avons opté pour la première méthode pour réaliser nos essais de synthèse de complexes dithiolènes.

3) Complexes à base d'hélicènes dithiolates

3.1) Complexes homoleptiques :

Des premiers essais de synthèse de complexes homoleptiques ont été réalisés à partir du dérivé [4]hélicène-dithiolate **12** et la série de métaux suivante : Ni (II), Au (III), Pd (II) et Pt (II).

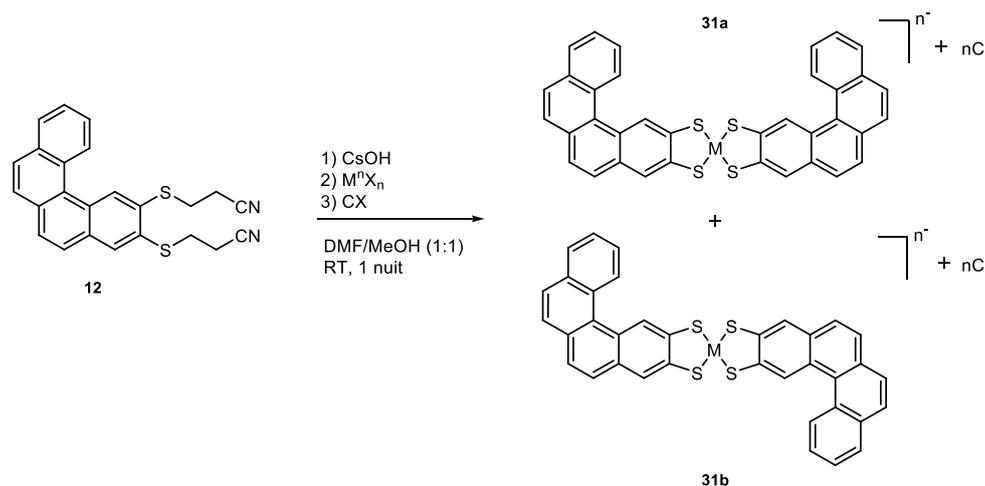


Figure VII-6. Synthèse de complexes homoleptiques.

À partir du dérivé **12**, on réalise d'abord la déprotection de celui-ci avec une base, l'hydroxyde de césium, qui permet d'obtenir le dithiolate correspondant avec une couleur jaune vive caractéristique. Ensuite, on ajoute 0.5 équivalent molaire de sel métallique et on forme le complexe dithiolène; un changement de couleur assez rapide en témoigne (Nickel : rouge ; Or : beige ; Palladium : orange ; Platine : jaune). Enfin, on réalise une métathèse du contre cation Cs^+ avec un contre cation non métallique tels que : $(n-CH_3)_4N^+$, $(Ph_3)_4P^+$ et $(Ph_3)_4As^+$.

Dans tous les cas de figure, nous avons identifié par spectrométrie de masse MALDI-TOF, le complexe dithiolène. Cependant, on obtient sans doute un mélange de deux régioisomères **31a/b**, à partir duquel nous n'avons pas pu séparer ou cristalliser de produit quel que soit le contre cation utilisé. Nous avons donc décidé de ne pas poursuivre les essais pour les complexes homoleptiques.

3.2) Complexes hétéroleptiques :

Comme vu auparavant dans ce chapitre, les complexes dithiolènes hétéroleptiques sont souvent issus de la combinaison d'un ligand dithiolène avec un ligand diimine (bipyridine, phénantroline, etc...) ou d'un ligand diphosphine. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux complexes dithiolènes à base de platine (II) qui ont notamment été développés par le groupe de Richard Eisenberg¹⁰ et ont montré des propriétés intéressantes pour des applications dans le domaine de la photophysique notamment (photogénération d'hydrogène dans l'eau, complexes luminescents...).

Nous avons alors réalisé des essais de synthèse à partir du complexe (bipyridine)PtCl₂, facilement synthétisé en une étape à partir du sel K₂PtCl₄ et de la bipyridine selon la procédure publiée par Newkome et al.¹¹

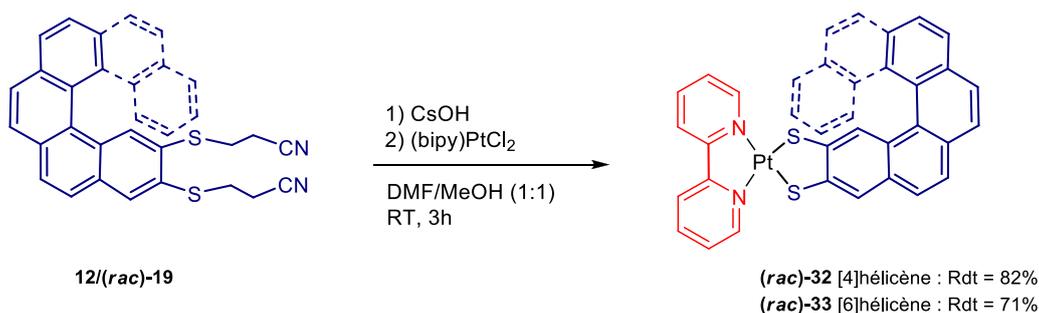


Figure VII-7. Synthèse de complexes hétéroleptiques à base de Pt(II).

La synthèse se déroule en deux étapes successives, d'abord on génère le dithiolate du dérivé hélicène (**12/19**) par réaction avec l'hydroxyde de césium, puis on ajoute le sel de (bipyridine)PtCl₂ en milieu DMF/Méthanol (1:1). La formation du complexe dithiolène est constaté par l'apparition d'une couleur pourpre du mélange réactionnel pour le dérivé [4]helicène, et l'apparition d'un précipité pourpre pour le dérivé [6]helicène. Les complexes formés sont neutres et ont permis une purification par chromatographie sur silice pour conduire au complexe **32** du [4]helicène dans un rendement de 82 % et au complexe **33** du [6]helicène dans un rendement de 71 %.

¹⁰ a) T. Lazarides, T. M. McCormick, K. C. Wilson, S. Lee, D. W. McCamant, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 350; b) J. Zhang, P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7726; c) J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *97*, 47.

¹¹ G. R. Newkome, K. J. Theriot, F. R. Fronczek, B. Villar, *Organometallics*, **1989**, *Vol. 8*, No. 11, 2513.

Des cristaux de bonne qualité pour analyse par diffraction des RX ont été obtenus par diffusion lente de cyclohexane dans une solution de dichlorométhane de **32**, et par diffusion lente de cyclohexane dans une solution de benzonitrile de **33**.

Tableau VII-1 : Structure cristalline du **(bipy)Pt[4]/[6]hélicène-dithiolène** : principaux paramètres et représentation de la molécule.

(bipy)Pt[4]hélicène-dithiolène·CH₂Cl₂		
Monoclinique	C2/c	
a = 20.358 Å	α = 90°	
b = 7.9519 Å	β = 107.08°	
c = 33.160 Å	γ = 90°	
V = 5131.3 Å ³	Z = 8	
Blocs rouges	R = 3.36 %	
(bipy)Pt[6]hélicène-dithiolène		
Triclinique	P-1	
a = 9.7082 Å	α = 85.164°	
b = 10.502 Å	β = 77.659°	
c = 13.598 Å	γ = 88.955°	
V = 1349.5 Å ³	Z = 2	
Plaquettes rouges	R = 4.61 %	

Les deux composés cristallisent sous forme racémique, donc dans des groupes d'espaces centrosymétriques respectivement *C2/c* du système monoclinique pour **32** et *P-1* du système triclinique pour **33**, avec une seule molécule de complexe indépendante en position générale dans l'unité asymétrique et une molécule de dichlorométhane pour **32**.

Pour les deux complexes, le platine (II) est tétracoordiné et se trouve dans une géométrie de coordination plan carré classique (cf. Tableau VII-2) formée par une paire d'atomes d'azote provenant du ligand chélate 2,2'-bipyridine et une paire d'atomes de soufre issue du ligand hélicène-dithiolate. Les angles dièdres mesurés pour l'hélicène sont respectivement de 25.4° pour **32** et 53.8° pour **33**.

Tableau VII-2 : Principaux angles et distances dans les complexes **32** & **33**.

Distances (Å)	32	33	Angles (°) (calc)	32	33
Pt(1)-N(1)	2.056(4)	2.061(6)	N2—Pt1—N1	79.11(16)	79.00(20)
Pt(1)-N(2)	2.052(4)	2.050(5)	S1—Pt1—S2	89.23(4)	88.72(7)
Pt(1)-S(1)	2.253(1)	2.258(2)	N1—Pt1—S1	95.12(12)	96.45(17)
Pt(1)-S(2)	2.264(1)	2.253(2)	N2—Pt1—S2	96.54(12)	95.83(18)

Comme on pouvait s’y attendre, la différence de volume entre le [4]héliçène et le [6]héliçène génère des différences dans l’arrangement structural (Fig. VII-8/9).

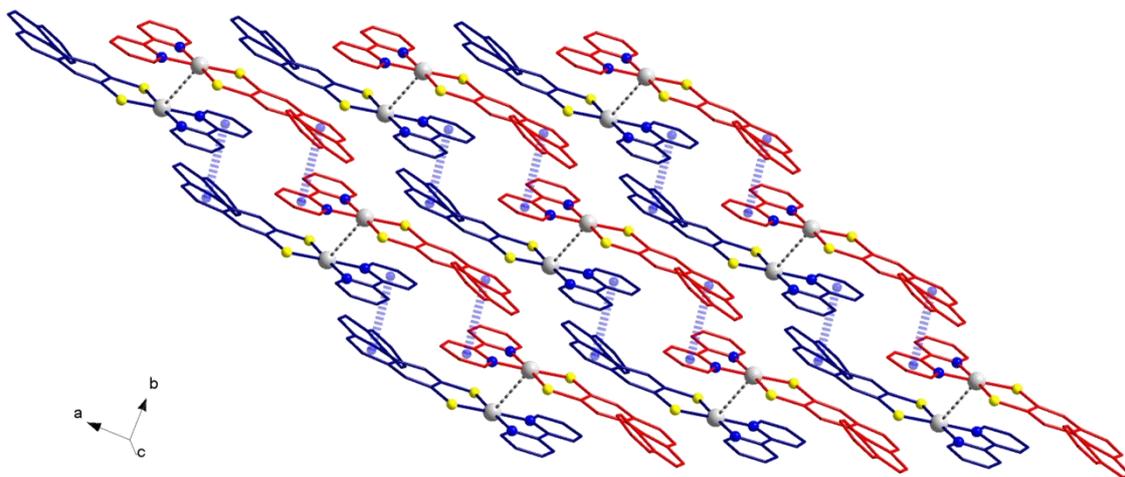


Figure VII-8. Empilement des molécules 32 dans le cristal : énantiomère *M* en rouge ; énantiomère *P* en bleu

Ainsi, pour le complexe **32** la seule interaction intermoléculaire observée est du π - π *stacking* entre un cycle aromatique de l’unité héliçène et un cycle aromatique de la bipyridine avec $d_{\text{centroïde-centroïde}} = 3.73 \text{ \AA}$. Cette interaction s’établit entre deux mêmes énantiomères voisins l’un de l’autre. La distance platine-platine la plus courte ($d = 4.45 \text{ \AA}$) entre deux différents énantiomères ne permet pas de considérer une interaction métalophilique.

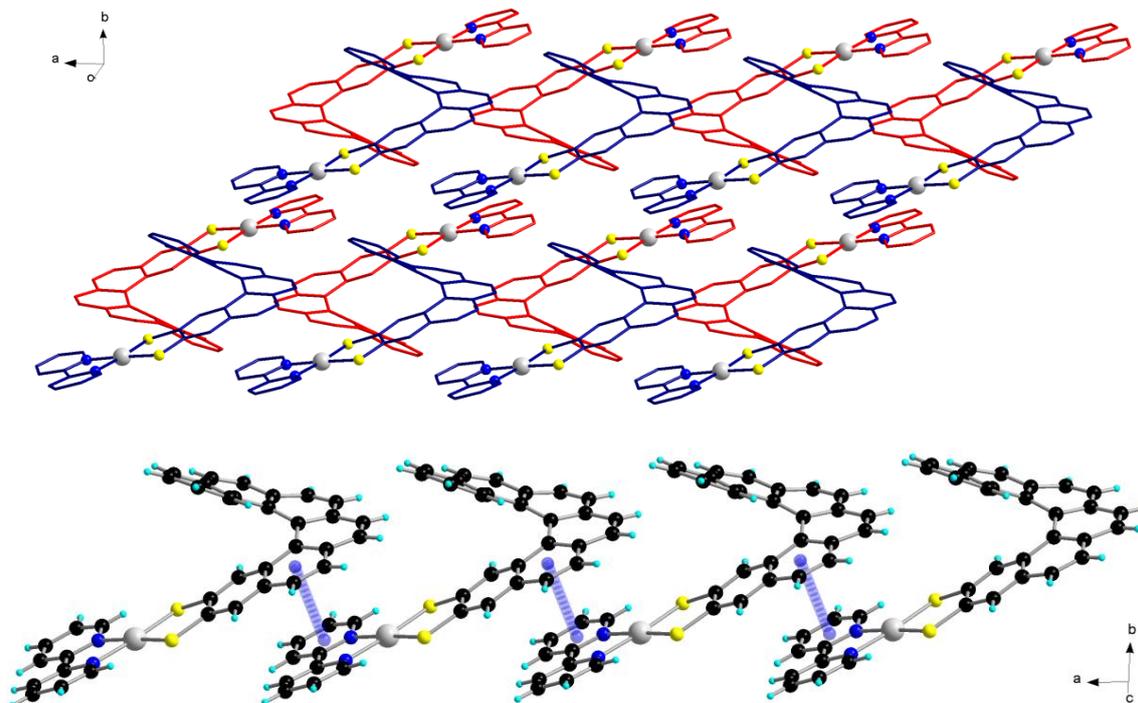


Figure VII-9. Empilement des molécules 33 dans le cristal : énantiomère *M* en rouge, énantiomère *P* en bleu (*haut*) ; π - π *stacking* (*bas*)

Comme pour **32**, l'arrangement structural du complexe **33**, dérivé du [6]helicène, est influencé par un phénomène de π - π *stacking* entre le deuxième cycle aromatique de l'unité helicène et un cycle aromatique de la bipyridine. Cette interaction est plus forte ici avec une distance centroïde-centroïde de 3.45 Å et se fait toujours entre deux mêmes énantiomères. La distance Pt-Pt la plus courte est de 7.21 Å soit encore plus élevé que pour le complexe **32** ce qui peut s'expliquer par l'encombrement structural imposé par le plus gros volume du [6]helicène par rapport au [4]helicène.

3.3) Études voltampérométriques et UV-vis :

Les dérivés **32** et **33** ont été analysés par voltampérométrie cyclique dans un mélange CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) en présence de (*n*-Bu₄N)PF₆ (10⁻¹ M) comme électrolyte support.

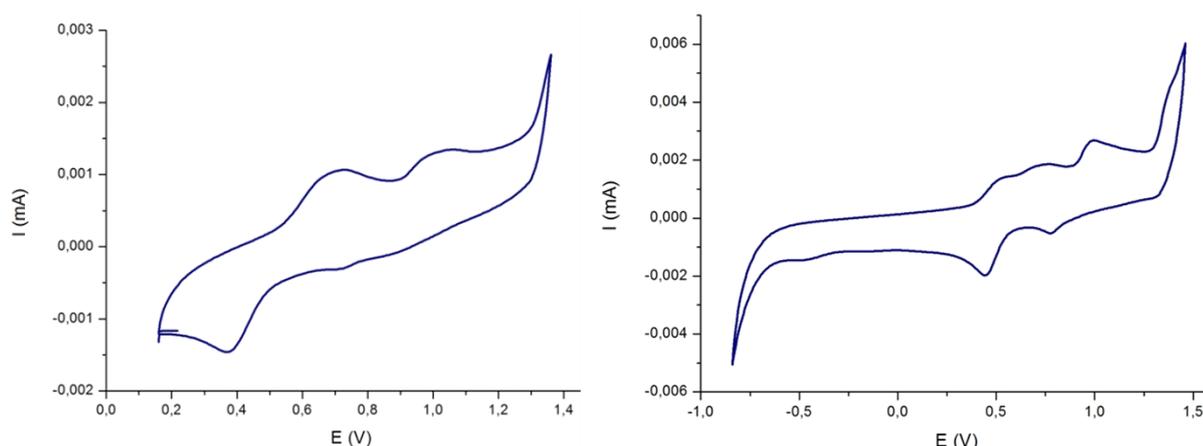


Figure VII-10. Voltampérométries du complexe **32** présentant l'oxydation seule (gauche) et l'oxydation+réduction (droite)

Les spectres ci-dessus montrent qu'il y a deux vagues d'oxydation quasi-réversibles aux potentiels $E^1 = 0.71$ V vs ECS et $E^2 = 1.04$ V vs ECS. Ces oxydations peuvent être attribuées au ligand dithiolène qui, comme on l'a vu précédemment dans ce chapitre, possède trois états d'oxydation : L^{2-} , $L^{\cdot-}$ et L^0 (L = helicène-dithiolène). On peut alors supposer que ce sont des oxydations mono-électroniques conduisant successivement à l'espèce radical-cation (bipy)Pt(L)⁺ puis au dication (bipy)Pt(L)²⁺. Ces résultats sont en accord avec des données publiées pour des complexes du même type (diimine)Pt^{II}(dithiolène) par Wiegardt et al.¹²

¹² J. S. Pap, F. L. Benedito, E. Bothe, E. Bill, S. DeBeer George, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.*, **2007**, Vol. 46, No. 10.

Ils ont aussi démontré que l'espèce radical-monocation électro-générée se dimérisait pour former l'espèce $[(bipy)_2Pt_2(L)(L')]^+$ (Fig. VII-11) pouvant elle-même subir une oxydation mono-électronique pour conduire au dimère dication $[(bipy)_2Pt_2(L)_2]^{2+}$.

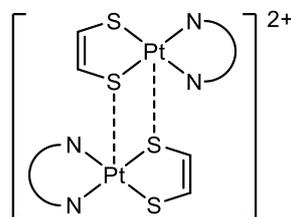


Figure VII-11. Dimère formé au cours de l'oxydation électrochimique.

Les analyses faites pour le complexe **33** du [6]hélécène sont quasiment identiques avec deux potentiels d'oxydation $E_1 = 0.80$ et $E_2 = 1.04$ V vs ECS. Cependant la faible solubilité du complexe a nui à la qualité des mesures. Aussi, nous avons utilisé une électrode de platine comme électrode de travail ce qui peut expliquer les écarts importants E_{ox}/E_{red} car si le radical cation formé peut réagir avec les espèces en solution, on peut supposer qu'il réagisse avec la surface de l'électrode. Des études plus poussées avec une électrode de carbone vitreux sont donc envisagées, ainsi que la synthèse du complexe dithiolène dérivé du [6]hélécène en remplaçant la 2,2'-bipyridine par la 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine afin d'augmenter la solubilité.

Les complexes dithiolènes du (diimine)platine(II) sont aussi connus pour avoir des propriétés optiques intéressantes à l'état excité notamment un phénomène de photoluminescence à basse température.¹³ Du fait du caractère attracteur d'électrons du ligand diimine et du caractère donneur d'électrons du ligand dithiolate, un important transfert de charge est généré dont la bande d'absorption en solution varie fortement en fonction du solvant.

¹³ a) S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1949-1960; b) A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1559.

Nous avons donc réalisé une étude du comportement solvatochrome du complexe **32** en raison de sa haute solubilité dans une large gamme de solvants organiques.

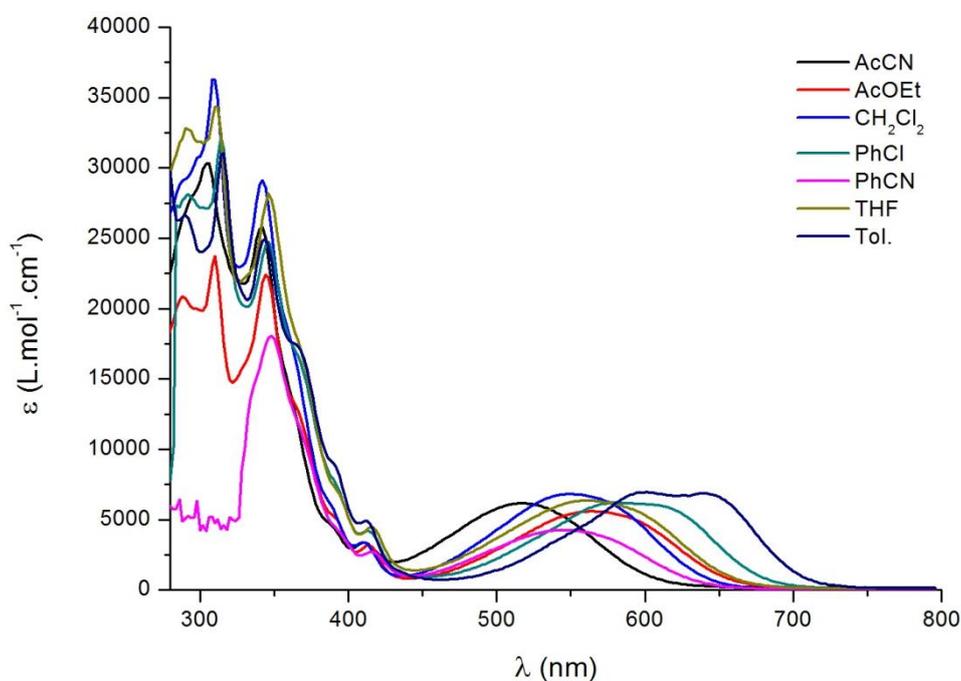


Figure VII-12. Spectres UV-vis du complexe **32** réalisés dans différents solvants.

Le résultat (Fig.VII-12) permet d'abord de confirmer l'existence d'un transfert de charge MLCT au $\lambda = 550$ nm dans le dichlorométhane pour une absorptivité molaire $\epsilon = 6873$ $M^{-1}.cm^{-1}$. Ces données varient considérablement en fonction de la polarité du solvant, allant de $\lambda = 517$ nm ; $\epsilon = 6164$ $M^{-1}.cm^{-1}$ dans l'acétonitrile jusqu'à $\lambda = 640$ nm ; $\epsilon = 6875$ $M^{-1}.cm^{-1}$ dans le toluène. Plus la polarité du solvant augmente plus l'absorption se situe à de plus petites longueurs d'onde et son intensité diminue ce qui corrèle avec les résultats précédemment publiés.

3.4) Luminescence :

Des mesures de luminescence sont maintenant en cours dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de recherche du professeur Andreas Hauser de l'Université de Genève afin d'examiner plus en détail les propriétés physiques de ces complexes. Des résultats préliminaires ont été obtenus sur la luminescence du complexe **32** et sont présentés dans le spectre ci-après (Fig. VII-13).

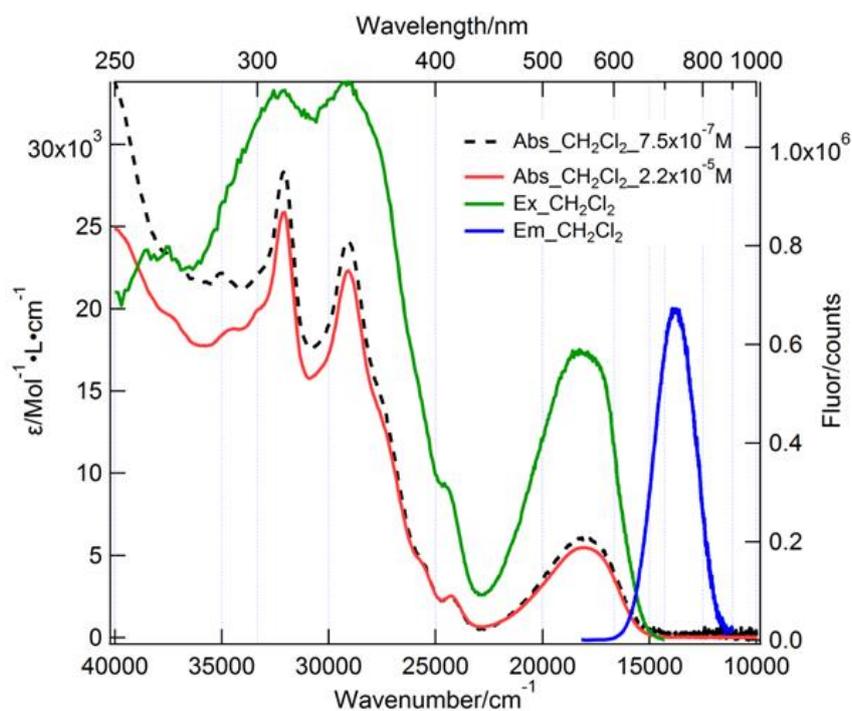


Figure VII-13. Étude de la fluorescence du complexe **32** dans le dichlorométhane.

Le spectre nous indique que par excitation, à température ambiante, du composé **32** à 525 nm dans le dichlorométhane, c'est-à-dire dans la région où il y a une bande d'absorption type MLCT, on obtient une émission au $\lambda = 720$ nm. Le rendement quantique calculé dans l'acétonitrile est d'environ $\Phi = 0.00186$ avec le $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ comme échantillon de référence.

4) Conclusion

La synthèse de TTF-hélicènes a permis de mettre en évidence un précurseur dithiolate hélicoïdal dont nous avons montré qu'il était un bon candidat pour l'élaboration de complexes dithiolènes. Ainsi, nous avons pu réaliser la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux complexes dithiolènes de platine (II) **32** et **33**, respectivement, dérivés du [4]hélicène et du [6]hélicène qui sont aussi les premiers complexes dithiolènes à base d'hélicène. Aussi, les analyses électrochimiques et UV-vis laissent entrevoir d'intéressantes propriétés optiques qui seront explorées plus en détail, de même que les propriétés chiroptiques pour le dérivé du [6]hélicène, après résolution chirale, avec lequel nous pouvons supposer obtenir de la fluorescence polarisée. Ainsi, nous pouvons entrevoir un nouveau type de complexe dithiolène hélicoïdal et multifonctionnel.

- Conclusion générale -

Conclusion

Ce travail de thèse a permis, dans une première partie, de décrire une toute nouvelle famille de ligands électroactifs à base de tétrathiafulvalène : les TTF-triazoles, avec la synthèse et la caractérisation structurale de ligands mono-, bis- et tridentates ainsi que leurs études physico-chimiques et théoriques pour les dérivés monodentates. Aussi, une large étude sur la capacité de ces ligands en chimie de coordination a été faite et permis de réaliser une série de complexes, de Cu (II) pour les ligands monodentates, Co (II) et Re (I) pour le ligand bidentate et Zn, Cd (II)... pour le ligand tridentate, dont nous pouvons à l'avenir envisager de tirer partie des propriétés physiques et ainsi obtenir des complexes multifonctionnels. Enfin, nous avons montré qu'il était possible de moduler le transfert de charge et les potentiels d'oxydation par génération du sel de triazolium.

Aussi, dans la continuité des précédents travaux de thèse dans notre groupe sur les TTF-oxazolines, nous avons synthétisé un TTF-bis(bis-oxazoline) et démontré son intérêt en catalyse asymétrique, plus particulièrement dans une réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par du diéthyle de zinc pour laquelle une conversion totale a été obtenue, offrant la perspective intéressante d'améliorer les excès énantiomériques en modulant la température notamment.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons mis au point la synthèse des premiers dérivés hélicoïdaux du TTF avec l'obtention de TTF-hélicènes. Des dérivés [4]hélicènes ont d'abord été obtenus et caractérisés, et avec lesquels nous avons pu optimiser la stratégie de synthèse pour ensuite obtenir des dérivés [6]hélicènes. Des calculs théoriques réalisés en amont ont démontré l'intérêt des dérivés [6]hélicènes avec la possibilité de les séparer sur colonne chirale. Après résolution, nous avons mesuré expérimentalement les propriétés chiroptiques de nos composés et obtenu de forts pouvoirs rotatoires, de même qu'une forte activité en dichroïsme circulaire. Puis, nous avons montré, par oxydation de l'unité TTF, qu'il est possible de moduler la réponse chiroptique de ces composés et ainsi d'obtenir des « *switch* redox chiroptiques » compte tenu de la réversibilité des états redox du TTF. L'arrangement structural de ces composés est très intéressant avec en ligne de mire l'élaboration de conducteurs chiraux par électrocristallisation

Enfin, nous avons mis à profit la synthèse de dérivés hélicènes pour l'élaboration de complexes dithiolènes hélicoïdaux puisque nous avons pu décrire la synthèse et la caractérisation de deux complexes de platine (II) (bipyridine) à base de [4]- et [6]hélicènes dithiolates dont les premières mesures de luminescence, sur le dérivé du [4]hélicène, nous permettent d'entrevoir la possibilité d'une fluorescence polarisée avec le complexe dérivé du [6]hélicène après résolution chirale.

Annex A :
Experimental section

Experimental conditions

Dry THF and ether were obtained from a solvent purification system (LC Technology Solutions Incorporated).

Analyses

Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Bruker Advance DRX 300 spectrometer operating at 300 MHz for ^1H and 75 MHz for ^{13}C . Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm) downfield from external TMS. The following abbreviations are used: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; qt, quintuplet; sext, sextuplet; m, multiplet; td, double triplet.

Mass spectra were obtained either by the MALDI-TOF technique using a Bruker Biflex-IIIITM apparatus, equipped with a 337 nm N₂ laser, by electron impact methods using a Thermo Electron Corporation TRACE-DSQ apparatus or by the electrospray technique on a Bruker Esquire 3000 Plus apparatus.

Elemental analyses were recorded using Flash 2000 Fisher Scientific Thermo Electron analyzer.

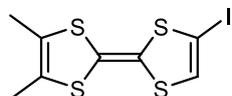
IR spectra were recorded on Bruker FT-IR Vertex 70 spectrometer equipped with a Platinum diamond ATR accessory.

UV-Vis spectra were recorded in solution using either a Lambda 19 or a Lambda 250 PERKIN ELMER Spectrometer.

Circular dichroism measurements have been performed with a JASCO Corp. J-715 or J-810 apparatus.

Electrochemical studies: cyclic voltammetry measurements were performed using a three-electrode cell equipped with a platinum millielectrode of 0.126 cm² area, a silver wire pseudo-reference and a platinum wire counter-electrode. The potential values were then readjusted with respect to the saturated calomel electrode (SCE), using the ferrocene as internal reference. The electrolytic media involved a 0.1 mol.L⁻¹ solution of [*n*-Bu₄N][PF₆] in CH₃CN or CH₂Cl₂, only or in a 1:1 mixture. All experiments have been performed at room temperature, usually at 0.1 V.s⁻¹. Experiments have been carried out with an EGG PAR 273A potentiostat with positive feedback compensation.

Chapter IV

2-iodo-6,7-dimethyl-tetrathiafulvalene (*o*-DMTTF-I) 1b

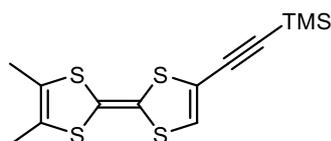
In a Schlenk tube 6,7-dimethyl-tetrathiafulvalene (*o*-DMTTF) (800 mg, 3.44 mmol), was dissolved in dry ether (100 mL) under argon at -78°C . Diisopropylethylamine (532 μL , 3.79 mmol) followed by butyllithium (2.37 mL, 3.79 mmol) (1.6 M solution in hexane) were then added to the solution. The reaction mixture was stirred at -78°C for an hour, and then a yellow precipitate appeared. Perfluorohexyl iodide (893 μL , 4.13 mmol) was added and the reaction mixture was allowed to warm slowly to room temperature and stirred overnight. After evaporation of the solvent the crude product was purified by chromatography over SiO_2 (cyclohexane/ CS_2 1:1 as eluent, $R_f = 0.8$), yielding *o*-DMTTF-I **1b** as a light orange solid (790 mg, 64%).

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300MHz) δ (ppm): 6.43 (s, 1H), 1.98 (s, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300MHz) δ (ppm): 124.4, 122.9, 111.5, 110.1, 77.3, 13.8.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 357.6$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_7\text{IS}_4$: C, 26.82; H, 1.97; S, 35.80. *Found*: C, 27.15; H, 2.04; S, 36.44%.

2-trimethylsilylethynyl-6,7-dimethyl-tetrathiafulvalene 2b

In a Schlenk tube 2-iodo-6,7-dimethyl-tetrathiafulvalene *o*-DMTTF-I **1b** (600 mg, 1.68 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (97 mg, 5 mol %) CuI (32 mg, 10 mol %) were dissolved in dry THF (15 mL). Diisopropylamine (1 mL, 7.12 mmol) and trimethylsilylacetylene (477 μL , 3.35 mmol) were then added to the solution. The reaction mixture was heated at 60°C overnight under argon. After evaporation of the solvent the crude product was purified by chromatography over SiO_2 (cyclohexane as eluent, $R_f = 0.8$), yielding **2b** as an orange solid (510 mg, 92%).

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300MHz) δ (ppm): 6.52 (s, 1H), 1.97 (s, 6H), 0.23 (s, 9H).

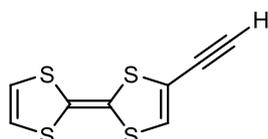
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300MHz) δ (ppm): 125.8, 123.0, 122.6, 116.0, 111.6, 107.1, 99.7, 95.2, 13.8, -0.3.

MS (MALDI-TOF) m/z = 327.7 (M⁺).

Anal. Calcd for C₁₃H₁₆S₄Si: C, 47.51; H, 4.91; S, 39.03. Found: C, 47.59; H, 5.07; S, 40.23%.

2-ethynyl-tetrathiafulvalene

3a

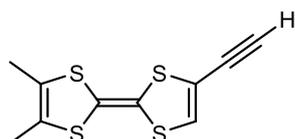


To a degassed solution of **2a** (350 mg, 1.17 mmol) in THF/methanol (30 mL, 1:1 v/v), tetrabutylammonium fluoride (1.4 mL, 1.40 mmol) (1 M solution in THF) was added. The reaction mixture was stirred at RT during 45 min and then the solvents were removed under vacuum. The crude product was then purified by flash chromatography over neutral alumina (CH₂Cl₂ as eluent) to yield **3a** as an orange-brown oil (189 mg, 71%) which was directly engaged in the next step because of a fast degradation in time.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 6.61 (s, 1H), 6.44 (s, 2H), 3.27 (s, 1H).

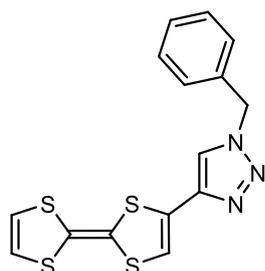
2-ethynyl-6,7-dimethyl-tetrathiafulvalene

3b



To a degassed solution of **2b** (300 mg, 0.91 mmol) in THF/methanol (30 mL, 1:1 v/v), tetrabutylammonium fluoride (1.1 mL, 1.11 mmol) (1 M solution in THF) was added. The reaction mixture was stirred at RT during 45 min and then the solvents were removed under vacuum. The crude product was then purified by flash chromatography over neutral alumina (CH₂Cl₂ as eluent) to yield **3b** as an orange-brown solid (178 mg, 78%) which was directly engaged in the next step.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 6.59 (s, 1H), 3.24 (s, 1H), 1.97 (s, 6H).

