



HAL
open science

Bis-tétrathiafulvalènes rigides et tris-tétrathiafulvalènes de symétrie C₃: valence mixte intramoléculaire et agrégats supramoléculaires sous forme de gels et fibres électroactifs

Ion Danila

► **To cite this version:**

Ion Danila. Bis-tétrathiafulvalènes rigides et tris-tétrathiafulvalènes de symétrie C₃: valence mixte intramoléculaire et agrégats supramoléculaires sous forme de gels et fibres électroactifs. Chimie organique. Université d'Angers, 2011. Français. NNT: . tel-00968547

HAL Id: tel-00968547

<https://theses.hal.science/tel-00968547>

Submitted on 1 Apr 2014

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.

**Bis-tétrathiafulvalènes rigides et
tris-tétrathiafulvalènes de symétrie C_3 :**
valence mixte intramoléculaire et agrégats supramoléculaires
sous forme de gels et fibres électroactifs

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organique et Inorganique Moléculaire
ECOLE DOCTORALE 3MPL

par **Ion D NILĂ**

Devant le jury ci-dessous :

Jeanne CRASSOUS (rapporteur), *Directeur de Recherche, Université de Rennes*

Reiko ODA (rapporteur), *Directeur de Recherche, Institut Européen de Chimie et Biologie,
Bordeaux*

David AMABILINO (examineur), *Directeur de Recherche, Institut de Ciência de Materials
de Barcelona*

Nicolas MERCIER (examineur), *Professeur, Université d'Angers*

John WALLIS (examineur), *Professeur, Nottingham Trent University*

Samir ZARD (examineur), *Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique de Paris*

Narcis AVARVARI (examineur), *Directeur de Recherche, Université d'Angers*

Directeur de thèse : M. Narcis AVARVARI

Laboratoire MOLTECH MOLTECH-Anjou
UMR CNRS 6200 – Université d'Angers
2 boulevard Lavoisier – 49 045 ANGERS

ED500

A Delphine

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Narcis Avarvari, mon directeur de thèse, pour ses encouragements et ses conseils pas seulement pendant cette thèse mais aussi pendant les stages qui lui ont précédé.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Patrick Batail pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOLTECH Anjou.

Je suis très reconnaissant à Jeanne Crassous et Reiko Oda pour avoir accepté d'être rapporteurs, ainsi qu'aux autres membres du jury. En particulier, je remercie sincèrement les professeurs David Brian Amabilino (Barcelona) et John Wallis (Nottingham) et à leurs équipes pour notre collaboration scientifique et pour l'excellent accueil lors de mes stages dans les laboratoires respectif.

Je voudrais remercier tous les membres permanents de MOLTECH Anjou pour leur support. Je suis reconnaissant à Eric Levillain pour son aide concernant l'électrochimie et, surtout, je veux adresser un grand merci à Cécile Mezière pour tous ses petits conseils et sa disponibilité. C'est également l'occasion de remercier les collaborateurs extérieurs : outre les groupes de D.B. Amabilino et J. Wallis, je pense notamment à Mathieu Linarès (Stockholm) et David Beljonne (Mons).

En laissant de côté le travail de recherche, je suis également reconnaissant à tous mes pairs, doctorants et post-docs qui ont passés par ce laboratoire. En première place, je remercie François, Flavia, Marcos et Thomas, membres de notre petit groupe de recherche, pour les moments passés ensemble. Mais je pense aussi à Anne-Lise, David, Dora, Emilie, Charlotte, Cyp, Laurentm Diana et tous les autres qui ont entretenu une excellente atmosphère de convivialité. Merci à tous et j'espère que nos routes se recroiseront !

Et je ne pourrais pas finir sans remercier Delphine, ma compagne, pour le bonheur qu'elle me rapporte dans la vie et pour tout le support qu'elle ma donnée pendant l'écriture de cette thèse.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Le tétrathiafulvalène, présentation générale	3
Recueil des références de chapitre I	9
CHAPITRE II : Bis(TTF) pontés par des hétéroatomes	11
1. Introduction	11
a) Familles de composés	12
b) Caractérisation des TTF_2X_2	20
2. Bis-tétrathiafulvalènes pontés par des hétéroatomes	25
a) Stratégies envisagées	25
b) $(DMTTF)_2[PhPM(CO)_5]_2$	27
c) $(DMTTF)_2(PhPS)_2$	38
d) $(DTMTTF)_2(PPh)_2$	41
e) $(DMTTF)_2(PPh)(SiMe_2)$ et dérivés	47
f) $(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$	61
3. Conclusion et perspectives	66
Recueil des références de chapitre II	67
CHAPITRE III : Vers des conducteurs chiraux organiques : état de l'art	71
1. Introduction	71
2. Tétrathiafulvalènes chiraux	74
a) Dérivés de BEDT-TTF	74
b) TTF-oxazolines	75
c) Autres TTF chiraux	76

3. Chiralité supramoléculaire	78
a) Morphologies chirales des agrégats filamenteux	78
b) Caractérisation de la chiralité des fibres auto-assemblées	82
c) Induction de la chiralité	86
4. Organogélifiants à base de TTF	89
5. Composés discotiques de symétrie C_3	98
a) Agrégation	101
b) Nature des agrégats	105
c) Amplification de la chiralité	109
6. Objectifs du présent travail	114
Recueil des références de chapitre III	115
CHAPITRE IV : Tris(TTF) de symétrie C_3	119
1. Introduction	119
2. Stratégie de synthèse des composés de symétrie C_3	120
3. Premiers tris(TTF) de symétrie C_3	123
4. Le Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(SEt)₂]₃	127
a) Formation d'agrégats	129
b) Formation de gels	131
c) Dopage et caractérisation du xérogel	133
d) Etude de la conductivité électrique du xérogel	136
5. Tris(TTF) chiraux	140
a) Etudes de dichroïsme circulaire	143
b) Modélisation de l'auto assemblage en hélice des tris(TTF) de symétrie C_3	149
c) Formation d'agrégats à l'état solide	161
d) Dopage des fibres	169
e) Le système racémique	169
6. Perspectives	174
7. Conclusion	177
Recueil des références de chapitre IV	178

Conclusion générale	179
Annex A : Experimental Section	185
Annex B : Crystallographic Data	221

Introduction générale

Cette thèse de doctorat présente des travaux dans deux domaines de la chimie du tétrathiafulvalène (TTF). Ainsi, dans la première partie, la synthèse et la caractérisation de plusieurs dimères de TTF pontés par des hétéroatomes sont exposées tandis que la deuxième partie est dédiée à la présentation d'une nouvelle famille de tris(TTF) discotiques.

Le premier chapitre introduit le motif TTF avec une brève présentation de ses principales caractéristiques et de ses applications en tant que précurseur de matériaux conducteurs et d'unité électroactive dans divers systèmes.

Le deuxième chapitre est consacré au bis(TTF) et il est divisé en deux moitiés. Dans le premier sous-chapitre un rappel des diverses familles de bis- ou oligo(TTF) rapportées dans la littérature est fait, avec une discussion des principales techniques expérimentales de caractérisation de ces composés. Le reste du chapitre présente des nouveaux dimères rigides de TTF pontés par des hétéroatomes qui ont été synthétisés au cours de ce travail, ainsi que plusieurs de leurs dérivés.

Le troisième chapitre est un chapitre de bibliographie qui est nécessaire pour introduire le chapitre IV. L'état de l'art dans plusieurs domaines concernant la chiralité dans les TTF et / ou la chimie supramoléculaire est présenté.

Le dernier chapitre s'intéresse à une nouvelle famille de composés discotiques fonctionnalisés par des unités TTF. L'agrégation de ces composés est étudiée particulièrement en détail, mais d'autres caractéristiques, comme les propriétés électroniques, sont également présentées.

Cet ouvrage est complété par deux annexes. L'annexe A contient une description des techniques expérimentales utilisées et de la synthèse des molécules originales. L'annexe B présente plusieurs détails sur les structures de diffraction des rayons X discutées au long de la thèse. Pour être accessibles à un public plus large, ces deux annexes sont rédigées en langue anglaise.

CHAPITRE I : Le tétrathiafulvalène, présentation générale

Le tétrathiafulvalène $H_4C_6S_4$ (Schéma I-1), abrégé TTF, est un hétérocycle conjugué anti-aromatique qui possède, grâce aux atomes de soufre, 14 électrons π .

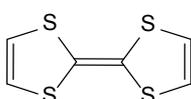


Schéma I-1

Ce composé est un excellent donneur d'électrons qui s'oxyde réversiblement en monocation radical et en dication (Figure I-1). Le bas potentiel d'oxydation et la stabilité des espèces oxydées s'expliquent par le caractère aromatique des cycles 1,3-dithiolium. Egalement, dans le monocation l'électron désapparié est délocalisé sur toute la molécule. Ainsi le mono- et le dication sont des molécules parfaitement planes, tandis que le TTF est légèrement courbé dans une forme de bateau.

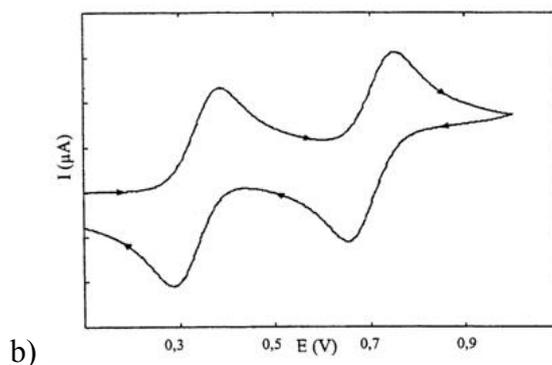
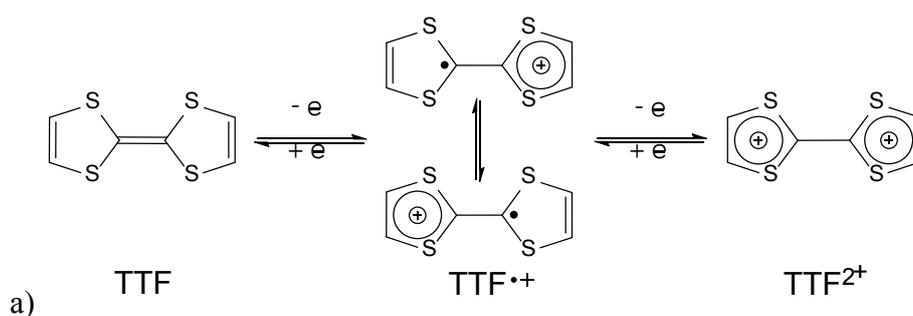


Figure I-1 : a) Schéma redox de TTF ; b) Voltammétrie cyclique de TTF (réf. ECS, TBAPF₆ 0,1 M dans CH₃CN, 0,1 V·s⁻¹. $E_1^{1/2} = 0,35V$, $E_2^{1/2} = 0,67 V$).

Le TTF montre une bonne stabilité chimique, à l'exception des milieux fortement acides ou oxydants. Il est maintenant possible de synthétiser cette molécule à l'échelle de plusieurs grammes¹ et au cours des années une riche chimie du TTF a été développée.² Parmi les méthodes variées de synthèse de dérivés de TTF notons la lithiation des positions vinyliques suivie par la réaction avec un électrophile³ ou encore le couplage (homocouplage, ou couplage croisé) de précurseurs 1,3-dithioles-2-thione (ou 2-one) fonctionnalisés.^{3b}

Le tétrathiafulvalène a fait déjà l'objet de plus de 5000 articles de littérature et quelques centaines de brevets.⁴ Mais historiquement, le tétrathiafulvalène ne fût synthétisé qu'en 1970, sous la forme d'un sel avec Cl⁻,⁵ bien que quelques dérivés soient déjà découverts auparavant.⁶ L'intérêt porté à cette molécule a été engendré d'abord par l'observation de la conductivité et du caractère semi-conducteur du sel TTfCl⁷ mais particulièrement par la découverte du complexe à transfert de charge tétrathiafulvalène - tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ), considéré comme étant le premier métal organique.⁸

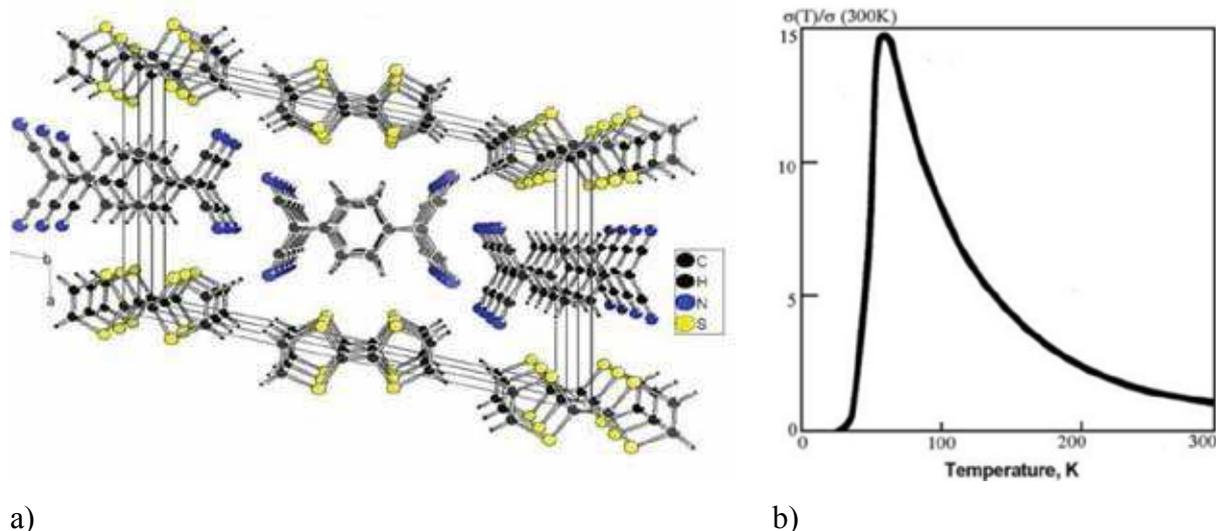


Figure I-2 : a) Structure de rayons X du sel TTF-TCNQ. Vue dans la direction *b* montrant l'empilement des donneurs et des accepteurs. b) Graphique de la conductivité dans la direction *b* normalisée en fonction de la température. Figure reprise de réf. 13a.

¹ A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1997**, 407.

² a) G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1987**, 7, 155 ; b) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1993**, 14, 245 ; c) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, 18, 1 ; c) J. Garin, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 62, 249 ; d) J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5057.

³ a) D. C. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 161 ; b) D. C. Green, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1476 ; c) J. M. Fabre, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5133.

⁴ Recherche sur SciFinder le 4 avril 2011.

⁵ F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453.

⁶ a) W. R. H. Hurlley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2262 ; b) S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich, D. Scheutzw, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10, 2271.

⁷ F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670.

⁸ J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.

La structure cristalline de TTF-TCNQ est formée par des piles séparées de donneurs et d'accepteurs. Dans chaque pile, le recouvrement orbitalaire des molécules donne naissance à des bandes d'énergie. Un transfert d'électrons prend place lors de l'oxydation chimique de TTF par TCNQ mais, dans ce sel à valence mixte, ce transfert ne dépeuple que partiellement la plus haute bande du TTF c'est-à-dire, le degré d'oxydation nominal du TTF n'est pas un nombre entier. Ainsi, chaque pile, qu'elle soit composée de TTF ou de TCNQ, possède une bande partiellement remplie qui donne naissance à une conductivité de type métallique (Figure I-2b), mais cela seulement dans la direction de l'empilement.

Evidemment, il n'est pas obligatoire que dans un matériau les accepteurs forment aussi des piles conductrices, comme les donneurs. En effet, il existe un nombre important de sels de TTF ou de ses dérivés contenant des contre-ions, inorganiques ou organiques, qui ne contribuent pas directement à la conductivité du matériau mais ils peuvent avoir d'autres propriétés variées.⁹ Ces contre-ions sont généralement utilisés pour organiser les piles de donneurs, grâce par exemple à leur forme,¹⁰ ou peuvent servir à ajouter des caractéristiques nouvelles au matériau, comme la chiralité¹¹ ou le magnétisme.¹²

Pourtant, une limitation du TTF-TCNQ et des matériaux apparentés est le caractère unidimensionnel des chemins de conductivité, ce qui fait de ces matériaux un exemple classique de la transition de Peierls.¹³ Cette transition consiste dans une dimérisation des noeuds (atomes, molécules etc.) dans un conducteur unidimensionnel en dessous d'une certaine température qui a comme conséquence une localisation des charges.¹⁴ Ceci explique la perte abrupte de la conductivité observée dans la Figure I-2b.

En conséquence, une grande partie de la recherche scientifique dans le domaine du TTF a eu comme but de contourner cette limitation en augmentant la dimensionnalité de ces matériaux. En grandes lignes, il y a deux directions principales qui se sont développées.

Une première idée est de promouvoir les interactions latérales entre des molécules appartenant à des piles parallèles. Ainsi, le tétraméthyltétrasélenofulvalène **a1** (Schéma I-2) a été synthétisé pour tirer profit du caractère plus diffus et polarisable des orbitales des atomes

⁹ a) H. Kobayashi, H. Cui, A. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5265 ; b) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5203 ; c) R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5347.

¹⁰ T. J. Kistenmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *136*, 361.

¹¹ N. Avarvari, J. Wallis, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4061.

¹² E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5419.

¹³ L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125 ; b) F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 445.

¹⁴ R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press: London **1955**.

de Se, qui permettent l'établissement des interactions de van der Waals plus fortes.¹⁵ Ce composé est à la base d'une série de sels, appelées sels de Bechgaard,¹⁶ qui présentent d'excellentes propriétés électroniques. Ainsi, cette famille comporte les premiers sels organiques supraconducteurs, le (TM-TSF)₂PF₆ (sous pression) et le (TM-TSF)₂ClO₄.