1-benzyl-4-tetrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole**4a**

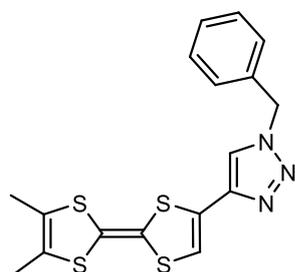
In a Schlenk tube **3a** (150 mg, 0.66 mmol), benzyl azide (131 mg, 0.99 mmol) and CuI (7.5 mg, 6 mol %) were dissolved in CHCl₃ (5 mL) and *N,N*-diisopropylethylamine (3 mL). The reaction mixture was heated at 65°C overnight and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂/AcOEt 3:1, and a few drops of NEt₃ as eluent, R_f = 0.3) to yield **4a** as an orange-yellow solid (87 mg, 37%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by vapor diffusion of pentane onto a CH₂Cl₂ solution of **4a**.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm): 7.57 (s, 1H), 7.47-7.41 (m, 3H), 7.37-7.32 (m, 2H), 6.78 (s, 1H), 6.41 (s, 2H), 5.58 (s, 2H).

{¹H}¹³C NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm): 140.8, 134.6, 129.1, 128.8, 128.2, 125.0, 120.1, 119.2, 119.1, 115.0, 54.3.

MS (MALDI-TOF) m/z = 361.0 (M⁺).

Anal. Calcd for C₁₅H₁₁N₃S₄: C, 49.83; H, 3.07; N, 11.62; S, 35.48. Found: C, 49.60; H, 3.06; N, 11.24; S, 35.02%.

1-benzyl-4-(6',7'-dimethyl-tetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole**4b**

In a Schlenk tube **3b** (150 mg, 0.59 mmol), benzyl azide (117 mg, 0.88 mmol) and CuI (6.7 mg, 6 mol %) were dissolved in CHCl₃ (5 mL) and *N,N*-diisopropylethylamine (3 mL). The reaction mixture was heated at 65°C overnight and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂/AcOEt 3:1, and a few drops of NEt₃ as eluent, R_f = 0.3) to yield **4b** as a dark yellow solid (102 mg, 45%).

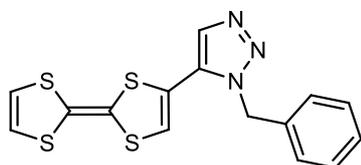
$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 7.44-7.39 (m, 4H), 7.32-7.29 (m, 2H), 6.81 (s, 1H), 5.55 (s, 2H), 1.98 (s, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 75 MHz) δ (ppm): 141.3, 134.2, 129.3, 129.0, 128.2, 124.5, 122.9, 122.8, 119.9, 115.5, 54.6, 13.8

MS (MALDI-TOF) $m/z = 389.1$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_4$: C, 52.41; H, 3.88; N, 10.79; S, 32.92. Found: C, 52.82; H, 3.80; N, 10.55; S, 33.31%.

1-benzyl-5-tetrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **5a**



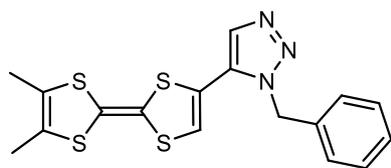
In a Schlenk tube **3a** (150 mg, 0.66 mmol), benzyl azide (131 mg, 0.99 mmol) and $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (31 mg, 6 mol %) were dissolved in dry THF (8 mL). The reaction mixture was heated at 65°C overnight and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:1, and a few drops of NEt_3 as eluent, $R_f = 0.3$) to yield **5a** as a dark yellow oil which rapidly solidifies (164 mg, 70%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by slow evaporation of solvent from a hexane/ CH_2Cl_2 solution of **5a**.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm): 7.77 (s, 1H), 7.44-7.35 (m, 3H), 7.24-7.18 (m, 2H), 6.42 (s, 2H), 6.30 (s, 1H), 5.69 (s, 2H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ (ppm): 135.1, 134.4, 129.5, 129.0, 128.4, 127.1, 121.6, 119.4, 119.3, 119.2, 52.4.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 360.6$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_4$: C, 49.83; H, 3.07; N, 11.62; S, 35.48. Found: C, 49.67; H, 3.11; N, 11.05; S, 34.78%.

1-benzyl-5-(6',7'-dimethyl-tetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **5b**

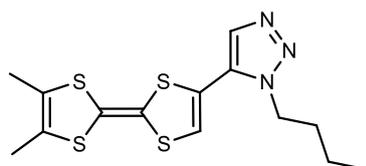
In a Schlenk tube **3b** (150 mg, 0.59 mmol), benzyl azide (117 mg, 0.88 mmol) and $\text{Cp}^* \text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (28 mg, 6 mol %) were dissolved in dry THF (8 mL). The reaction mixture was heated at 65°C overnight and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:1 as eluent, $R_f = 0.3$) to yield **5b** as an orange-red solid (164 mg, 72%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by slow evaporation of solvent from a CH_2Cl_2 solution of **5b**.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 7.76 (s, 1H), 7.38-7.35 (m, 3H), 7.21-7.18 (m, 2H), 6.17 (s, 1H), 5.67 (s, 2H), 2.00 (s, 6H)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 75 MHz) δ (ppm): 134.8, 134.6, 129.6, 129.1, 128.5, 127.1, 123.0, 122.9, 121.6, 119.4, 52.5, 13.8.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 388.8$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_4$: C, 52.41; H, 3.88; N, 10.79; S, 32.92. *Found:* C, 52.39; H, 3.92; N, 9.84; S, 33.02%.

1-butyl-5-(6',7'-dimethyl-tetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **6b**

In a Schlenk tube **3b** (120 mg, 0.47 mmol), *n*-butyl azide (70 mg, 0.71 mmol) and $\text{Cp}^* \text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (22 mg, 6 mol %) were dissolved in dry THF (8 mL). The reaction mixture was heated at 65°C overnight and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:1 as eluent, $R_f = 0.3$) to yield **6b** as an orange solid (130 mg, 78%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by slow evaporation of solvent from a $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) solution of **6b**.

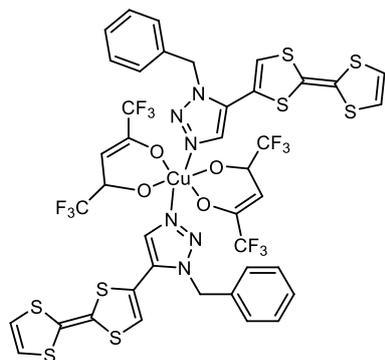
$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 7.70 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 4.42 (t, 2H, $J=7.3\text{Hz}$), 1.99 (s, 6H), 1.91 (qt, 2H, $J=7.3\text{Hz}$), 1.37 (sext, 2H, $J=7.3\text{Hz}$), 0.98 (t, 3H, $J=7.3\text{Hz}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 75 MHz) δ (ppm): 134.2, 129.4, 123.0, 122.9, 121.1, 119.8, 113.2, 106.5, 46.2, 32.13, 19.8, 13.8, 13.5.

MS (MALDI-TOF) m/z = 354.7 (M⁺).

Anal. Calcd for C₁₄H₁₇N₃S₄: C, 47.29; H, 4.82; N, 11.82; S, 36.07. Found: C, 47.58; H, 4.75; N, 11.44; S, 35.83%.

(5a)₂Cu(hfac)₂ 7a

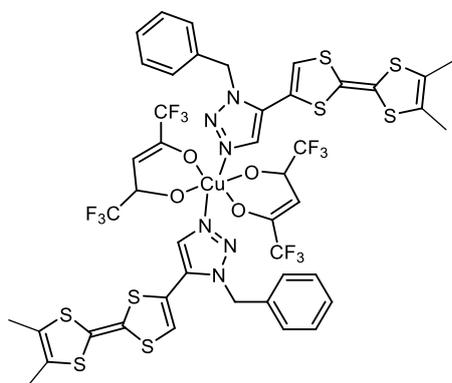


In a Schlenk tube **5a** (14.5 mg, 0.04 mmol) and [Cu(hfac)₂] \cdot xH₂O (9.58 mg, 0.02 mmol) were stirred at 60°C in a 8 mL mixture hexane/dichloromethane (1:1) during 1 h. Then, the solution was allowed to return to room temperature, and dark yellow crystals of **7a** were obtained after slow evaporation of the solvents (23 mg, 96%).

MS (electrospray) m/z = 994.77 (M-hfac)⁺.

Anal. Calc. for C₄₀H₂₆CuF₁₂N₆O₄S₈: C, 39.95; H, 2.18; N, 6.99; S, 21.33. Found: C, 39.77; H, 2.24; N, 6.62; S, 21.58%.

(5b)₂Cu(hfac)₂ 7b

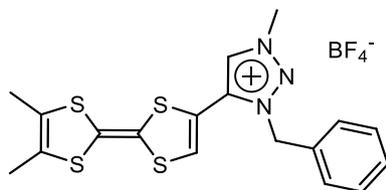


In a Schlenk tube **5b** (15.7 mg, 0.04 mmol) and [Cu(hfac)₂] \cdot xH₂O (10 mg, 0.02 mmol) were stirred at 60°C in a 8 mL mixture hexane/dichloromethane (1:1) during 1 h. Then, the solution was allowed to return to room temperature, and dark yellow crystals of **7b** were obtained after slow evaporation of the solvents (25 mg, 98%).

MS (electrospray) m/z = 1050.87 (M-hfac)⁺.

Anal. Calc. for C₄₄H₃₄CuF₁₂N₆O₄S₈: C, 41.98; H, 2.72; N, 6.68; S, 20.38. *Found*: C, 41.87; H, 2.75; N, 6.44; S, 20.82%.

1-benzyl-3-methyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazolium·BF₄ **8**

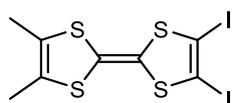


In a Schlenk tube **5b** (35 mg, 0.09 mmol) was dissolved in a 6 mL mixture acetonitrile/dichloromethane (1:1). Then, trimethyloxonium tetrafluoroborate (13.3 mg, 0.09 mmol) dissolved in acetonitrile (3 mL) was added and the solution got darker was stirred 1 h at room temperature. Diethyl ether (10 mL) was added to the reaction mixture, and the precipitate formed was filtrate and washed with cold dichloromethane and diethyl ether to yield **8** as a brown solid (31 mg, 77%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by slow diffusion of diethyl ether into an acetonitrile solution of **8**.

MS (electrospray) m/z = 403.79 (M⁺).

Anal. Calcd for C₁₈H₁₈BF₄N₃S₄: C, 43.99; H, 3.69; N, 8.55; S, 26.10. *Found*: C, 44.88; H, 4.06; N, 7.86; S, 24.18%.

2,3-Diiodo-6,7-dimethyltetrathiafulvalene **9**



In a Schlenk flask, 6,7-dimethyltetrathiafulvalene (600 mg, 2.58 mmol), was dissolved in dry ether (80 mL) under argon at -78°C. Diisopropylethylamine (798 μL, 5.68 mmol) followed by butyllithium (3.55 mL, 5.68 mmol) (1.6 M solution in hexane) were then added to the solution. The reaction mixture was stirred at -78°C for an hour and a yellow precipitate appeared. Perfluorohexyl iodide (1.45 mL, 6.71 mmol) was added and the reaction mixture was allowed to warm slowly to room temperature and stirred overnight. After evaporation of the solvent the crude product was purified by chromatography over SiO₂ (cyclohexane/CS₂ 1:1 as eluent, R_f = 0.8), yielding **9** as a light red solid (662 mg, 53%).

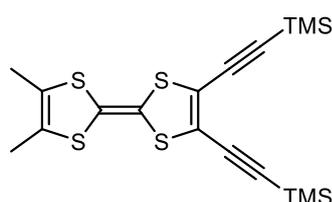
$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 2.00 (s, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 75 MHz) δ (ppm): 128.4, 128.3, 122.9, 114.5, 111.4, 77.2, 13.8.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 483.7$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_6\text{I}_2\text{S}_4$: C, 19.84; H, 1.25; S, 26.49. *Found*: C, 20.66; H, 1.30; S, 26.54%.

2,3-Di(trimethylsilylethynyl)-6,7-dimethyltetraathiafulvalene **10**



In a Schlenk flask, **9** (500 mg, 1.03 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (60 mg, 5 mol %) CuI (20 mg, 10 mol %) were dissolved in dry THF (15 mL). Diisopropylamine (871 μL , 6.20 mmol) and trimethylsilylacetylene (882 μL , 6.20 mmol) were then added to the solution. The reaction mixture was heated at 60°C overnight under argon. After evaporation of the solvent the crude product was purified by chromatography over SiO_2 (cyclohexane as eluent), yielding **10** as a purple solid (377 mg, 86%). Suitable single crystals for X-ray analysis were obtained by recrystallization of **10** in acetonitrile.

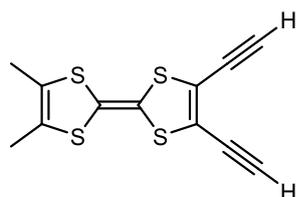
$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 1.97 (s, 6H), 0.25 (s, 9H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 75 MHz) δ (ppm): 125.8, 122.7, 122.0, 114.0, 106.5, 99.7, 94.9, 13.8, -0.29.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 424.0$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{S}_4\text{Si}_2$: C, 50.89; H, 5.69; S, 30.19. *Found*: C, 51.21; H, 5.75; S, 30.05 %.

2,3-Di(ethynyl)-6,7-dimethyltetraathiafulvalene **11**

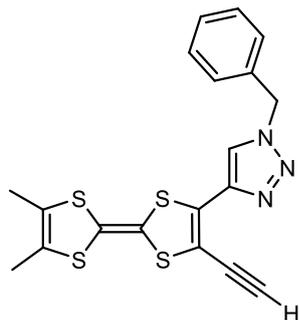


To a degassed solution of **10** (150 mg, 0.35 mmol) in THF/methanol (20 mL, 1:1 v/v), tetrabutylammonium fluoride (850 μL , 0.85 mmol) (1 M solution in THF) was added. The

reaction mixture was stirred at RT during 45 min and then the solvents were removed under vacuum. The crude product was then purified by flash chromatography over neutral alumina (CH_2Cl_2 as eluent) to yield **11** as an orange-brown solid (70 mg, 71%) which was directly engaged in the next step.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 3.44 (s, 2H), 2.00 (s, 6H).

ortho-dimethylTTF-2-(1,2,3-triazole)-3-ethynyl **12**

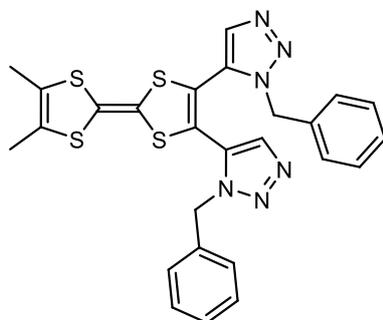


In a Schlenk tube **11** (70 mg, 0.25 mmol), benzyl azide (90 mg, 0.75 mmol) and CuI (5.7 mg, 6 mol %) were dissolved in CHCl_3 (5 mL) and *N,N*-diisopropylethylamine (3 mL). The reaction mixture was heated at 65°C overnight and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:1, and a few drops of NEt_3 as eluent, $R_f = 0.4$) to yield **12** as a dark orange solid (10 mg, 10%).

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{NEt}_3$, 300 MHz) δ (ppm): 8.16 (s, 1H), 7.44-7.39 (m, 3H), 7.30 (m, 2H), 5.60 (s, 2H), 3.61 (s, 1H), 1.98 (s, 6H).

MS (MALDI-TOF) $m/z = 413.2$ (M^+).

ortho-dimethylTTF-bis(1,2,3-triazole) 13



In a Schlenk flask, **11** (120 mg, 0.28 mmol), benzyl azide (112 mg, 0.85 mmol) and $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (14 mg, 6 mol %) were dissolved in dry THF (8 mL). The reaction mixture was heated 24 h at 65°C and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1 as eluent) to yield **13** as a brown solid

(35mg, 15%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by vapor diffusion of pentane onto a CH_2Cl_2 solution of **13**.

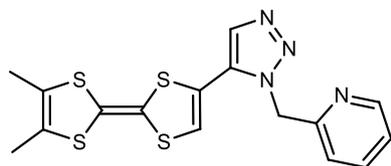
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm): 7.43-7.37 (m, 6H), 7.30-7.26 (m, 4H), 6.54 (s, 2H), 5.41 (s, 4H), 2.08 (s, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ (ppm): 134.6, 134.5, 129.0, 128.9, 128.2, 127.2, 123.1, 121.7, 117.7, 65.7, 13.6.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 545.2$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_4$: C, 57.12; H, 4.06; N, 15.37; S, 23.46. *Found*: C, 56.86; H, 4.20; N, 14.43; S, 21.96 %.

1-picolyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **14**



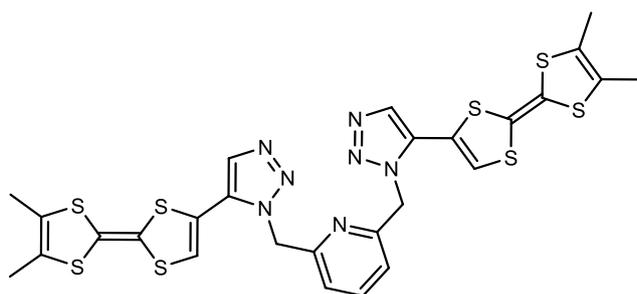
In a Schlenk flask, **3b** (120 mg, 0.47 mmol), 2-(azidomethyl)pyridine (100 mg, 0.75 mmol) and $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (22 mg, 6 mol %) were dissolved in dry THF (8 mL). The reaction mixture was heated 24 h at 65°C and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:1 as eluent, $R_f = 0.3$) to yield **14** as a brown solid (137 mg, 75%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by slow evaporation of solvent from a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1) solution of **14**.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm): 7.43-7.37 (m, 6H), 7.30-7.26 (m, 4H), 6.54 (s, 2H), 5.41 (s, 4H), 2.08 (s, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ (ppm): 154.5, 149.8, 137.5, 134.1, 130.2, 123.5, 123.0, 122.9, 122.3, 121.9, 119.3, 53.8, 13.8.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 389.1$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4$: C, 49.20; H, 3.61; N, 14.34. *Found*: C, 49.33; H, 3.76; N, 14.05 %.

Bis-(1-lutidyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole) 15

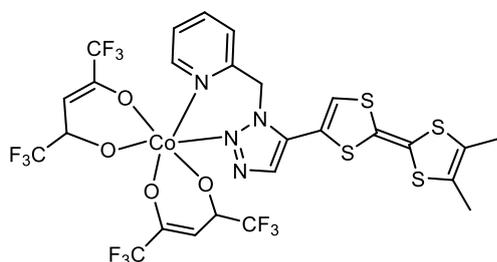
In a Schlenk flask, **3b** (150 mg, 0.59 mmol), 2,6-bis(azidomethyl)pyridine (55 mg, 0.29 mmol) and $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (14 mg, 6 mol %) were dissolved in dry THF (8 mL). The reaction mixture was heated 24 h at 65°C and concentrated under vacuum. The crude product was then purified by chromatography over SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:1 as eluent, $R_f=0.3$) to yield **15** as a light orange solid (157 mg, 77%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by slow evaporation of solvent from a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1) solution of **15**.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm): 7.76 (s, 2H), 7.78-7.73 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.25-7.22 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 6.48 (s, 2H), 5.69 (s, 4H), 1.99 (s, 12H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ (ppm): 154.5, 138.9, 134.2, 130.2, 123.0, 122.9, 122.1, 119.0, 113.1, 105.5, 53.2, 13.8.

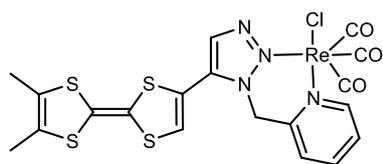
MS (MALDI-TOF) $m/z = 700.6$ (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{S}_8$: C, 46.19; H, 3.30; N, 13.97; S, 36.54. *Found*: C, 46.46; H, 3.37; N, 12.91; S, 37.28%.

(hfac) $_2$ Co(14**) **16****

In a Schlenk tube ligand **14** (20 mg, 0.05 mmol) and $[\text{Co}(\text{hfac})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (24 mg, 0.05 mmol) were stirred at 60°C in a 10 mL mixture hexane/dichloromethane (1:1) during 1 h. Then, the solution was allowed to return to room temperature, and red crystals of **16** were obtained after slow evaporation of the solvents (23 mg, 96%), which were suitable for X-ray analysis.

MS (electrospray) $m/z = 656.04$ (M-hfac^+).

ClRe(CO)₃(**14**)**17**

In a Schlenk tube, a mixture of Re(CO)₅Cl (14 mg, 0.04 mmol) and ligand **14** (15 mg, 0.04 mmol) was refluxed in 10 mL of toluene for 2 h. The solvent was removed and the crude product was then purified by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂/AcOEt 4:1 as eluent, R_f = 0.3) to yield **17** as an orange-red solid (22 mg, 82%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by slow diffusion of diethyl ether into a CH₂Cl₂ solution of **17**.

MS (electrospray) m/z = 695.09 (M⁺).

IR (cm⁻¹): 2024, 1944, 1879 (ν_{C=O}).

Cd(**15**)₄(H₂O)₄(ClO₄)₂**18**

In a Schlenk tube, solutions of [Cd(ClO₄)₂] \cdot xH₂O (6.2 mg, 0.02 mmol, in 2 mL CH₃CN) and ligand **15** (28 mg, 0.04 mmol, in 6 mL CH₂Cl₂) were combined and stirred for a 1 h. The brown precipitate formed was filtrated and redissolved in a 6 mL of CH₃CN/DMF (1:1) mixture. Then, a slow diffusion of diethyl ether into the previous solution afforded dark red parallelepiped crystals of **18** (26 mg, 83%), which were suitable for X-ray analysis.

MS (electrospray) m/z = 1550.8 ([Cd(**15**)₂(H₂O)₂]⁺).

Zn(**15**)₄(H₂O)₂(OTf)₂**19**

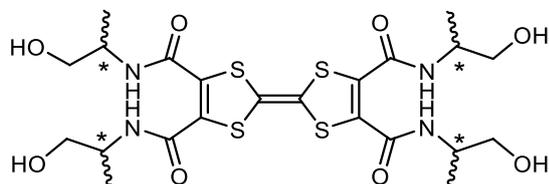
In a Schlenk tube, solutions of Zn(OTf)₂ (7.3 mg, 0.02 mmol, in 2 mL MeOH) and ligand **15** (28 mg, 0.04 mmol, in 6 mL CH₂Cl₂) were combined and stirred for a 1 h. Then, a slow diffusion of diethyl ether/hexane (1:1) mixture into the resulting solution afforded dark red parallelepiped crystals of **19** (28 mg, 87%), which were suitable for X-ray analysis.

MS (electrospray) m/z = 734.7 ([Zn(**15**)₂]⁺), 1084.2 ([Zn(**15**)₃(H₂O)]⁺), 1436.2 ([Zn(**15**)₄]⁺).

[Cl₁₀Cd₅(**15**)₂(CH₃CN)₂]_n**20**

In a Schlenk tube, a mixture of CdCl₂ (5.5 mg, 0.03 mmol) and ligand **15** (31 mg, 0.03 mmol) was refluxed in 8 mL of a CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) mixture for 2h. The reaction mixture was then allowed to cool to room temperature and the solution turned turbid. DMF was added dropwise until the mixture was completely solubilized. Then, a slow diffusion of diethyl ether into the resulting solution afforded dark red crystals of **20** (12 mg, 57 %), which were suitable for X-ray analysis.

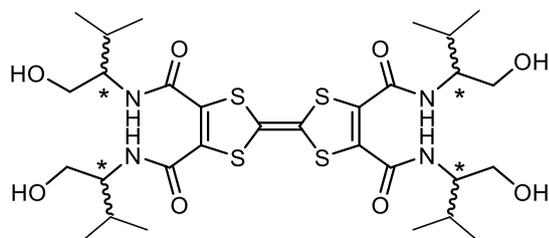
Chapter V

2-(*R/S*)-N-(1-Hydroxy-propyl)-TTF-tetra(amide)**21a/b**

TTF-tetra(methylcarboxylate) (1.0 g, 2.3 mmol) and (*R/S*)-alaninol (912 μ L, 11.5 mmol) were added in a Schlenk flask with 4 mL of toluene. NaH (8 mg, 0.4 mmol; 60% dispersion in mineral oil) was then added into the flask under nitrogen, which was sealed and placed at 70 $^{\circ}$ C. After 12 h the mixture was filtered, and then washed thoroughly with dichloromethane and THF. After drying the remaining solid, **21a/b** was obtained as a brown powder (850 mg, 61%) pure enough to be used for the next step without further purification.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz) δ (ppm): 8.56 (m, 1H), 4.78 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H), 3.84 (m, 1H), 3.62 (m, 2H), 1.06 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

MALDI-TOF-MS $m/z = 608.3$ (M^+).

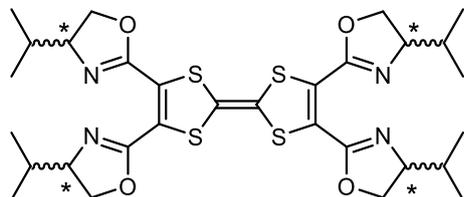
2-(*R/S*)-N-(1-Hydroxy-3-methyl-butyl)-TTF-tetra(amide)**22a/b**

TTF-tetra(methylcarboxylate) (1.0 g, 2.3 mmol) and (*R/S*)-valinol (1.3 mL, 11.5 mmol) were added in a Schlenk flask with 4 mL of toluene. NaH (8 mg, 0.4 mmol; 60% dispersion in mineral oil) was then added into the flask under nitrogen, which was sealed and placed at 70 $^{\circ}$ C. After 12 h the mixture was filtered, and then washed thoroughly with dichloromethane and THF. After drying the remaining solid, **21a/b** was obtained as a brown powder (1.07 g, 65%) pure enough to be used for the next step without further purification.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz) δ (ppm): 8.61 (m, 1H), 4.69 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H), 3.65 (m, 1H), 3.42 (m, 2H), 1.83 (m, 1H), 0.88 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

MALDI-TOF-MS $m/z = 720.3$ (M^+).

Anal. Calcd for C₃₀H₄₈N₇O₈S₄: C, 49.98; H, 6.71; N, 7.77; S, 17.79. Found: C, 47.65; H, 6.40; N, 7.32; S, 16.89%.

2-(R/S)-N-(1-Hydroxy-propyl)-TTF-tetra(amide)**24a/b**

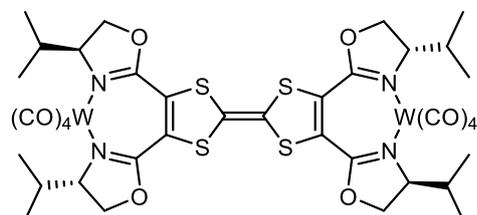
To solution of bis(bis-hydroxyamide) **22a/b** (600 mg, 0.83 mmol) and NEt₃ (0.93 mL, 6.7 mmol) in THF (100 mL), methanesulfonyl chloride (MsCl) (515 μL, 6.7 mmol) was added and, after 30 min of stirring at 0 °C, NEt₃ (6.9 mL, 50 mmol) was further added and the reaction mixture thus obtained was heated at 70 °C for 16 h. After evaporation of the solvent, the crude product was purified by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂/AcOEt 9:1 as eluent) to yield **24a/b** as a dark red solid (362 mg, 67%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 4.31 (td, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.15-3.97 (m, 2H), 1.80 (m, 1H), 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.90 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 159.5, 158.0, 156.4, 143.8, 126.6, 121.3, 109.2, 107.1, 72.8, 71.1, 32.51, 18.8, 18.2.

MALDI-TOF-MS *m/z* = 649.2 (M⁺).

Anal. Calcd for C₃₀H₄₀N₄O₄S₄: C, 55.53; H, 6.21; N, 8.63; S, 19.77. Found: C, 54.87; H, 6.26; N, 8.06; S, 19.65%.

(3a)W(CO)₄**25**

In a Schlenk tube, W(CO)₄(piperidine)₂ (57 mg, 0.12 mmol) and **24b** (33 mg, 50 μmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (20 ml) and the resulting solution heated to reflux for 2 h. The red solution became darker. After evaporation of the solvent, the crude product was purified by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂ as eluent) to yield **25** as a dark purple powder (58 mg, 92%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by vapor diffusion of pentane onto a CHCl₃ solution of **25**.

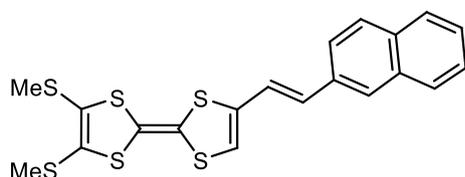
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 4.45-4.40 (m, 2H), 4.26 (tD, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.71 (m, 1H), 0.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.71 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

MALDI-TOF-MS $m/z = 649.3$ ($[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_4]^+$), 1016.0 ($[\text{M}-8\text{CO}]^+$), 1184.1 ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$), 1242.3 (M^+).

IR (cm^{-1}): 3070-3021-2929-2860 (C-H), 2090-2054-1991-1915 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1601-1523-1442 (C=C, C=N).

Chapter VI

trans-6-ethynyl(naphtyl)-6',7'-di(methylthiolalte)-tetrathiafulvalene **5**



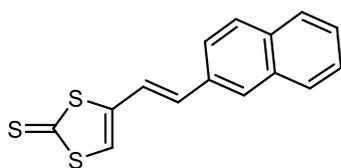
To a suspension of methyl-2-naphtyltriphenylphosphonium bromide **4** (1.0 g, 2.07 mmol) in dry THF (30 mL) and cooled to -78°C under argon, was added dropwise *n*-butyllithium (1.36 mL, 2.17 mmol) (1.6 M solution in hexane), and the resulting solution (orange) was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT over 30 min (turn to red color), then re-cooled to -78°C . A solution of $(\text{MeS})_2\text{TTF}$ -aldehyde **2** (672 mg, 2.07 mmol) in THF (5 mL), which was synthesized in 1 step from $(\text{MeS})_2\text{TTF}$ and in 67 % yield using a known procedure,¹ was then added dropwise, and the resulting solution was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT and stirred for 4 hours. The reaction mixture was filtered over celite and concentrated in vacuo. After chromatography over SiO_2 (hexane as eluent, $R_f = 0.7$), **5** was obtained as orange solid (770 mg, 83%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 7.86-7.81 (m, 4H), 7.64-7.59 (m, 1H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.03 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H_{trans}), 6.61 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H_{trans}), 2.49 (s, 3H), 2.47 (s, 3H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 136.0, 133.8, 133.6, 133.2, 132.3, 128.5, 128.1, 127.7, 127.6, 127.5, 127.1, 126.6, 126.3, 123.1, 120.5, 118.2, 113.8, 108.4, 19.3.

MALDI-TOF-MS $m/z = 447.9$ (M^+).

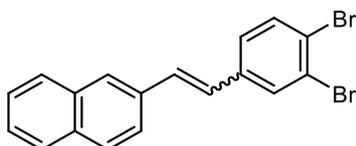
¹ J. Garín, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1994**, 489.

trans-4-(2-(naphthalen-2-yl)vinyl)-1,3-dithiole-2-thione**8**

To a suspension of methyl-2-naphthyltriphenylphosphonium bromide **4** (1.0 g, 2.07 mmol) in dry THF (30 mL) and cooled to -78°C under argon, was added dropwise *n*-butyllithium (1.36 mL, 2.17 mmol) (1.6 M solution in hexane), and the resulting solution (orange) was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT over 30 min (turn to red color), then re-cooled to -78°C . A solution of 2-thioxo-1,3-dithiole-4-carbaldehyde **7** (336 mg, 2.07 mmol) in THF (5 mL), which was synthesized in 1 step from vinylene trithiocarbonate and in 42 % yield using a known procedure,¹ was then added dropwise, and the resulting solution was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT and stirred for 4 hours. The reaction mixture was filtered over celite and concentrated in vacuo. After chromatography over SiO_2 (hexane as eluent, $R_f = 0.7$), **8** was obtained as orange solid (474 mg, 80%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 7.89-7.83 (m, 4H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.56-7.50 (m, 2H), 7.04 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H_{trans}), 6.98 (s, 1H), 6.82 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H_{trans}).

MALDI-TOF-MS $m/z = 285.9$ (M^+).

2-(3,4-dibromostyryl)naphthalene**9**

To a suspension of phosphonium bromide **4** (1.3 g, 2.69 mmol) in dry THF (30 mL) and cooled to -78°C under argon, was added dropwise *n*-butyllithium 1.6M in hexanes (1.77 mL, 1.05 eq.) over 5 min, and the resulting solution (orange) was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT over 30 min (turn to red color), then re-cooled to -78°C . A solution of 3,4-dibromobenzaldehyde (710 mg, 2.69 mmol) in THF (5 mL) was then added dropwise, and the resulting solution (pale yellow) was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT and stirred for 4 hours. The reaction mixture was filtered over celite and concentrated in vacuo. After chromatography over SiO_2 (hexane as eluent, $R_f = 0.7$), **9** was obtained as a pale yellow oil (*cis*+*trans* mixture) (850 mg, 82%).

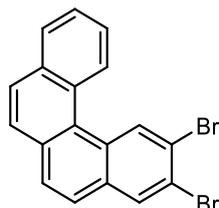
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 7.89-7.80 (m, 5H), 7.78-7.72 (m, 1.5H), 7.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.60 (m, 0.25H) 7.56-7.49 (m, 2.25H), 7.44 (d, $J = 8.3$ Hz, 0.25H), 7.38-7.32 (m, 1H), 7.30 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H_{trans}), 7.13 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H_{trans}), 6.86 (d, $J = 12.2$ Hz, $0.25\text{H}_{\text{cis}}$), 6.56 (d, $J = 12.2$ Hz, $0.25\text{H}_{\text{cis}}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 138.3, 134.0, 133.8, 133.7, 133.3, 131.4, 130.8, 129.0, 128.5, 128.2, 127.8, 127.3, 130.0, 126.6, 126.4, 126.3, 125.2, 123.3.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 487.96$ (M^+).

Anal. Calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2$: C, 55.71; H, 3.12. Found: C, 55.78; H, 3.09%.

2,3-dibromobenzo[c]phenanthrene **10**



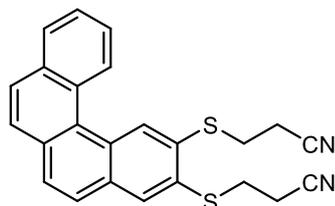
2-(3,4-dibromostyryl)naphthalene **9** (*cis+trans* mixture), (700 mg, 1.80 mmol), and iodine (catalytic amount) were dissolved in toluene (700 mL) and placed in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150W). The mixture was irradiated for one night. After evaporation of the solvent and purification by chromatography over SiO_2 (pentane as eluent, $R_f = 0.7$), **10**, in mixture with other isomere, was obtained as a pale yellow oil (550 mg, 79%).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 9.38 (s, 1H), 9.29 (s, 0.5H), 9.07 (d, $J = 8.5$ Hz, 0.5H), 8.97 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.06-8.00 (m, 2H), 7.96-7.91 (m, 2H), 7.90-7.65 (m, 9H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 133.6, 133.5, 133.3, 132.5, 132.4, 131.9, 131.5, 131.41, 131.38, 130.2, 130.1, 130.0, 129.8, 129.0, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.4, 127.1, 127.0, 126.9, 126.71, 126.67, 126.60, 126.4, 126.2, 126.0, 125.8, 122.4, 121.8, 120.6.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 385.9$ (M^+).

3,3'-(benzo[c]phenanthrene-2,3-diylbis(sulfaneyl))dipropenenitrile **12**



2,3-dibromobenzo[c]phenanthrene **10** (500 mg, 1.30 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (150 mg, 10% mol.) and 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **11** (1.17 g, 3.11 mmol), which was synthesized in

3 steps from 3-bromopropionitrile and in 29 % yield using a known procedure,² were placed in a schlenk and dissolved in dry toluene (20 mL). The reaction mixture was stirred 2 days under argon at 110°C. After evaporation of the solvent and purification by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂ as eluent, R_f = 0.2), **12** was obtained as a white solid (377 mg, 73%).

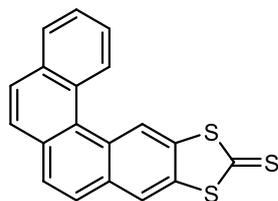
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 9.24 (s, 1H), 9.00 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.01-7.78 (m, 6H), 7.71 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.42-3.38 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.37-3.32 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.84-2.79 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.76-2.71 (t, J = 7.3 Hz, 2H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 133.7, 133.4, 133.3, 132.4, 131.9, 131.5, 130.2, 129.8, 129.5, 128.9, 128.7, 128.4, 127.2, 126.9, 126.7, 126.6, 126.5, 126.2, 117.9, 117.8, 30.0, 29.2, 18.1, 18.0.

MS (MALDI-TOF) m/z = 397.9 (M⁺).

Anal. Calc. for C₂₄H₁₈N₂S₂: C, 72.33; H, 4.55; N, 7.03; S, 16.09. Found: C, 71.75; H, 4.43; N, 6.96; S, 15.90%.

2,4-dithiole-(3-thione)-benzo[c]phenanthrene **13a**



3,3'-(benzo[c]phenanthrene-2,3-diylbis(sulfaneydiyl))dipropenenitrile **12** (300 mg, 0.75 mmol), was placed in a schlenk and dissolved in dry THF (10 mL). Tetrabutylammonium hydroxide (1 M in solution with methanol) was added (1.57 mL, 1.57 mmol) and the resulting solution was stirred 1 h and turned to orange-red color. Thiophosgene was then added to the solution (58 μL, 0.75 mmol) and the reaction mixture, which turned to a yellow solution, was stirred 2 h. After evaporation of the solvent through vacuum ramp and purification by chromatography over SiO₂ (hexane/CH₂Cl₂ 1:1 as eluent, R_f = 0.5), **13a** was obtained as a yellow solid (191 mg, 76%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by recrystallization in toluene.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm): 9.20 (s, 1H), 9.00 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.12-8.08 (m, 2H), 7.98 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.93-7.85 (m, 3H), 7.81-7.76 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.73-7.69 (m, 1H).

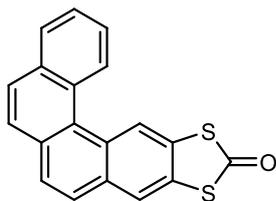
² a) R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer, *Org. Synth.*, **2004**, *Coll. 10*, 234; b) R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer, *Org. Synth.*, **2000**, *Coll. 77*, 186; c) D. Demeter, P. Blanchard, I. Grosu, J. Roncali, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *9*, 1587.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 212.8, 139.7, 138.8, 133.7, 132.3, 131.4, 129.9, 129.2, 128.9, 128.6, 128.4, 127.1, 127.0, 126.7, 126.5, 126.4, 120.5, 120.1.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 334.5$ (M^+).

Anal. Calc. for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{S}_3$: C, 68.23; H, 3.01; S, 28.76 found: C, 68.04; H, 2.99; S, 28.33%.

2,4-dithiole-(3-oxo)-benzo[c]phenanthrene

13b

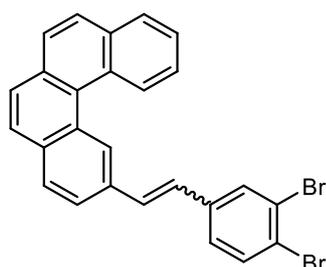
3,3'-(benzo[c]phenanthrene-2,3-diylbis(sulfaneydiyl))dipropanenitrile **12** (120 mg, 0.30 mmol), was placed in a schlenk and dissolved in dry THF (10 mL). Tetrabutylammonium hydroxide (1 M in solution with methanol) was added (626 μL , 0.63 mmol) and the resulting solution was stirred 1 h and turned to orange-red color. Trisphosgene was then added to the solution (90 mg, 0.30 mmol) and the reaction mixture, which turned to a colorless solution, was stirred 2 h. After evaporation of the solvent through vacuum and purification by chromatography over SiO_2 (hexane/ CH_2Cl_2 1:1 as eluent, $R_f = 0.5$), **13b** was obtained as a white solid (70 mg, 73%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm): 9.15 (s, 1H), 8.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.08-8.05 (m, 2H), 7.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.86-7.78 (m, 3H), 7.77-7.66 (qxD, $J = 7.9$ Hz, 2H)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 190.2, 133.6, 132.2, 131.6, 131.2, 130.9, 129.9, 129.0, 128.9, 128.3, 127.9, 127.1, 126.8, 126.7, 126.4, 126.3, 126.2, 122.1, 121.6.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 317.5$ (M^+).

Anal. Calc. for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{OS}_2$: C, 71.67; H, 3.17; S, 20.14. Found: C, 71.51; H, 3.97; S, 19.13.

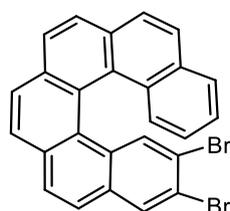
1,2-dibromo-5-(2-(benzo[c]phenanthr-2-yl)vinyl)benzene**17**

To a suspension of phosphonium bromide **16** (600 mg, 1.03 mmol), which was synthesized in 3 steps from methyl-2-naphthyltriphenylphosphonium bromide **4** and in 46 % yield using a known procedure,³ in dry THF (30 mL) and cooled to -78°C under argon, was added dropwise *n*-butyllithium 1.6M in hexanes (675 μL , 1 eq.) over 5 min, and the resulting solution (orange) was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT over 30 min (turn to red color), then re-cooled to -78°C . A solution of 3,4-dibromobenzaldehyde (272 mg, 1.03 mmol) in THF (5 mL) was then added dropwise, and the resulting solution (pale yellow) was stirred at -78°C for 10 min, warmed to RT and stirred for 4 hours. The reaction mixture was filtered over celite and concentrated in vacuo. After chromatography over SiO_2 (hexane as eluent, $R_f = 0.5$), **17** was obtained as a pale yellow oil (*cis+trans* mixture) (376 mg, 75%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm): 9.15 (d, $J = 8.3$ Hz, 0.5H), 9.04 (s, 0.5H), 8.95 (s, 1H), 8.52 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.11-8.02 (m, 1.6H), 7.96-7.81 (m, 7.5H), 7.80-7.64 (m, 5H), 7.56-7.45 (m, 4H), 7.27 (d, $J = 15.1$ Hz, 0.5H_{trans}), 7.22-7.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 16.2$ Hz, 0.5H_{trans}), 6.89 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H_{cis}), 6.56 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H_{cis});

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 138.3, 134.3, 133.7, 133.6, 133.4, 132.8, 131.4, 131.3, 131.2, 130.6, 130.3, 129.1, 128.7, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 127.1, 126.9, 126.43, 126.38, 126.31, 126.0, 125.2, 123.3, 123.0.

MS (electrospray) $m/z = 485.96$ (M^+).

10,11-dibromohexahelicene**18**

1,2-dibromo-5-(2-(benzo[c]phenanthr-2-yl)vinyl)benzene **17** (*cis+trans* mixture), (500 mg, 1.02 mmol) and iodine (catalytic amount) were dissolved in toluene (700 mL) and placed in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150W). The mixture was irradiated for one

³ D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *10*, 3492.

night. After evaporation of the solvent and purification by chromatography over SiO₂ (pentane as eluent, R_f = 0.6), **18** was obtained as a white solid (308 mg, 62%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been obtained by recrystallization in CH₂Cl₂/hexane (2:1).

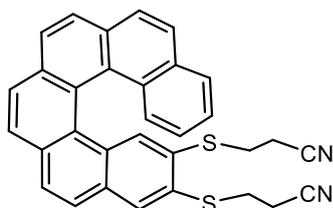
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 8.11-7.96 (m, 8H), 7.94-7.90 (m, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.82 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 133.3, 132.8, 132.3, 131.7, 131.6, 131.5, 129.7, 129.3, 128.3, 128.0, 127.95, 127.9, 127.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.6, 126.2, 125.0, 123.7, 121.2, 120.9.

MS (MALDI-TOF) *m/z* = 485.50 (M⁺).

Anal. Calc. for C₂₆H₁₄Br₂: C, 64.23; H, 2.90. Found: C, 64.02; H, 2.92%.

3,3'-(hexahelicene-10,11-diylbis(sulfaneyl))dipropanenitrile **19**



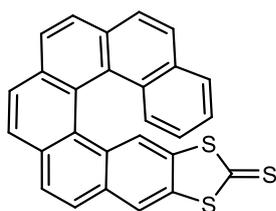
1,2-dibromohexahelicene **18**, (400 mg, 0.82 mmol), Pd(PPh₃)₄ (95 mg, 10 mol %) and 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile (743 mg, 1.98 mmol), which was synthesized in 3 steps from 3-bromopropionitrile and in 29 % yield using a known procedure,² were placed in a schlenk and dissolved in dry toluene (20 mL). The reaction mixture was stirred 2 days under argon at 110°C. After evaporation of the solvent and purification by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂ as eluent, R_f = 0.2), **19** was obtained as a white solid (262 mg, 64%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 8.08-7.99 (m, 7H), 7.96 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.93-7.85 (m, 2H), 7.65-7.62 (m, 2H), 7.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.81 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.23-3.07 (m, 2H), 2.65-2.49 (m, 2H), 2.36-2.12 (m, 4H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 133.6, 133.5, 132.2, 131.8, 131.7, 131.6, 130.8, 130.7, 129.9, 129.5, 129.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.7, 126.2, 125.0, 123.7, 118.0, 117.8, 29.6, 29.0, 17.7, 17.5.

MS (MALDI-TOF) *m/z* = 497.9 (M⁺).

Anal. Calc. for C₃₂H₂₂N₂S₂: C, 77.07; H, 4.45; N, 5.62; S, 12.86. Found: C, 77.07; H, 4.45; N, 5.52; S, 12.06%.

hexaheliceno[11,10-d][1,3]dithiole-9-thione**20**

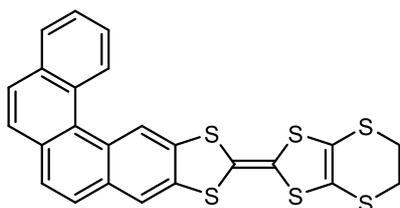
3,3'-(hexahelicene-10,11-diylbis(sulfanediy))dipropanenitrile **19** (200 mg, 0.4 mmol), was placed in a Schlenk tube and dissolved in dry THF (10 mL). Tetrabutylammonium hydroxide (1 M in solution with methanol) was added (834 μ L, 0.83 mmol) and the resulting solution is stirred 1 h and turned to orange-red color. Thiophosgene was then added to the solution (31 μ L, 0.4 mmol) and the reaction mixture, which turned to a yellow solution, was stirred 2 h. After evaporation of the solvent through vacuum and purification by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂ as eluent, R_f = 0.6), **20** was obtained as a yellow solid (116 mg, 67%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm): 8.15-8.00 (m, 7H), 7.95-7.90 (m, 3H), 7.65 (s, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 213.4, 138.1, 138.0, 133.4, 132.1, 131.8, 131.6, 130.7, 129.1, 128.6, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.2, 127.1, 127.0, 126.8, 126.7, 126.3, 126.1, 124.9, 123.6, 120.2, 119.7.

MS (MALDI-TOF) *m/z* = 434.7 (M⁺).

Anal. Calc. for C₂₇H₁₄S₃: C, 74.62; H, 3.25; S, 22.13. Found: C, 73.95; H, 3.59; S, 22.01%.

edt-TTF-[4]helicene**23**

2,4-dithiole-(3-thione)-benzo[*c*]phenanthrene **13a** (100 mg, 0.30 mmol) and an excess of 2-oxo-1,3-dithiole-4,5-ethylenedithiole (200 mg, 0.96 mmol), were placed a schlenk under argon. Dry trimethylphosphite (10 mL) was then added and the resulting mixture was stirred at 130°C for 4h. After evaporation of the trimethylphosphite *via* azeotrope codistillation with toluene (x3), and purification by chromatography over SiO₂ (CS₂/cyclohexane 1:2 as eluent, R_f = 0.3), **23** was obtained as a yellow solid (86 mg, 58%).

¹H NMR (CDCl₃+CS₂ 1:1, 300 MHz) δ (ppm): 8.96 (m, 2H), 8.01 (m, 1H), 7.91-7.61 (m, 7H), 3.37 (m, 4H).

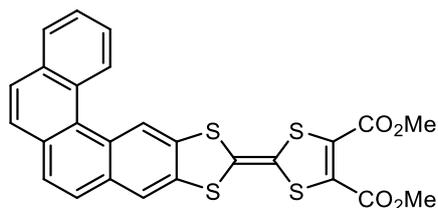
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR ($\text{CDCl}_3+\text{CS}_2$ 1:1, 300 MHz) δ (ppm): 135.7, 133.7, 132.2, 131.2, 130.1, 128.9, 128.8, 127.8, 127.41, 127.36, 126.8, 126.61, 126.58, 126.48, 126.2, 120.6, 119.9, 30.4.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 493.8$ (M^+).

Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{S}_6$: C, 58.26; H, 2.85; S, 38.89. Found: C, 57.77; H, 2.80; S, 38.52%.

diester-TTF-[4]helicene

24



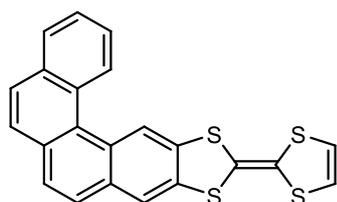
2,4-dithiole-(3-thione)-benzo[*c*]phenanthrene **13a** (200 mg, 0.60 mmol) and an excess of dimethyl 2-oxo-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylate (450 mg, 1.92 mmol) were placed a schlenk under argon. Dry trimethylphosphite (15 mL) was then added and the resulting mixture was stirred at 130°C for 4 h. After evaporation of the trimethylphosphite *via* azeotrope codistillation with toluene (x3), and purification by chromatography over SiO_2 (hexane/ CH_2Cl_2 1:1 as eluent, $R_f = 0.3$), **24** was obtained as a yellow solid (190 mg, 61%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by vapor diffusion of pentane onto a CH_2Cl_2 solution of **24**.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 8.87 (m, 2H), 8.00 (m, 1H), 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.77-7.61 (m, 6H), 3.89 (s, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 159.95, 159.94, 136.1, 135.1, 133.6, 132.0, 131.9, 131.8, 131.1, 129.9, 128.74, 128.71, 127.8, 127.4, 127.2, 126.7, 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 120.5, 119.9, 112.4, 108.9, 53.4.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 519.9$ (M^+).

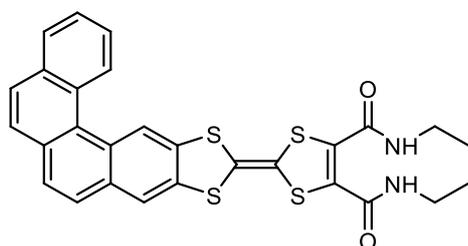
Anal. Calc. for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_4$: C, 59.98; H, 3.01; S, 24.63. Found: C, 60.34; H, 3.55; S, 24.43.

TTF-[4]helicene**25**

Diester-TTF-[4]helicene **24** (100 mg, 0.19 mmol) and an excess of lithium bromide (250 mg, 2.88 mmol) were dissolved in dimethylformamide. The solution was heated at 80-85°C for 1.5 h under normal atmosphere and then at 140°C for 16 h. After cooling to room temperature, brine was added to the reaction mixture. The organic phase was extracted by ethyl acetate, washed with brine and water, and then dried over MgSO₄. After evaporation of the solvent and purification by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂ as eluent), **25** was obtained as a yellow solid (12 mg, 15%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 9.00 (m, 2H), 8.15-7.67 (m, 8H), 6.46 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF) m/z = 403.9 (M⁺).

(N-ethyl)-diamide-TTF-[4]helicene**26**

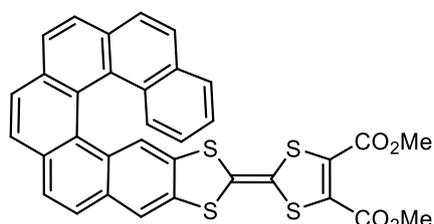
Diester-TTF-[4]helicene **24** (55 mg, 0.10 mmol) was dissolved in 4 mL acetonitrile/THF (2:1) and an excess of ethylamine (70 % in water) were placed in a Schlenk tube under argon. After stirring for four hours, solvents were evaporated under vacuum and an orange-red precipitate appeared which was filtrated and washed with cold acetonitrile followed by ether and **26** was obtained as a red solid (40 mg, 69%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by liquid diffusion of ether/hexane (1:1) onto a THF solution of **26**.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 8.96 (m, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.01-7.63 (m, 8H), 3.41 (qD, *J* = 5.5 Hz, 4H), 1.25 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 159.6, 136.4, 135.5, 134.3, 134.1, 133.6, 132.1, 131.1, 130.0, 128.8, 128.7, 127.8, 127.4, 127.3, 126.7, 126.5, 126.4, 126.3, 126.2, 120.6, 120.0, 35.4, 14.4.

MS (MALDI-TOF) m/z = 546.1 (M⁺).

Anal. Calc. for C₂₈H₂₂N₂O₂S₄+H₂O: C, 59.55; H, 4.28; N, 4.96; S, 22.71. *Found:* C, 60.29; H, 4.10; N, 5.12; S, 22.70.

diester-TTF-[6]helicene**28**

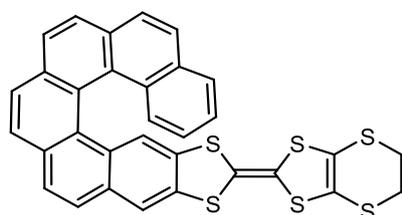
Hexaheliceno[11,10-d][1,3]dithiole-9-thione **20** (100 mg, 0.23 mmol) an excess of dimethyl 2-oxo-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylate (200 mg, 0.85 mmol) were placed a schlenk under argon. Dry trimethylphosphite (10 mL) was then added and the resulting mixture was stirred at 130°C for 4 h. After evaporation of the trimethylphosphite *via* azeotrope codistillation with toluene (x3), and purification by chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂/hexane 1:1 as eluent, Rf=0.4), **28** was obtained as an orange solid (70 mg, 49%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 8.04-7.87 (m, 8H), 7.77 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.67-7.60 (m, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.36 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.81 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.87 (s, 6H).

{¹H}¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 160.0, 134.6, 134.5, 133.2, 131.99, 131.96, 131.8, 131.5, 131.4, 130.4, 129.4, 128.4, 128.1, 127.8, 127.5, 127.4, 127.3, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.6, 126.3, 126.2, 123.9, 124.9, 123.8, 120.4, 119.6, 53.4.

HRMS (electrospray) *m/z* = 619.77 (M⁺).

Anal. Calc. for C₃₄H₂₀O₄S₄: C, 65.78; H, 3.25. *Found:* C, 66.03; H, 3.82.

edt-TTF-[6]helicene**29**

Hexaheliceno[11,10-d][1,3]dithiole-9-thione **20** (100 mg, 0.23 mmol) and an excess of 2-oxo-1,3-dithiole-4,5-ethylenedithiole (150 mg, 0.72 mmol), were placed in a Schlenk tube under argon. Dry trimethylphosphite (10 mL) was then added and the resulting mixture was stirred at 130°C for 4h. After evaporation of the trimethylphosphite *via* azeotrope codistillation with toluene (x3), and purification by chromatography over SiO₂ (CS₂/cyclohexane 1:2 as eluent, Rf = 0.2), **29** was obtained as a yellow solid (56 mg, 41%).

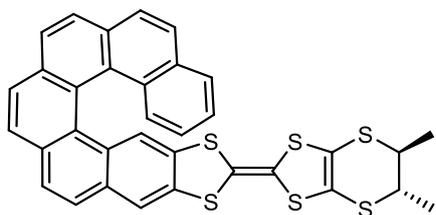
$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3+\text{CS}_2$ 1:1, 300 MHz) δ (ppm): 8.04-7.85 (m, 8H), 7.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.65-7.61 (m, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.81 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 3.32 (s, 4H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3+\text{CS}_2$ 1:1, 300 MHz) δ (ppm): 137.8, 135.1, 134.9, 133.3, 132.0, 131.5, 131.4, 130.4, 129.5, 129.1, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.6, 127.5, 127.3, 127.1, 127.0, 126.8, 126.3, 126.2, 125.4, 125.0, 123.9, 120.2, 119.5, 30.3.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 594.0$ (M^+).

(*S,S*)-(Me)₂-edt-TTF-[6]helicene

30



Hexaheliceno[11,10-d][1,3]dithiole-9-thione **20** (100 mg, 0.23 mmol) and an excess of (*S,S*)-7,8-dimethyl-2-oxo-1,3-dithiole-4,5-ethylenedithiole (150 mg, 0.24 mmol), which was synthesized using a known procedure,⁴ were placed in a Schlenk tube under argon. Dry trimethylphosphite (10 mL) was then added and the resulting mixture was stirred at 130°C for 4h. After evaporation of the trimethylphosphite *via* azeotrope codistillation with toluene (x3), and purification by chromatography over SiO_2 ($\text{CS}_2/\text{cyclohexane}$ 1:2 as eluent, $R_f = 0.2$), **30** was obtained as a yellow solid (62 mg, 43%).

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3+\text{CS}_2$ 1:1, 300 MHz) δ (ppm): 8.06-7.86 (m, 8H), 7.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.64-7.61 (m, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.81 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 3.20 (m, 2H), 1.47 (m, 6H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3+\text{CS}_2$ 1:1, 300 MHz) δ (ppm): 135.3, 135.1, 133.4, 132.0, 131.5, 131.4, 130.4, 129.5, 129.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.6, 127.5, 127.34, 127.32, 127.16, 127.09, 126.9, 126.8, 126.4, 126.3, 125.1, 123.9, 120.2, 119.5, 44.4, 21.91, 21.86.

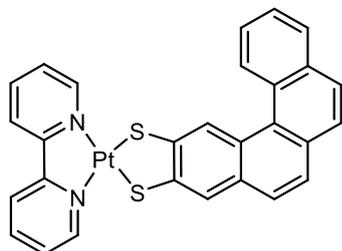
MS (MALDI-TOF) $m/z = 622.1$ (M^+).

⁴ a) J. Dunitz, A. Karrer, J.D. Wallis, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 69, 69; b) N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4061.

Chapter VII

(bipy)Pt[4]helicene-dithiolene

32



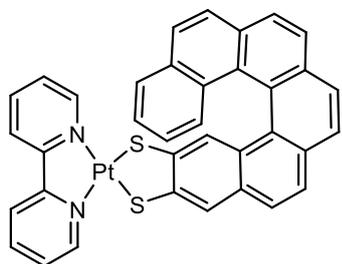
3,3'-(benzo[c]phenanthrene-2,3-diylbis(sulfanediy))dipropanenitrile **12** (150 mg, 0.38 mmol) and cesium hydroxide hydrate (130 mg, 0.77 mmol), were placed in a Schlenk and dissolved in DMF/MeOH (15 mL) solvent mixture. The resulting solution was stirred 1.5 h and turned to yellow color. $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{bipy})$ (160 mg, 0.38 mmol) was then added to the solution and the reaction mixture, which turned to a dark purple solution, was stirred overnight. After partial evaporation of the solvent through vacuum ramp, the resulting solution was precipitated in diethyl ether (20 mL). The precipitate was filtrated and washed with diethyl ether. After a flash chromatography over SiO_2 (CH_2Cl_2 as eluent), **32** was obtained as a dark purple solid (241 mg, 82%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by slow diffusion of cyclohexane into a CH_2Cl_2 solution of **32**.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz) δ (ppm): 9.20 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 9.14 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 9.10 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.96 (s, 1H), 8.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.43 (t, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.98-7.75 (m, 7H), 7.74-7.65 (m, 2H).

MS (MALDI-TOF) $m/z = 641.1$ (M^+).

(bipy)Pt[6]helicene-dithiolene

33



3,3'-(hexahelicene-10,11-diylbis(sulfanediy))dipropanenitrile **19** (100 mg, 0.20 mmol) and cesium hydroxide hydrate (70 mg, 0.42 mmol), were placed in a Schlenk and dissolved in DMF/MeOH (10 mL) solvent mixture. The resulting solution was stirred 1.5 h and turned to yellow color. $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{bipy})$ (85 mg, 0.20 mmol) was then added to the solution and the reaction mixture, which started to precipitate, was stirred overnight. Diethyl ether (20 mL) was added to the reaction mixture and the precipitate was filtrated and washed with diethyl ether. After a

flash chromatography over SiO₂ (CH₂Cl₂ as eluent), **33** was obtained as a dark purple solid (106 mg, 71%). Suitable single crystals for X-ray analysis have been grown by slow diffusion of cyclohexane into a benzonitrile solution of **33**.

¹H NMR (DMSO, 300 MHz) δ (ppm): 9.51 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 9.03 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 8.80 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 8.74-8.56 (m, 2H), 8.52-8.31 (m, 2H), 8.29-7.68 (m, 10H), 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.28 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.79 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H).

MS (MALDI-TOF) *m/z* = 741.1 (M⁺).

Annex B :
Crystallographic data

ANNEX B : Crystallographic data

X-ray diffraction measurements were performed on a Bruker Kappa CCD diffractometer, operating with a Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) X-ray tube with a graphite monochromator. The structures were solved (SHELXS-97) by direct methods and refined (SHELXL-97) by full-matrix least-square procedures on F^2 .¹ All non-H atoms were anisotropically refined, and hydrogen atoms were introduced at calculated positions (riding model), included in structure factor calculations but not refined.

Details about data collection and solution refinement are given in the following pages for the structures below:

CHAPTER IV

- 1-benzyl-4-tetrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **4a**
- 1-benzyl-5-tetrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **5a**
- 1-benzyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **5b**
- 1-butyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **6b**
- (hfac)₂Cu(**5a**)₂ **7a**
- (hfac)₂Cu(**5b**)₂ **7b**
- 1-benzyl-3-methyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazolium·BF₄ **8**
- 2,3-Di(trimethylsilylethynyl)-6,7-dimethyltétrathiafulvalene **10**
- ortho-dimethylTTF-bis(1,2,3-triazole) **13**
- 1-picolyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **14**
- Bis-(1-lutidyl-5-(6',7'-dimethyltetrathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole) **15**
- (hfac)₂Co(**14**) **16**
- ClRe(CO)₃(**14**) **17**
- Cd(**15**)₄(H₂O)₄(ClO₄)₂ **18**
- Zn(**15**)₄(H₂O)₂(OTf)₂ **19**
- (Cl₁₀Cd₅(**15**)₂(AcCN)₂)_n **20**

¹ G. M. Sheldrick, *Programs for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.

CHAPTER V

$[(W(CO)_4)_2((S,S,S,S)\text{-TTF-tetra}(iPr\text{-Ox}))]\cdot CHCl_3$ **25**

CHAPTER VI

trans-6-ethynyl(naphtyl)-6',7'-di(methylthiolalte)-tetrathiafulvalene **5**

(*M*)-2,4-dithiole-(3-thione)-[4]helicene **13a**

(*P*)-2,4-dithiole-(3-thione)-[4]helicene **13a**

(*M*)-2,3-dibromo[6]helicene **18**

(*P*)-2,3-dibromo[6]helicene **18**

(*rac*)-edt-TTF-[4]helicene **23**

(*rac*)-diester-TTF-[4]helicene·CH₂Cl₂ **24**

(*rac*)-diamide-TTF-[4]helicene **26**

(*rac*)- diester-TTF-[6]helicene **28**

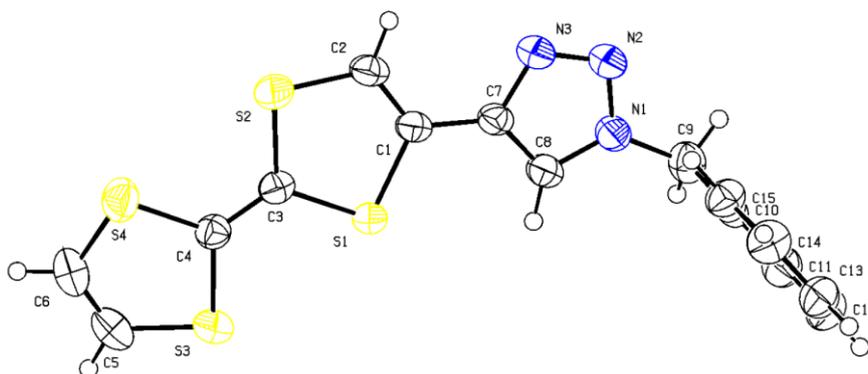
(*M*)-edt-TTF-[6]helicene **29**

CHAPTER VII

(*rac*)-(bipy)Pt[4]helicene-dithiolene **32**

(*rac*)-(bipy)Pt[6]helicene-dithiolene **33**

1-benzyl-4-tetrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **4a**

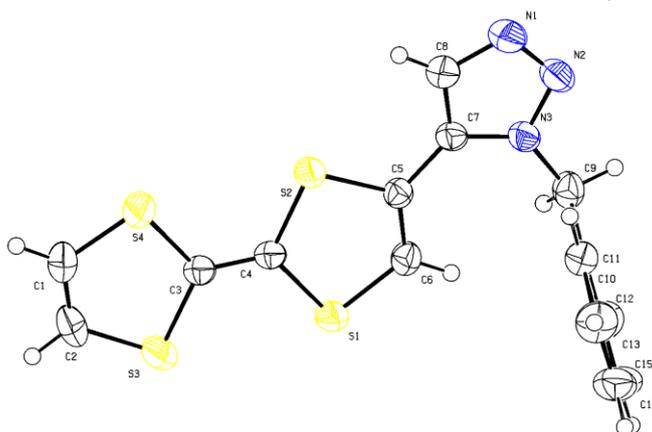


Empirical formula	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ S ₄	
Formula weight	361.51	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.2917(2) Å	α = 98.723(5)°.
	b = 11.3734(5) Å	β = 96.622(4)°.
	c = 11.4902(8) Å	γ = 101.683(3)°.
Volume	786.76(7) Å ³	
Z	2	
Calculated density	1.526 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.601 mm ⁻¹	
F(000)	372	
Crystal size	0.5 x 0.5 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	3.63 to 27.50°.	
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected / unique	16650 / 3594 [R(int) = 0.0454]	
Completeness to theta = 27.50	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3594 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0757	
R indices (all data)	R1 = 0.0924, wR2 = 0.0898	
Largest diff. peak and hole	0.311 and -0.225 e.Å ⁻³	

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C3	1.759(2)	C3—S1—C1	94.99(11)
S1—C1	1.760(2)	C2—S2—C3	94.83(12)
S2—C2	1.736(3)	C5—S3—C4	93.82(13)
S2—C3	1.761(2)	C6—S4—C4	94.03(14)
S3—C5	1.742(3)	N2—N1—C8	110.4(2)
S3—C4	1.762(2)	N2—N1—C9	120.8(2)
S4—C6	1.734(3)	C8—N1—C9	128.8(2)
S4—C4	1.760(2)	N3—N2—N1	107.5(2)
N1—N2	1.340(3)	N2—N3—C7	108.8(2)
N1—C8	1.345(3)	C4—C3—S1	123.61(18)
N1—C9	1.458(3)	C4—C3—S2	122.26(18)
N2—N3	1.317(3)	S1—C3—S2	114.13(13)
N3—C7	1.366(3)	C3—C4—S4	122.97(18)
C3—C4	1.335(3)	C3—C4—S3	123.40(18)
C13—C14	1.371(4)	S4—C4—S3	113.58(13)
C13—C12	1.371(4)	C14—C13—C12	119.5(3)
C1—C2	1.330(3)	C2—C1—C7	125.6(2)
C1—C7	1.456(3)	C2—C1—S1	116.63(19)
C7—C8	1.364(3)	C7—C1—S1	117.71(17)
C9—C10	1.505(3)	C8—C7—N3	107.7(2)
C10—C11	1.378(3)	C8—C7—C1	130.7(2)
C10—C15	1.386(3)	N3—C7—C1	121.6(2)
C12—C11	1.378(4)	N1—C9—C10	113.1(2)
C15—C14	1.381(4)	C11—C10—C15	118.4(2)
C6—C5	1.317(4)	C11—C10—C9	119.1(2)
		C15—C10—C9	122.4(2)
		C13—C12—C11	120.2(3)
		C1—C2—S2	118.72(19)
		C14—C15—C10	120.3(2)
		C13—C14—C15	120.5(3)
		C12—C11—C10	121.0(3)
		C5—C6—S4	118.1(2)
		C6—C5—S3	117.8(2)
		N1—C8—C7	105.7(2)

1-benzyl-5-tetrathiafulvalenyl-1,2,3-triazole **5a**

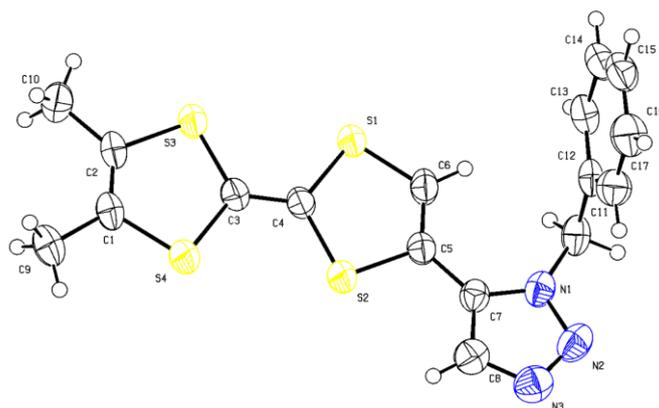


Empirical formula	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ S ₄	
Formula weight	361.51	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P c a b	
Unit cell dimensions	a = 7.7058(6) Å	α = 90°.
	b = 19.852(3) Å	β = 90°.
	c = 20.971(3) Å	γ = 90°.
Volume	3208.0(7) Å ³	
Z	8	
Calculated density	1.497 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.590 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Crystal size	0.6 x 0.2 x 0.2 mm	
Theta range for data collection	2.83 to 27.49°.	
Limiting indices	-8<=h<=9, -25<=k<=25, -27<=l<=27	
Reflections collected / unique	32204 / 3665 [R(int) = 0.0765]	
Completeness to theta = 27.49	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3665 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F ²	1.114	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0523, wR2 = 0.0767	
R indices (all data)	R1 = 0.1190, wR2 = 0.0929	
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.303 e.Å ⁻³	