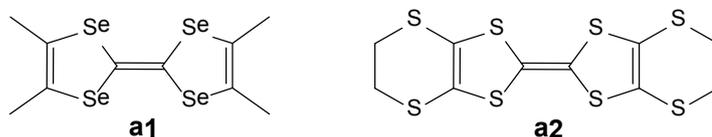


Schéma I-2

De meilleures interactions latérales sont aussi possibles par l'ajout de fonctions latérales judicieusement choisies. Dans cette catégorie, la molécule étalon est sans doute le bis(éthylèneedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) **a2**, dont les huit atomes de soufre participent à des nombreuses interactions de van der Waals latérales, qui a permis l'obtention de nombreux sels à valence mixte métalliques voire supraconducteurs.¹⁷ Ainsi, dans des composés comme le κ -(BEDT-TTF)₂I₃ (Figure I-3), une conductivité quasi-bidimensionnelle est possible grâce à ces contacts latéraux.

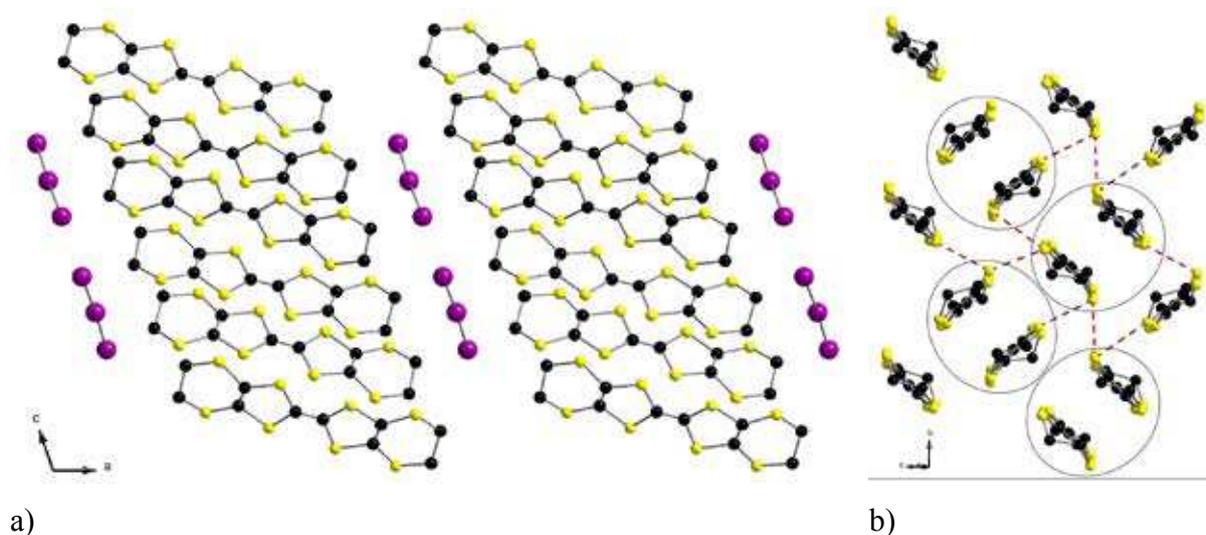


Figure I-3 : Structure cristalline de κ -(BEDT-TTF)₂I₃¹⁸ montrant la ségrégation donneurs – contre-ions et les interactions quasi-bidimensionnelles qui s'établissent entre les dimères de BEDT-TTF.

¹⁵ E. M. Engler, V. V. Patel, R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 835.

¹⁶ a) D. Jerome, A. Mazand, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95 ; b) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119 ; c) 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.

¹⁷ U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5203.

¹⁸ H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naitoa, A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1681.

Une deuxième manière d'augmenter la dimensionnalité du matériau consiste en l'augmentation de la taille du donateur lui-même. Cela a été réalisé, d'une part, par la construction de dimères, trimères etc. de TTF (que nous allons passer en revue dans le chapitre suivant) et, d'autre part, par la synthèse d'un très large nombre d'analogues étendus de TTF (Figure I-4).¹⁹

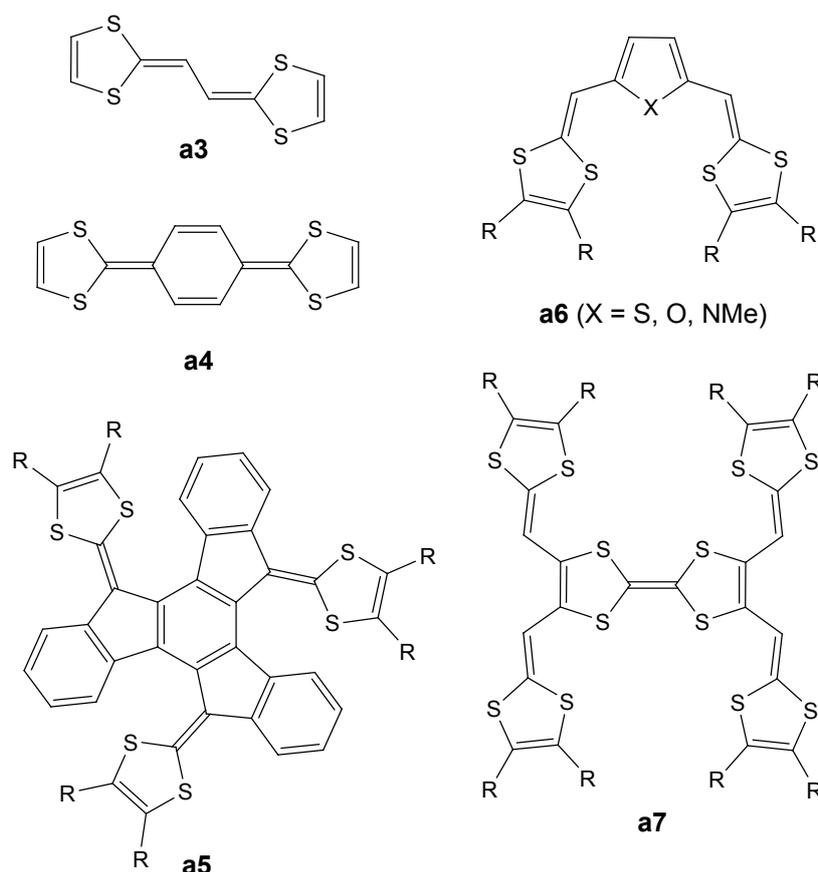


Figure I-4 : Quelques exemples de TTF étendus. Références : **a3**²⁰, **a4**²¹, **a5**²², **a6**²³, **a7**²⁴.

Compte tenu de ses propriétés, le tétrathiafulvalène a été utilisé dans de nombreux domaines, qui peuvent être divisés, de manière grossière et non exhaustive, dans les catégories suivantes :

¹⁹ a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307 ; b) P. Frère, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 69.

²⁰ T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Kawase, S. Yoneda, Z. I. Yoshida, T. Kobayashi, H. Anzai, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 535.

²¹ Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1052.

²² E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 1847.

²³ a) U. Schöberl, J. Salbeck, J. Daub, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 41. b) T. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. E. Niziuski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5035. c) A. Benahmed-Gasmi, P. Frère, B. Garrigues, A. Gorgues, M. Jubault, R. Carlier, F. Texier, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6457.

²⁴ M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekour, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 417.

Matériaux

Bien que les meilleures valeurs de conductivité pour des matériaux à base de TTF soient toujours mesurées dans les monocristaux, d'autres types de mises en forme ont été recherchés. Par exemple, le groupe de Veciana et Rovira a mis au point des couches minces d'un sel de transfert de charge de BEDT-TTF qui montrent un fort effet de piézorésistance et qui pourraient être utilisées comme jauges de déformation.²⁵ Alternativement, des systèmes organisés non cristallins ont été obtenus par la préparation de films de Langmuir-Blodgett électroactifs.²⁶ Enfin, un nombre croissant de polymères, classiques ou supramoléculaires, contenant des unités TTF a été rapporté.²⁷

Electronique moléculaire

Le TTF a également joué un rôle important dans le domaine de l'électronique moléculaire. Ainsi, beaucoup d'attention a été accordé aux molécules TTF - accepteur en vue de leur possible utilisation comme redresseurs moléculaires.²⁷ Plusieurs dérivés de TTF possédant des fonctions thioles comme points d'ancrage ont été synthétisés comme prototypes de fils moléculaires commutables.²⁸ Finalement, des transistors à effet de champ organiques ont été également obtenus en utilisant des matériaux semiconducteurs basés sur des TTF.²⁹

Nouvelles applications

Au delà de la recherche de matériaux conducteurs, dans les vingt dernières années un intérêt croissant a été accordée au TTF comme brique électroactive dans des molécules destinées à des applications diverses.²⁷ En particulier, les états redox du TTF, stables et facilement accessibles, font de celui-ci un « interrupteur » dans une variété de systèmes de

²⁵ E. Laukhina, R. Pfattner, L. R. Ferreras, S. Galli, M. Mas-Torrent, N. Masciocchi, V. Laukhin, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 977.

²⁶ D. R. Talham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5479.

²⁷ J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1372.

²⁸ a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, 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.

²⁹ a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 433 ; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 827.

type « hôte – invité » comme des récepteurs ou des détecteurs chimiques³⁰ (Figure I-5) et même des machines moléculaires.³¹

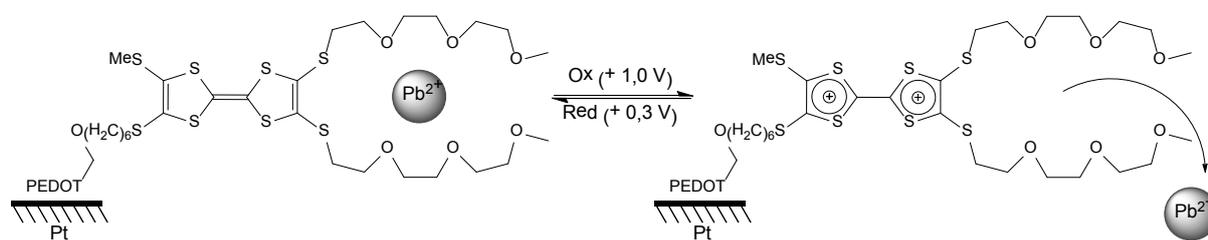


Figure I-5 : Surface fonctionnalisée par des fonctions TTF - éther couronne dont la propriété de récepteur de ions de Pb^{2+} est contrôlée par le degré d'oxydation de l'unité TTF.³²

Recueil des références de chapitre I

1. A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1997**, 407.
2. a) G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1987**, 7, 155 ; b) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1993**, 14, 245; c) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, 18, 1 ; c) J. Garín, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 62, 249 ; d) J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5057.
3. a) D. C. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 161 ; b) D. C. Green, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1476 ; c) J. M. Fabre, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5133.
4. Recherche sur SciFinder le 4 avril 2011.
5. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453.
6. a) W. R. H. Hurlley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2262 ; b) S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich, D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10, 2271.
7. F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670.
8. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.
9. a) H. Kobayashi, H. Cui, A. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5265 ; b) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5203 ; c) R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5347.
10. T. J. Kistenmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 136, 361.
11. N. Avarvari, J. Wallis, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4061.
12. E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419.
13. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125 ; b) F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 445.
14. R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press: London **1955**.

³⁰ D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245.

³¹ 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.

³² 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.

15. E. M. Engler, V. V. Patel, R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 835.
16. a) D. Jerome, A. Mazand, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95 ; b) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119 ; c) 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.
17. U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5203.
18. H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naitoa, A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1681.
19. a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2307 ; b) P. Frère, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 69.
20. T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Kawase, S. Yoneda, Z. I. Yoshida, T. Kobayashi, H. Anzai, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 535.
21. Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1052.
22. E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1847.
23. a) U. Schöberl, J. Salbeck, J. Daub, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 41. b) T. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. E. Niziurski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5035. c) A. Benahmed-Gasmi, P. Frère, B. Garrigues, A. Gorgues, M. Jubault, R. Carlier, F. Texier, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6457.
24. M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekour, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 417.
25. E. Laukhina, R. Pfattner, L. R. Ferreras, S. Galli, M. Mas-Torrent, N. Masciocchi, V. Laukhin, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 977.
26. D. R. Talham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5479.
27. J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
28. a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, 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.
29. a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433 ; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 827.
30. D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
31. 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.
32. 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.

CHAPITRE II : Bis(TTF) pontés par des hétéroatomes

1. Introduction

Afin de stabiliser l'état métallique à basse température dans les matériaux à base de TTF, il est nécessaire d'augmenter la dimensionnalité structurale et électronique du matériau pour aller vers des systèmes quasi 1-D ou 2D. Un moyen pour atteindre cet objectif est la synthèse de dimères voire d'oligomères de dérivés de TTF. Les unités TTF peuvent avoir des interactions à travers les liaisons (*through bond*) ou à travers l'espace (*through space*). Le choix du mode de connexion offre beaucoup de possibilités pour moduler la nature et la force de ces interactions, tout comme la forme de la molécule, qui est importante pour l'arrangement des molécules à l'état solide. Ces dimères ont aussi des comportements redox plus complexes, des espèces telles que les monocations radicaux, les dications ou encore 3+ et 4+ pouvant être accessibles, dans des états localisés ou délocalisés sur les deux unités. En conséquence, leurs complexes à transfert de charge et les sels de radicaux cations pourraient présenter des structures uniques et avoir des propriétés intéressantes, comme la conductivité électrique, le ferromagnétisme, l'électrochromisme, le solvatochromisme ou des propriétés d'optique non linéaire. Les différentes familles de dimères et oligomères à base de TTF ont été discutées dans deux articles de revue, par Otsubo en 1996¹ et, plus récemment, par Iyoda en 2004.²

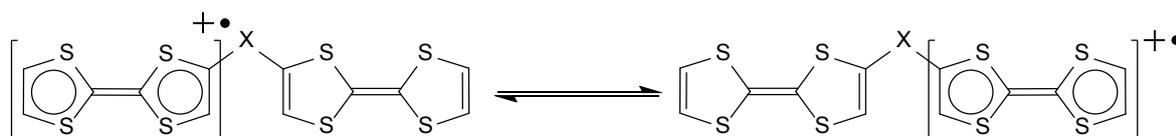
Il est devenu commun d'utiliser la classification introduite par Robin et Day pour les systèmes à valence mixte inorganiques³ pour décrire l'interaction électronique qui s'établit entre les deux unités TTF dans le monoradical cation. Ainsi, dans les structures électroniques de classe I, le radical cation est essentiellement localisé, bien qu'une migration lente de la charge puisse avoir lieu. Dans la classe II, la charge est localisée principalement, mais non exclusivement, sur une unité, tandis que dans les structures de classe III la délocalisation est complète sur les deux parties TTF (Figure II-1).

¹ T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203.

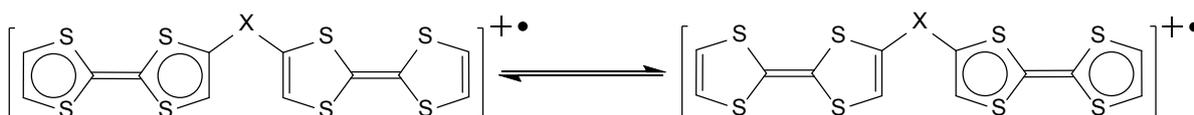
² M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5085.

³ M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, 10, 247.

Classe I



Classe II



Classe III

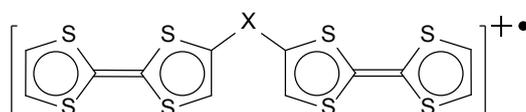


Figure II-1 : Classification des monocations radical des bis(TTF) d'après le degré de délocalisation du radical

Dans cette partie introductive, nous allons présenter brièvement les principales familles de dimères et, ensuite, nous allons porter une discussion sur la caractérisation de ces composés et, en particulier, sur la mise en évidence de l'état de valence mixte intramoléculaire, en s'appuyant sur des exemples de résultats publiés sur les dimères doublement pontés par des hétéroatomes.

a) Familles de composés

Des espaceurs aliphatiques, insaturés ou des hétéroatomes ont été utilisés en tant que pont entre deux unités TTF. Egalement, des bis ou même tris(TTF) fusionnés avec des systèmes π ont été présentés dans la littérature. Généralement, la synthèse de tous ces composés est laborieuse et spécifique à chaque classe, voir chaque produit.

Connectivité directe

Le plus simple des dimères de TTF, le bi-TTF **b2** (Figure II-2) est un bon candidat pour l'obtention de métaux organiques basés sur un système π élargi. La première mention du bi-TTF apparaît dans un résumé lors d'une conférence en 1982 mais aucune donnée physique

n'est renseignée.⁴ Le composé a été caractérisé par le groupe de Neiland en 1989 après une synthèse utilisant le réactif de Grignard d'un dérivé de TTF.⁵

Depuis ces débuts un grand nombre des dérivés de bi-TTF, symétriques ou non symétriques, ont été décrits, aussi comme des trimères et autres oligomères. La synthèse de ces composés implique généralement soit des variations sur la réaction d'Ullmann,⁶ soit le couplage de dérivés organométalliques par des complexes de Pd.⁷

Parmi ces dérivés, on peut noter les tétraalkylthio-bi-TTFs **b3**⁸ et également les BEDT et BEDO-bi-TTF **b4a** et **b4b**, qui ont donné plusieurs sels conducteurs ou semi-conducteurs^{7a,7b}. Des oligomères linéaires⁹, ou en zig-zag^{7c} ont été aussi obtenus.

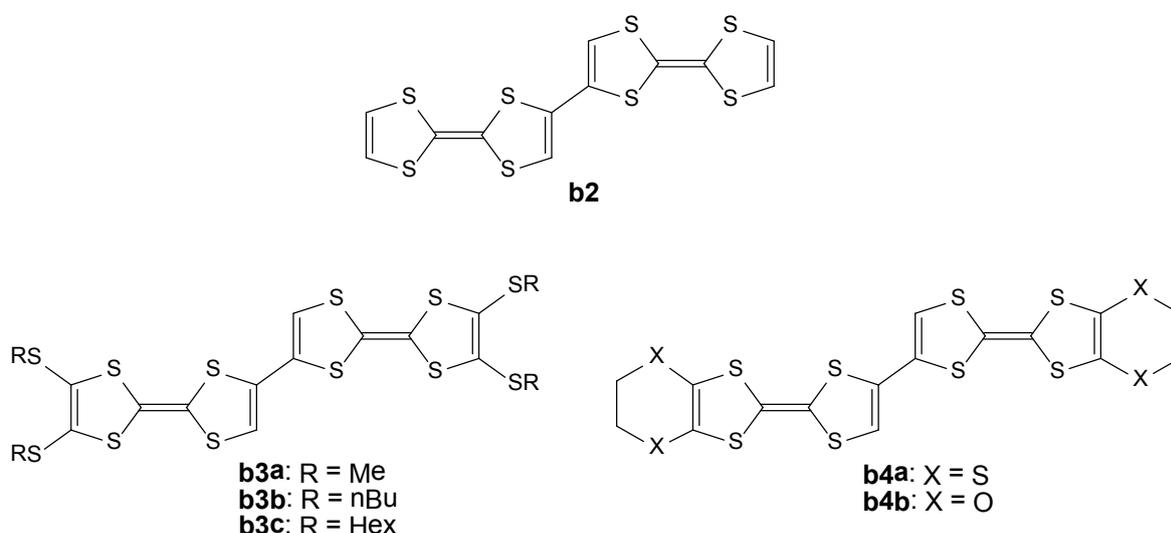


Figure II-2 : Bi-TTF et dérivés.

Ponts aliphatiques

Dans les dimères de TTF pontés par des chaînes aliphatiques, seule l'interaction à travers l'espace est possible entre les unités TTF. En contrepartie, ce type d'espaces laisse le choix entre des structures très flexibles ou des conformations rigides bien contrôlées. Le

⁴ V. Y. Lee, R. R. Schumaker, E. M. Engler, J. J. Mayerle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 86, 317.

⁵ Y.N. Kreitsberga, A. S. Edzhinia, R. B. Kampare, O. Y. Neiland, *Zh. Org. Khim.* **1989**, 25, 1456; *J. Org. Chem. USSR* **1989**, 1312.

⁶ a) J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, H. Gershtenman, V. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1557; b) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Synthesis* **1998**, 826; c) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1273.

⁷ 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; c) M. Iyoda, K. Hara, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2217.

⁸ H. Tatemitsu, E. Nishikawa, Y. Sakata, S. Misumi, *Synth. Met.* **1987**, 19, 565.

⁹ T. Kageyama, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2983.

nombre de composés publiés est important, mais ils peuvent être classifiés d'après le mode de connexion.

Les bis(TTF) reliés avec un seul espaceur sont les plus flexibles : par exemple le composé **b5** donne deux sels polymorphes avec ClO_4^- dans lesquels le cation radical a des conformations différentes.¹⁰ Néanmoins, **b5** et d'autres composés similaires montrent la séparation des deux premières vagues d'oxydation à un électron, probablement parce qu'en solution les deux TTF peuvent se mettre face-à-face après la perte d'un électron.

L'enchaînement de deux unités TTF avec deux espaceurs peut se faire de deux manières, selon les cycles dithiole qui sont reliés. Ainsi on peut obtenir des composés de type cyclophane, comme par exemple **b6a-d**. Ce système est particulier parce que tous les quatre isomères ont été synthétisés.¹¹ Bien qu'on observe un processus d'isomérisation en solution certains de ces isomères ont été isolés à l'état solide. Le macrocycle **b7**, synthétisé par le groupe de Sugawara,¹² est un exemple représentatif pour le deuxième type d'attache. Ce composé a une conformation en forme de U à l'état neutre et, grâce à la flexibilité de la structure, forme des complexes d'inclusion avec des accepteurs d'une taille aussi diverse que le DDQ et le C_{60} .

¹⁰ A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **1992**, 285.

¹¹ K. Takimiya, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Chem. Lett.* **1995**, 735.

¹² a) T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Sugawara, *Solid State Commun.* **1992**, 89, 19 ; b) A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Lett.* **1992**, 1049 ; c) T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1227.

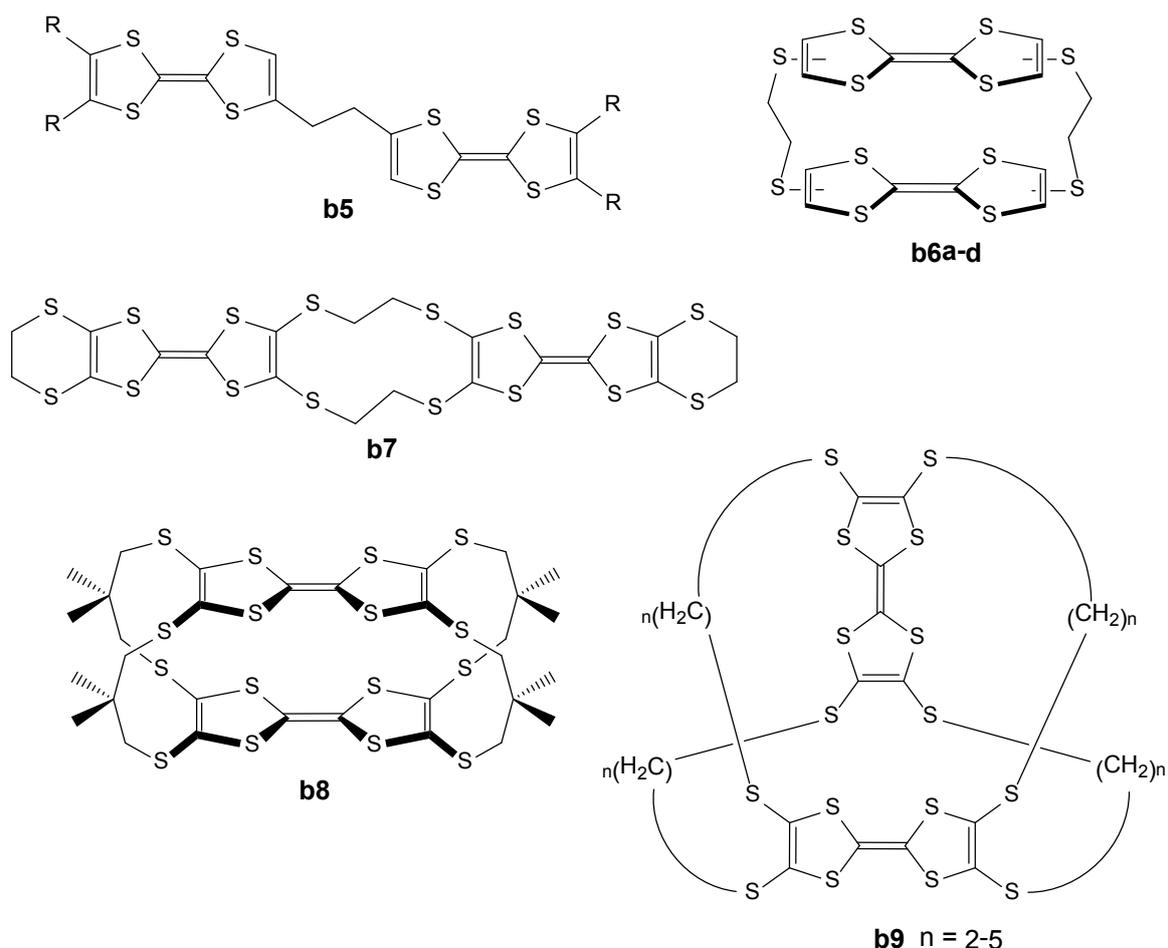


Figure II-3 : Exemples de dimères TTF pontés par des chaînes aliphatiques.

Finalement, les unités TTF peuvent être reliées par quatre connexions, en utilisant toutes les positions libres. La rigidité de ces composés a été exploitée dans des composés de type sandwich pour mettre les unités TTF en contact face-à-face.¹³ La conformation de ces molécules peut être soit parallèle, comme dans le composé **b8**,¹⁴ soit croisée, comme dans la famille de composés **b9**,¹⁵ avec des interactions TTF...TTF différentes selon le cas.

Ponts conjugués

Les bis-TTF pontés par des systèmes π ont été étudiés extensivement. Les plus simples parmi eux, pontés par des espaceurs éthylène et acétylène ont été décrits par le groupe

¹³ M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 309.

¹⁴ K. Matsuo, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1995**, 523.

¹⁵ K. Takimiya, K. Imamura, Y. Shibata, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5567.

d'Otsubo en 1994,¹⁶ tandis que le *p*-bis(TTF)-benzène a été synthétisé par Wudl et ses collaborateurs déjà en 1977.¹⁷

Des réactions de couplage catalysées par des complexes de palladium ont permis la synthèse d'une large gamme de bis-TTFs pontés par des groupes aromatiques, tels des bis et tris(TTF)-benzènes,¹⁸ ou le 9,10-bis(TTF)-naphtole **b10**¹⁹ (Figure II-4). Le dernier de ces composés présente un arrangement face-à-face des unités TTF et forme un dimère π à l'état oxydé.²⁰ Les mêmes conditions permettent aussi l'introduction des ponts hétérocycle, tels le thiophène,^{18a} la pyridine,^{18b} ou la 1,3,5-triazine comme dans le composé **b11**.¹⁸

Un grand nombre d'autres composés ont été obtenus, en utilisant des espaceurs inhabituels, comme le groupe azo dans le composé **b12**,²¹ ou en élargissant la conjugaison à travers une combinaison d'unités π différents, comme dans l'annulène **b13**.²²

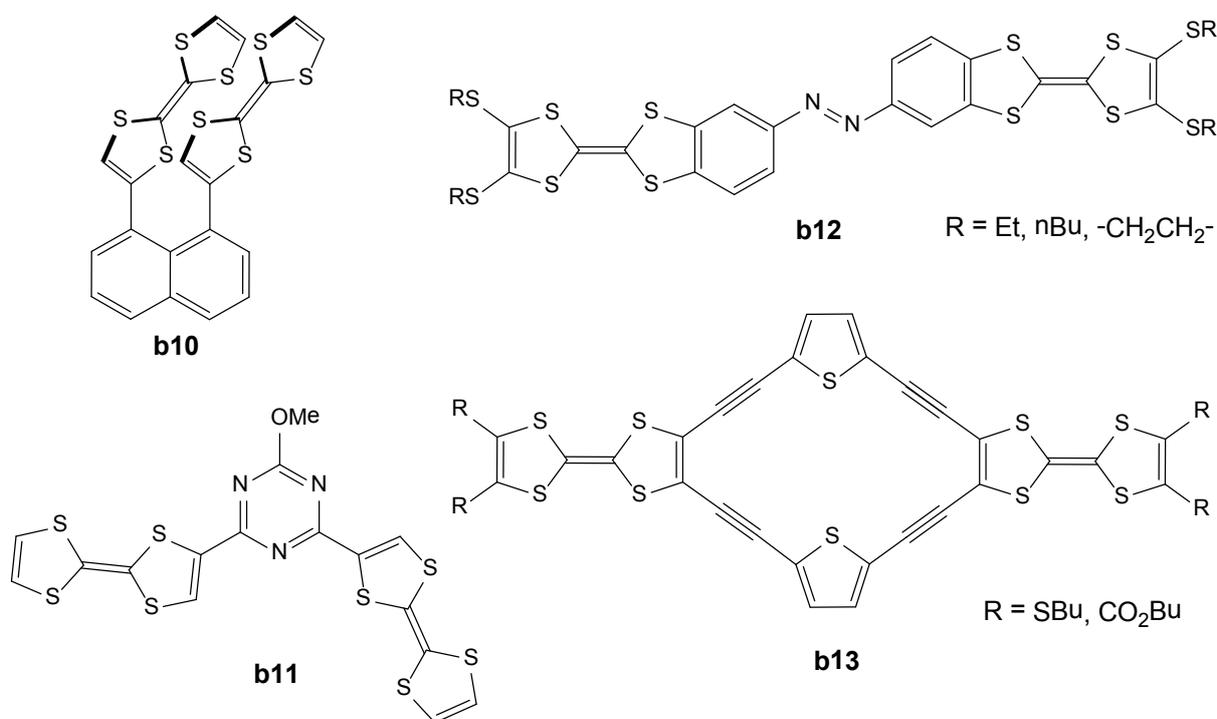


Figure II-4 : Exemples de bis(TTF) pontés par unités π .

¹⁶ T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1994**, 2047.

¹⁷ M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. Wudl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 388.

¹⁸ a) M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 153 ; b) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, *Chem. Lett.* **1994**, 2369 ; c) F. Riobé, P. Grosshans, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, N. Avarari, *Chem. Eur. J.* **2008**, 15, 380.

¹⁹ U. Kux, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1994**, 2327.

²⁰ L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 417.

²¹ K. Sako, M. Kusakabe, H. Fujino, S. X. Feng, H. Takemura, T. Shinmyozu, H. Tatemitsu, *Synth. Met.* **2003**, 137, 899.

²² M. Iyoda, M. Hasegawa, K. Hara, J. Takano, E. Ogura, Y. Kuwatani, *J. Phys. IV Fr.* **2004**, 114, 455.

Fusionnés

Une catégorie spéciale par rapport aux composés présentés plus haut est constituée des dérivés bis(TTF)s fusionnés avec des groupes aromatiques. Le plus simple d'entre eux, le (BDT-TTP) **b14**, formé par deux unités TTF fusionnées, est le prototype d'une famille de composés qui a donné un large nombre de sels conducteurs,²³ mais ses propriétés sont plus proches du BEDT-TTF que des bis(TTF) habituels. Des TTF fusionnés avec des groupes benzène ou pyrazine ont été obtenus pour la première fois par les groupes de Müllen²⁴ et Moradpour,²⁵ respectivement, et les deux classes de composés présentent quatre vagues d'oxydation à un électron. Parmi les produits plus inhabituels, notons le composé **b17**, où trois unités TTF sont fusionnées avec une unité de hexaazatriphénylène (HAT) pour donner une molécule plane qui possède plusieurs sites de coordination potentiels.²⁶

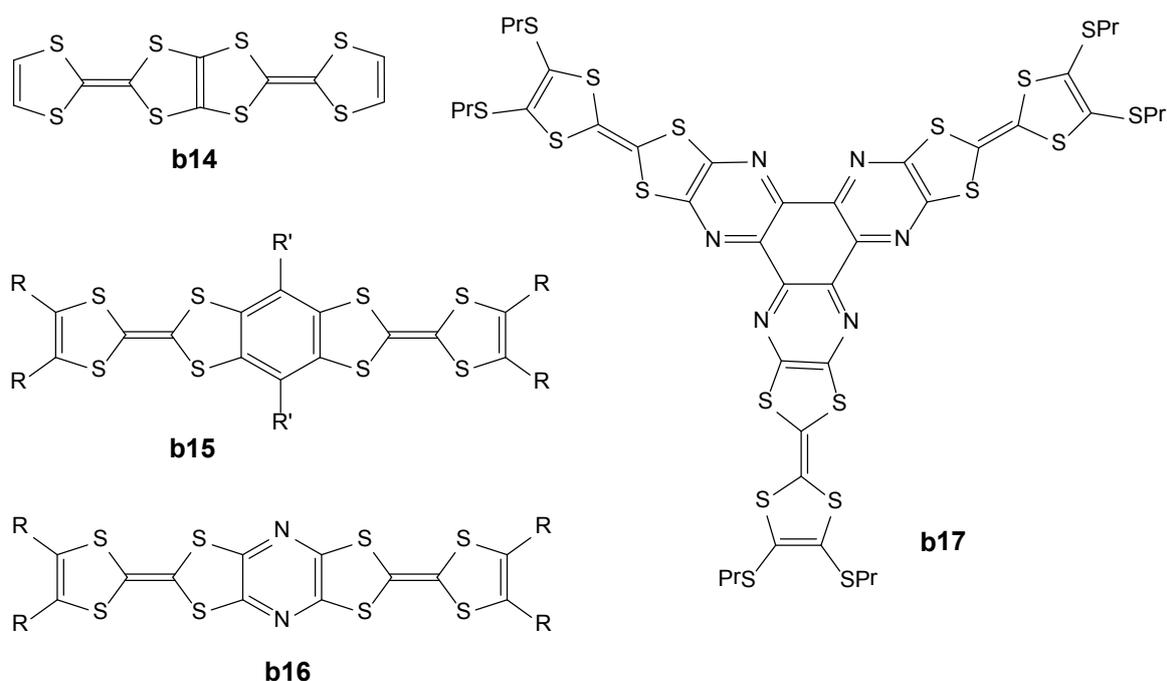


Figure II-5 : 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tétrathiapentalène (BDT-TTP) et autres bis(TTF)s fusionnés avec unités aromatiques

²³ Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301

²⁴ P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 288.

²⁵ K. Lahlil, A. Moradpour, C. Merienne, C. Bowlas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8030.

²⁶ C. Jia, S. X. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauserb, S. Decurtins, *Chem. Commun.* **2006**, 1878

Pontés par des hétéroatomes

Le pontage des motifs TTF par des hétéroatomes a attiré l'intérêt pour plusieurs raisons. D'abord, ces systèmes offrent la possibilité de moduler l'interaction électronique, en faisant intervenir dans la conjugaison des orbitales p ou même des orbitales σ^* . Ensuite, les hétéroatomes peuvent s'engager dans des interactions intermoléculaires, en augmentant ainsi la dimensionnalité des matériaux. En in, la polarisation des molécules se trouve augmentée, ce qui réduit la répulsion électrostatique locale.²⁷

Un avantage important par rapport aux familles précédentes est représenté par la méthode de synthèse assez générale et par le grand choix d'hétéroatomes. Ainsi, une large série de dimères pontés par des éléments des groupes principaux, tels que S (**b18a**)²⁸, Se (**b18b**)²⁸, Te (**b18c**)²⁹, Te-Te (**b18d**)³⁰, Si (**b18e**)³¹, Si-Si (**b18f**)³², P (**b18g**)^{32,33}, Hg (**b18h**)³¹ et Sb (**b18i**)³⁴ a été obtenue à partir des réactions de TTF-Li avec les halogénures correspondantes. La même procédure a permis la synthèse du dérivé TTF₃P **b19** (Figure II-6).