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C6	1.727(3)	C6—S1—C4	94.85(13)
S1—C4	1.760(3)	C4—S2—C5	95.68(13)
S2—C4	1.757(3)	C2—S3—C3	94.08(16)
S2—C5	1.763(3)	C1—S4—C3	95.05(16)
S3—C2	1.728(3)	C2—C1—S4	117.4(3)
S3—C3	1.755(3)	C1—C2—S3	119.1(3)
S4—C1	1.721(3)	C4—C3—S3	123.4(2)
S4—C3	1.757(3)	C4—C3—S4	122.6(2)
C1—C2	1.311(5)	S3—C3—S4	113.97(16)
C3—C4	1.338(4)	C3—C4—S2	122.9(2)
C5—C6	1.334(4)	C3—C4—S1	123.0(2)
C5—C7	1.455(4)	S2—C4—S1	114.16(16)
C7—N3	1.368(3)	C6—C5—C7	130.8(3)
C7—C8	1.368(4)	C6—C5—S2	115.5(2)
C8—N1	1.355(4)	C7—C5—S2	113.6(2)
C9—N3	1.454(3)	C5—C6—S1	119.8(2)
C9—C10	1.514(4)	N3—C7—C8	103.4(2)
C10—C13	1.379(4)	N3—C7—C5	127.2(2)
C10—C11	1.380(4)	C8—C7—C5	129.3(3)
C11—C12	1.392(4)	N1—C8—C7	110.0(3)
C12—C15	1.374(5)	N3—C9—C10	113.8(2)
C13—C14	1.373(4)	C13—C10—C11	118.6(3)
C14—C15	1.366(5)	C13—C10—C9	119.4(3)
N1—N2	1.309(3)	C11—C10—C9	122.0(3)
N2—N3	1.353(3)	C10—C11—C12	119.9(3)
		C15—C12—C11	120.4(3)
		C14—C13—C10	121.4(3)
		C15—C14—C13	120.0(3)
		C14—C15—C12	119.6(3)
		N2—N1—C8	108.3(3)
		N1—N2—N3	107.8(2)
		N2—N3—C7	110.5(2)
		N2—N3—C9	118.2(2)
		C7—N3—C9	131.4(2)

1-benzyl-5-(6',7'-dimethyltetraathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **5b**

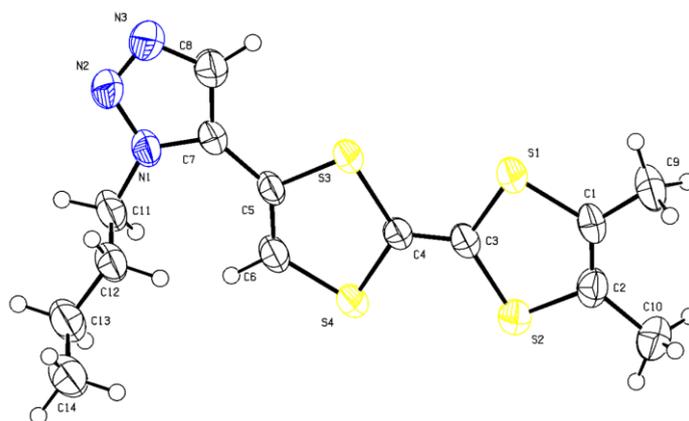


Empirical formula	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₄
Formula weight	389.56
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 6.655(3) Å α = 84.081(15)°. b = 9.5467(17) Å β = 84.93(2)°. c = 14.134(3) Å γ = 78.43(3)°.
Volume	872.9(5) Å ³
Z	2
Calculated density	1.482 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.548 mm ⁻¹
F(000)	404
Crystal size	0.4 x 0.08 x 0.03 mm
Theta range for data collection	3.48 to 25.59°.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	14203 / 3263 [R(int) = 0.0564]
Completeness to theta = 25.59	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3263 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1104
R indices (all data)	R ₁ = 0.0925, wR ₂ = 0.1298
Largest diff. peak and hole	0.302 and -0.357 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C4	1.754(3)	C6—S1—C4	94.26(16)
S2—C5	1.752(3)	C5—S2—C4	95.78(16)
S2—C4	1.753(3)	C3—S3—C2	95.67(17)
S3—C3	1.752(3)	C3—S4—C1	95.58(17)
S3—C2	1.763(3)	C4—C3—S4	121.8(3)
S4—C3	1.747(3)	C4—C3—S3	124.0(3)
S4—C1	1.763(4)	S4—C3—S3	114.18(19)
C3—C4	1.350(5)	C6—C5—C7	130.1(3)
C10—C2	1.505(5)	C6—C5—S2	115.4(3)
C5—C6	1.329(5)	C7—C5—S2	114.4(2)
C5—C7	1.463(5)	N3—C7—C8	103.8(3)
C7—N3	1.364(4)	N3—C7—C5	127.0(3)
C7—C8	1.372(5)	C8—C7—C5	129.2(3)
N3—C11	1.473(5)	N2—N3—C7	110.7(3)
C2—C1	1.321(5)	N2—N3—C11	118.1(3)
C13—C12	1.377(5)	C7—N3—C11	131.2(3)
C13—C14	1.389(5)	C1—C2—C10	126.6(3)
N1—N2	1.316(4)	C1—C2—S3	117.1(3)
N1—C8	1.365(5)	C10—C2—S3	116.3(3)
C14—C15	1.377(5)	C3—C4—S2	123.2(3)
C12—C17	1.382(5)	C3—C4—S1	122.3(3)
C12—C11	1.513(5)	S2—C4—S1	114.43(19)
C1—C9	1.491(5)	C5—C6—S1	119.9(3)
C16—C15	1.374(5)	C12—C13—C14	120.1(3)
C16—C17	1.375(5)	N2—N1—C8	108.1(3)
		C15—C14—C13	120.4(4)
		C13—C12—C17	119.0(4)
		C13—C12—C11	120.1(3)
		C17—C12—C11	120.8(3)
		N1—C8—C7	109.7(3)
		C2—C1—C9	126.1(3)
		C2—C1—S4	117.5(3)
		C9—C1—S4	116.4(3)
		N1—N2—N3	107.8(3)
		C15—C16—C17	120.5(4)
		N3—C11—C12	113.3(3)
		C16—C17—C12	120.7(4)
		C16—C15—C14	119.3(4)

1-butyl-5-(6',7'-dimethyltetraathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **6b**

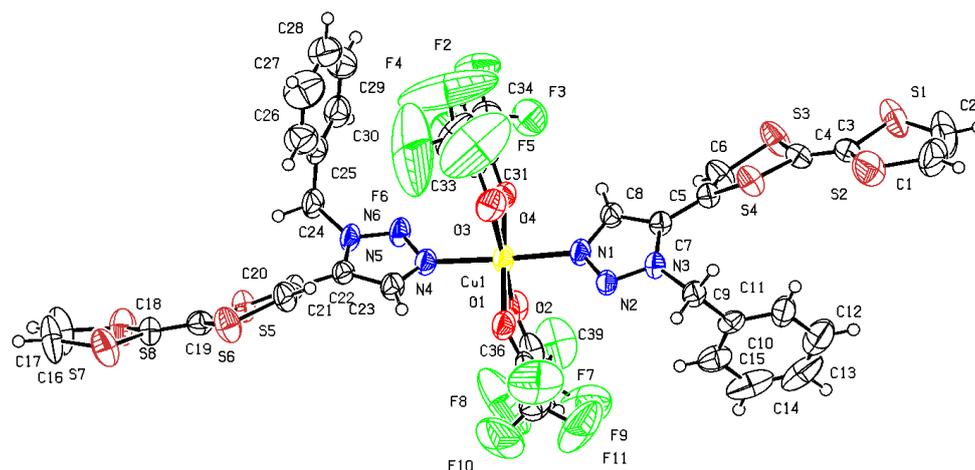


Empirical formula	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S ₄
Formula weight	355.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 5.3381(5) Å α = 90°. b = 25.8440(19) Å β = 99.555(7)°. c = 11.0690(10) Å γ = 90°.
Volume	1505.9(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.568 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.626 mm ⁻¹
F(000)	744
Crystal size	0.6 x 0.1 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.15 to 27.50°.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -33 ≤ k ≤ 32, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	17019 / 3380 [R(int) = 0.0783]
Completeness to theta = 27.50	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3380 / 0 / 190
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0579, wR ₂ = 0.1453
R indices (all data)	R ₁ = 0.1176, wR ₂ = 0.1640
Largest diff. peak and hole	0.393 and -0.302 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C3	1.650(3)	C3—S1—C1	91.74(18)
S1—C1	1.724(4)	C2—S2—C3	95.45(18)
S2—C2	1.621(4)	C5—S3—C4	95.14(16)
S2—C3	1.753(4)	C4—S4—C6	90.51(17)
S3—C5	1.609(3)	C7—N1—N2	111.4(3)
S3—C4	1.755(4)	C7—N1—C11	128.6(3)
S4—C4	1.648(3)	N2—N1—C11	120.0(3)
S4—C6	1.690(4)	N3—N2—N1	110.6(3)
N1—C7	1.252(4)	N3—N2—C8	39.8(2)
N1—N2	1.347(4)	N1—N2—C8	70.8(2)
N1—C11	1.372(4)	N2—N3—C8	103.7(3)
N2—N3	1.204(4)	C2—C1—C9	126.0(4)
N2—C8	1.966(5)	C2—C1—S1	120.8(3)
N3—C8	1.295(5)	C9—C1—S1	113.2(3)
C1—C2	1.304(5)	C1—C2—C10	130.1(4)
C1—C9	1.387(5)	C1—C2—S2	115.7(3)
C2—C10	1.492(5)	C10—C2—S2	114.2(3)
C3—C4	1.260(4)	C4—C3—S1	119.3(3)
C5—C6	1.319(5)	C4—C3—S2	124.4(3)
C5—C7	1.446(5)	S1—C3—S2	116.30(19)
C7—C8	1.348(5)	C3—C4—S4	118.2(3)
C11—C12	1.484(5)	C3—C4—S3	124.8(3)
C12—C13	1.396(5)	S4—C4—S3	117.02(18)
C13—C14	1.457(5)	C6—C5—C7	133.6(3)
		C6—C5—S3	114.3(3)
		C7—C5—S3	112.1(2)
		C5—C6—S4	123.1(3)
		N1—C7—C8	99.5(3)
		N1—C7—C5	127.6(3)
		C8—C7—C5	133.0(3)
		N3—C8—C7	114.8(4)
		N3—C8—N2	36.5(2)
		C7—C8—N2	78.3(2)
		N1—C11—C12	109.9(3)
		C13—C12—C11	107.9(3)
		C12—C13—C14	111.3(3)

(hfac)₂Cu(5a)₂ 7a



Empirical formula	C ₄₀ H ₂₄ Cu F ₁₂ N ₆ O ₄ S ₈
Formula weight	1200.67
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.6740(9) Å α = 110.600(7)°. b = 15.2920(13) Å β = 100.420(6)°. c = 15.5360(11) Å γ = 111.110(6)°.
Volume	2460.9(3) Å ³
Z	2
Calculated density	1.620 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.876 mm ⁻¹
F(000)	1206
Crystal size	0.6 x 0.1 x 0.1 mm
Theta range for data collection	1.60 to 27.49°.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	26901 / 10646 [R(int) = 0.0855]
Completeness to theta = 27.49	94.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10646 / 0 / 640
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0711, wR2 = 0.1327
R indices (all data)	R1 = 0.2118, wR2 = 0.1740
Largest diff. peak and hole	0.675 and -0.706 e.Å ⁻³

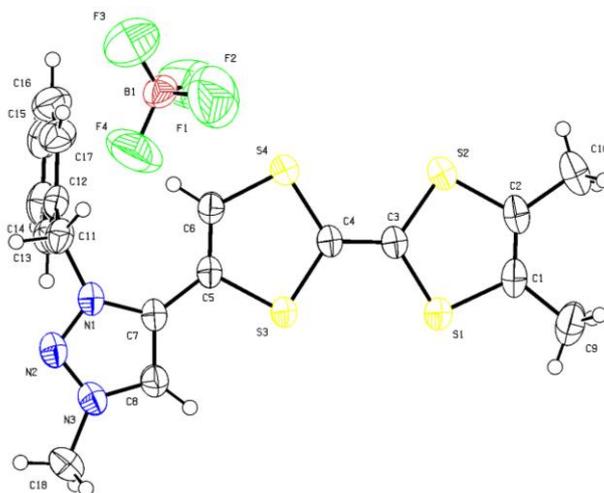
Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu1—O4	1.999(4)	C18—C19	1.333(7)	C2—C1—S2	117.3(7)	F3—C34—C31	111.1(5)
Cu1—O1	2.000(4)	C20—C21	1.322(7)	C1—C2—S1	119.0(7)	F1—C34—C31	109.7(5)
Cu1—N4	2.017(4)	C21—C22	1.467(7)	C4—C3—S1	123.0(5)	F4—C35—F5	106.7(11)
Cu1—N1	2.020(4)	C22—C23	1.367(7)	C4—C3—S2	122.9(4)	F4—C35—F6	99.8(9)
Cu1—O2	2.281(5)	C24—C25	1.494(7)	S1—C3—S2	113.8(3)	F5—C35—F6	97.4(10)
Cu1—O3	2.304(4)	C25—C26	1.375(8)	C3—C4—S3	124.9(4)	F4—C35—C33	121.2(8)
S1—C3	1.749(5)	C25—C30	1.377(7)	C3—C4—S4	122.3(5)	F5—C35—C33	117.1(7)
S1—C2	1.751(10)	C26—C27	1.374(9)	S3—C4—S4	112.7(3)	F6—C35—C33	110.8(10)
S2—C1	1.724(8)	C27—C28	1.392(10)	C6—C5—C7	122.8(5)	O2—C36—C37	127.6(6)
S2—C3	1.761(6)	C28—C29	1.345(10)	C6—C5—S4	115.9(4)	O2—C36—C39	116.0(7)
S3—C6	1.735(6)	C29—C30	1.371(9)	C7—C5—S4	121.0(4)	C37—C36—C39	116.2(8)
S3—C4	1.754(6)	C31—C32	1.383(8)	C5—C6—S3	118.7(5)	C38—C37—C36	124.2(6)
S4—C5	1.754(6)	C31—C34	1.530(8)	C8—C7—N3	104.1(4)	O1—C38—C37	129.4(6)
S4—C4	1.758(5)	C32—C33	1.408(8)	C8—C7—C5	130.1(5)	O1—C38—C40	113.5(6)
S5—C19	1.758(5)	C33—C35	1.499(9)	N3—C7—C5	125.8(5)	C37—C38—C40	117.1(7)
S5—C21	1.765(5)	C36—C37	1.407(9)	N1—C8—C7	107.9(4)	F8—C39—F7	106.7(9)
S6—C20	1.729(5)	C36—C39	1.544(10)	N3—C9—C10	112.2(4)	F8—C39—F9	111.3(9)
S6—C19	1.763(6)	C37—C38	1.370(8)	C15—C10—C11	118.9(5)	F7—C39—F9	103.0(7)
S7—C16	1.749(9)	C38—C40	1.519(9)	C15—C10—C9	121.2(5)	F8—C39—C36	111.4(7)
S7—C18	1.759(5)			C11—C10—C9	119.9(6)	F7—C39—C36	112.1(8)
S8—C17	1.714(7)	O4—Cu1—O1	175.84(17)	C12—C11—C10	121.0(7)	F9—C39—C36	112.0(8)
S8—C18	1.764(6)	O4—Cu1—N4	92.02(16)	C13—C12—C11	119.8(8)	F10—C40—F11	108.4(8)
N1—N2	1.318(5)	O1—Cu1—N4	88.90(16)	C12—C13—C14	121.2(8)	F10—C40—F12	105.6(8)
N1—C8	1.358(6)	O4—Cu1—N1	88.65(16)	C13—C14—C15	118.6(8)	F11—C40—F12	104.5(8)
N2—N3	1.333(5)	O1—Cu1—N1	90.86(16)	C10—C15—C14	120.4(7)	F10—C40—C38	111.8(7)
N3—C7	1.372(6)	N4—Cu1—N1	173.87(18)	C17—C16—S7	118.6(6)	F11—C40—C38	113.2(7)
N3—C9	1.480(6)	O4—Cu1—O2	90.29(16)	C16—C17—S8	117.9(7)	F12—C40—C38	112.8(7)
N4—N5	1.318(5)	O1—Cu1—O2	85.59(17)	C19—C18—S7	124.0(4)		
N4—C23	1.336(6)	N4—Cu1—O2	93.97(17)	C19—C18—S8	122.6(4)		
N5—N6	1.330(5)	N1—Cu1—O2	92.11(17)	S7—C18—S8	113.5(3)		
N6—C22	1.372(6)	O4—Cu1—O3	85.94(16)	C18—C19—S5	122.8(4)		
N6—C24	1.487(6)	O1—Cu1—O3	98.19(16)	C18—C19—S6	123.7(4)		
O1—C38	1.264(7)	N4—Cu1—O3	84.37(16)	S5—C19—S6	113.5(3)		
O2—C36	1.225(7)	N1—Cu1—O3	89.60(16)	C21—C20—S6	119.4(4)		
O3—C33	1.226(7)	O2—Cu1—O3	175.82(16)	C20—C21—C22	124.6(5)		
O4—C31	1.259(6)	C3—S1—C2	93.3(4)	C20—C21—S5	115.9(4)		
F1—C34	1.341(8)	C1—S2—C3	94.7(4)	C22—C21—S5	118.6(4)		
F2—C34	1.307(7)	C6—S3—C4	94.1(3)	C23—C22—N6	102.9(4)		
F3—C34	1.328(7)	C5—S4—C4	94.5(3)	C23—C22—C21	131.4(5)		
F4—C35	1.184(9)	C19—S5—C21	95.2(3)	N6—C22—C21	125.7(5)		
F6—C35	1.209(11)	C20—S6—C19	94.8(3)	N4—C23—C22	109.6(5)		
F5—C35	1.194(9)	C16—S7—C18	93.7(4)	N6—C24—C25	111.0(5)		
F7—C39	1.332(9)	C17—S8—C18	95.2(4)	C26—C25—C30	118.8(6)		
F8—C39	1.273(9)	N2—N1—C8	110.2(4)	C26—C25—C24	120.2(5)		
F9—C39	1.333(10)	N2—N1—Cu1	121.9(3)	C30—C25—C24	121.0(6)		
F10—C40	1.278(8)	C8—N1—Cu1	127.6(4)	C27—C26—C25	120.8(6)		
F11—C40	1.313(8)	N1—N2—N3	106.3(4)	C26—C27—C28	119.1(7)		
F12—C40	1.315(9)	N2—N3—C7	111.5(4)	C29—C28—C27	120.0(8)		
C1—C2	1.300(11)	N2—N3—C9	118.2(4)	C28—C29—C30	120.8(7)		
C3—C4	1.327(7)	C7—N3—C9	130.2(4)	C29—C30—C25	120.4(6)		
C5—C6	1.325(7)	N5—N4—C23	109.4(4)	O4—C31—C32	129.0(5)		
C5—C7	1.462(7)	N5—N4—Cu1	120.0(3)	O4—C31—C34	112.7(5)		
C7—C8	1.369(7)	C23—N4—Cu1	130.2(4)	C32—C31—C34	118.2(6)		
C9—C10	1.501(7)	N4—N5—N6	106.7(4)	C31—C32—C33	124.5(6)		
C10—C15	1.375(8)	N5—N6—C22	111.4(4)	O3—C33—C32	128.3(6)		
C10—C11	1.382(7)	N5—N6—C24	117.2(4)	O3—C33—C35	115.8(6)		
C11—C12	1.375(8)	C22—N6—C24	131.1(4)	C32—C33—C35	115.9(7)		
C12—C13	1.344(11)	C38—O1—Cu1	125.4(4)	F2—C34—F3	108.4(5)		
C13—C14	1.391(12)	C36—O2—Cu1	120.7(4)	F2—C34—F1	107.4(6)		
C14—C15	1.393(9)	C33—O3—Cu1	120.5(4)	F3—C34—F1	104.7(6)		
C16—C17	1.307(10)	C31—O4—Cu1	128.2(3)	F2—C34—C31	114.9(6)		

Bond lengths [Å] and angles [°]. (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: Aⁱ = -x,-y,-z)

Cu1—O2	1.977(2)	O2—Cu1—O2 ⁱ	180.00(15)	N1—C7—C8	103.8(3)
Cu1—O2 ⁱ	1.977(2)	O2—Cu1—N3 ⁱ	90.43(11)	N1—C7—C6	127.0(3)
Cu1—N3 ⁱ	2.013(3)	O2 ⁱ —Cu1—N3 ⁱ	89.57(11)	C8—C7—C6	129.2(3)
Cu1—N3	2.013(3)	O2—Cu1—N3	89.57(11)	C12—C13—C14	120.9(4)
Cu1—O1	2.298(3)	O2 ⁱ —Cu1—N3	90.43(11)	N3—C8—C7	108.7(3)
Cu1—O1 ⁱ	2.298(3)	N3 ⁱ —Cu1—N3	180.00(17)	C20—C19—C18	123.7(4)
S4—C5	1.734(4)	O2—Cu1—O1	86.25(10)	C1—C2—C10	127.2(4)
S4—C4	1.761(4)	O2 ⁱ —Cu1—O1	93.75(10)	C1—C2—S1	117.4(3)
S2—C3	1.757(4)	N3 ⁱ —Cu1—O1	92.41(11)	C10—C2—S1	115.5(3)
S2—C1	1.763(4)	N3—Cu1—O1	87.59(11)	C4—C3—S1	123.2(3)
S1—C3	1.750(4)	O2—Cu1—O1 ⁱ	93.75(10)	C4—C3—S2	123.4(3)
S1—C2	1.758(4)	O2 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	86.25(10)	S1—C3—S2	113.4(2)
S3—C4	1.761(4)	N3 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	87.59(11)	C6—C5—S4	118.6(3)
S3—C6	1.766(4)	N3—Cu1—O1 ⁱ	92.41(11)	O2—C20—C19	129.8(4)
O1—C18	1.232(5)	O1—Cu1—O1 ⁱ	180.00(9)	O2—C20—C22	111.8(4)
O2—C20	1.262(4)	C5—S4—C4	94.27(18)	C19—C20—C22	118.4(4)
F5—C22	1.318(6)	C3—S2—C1	96.03(18)	O1—C18—C19	128.9(4)
N1—N2	1.333(4)	C3—S1—C2	96.11(18)	O1—C18—C21	116.0(4)
N1—C7	1.354(4)	C4—S3—C6	94.26(17)	C19—C18—C21	115.0(4)
N1—C11	1.481(4)	C18—O1—Cu1	121.2(3)	C14—C15—C16	119.6(4)
N3—N2	1.316(4)	C20—O2—Cu1	129.0(2)	C12—C17—C16	120.6(4)
N3—C8	1.351(4)	N2—N1—C7	111.7(3)	C3—C4—S3	122.4(3)
C6—C5	1.334(5)	N2—N1—C11	118.0(3)	C3—C4—S4	124.1(3)
C6—C7	1.463(5)	C7—N1—C11	129.9(3)	S3—C4—S4	113.5(2)
F6—C22	1.318(6)	N2—N3—C8	109.3(3)	C15—C16—C17	120.4(4)
C11—C12	1.507(5)	N2—N3—Cu1	122.1(2)	C15—C14—C13	120.4(4)
F4—C22	1.315(6)	C8—N3—Cu1	128.6(2)	F4—C22—F5	105.9(5)
C12—C17	1.373(5)	C5—C6—C7	123.5(3)	F4—C22—F6	109.1(5)
C12—C13	1.375(5)	C5—C6—S3	116.2(3)	F5—C22—F6	104.9(5)
C1—C2	1.327(5)	C7—C6—S3	119.7(3)	F4—C22—C20	113.7(4)
C1—C9	1.507(5)	N1—C11—C12	112.3(3)	F5—C22—C20	111.8(4)
F1—C21	1.320(7)	N3—N2—N1	106.6(3)	F6—C22—C20	111.0(4)
C7—C8	1.368(5)	C17—C12—C13	118.2(4)	F3—C21—F2	109.4(7)
C13—C14	1.377(6)	C17—C12—C11	120.3(4)	F3—C21—F1	105.9(6)
C10—C2	1.501(5)	C13—C12—C11	121.5(4)	F2—C21—F1	103.2(5)
C19—C20	1.369(6)	C2—C1—C9	126.9(4)	F3—C21—C18	114.8(5)
C19—C18	1.407(6)	C2—C1—S2	116.8(3)	F2—C21—C18	110.7(5)
F3—C21	1.259(6)	C9—C1—S2	116.2(3)	F1—C21—C18	112.1(5)
C3—C4	1.339(5)				
C20—C22	1.525(6)				
C18—C21	1.539(7)				
C15—C14	1.358(6)				
C15—C16	1.360(6)				
C17—C16	1.384(6)				
F2—C21	1.288(7)				

1-benzyl-3-methyl-5-(6',7'-dimethyltetraathiafulvalenyl)-1,2,3-triazolium·BF₄ **8**

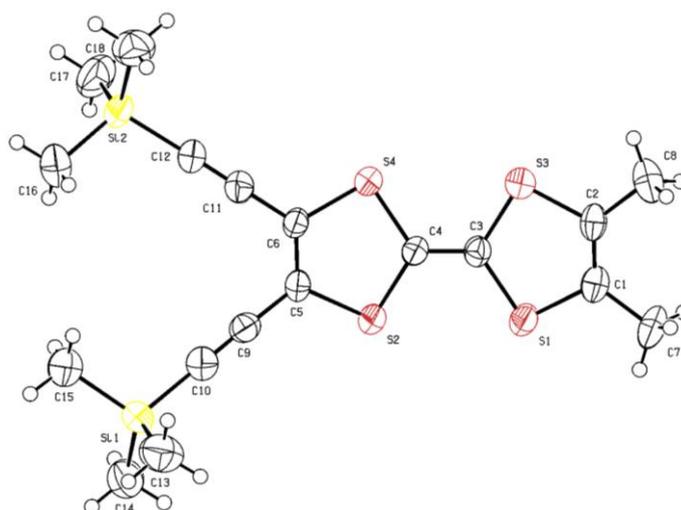


Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ B F ₄ N ₃ S ₄	
Formula weight	491.40	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7854(6) Å	α = 70.909(4)°.
	b = 11.1730(7) Å	β = 81.108(4)°.
	c = 11.3320(5) Å	γ = 68.833(4)°.
Volume	1090.88(11) Å ³	
Z	2	
Calculated density	1.496 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.480 mm ⁻¹	
F(000)	504	
Crystal size	0.8 x 0.4 x 0.4 mm	
Theta range for data collection	2.35 to 27.00°.	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected / unique	21173 / 4719 [R(int) = 0.0223]	
Completeness to theta = 27.00	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4719 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	1.132	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0657, wR2 = 0.2094	
R indices (all data)	R1 = 0.0804, wR2 = 0.2255	
Largest diff. peak and hole	1.328 and -0.768 e.Å ⁻³	

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C3	1.743(3)	C3—S1—C1	96.16(16)
S1—C1	1.757(3)	C3—S2—C2	95.81(16)
S2—C3	1.754(3)	C4—S3—C5	94.73(14)
S2—C2	1.767(3)	C6—S4—C4	95.35(15)
S3—C4	1.762(3)	F3—B1—F2	120.4(5)
S3—C5	1.767(3)	F3—B1—F4	119.0(5)
S4—C6	1.728(3)	F2—B1—F4	113.9(4)
S4—C4	1.755(3)	F3—B1—F1	101.1(5)
B1—F3	1.305(5)	F2—B1—F1	94.8(5)
B1—F2	1.350(6)	F4—B1—F1	100.2(5)
B1—F4	1.356(6)	C2—C1—C9	127.0(3)
B1—F1	1.359(6)	C2—C1—S1	117.3(3)
C1—C2	1.332(5)	C9—C1—S1	115.7(3)
C1—C9	1.505(5)	C1—C2—C10	127.1(3)
C2—C10	1.499(5)	C1—C2—S2	116.8(2)
C3—C4	1.351(4)	C10—C2—S2	116.2(3)
C6—C5	1.339(5)	C4—C3—S1	122.3(3)
C5—C7	1.459(4)	C4—C3—S2	123.7(3)
C7—N1	1.366(4)	S1—C3—S2	113.99(16)
C7—C8	1.375(5)	C3—C4—S4	123.5(3)
C8—N3	1.349(4)	C3—C4—S3	121.8(3)
C11—N1	1.471(4)	S4—C4—S3	114.64(16)
C11—C12	1.514(5)	C5—C6—S4	118.6(2)
C12—C17	1.382(5)	C6—C5—C7	129.2(3)
C12—C13	1.394(4)	C6—C5—S3	116.7(2)
C13—C14	1.374(6)	C7—C5—S3	114.1(2)
C14—C15	1.390(7)	N1—C7—C8	104.6(3)
C15—C16	1.363(6)	N1—C7—C5	128.1(3)
C16—C17	1.390(6)	C8—C7—C5	127.3(3)
C18—N3	1.468(5)	N3—C8—C7	105.6(3)
N3—N2	1.306(4)	N1—C11—C12	112.2(2)
N2—N1	1.326(4)	C17—C12—C13	119.4(3)
		C17—C12—C11	119.5(3)
		C13—C12—C11	121.1(3)
		C14—C13—C12	119.7(4)
		C13—C14—C15	120.9(4)
		C16—C15—C14	119.1(4)
		C15—C16—C17	120.9(4)
		C12—C17—C16	120.0(3)
		N2—N3—C8	113.0(3)
		N2—N3—C18	119.3(3)
		C8—N3—C18	127.6(3)
		N3—N2—N1	104.6(2)
		N2—N1—C7	112.1(3)
		N2—N1—C11	116.8(2)
		C7—N1—C11	131.1(3)

2,3-Di(trimethylsilylethynyl)-6,7-dimethyltetraathiafulvalene **10**

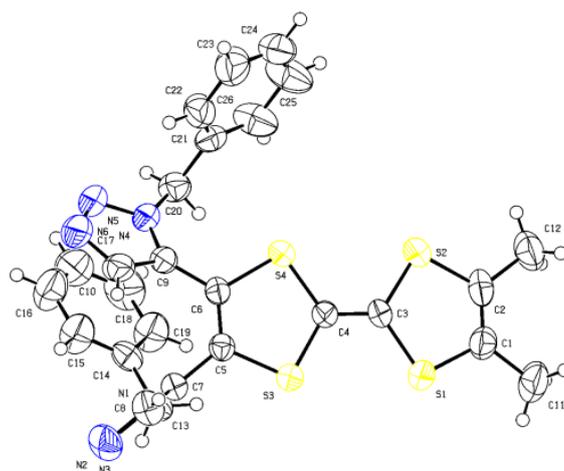


Empirical formula	C ₁₈ H ₂₄ S ₄ Si ₂	
Formula weight	424.79	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.3081(14) Å	α = 94.79(3)°.
	b = 8.1474(16) Å	β = 96.73(2)°.
	c = 22.670(5) Å	γ = 92.57(2)°.
Volume	1151.3(4) Å ³	
Z	2	
Calculated density	1.225 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.516 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Crystal size	0.5 x 0.4 x 0.02 mm	
Theta range for data collection	3.87 to 22.99°.	
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -8 ≤ k ≤ 8, -23 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected / unique	12528 / 3148 [R(int) = 0.0799]	
Completeness to theta = 22.99	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3148 / 0 / 217	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0555, wR2 = 0.0943	
R indices (all data)	R1 = 0.1165, wR2 = 0.1139	
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.256 e.Å ⁻³	

Bond lengths [Å] and angles [°].