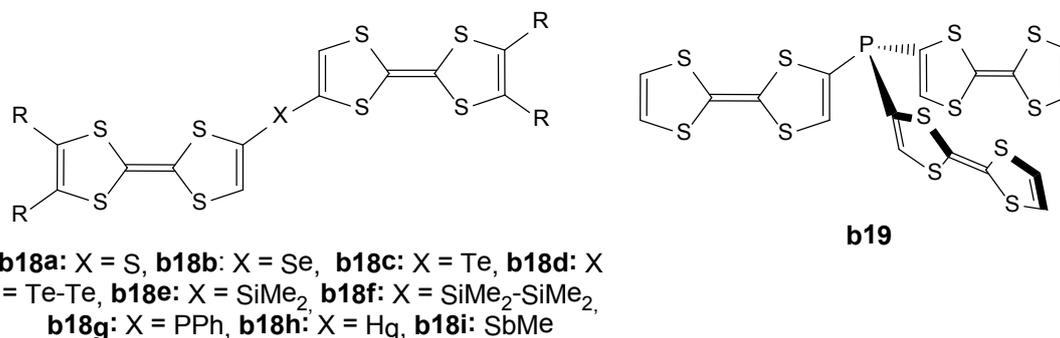


Figure II-6 : Dimères flexibles de TTF pontés par hétéroatomes

Cependant, un inconvénient de ces structures de type TTF₂X est la libre rotation autour des liaisons simples C_{TTF}-X, ce qui circonscrit fortement les interactions entre les TTF à travers les liaisons. Par exemple dans les structures cristallines de **b18a**, **b18c** et **b18d** les

²⁷ Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1933.

²⁸ M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1783.

²⁹ a) J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, J. A. R. P. Sarma, L. Shahal, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6177; b) J. D. Martin, E. Canadell, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Mater.* **1993**, 5, 1199.

³⁰ J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. J. Shahal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1048.

³¹ M. Fourmigué, Y.-S. Huang, *Organometallics* **1993**, 12, 797.

³² A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Däschlein, C. Strohmam, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2008**, 4866.

³³ a) M. Fourmigué, P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 29. b) M. Fourmigué, P. Batail, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1370.

³⁴ a) A. Minoru, H. M. Yamamoto, A. Nakao, R. Kato, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8937. b) A. Minoru, A. Nakao, H. M. Yamamoto, R. Kato, *J. Low Temp. Phys.* **2006**, 142, 453

deux unités TTF sont pratiquement perpendiculaires une par rapport à l'autre. Bien que certains de ces composés (**b18a**, **d**, **e**, **f**) montrent une séparation de la première vague d'oxydation en voltammétrie cyclique, la cause serait la répulsion électrostatique plutôt que la délocalisation dans le monocation radical.^{29b,31}

L'introduction d'un deuxième pont hétéroatomique s'est avéré être un bon moyen pour empêcher cette rotation et rigidifier la molécule. Ainsi, plusieurs composés de type TTF₂X₂ ont été décrits, le groupe pontant X pouvant être des atomes comme le S (**b20a**)³⁵ ou le Te (**b20b**)³⁶ (Figure II-7). Becker et Bernstein ont également synthétisé les trimères linéaires pontés par S **b21**³⁷ et le dimère angulaire sélénié **b22**.³⁸

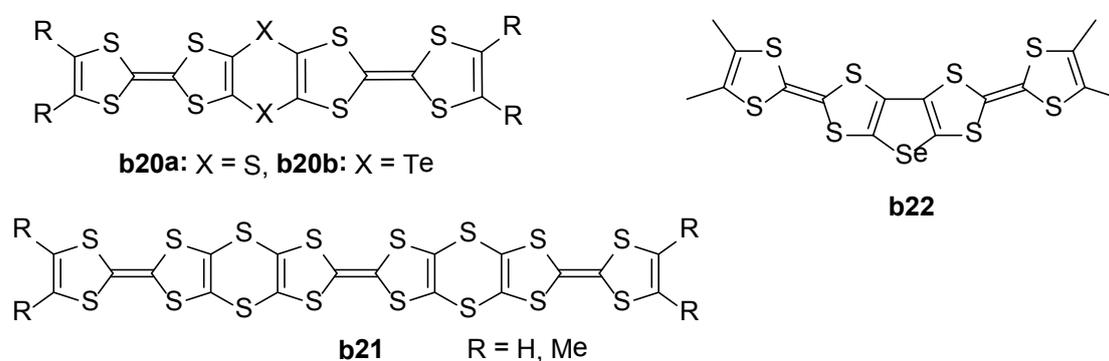


Figure II-7 : Dimères rigides de TTF pontés par hétéroatomes

Dans notre groupe, nous nous sommes intéressés depuis plusieurs années à ce type de bis(TTF)s. Ainsi, les composés **b23-25** ont été décrits, contenant deux unités *o*-diméthyle-TTF (DMTTF) doublement pontés avec PPh,³⁹ SiMe₂ ou GeMe₂⁴⁰ (Figure II-8).

³⁵ a) E. Aqad, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2775. b) Y. Yamochi, G. Saito, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1467.

³⁶ C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2115.

³⁷ V. Y. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 1931.

³⁸ C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 644.

³⁹ N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2004**, 2794.

⁴⁰ F. Biaso, M. Geoffroy, E. Canadell, P. Auban-Senzier, E. Levillain, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5394.

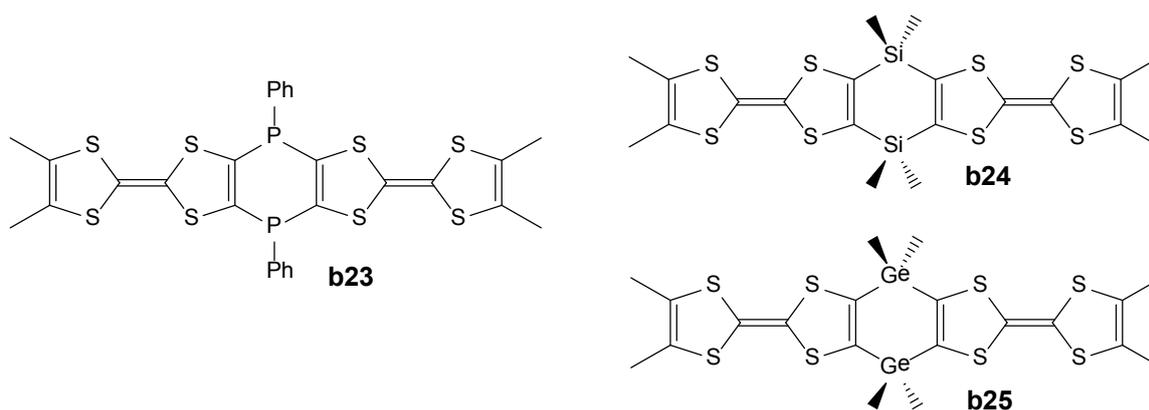


Figure II-8 : Dimères doublement pontés par des hétéroatomes décrits antérieurement dans notre groupe

Par la suite nous allons nous intéresser de plus près aux propriétés de ces dimères rigides TTF_2X_2 .

b) Caractérisation des TTF_2X_2

Propriétés redox

Les TTFs monomères présentent deux processus monoélectroniques réversibles dans les mesures de voltammétrie cyclique, correspondant à l'oxydation en monocation radical et dication, respectivement. Il en résulte que dans le cas des dimères dans lesquels les unités TTF n'ont pas d'interaction intramoléculaire nous allons retrouver également deux vagues d'oxydation, qui sont corrélées avec la génération des espèces $2+$ et $4+$. Si, par contre, il existe une interaction à travers les liaisons ou l'espace ou si la distance entre les unités TTF déterminée par la géométrie de la molécule est assez faible pour rendre significative la répulsion électrostatique locale une séparation d'une ou des deux de ces vagues d'oxydation va apparaître. En particulier la séparation entre les deux premières de ces nouvelles vagues (ΔE_{12}) est un facteur important pour déterminer la capacité des bis(TTF) à générer des espèces à valence mixte intramoléculaire isolables.

Dans la série des dimères de type TTF_2X_2 on retrouve des oxydations en deux vagues non séparées comme pour le $(\text{DMTTF})_2\text{Te}_2$ **b20b**⁴¹, en trois vagues comme pour les $(\text{DMTTF})_2(\text{SiMe}_2)_2$ **b24** et $(\text{DMTTF})_2(\text{GeMe}_2)_2$ **b25**⁴⁰, ou même une séparation complète des quatre oxydations dans le cas de $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})_2$ **b23**³⁹ (Figure II-9). Il est possible d'observer une relation directe entre l'électronégativité des hétéroatomes pontants (Tableau

⁴¹ C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8489.

II-1). Egalement, l'écart important entre les deux premières vagues d'oxydation monoélectroniques pointe vers une bonne stabilité du radical-cation correspondant.

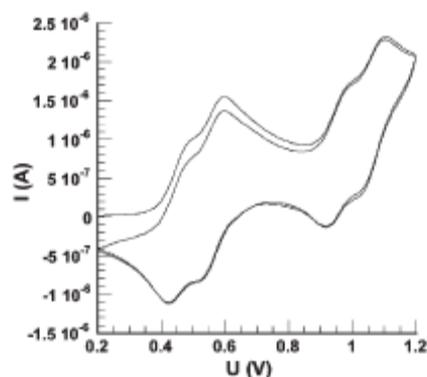


Figure II-9 : Voltamétrie cyclique de **b23** (réf. Ag/AgCl, NEt_4PF_6 0,2M dans CH_2Cl_2 , 0,1 Vs^{-1}).

Tableau II-1 : Potentiels d'oxydation pour quelques composés de type TTF_2X_2 . Les valeurs sont données en V, pour des vagues monoélectroniques (ex : $E_3^{1/2}$ correspond à l'oxydation en trication).

Composé	Solvant et référence	$E_1^{1/2}$	$E_2^{1/2}$	$E_3^{1/2}$	$E_4^{1/2}$	ΔE_{12}	ΔE_{34}
$\text{TTF}_2\text{S}_2^{35a}$	PhCN, Ag/AgCl	0,47	0,67	0,89		0,20	-
$(\text{DMTTF})_2\text{Te}_2^{41}$	PhCN, Ag/AgCl	0,48		0,83		-	-
$(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})_2^{39}$	CH_2Cl_2 , Ag/AgCl	0,43	0,55	0,93	1,05	0,12	0,12
$(\text{DMTTF})_2(\text{SiMe}_2)_2^{40}$	CH_2Cl_2 , ECS	0,255	0,375	0,79		0,12	-
$(\text{DMTTF})_2(\text{GeMe}_2)_2^{40}$	CH_2Cl_2 , ECS	0,225	0,335	-	-	0,11	-

Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des dérivés de TTF à l'état oxydé offre non seulement des informations sur les états électroniques des ions isolés, mais aussi sur la nature des interactions intermoléculaires dans des agrégats formés en solution. Ainsi, le $\text{TTF}^{+\bullet}$ présente deux bandes principales d'absorption dans le visible avec des maxima à 430 et 580 nm.⁴² Ces absorptions du cation radical ont été attribuées aux transitions $\text{SOMO} \rightarrow \pi^*$ et $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{SOMO}$, respectivement.⁴³ Cependant, une bande à 800 nm a été également observée et attribuée aux dimères $\pi \text{TTF}^{+\bullet}-\text{TTF}^{+\bullet}$, tandis qu'une absorption due à l'état de valence mixte

⁴² J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 730.

⁴³ R. Pou-Amérgo, E. Ortí, M. Merchán, M. Rubio, P. M. Viruela, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 631.

TTF-TTF⁺ a été identifiée dans des films de polymère à environ 1800 nm.⁴⁴ Le dication TTF²⁺ absorbe, lui, à $\lambda_{\max} = 390$ nm.

La spectroscopie d'absorption des bis(TTF)s suit en général ce modèle, avec pourtant l'apparition de phénomènes nouveaux, dus à l'interaction intramoléculaire des TTF, tels les bandes d'intervalence, se trouvant dans le proche infrarouge, caractéristiques aux dimères de classe II.⁴⁵

Un exemple représentatif pour les dimères pontés par hétéroatomes est la spectroélectrochimie UV-Vis de *cis-b23*, présenté dans la Figure II-10.⁴⁶ Par rapport à l'oxydation chimique, cette technique présente l'avantage d'un meilleur contrôle des espèces générées en fonction du potentiel imposé.

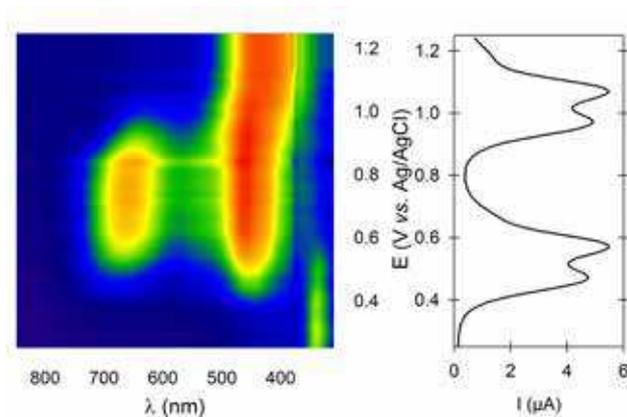


Figure II-10 : Spectroélectrochimie UV-Vis de *cis-b23*.

A des potentiels en dessous de 0,4 V se remarque seulement le spectre d'absorption spécifique d'un TTF neutre, avec un λ_{\max} à 338 nm. Ensuite, dès que le cation radical commence à être formé, deux nouvelles bandes, centrées à $\lambda_{\max} = 463$ nm et 652 nm, apparaissent, avec la disparition simultanée de la bande à 338 nm. Comparé avec le spectre de TTF⁺, ces bandes sont déplacées vers le rouge, déplacement qui se remarque également dans le cas d'autres bis(TTF)⁴⁷ ou pour le cation radical du tétraméthyl-TTF.⁴⁸ En augmentant le potentiel jusqu'à 0,8 V, conditions dans lesquelles il est très probable que seulement l'espèce dicationique *cis-b23*²⁺ existe, il n'apparaît aucune différence majeure dans la position des

⁴⁴ L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7776.

⁴⁵ K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9995

⁴⁶ I. Danila, F. Biaso, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, M. Fourmigué, E. Levillain, N. Avarvari, *Organometallics* **2009**, *28*, 3691

⁴⁷ H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9486.

⁴⁸ a) J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730; b) V. Khodorkovsky, L. Shapiro, P. Krief, A. Shames, G. Mabon, A. Gorgues, M. Giffard, *Chem. Commun.* **2001**, 2736.

bandes entre le mono- et le dication. Cela suggère que le dication possède un caractère radicalaire, avec probablement un état triplet du niveau fondamental.

A des potentiels plus élevés la deuxième paire de processus d'oxydation a lieu. Dans le spectre UV-Vis cela se manifeste par la disparition de la bande la moins énergétique, tandis que celle la plus énergétique subit un déplacement hypsochrome vers $\lambda_{\text{max}} = 428$ nm. La ressemblance observée entre les spectres d'absorption du tri- et du tétracation est surprenante, en vue du fait que l'état 3+ possède probablement un caractère radicalaire, tandis que le tétracation, par analogie avec TTF^{2+} , a une multiplicité de spin de 1.

Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est une méthode très pertinente pour examiner les propriétés des dérivés TTF oxydés, particulièrement pour rendre compte de la communication électronique entre les deux moitiés d'un dimère. La structure hyperfine d'un spectre RPE est déterminée d'abord par les couplages du spin électronique avec des noyaux de spin non nul, qui, dans cette classe de composés, sont le plus souvent des protons (un couplage avec ^{33}S , $I=3/2$, existe aussi mais les signaux générés sont très faibles étant donnée l'abondance naturelle de seulement 0,75% pour cet isotope). Dans les espèces biradicalaires, communément les dications des dimères, le couplage d'échange spin-spin J peut également être calculé à partir du spectre. Cependant, les systèmes basés sur TTF forment souvent des agrégats en solution, ce qui complique l'élucidation des mesures RPE. C'est pour cette raison qu'il est préférable que ces mesures soient généralement corrélées et vérifiées avec des calculs théoriques.

L'exemple de l'étude RPE sur **b24⁺** est illustratif. Le spectre RPE de ce composé qui contient quatre groupes méthyle latéraux est clairement en accord avec un couplage de 0,42 G avec 12 protons magnétiquement équivalents (Figure II-11). Il en résulte que l'électron apparié se trouve délocalisé sur les deux unités TTF. Cette conclusion est supportée par des calculs DFT qui trouvent que l'orbital SOMO consiste en une combinaison antisymétrique, avec les mêmes coefficients, des orbitales π des deux TTF.⁴⁰

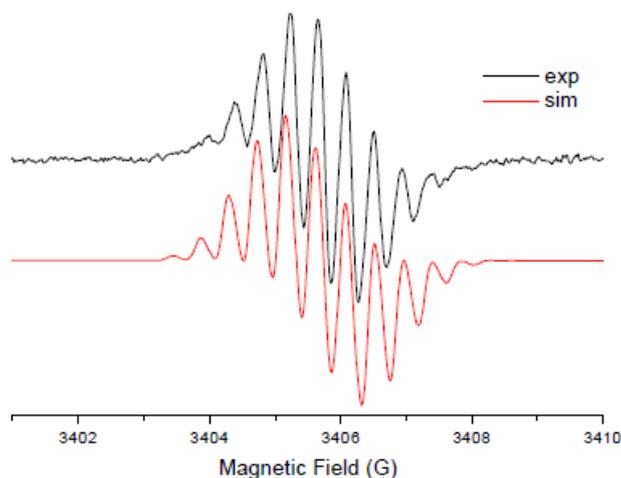


Figure II-11 : Spectre RPE du monocation radical de $(DMTTF)_2(SiMe_2)_2$ (CH_2Cl_2 , 1 éq. $NOSbF_6$, $\nu=9572MHz$, $T=300 K$; $g_{iso}=2.008$) et simulation considérant 12 couplages équivalents avec $A_{iso}=0,42 G$.

Une étude RPE sur les *m*- et *p*-bis(TTF)-benzène et bis(TTF)-pyridine a été récemment publiée par notre groupe.^{18c} Dans tous les dimères la structure hyperfine du monocation radical comporte un septuplet avec un couplage d'environ 0,6 G, tandis que pour le dication un quartet avec un couplage environ deux fois plus grand est observé. L'interprétation de ces résultats, supportée par des calculs théoriques, fait état dans le monocation d'une délocalisation de l'électron non apparié sur les deux unités TTF et une interaction équivalente avec les six atomes d'hydrogène des TTF. Au contraire, dans le dication, chaque électron non apparié est localisé sur un TTF et le couplage se fait uniquement avec trois protons. Le couplage spin-spin J est, dans ce dernier cas, très proche de zéro.

Calculs théoriques

Les calculs théoriques sur les bis(TTF)s et leurs formes oxydées ont une grande importance dans l'interprétation des résultats expérimentaux. La comparaison des géométries optimisées des molécules avec les conformations retrouvées par diffraction des rayons X peut donner des informations sur les effets d'empilement à l'état solide. Le calcul des niveaux d'énergie dans les diverses espèces aide à expliquer les courbes de voltammétrie cyclique et les spectres d'absorption UV-Vis. Finalement, comme on vient de le voir plus haut, le calcul de l'orbitale SOMO et de la distribution de spin est essentiel pour les études de RPE.

Les calculs des orbitales frontières par la méthode DFT pour les dimères rigides pontés par hétéroatomes trouve typiquement les orbitales HOMO et HOMO-1 quasi

dégénérées (voir Figure II-12 pour le cas de $(DMTTF)_2(GeMe_2)_2$ **b25**)⁴⁰. Celles-ci correspondent aux orbitales π des unités TTF et peuvent être délocalisées ou non, en fonction du degré d'interaction électronique entre les TTFs. La LUMO se trouve généralement sur le cycle central, avec des contributions des orbitales $\pi^*_{C=C}$ et éventuellement aussi des groupes pontants.

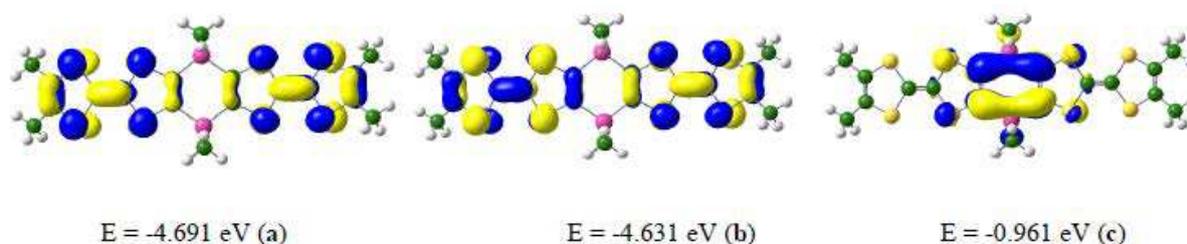


Figure II-12 : Orbitales HOMO (a), HOMO-1 (b) et LUMO (c) de **b25** (B3LYP/6-311g*)

2. Bis-tétrathiafulvalènes pontés par des hétéroatomes

Le point de départ des recherches présentées dans ce chapitre a été le composé $(DMTTF)_2(PPh)_2$, décrit précédemment dans notre groupe.³⁹ La première partie de ce chapitre présente brièvement la synthèse et les caractéristiques de ce composé, ainsi que les stratégies envisagées à partir de ce premier résultat.

a) Stratégies envisagées

Dans la suite des recherches effectuées dans notre groupe qui ont abouti dans la synthèse des composés **b23-25**, la première partie de mes travaux de recherche a été dédiée à la réalisation de modifications chimiques de $(DMTTF)_2(PPh)_2$ avec le but de moduler les propriétés structurales et électroniques de ce système.

La synthèse de $(DMTTF)_2(PPh)_2$ utilise le *o*-DMTTF, qui est traité avec deux équivalents de LDA avant d'être piégé *in situ* par un équivalent de $PhPCl_2$ (Schéma II-1).

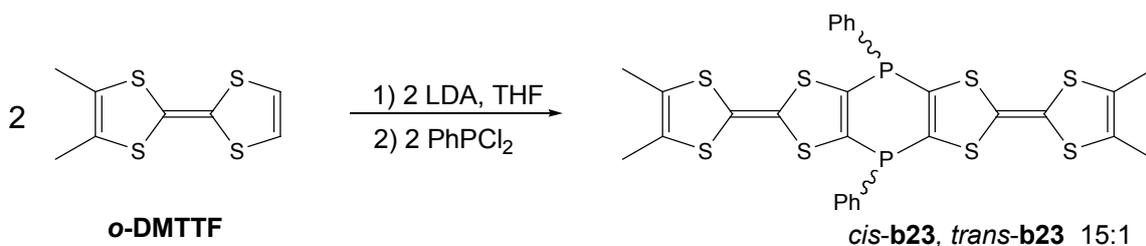


Schéma II-1

Le produit est obtenu sous la forme d'un mélange *cis/trans*, les deux isomères n'étant pas facilement séparables. L'isomère *cis* est largement majoritaire, le rapport *cis/trans* déterminé par RMN ³¹P dans le produit purifié par chromatographie sur silice étant de 15:1, et c'est le seul des deux qui a pu être cristallisé et sa structure confirmée par diffraction RX.

Comme décrit dans le sous-chapitre précédent, le *cis*-(DMTTF)₂(PPh)₂ présente quatre vagues d'oxydation réversibles. La délocalisation de l'électron célibataire dans le monocation radical sur les deux unités TTF a été mise en évidence à travers une étude RPE combinée avec des calculs théoriques.

Les modifications chimiques sur ce système peuvent s'effectuer à différents niveaux, tel que c'est représenté dans le Schéma II-2.

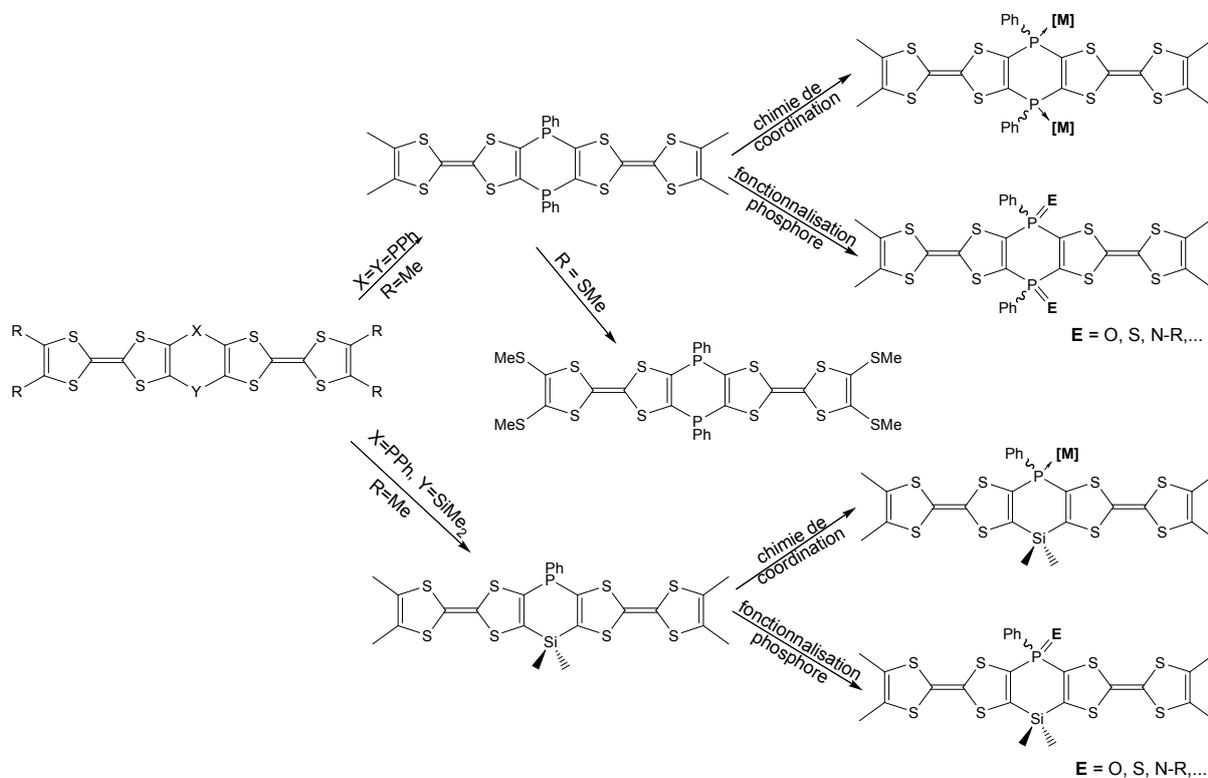


Schéma II-2

A partir de $(DMTTF)_2(PPh)_2$ nous nous sommes intéressés à la réactivité et aux propriétés de coordination des atomes de phosphore. Nous avons envisagé d'obtenir des complexes bimétalliques ou des dérivés λ^5 -P, dont les propriétés électroniques pourraient être différentes de ceux du précurseur.

Nos efforts ont abouti à la synthèse et caractérisation du dérivé bis(P-sulfure) du **b23** et des complexes bimétalliques basés sur les fragments pentacarbonyl $W(CO)_5$ et $Mo(CO)_5$.

Une autre modification de ce type de précurseur est la variation des substituants latéraux sur les deux unités TTF. Nous avons décidé de changer les substituants méthyle par des groupes thiométhyle, étant connu que des atomes de soufre additionnels dans cette position peuvent établir des contacts intermoléculaires $S \cdots S$ à l'état solide. Outre cela les substituants thiométhyle sont plus flexibles que le méthyle, et une amélioration de la solubilité du système rigide est attendue.

Finalement, une approche très intéressante, mais pas encore utilisée dans la littérature, pour moduler l'interaction entre deux unités TTF est leur connexion par deux hétéroatomes différents. Désireux de garder un atome de phosphore, pour les raisons décrites plus haut, et afin de mettre à profit l'expérience acquise lors de la préparation du $(DMTTF)_2(SiMe_2)_2$ dans le groupe, nous avons décidé de préparer le composé $(DMTTF)_2(PPh)(SiMe_2)$.

Dans la suite, les dérivés obtenus pendant ce travail sont présentés successivement, avec la description de leurs structures cristallines. Puis, dans la dernière partie de ce chapitre les propriétés électroniques de ces produits seront évaluées à l'aide d'expériences de voltammétrie cyclique et de RPE, supportées par des calculs théoriques.

b) $(DMTTF)_2[PhPM(CO)_5]_2$

Les complexes des phosphines avec des métaux carbonyles sont souvent relativement faciles à synthétiser, et en particulier ceux comportant les fragments $W(CO)_5$ et $Mo(CO)_5$. La synthèse que nous avons employée passe d'abord par la préparation des précurseurs $M(CO)_5(THF)$ ($M = Mo$ ou W) par irradiation UV d'une solution de $M(CO)_6$ dans THF. La solution résultante est utilisée, sans purification, pour réagir avec **b23**, conduisant au complexe bimétallique désiré (Schéma II-3). Les rendements sont de 49 et 92%, respectivement, pour les complexes de Mo et W.

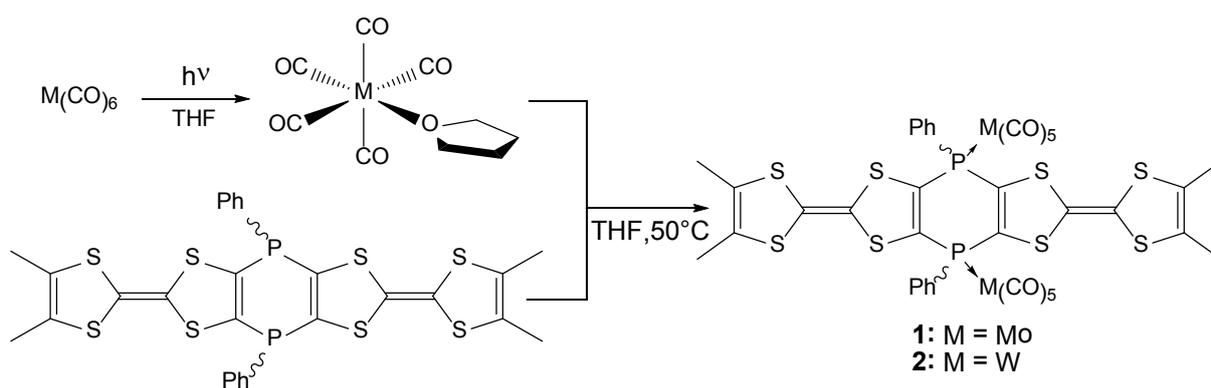


Schéma II-3

Comme mentionné dans la partie précédente, la diphosphine de départ est obtenue en tant que mélange des deux isomères géométriques *cis* et *trans*, avec un rapport *cis/trans* de 15:1. Pendant nos manipulations nous avons observé que des solutions dans THF ou toluène de *cis-b23* pur s'enrichissaient graduellement en *trans-b23* par chauffage modéré à 70°C. Ce comportement est vraisemblablement relié à l'inversion pyramidale des phosphines,⁴⁹ dont l'énergie d'activation est généralement plus faible quand l'atome de phosphore porte de groupes aromatiques ou insaturés, et peut apparaître également dans le cas des phosphines cycliques.⁵⁰ Ce phénomène peut être expliqué par la stabilisation de l'état de transition plan due à l'interaction entre le doublet non-liant de l'atome de phosphore et les orbitales π^* des substituants. Comme la synthèse de nos complexes implique de l'activation thermique, nous avons choisi d'utiliser **b23** comme mélange d'isomères et de tenter la séparation des deux isomères.

Effectivement, le ratio des deux isomères dans les complexes bimétalliques obtenus est déplacé vers une augmentation de la forme *trans* ; d'après les mesures de RMN ³¹P le rapport *cis/trans* est de 6:1 pour **2** et de 3:1 dans le cas du **1**, étant donné que le précurseur Mo(CO)₅(THF) est moins réactif et que le temps de chauffage se trouve ainsi rallongé.

En ce qui concerne les mesures de RMN ³¹P, il faut noter aussi le déplacement à bas champ des signaux dans le cas des complexes de Mo, à +18,9 ppm (*cis*) et +20,0 ppm (*trans*), en comparaison avec les complexes de W, à 0,9 ppm (*cis*) et +0,4 ppm (*trans*). Cette différence a été aussi trouvée lors de l'étude des complexes monométalliques (DMTTF) [(Ph₂P)₂M(CO)₄] pour M = Mo et W.⁵¹

⁴⁹ R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3090.

⁵⁰ G. Märkl, T. Zollitsch, P. Kreitmeier, M. Prinzhorn, S. Reithinger, E. Eibler, *Chem.-Eur. J.*, **2000**, 6, 3806.

⁵¹ N. Avarvari, D. Martin, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 292-300.

(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂

Les deux isomères du **1** n'ont pas pu être séparés par chromatographie sur silice, mais la recristallisation du mélange dans toluène a donné deux types de cristaux, de beaux cubes de 0,2 – 0,3 mm et des « oursins » de fines aiguilles d'environ 0,1 mm de longueur. Les cristaux ont pu être séparés manuellement, et l'investigation par diffraction de rayons X montre qu'il s'agit, respectivement du *trans* et *cis*-**1**.

A cause du faible taille des cristaux de la forme *cis*, l'affinement de la structure obtenue par diffraction des rayons X ne fut pas facile, et le facteur R reste grand à 12,7 %. Néanmoins, on confirme la conformation *cis* de la molécule et on peut présenter avec confiance des informations générales sur la structure cristalline.

Tableau II-2 : Structure cristalline de *cis*-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H et les molécules des solvant sont omis)

<i>cis</i> -(DMTTF) ₂ [PhPMo(CO) ₅] ₂ · 0,5 C ₇ H ₈	
Triclinique	<i>P</i>-1
<i>a</i> = 8,694 Å	<i>α</i> = 63,24°
<i>b</i> = 24,416 Å	<i>β</i> = 89,88°
<i>c</i> = 26,493 Å	<i>γ</i> = 89,42°
<i>V</i> = 5021,2 Å ³	<i>Z</i> = 4
293 K	R = 12.7 %
Aiguilles orange foncé	

Le composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P*-1, avec deux molécules indépendantes par maille, en position générale. Les deux unités TTF, tout comme le cycle central diphosphinine, sont remarquablement planes.

Les molécules s'empilent selon l'axe cristallographique *a* (Figure II-13). La distance S...S intermoléculaire la plus courte est d'environ 4 Å, supérieure donc à la somme des rayons de van der Waals de deux atomes de soufre.⁵²

⁵² A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441

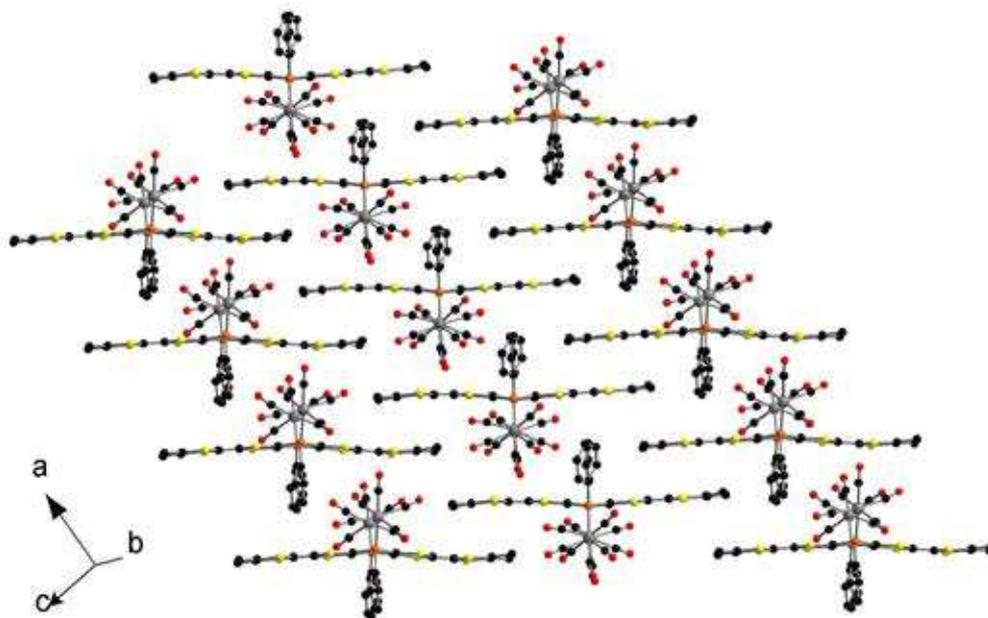


Figure II-13 : Empilement des molécules dans le cristal de *cis*-1

Contrairement au *cis*, le complexe *trans*-(DM-TTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂ forme des cristaux de bonne qualité. Il cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1*, avec deux moitiés de molécules indépendantes par unité asymétrique, situées, les deux, sur des centres d'inversion. Egalement on retrouve dans l'unité asymétrique 1,5 molécules de toluène, le solvant de cristallisation, relativement désordonnées.