Si1—C10	1.839(6)	C10—Si1—C13	107.8(3)
Si1—C13	1.849(6)	C10—Si1—C14	109.3(3)
Si1—C14	1.863(6)	C13—Si1—C14	111.1(3)
Si1—C15	1.864(6)	C10—Si1—C15	107.0(3)
Si2—C12	1.828(6)	C13—Si1—C15	110.5(3)
Si2—C16	1.845(6)	C14—Si1—C15	111.0(3)
Si2—C18	1.851(6)	C12—Si2—C16	108.4(3)
Si2—C17	1.853(6)	C12—Si2—C18	108.4(3)
S1—C3	1.741(5)	C16—Si2—C18	111.0(3)
S1—C1	1.758(5)	C12—Si2—C17	108.1(3)
S2—C4	1.757(5)	C16—Si2—C17	109.8(3)
S2—C5	1.767(5)	C18—Si2—C17	111.2(3)
S3—C2	1.754(5)	C3—S1—C1	96.0(2)
S3—C3	1.759(5)	C4—S2—C5	93.9(2)
S4—C6	1.765(5)	C2—S3—C3	95.7(2)
S4—C4	1.767(5)	C6—S4—C4	93.9(2)
C1—C2	1.335(7)	C2—C1—C7	127.3(5)
C1—C7	1.508(7)	C2—C1—S1	117.1(4)
C2—C8	1.504(7)	C7—C1—S1	115.5(4)
C3—C4	1.339(6)	C1—C2—C8	127.2(5)
C5—C6	1.336(6)	C1—C2—S3	117.1(4)
C5—C9	1.425(7)	C8—C2—S3	115.7(4)
C6—C11	1.429(7)	C4—C3—S1	122.6(4)
C9—C10	1.196(7)	C4—C3—S3	123.4(4)
C11—C12	1.202(7)	S1—C3—S3	114.0(3)
		C3—C4—S2	123.3(4)
		C3—C4—S4	123.0(4)
		S2—C4—S4	113.6(3)
		C6—C5—C9	125.2(4)
		C6—C5—S2	117.0(4)
		C9—C5—S2	117.7(4)
		C5—C6—C11	125.0(4)
		C5—C6—S4	117.3(4)
		C11—C6—S4	117.7(4)
		C10—C9—C5	175.1(6)
		C9—C10—Si1	174.3(6)
		C12—C11—C6	178.9(6)
		C11—C12—Si2	178.5(5)

ortho-dimethylTTF-bis(1,2,3-triazole) **13**

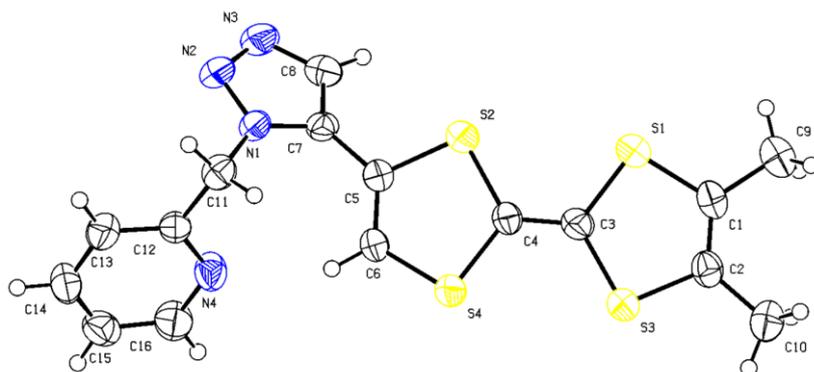


Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ N ₆ S ₄
Formula weight	546.74
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 6.7025(5) Å α = 90° b = 19.621(2) Å β = 90° c = 20.267(3) Å γ = 90°
Volume	2665.3(6) Å ³
Z	4
Calculated density	1.363 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.384 mm ⁻¹
F(000)	1136
Crystal size	0.6 x 0.3 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.71 to 24.03°
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -22 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	13973 / 4058 [R(int) = 0.0535]
Completeness to theta = 24.03	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4058 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.125
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0789
R indices (all data)	R1 = 0.0876, wR2 = 0.0923
Largest diff. peak and hole	0.196 and -0.172 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C3	1.756(4)	C3—S1—C1	95.5(2)	C5—C6—C9	123.8(4)
S1—C1	1.758(5)	C3—S2—C2	95.1(2)	C5—C6—S4	116.5(3)
S2—C3	1.749(4)	C5—S3—C4	94.8(2)	C9—C6—S4	119.5(3)
S2—C2	1.760(5)	C4—S4—C6	95.1(2)	N1—C7—C8	103.5(4)
S3—C5	1.747(4)	N2—N1—C7	110.9(3)	N1—C7—C5	123.3(4)
S3—C4	1.764(4)	N2—N1—C13	120.0(4)	C8—C7—C5	133.1(4)
S4—C4	1.760(4)	C7—N1—C13	129.1(4)	N3—C8—C7	109.6(4)
S4—C6	1.761(4)	N3—N2—N1	107.9(4)	N4—C9—C10	103.5(4)
N1—N2	1.339(5)	N2—N3—C8	108.0(4)	N4—C9—C6	126.6(4)
N1—C7	1.343(5)	N5—N4—C9	110.4(3)	C10—C9—C6	129.7(4)
N1—C13	1.465(5)	N5—N4—C20	118.1(3)	N6—C10—C9	109.7(4)
N2—N3	1.301(5)	C9—N4—C20	131.5(4)	N1—C13—C14	113.5(4)
N3—C8	1.348(6)	N6—N5—N4	107.6(3)	C15—C14—C19	118.4(4)
N4—N5	1.346(5)	N5—N6—C10	108.8(4)	C15—C14—C13	123.1(4)
N4—C9	1.360(5)	C2—C1—C11	127.4(5)	C19—C14—C13	118.5(4)
N4—C20	1.447(5)	C2—C1—S1	116.9(4)	C14—C15—C16	120.9(5)
N5—N6	1.307(5)	C11—C1—S1	115.7(4)	C17—C16—C15	120.2(5)
N6—C10	1.340(5)	C1—C2—C12	126.4(5)	C16—C17—C18	119.2(5)
C1—C2	1.322(6)	C1—C2—S2	118.0(4)	C17—C18—C19	121.5(6)
C1—C11	1.509(6)	C12—C2—S2	115.7(4)	C18—C19—C14	119.8(5)
C2—C12	1.517(6)	C4—C3—S2	124.1(3)	N4—C20—C21	113.0(4)
C3—C4	1.334(5)	C4—C3—S1	121.7(3)	C26—C21—C22	118.0(5)
C5—C6	1.347(5)	S2—C3—S1	114.2(2)	C26—C21—C20	119.5(5)
C5—C7	1.468(5)	C3—C4—S4	123.9(3)	C22—C21—C20	122.5(5)
C6—C9	1.461(5)	C3—C4—S3	121.8(3)	C23—C22—C21	120.7(6)
C7—C8	1.367(6)	S4—C4—S3	114.3(2)	C24—C23—C22	120.5(6)
C9—C10	1.372(6)	C6—C5—C7	125.8(4)	C25—C24—C23	120.1(6)
C13—C14	1.506(6)	C6—C5—S3	118.2(3)	C24—C25—C26	120.0(6)
C14—C15	1.370(6)	C7—C5—S3	116.0(3)	C21—C26—C25	120.7(6)
C14—C19	1.380(6)				
C15—C16	1.381(7)				
C16—C17	1.355(8)				
C17—C18	1.359(8)				
C18—C19	1.372(7)				
C20—C21	1.512(6)				
C21—C26	1.370(7)				
C21—C22	1.378(7)				
C22—C23	1.370(7)				
C23—C24	1.358(8)				
C24—C25	1.346(8)				
C25—C26	1.390(8)				

1-picolyl-5-(6',7'-dimethyltetraathiafulvalenyl)-1,2,3-triazole **14**

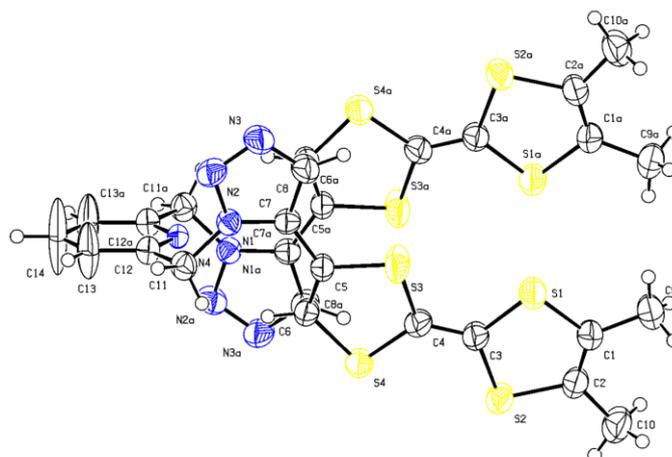


Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ S ₄
Formula weight	390.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /a
Unit cell dimensions	a = 11.0637(9) Å α = 90°. b = 7.2056(6) Å β = 101.564(8)°. c = 22.927(2) Å γ = 90°.
Volume	2665.3(6) Å ³
Z	4
Calculated density	1.449 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.536 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.69 to 26.99°.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -9 ≤ k ≤ 7, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	13973 / 4058 [R(int) = 0.0535]
Completeness to theta = 26.99	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3865 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.003
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0600, wR2 = 0.0924
R indices (all data)	R1 = 0.1654, wR2 = 0.1178
Largest diff. peak and hole	0.354 and -0.336 e.Å ⁻³

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C1—C2	1.325(5)	C2—C1—C9	127.3(4)
C1—C9	1.504(5)	C2—C1—S1	117.3(3)
C1—S1	1.767(4)	C9—C1—S1	115.4(3)
C2—C10	1.504(5)	C1—C2—C10	126.9(4)
C2—S3	1.760(4)	C1—C2—S3	117.3(3)
C3—C4	1.337(5)	C10—C2—S3	115.6(3)
C3—S1	1.758(4)	C4—C3—S1	122.8(3)
C3—S3	1.761(4)	C4—C3—S3	123.7(3)
C4—S4	1.760(4)	S1—C3—S3	113.5(2)
C4—S2	1.772(4)	C3—C4—S4	123.6(3)
C5—C6	1.333(5)	C3—C4—S2	122.5(3)
C5—C7	1.468(5)	S4—C4—S2	113.8(2)
C5—S2	1.767(4)	C6—C5—C7	128.6(3)
C6—S4	1.733(4)	C6—C5—S2	116.5(3)
C7—N1	1.364(4)	C7—C5—S2	114.8(3)
C7—C8	1.366(5)	C5—C6—S4	118.8(3)
C8—N3	1.346(5)	N1—C7—C8	103.5(3)
C11—N1	1.460(4)	N1—C7—C5	125.6(3)
C11—C12	1.507(5)	C8—C7—C5	130.8(4)
C12—N4	1.334(5)	N3—C8—C7	110.1(4)
C12—C13	1.378(5)	N1—C11—C12	112.2(3)
C13—C14	1.384(6)	N4—C12—C13	122.5(4)
C14—C15	1.365(6)	N4—C12—C11	115.7(3)
C15—C16	1.371(6)	C13—C12—C11	121.8(4)
C16—N4	1.335(5)	C12—C13—C14	118.7(4)
N3—N2	1.319(5)	C15—C14—C13	119.3(4)
N2—N1	1.351(4)	C14—C15—C16	118.1(4)
		N4—C16—C15	124.0(4)
		N2—N3—C8	108.6(3)
		N3—N2—N1	107.0(3)
		N2—N1—C7	110.8(3)
		N2—N1—C11	118.1(3)
		C7—N1—C11	131.0(3)
		C12—N4—C16	117.3(4)
		C3—S1—C1	95.8(2)
		C5—S2—C4	94.23(18)
		C2—S3—C3	95.9(2)
		C6—S4—C4	94.55(19)

Bis-(1-lutidyl-5-(6',7'-dimethyltetrahydrofulvalenyl)-1,2,3-triazole) **15**

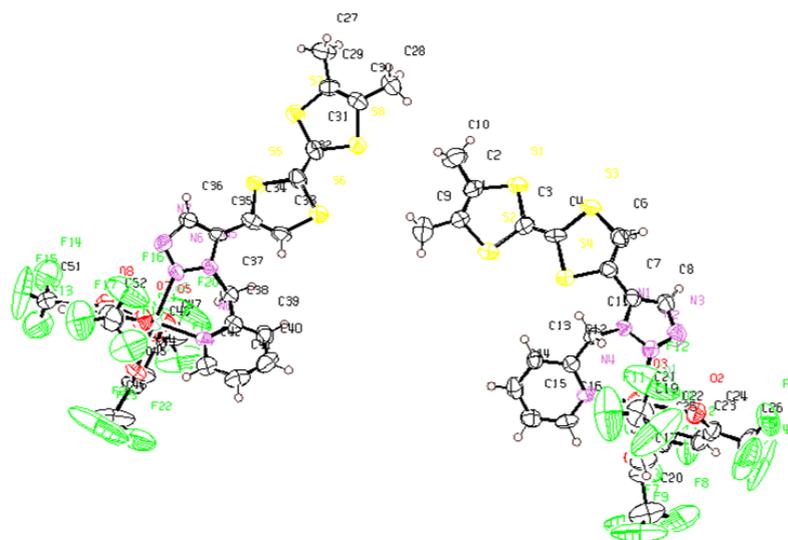


Empirical formula	C ₂₇ H ₂₃ N ₇ S ₈
Formula weight	702.00
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 11.2780(12) Å α = 90°. b = 31.812(3) Å β = 98.853(14)°. c = 8.790(4) Å γ = 90°.
Volume	3116.1(15) Å ³
Z	4
Calculated density	1.496 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.606 mm ⁻¹
F(000)	1448
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.66 to 25.99°.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -39 ≤ k ≤ 39, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected / unique	16122 / 3034 [R(int) = 0.0794]
Completeness to theta = 25.99	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3034 / 0 / 191
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1107
R indices (all data)	R1 = 0.1353, wR2 = 0.1367
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.343 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]. (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: Aⁱ = -x+1,y,-z+1/2)

S1—C1	1.746(5)	C1—S1—C3	96.0(2)
S1—C3	1.749(4)	C3—S2—C2	95.4(2)
S2—C3	1.759(4)	C5—S3—C4	95.4(2)
S2—C2	1.764(5)	C6—S4—C4	94.2(2)
S3—C5	1.757(4)	N2—N1—C7	110.9(3)
S3—C4	1.757(4)	N2—N1—C11	117.0(3)
S4—C6	1.737(4)	C7—N1—C11	132.1(3)
S4—C4	1.751(5)	N3—N2—N1	107.5(3)
N1—N2	1.349(5)	N2—N3—C8	107.8(3)
N1—C7	1.354(5)	C12—N4—C12 ⁱ	118.8(5)
N1—C11	1.457(5)	C2—C1—C9	127.0(4)
N2—N3	1.316(5)	C2—C1—S1	117.5(4)
N3—C8	1.347(6)	C9—C1—S1	115.5(3)
N4—C12	1.333(5)	C1—C2—C10	126.7(4)
N4—C12 ⁱ	1.333(5)	C1—C2—S2	117.0(4)
C1—C2	1.334(6)	C10—C2—S2	116.4(4)
C1—C9	1.500(6)	C4—C3—S1	122.7(3)
C2—C10	1.498(6)	C4—C3—S2	123.3(3)
C3—C4	1.351(6)	S1—C3—S2	113.9(2)
C5—C6	1.334(5)	C3—C4—S4	124.8(3)
C5—C7	1.450(6)	C3—C4—S3	120.9(3)
C7—C8	1.366(6)	S4—C4—S3	114.3(2)
C11—C12	1.503(6)	C6—C5—C7	130.9(4)
C12—C13	1.363(6)	C6—C5—S3	115.3(3)
C13—C14	1.364(6)	C7—C5—S3	113.7(3)
C14—C13 ⁱ	1.364(6)	C5—C6—S4	119.7(3)
		N1—C7—C8	103.3(4)
		N1—C7—C5	127.1(4)
		C8—C7—C5	129.5(4)
		N3—C8—C7	110.4(4)
		N1—C11—C12	111.8(3)
		N4—C12—C13	122.0(4)
		N4—C12—C11	116.8(4)
		C13—C12—C11	121.3(4)
		C12—C13—C14	118.9(5)
		C13 ⁱ —C14—C13	119.6(7)

(hfac)₂Co(**14**) **16**

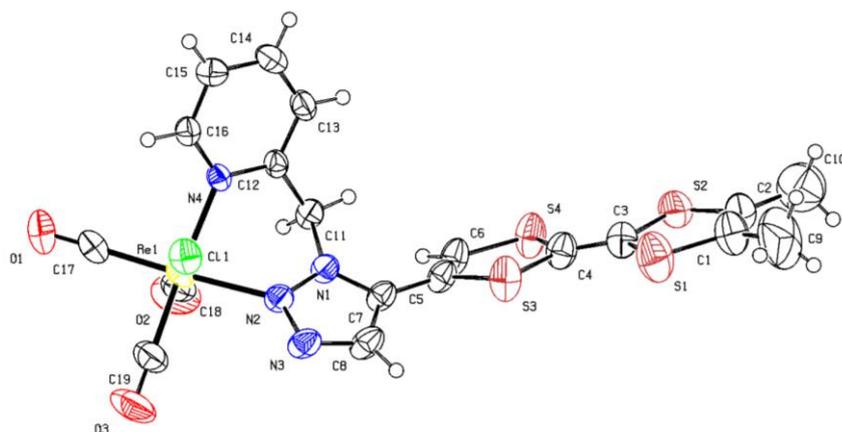


Empirical formula	C ₂₆ H ₁₆ Co F ₁₂ N ₄ O ₄ S ₄
Formula weight	863.60
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.2830(13) Å α = 80.437(12)°. b = 12.8980(15) Å β = 87.138(11)°. c = 22.171(4) Å γ = 89.403(8)°.
Volume	3459.3(8) Å ³
Z	4
Calculated density	1.658 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.841 mm ⁻¹
F(000)	1724
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.94 to 23.99°.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	43470 / 10774 [R(int) = 0.1527]
Completeness to theta = 23.99	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10774 / 0 / 919
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0896, wR2 = 0.1572
R indices (all data)	R1 = 0.2174, wR2 = 0.2078
Largest diff. peak and hole	0.634 and -0.497 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

Co1—O3	2.041(6)	O6—C45	1.249(11)	O3—Co1—O4	88.2(3)	C3—C4—S4	123.1(8)	N5—C37—C38	111.9(7)
Co1—O4	2.075(7)	O7—C50	1.263(12)	O3—Co1—O2	91.5(3)	S3—C4—S4	113.9(7)	N8—C38—C39	122.1(1)
Co1—O2	2.075(7)	O8—C48	1.244(15)	O4—Co1—O2	86.1(3)	C6—C5—C7	123.2(10)	N8—C38—C37	115.7(9)
Co1—O1	2.079(6)	N1—N2	1.333(10)	O3—Co1—O1	174.7(3)	C6—C5—S4	116.5(8)	C39—C38—C37	122.3(10)
Co1—N2	2.138(8)	N1—C7	1.376(11)	O4—Co1—O1	86.6(3)	C7—C5—S4	119.4(7)	C38—C39—C40	119.2(11)
Co1—N4	2.160(8)	N1—C11	1.476(11)	O2—Co1—O1	88.3(3)	C5—C6—S3	119.2(9)	C41—C40—C39	119.3(12)
Co2—O8	2.045(8)	N2—N3	1.33(1)	O3—Co1—N2	91.5(3)	C8—C7—N1	103.5(9)	C40—C41—C42	118.5(11)
Co2—O5	2.046(6)	N3—C8	1.344(12)	O4—Co1—N2	178.0(3)	C8—C7—C5	131.2(10)	N8—C42—C41	123.0(11)
Co2—O7	2.046(7)	N4—C12	1.345(11)	O2—Co1—N2	91.9(3)	N1—C7—C5	125.2(9)	O5—C43—C44	128.0(9)
Co2—O6	2.106(6)	N4—C16	1.349(12)	O1—Co1—N2	93.7(3)	N3—C8—C7	110.5(9)	O5—C43—C47	113.6(10)
Co2—N8	2.155(8)	N5—C35	1.352(10)	O3—Co1—N4	90.1(3)	N1—C11—C12	112.8(7)	C44—C43—C47	117.9(10)
Co2—N6	2.165(8)	N5—N6	1.36(1)	O4—Co1—N4	93.6(3)	N4—C12—C13	122.0(9)	C45—C44—C43	123.0(9)
F1—C25	1.319(14)	N5—C37	1.473(11)	O2—Co1—N4	178.3(3)	N4—C12—C11	116.5(9)	O6—C45—C46	112.9(11)
F2—C25	1.276(12)	N6—N7	1.317(10)	O1—Co1—N4	89.9(3)	C13—C12—C11	120.9(9)	C44—C45—C46	117.5(11)
F3—C25	1.311(13)	N7—C36	1.356(12)	N2—Co1—N4	88.4(3)	C14—C13—C12	119.2(9)	F24—C46—F23	119.3(3)
F4—C26	1.249(17)	N8—C42	1.328(12)	O8—Co2—O5	90.4(3)	C15—C14—C13	118.7(10)	F24—C46—F22	98.0(19)
F5—C26	1.286(17)	N8—C38	1.355(11)	O8—Co2—O7	88.2(3)	C14—C15—C16	120.2(10)	F23—C46—F22	95.2(2)
F6—C26	1.219(18)	C1—C2	1.343(13)	O5—Co2—O7	178.5(3)	N4—C16—C15	122.6(9)	F24—C46—C45	119.5(15)
F7—C20	1.26(2)	C1—C9	1.515(16)	O8—Co2—O6	87.7(3)	O4—C17—C18	127.1(10)	F24—C46—C45	119.5(15)
F8—C20	1.29(3)	C2—C10	1.507(14)	O5—Co2—O6	87.8(3)	O4—C17—C20	114.8(14)	F22—C46—C45	100.2(2)
F9—C20	1.24(2)	C3—C4	1.349(13)	O7—Co2—O6	92.5(3)	C18—C17—C20	118.1(14)	F20—C47—F19	110.2(2)
F10—C21	1.223(15)	C5—C6	1.328(12)	O8—Co2—N8	176.6(3)	C19—C18—C17	123.4(11)	F20—C47—F21	101.9(16)
F11—C21	1.232(16)	C5—C7	1.468(13)	O5—Co2—N8	92.9(3)	O3—C19—C18	128.7(10)	F19—C47—F21	100.9(15)
F12—C21	1.242(16)	C7—C8	1.365(13)	O7—Co2—N8	88.6(3)	O3—C19—C21	113.7(10)	F20—C47—C43	116.1(12)
F13—C51	1.20(2)	C11—C12	1.494(12)	O6—Co2—N8	91.5(3)	C18—C19—C21	117.5(11)	F19—C47—C43	116.5(12)
F14—C51	1.24(2)	C12—C13	1.395(13)	O8—Co2—N6	95.1(3)	F9—C20—F7	107.2(2)	F21—C47—C43	109.3(17)
F15—C51	1.31(2)	C13—C14	1.375(13)	O5—Co2—N6	88.4(3)	F9—C20—F8	108.2(2)	O8—C48—C49	128.5(12)
F16—C52	1.294(16)	C14—C15	1.352(13)	O7—Co2—N6	91.4(3)	F7—C20—F8	105.2(2)	O8—C48—C51	110.2(16)
F17—C52	1.269(14)	C15—C16	1.370(14)	O6—Co2—N6	175.3(3)	F9—C20—C17	115.3(18)	C49—C48—C51	121.3(17)
F18—C52	1.333(16)	C17—C18	1.413(16)	N8—Co2—N6	85.9(3)	F7—C20—C17	112.8(17)	C50—C49—C48	123.9(12)
F19—C47	1.199(16)	C17—C20	1.552(19)	C2—S1—C3	95.8(5)	F8—C20—C17	107.7(19)	O7—C50—C49	126.7(11)
F20—C47	1.160(16)	C18—C19	1.364(14)	C3—S2—C1	95.8(5)	F10—C21—F11	101.1(14)	O7—C50—C52	115.0(12)
F21—C47	1.24(2)	C19—C21	1.502(15)	C6—S3—C4	95.1(5)	F10—C21—F12	102.1(15)	C49—C50—C52	118.2(12)
F22—C46	1.35(3)	C22—C23	1.398(14)	C5—S4—C4	95.3(5)	F11—C21—F12	105.4(16)	F13—C51—F14	109.3(3)
F23—C46	1.156(16)	C22—C25	1.489(14)	C32—S5—C34	94.0(5)	F10—C21—C19	115.8(14)	F13—C51—F15	107.3(17)
F24—C46	1.10(2)	C23—C24	1.414(14)	C33—S6—C32	93.4(5)	F11—C21—C19	115.4(13)	F14—C51—F15	101.8(16)
S1—C2	1.747(11)	C24—C26	1.484(17)	C29—S7—C31	95.5(5)	F12—C21—C19	115.2(12)	F13—C51—C48	114.6(14)
S1—C3	1.749(10)	C27—C29	1.508(13)	C31—S8—C30	95.8(5)	O1—C22—C23	129.2(9)	F14—C51—C48	112.3(14)
S2—C3	1.745(11)	C28—C30	1.521(14)	C22—O1—Co1	122.8(6)	O1—C22—C25	115.3(10)	F15—C51—C48	111.2(2)
S2—C1	1.748(11)	C29—C30	1.328(14)	C24—O2—Co1	123.7(7)	C23—C22—C25	115.5(10)	F17—C52—F16	109.0(13)
S3—C6	1.729(11)	C31—C32	1.346(12)	C19—O3—Co1	125.2(6)	C22—C23—C24	122.4(9)	F17—C52—F18	104.7(14)
S3—C4	1.763(11)	C33—C34	1.350(14)	C17—O4—Co1	124.4(7)	O2—C24—C23	128.2(10)	F16—C52—F18	103.1(16)
S4—C5	1.757(11)	C34—C35	1.469(13)	C43—O5—Co2	126.9(6)	O2—C24—C26	113.3(12)	F17—C52—C50	117.1(15)
S4—C4	1.764(9)	C35—C36	1.371(13)	C45—O6—Co2	124.1(6)	C23—C24—C26	118.5(12)	F16—C52—C50	110.1(12)
S5—C32	1.745(11)	C37—C38	1.524(13)	C50—O7—Co2	126.5(8)	F2—C25—F3	105.1(11)	F18—C52—C50	111.9(12)
S5—C34	1.762(10)	C38—C39	1.365(14)	C48—O8—Co2	124.3(9)	F2—C25—F1	107.6(12)		
S6—C33	1.726(10)	C39—C40	1.380(15)	N2—N1—C7	110.2(8)	F3—C25—F1	101.1(11)		
S6—C32	1.778(11)	C40—C41	1.369(16)	N2—N1—C11	118.0(7)	F2—C25—C22	115.9(11)		
S7—C29	1.761(11)	C41—C42	1.377(15)	C7—N1—C11	130.7(8)	F3—C25—C22	111.3(11)		
S7—C31	1.763(10)	C43—C44	1.389(13)	N3—N2—N1	108.3(8)	F1—C25—C22	114.5(11)		
S8—C31	1.752(10)	C43—C47	1.533(16)	N3—N2—Co1	125.9(7)	F6—C26—F4	109.2(16)		
S8—C30	1.767(10)	C44—C45	1.377(14)	N1—N2—Co1	120.3(6)	F6—C26—F5	100.1(18)		
O1—C22	1.265(11)	C45—C46	1.57(2)	N2—N3—C8	107.4(9)	F4—C26—F5	102.7(16)		
O2—C24	1.252(11)	C48—C49	1.398(17)	C12—N4—C16	117.3(9)	F6—C26—C24	116.0(15)		
O3—C19	1.255(11)	C48—C51	1.57(2)	C12—N4—Co1	124.7(6)	F4—C26—C24	114.6(16)		
O4—C17	1.243(13)	C49—C50	1.349(16)	C16—N4—Co1	117.9(7)	F5—C26—C24	112.5(14)		
O5—C43	1.251(11)	C50—C52	1.499(18)	C35—N5—N6	109.4(8)	C30—C29—C27	127.1(1)		
				C35—N5—C37	129.9(8)	C30—C29—S7	117.3(8)		
				N6—N5—C37	120.3(7)	C27—C29—S7	115.6(8)		
				N7—N6—N5	108.7(7)	C29—C30—C28	128.7(10)		
				N7—N6—Co2	130.3(6)	C29—C30—S8	116.8(8)		
				N5—N6—Co2	120.5(6)	C28—C30—S8	114.5(9)		
				N6—N7—C36	107.2(8)	C32—C31—S8	123.7(8)		
				C42—N8—C38	118.0(9)	C32—C31—S7	123.2(8)		
				C42—N8—Co2	117.0(7)	S8—C31—S7	113.0(6)		
				C38—N8—Co2	124.6(7)	C31—C32—S5	125.1(8)		
				C2—C1—C9	127.8(10)	C31—C32—S6	120.4(8)		
				C2—C1—S2	116.9(9)	S5—C32—S6	114.5(6)		
				C9—C1—S2	115.2(8)	C34—C33—S6	118.9(8)		
				C1—C2—C10	127.2(11)	C33—C34—C35	127.0(9)		
				C1—C2—S1	116.8(8)	C33—C34—S5	116.2(8)		
				C10—C2—S1	115.9(8)	C35—C34—S5	116.8(8)		
				C4—C3—S2	124.9(8)	N5—C35—C36	104.6(8)		
				C4—C3—S1	121.7(8)	N5—C35—C34	124.5(9)		
				S2—C3—S1	113.4(6)	C36—C35—C34	130.6(9)		
				C3—C4—S3	123.0(7)	N7—C36—C35	110.0(9)		

ClRe(CO)₃(**14**) **17**

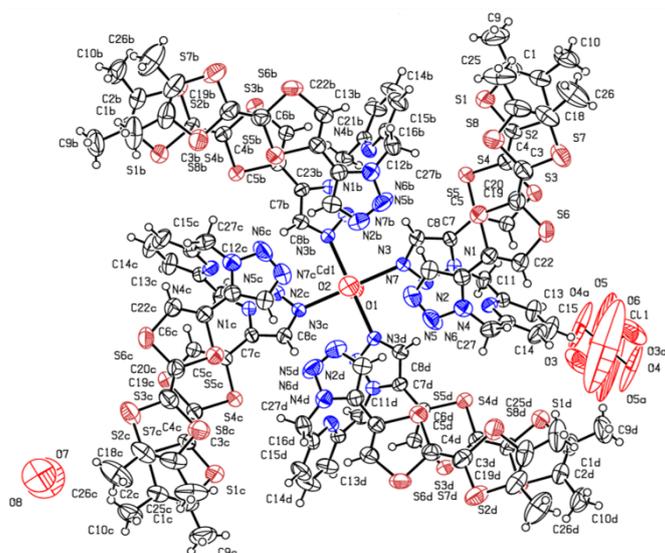


Empirical formula	C19 H14 Cl N4 O3 Re S4
Formula weight	696.23
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 7.8744(4) Å α = 76.595(5)°. b = 9.2440(4) Å β = 84.999(5)°. c = 17.5690(12) Å γ = 79.305(4)°.
Volume	1221.11(12) Å ³
Z	2
Calculated density	1.894 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.456 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.85 to 32.99°.
Limiting indices	-12<=h<=11, -14<=k<=14, -26<=l<=26
Reflections collected / unique	33203 / 9141 [R(int) = 0.0293]
Completeness to theta = 32.99	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9141 / 0 / 284
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0535
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0592
Largest diff. peak and hole	0.967 and -1.065 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

Re1—C19	1.920(3)	C19—Re1—C17	88.81(13)	C2—C1—S1	117.1(3)
Re1—C17	1.926(3)	C19—Re1—C18	91.66(14)	C9—C1—S1	115.1(5)
Re1—C18	1.942(3)	C17—Re1—C18	87.67(13)	C1—C2—C10	127.3(5)
Re1—N2	2.174(2)	C19—Re1—N2	94.14(12)	C1—C2—S2	117.8(3)
Re1—N4	2.2146(18)	C17—Re1—N2	177.05(9)	C10—C2—S2	114.9(4)
Re1—C11	2.4757(7)	C18—Re1—N2	92.37(11)	C4—C3—S1	123.3(3)
S1—C3	1.746(3)	C19—Re1—N4	171.26(11)	C4—C3—S2	122.6(3)
S1—C1	1.756(5)	C17—Re1—N4	94.71(10)	S1—C3—S2	114.11(18)
S2—C3	1.750(4)	C18—Re1—N4	96.46(10)	C3—C4—S4	121.9(2)
S2—C2	1.753(5)	N2—Re1—N4	82.35(7)	C3—C4—S3	123.8(2)
S3—C5	1.759(3)	C19—Re1—C11	88.77(11)	S4—C4—S3	114.26(17)
S3—C4	1.768(3)	C17—Re1—C11	94.12(9)	C6—C5—C7	127.8(3)
S4—C6	1.727(3)	C18—Re1—C11	178.16(10)	C6—C5—S3	117.0(2)
S4—C4	1.761(3)	N2—Re1—C11	85.82(6)	C7—C5—S3	115.29(19)
O1—C17	1.145(4)	N4—Re1—C11	83.01(5)	C5—C6—S4	118.5(2)
O2—C18	1.089(4)	C3—S1—C1	95.6(2)	N1—C7—C8	103.8(2)
O3—C19	1.148(4)	C3—S2—C2	95.4(2)	N1—C7—C5	125.7(2)
N1—N2	1.354(3)	C5—S3—C4	94.86(14)	C8—C7—C5	130.5(2)
N1—C7	1.357(3)	C6—S4—C4	95.40(14)	N3—C8—C7	110.4(2)
N1—C11	1.466(3)	N2—N1—C7	109.8(2)	N1—C11—C12	112.36(19)
N2—N3	1.317(3)	N2—N1—C11	120.10(19)	N4—C12—C13	122.0(2)
N3—C8	1.350(4)	C7—N1—C11	130.0(2)	N4—C12—C11	118.1(2)
N4—C12	1.350(3)	N3—N2—N1	108.8(2)	C13—C12—C11	119.9(2)
N4—C16	1.351(3)	N3—N2—Re1	127.81(17)	C14—C13—C12	119.8(2)
C1—C2	1.316(7)	N1—N2—Re1	123.32(15)	C13—C14—C15	118.6(2)
C1—C9	1.516(7)	N2—N3—C8	107.1(2)	C16—C15—C14	118.9(2)
C2—C10	1.512(7)	C12—N4—C16	117.7(2)	N4—C16—C15	123.0(2)
C3—C4	1.339(4)	C12—N4—Re1	123.28(15)	O1—C17—Re1	178.4(3)
C5—C6	1.341(4)	C16—N4—Re1	118.55(15)	O2—C18—Re1	178.1(3)
C5—C7	1.455(4)	C2—C1—C9	127.8(5)	O3—C19—Re1	176.8(3)
C7—C8	1.378(4)				
C11—C12	1.509(3)				
C12—C13	1.384(3)				
C13—C14	1.382(4)				
C14—C15	1.383(4)				
C15—C16	1.379(3)				

Cd(15)₄(H₂O)₄(ClO₄)₂ 18



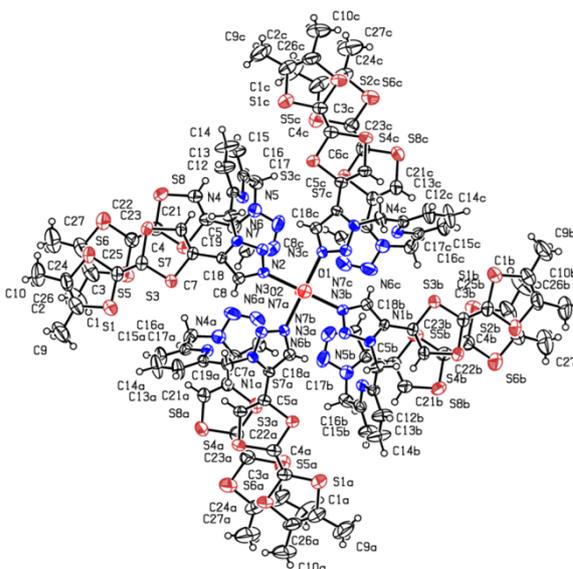
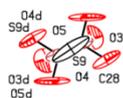
Empirical formula	C108 H92 Cd Cl2 N28 O12 S32
Formula weight	3183.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P4cc
Unit cell dimensions	a = 21.102(3) Å α = 90°. b = 21.102(2) Å β = 90°. c = 15.611(14) Å γ = 90°.
Volume	6951.5(13) Å ³
Z	2
Calculated density	1.521 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.742 mm ⁻¹
F(000)	3252
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.25 to 24.99°.
Limiting indices	-19<=h<=25, -25<=k<=25, -18<=l<=17
Reflections collected / unique	36180 / 5749 [R(int) = 0.0695]
Completeness to theta = 24.99	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5749 / 1 / 431
Goodness-of-fit on F ²	1.117
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0860
R indices (all data)	R1 = 0.0962, wR2 = 0.1030
Largest diff. peak and hole	0.361 and -0.305 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]. (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$A^i = -x+1, -y+1, z; A^{ii} = -y+1, x, z; A^{iii} = y, -x+1, z; A^{iv} = -x+2, -y+1, z)$$

Cd1—O2	2.267(9)	O2—Cd1—O1	180.000(3)	C14—C13—C12	117.5(7)
Cd1—O1	2.328(8)	O2—Cd1—N3 ⁱ	89.36(15)	C15—C14—C13	120.5(7)
Cd1—N3 ⁱ	2.330(4)	O1—Cd1—N3 ⁱ	90.64(15)	C14—C15—C16	118.4(7)
Cd1—N3 ⁱⁱ	2.330(4)	O2—Cd1—N3 ⁱⁱ	89.36(15)	N4—C16—C15	122.6(6)
Cd1—N3 ⁱⁱⁱ	2.330(4)	O1—Cd1—N3 ⁱⁱ	90.64(15)	N4—C16—C27	117.5(5)
Cd1—N3	2.330(4)	N3 ⁱ —Cd1—N3 ⁱⁱ	89.993(4)	C15—C16—C27	119.9(6)
S1—C3	1.753(7)	O2—Cd1—N3 ⁱⁱⁱ	89.36(15)	C18—C17—C25	131.1(9)
S1—C1	1.768(7)	O1—Cd1—N3 ⁱⁱⁱ	90.64(15)	C18—C17—S8	116.7(7)
S2—C2	1.761(7)	N3 ⁱ —Cd1—N3 ⁱⁱⁱ	89.993(4)	C25—C17—S8	112.2(8)
S2—C3	1.763(6)	N3 ⁱⁱ —Cd1—N3 ⁱⁱⁱ	178.7(3)	C17—C18—C26	126.8(10)
S3—C6	1.730(6)	O2—Cd1—N3	89.36(15)	C17—C18—S7	119.2(7)
S3—C4	1.756(6)	O1—Cd1—N3	90.64(15)	C26—C18—S7	113.9(9)
S4—C5	1.758(6)	N3 ⁱ —Cd1—N3	178.7(3)	C20—C19—S7	125.4(6)
S4—C4	1.768(6)	N3 ⁱⁱ —Cd1—N3	89.993(5)	C20—C19—S8	121.7(6)
S5—C20	1.755(7)	N3 ⁱⁱⁱ —Cd1—N3	89.993(5)	S7—C19—S8	112.9(4)
S5—C21	1.767(6)	C3—S1—C1	95.8(3)	C19—C20—S5	124.0(6)
S6—C22	1.724(7)	C2—S2—C3	95.6(3)	C19—C20—S6	122.1(6)
S6—C20	1.771(7)	C6—S3—C4	95.1(3)	S5—C20—S6	113.8(4)
S7—C18	1.74(1)	C5—S4—C4	94.4(3)	C22—C21—C23	131.1(6)
S7—C19	1.747(7)	C20—S5—C21	95.9(3)	C22—C21—S5	115.1(5)
S8—C17	1.772(9)	C22—S6—C20	94.7(3)	C23—C21—S5	113.7(4)
S8—C19	1.785(8)	C18—S7—C19	95.7(4)	C21—C22—S6	120.2(6)
N1—N2	1.337(6)	C17—S8—C19	94.9(4)	N5—C23—C24	104.0(5)
N1—C7	1.340(7)	N2—N1—C7	112.1(4)	N5—C23—C21	128.1(6)
N1—C11	1.450(7)	N2—N1—C11	117.7(5)	C24—C23—C21	127.9(6)
N2—N3	1.331(6)	C7—N1—C11	130.1(5)	N7—C24—C23	109.1(6)
N3—C8	1.336(7)	N3—N2—N1	105.4(4)	N5—C27—C16	114.6(5)
N4—C16	1.328(7)	N2—N3—C8	109.9(4)	O5—C11—O5 ^{iv}	52.(8)
N4—C12	1.335(7)	N2—N3—Cd1	113.3(3)	O5—C11—O6	154.(4)
N5—N6	1.349(7)	C8—N3—Cd1	136.9(4)	O5 ^{iv} —C11—O6	154.(4)
N5—C23	1.354(8)	C16—N4—C12	118.0(5)	O5—C11—O3 ^{iv}	100.(4)
N5—C27	1.460(8)	N6—N5—C23	110.2(5)	O5 ^{iv} —C11—O3 ^{iv}	108.(4)
N6—N7	1.290(9)	N6—N5—C27	117.7(6)	O6—C11—O3 ^{iv}	74.6(12)
N7—C24	1.346(9)	C23—N5—C27	131.7(5)	O5—C11—O3	108.(4)
C1—C2	1.309(10)	N7—N6—N5	107.4(6)	O5 ^{iv} —C11—O3	100.(4)
C1—C9	1.508(10)	N6—N7—C24	109.2(6)	O6—C11—O3	74.6(12)
C2—C10	1.516(10)	C2—C1—C9	128.7(7)	O3 ^{iv} —C11—O3	149.(2)
C3—C4	1.334(8)	C2—C1—S1	117.3(6)	O5—C11—O4 ^{iv}	61.8(17)
C5—C6	1.341(8)	C9—C1—S1	114.0(6)	O5 ^{iv} —C11—O4 ^{iv}	107.(2)
C5—C7	1.472(7)	C1—C2—C10	128.5(7)	O6—C11—O4 ^{iv}	95.7(7)
C7—C8	1.373(7)	C1—C2—S2	117.6(6)	O3 ^{iv} —C11—O4 ^{iv}	111.3(11)
C11—C12	1.505(8)	C10—C2—S2	113.9(6)	O3—C11—O4 ^{iv}	71.9(12)
C12—C13	1.375(8)	C4—C3—S1	124.0(5)	O5—C11—O4	107.(2)
C13—C14	1.374(10)	C4—C3—S2	122.7(5)	O5 ^{iv} —C11—O4	61.8(17)
C14—C15	1.354(11)	S1—C3—S2	113.3(3)	O6—C11—O4	95.7(7)
C15—C16	1.378(9)	C3—C4—S3	122.2(5)	O3 ^{iv} —C11—O4	71.9(12)
C16—C27	1.495(8)	C3—C4—S4	123.1(5)	O3—C11—O4	111.3(11)
C17—C18	1.299(12)	S3—C4—S4	114.7(3)	O4 ^{iv} —C11—O4	168.7(14)
C17—C25	1.533(12)	C6—C5—C7	125.9(5)	C11—O3—O6	49.9(12)
C18—C26	1.533(12)	C6—C5—S4	117.3(4)	C11—O3—O4 ^{iv}	55.7(7)
C19—C20	1.318(9)	C7—C5—S4	116.8(4)	O6—O3—O4 ^{iv}	76.3(10)
C21—C22	1.337(8)	C5—C6—S3	118.3(5)	O5 ^{iv} —O4—C11	52.(2)
C21—C23	1.451(8)	N1—C7—C8	104.2(5)	O5 ^{iv} —O4—O3 ^{iv}	88.(4)
C23—C24	1.358(8)	N1—C7—C5	124.8(5)	C11—O4—O3 ^{iv}	52.4(10)
C11—O5	1.17(4)	C8—C7—C5	131.0(5)	O5 ^{iv} —O5—C11	64.(4)
C11—O5 ^{iv}	1.17(4)	N3—C8—C7	108.4(5)	O5 ^{iv} —O5—O4 ^{iv}	120.(9)
C11—O6	1.21(3)	N1—C11—C12	113.8(5)	C11—O5—O4 ^{iv}	66.0(17)
C11—O3 ^{iv}	1.298(14)	N4—C12—C13	122.9(6)	C11—O6—O3	55.5(12)
C11—O3	1.298(14)	N4—C12—C11	118.2(5)	C11—O6—O3 ^{iv}	55.5(12)
C11—O4 ^{iv}	1.355(14)	C13—C12—C11	118.9(6)	O3—O6—O3 ^{iv}	111.(2)
C11—O4	1.355(15)				
O3—O6	1.52(3)				
O3—O4 ^{iv}	1.56(3)				
O4—O5 ^{iv}	1.31(3)				
O4—O3 ^{iv}	1.56(3)				
O5—O5 ^{iv}	1.04(17)				
O5—O4 ^{iv}	1.31(3)				
O6—O3 ^{iv}	1.52(3)				

Zn(15)₄(H₂O)₂(OTf)₂ 19



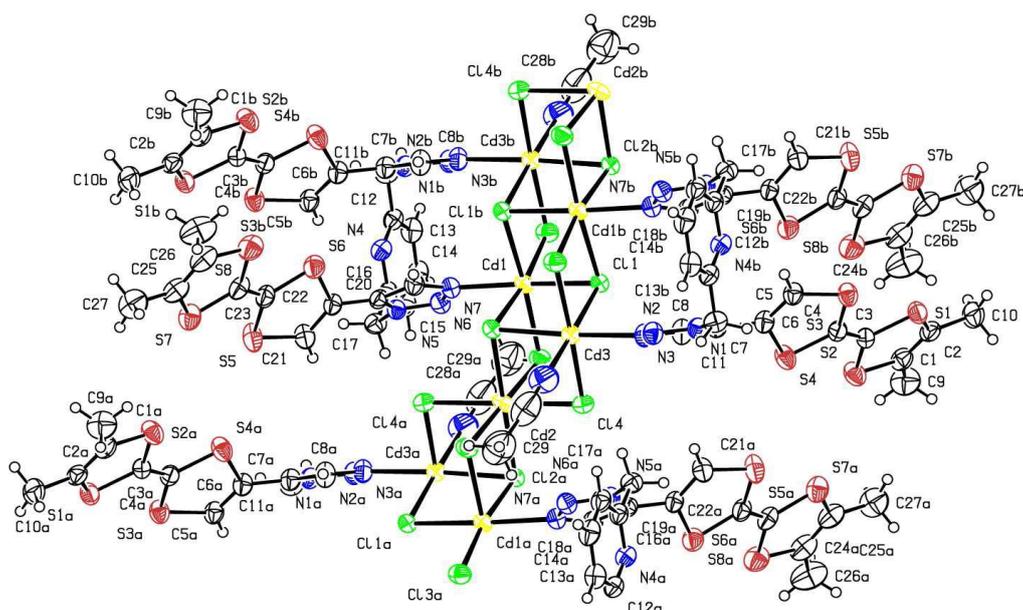
Empirical formula	C110 H92 N28 O8 S34 Zn
Formula weight	3089.53
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P4cc
Unit cell dimensions	a = 21.156(19) Å α = 90°. b = 21.156(3) Å β = 90°. c = 15.541(16) Å γ = 90°.
Volume	6955.8(13) Å ³
Z	2
Calculated density	1.475 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.750 mm ⁻¹
F(000)	3172
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.90 to 25.99°.
Limiting indices	-26<=h<=24, -25<=k<=26, -16<=l<=18
Reflections collected / unique	42204 / 6366 [R(int) = 0.0325]
Completeness to theta = 25.99	97.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6366 / 1 / 429
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1031
R indices (all data)	R1 = 0.0580, wR2 = 0.1160
Largest diff. peak and hole	0.381 and -0.320 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]. (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$A^i = -x+2, -y, z$; $A^{ii} = -y+1, x-1, z$; $A^{iii} = y+1, -x+1, z$; $A^{iv} = -x, -y+1, z$)

Zn1—O2	2.095(5)	O2—Zn1—O1	180.000(1)	C6—C5—S3	116.9(3)
Zn1—O1	2.112(6)	O2—Zn1—N3 ⁱ	90.13(9)	C7—C5—S3	117.4(3)
Zn1—N3 ⁱ	2.182(3)	O1—Zn1—N3 ⁱ	89.87(9)	C5—C6—S4	118.6(3)
Zn1—N3 ⁱⁱ	2.182(3)	O2—Zn1—N3 ⁱⁱ	90.13(9)	N1—C7—C8	103.9(3)
Zn1—N3 ⁱⁱⁱ	2.182(3)	O1—Zn1—N3 ⁱⁱⁱ	89.87(9)	N1—C7—C5	124.1(3)
Zn1—N3	2.182(3)	N3 ⁱ —Zn1—N3 ⁱⁱ	90.000(2)	C8—C7—C5	132.0(3)
S1—C3	1.750(5)	O2—Zn1—N3 ⁱⁱⁱ	90.13(9)	N3—C8—C7	108.4(3)
S1—C1	1.759(5)	O1—Zn1—N3 ⁱⁱⁱ	89.87(9)	N1—C11—C12	112.9(3)
S2—C2	1.752(5)	N3 ⁱ —Zn1—N3 ⁱⁱⁱ	90.000(2)	N4—C12—C13	122.9(4)
S2—C3	1.760(4)	N3 ⁱⁱ —Zn1—N3 ⁱⁱⁱ	179.74(18)	N4—C12—C11	118.1(3)
S3—C5	1.756(4)	O2—Zn1—N3	90.13(9)	C13—C12—C11	119.0(4)
S3—C4	1.772(4)	O1—Zn1—N3	89.87(9)	C14—C13—C12	118.2(5)
S4—C6	1.717(4)	N3 ⁱ —Zn1—N3	179.74(18)	C13—C14—C15	119.7(4)
S4—C4	1.762(5)	N3 ⁱⁱ —Zn1—N3	90.000(2)	C16—C15—C14	117.7(4)
S5—C23	1.761(5)	N3 ⁱⁱⁱ —Zn1—N3	90.000(2)	N4—C16—C15	124.0(4)
S5—C25	1.784(7)	C3—S1—C1	96.2(2)	N4—C16—C17	117.3(3)
S6—C24	1.746(6)	C2—S2—C3	95.6(3)	C15—C16—C17	118.6(4)
S6—C23	1.753(5)	C5—S3—C4	94.73(19)	N5—C17—C16	113.6(3)
S7—C22	1.772(5)	C6—S4—C4	95.5(2)	N7—C18—C19	110.1(5)
S7—C20	1.773(4)	C23—S5—C25	94.8(3)	N5—C19—C18	103.4(4)
S8—C21	1.734(5)	C24—S6—C23	96.3(3)	N5—C19—C20	127.5(4)
S8—C22	1.751(5)	C22—S7—C20	95.0(2)	C18—C19—C20	129.0(4)
N1—N2	1.335(4)	C21—S8—C22	95.1(2)	C21—C20—C19	130.6(4)
N1—C7	1.350(5)	N2—N1—C7	112.1(3)	C21—C20—S7	116.1(3)
N1—C11	1.452(4)	N2—N1—C11	117.7(3)	C19—C20—S7	113.3(3)
N2—N3	1.321(4)	C7—N1—C11	130.2(3)	C20—C21—S8	119.7(4)
N3—C8	1.357(5)	N3—N2—N1	106.4(3)	C23—C22—S8	123.2(4)
N4—C12	1.326(5)	N2—N3—C8	109.2(3)	C23—C22—S7	122.8(4)
N4—C16	1.330(5)	N2—N3—Zn1	115.8(2)	S8—C22—S7	114.0(3)
N5—C19	1.348(5)	C8—N3—Zn1	135.0(2)	C22—C23—S6	122.0(4)
N5—N6	1.354(5)	C12—N4—C16	117.5(3)	C22—C23—S5	124.4(4)
N5—C17	1.458(5)	C19—N5—N6	110.9(4)	S6—C23—S5	113.6(3)
N6—N7	1.302(6)	C19—N5—C17	132.5(3)	C25—C24—C27	127.8(6)
N7—C18	1.327(7)	N6—N5—C17	116.3(4)	C25—C24—S6	117.5(5)
C1—C2	1.320(8)	N7—N6—N5	106.3(4)	C27—C24—S6	114.7(6)
C1—C9	1.522(8)	N6—N7—C18	109.3(4)	C24—C25—C26	129.5(7)
C2—C10	1.533(8)	C2—C1—C9	128.6(5)	C24—C25—S5	117.8(5)
C3—C4	1.334(6)	C2—C1—S1	116.7(4)	C26—C25—S5	112.7(6)
C5—C6	1.346(6)	C9—C1—S1	114.7(5)	S9 ^{iv} —S9—O5	132.9(9)
C5—C7	1.479(5)	C1—C2—C10	128.1(6)	S9 ^{iv} —S9—O4	118.4(6)
C7—C8	1.374(5)	C1—C2—S2	118.0(4)	O5—S9—O4	108.7(10)
C11—C12	1.521(5)	C10—C2—S2	113.8(5)	S9 ^{iv} —S9—O3	112.8(4)
C12—C13	1.378(6)	C4—C3—S1	124.4(3)	O5—S9—O3	75.6(7)
C13—C14	1.372(7)	C4—C3—S2	122.1(4)	O4—S9—O3	78.0(5)
C14—C15	1.375(8)	S1—C3—S2	113.4(2)	S9 ^{iv} —S9—C28	70.55(17)
C15—C16	1.363(6)	C3—C4—S4	121.5(3)	O5—S9—C28	103.5(6)
C16—C17	1.517(6)	C3—C4—S3	124.4(4)	O4—S9—C28	99.1(3)
C18—C19	1.355(6)	S4—C4—S3	114.1(2)	O3—S9—C28	176.3(5)
C19—C20	1.455(6)	C6—C5—C7	125.6(3)	S9 ^{iv} —C28—S9	38.9(3)
C20—C21	1.314(6)				
C22—C23	1.323(6)				
C24—C25	1.304(10)				
C24—C27	1.51(1)				
C25—C26	1.519(9)				
S9—S9 ^{iv}	1.235(9)				
S9—O5	1.338(10)				
S9—O4	1.54(1)				
S9—O3	1.753(9)				
S9—C28	1.853(11)				
C28—S9 ^{iv}	1.853(11)				
N5—N6	1.354(5)				
N5—C17	1.458(5)				
N6—N7	1.302(6)				
N7—C18	1.327(7)				
C1—C2	1.320(8)				
C1—C9	1.522(8)				
C2—C10	1.533(8)				
C3—C4	1.334(6)				

$(\text{Cl}_{10}\text{Cd}_5(\mathbf{15})_2(\text{AcCN})_2)_n$ **20**



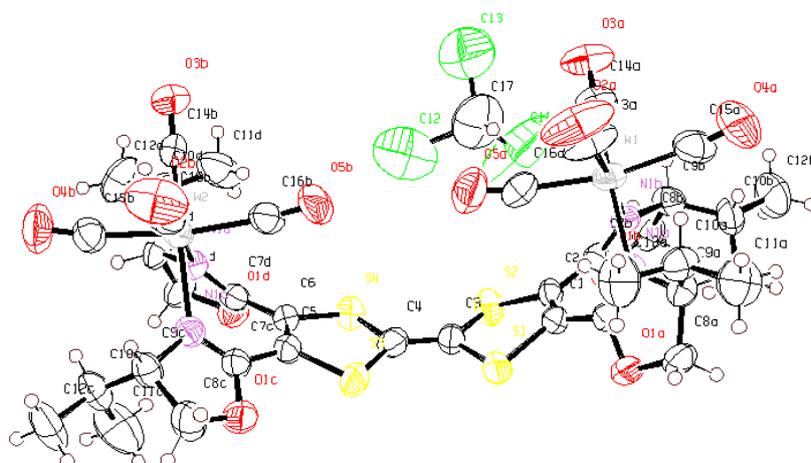
Empirical formula	C58 H52 Cd5 Cl10 N16 S16
Formula weight	2402.62
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 16.796(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 9.9569(12)$ Å $\beta = 103.108(9)^\circ$. $c = 25.493(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4152.3(12)$ Å ³
Z	2
Calculated density	1.922 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.033 mm ⁻¹
F(000)	2356
Crystal size	0.7 x 0.5 x 0.2 mm
Theta range for data collection	2.20 to 26.00°.
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 20$, $-12 \leq k \leq 12$, $-31 \leq l \leq 31$
Reflections collected / unique	42547 / 8048 [R(int) = 0.0295]
Completeness to theta = 26.00	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8048 / 0 / 476
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0845
R indices (all data)	R1 = 0.0553, wR2 = 0.0906
Largest diff. peak and hole	1.219 and -0.428 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]. (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$A^i = -x+2, -y+1, -z+2 ; A^{ii} = -x+2, -y, -z+2$$

Cd1—N7	2.324(4)	C24—C26	1.508(7)		
Cd1—Cl5	2.5372(12)	C25—C27	1.506(8)		
Cd1—Cl3	2.5942(11)	C28—C29	1.542(11)		
Cd1—Cl1 ⁱ	2.6806(11)	N7—Cd1—Cl5	91.06(10)	N3—N2—N1	106.4(3)
Cd1—Cl1	2.6823(11)	N7—Cd1—Cl3	93.72(10)	N2—N3—C8	109.6(4)
Cd1—Cl2	2.8281(11)	Cl5—Cd1—Cl3	101.09(4)	N2—N3—Cd3	122.9(3)
Cd2—Cl5	2.6103(11)	N7—Cd1—Cl1 ⁱ	87.91(10)	C8—N3—Cd3	126.8(3)
Cd2—Cl5 ⁱⁱ	2.6103(11)	Cl5—Cd1—Cl1 ⁱ	171.39(4)	C12—N4—C16	118.5(4)
Cd2—Cl2	2.6438(11)	Cl3—Cd1—Cl1 ⁱ	87.51(4)	N6—N5—C19	111.7(3)
Cd2—Cl2 ⁱⁱ	2.6438(11)	N7—Cd1—Cl1	165.89(10)	N6—N5—C17	117.2(3)
Cd2—Cl4 ⁱⁱ	2.7119(12)	Cl5—Cd1—Cl1	92.88(4)	C19—N5—C17	130.9(4)
Cd2—Cl4	2.7119(12)	Cl3—Cd1—Cl1	98.80(4)	N7—N6—N5	106.1(3)
Cd3—N3	2.379(4)	Cl1 ⁱ —Cd1—Cl1	86.18(3)	N6—N7—C18	110.1(4)
Cd3—N8	2.382(5)	N7—Cd1—Cl2	83.38(10)	N6—N7—Cd1	121.2(3)
Cd3—Cl4	2.5231(12)	Cl5—Cd1—Cl2	86.97(4)	C18—N7—Cd1	127.3(3)
Cd3—Cl3 ⁱ	2.5597(12)	Cl3—Cd1—Cl2	171.52(3)	C28—N8—Cd3	156.4(6)
Cd3—Cl2	2.7095(12)	Cl1 ⁱ —Cd1—Cl2	84.43(3)	C2—C1—C9	127.7(5)
Cd3—Cl1	2.7810(11)	Cl1—Cd1—Cl2	83.31(3)	C2—C1—S2	117.5(4)
Cl1—Cd1 ⁱ	2.6806(11)	Cl5—Cd2—Cl5 ⁱⁱ	180.000	C9—C1—S2	114.9(4)
Cl3—Cd3 ⁱ	2.5597(12)	Cl5—Cd2—Cl2	89.47(4)	C1—C2—C10	127.9(5)
S1—C3	1.756(4)	Cl5 ⁱⁱ —Cd2—Cl2	90.53(4)	C1—C2—S1	116.9(4)
S1—C2	1.758(5)	Cl5—Cd2—Cl2 ⁱⁱ	90.53(3)	C10—C2—S1	115.2(4)
S2—C3	1.746(5)	Cl5 ⁱⁱ —Cd2—Cl2 ⁱⁱ	89.47(4)	C4—C3—S2	123.8(3)
S2—C1	1.759(5)	Cl2—Cd2—Cl2 ⁱⁱ	180.000(1)	C4—C3—S1	122.4(4)
S3—C5	1.743(4)	Cl5—Cd2—Cl4 ⁱⁱ	91.66(4)	S2—C3—S1	113.7(2)
S3—C4	1.758(5)	Cl5 ⁱⁱ —Cd2—Cl4 ⁱⁱ	88.34(4)	C3—C4—S3	124.0(4)
S4—C6	1.762(4)	Cl2—Cd2—Cl4 ⁱⁱ	96.00(3)	C3—C4—S4	122.1(4)
S4—C4	1.769(5)	Cl2 ⁱⁱ —Cd2—Cl4 ⁱⁱ	84.00(3)	S3—C4—S4	113.8(2)
S5—C21	1.736(5)	Cl5—Cd2—Cl4	88.34(4)	C6—C5—S3	118.5(3)
S5—C22	1.767(5)	Cl5 ⁱⁱ —Cd2—Cl4	91.66(4)	C5—C6—C7	128.9(4)
S6—C20	1.757(4)	Cl2—Cd2—Cl4	84.00(3)	C5—C6—S4	116.4(3)
S6—C22	1.766(5)	Cl2 ⁱⁱ —Cd2—Cl4	96.00(3)	C7—C6—S4	114.6(3)
S7—C25	1.741(5)	Cl4 ⁱⁱ —Cd2—Cl4	180.000	N1—C7—C8	103.7(4)
S7—C23	1.764(5)	N3—Cd3—N8	92.45(18)	N1—C7—C6	126.1(4)
S8—C23	1.749(5)	N3—Cd3—Cl4	92.87(10)	C8—C7—C6	130.1(4)
S8—C24	1.766(6)	N8—Cd3—Cl4	88.05(14)	N3—C8—C7	109.0(4)
N1—N2	1.349(5)	N3—Cd3—Cl3 ⁱ	90.68(10)	N1—C11—C12 ⁱ	110.4(3)
N1—C7	1.360(5)	N8—Cd3—Cl3 ⁱ	94.47(14)	N4—C12—C13	122.4(4)
N1—C11	1.463(5)	Cl4—Cd3—Cl3 ⁱ	175.56(4)	N4—C12—C11 ⁱ	115.2(4)
N2—N3	1.322(5)	N3—Cd3—Cl2	173.26(10)	C13—C12—C11 ⁱ	122.4(4)
N3—C8	1.340(6)	N8—Cd3—Cl2	94.22(15)	C14—C13—C12	118.8(5)
N4—C12	1.329(6)	Cl4—Cd3—Cl2	86.39(4)	C13—C14—C15	118.9(4)
N4—C16	1.341(6)	Cl3 ⁱ —Cd3—Cl2	89.78(4)	C16—C15—C14	119.0(5)
N5—N6	1.340(5)	N3—Cd3—Cl1	89.61(10)	N4—C16—C15	122.4(4)
N5—C19	1.359(5)	N8—Cd3—Cl1	177.87(15)	N4—C16—C17	113.6(4)
N5—C17	1.465(5)	Cl4—Cd3—Cl1	91.28(4)	C15—C16—C17	124.0(4)
N6—N7	1.314(5)	Cl3 ⁱ —Cd3—Cl1	86.07(3)	N5—C17—C16	109.4(4)
N7—C18	1.350(6)	Cl2—Cd3—Cl1	83.72(3)	N7—C18—C19	108.4(4)
N8—C28	1.148(9)	Cd1 ⁱ —Cl1—Cd1	93.82(3)	N5—C19—C18	103.8(4)
C1—C2	1.326(7)	Cd1 ⁱ —Cl1—Cd3	89.66(3)	N5—C19—C20	127.0(4)
C1—C9	1.510(7)	Cd1—Cl1—Cd3	97.10(3)	C18—C19—C20	129.2(4)
C2—C10	1.506(7)	Cd2—Cl2—Cd3	93.42(3)	C21—C20—C19	127.7(4)
C3—C4	1.336(6)	Cd2—Cl2—Cd1	87.89(3)	C21—C20—S6	116.8(3)
C5—C6	1.340(6)	Cd3—Cl2—Cd1	95.37(3)	C19—C20—S6	115.3(3)
C6—C7	1.471(6)	Cd3 ⁱ —Cl3—Cd1	96.69(4)	C20—C21—S5	118.4(4)
C7—C8	1.378(6)	Cd3—Cl4—Cd2	96.15(4)	C23—C22—S6	123.8(4)
C11—C12 ⁱ	1.506(6)	Cd1—Cl5—Cd2	95.14(4)	C23—C22—S5	122.2(4)
C12—C13	1.394(6)	C3—S1—C2	95.6(2)	S6—C22—S5	113.9(3)
C12—C11 ⁱ	1.506(6)	C3—S2—C1	95.6(2)	C22—C23—S8	123.9(4)
C13—C14	1.374(7)	C5—S3—C4	94.7(2)	C22—C23—S7	122.3(4)
C14—C15	1.383(7)	C6—S4—C4	94.7(2)	S8—C23—S7	113.9(3)
C15—C16	1.379(6)	C21—S5—C22	94.3(2)	C25—C24—C26	126.4(6)
C16—C17	1.511(6)	C20—S6—C22	94.4(2)	C25—C24—S8	117.9(4)
C18—C19	1.371(6)	C25—S7—C23	96.3(3)	C26—C24—S8	115.6(5)
C19—C20	1.459(6)	C23—S8—C24	95.2(3)	C24—C25—C27	126.5(5)
C20—C21	1.344(6)	N2—N1—C7	111.2(3)	C24—C25—S7	116.6(4)
C22—C23	1.330(6)	N2—N1—C11	117.7(4)	C27—C25—S7	116.8(4)
C24—C25	1.338(8)	C7—N1—C11	130.9(4)	N8—C28—C29	175.2(8)

$[(W(CO)_4)_2((S,S,S,S)\text{-TTF-bis(bis-(iPr)Ox)))] \cdot CHCl_3$ **25**

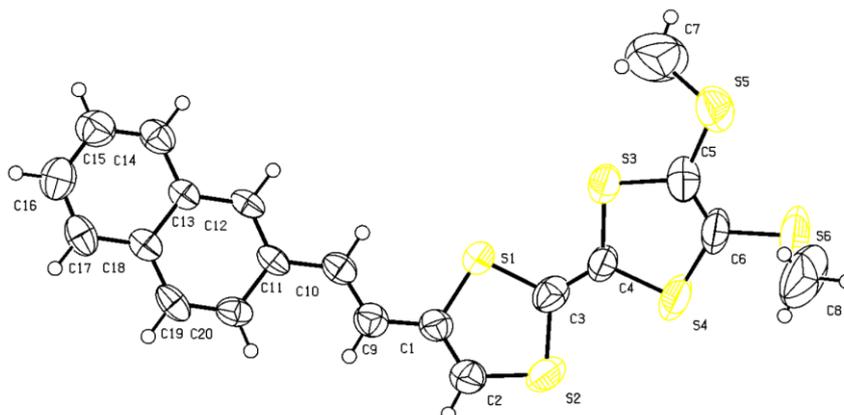


Empirical formula	C ₃₉ H ₄₁ Cl ₃ N ₄ O ₁₂ S ₄ W ₂
Formula weight	1360.05
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 15.5186(14) Å α = 90°. b = 16.618(2) Å β = 90°. c = 19.732(3) Å γ = 90°.
Volume	5088.8(11) Å ³
Z	4
Calculated density	1.775 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.897 mm ⁻¹
F(000)	2648
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.2 mm
Theta range for data collection	2.07 to 26.00°.
Limiting indices	-17 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected / unique	44693 / 9772 [R(int) = 0.0548]
Completeness to theta = 26.00	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9772 / 0 / 577
Goodness-of-fit on F ²	1.121
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0704
R indices (all data)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.0820
Largest diff. peak and hole	1.167 and -0.897 e.Å ⁻³