Tableau II-3 : Structure cristalline de *trans*-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂: principaux paramètres et représentation des molécules (les atomes de H et les molécules des solvant sont omis)

<i>trans</i> -(DMTTF) ₂ [PhPMo(CO) ₅] ₂ · 1,5 C ₇ H ₈	
Triclinique	<i>P-1</i>
$a = 12,408(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 96,91(1)^\circ$
$b = 13,205(1) \text{ \AA}$	$\beta = 104,46(1)^\circ$
$c = 19,364(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 111,17(1)^\circ$
$V = 2786,0 \text{ \AA}^3$	
293 K	R = 4,4%
Cubes orange foncé	

Le deux types de molécules **A** et **B** retrouvées dans la maille se différencient principalement par l'angle dièdre autour des axes S...S internes, qui est d'environ 12° pour le type **A** et de 20° pour le type **B**. Dans les deux cas, le cycle central est parfaitement plan.

Tableau II-4 : Distances et angles de torsion significatifs de *trans*-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂

Distances et angles	Molécules A	Molécules B
C=C centrale du TTF	1,354(7) Å	1,334(7) Å
P-Mo	2,4942(13) Å	2,5058(13) Å
Mo-C en trans de P	2,011(7) Å	2,017(7) Å
Mo-C en cis de P (moyenne)	2,046 Å	2,047 Å
Torsion du cycle central	0°	0°
Torsion autour de l'axe S...S, cycle interne	11,61(19)°	20,4(3)°
Torsion autour de l'axe S...S, cycle externe	0,0(2)°	2,6(2)°
Angle dièdre entre les deux cycles centraux	39,17(6)°	

Les molécules **A** et **B** s'empilent alternativement au long de l'axe *c*, avec des distances S...S de moins de 4 Å entre des molécules du même type placées dans des colonnes adjacentes, tandis que dans la même colonne ces distances sont beaucoup plus longues (Figure II-14).

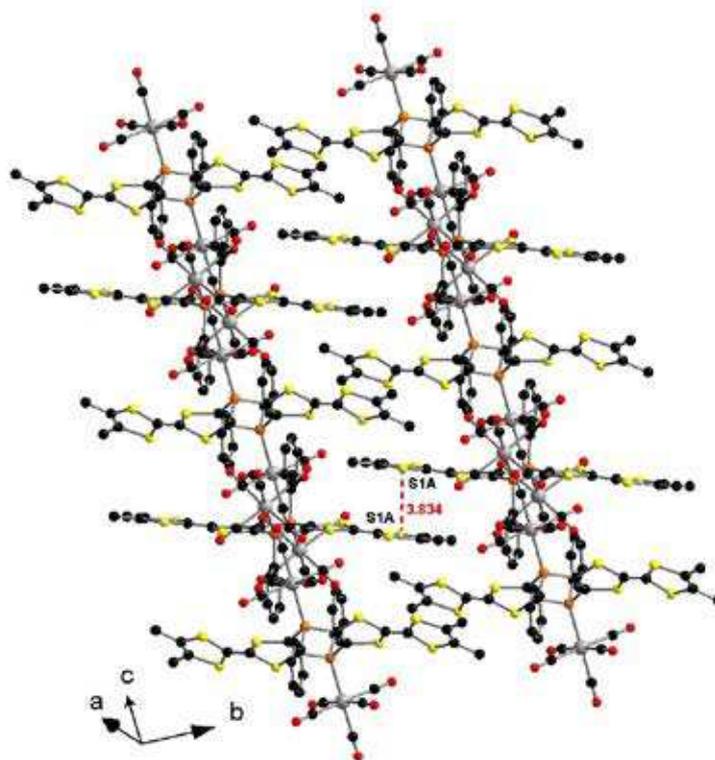
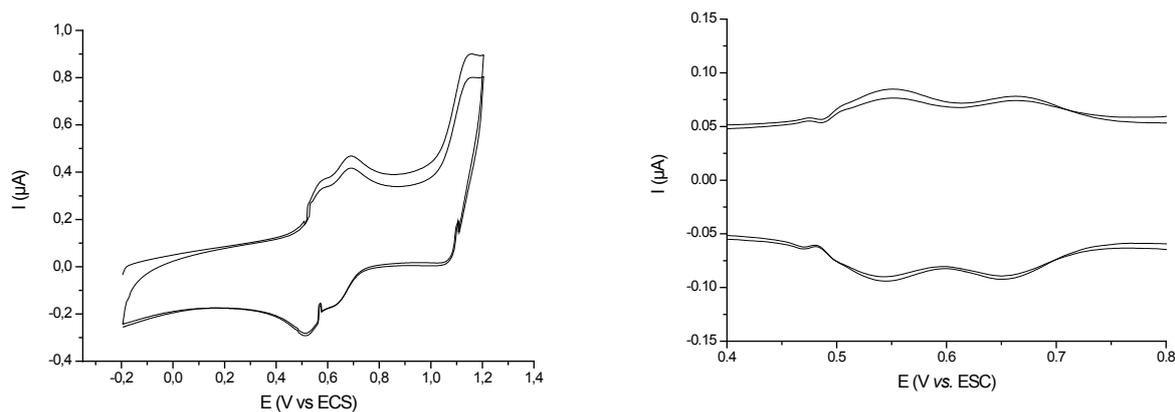


Figure II-14 : Structure cristalline du *trans*-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂

Des mesures de voltammétrie cyclique effectuées sur l'isomère *cis* ont montré des vagues séparées pour les deux premières oxydations, avec $E_1^{1/2} = 0,55$ et $E_2^{1/2} = 0,66$ V vs ECS donc $\Delta E_{12} = 110$ mV. L'oxydation en espèces 3+ et 4+ semble se faire en une seule vague, bien que celle-ci soit accompagnée par des phénomènes d'adsorption qui pourraient masquer son éclatement.



a) b)
Figure II-15 : Voltammétrie cyclique de *cis-1* ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$, NEt_4PF_6 $0,1 \text{ M}$ dans CH_2Cl_2). a) Spectre présentant toutes les vagues d'oxydation; b) Les courbes déconvoluées pour les premières deux oxydations. $E_1^{1/2} = 0,55$ V, $E_2^{1/2} = 0,66$ V, $E_3^{1/2} = 1,11$ V (vs ECS).

(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂

Contrairement aux complexes de Mo, les deux isomères du (DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ (**2**) ont une élution suffisamment différente sur colonne de silice pour pouvoir être séparés. Les deux composés donnent des cristaux, le *cis* par diffusion lente de pentane dans une solution dans CH_2Cl_2 et le *trans* par recristallisation dans toluène. Dans les deux cas, les cristaux sont d'une qualité suffisante pour permettre la résolution de la structure cristalline par diffraction des rayons X.

Le complexe *cis*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P-1$, avec une seule molécule indépendante par maille, en position générale. Le cristal contient également des molécules de CH_2Cl_2 .

Tableau II-5 : Structure cristalline de *cis*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H et les molécules de solvant sont omis).

<i>cis</i> -(DMTTF) ₂ [PhPW(CO) ₅] ₂ 0,5 CH ₂ Cl ₂	
Triclinique	<i>P</i>-1
$a = 12,237(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 106,82(3)^\circ$
$b = 13,939(3) \text{ \AA}$	$\beta = 105,47(3)^\circ$
$c = 14,864(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 92,66(3)^\circ$
$V = 2318,2(8) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
293 K	$R = 3,7\%$
Aiguilles rouges	

Le cycle diphosphinine est moins distordu que dans le cas du ligand libre, avec un angle dièdre de $14.5(4)^\circ$ autour de l'axe P1...P2. Les TTFs ne sont pas plans, avec un angle de torsion d'environ 18° autour de l'axe S...S des cycles intérieurs, et des angles de $3,4^\circ$ et $10,3^\circ$ autour des axes S...S des cycles extérieurs, l'ensemble du ligand ayant une forme en zigzag. La longueur de la liaison C=C centrale est de $1,344 \text{ \AA}$ pour les deux unités TTF, ce qui concorde avec un caractère pur de double liaison. Un recueil des distances et angles significatifs se retrouve dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Distances et angles de torsion significatifs de *cis*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂

Distances et angles	Valeur
C=C centrale du TTF	$1,345(9) \text{ \AA}, 1,343(9) \text{ \AA}$
P-W	$2,488(2) \text{ \AA}, 2,476(2) \text{ \AA}$
W-C en trans de P	$1,985(10) \text{ \AA}, 2,012(10) \text{ \AA}$
W-C en cis de P (moyenne)	$2,040 \text{ \AA}, 2,046 \text{ \AA}$
Torsion du cycle central	$14,7(2)^\circ$
Torsion autour de S3...S4, S5...S6	$17,3(4)^\circ, 19,8(3)^\circ$
Torsion autour de S1...S2, S7...S8	$10,3(3)^\circ, 3,4(3)^\circ$

Les molécules s'empilent dans la direction $a+c$ et se correspondent l'une avec l'autre par des centres d'inversion. Une représentation de l'empilement est donnée dans la Figure II-16. La distance S...S intermoléculaire la plus courte est de $3,92 \text{ \AA}$, entre deux molécules situées dans des colonnes adjacentes. Les groupements phényle sont décalés et la distance C...C la plus courte entre eux est de $3,4 \text{ \AA}$, valeur typique des interactions π - π .

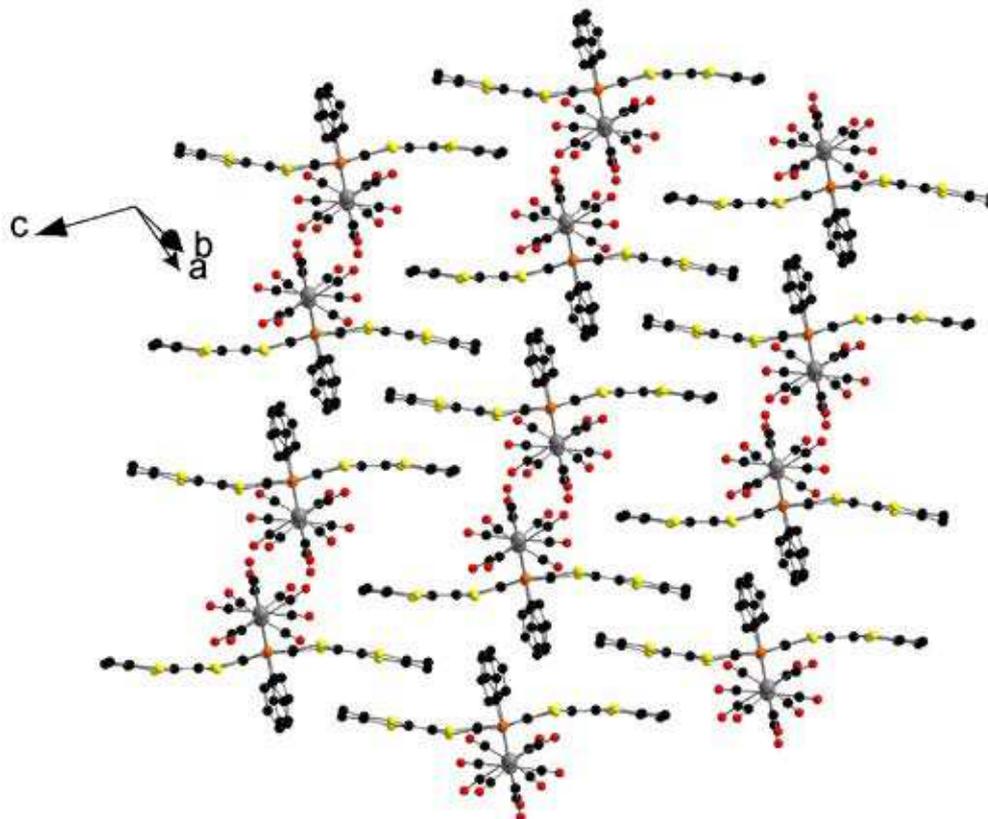


Figure II-16 : Empilement des molécules dans la structure cristalline de *cis*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂

Le complexe *trans*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace *P2₁/c*, avec une moitié de molécule indépendante par maille, l'autre moitié étant générée par le centre d'inversion. Une molécule de toluène de cristallisation est retrouvée également dans la maille.

Tableau II-7: Structure cristalline de *trans*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H sont omis)

<i>trans</i> -(DMTTF) ₂ [PhPW(CO) ₅] ₂ · 2 C ₇ H ₈	
Monoclinique	<i>P2₁/c</i>
$a = 14,098(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 12,607(3) \text{ \AA}$	$\beta = 100,44(3)^\circ$
$c = 15,831(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2767.1(10) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
293 K	R = 3,0%
Aiguilles rouge foncé	

Le cycle central diphosphinine est pratiquement plan et contient le centre d'inversion, alors que les atomes de P se situent à 0,289(9) Å au dessus et en dessous du plan défini par les quatre atomes de carbone du cycle. Les cycles des unités TTF présentent des angles de torsion autour des axes S...S qui donnent au ligand en ensemble une apparence de chaise allongée. Un recueil des distances et angles significatifs se retrouve dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Distances et angles de torsion significatifs de *trans*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂

Distances et angles	Valeur
C=C centrale du TTF	1,341(6) Å
P-W	2,4942(12) Å
W-C en trans de P	2,017(5) Å
W-C en cis de P (moyenne)	2,044 Å
Torsion du cycle central	0 °
Torsion autour de S3-S4	17,6(3) °
Torsion autour de S1-S2	13,1(3) °

Les molécules s'empilent dans deux ensembles de chaînes de molécules parallèles et décalées dans la direction *a*; les molécules appartenant à une chaîne sont presque perpendiculaires aux molécules de l'autre chaîne (Figure II-17). La distance la plus courte S...S entre des molécules de la même chaîne est de 4,48 Å, ce qui dépasse largement la somme des rayons de van der Waals.

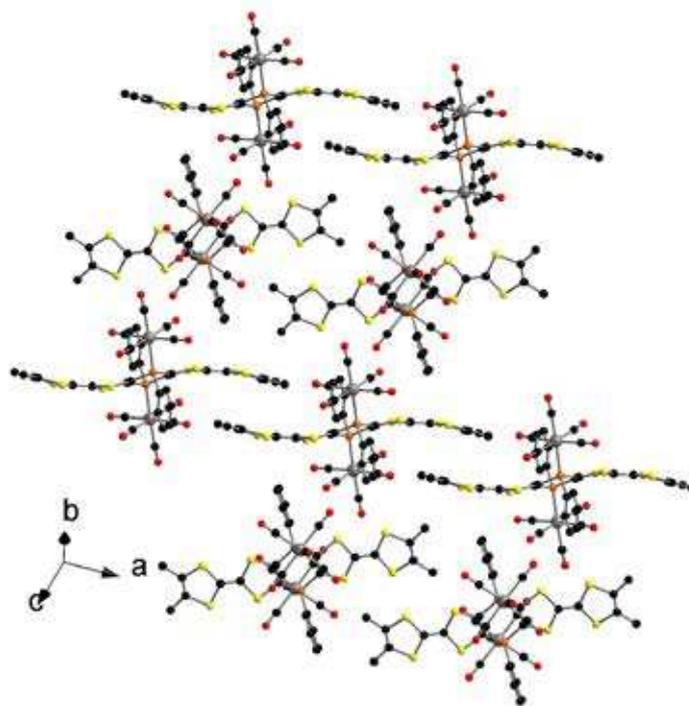
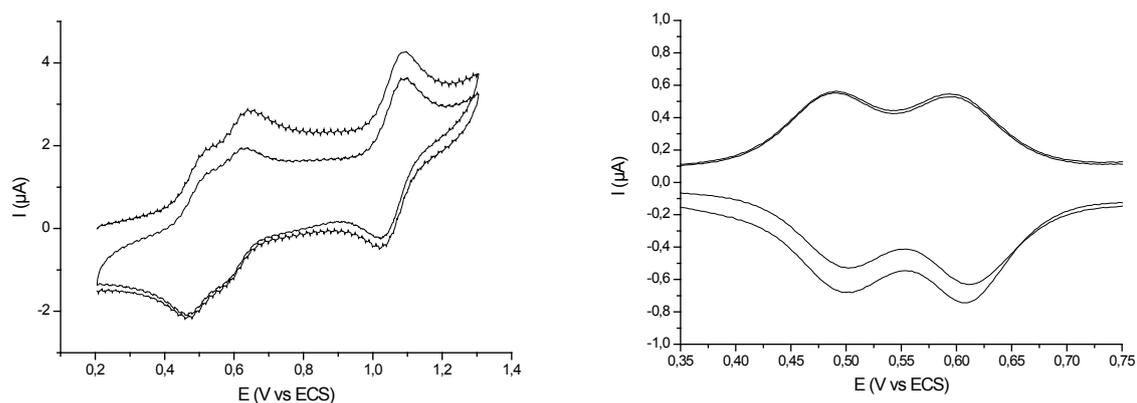


Figure II-17 : Empilement des molécules dans la structure cristalline de *trans*-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂

Comme dans le cas de **1**, les expériences de voltammétrie cyclique montrent deux vagues d'oxydation à un électron ($\Delta E_{12} = 110$ mV) et une vague d'oxydation à deux électrons, vraisemblablement la somme de deux processus monoélectroniques très proches (Figure II-18). Ces expériences ont été effectuées sur l'isomère *cis*, le plus abondant.



a) b)
Figure II-18 : Voltammétrie cyclique de *cis*-**2** ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$, NEt_4PF_6 $0,1 \text{ M}$ dans CH_2Cl_2). a) Spectre présentant toutes les vagues d'oxydation; b) Les courbes déconvolués pour les premières deux oxydations. $E_{1/2} = 0,49 \text{ V}$, $E_{2/2} = 0,60 \text{ V}$, $E_{3/2} = 1,06 \text{ V}$ (vs ECS).