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

W1—C13A	1.947(10)	O5B—C16B	1.149(9)	C13A—W1—C14A	92.6(3)	C3—C4—S4	122.6(6)
W1—C14A	1.953(9)	N1A—C7A	1.270(9)	C13A—W1—C16A	83.4(4)	S3—C4—S4	115.0(5)
W1—C16A	2.04(1)	N1A—C9A	1.488(9)	C14A—W1—C16A	87.1(4)	C6—C5—C7C	126.2(7)
W1—C15A	2.04(1)	N1B—C7B	1.277(9)	C13A—W1—C15A	85.0(5)	C6—C5—S3	118.3(6)
W1—N1B	2.246(6)	N1B—C9B	1.509(9)	C14A—W1—C15A	86.9(4)	C7C—C5—S3	115.3(6)
W1—N1A	2.253(6)	N1C—C7C	1.27(1)	C16A—W1—C15A	166.6(4)	C5—C6—C7D	127.3(7)
W2—C13B	1.925(10)	N1C—C9C	1.487(10)	C13A—W1—N1B	175.4(4)	C5—C6—S4	116.7(6)
W2—C14B	1.939(9)	N1D—C7D	1.292(9)	C14A—W1—N1B	90.7(3)	C7D—C6—S4	115.4(6)
W2—C15B	2.016(9)	N1D—C9D	1.491(9)	C16A—W1—N1B	93.6(3)	N1A—C7A—O1A	118.5(7)
W2—C16B	2.031(9)	C1—C2	1.330(11)	C15A—W1—N1B	98.4(3)	N1A—C7A—C1	127.2(7)
W2—N1D	2.250(6)	C1—C7A	1.468(11)	C13A—W1—N1A	98.0(3)	O1A—C7A—C1	114.2(6)
W2—N1C	2.252(6)	C2—C7B	1.464(11)	C14A—W1—N1A	169.4(3)	N1B—C7B—O1B	119.2(7)
S1—C1	1.761(8)	C3—C4	1.345(11)	C16A—W1—N1A	94.9(3)	N1B—C7B—C2	126.4(7)
S1—C3	1.763(8)	C5—C6	1.335(11)	C15A—W1—N1A	93.2(3)	O1B—C7B—C2	114.4(7)
S2—C2	1.747(7)	C5—C7C	1.478(11)	N1B—W1—N1A	78.8(2)	N1C—C7C—O1C	118.4(7)
S2—C3	1.754(9)	C6—C7D	1.477(11)	C13B—W2—C14B	88.2(4)	N1C—C7C—C5	127.6(7)
S3—C4	1.734(8)	C8A—C9A	1.527(11)	C13B—W2—C15B	86.6(4)	O1C—C7C—C5	114.0(7)
S3—C5	1.735(7)	C8B—C9B	1.539(13)	C14B—W2—C15B	86.0(3)	N1D—C7D—O1D	118.1(7)
S4—C6	1.752(8)	C8C—C9C	1.530(12)	C13B—W2—C16B	87.0(4)	N1D—C7D—C6	127.5(7)
S4—C4	1.757(8)	C8D—C9D	1.527(11)	C14B—W2—C16B	85.9(3)	O1D—C7D—C6	114.3(7)
O1A—C7A	1.344(9)	C9A—C10A	1.532(11)	C15B—W2—C16B	169.8(3)	O1A—C8A—C9A	104.2(6)
O1A—C8A	1.455(9)	C9B—C10B	1.522(12)	C13B—W2—N1D	173.2(3)	O1B—C8B—C9B	105.1(6)
O1B—C7B	1.334(8)	C9C—C10C	1.534(11)	C14B—W2—N1D	98.5(3)	O1C—C8C—C9C	103.3(7)
O1B—C8B	1.448(10)	C9D—C10D	1.502(12)	C15B—W2—N1D	93.3(3)	O1D—C8D—C9D	104.2(6)
O1C—C7C	1.344(9)	C10A—C12A	1.504(13)	C16B—W2—N1D	94.0(3)	N1A—C9A—C8A	104.1(6)
O1C—C8C	1.437(10)	C10A—C11A	1.520(12)	C13B—W2—N1C	93.0(3)	N1A—C9A—C10A	113.6(6)
O1D—C7D	1.333(9)	C10B—C12B	1.508(13)	C14B—W2—N1C	177.2(3)	C8A—C9A—C10A	114.7(7)
O1D—C8D	1.46(1)	C10B—C11B	1.523(13)	C15B—W2—N1C	96.6(3)	N1B—C9B—C10B	110.3(7)
O2A—C13A	1.162(11)	C10C—C11C	1.515(15)	C16B—W2—N1C	91.7(3)	N1B—C9B—C8B	102.3(6)
O2B—C13B	1.207(11)	C10C—C12C	1.522(12)	N1D—W2—N1C	80.3(2)	C10B—C9B—C8B	115.3(7)
O3A—C14A	1.166(9)	C10D—C12D	1.533(12)	C1—S1—C3	92.6(4)	N1C—C9C—C8C	102.9(6)
O3B—C14B	1.177(9)	C10D—C11D	1.537(15)	C2—S2—C3	93.2(4)	N1C—C9C—C10C	111.1(6)
O4A—C15A	1.135(10)	C11—C17	1.687(19)	C4—S3—C5	93.7(4)	C8C—C9C—C10C	114.3(8)
O4B—C15B	1.155(10)	C12—C17	1.887(18)	C6—S4—C4	93.4(4)	N1D—C9D—C10D	112.0(7)
O5A—C16A	1.125(10)	C13—C17	1.658(17)	C7A—O1A—C8A	106.4(6)	N1D—C9D—C8D	103.2(6)
				C7B—O1B—C8B	106.0(6)	C10D—C9D—C8D	114.5(7)
				C7C—O1C—C8C	105.9(6)	C12A—C10A—C11A	113.1(9)
				C7D—O1D—C8D	106.0(6)	C12A—C10A—C9A	112.2(8)
				C7A—N1A—C9A	106.7(6)	C11A—C10A—C9A	110.3(8)
				C7A—N1A—W1	126.8(5)	C12B—C10B—C9B	110.6(9)
				C9A—N1A—W1	126.3(5)	C12B—C10B—C11B	111.9(8)
				C7B—N1B—C9B	106.3(6)	C9B—C10B—C11B	112.1(7)
				C7B—N1B—W1	127.1(5)	C11C—C10C—C12C	110.8(9)
				C9B—N1B—W1	126.3(5)	C11C—C10C—C9C	111.5(8)
				C7C—N1C—C9C	105.5(6)	C12C—C10C—C9C	109.3(8)
				C7C—N1C—W2	128.7(5)	C9D—C10D—C12D	111.1(9)
				C9C—N1C—W2	124.6(5)	C9D—C10D—C11D	113.4(8)
				C7D—N1D—C9D	106.4(6)	C12D—C10D—C11D	110.4(8)
				C7D—N1D—W2	127.8(5)	O2A—C13A—W1	178.0(12)
				C9D—N1D—W2	125.8(5)	O2B—C13B—W2	177.8(9)
				C2—C1—C7A	126.9(7)	O3A—C14A—W1	177.8(7)
				C2—C1—S1	117.1(6)	O3B—C14B—W2	178.5(8)
				C7A—C1—S1	115.9(6)	O4A—C15A—W1	170.2(9)
				C1—C2—C7B	124.4(7)	O4B—C15B—W2	171.3(8)
				C1—C2—S2	117.5(6)	O5A—C16A—W1	171.1(8)
				C7B—C2—S2	117.8(6)	O5B—C16B—W2	172.6(9)
				C4—C3—S2	123.9(7)	C13—C17—C11	114.6(10)
				C4—C3—S1	122.7(7)	C13—C17—C12	104.0(9)
				S2—C3—S1	113.4(4)	C11—C17—C12	104.9(11)
				C3—C4—S3	122.4(6)		

trans-6-ethynyl(naphtyl)-6',7'-di(methylthiolalte)-tetrathiafulvalene **5**

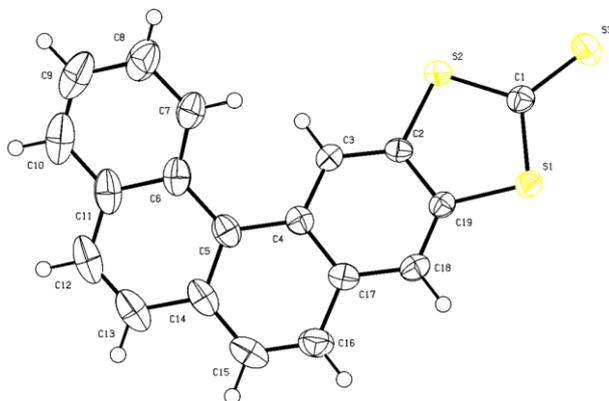


Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ S ₆
Formula weight	448.69
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 2 ₁ a b
Unit cell dimensions	a = 5.8132(4) Å α = 90°. b = 15.0170(15) Å β = 90°. c = 24.182(3) Å γ = 90°.
Volume	2111.0(3) Å ³
Z	4
Calculated density	1.412 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.650 mm ⁻¹
F(000)	928
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.63 to 24.00°.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	10515 / 3029 [R(int) = 0.0616]
Completeness to theta = 24.00	94.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3029 / 1 / 235
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0860
R indices (all data)	R1 = 0.1110, wR2 = 0.1029
Largest diff. peak and hole	0.250 and -0.257 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C1	1.760(6)	C1—S1—C3	95.6(3)
S1—C3	1.764(6)	C2—S2—C3	94.6(3)
S2—C2	1.721(6)	C4—S3—C5	95.6(4)
S2—C3	1.767(7)	C4—S4—C6	95.0(3)
S3—C4	1.755(8)	C5—S5—C7	104.7(4)
S3—C5	1.762(7)	C6—S6—C8	103.0(5)
S4—C4	1.749(6)	C2—C1—C9	126.4(6)
S4—C6	1.765(8)	C2—C1—S1	115.1(5)
S5—C5	1.727(7)	C9—C1—S1	118.4(5)
S5—C7	1.731(10)	C1—C2—S2	120.2(5)
S6—C6	1.736(7)	C4—C3—S1	122.1(5)
S6—C8	1.773(11)	C4—C3—S2	124.7(5)
C1—C2	1.331(8)	S1—C3—S2	113.1(4)
C1—C9	1.438(8)	C3—C4—S4	123.4(5)
C3—C4	1.315(8)	C3—C4—S3	122.4(5)
C5—C6	1.336(8)	S4—C4—S3	114.2(4)
C9—C10	1.336(7)	C6—C5—S5	124.8(5)
C10—C11	1.465(7)	C6—C5—S3	116.4(5)
C11—C12	1.358(7)	S5—C5—S3	118.8(4)
C11—C20	1.439(8)	C5—C6—S6	124.0(6)
C12—C13	1.403(7)	C5—C6—S4	117.7(5)
C13—C14	1.403(8)	S6—C6—S4	118.1(4)
C13—C18	1.408(7)	C10—C9—C1	126.1(6)
C14—C15	1.359(8)	C9—C10—C11	128.5(6)
C15—C16	1.388(9)	C12—C11—C20	118.6(5)
C16—C17	1.347(8)	C12—C11—C10	120.7(5)
C17—C18	1.421(8)	C20—C11—C10	120.7(6)
C18—C19	1.409(8)	C11—C12—C13	122.4(5)
C19—C20	1.356(7)	C14—C13—C12	122.5(6)
		C14—C13—C18	118.1(6)
		C12—C13—C18	119.4(5)
		C15—C14—C13	121.9(6)
		C14—C15—C16	119.3(7)
		C17—C16—C15	121.6(7)
		C16—C17—C18	119.9(6)
		C13—C18—C19	117.6(6)
		C13—C18—C17	119.2(6)
		C19—C18—C17	123.3(6)
		C20—C19—C18	122.9(6)
		C19—C20—C11	119.1(5)

(*M*)-2,4-dithiole-(3-thione)-[4]helicene **13a**

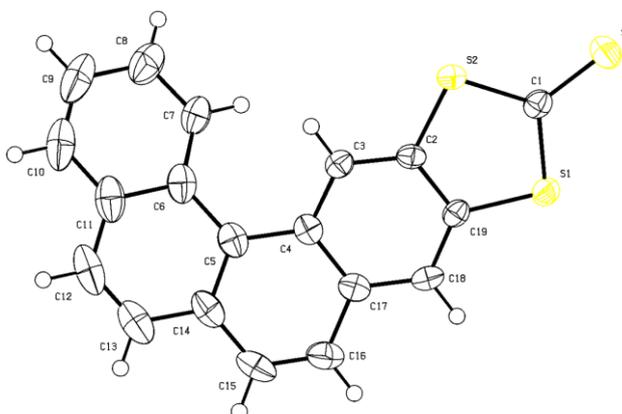


Empirical formula	C ₁₉ H ₁₀ S ₃
Formula weight	334.45
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁
Unit cell dimensions	a = 9.9750(7) Å α = 90°. b = 3.9145(2) Å β = 95.119(4)°. c = 19.0220(7) Å γ = 90°.
Volume	739.79(7) Å ³
Z	2
Calculated density	1.501 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.492 mm ⁻¹
F(000)	344
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.05 to 28.00°.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 13, -5 ≤ k ≤ 4, -25 ≤ l ≤ 24
Reflections collected / unique	9042 / 3340 [R(int) = 0.0362]
Completeness to theta = 28.00	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3340 / 1 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0675
R indices (all data)	R1 = 0.0704, wR2 = 0.0772
Largest diff. peak and hole	0.228 and -0.257 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C1	1.747(3)	C1—S1—C19	97.63(12)
S1—C19	1.758(2)	C1—S2—C2	97.51(12)
S2—C1	1.730(3)	C19—C18—C17	120.1(2)
S2—C2	1.745(2)	C2—C3—C4	120.4(2)
S3—C1	1.641(3)	C3—C2—C19	121.5(2)
C18—C19	1.375(3)	C3—C2—S2	122.10(19)
C18—C17	1.412(3)	C19—C2—S2	116.40(19)
C3—C2	1.375(3)	C3—C4—C17	117.4(2)
C3—C4	1.415(3)	C3—C4—C5	122.6(2)
C2—C19	1.412(3)	C17—C4—C5	119.6(2)
C4—C17	1.425(3)	C18—C17—C4	120.7(2)
C4—C5	1.457(4)	C18—C17—C16	119.8(2)
C17—C16	1.430(4)	C4—C17—C16	119.4(2)
C5—C14	1.406(4)	S3—C1—S2	123.69(15)
C5—C6	1.459(4)	S3—C1—S1	122.32(15)
C14—C13	1.421(4)	S2—C1—S1	113.97(14)
C14—C15	1.430(4)	C14—C5—C4	117.4(3)
C6—C7	1.406(4)	C14—C5—C6	118.6(3)
C6—C11	1.430(4)	C4—C5—C6	124.0(2)
C7—C8	1.377(4)	C5—C14—C13	120.0(3)
C11—C10	1.414(5)	C5—C14—C15	120.3(3)
C11—C12	1.423(5)	C13—C14—C15	119.7(3)
C16—C15	1.343(4)	C18—C19—C2	119.3(2)
C8—C9	1.415(5)	C18—C19—S1	126.22(19)
C9—C10	1.339(5)	C2—C19—S1	114.44(18)
C12—C13	1.357(5)	C7—C6—C11	116.9(3)
		C7—C6—C5	124.9(3)
		C11—C6—C5	118.2(3)
		C8—C7—C6	122.6(3)
		C10—C11—C12	121.3(3)
		C10—C11—C6	118.9(3)
		C12—C11—C6	119.7(3)
		C15—C16—C17	120.1(3)
		C16—C15—C14	122.0(3)
		C7—C8—C9	119.1(4)
		C10—C9—C8	119.8(3)
		C13—C12—C11	120.7(3)
		C12—C13—C14	121.3(3)
		C9—C10—C11	122.3(3)

(*P*)-2,4-dithiole-(3-thione)-[4]helicene **13a**

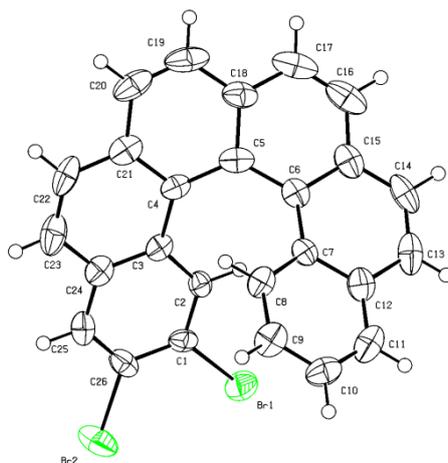


Empirical formula	C ₁₉ H ₁₀ S ₃
Formula weight	334.45
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁
Unit cell dimensions	a = 9.9769(6) Å α = 90°. b = 3.9142(3) Å β = 95.104(4)°. c = 19.0167(10) Å γ = 90°.
Volume	739.69(8) Å ³
Z	2
Calculated density	1.502 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.492 mm ⁻¹
F(000)	344
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.05 to 26.49°.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 12, -4 ≤ k ≤ 4, -23 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	3910 / 2584 [R(int) = 0.0213]
Completeness to theta = 26.49	95.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2584 / 1 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0632
R indices (all data)	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0669
Largest diff. peak and hole	0.217 and -0.224 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C1	1.746(3)	C1—S1—C19	97.94(13)
S1—C19	1.756(3)	C1—S2—C2	97.51(13)
S2—C1	1.737(3)	S3—C1—S2	123.61(17)
S2—C2	1.744(3)	S3—C1—S1	122.69(16)
S3—C1	1.636(3)	S2—C1—S1	113.70(15)
C2—C3	1.374(3)	C3—C2—C19	121.7(2)
C2—C19	1.415(4)	C3—C2—S2	121.8(2)
C3—C4	1.422(4)	C19—C2—S2	116.5(2)
C4—C17	1.432(4)	C2—C3—C4	120.2(3)
C4—C5	1.452(4)	C3—C4—C17	117.2(2)
C5—C14	1.408(4)	C3—C4—C5	122.7(3)
C5—C6	1.460(4)	C17—C4—C5	119.8(3)
C6—C7	1.409(4)	C14—C5—C4	117.7(3)
C6—C11	1.431(4)	C14—C5—C6	118.5(3)
C7—C8	1.367(4)	C4—C5—C6	123.8(3)
C8—C9	1.412(5)	C7—C6—C11	116.8(3)
C9—C10	1.346(6)	C7—C6—C5	125.1(3)
C10—C11	1.410(5)	C11—C6—C5	118.0(3)
C11—C12	1.427(5)	C8—C7—C6	122.4(3)
C12—C13	1.353(5)	C7—C8—C9	119.9(4)
C13—C14	1.414(4)	C10—C9—C8	119.0(4)
C14—C15	1.442(4)	C9—C10—C11	122.7(4)
C15—C16	1.336(4)	C10—C11—C12	121.3(3)
C16—C17	1.425(4)	C10—C11—C6	118.7(4)
C17—C18	1.406(4)	C12—C11—C6	119.8(3)
C18—C19	1.373(4)	C13—C12—C11	120.5(3)
		C12—C13—C14	121.4(4)
		C5—C14—C13	120.3(3)
		C5—C14—C15	119.7(3)
		C13—C14—C15	120.0(3)
		C16—C15—C14	121.6(3)
		C15—C16—C17	121.1(3)
		C18—C17—C16	120.3(3)
		C18—C17—C4	120.8(2)
		C16—C17—C4	118.8(3)
		C19—C18—C17	120.3(3)
		C18—C19—C2	119.2(2)
		C18—C19—S1	126.5(2)
		C2—C19—S1	114.3(2)

(*M*)-2,3-dibromo[6]helicene **18**

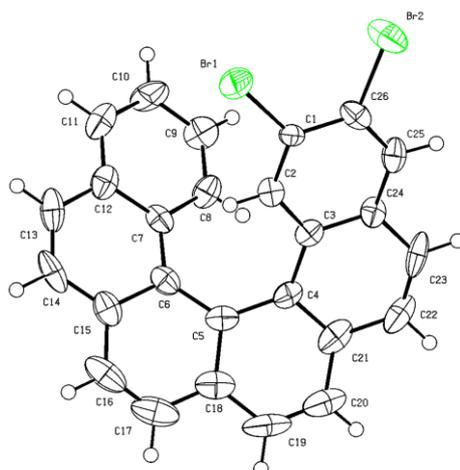


Empirical formula	C ₂₆ H ₁₄ Br ₂
Formula weight	486.19
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 7.4429(4) Å α = 90°. b = 13.0429(9) Å β = 90°. c = 19.5680(16) Å γ = 90°.
Volume	1899.6(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.700 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.276 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size	0.5 x 0.07 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.44 to 23.99°.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	10260 / 2917 [R(int) = 0.0551]
Completeness to theta = 23.99	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2917 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.088
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0657
R indices (all data)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.0737
Largest diff. peak and hole	0.347 and -0.452 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

Br1—C1	1.890(6)	C2—C1—C26	119.6(5)
Br2—C26	1.905(6)	C2—C1—Br1	118.2(4)
C1—C2	1.376(7)	C26—C1—Br1	122.2(4)
C1—C26	1.405(7)	C1—C2—C3	121.8(5)
C2—C3	1.424(7)	C19—C20—C21	118.9(7)
C20—C19	1.356(10)	C26—C25—C24	121.4(6)
C20—C21	1.43(1)	C25—C26—C1	120.1(5)
C25—C26	1.358(8)	C25—C26—Br2	118.8(4)
C25—C24	1.402(8)	C1—C26—Br2	121.1(4)
C3—C24	1.419(8)	C24—C3—C2	116.9(5)
C3—C4	1.454(8)	C24—C3—C4	119.8(5)
C4—C21	1.412(8)	C2—C3—C4	123.2(6)
C4—C5	1.452(9)	C21—C4—C5	118.2(6)
C5—C18	1.433(9)	C21—C4—C3	115.8(6)
C5—C6	1.473(8)	C5—C4—C3	125.6(6)
C6—C7	1.429(9)	C18—C5—C4	117.0(6)
C6—C15	1.432(8)	C18—C5—C6	116.5(6)
C7—C8	1.434(8)	C4—C5—C6	126.5(5)
C7—C12	1.436(8)	C7—C6—C15	117.7(6)
C8—C9	1.367(9)	C7—C6—C5	124.9(5)
C9—C10	1.385(9)	C15—C6—C5	117.2(6)
C10—C11	1.384(10)	C6—C7—C8	124.5(5)
C11—C12	1.398(9)	C6—C7—C12	119.9(5)
C12—C13	1.427(8)	C8—C7—C12	115.6(5)
C13—C14	1.363(10)	C9—C8—C7	122.5(6)
C14—C15	1.408(9)	C8—C9—C10	120.2(7)
C15—C16	1.419(10)	C11—C10—C9	120.2(7)
C16—C17	1.337(10)	C10—C11—C12	120.6(7)
C17—C18	1.406(10)	C11—C12—C13	120.5(7)
C18—C19	1.417(9)	C11—C12—C7	120.6(6)
C21—C22	1.431(9)	C13—C12—C7	118.9(6)
C22—C23	1.343(10)	C14—C13—C12	119.6(7)
C23—C24	1.422(9)	C13—C14—C15	122.9(6)
		C14—C15—C16	121.0(7)
		C14—C15—C6	118.9(6)
		C16—C15—C6	120.0(7)
		C17—C16—C15	121.5(7)
		C16—C17—C18	120.7(7)
		C17—C18—C19	119.4(7)
		C17—C18—C5	121.0(7)
		C19—C18—C5	119.5(7)
		C20—C19—C18	122.0(7)
		C4—C21—C20	120.9(7)
		C4—C21—C22	120.7(6)
		C20—C21—C22	118.4(7)
		C23—C22—C21	122.2(7)
		C22—C23—C24	118.7(7)
		C25—C24—C3	120.1(6)
		C25—C24—C23	118.9(6)
		C3—C24—C23	120.8(6)

(*P*)-2,3-dibromo[6]helicene **18**

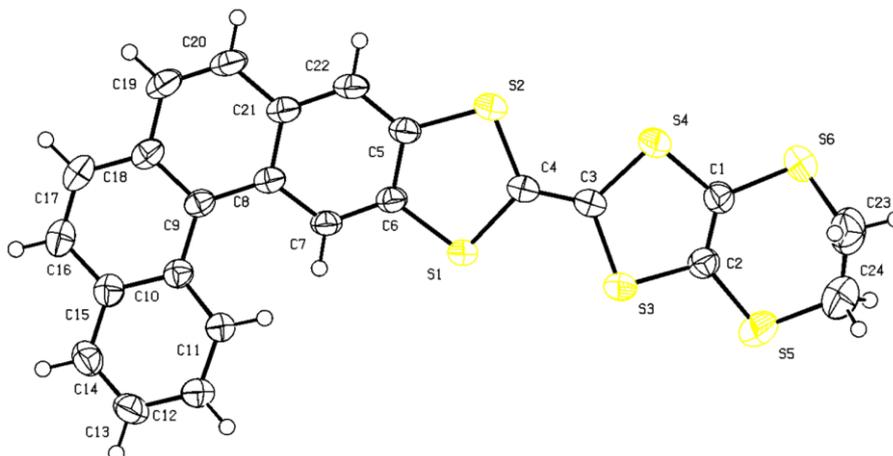


Empirical formula	C ₂₆ H ₁₄ Br ₂
Formula weight	486.19
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 7.441(3) Å α = 90°. b = 12.929(12) Å β = 90°. c = 19.73(2) Å γ = 90°.
Volume	1898.0(3) Å ³
Z	4
Calculated density	1.702 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.280 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size	0.4 x 0.08 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.48 to 29.04°.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	12525 / 4698 [R(int) = 0.1057]
Completeness to theta = 29.04	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4698 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0710, wR2 = 0.0793
R indices (all data)	R1 = 0.2133, wR2 = 0.1047
Largest diff. peak and hole	0.521 and -0.506 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

Br1—C1	1.893(6)	C2—C1—C26	120.1(6)
Br2—C26	1.912(7)	C2—C1—Br1	119.3(5)
C1—C2	1.357(8)	C26—C1—Br1	120.6(5)
C1—C26	1.437(8)	C1—C2—C3	122.7(6)
C2—C3	1.429(8)	C24—C3—C2	115.3(7)
C3—C24	1.427(9)	C24—C3—C4	121.0(6)
C3—C4	1.466(10)	C2—C3—C4	123.5(6)
C4—C21	1.396(9)	C21—C4—C3	116.4(7)
C4—C5	1.469(9)	C21—C4—C5	117.7(7)
C5—C18	1.424(10)	C3—C4—C5	125.6(7)
C5—C6	1.44(1)	C18—C5—C6	117.7(7)
C6—C15	1.428(9)	C18—C5—C4	116.1(7)
C6—C7	1.439(10)	C6—C5—C4	126.2(7)
C7—C12	1.421(9)	C15—C6—C7	115.9(7)
C7—C8	1.424(9)	C15—C6—C5	117.9(8)
C8—C9	1.35(1)	C7—C6—C5	125.7(6)
C9—C10	1.387(10)	C12—C7—C8	116.9(7)
C10—C11	1.388(11)	C12—C7—C6	119.2(6)
C11—C12	1.387(10)	C8—C7—C6	123.8(6)
C12—C13	1.412(9)	C9—C8—C7	122.7(7)
C13—C14	1.340(11)	C8—C9—C10	119.8(7)
C14—C15	1.41(1)	C9—C10—C11	119.5(8)
C15—C16	1.418(11)	C12—C11—C10	121.6(7)
C16—C17	1.329(12)	C11—C12—C13	121.3(8)
C17—C18	1.422(11)	C11—C12—C7	119.2(7)
C18—C19	1.417(11)	C13—C12—C7	119.3(8)
C19—C20	1.346(11)	C14—C13—C12	121.2(8)
C20—C21	1.422(12)	C13—C14—C15	120.7(7)
C21—C22	1.443(11)	C14—C15—C16	120.0(8)
C22—C23	1.348(11)	C14—C15—C6	120.5(8)
C23—C24	1.441(10)	C16—C15—C6	119.5(8)
C24—C25	1.385(9)	C17—C16—C15	121.9(8)
C25—C26	1.354(9)	C16—C17—C18	120.3(9)
		C19—C18—C17	119.4(9)
		C19—C18—C5	120.6(8)
		C17—C18—C5	120.0(8)
		C20—C19—C18	121.7(9)
		C19—C20—C21	118.8(9)
		C4—C21—C20	122.1(8)
		C4—C21—C22	120.3(9)
		C20—C21—C22	117.5(8)
		C23—C22—C21	122.6(8)
		C22—C23—C24	119.3(7)
		C25—C24—C3	121.0(6)
		C25—C24—C23	120.1(7)
		C3—C24—C23	118.7(7)
		C26—C25—C24	122.6(6)
		C25—C26—C1	118.0(6)
		C25—C26—Br2	120.3(5)
		C1—C26—Br2	121.6(5)

(rac)-edt-TTF-[4]helicene **23**

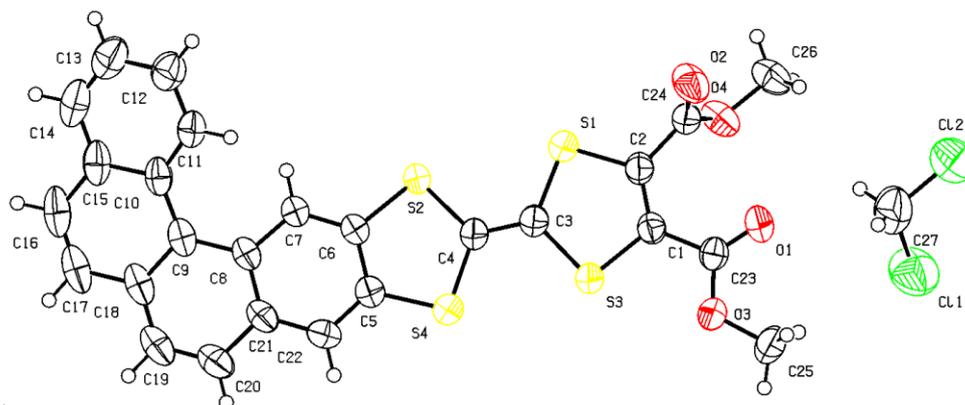


Empirical formula	C ₂₄ H ₁₄ S ₆
Formula weight	494.71
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 15.4020(9) Å α = 90°. b = 5.9799(3) Å β = 107.550(5)°. c = 24.2610(16) Å γ = 90°.
Volume	2130.5(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.542 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.653 mm ⁻¹
F(000)	1016
Crystal size	0.8 x 0.3 x 0.2 mm
Theta range for data collection	3.52 to 29.98°.
Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 21, -5 ≤ k ≤ 8, -34 ≤ l ≤ 33
Reflections collected / unique	29290 / 6181 [R(int) = 0.0298]
Completeness to theta = 29.98	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6181 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F ²	1.072
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0911
R indices (all data)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1059
Largest diff. peak and hole	0.612 and -0.431 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C4	1.7530(19)	C4—S1—C6	95.96(9)
S1—C6	1.7536(19)	C5—S2—C4	95.72(9)
S2—C5	1.754(2)	C2—S3—C3	93.95(9)
S2—C4	1.7592(19)	C3—S4—C1	93.76(10)
S3—C2	1.763(2)	C2—S5—C24	103.42(14)
S3—C3	1.7644(19)	C1—S6—C23	97.76(13)
S4—C3	1.7586(19)	C2—C1—S6	124.48(17)
S4—C1	1.760(2)	C2—C1—S4	117.57(16)
S5—C2	1.742(2)	S6—C1—S4	117.63(12)
S5—C24	1.796(4)	C1—C2—S5	127.43(17)
S6—C1	1.752(2)	C1—C2—S3	116.72(16)
S6—C23	1.797(3)	S5—C2—S3	115.71(12)
C1—C2	1.340(3)	C4—C3—S4	124.60(15)
C3—C4	1.343(3)	C4—C3—S3	121.79(15)
C5—C22	1.374(3)	S4—C3—S3	113.55(11)
C5—C6	1.413(2)	C3—C4—S1	121.17(15)
C6—C7	1.371(3)	C3—C4—S2	123.24(15)
C7—C8	1.420(3)	S1—C4—S2	115.56(11)
C8—C21	1.432(2)	C22—C5—C6	119.07(18)
C8—C9	1.451(3)	C22—C5—S2	124.46(14)
C9—C18	1.418(3)	C6—C5—S2	116.46(14)
C9—C10	1.463(2)	C7—C6—C5	121.21(17)
C10—C11	1.422(3)	C7—C6—S1	122.51(14)
C10—C15	1.429(3)	C5—C6—S1	116.27(15)
C11—C12	1.376(3)	C6—C7—C8	121.35(16)
C12—C13	1.397(3)	C7—C8—C21	116.61(17)
C13—C14	1.364(3)	C7—C8—C9	123.78(16)
C14—C15	1.414(3)	C21—C8—C9	119.57(16)
C15—C16	1.427(3)	C18—C9—C8	117.84(17)
C16—C17	1.346(3)	C18—C9—C10	117.16(17)
C17—C18	1.426(3)	C8—C9—C10	125.00(16)
C18—C19	1.430(3)	C11—C10—C15	116.11(17)
C19—C20	1.349(3)	C11—C10—C9	124.55(17)
C20—C21	1.429(3)	C15—C10—C9	119.10(17)
C21—C22	1.410(3)	C12—C11—C10	122.2(2)
C23—C24	1.440(5)	C11—C12—C13	120.4(2)
		C14—C13—C12	119.5(2)
		C13—C14—C15	121.4(2)
		C14—C15—C16	119.9(2)
		C14—C15—C10	120.03(19)
		C16—C15—C10	119.92(19)
		C17—C16—C15	120.5(2)
		C16—C17—C18	121.52(19)
		C9—C18—C17	120.70(19)
		C9—C18—C19	120.11(19)
		C17—C18—C19	119.19(19)
		C20—C19—C18	121.56(19)
		C19—C20—C21	120.71(19)
		C22—C21—C20	119.91(17)
		C22—C21—C8	120.75(17)
		C20—C21—C8	119.30(19)
		C5—C22—C21	120.68(17)
		C24—C23—S6	117.9(2)
		C23—C24—S5	120.8(2)

(rac)-diester-TTF-[4]helicene·CH₂Cl₂ **24**

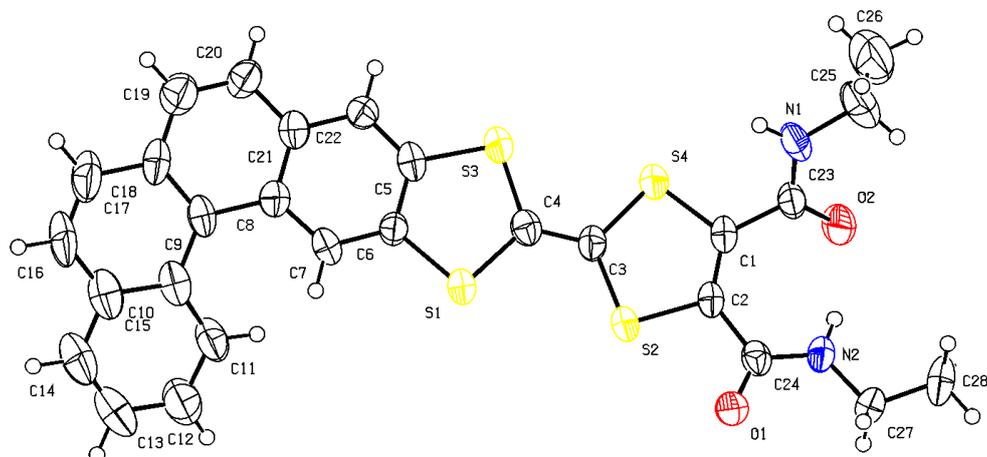


Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S ₄
Formula weight	605.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 7.4390(6) Å α = 88.060(5)° b = 8.6116(5) Å β = 87.851(7)° c = 20.7920(15) Å γ = 87.579(5)°
Volume	1329.15(16) Å ³
Z	2
Calculated density	1.513 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.592 mm ⁻¹
F(000)	620
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	2.88 to 27.49°
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	21256 / 5871 [R(int) = 0.0379]
Completeness to theta = 27.49	96.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5871 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1142
R indices (all data)	R1 = 0.0960, wR2 = 0.1366
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.442 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

C1—C2	1.347(4)	C2—C1—C23	123.9(3)	C14—C13—C12	119.3(4)
C1—C23	1.482(4)	C2—C1—S3	117.6(2)	C13—C14—C15	122.0(3)
C1—S3	1.745(3)	C23—C1—S3	118.5(2)	C14—C15—C10	119.6(3)
C2—C24	1.504(4)	C1—C2—C24	125.4(2)	C14—C15—C16	121.3(3)
C2—S1	1.735(3)	C1—C2—S1	117.9(2)	C10—C15—C16	118.9(3)
C3—C4	1.342(4)	C24—C2—S1	116.7(2)	C17—C16—C15	121.2(3)
C3—S3	1.762(3)	C4—C3—S3	121.5(2)	C16—C17—C18	121.6(3)
C3—S1	1.763(3)	C4—C3—S1	123.7(2)	C19—C18—C9	120.7(3)
C4—S2	1.751(3)	S3—C3—S1	114.71(15)	C19—C18—C17	119.7(3)
C4—S4	1.759(3)	C3—C4—S2	123.5(2)	C9—C18—C17	119.6(3)
C5—C22	1.372(4)	C3—C4—S4	120.9(2)	C20—C19—C18	121.5(3)
C5—C6	1.414(4)	S2—C4—S4	115.58(15)	C19—C20—C21	120.5(3)
C5—S4	1.755(3)	C22—C5—C6	119.3(3)	C22—C21—C8	120.7(3)
C6—C7	1.366(4)	C22—C5—S4	124.0(2)	C22—C21—C20	119.4(3)
C6—S2	1.758(3)	C6—C5—S4	116.6(2)	C8—C21—C20	119.8(3)
C7—C8	1.417(4)	C7—C6—C5	120.6(3)	C5—C22—C21	120.6(3)
C8—C21	1.420(4)	C7—C6—S2	123.5(2)	O1—C23—O3	124.8(2)
C8—C9	1.454(4)	C5—C6—S2	115.9(2)	O1—C23—C1	124.9(3)
C9—C18	1.419(4)	C6—C7—C8	121.6(3)	O3—C23—C1	110.3(2)
C9—C10	1.452(4)	C7—C8—C21	116.9(2)	O2—C24—O4	125.6(3)
C10—C11	1.408(4)	C7—C8—C9	124.2(3)	O2—C24—C2	123.3(3)
C10—C15	1.426(4)	C21—C8—C9	118.8(2)	O4—C24—C2	111.1(2)
C11—C12	1.375(4)	C18—C9—C10	117.9(3)	C23—O3—C25	116.0(2)
C12—C13	1.399(5)	C18—C9—C8	117.5(3)	C24—O4—C26	116.2(2)
C13—C14	1.355(5)	C10—C9—C8	124.6(2)	C2—S1—C3	94.96(13)
C14—C15	1.405(5)	C11—C10—C15	116.1(3)	C4—S2—C6	96.09(13)
C15—C16	1.431(5)	C11—C10—C9	124.4(2)	C1—S3—C3	94.79(13)
C16—C17	1.338(5)	C15—C10—C9	119.4(3)	C5—S4—C4	95.72(13)
C17—C18	1.433(4)	C12—C11—C10	122.8(3)	C12—C27—C11	113.0(2)
C18—C19	1.407(5)	C11—C12—C13	119.7(4)		
C19—C20	1.342(5)				
C20—C21	1.430(4)				
C21—C22	1.403(4)				
C23—O1	1.203(3)				
C23—O3	1.330(3)				
C24—O2	1.190(3)				
C24—O4	1.319(3)				
C25—O3	1.451(3)				
C26—O4	1.447(4)				
C27—C12	1.724(5)				
C27—C11	1.724(5)				