Les espèces oxydées du $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})_2$ **b23** et du **2** ont fait l'objet d'une étude par RPE, afin de mettre en évidence la délocalisation. Cette étude, comme toutes les autres expériences de RPE présentées dans ce travail, a été réalisée en collaboration avec le groupe du professeur Michel Geoffroy de l'Université de Genève.

Les mesures ont été effectuées sur une solution de *cis*-**b23** dans CH_2Cl_2 . La valeur du facteur g retrouvé est de $2,0079$ et la structure hyperfine observée après l'oxydation en monocation radical de manière électrochimique ($E = 0,4 \text{ V}$) est compatible avec un couplage de $0,48 \text{ G}$ (A_{iso}) avec 12 protons équivalents magnétiquement. En effet, bien que seulement 11 raies soient visibles, au lieu de 13, le spectre mesuré est bien en accord avec la simulation faite en considérant ces paramètres (Figure II-19). On peut donc attribuer la structure de ce spectre au couplage équivalent avec les quatre groupes méthyle.

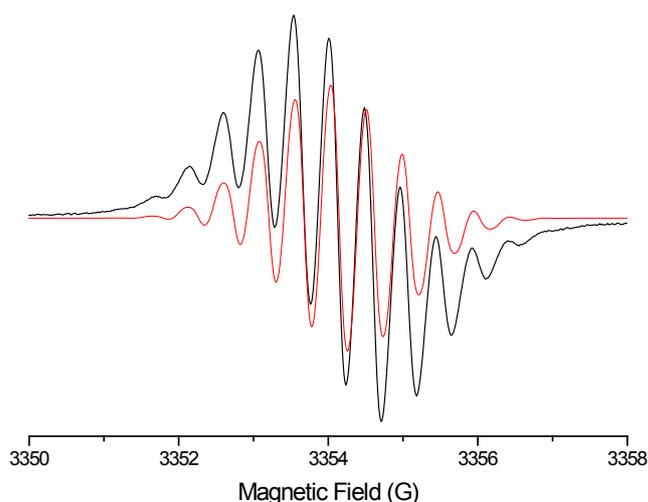


Figure II-19 : Spectre RPE de *cis*-**b23** mesuré (noir) et simulation (rouge)

La valeur de la constante de couplage isotrope est la moitié de celle retrouvée dans le cas de *o*-DMTTF(PPh₂)₂, qui ne possède que deux groupes méthyle⁵³, et est comparable avec les 0,42 G retrouvés pour les dimères similaires contenant du Si ou Ge.⁴⁰ Egalement, comme dans le cas de *o*-DMTTF(PPh₂)₂, aucun couplage avec le ³¹P n'est observé.

On peut conclure que dans le cation **b23**^{•+} le radical est délocalisé sur les deux unités TTF, avec une charge moyenne de +0,5 sur chaque, et donc qu'une véritable valence mixte intramoléculaire est établie. Le même spectre est retrouvé si la génération du radical se fait à l'aide de l'oxydation chimique avec un équivalent de NOBF₄.

Comme parmi les dérivés de **b23** que nous avons préparés (**1-3**) seul le (DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ a pu être séparé en isomères *cis* et *trans*, nous avons fait des mesures RPE sur uniquement *cis*-**2**. Le spectre de [*cis*-**2**]^{•+} (Figure II-20), généré par oxydation électrochimique d'une solution dans CH₂Cl₂, est plus complexe que celui du ligand libre. La meilleure simulation a été obtenue en considérant un couplage isotrope de 0,62 G avec 12 protons équivalents, mais aussi un couplage avec deux atomes de ³¹P, A_{iso} = 0,37 G. La valeur de g est de 2,0097, légèrement plus grande que dans le cas de *cis*-**b23**, très probablement due à la présence des centres métallique au voisinage des porteurs de spin.

⁵³ C. Gouverd, F. Biaso, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, E. Levillain, N. Avarvari, M. Fourmigué, F. X. Sauvage, C. Wartelle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 85.

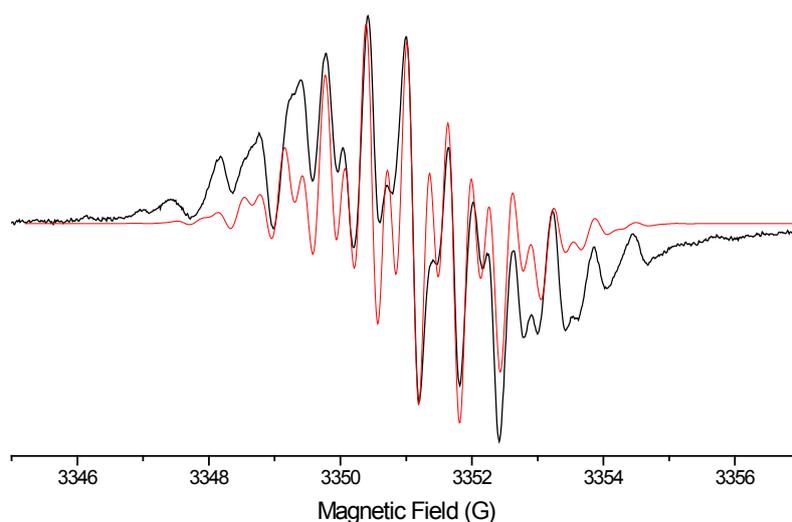


Figure II-20 : Spectre RPE de *cis-2* mesuré (noir) et simulation (rouge)

La fonctionnalisation des atomes de P change donc la distribution de spin dans les espèces radicalaires, avec une densité de spin probablement non nulle sur ces atomes de P tout en gardant la délocalisation du radical sur les deux unités TTF.

c) (DMTTF)₂(PhPS)₂

A part les complexes métalliques, une autre possibilité de tirer partie de la présence des atomes de P dans ces dimères est de préparer des dérivés λ^5 . Les expériences d'électrocrystallisation à partir de **b23** ont déjà fourni le bis(phosphine-oxide) correspondant, sous sa forme de monocation.³⁹ Suite à ces résultats nous avons décidé de synthétiser le bis(phosphine-sulfure).

Le (DMTTF)₂(PhPS)₂ (**3**) a été obtenu à partir de la réaction de **b23** avec un large excès de soufre dans THF au reflux, pendant environ 24h (Schéma II-4).

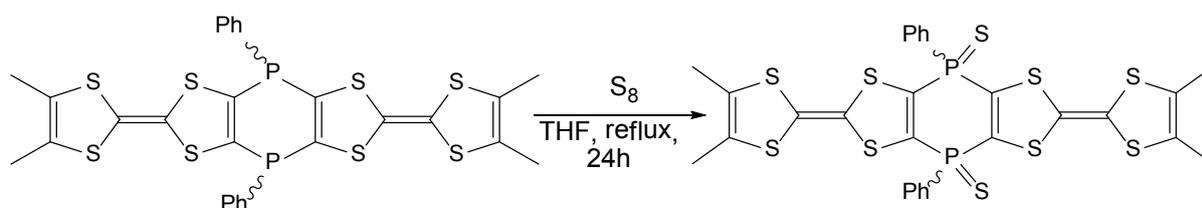


Schéma II-4

Le déroulement de la réaction a été suivi par ^{31}P -RMN, les signaux à -21,5 et -25,6 ppm de **b23**, *cis* et *trans* respectivement, laissant place à deux signaux proches à 11,6 ppm pour *cis*-**3** et 12,0 ppm pour *trans*-**3**. Le rapport *cis* / *trans* dans le produit final est de seulement 1,5:1.

La séparation des deux isomères est très difficile et seulement des mélanges enrichis dans l'un ou l'autre isomère ont pu être obtenus par chromatographie sur colonne de silice. L'évaporation lente d'un des ces mélanges enrichis dans *trans*-**3** a permis l'obtention de monocristaux de cet isomère, alors que des cristaux du *cis*-**3** n'ont pas été obtenus.

Le bis(phosphine-sulfure) *trans*-**3** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$, avec une molécule indépendante par maille, en position générale. Dans la structure cristalline on retrouve aussi des molécules d'eau, vraisemblablement dues à l'évaporation lente du solvant, à l'air, sans précautions spéciales.

Tableau II-9 : Structure cristalline de *trans*-(DMTTF) $_2$ (PhPS) $_2$: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H et les molécules de solvant sont omis)

<i>trans</i> -(DMTTF) $_2$ (PhPS) $_2$ · 2 H $_2$ O	
Monoclinique	C 1 2/c 1
$a = 46.8281(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 10.7262(11) \text{ \AA}$	$\beta = 107.50(1)^\circ$
$c = 15.665(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 7503.9(16) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$
293 K	R = 6,8 %
Prismes oranges	

Nous observons la conformation relative *trans* des cycles phényle et des atomes de soufre, et ceci a permis également d'attribuer les signaux ^{31}P -RMN aux isomères. Le cycle central diphosphinine est légèrement distordu, tandis que les angles dièdres autour des atomes de soufre, particulièrement pour les cycles internes, sont assez grands et donnent à la molécule une conformation de type bateau. La longueur de la liaison C=C centrale des TTFs correspond à une liaison double et les liaisons P=S ont une longueur typique des phosphine-sulfures (Tableau II-10).

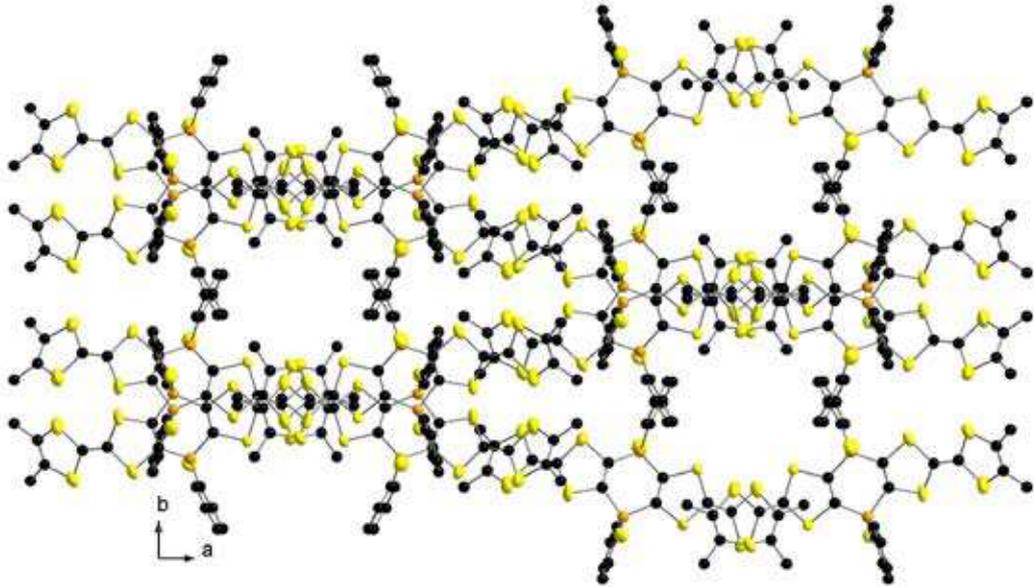
Tableau II-10 : Distances et angles de torsion significatifs de *trans*-(DMTTF) $_2$ (PhPS) $_2$

Distances et angles	Valeur
C=C centrale du TTF	1,332(9) Å, 1,352(8) Å

P-S	1,936(3) Å, 1,943(2) Å
Torsion du cycle central	18,6(2)°
Torsion autour de S1···S4, S5···S8	31,3(3)°, 27,7(3)°
Torsion autour de S2···S3, S6···S7	17,0(3)°, 10,3(4)°

Les molécules s'empilent selon la direction c . On retrouve plusieurs distances S···S intermoléculaires plus courtes que 4 Å, parmi lesquels il faut noter l'interaction P=S···S=P à 3,69 Å.

a)



b)

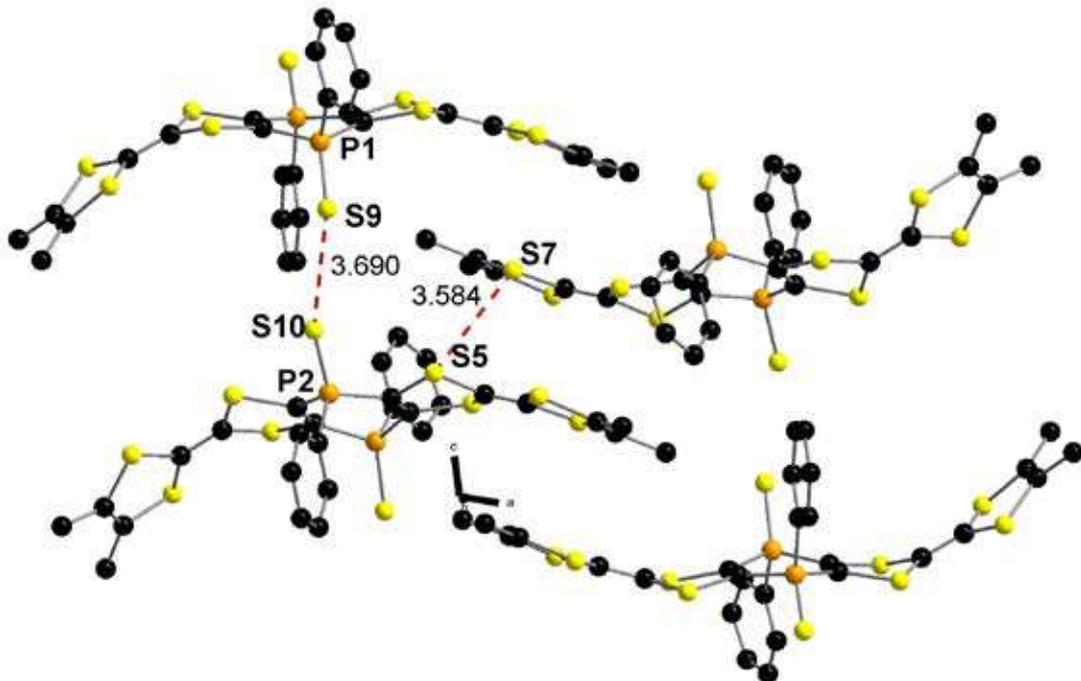
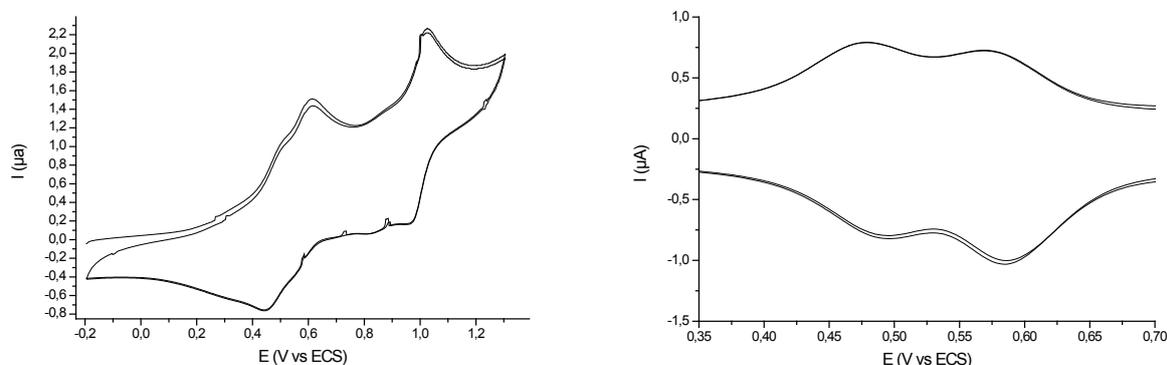


Figure II-21 : Structure cristalline du $trans\text{-}(\text{DMTTF})_2(\text{PhPS})_2$. a) Vue selon la direction c b) Aspect d'une pile avec les distances S···S.

L'étude des propriétés électrochimiques de **3** par voltammétrie cyclique montre une séparation d'environ 100 mV entre les deux premières oxydations. Les oxydations à tri- et tétracation se font en une seule vague (Figure II-22).



a) b)
Figure II-22 : Voltammétrie cyclique de *cis*-**3** ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$, NEt_4PF_6 $0,1 \text{ M}$ dans CH_2Cl_2). a) Spectre présentant toutes les vagues d'oxydation; b) Les courbes déconvolués pour les premières deux oxydations. $E_1^{1/2} = 0,50 \text{ V}$, $E_2^{1/2} = 0,60 \text{ V}$, $E_3^{1/2} = 1,00 \text{ V}$ (vs ECS).

En comparant ces spectres, tout comme ceux obtenus pour les complexes **1** et **2**, avec celui de $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})_2$ **b23**,³⁹ nous pouvons conclure que la transformation en dérivé λ^5 -P ou la complexation ne change pas dramatiquement les propriétés électroniques des unités TTF. En effet, les potentiels d'oxydation sont seulement légèrement déplacés vers des valeurs plus anodiques (d'environ 0,1 V). Egalement, l'écart de potentiel entre les deux premières oxydations reste similaire et sa valeur assez importante étaye la possibilité d'obtenir des sels à valence mixte pour ces trois composés.

d) $(\text{DTMTTF})_2(\text{PPh})_2$

Nous nous sommes intéressés à explorer également d'autres dérivés de bis-TTF-diphosphinine. Parmi les diverses possibilités nous avons choisi de synthétiser la bis-dithiométhyl-TTF diphosphinine pour trois raisons principales. D'abord, le *ortho*-dithiométhyl-TTF a été beaucoup étudié et sa synthèse est bien connue. Ensuite, on peut espérer que ces fonctions vont permettre une meilleure interaction entre molécules adjacentes à l'état solide, via des interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ intermoléculaires supplémentaires. Et enfin, le dithiométhyl-TTF est plus soluble dans divers solvants organiques que le diméthyl-TTF, et *a priori* nous pouvons espérer ceci aussi dans le cas des dimères.