(rac)-diamide-TTF-[4]helicene **26**

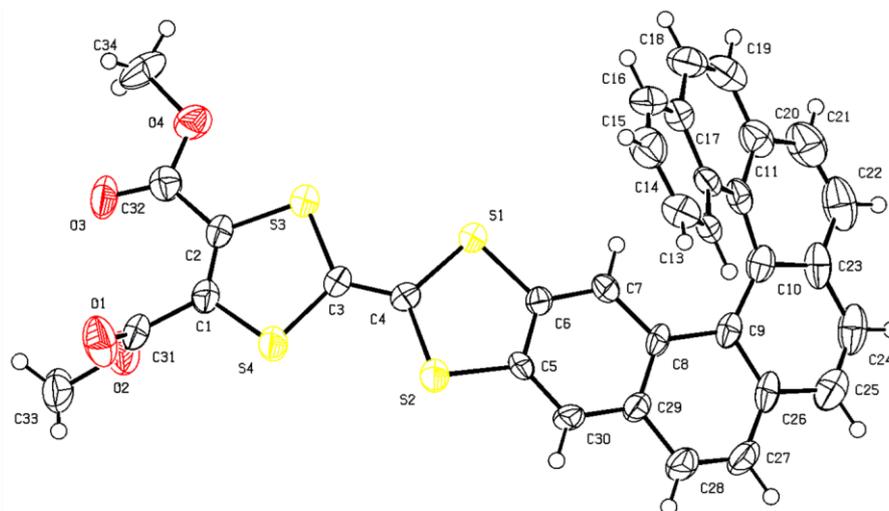


Empirical formula	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₄
Formula weight	546.72
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.7018(7) Å α = 103.070(9)° b = 9.6708(11) Å β = 90.685(7)° c = 15.9710(18) Å γ = 103.550(7)°
Volume	1269.8(2) Å ³
Z	2
Calculated density	1.430 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.404 mm ⁻¹
F(000)	568
Crystal size	0.4 x 0.15 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.23 to 26.00°
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	15984 / 4938 [R(int) = 0.0826]
Completeness to theta = 26.00	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4938 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1483
R indices (all data)	R1 = 0.1913, wR2 = 0.1794
Largest diff. peak and hole	0.552 and -0.355 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C4	1.757(5)	C4—S1—C6	96.0(2)	C19—C18—C17	119.9(6)
S1—C6	1.773(5)	C3—S2—C2	95.3(2)	C20—C19—C18	121.2(5)
S2—C3	1.757(5)	C4—S3—C5	95.7(2)	C19—C20—C21	121.0(6)
S2—C2	1.761(5)	C1—S4—C3	95.9(2)	C22—C21—C20	120.2(5)
S3—C4	1.760(5)	C24—N2—C27	123.6(4)	C22—C21—C8	120.1(5)
S3—C5	1.764(5)	C23—N1—C25	122.4(5)	C20—C21—C8	119.7(5)
S4—C1	1.749(5)	C7—C6—C5	120.2(5)	C5—C22—C21	120.4(5)
S4—C3	1.754(5)	C7—C6—S1	123.9(4)	C22—C5—C6	119.9(4)
N2—C24	1.318(6)	C5—C6—S1	115.9(4)	C22—C5—S3	123.3(4)
N2—C27	1.443(6)	C6—C7—C8	121.5(5)	C6—C5—S3	116.8(4)
N1—C23	1.330(6)	C7—C8—C21	117.2(4)	C3—C4—S1	123.4(4)
N1—C25	1.474(7)	C7—C8—C9	123.6(5)	C3—C4—S3	121.1(4)
O1—C24	1.237(6)	C21—C8—C9	119.1(5)	S1—C4—S3	115.5(3)
O2—C23	1.219(6)	C18—C9—C10	119.2(5)	C4—C3—S4	121.1(4)
C6—C7	1.370(6)	C18—C9—C8	116.3(5)	C4—C3—S2	124.5(4)
C6—C5	1.404(6)	C10—C9—C8	124.5(5)	S4—C3—S2	114.5(3)
C7—C8	1.404(7)	C15—C10—C11	116.6(5)	C1—C2—C24	132.0(4)
C8—C21	1.430(7)	C15—C10—C9	118.2(5)	C1—C2—S2	117.2(4)
C8—C9	1.477(7)	C11—C10—C9	125.0(4)	C24—C2—S2	110.8(3)
C9—C18	1.407(7)	C12—C11—C10	121.0(5)	C2—C1—C23	128.0(4)
C9—C10	1.446(7)	C11—C12—C13	120.8(6)	C2—C1—S4	117.0(4)
C10—C15	1.417(7)	C14—C13—C12	119.9(6)	C23—C1—S4	115.0(4)
C10—C11	1.429(7)	C13—C14—C15	121.4(6)	O1—C24—N2	122.7(5)
C11—C12	1.371(7)	C14—C15—C16	119.6(6)	O1—C24—C2	118.1(4)
C12—C13	1.384(8)	C14—C15—C10	120.0(6)	N2—C24—C2	119.2(5)
C13—C14	1.353(9)	C16—C15—C10	120.3(6)	O2—C23—N1	123.0(5)
C14—C15	1.401(8)	C17—C16—C15	120.3(5)	O2—C23—C1	122.7(5)
C15—C16	1.414(8)	C16—C17—C18	122.3(6)	N1—C23—C1	114.3(5)
C16—C17	1.333(9)	C9—C18—C19	121.7(5)	N2—C27—C28	111.8(5)
C17—C18	1.432(7)	C9—C18—C17	118.4(6)	C26—C25—N1	117.3(8)
C18—C19	1.417(8)				
C19—C20	1.344(8)				
C20—C21	1.412(7)				
C21—C22	1.399(7)				
C22—C5	1.372(6)				
C4—C3	1.343(6)				
C2—C1	1.353(6)				
C2—C24	1.496(7)				
C1—C23	1.502(6)				
C27—C28	1.488(7)				
C25—C26	1.275(12)				

(rac)-diester-TTF-[6]helicene **28**

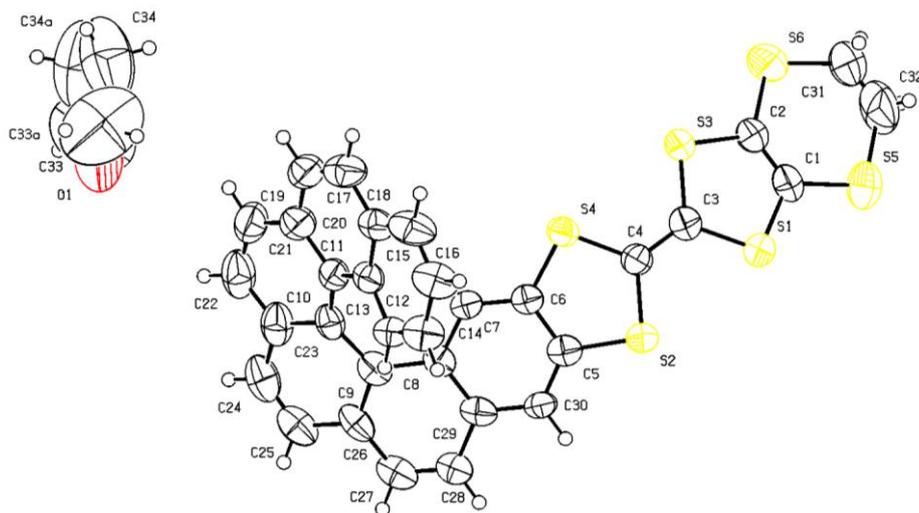


Empirical formula	C ₃₄ H ₂₀ O ₄ S ₄
Formula weight	620.72
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /a
Unit cell dimensions	a = 7.9747(3) Å α = 90°. b = 33.2240(3) Å β = 103.227(2)°. c = 10.9450(3) Å γ = 90°.
Volume	2822.96(13) Å ³
Z	4
Calculated density	1.461 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.377 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.2 x 0.04 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.65 to 23.01°.
Limiting indices	-8<=h<=8, -36<=k<=36, -12<=l<=12
Reflections collected / unique	15651 / 3887 [R(int) = 0.0983]
Completeness to theta = 23.01	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3887 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F ²	1.116
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0770, wR2 = 0.0914
R indices (all data)	R1 = 0.1847, wR2 = 0.1138
Largest diff. peak and hole	0.309 and -0.317 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

S1—C6	1.767(6)	C6—S1—C4	94.4(3)	C23—C10—C11	116.9(6)
S1—C4	1.771(6)	C2—S3—C3	94.0(3)	C23—C10—C9	117.0(7)
S3—C2	1.749(6)	C4—S2—C5	95.2(3)	C11—C10—C9	126.1(6)
S3—C3	1.750(6)	C1—S4—C3	94.5(3)	C30—C5—C6	120.1(6)
S2—C4	1.751(6)	C32—O4—C34	115.7(5)	C30—C5—S2	123.6(5)
S2—C5	1.762(6)	C30—C29—C28	119.5(6)	C6—C5—S2	116.2(5)
S4—C1	1.736(7)	C30—C29—C8	120.1(6)	O3—C32—O4	123.8(7)
S4—C3	1.768(6)	C28—C29—C8	120.3(6)	O3—C32—C2	124.6(7)
O4—C32	1.340(7)	C6—C7—C8	121.2(6)	O4—C32—C2	111.6(6)
O4—C34	1.472(7)	C31—O2—C33	115.4(6)	C7—C6—C5	120.5(6)
O3—C32	1.213(7)	C24—C23—C22	121.1(8)	C7—C6—S1	123.1(5)
C29—C30	1.406(8)	C24—C23—C10	119.5(7)	C5—C6—S1	116.4(5)
C29—C28	1.411(8)	C22—C23—C10	119.3(7)	C28—C27—C26	120.8(7)
C29—C8	1.430(8)	C20—C11—C10	117.4(7)	C3—C4—S2	122.0(5)
O1—C31	1.203(8)	C20—C11—C12	116.2(7)	C3—C4—S1	123.3(5)
C7—C6	1.377(8)	C10—C11—C12	126.1(6)	S2—C4—S1	114.5(4)
C7—C8	1.425(8)	C26—C9—C8	115.7(6)	C15—C16—C17	122.1(7)
O2—C31	1.320(8)	C26—C9—C10	118.4(6)	C25—C26—C27	117.8(7)
O2—C33	1.445(7)	C8—C9—C10	125.6(6)	C25—C26—C9	120.4(7)
C23—C24	1.420(9)	C16—C17—C12	119.9(7)	C27—C26—C9	121.8(6)
C23—C22	1.423(10)	C16—C17—C18	120.9(8)	C24—C25—C26	119.8(7)
C23—C10	1.423(9)	C12—C17—C18	119.0(7)	C13—C14—C15	120.3(7)
C11—C20	1.411(9)	C19—C18—C17	120.1(7)	C14—C13—C12	121.7(6)
C11—C10	1.447(9)	O1—C31—O2	125.6(7)	C4—C3—S3	124.7(5)
C11—C12	1.448(9)	O1—C31—C1	123.2(8)	C4—C3—S4	121.0(5)
C9—C26	1.425(8)	O2—C31—C1	111.1(7)	S3—C3—S4	114.3(3)
C9—C8	1.457(8)	C1—C2—C32	122.6(6)	C22—C21—C20	120.1(8)
C9—C10	1.475(8)	C1—C2—S3	118.3(5)	C18—C19—C20	121.7(7)
C17—C16	1.394(9)	C32—C2—S3	119.0(5)	C25—C24—C23	122.5(7)
C17—C12	1.421(8)	C27—C28—C29	121.0(7)	C11—C20—C21	120.5(8)
C17—C18	1.432(9)	C5—C30—C29	121.0(6)	C11—C20—C19	120.4(8)
C18—C19	1.338(9)	C13—C12—C17	116.6(7)	C21—C20—C19	119.1(8)
C31—C1	1.498(9)	C13—C12—C11	123.2(6)	C21—C22—C23	121.4(8)
C2—C1	1.338(8)	C17—C12—C11	120.0(6)	C2—C1—C31	126.9(6)
C2—C32	1.477(9)	C7—C8—C29	116.8(6)	C2—C1—S4	117.0(5)
C28—C27	1.327(9)	C7—C8—C9	123.9(6)	C31—C1—S4	116.1(5)
C30—C5	1.357(8)	C29—C8—C9	119.1(6)	C16—C15—C14	119.1(7)
C12—C13	1.416(8)				
C5—C6	1.401(8)				
C27—C26	1.422(9)				
C4—C3	1.342(7)				
C16—C15	1.353(9)				
C26—C25	1.422(9)				
C25—C24	1.351(9)				
C14—C13	1.373(8)				
C14—C15	1.398(9)				
C21—C22	1.327(10)				
C21—C20	1.412(10)				
C19—C20	1.418(9)				

(*M*)-edt-TTF-[6]helicene·(THF)_{0.5} **29**

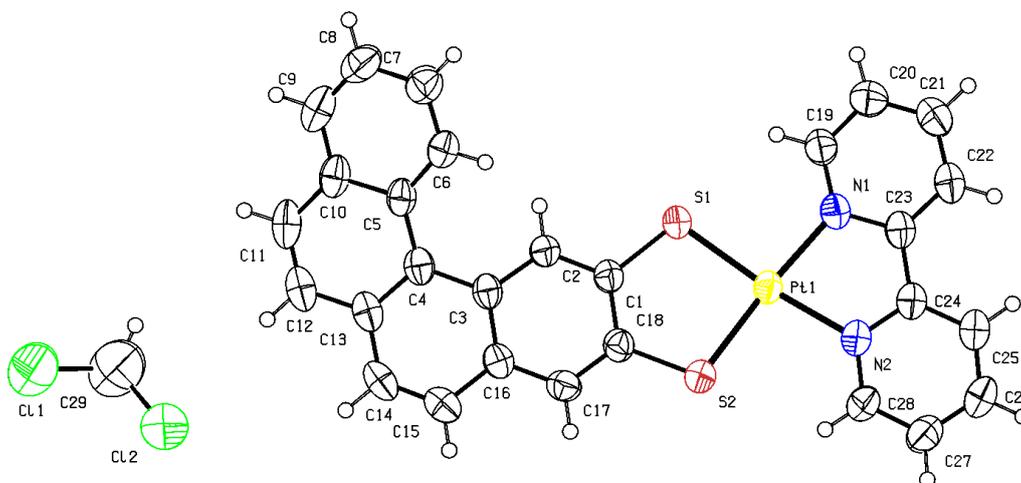


Empirical formula	C ₃₄ H ₂₂ O _{0.50} S ₆
Formula weight	630.88
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C ₂
Unit cell dimensions	a = 30.5310(5) Å α = 90°. b = 7.5614(14) Å β = 95.554(6)°. c = 12.7330(13) Å γ = 90°.
Volume	2925.7(6) Å ³
Z	4
Calculated density	1.432 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.494 mm ⁻¹
F(000)	1304
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.64 to 25.02°.
Limiting indices	-35 ≤ h ≤ 36, -8 ≤ k ≤ 8, -13 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	13929 / 4950 [R(int) = 0.0663]
Completeness to theta = 25.02	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4950 / 1 / 366
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0661, wR ₂ = 0.1508
R indices (all data)	R ₁ = 0.1097, wR ₂ = 0.1752
Largest diff. peak and hole	0.405 and -0.304 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]. (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: Aⁱ = -1-x, y, 1-z)

S1—C3	1.746(7)	C3—S1—C1	93.5(4)	C13—C12—C17	118.7(6)
S1—C1	1.753(9)	C4—S2—C5	95.0(3)	C13—C12—C11	122.0(6)
S2—C4	1.752(7)	C3—S3—C2	93.5(4)	C17—C12—C11	119.2(6)
S2—C5	1.768(6)	C6—S4—C4	94.9(3)	C14—C13—C12	120.6(6)
S3—C3	1.755(8)	C1—S5—C32	99.4(5)	C15—C14—C13	119.9(8)
S3—C2	1.772(7)	C2—S6—C31	100.1(6)	C16—C15—C14	121.1(8)
S4—C6	1.748(6)	C2—C1—S1	118.3(6)	C15—C16—C17	121.3(7)
S4—C4	1.762(7)	C2—C1—S5	126.4(6)	C12—C17—C18	119.9(7)
S5—C1	1.762(8)	S1—C1—S5	115.1(5)	C12—C17—C16	118.0(7)
S5—C32	1.769(15)	C1—C2—S6	129.2(6)	C18—C17—C16	121.8(7)
S6—C2	1.744(8)	C1—C2—S3	116.1(6)	C19—C18—C17	120.0(8)
S6—C31	1.772(14)	S6—C2—S3	114.7(4)	C18—C19—C20	122.4(8)
C1—C2	1.325(11)	C4—C3—S1	123.4(5)	C21—C20—C11	120.8(8)
C3—C4	1.351(9)	C4—C3—S3	122.6(5)	C21—C20—C19	119.2(8)
C5—C30	1.365(9)	S1—C3—S3	114.0(4)	C11—C20—C19	119.9(7)
C5—C6	1.411(9)	C3—C4—S2	122.7(5)	C22—C21—C20	119.1(8)
C6—C7	1.370(8)	C3—C4—S4	122.7(5)	C21—C22—C23	121.0(8)
C7—C8	1.401(8)	S2—C4—S4	114.5(4)	C22—C23—C10	120.5(9)
C8—C29	1.430(9)	C30—C5—C6	120.3(6)	C22—C23—C24	120.3(8)
C8—C9	1.459(8)	C30—C5—S2	124.2(5)	C10—C23—C24	119.2(8)
C9—C26	1.421(9)	C6—C5—S2	115.5(5)	C25—C24—C23	121.4(7)
C9—C10	1.456(9)	C7—C6—C5	119.4(6)	C24—C25—C26	121.2(7)
C10—C23	1.410(9)	C7—C6—S4	123.9(5)	C9—C26—C27	120.7(6)
C10—C11	1.438(9)	C5—C6—S4	116.6(5)	C9—C26—C25	118.5(7)
C11—C20	1.413(10)	C6—C7—C8	122.1(6)	C27—C26—C25	120.7(7)
C11—C12	1.471(9)	C7—C8—C29	117.1(5)	C28—C27—C26	122.4(6)
C12—C13	1.405(9)	C7—C8—C9	123.6(6)	C27—C28—C29	119.6(6)
C12—C17	1.417(9)	C29—C8—C9	119.0(5)	C30—C29—C8	120.3(6)
C13—C14	1.391(9)	C26—C9—C10	119.0(6)	C30—C29—C28	119.7(6)
C14—C15	1.385(11)	C26—C9—C8	116.7(6)	C8—C29—C28	120.0(6)
C15—C16	1.334(12)	C10—C9—C8	124.0(6)	C5—C30—C29	120.6(6)
C16—C17	1.435(11)	C23—C10—C11	116.9(6)	C32—C31—S6	126.4(13)
C17—C18	1.423(11)	C23—C10—C9	117.0(6)	C31—C32—S5	133.2(10)
C18—C19	1.332(12)	C11—C10—C9	126.1(5)	C33 ⁱ —O1—C33	124.(4)
C19—C20	1.431(12)	C20—C11—C10	118.1(6)	O1—C33—C34	97.(3)
C20—C21	1.406(12)	C20—C11—C12	116.5(6)	C34 ⁱ —C33—C34	106.2(12)
C21—C22	1.367(14)	C10—C11—C12	125.2(6)		
C22—C23	1.403(13)				
C23—C24	1.453(13)				
C24—C25	1.307(12)				
C25—C26	1.44(1)				
C26—C27	1.421(10)				
C27—C28	1.327(10)				
C28—C29	1.448(9)				
C29—C30	1.393(9)				
C31—C32	1.201(19)				
O1—C33 ⁱ	1.39(2)				
O1—C33	1.39(2)				
C33—C34	1.65(4)				
C34—C34 ⁱ	1.36(4)				

(rac)-(bipy)Pt[4]helicene-dithiolene **32**

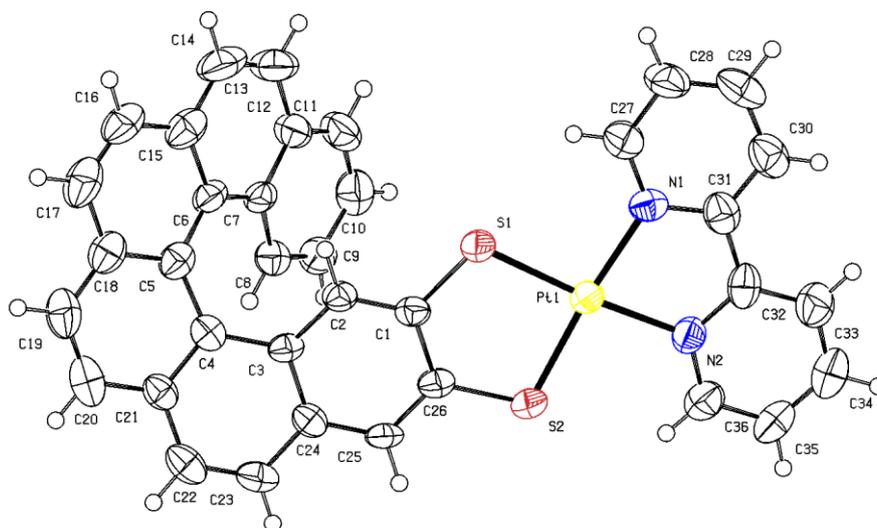


Empirical formula	C ₂₉ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Pt S ₂
Formula weight	546.72
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 20.3580(7) Å α = 90°. b = 7.9519(14) Å β = 107.080(7)°. c = 33.160(3) Å γ = 90°.
Volume	5131.3(10) Å ³
Z	8
Calculated density	1.881 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.863 mm ⁻¹
F(000)	2816
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.2 mm
Theta range for data collection	3.96 to 28.49°.
Limiting indices	-27 ≤ h ≤ 27, -10 ≤ k ≤ 10, -44 ≤ l ≤ 43
Reflections collected / unique	31605 / 6341 [R(int) = 0.0345]
Completeness to theta = 28.49	97.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6341 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.215
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0733
R indices (all data)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0793
Largest diff. peak and hole	1.142 and -0.929 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

Pt1—N2	2.052(4)	N2—Pt1—N1	79.11(16)	C9—C10—C5	118.6(5)
Pt1—N1	2.056(4)	N2—Pt1—S1	174.22(11)	C11—C10—C5	119.2(5)
Pt1—S1	2.2525(12)	N1—Pt1—S1	95.12(12)	C12—C11—C10	121.5(5)
Pt1—S2	2.2642(13)	N2—Pt1—S2	96.54(12)	C11—C12—C13	120.9(5)
S1—C1	1.752(5)	N1—Pt1—S2	175.64(11)	C4—C13—C14	120.3(5)
S2—C18	1.758(5)	S1—Pt1—S2	89.23(4)	C4—C13—C12	120.3(5)
N1—C19	1.335(6)	C1—S1—Pt1	105.35(16)	C14—C13—C12	119.4(5)
N1—C23	1.354(6)	C18—S2—Pt1	105.34(16)	C15—C14—C13	122.0(5)
N2—C28	1.339(6)	C19—N1—C23	118.6(4)	C14—C15—C16	120.2(5)
N2—C24	1.340(6)	C19—N1—Pt1	126.4(3)	C17—C16—C3	119.9(4)
C1—C2	1.378(6)	C23—N1—Pt1	114.9(3)	C17—C16—C15	120.6(5)
C1—C18	1.417(7)	C28—N2—C24	118.2(4)	C3—C16—C15	119.4(4)
C2—C3	1.415(6)	C28—N2—Pt1	126.3(3)	C18—C17—C16	122.2(5)
C3—C16	1.424(7)	C24—N2—Pt1	115.5(3)	C17—C18—C1	118.5(4)
C3—C4	1.457(6)	C2—C1—C18	119.9(4)	C17—C18—S2	122.0(4)
C4—C13	1.400(7)	C2—C1—S1	119.5(4)	C1—C18—S2	119.5(3)
C4—C5	1.457(7)	C18—C1—S1	120.6(3)	N1—C19—C20	123.2(5)
C5—C6	1.414(7)	C1—C2—C3	122.7(4)	C21—C20—C19	118.5(6)
C5—C10	1.437(6)	C2—C3—C16	116.4(4)	C20—C21—C22	118.8(6)
C6—C7	1.366(7)	C2—C3—C4	124.2(4)	C21—C22—C23	120.9(5)
C7—C8	1.396(8)	C16—C3—C4	119.3(4)	N1—C23—C22	120.1(5)
C8—C9	1.349(9)	C13—C4—C3	117.8(5)	N1—C23—C24	115.2(4)
C9—C10	1.408(8)	C13—C4—C5	117.9(4)	C22—C23—C24	124.8(5)
C10—C11	1.413(8)	C3—C4—C5	124.3(4)	N2—C24—C25	121.0(5)
C11—C12	1.339(8)	C6—C5—C10	116.2(5)	N2—C24—C23	115.3(4)
C12—C13	1.435(7)	C6—C5—C4	124.9(4)	C25—C24—C23	123.7(5)
C13—C14	1.422(8)	C10—C5—C4	118.6(5)	C26—C25—C24	119.9(5)
C14—C15	1.343(8)	C7—C6—C5	122.5(5)	C27—C26—C25	118.8(5)
C15—C16	1.430(7)	C6—C7—C8	120.4(6)	C26—C27—C28	119.1(6)
C16—C17	1.407(7)	C9—C8—C7	118.9(5)	N2—C28—C27	123.0(5)
C17—C18	1.370(6)	C8—C9—C10	122.9(5)	C12—C29—C11	114.7(6)
C19—C20	1.370(7)	C9—C10—C11	122.1(5)		
C20—C21	1.368(8)				
C21—C22	1.369(9)				
C22—C23	1.373(7)				
C23—C24	1.467(7)				
C24—C25	1.391(7)				
C25—C26	1.376(8)				
C26—C27	1.355(8)				
C27—C28	1.376(7)				
C12—C29	1.682(10)				
C11—C29	1.745(10)				

(rac)-(bipy)Pt[6]helicene-dithiolene **33**



Empirical formula	C ₃₆ H ₂₂ N ₂ Pt S ₂
Formula weight	741.77
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.7082(5) Å α = 85.164(5)° b = 10.5020(6) Å β = 77.659(5)° c = 13.5980(9) Å γ = 88.955(4)°
Volume	1349.53(14) Å ³
Z	2
Calculated density	1.825 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.384 mm ⁻¹
F(000)	724
Crystal size	0.3 x 0.1 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.54 to 25.80°.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	21878 / 5162 [R(int) = 0.0828]
Completeness to theta = 25.80	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5162 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0686
R indices (all data)	R1 = 0.0871, wR2 = 0.0801
Largest diff. peak and hole	0.764 and -0.704 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°].

Pt1—N2	2.050(5)	N2—Pt1—N1	79.1(2)	C13—C12—C7	119.6(7)
Pt1—N1	2.060(6)	N2—Pt1—S2	95.80(17)	C14—C13—C12	121.1(8)
Pt1—S2	2.2526(19)	N1—Pt1—S2	174.84(17)	C13—C14—C15	121.2(7)
Pt1—S1	2.2578(18)	N2—Pt1—S1	174.98(19)	C6—C15—C16	120.0(7)
S1—C1	1.752(7)	N1—Pt1—S1	96.42(17)	C6—C15—C14	120.4(7)
S2—C26	1.747(6)	S2—Pt1—S1	88.72(7)	C16—C15—C14	119.4(7)
N1—C27	1.326(8)	C1—S1—Pt1	105.7(2)	C17—C16—C15	119.9(7)
N1—C31	1.360(8)	C26—S2—Pt1	105.4(2)	C16—C17—C18	122.1(7)
N2—C36	1.341(9)	C27—N1—C31	117.9(6)	C19—C18—C17	120.9(7)
N2—C32	1.367(9)	C27—N1—Pt1	126.3(5)	C19—C18—C5	120.0(7)
C1—C2	1.367(8)	C31—N1—Pt1	115.8(5)	C17—C18—C5	119.1(7)
C1—C26	1.425(8)	C36—N2—C32	119.2(6)	C20—C19—C18	121.0(7)
C2—C3	1.402(8)	C36—N2—Pt1	125.6(5)	C19—C20—C21	120.0(7)
C3—C24	1.427(8)	C32—N2—Pt1	115.1(5)	C4—C21—C20	120.5(7)
C3—C4	1.453(8)	C2—C1—C26	119.4(6)	C4—C21—C22	120.3(6)
C4—C21	1.410(9)	C2—C1—S1	121.9(5)	C20—C21—C22	119.1(7)
C4—C5	1.452(9)	C26—C1—S1	118.7(5)	C23—C22—C21	120.6(6)
C5—C18	1.425(9)	C1—C2—C3	123.3(6)	C22—C23—C24	121.0(7)
C5—C6	1.450(9)	C2—C3—C24	117.0(6)	C25—C24—C23	120.6(6)
C6—C15	1.409(9)	C2—C3—C4	124.0(6)	C25—C24—C3	119.6(6)
C6—C7	1.468(9)	C24—C3—C4	118.8(6)	C23—C24—C3	119.6(6)
C7—C8	1.400(9)	C21—C4—C5	117.8(6)	C26—C25—C24	122.1(6)
C7—C12	1.430(9)	C21—C4—C3	117.6(6)	C25—C26—C1	118.4(6)
C8—C9	1.378(9)	C5—C4—C3	124.4(6)	C25—C26—S2	121.1(5)
C9—C10	1.394(10)	C18—C5—C6	117.1(6)	C1—C26—S2	120.5(5)
C10—C11	1.351(11)	C18—C5—C4	117.0(6)	N1—C27—C28	123.8(7)
C11—C12	1.414(11)	C6—C5—C4	125.9(6)	C29—C28—C27	118.6(8)
C12—C13	1.421(10)	C15—C6—C5	118.2(6)	C28—C29—C30	119.0(7)
C13—C14	1.341(11)	C15—C6—C7	117.3(6)	C31—C30—C29	119.3(8)
C14—C15	1.431(11)	C5—C6—C7	124.0(6)	N1—C31—C30	121.3(7)
C15—C16	1.424(10)	C8—C7—C12	117.1(7)	N1—C31—C32	114.3(6)
C16—C17	1.334(11)	C8—C7—C6	123.6(6)	C30—C31—C32	124.4(7)
C17—C18	1.411(10)	C12—C7—C6	118.9(6)	N2—C32—C33	119.8(7)
C18—C19	1.408(10)	C9—C8—C7	122.0(7)	N2—C32—C31	115.7(6)
C19—C20	1.361(11)	C8—C9—C10	120.4(7)	C33—C32—C31	124.3(7)
C20—C21	1.418(9)	C11—C10—C9	119.0(7)	C34—C33—C32	120.4(8)
C21—C22	1.431(9)	C10—C11—C12	122.4(7)	C33—C34—C35	119.7(7)
C22—C23	1.350(9)	C11—C12—C13	121.6(7)	C34—C35—C36	118.0(8)
C23—C24	1.420(9)	C11—C12—C7	118.7(7)	N2—C36—C35	122.8(8)
C24—C25	1.396(9)				
C25—C26	1.384(9)				
C27—C28	1.372(10)				
C28—C29	1.369(11)				
C29—C30	1.385(11)				
C30—C31	1.381(10)				
C31—C32	1.464(10)				
C32—C33	1.386(10)				
C33—C34	1.375(11)				
C34—C35	1.378(11)				
C35—C36	1.384(10)				

Thèse de Doctorat

Thomas Biet

**Ligands Électroactifs Multifonctionnels et
Chiralité Hélicoïdale dans les Tétrathiafulvalènes**

Résumé

Ce travail s'articule autour de deux grands axes : les ligands électroactifs et la chiralité hélicoïdale dans les tétrathiafulvalènes, avec l'élaboration de TTF-triazoles, TTF-bis(bis-oxazolines) et de TTF-hélicènes.

La synthèse de TTF-triazoles *via* deux stratégies de *click chemistry*, CuAAC et RuAAC, a permis d'obtenir une bibliothèque de ligands électroactifs mono- et polydentates dont les structures cristallines sont reportées ainsi que l'étude théorique des TTF-mono-triazoles. La capacité de ces ligands à coordiner a été testée avec la synthèse et la caractérisation structurale de complexes de métaux de transition. Aussi, nous avons développé la synthèse d'un TTF-bis(bis-oxazoline) chiral et étudié sa coordination ainsi que son activité dans des réactions de catalyse homogène énantiosélective.

Dans une seconde partie, nous présentons la synthèse de nouveaux précurseurs hélicoïdaux : les TTF-hélicènes, incluant les études théoriques et expérimentales de leurs propriétés chiroptiques. Plus particulièrement, une étude du dichroïsme circulaire en fonction de l'état redox du TTF a permis de mettre en évidence un phénomène de *switch* chiroptique pour ces composés. Enfin, une ouverture sur les complexes dithiolènes a été faite avec la synthèse et caractérisation de deux complexes de platine (II) (bipyridine) (hélicènedithiolate), les premiers complexes dithiolènes hélicoïdaux.

Mots clés

Tétrathiafulvalène (TTF), Ligands électroactifs, Chiralité hélicoïdale, Triazole, Click Chemistry, Oxazoline, Catalyse homogène énantiosélective, Hélicènes, Dichroïsme circulaire, Switch chiroptique, Complexes dithiolènes.

Abstract

This work focuses on two main topics: electroactive ligands and helical chirality in tetrathiafulvalenes, with the development of TTF-triazoles, TTF-bis (bis-oxazolines) and TTF-helicenes.

The synthesis of TTF-triazoles *via* two click chemistry strategies, CuAAC and RuAAC, yields a library of mono- and polydentate electroactive ligands, the crystal structures as well as theoretical study for the TTF-mono-triazoles being reported within. The ability of the above mentioned systems to act as ligands was tested and, consequently, new transition metal complexes were obtained and characterized. Also, we have developed the synthesis of a chiral TTF-bis(bis-oxazoline) and studied its coordination and activity in enantioselective homogeneous catalysis reactions. In a second part, we present the synthesis of new helical precursors: the TTF-helicenes, including experimental and theoretical studies of their chiroptical properties. More specifically, a circular dichroism study depending on the redox state of the TTF unit highlights a phenomenon of chiroptical switch for these compounds. Finally, a new perspective emerged with the synthesis and characterization of two platinum (II) (bipyridine) (helicenedithiolate) complexes, the first helical dithiolenes complexes.

Key Words

Tetrathiafulvalene (TTF), Electroactive ligands, Helical chirality, Triazole, Click Chemistry, Oxazoline, Enantioselective homogeneous catalysis, Helicenes, Circular dichroism, Chiroptical switch, Dithiolenes complexes.