Comme mentionné, le précurseur pour le dimère TTF recherché est le dithiométhyl-TTF **b26**, que nous avons préparé par la procédure décrite dans la littérature en utilisant le couplage dans triméthylphosphite entre la moitié bis(thiométhyl)-dithiolethione et la moitié dicarboxylate-dithiolone, suivie par la décarboxylation des deux fonctions ester⁵⁴ (Schéma II-5).

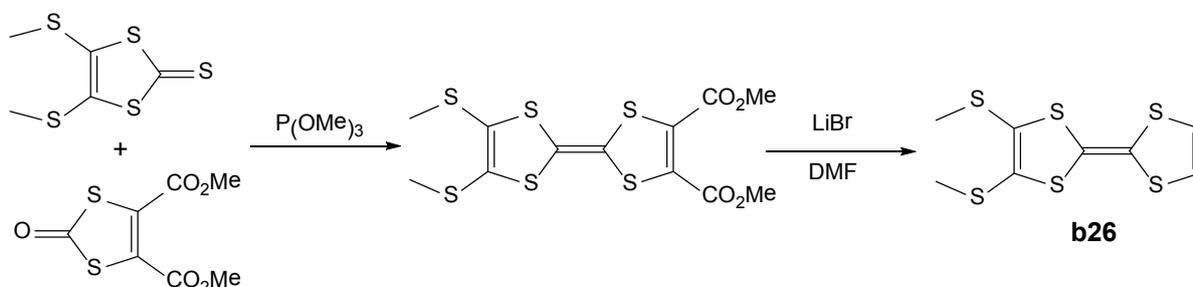


Schéma II-5

Les données analytiques sont en accord avec celles qu'on retrouve dans la littérature⁵⁵ et, pendant nos investigations, nous avons réussi également à cristalliser ce précurseur, pour lequel la structure à l'état solide était inconnue.

De gros cristaux orange tétraédriques ont été obtenus quelques heures après l'ajout, sur un large excès d'hexane, d'une solution de (MeS)₂TTF dans un petit volume d'éther éthylique. Le composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$, avec une molécule dans l'unité asymétrique (Tableau II-11).

Tableau II-11: Structure cristalline de (MeS)₂TTF: principaux paramètres et deux représentations de la molécule (les atomes de H sont omis)

		(MeS) ₂ TTF
Orthorhombique	$P2_12_12_1$	
$a = 8,870 (1) \text{ \AA}$ $b = 10,335 (1) \text{ \AA}$ $c = 13,616 (1) \text{ \AA}$ $V = 1248,2(2) \text{ \AA}^3$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $Z = 4$	
293 K	R = 3,6%	
Tétraèdres orange		

⁵⁴ G. C. Papavassiliou, J. S. Zambounis, G. A. Mousdis, V. Gionis, S. Y. Yiannopoulos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 156, 269.

⁵⁵ M. Fourmigué, F. Krebs, J. Larsen, *Synthesis*, **1993**, 5, 509.

Les distances des liaisons et les angles mesurés sont similaires avec les valeurs normales des TTF neutres, ainsi que la torsion modérée autour de l'axe S3···S4, de 15,8°.

Un détail intéressant de cette structure est l'arrangement des fonctions thiométhyle, qui n'est pas symétrique. En effet, le groupe méthyle défini par C7 se trouve pratiquement dans le plan moyen du TTF (angle de torsion C7S5C5C6 de 161°) tandis que la liaison S6-C8 est presque perpendiculaire à ce plan (angle de torsion C8S6C6C5 de 103°). Pour vérifier si cette conformation à l'état solide correspond à une position d'équilibre à l'état gazeux, nous avons effectué des calculs DFT, avec la fonctionnelle hybride B3LYP⁵⁶ et la base 6-31(+)-G(d). L'optimisation géométrique conduit à deux minima d'énergie qui correspondent respectivement à des conformations relatives *cis* et *trans* des substituants thiométhyle rapportées au plan de l'unité TTF (Figure II-23).

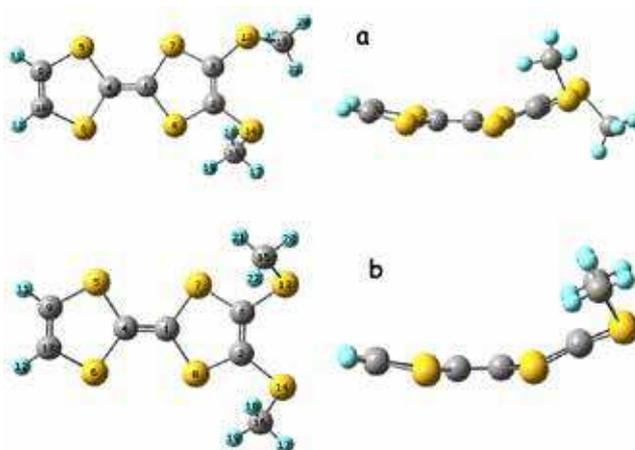


Figure II-23 : Géométries optimisées pour (MeS)₂TTF : a) *trans*, b) *cis* ; DFT/B3LYP/6-31(+)-G(d)

Le deux minima sont très proches en énergie ($\Delta E_{trans-cis} = 0,39 \text{ kcal mol}^{-1}$), et dans les deux cas le cycle dithiole adjacent aux groupes thiométhyle est tordu, comme observé dans la structure cristalline. Cependant les deux géométries calculées sont différentes de la structure à l'état solide parce que dans les deux cas les groupes méthyle sortent du plan du TTF. Les angles de torsion sont, pour la conformation *trans*, de 70,3° (C15S13-C3C2) et 111,3° (C16S14-C2C3), tandis que pour la géométrie *cis* ils sont plus larges, de 125,1° et 123,2°, probablement à cause de la gêne stérique entre les fonctions thiométhyle. Vraisemblablement,

⁵⁶ (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4524-4529; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652; (c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789.

la barrière de rotation des deux substituants est très faible et la conformation observée expérimentalement est due principalement aux effets d'empilement.

La dernière étape dans la synthèse du $(DTMTTF)_2(PPh)_2$ est similaire à celle de la diphosphinine **b23**, c'est à dire la lithiation du $(MeS)_2TTF$ **b26** avec le LDA dans THF, suivie par la réaction avec la dichlorophénylphosphine (Schéma II-6).

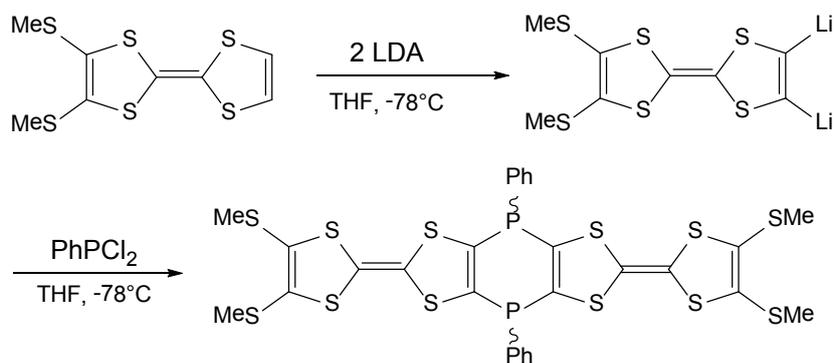


Schéma II-6

Comme pour le **b23**, le produit de la réaction est obtenu comme un mélange d'isomères, mais dans ce cas leur séparation par cristallisation n'a pas été possible. Le rendement obtenu est de 15%, tandis que le rapport isomérique estimé par ³¹P-RMN est d'environ 4:1, avec le *cis* majoritaire.

La solubilisation de **4** dans une petite quantité de THF suivie par l'ajout d'éther éthylique permet d'obtenir après une nuit de petits cristaux orange. Ces cristaux ont été utilisés pour la diffraction de rayons X, mais leur petite taille n'a pas permis un bon affinement de la structure, le facteur R restant à 12,3%. Par conséquent, les valeurs des distances et angles présentées par la suite sont moins précises que dans les cas précédents.

La résolution de la structure cristalline montre, de manière assez surprenante, la présence des deux isomères dans le même cristal. Il s'agit donc d'une co-cristallisation des deux isomères, dans un rapport *cis/trans* de 2/1, dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1*, avec une molécule de *cis* indépendante par maille, en position générale, et une moitié de molécule de *trans* indépendante par maille, située sur un centre d'inversion.

Tableau II-12: Structure cristalline de $(DTMTTF)_2(PPh)_2$: principaux paramètres et représentation des molécules (les atomes de H et les molécules de solvant sont omis)

		$(DTMTTF)_2(PPh)_2$
Triclinique	<i>P-1</i>	
$a = 14,64 \text{ \AA}$	$\alpha = 89,4^\circ$	
$b = 14,68 \text{ \AA}$	$\beta = 72,9^\circ$	
$c = 15,22 \text{ \AA}$	$\gamma = 60,2^\circ$	
$V = 2676,1 \text{ \AA}^3$		
293 K	R = 12,3%	
Prismes oranges		

Le cycle central diphosphinine du *trans* est plan et contient le centre d'inversion. Par contre, le cycle central diphosphinine du *cis* est assez tordu, avec un angle d'environ 39° . Les cycles de la partie TTF sont tordus dans les deux isomères, un peu plus dans le *cis*. Les groupes SMe se positionnent de façons diverses sur les deux molécules. Ainsi, dans l'isomère *cis*, un des cycles TTF porte des groupes thiométhyle qui sortent du plan de la molécule dans une conformation *cis* (angles de torsion C1AS1A-C3AC4A de $151,9^\circ$ et C2AS2A-C4AC3A de $105,8^\circ$), tandis que sur l'autre moitié TTF un des groupes thiométhyle est proche du plan du TTF (angle C16AS12A-C14AC13A de $155,5^\circ$) et l'autre est pratiquement perpendiculaire avec un angle de torsion de $94,6^\circ$. Finalement, dans la molécule de *trans*, symétrique par inversion, les deux fonctions SMe sortent du plan des TTF dans une conformation *trans* (angles de torsion C1BS1B-C3BC4B de $122,5^\circ$ et C2BS2B-C4BC3B de 136°). Il est probable que la barrière de rotation pour ces substituants est très faible et que leur conformation est déterminée essentiellement par les effets d'empilement. Un recueil des distances et angles significatifs se retrouve dans le Tableau II-13.

Tableau II-13: Distances et angles de torsion significatifs de $(DTMTTF)_2(PPh)_2$

Distances et angles	<i>cis</i>	<i>trans</i>
C=C centrale du TTF	1,34(2) Å, 1,32(3) Å	1,35(3) Å
Torsion du cycle central	$38,7(6)^\circ$	0°
Torsion autour de l'axe S-S, cycle interne	$18,6(10)^\circ$, $15,8(13)^\circ$	$8,6(15)^\circ$
Torsion autour de l'axe S-S, cycle externe	$5,5(12)^\circ$, $14,7(13)^\circ$	$10,3(14)^\circ$

Les molécules s'organisent en piles orientées dans la direction c (Figure II-24a). Le motif répétitif des piles est constitué par deux molécules de *cis*, qui se correspondent par le centre d'inversion, et une molécule de *trans* inclinée à environ 35° par rapport aux molécules de *cis* (Figure II-24b). Cet angle est probablement dû aux gênes stériques provoquées par les groupes phényle.

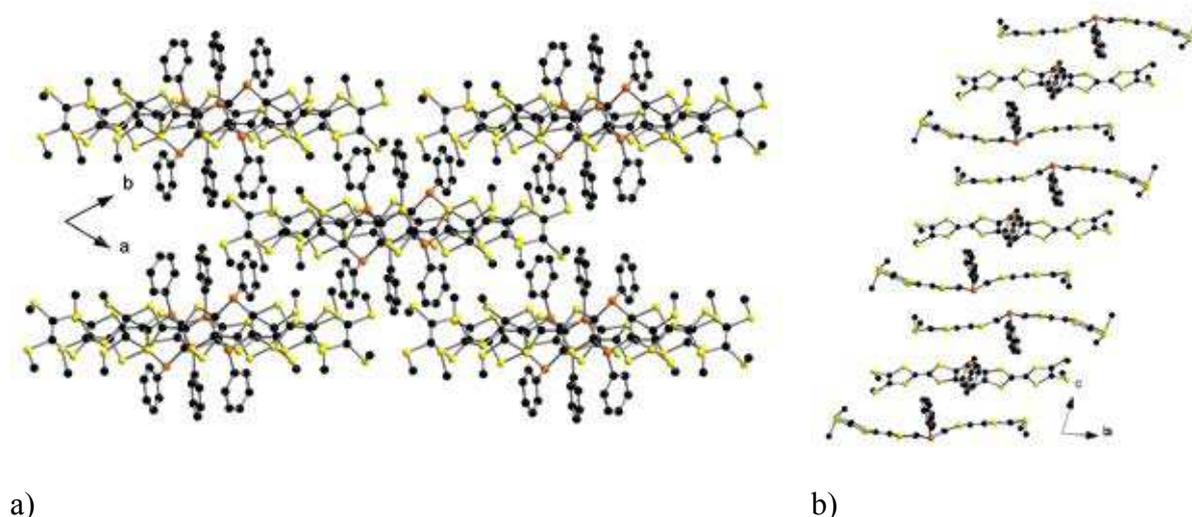


Figure II-24 : Structure cristalline de $(\text{DTMTTF})_2(\text{PPh})_2$. a) Vue selon la direction c
b) Aspect des piles

Les mesures de voltammétrie cyclique sur le mélange *cis/trans* de **4** montrent une séparation des deux vagues d'oxydation, pour conduire à deux paires de processus à un électron (Figure II-25), correspondant à la formation successive des états mono- et dication ($\Delta E_{12} = 60 \text{ mV}$) et, à un potentiel plus haut, à l'oxydation en tri- et tétracation ($\Delta E_{34} = 80 \text{ mV}$).

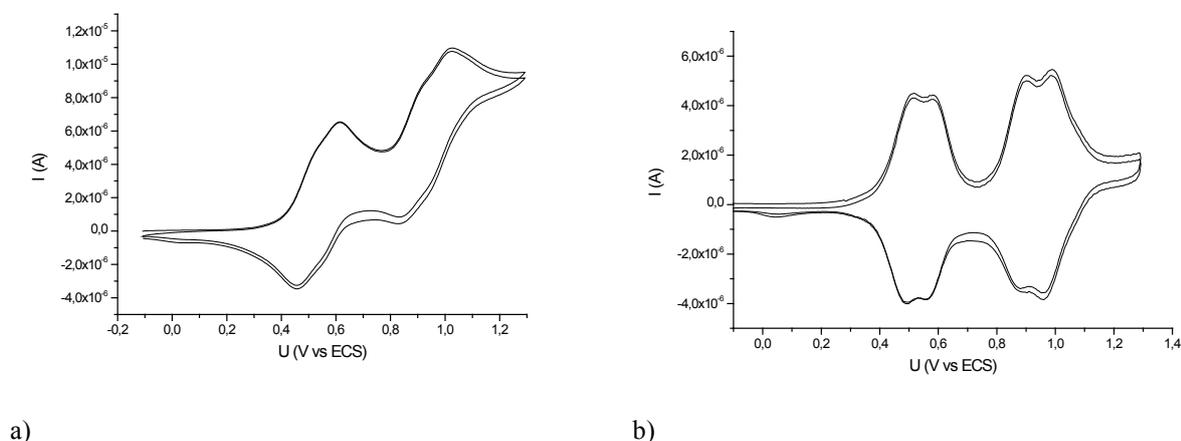


Figure II-25 : a) Voltammétrie cyclique de *cis*-**4** ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$, NEt_4PF_6 $0,1 \text{ M}$ dans CH_2Cl_2) ; b) Courbes déconvolués. $E_{1/2}^1 = 0.54 \text{ V}$, $E_{1/2}^2 = 0.60 \text{ V}$, $E_{1/2}^3 = 0.92 \text{ V}$, $E_{1/2}^4 = 1.00 \text{ V}$ (vs ECS).

La séparation de ces vagues est plus petite que dans le cas de **b23**, où elles sont de 120 mV pour les deux vagues, mais ces résultats suggèrent toujours une interaction à travers les ponts phosphine entre les deux unités TTF.

Contrairement à **b23**, dans le (DMTTF)₂(PPh)₂ **4** les groupes méthyle latéraux se trouvent éloignés du cœur TTF. Il est donc probable que dans le spectre RPE le couplage avec les 12 protons disparaisse. Comme le spectre deviendrait alors plus simple, nous avons l'espoir de mettre en évidence un couplage avec les deux atomes de ³¹P.

Le radical cation s'est avéré être instable à température ambiante, tant dans CH₂Cl₂ comme dans le THF. A 243-253 K, sa durée de vie est plus longue et nous avons réussi à faire des mesures RPE. Les spectres obtenus, soit après oxydation chimique avec NOBF₄ dans THF ou après oxydation électrochimique d'une solution dans CH₂Cl₂, montrent un facteur g = 2,0074 et ne présentent malheureusement pas de structure hyperfine.

e) (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) et dérivés

Les dimères de TTF doublement pontés par des hétéroatomes constituent déjà une famille nombreuse mais aucun de ces exemples ne contient deux hétéroatomes différents. Pourtant, l'intérêt de cette approche est évident : en contrepartie d'une synthèse un peu plus longue, on gagne un large éventail de combinaisons possibles d'hétéroatomes, ainsi que deux sites différents qu'on peut viser pour des modifications chimiques.

Pour le premier composé de type TTF₂XY nous avons décidé de synthétiser et d'étudier le (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) **5**. Tout d'abord, ce choix nous permet de garder un atome de phosphore et, avec lui, la possibilité d'obtenir des complexes métalliques et d'autres dérivés. Ensuite, le remplacement d'un de groupes phenylphosphine élimine le problème du mélange de deux isomères géométrique qui, comme mentionné, sont généralement difficiles à séparer. Enfin, le choix du groupe SiMe₂ a été motivé par l'expérience déjà existante au sein de notre groupe, vu que le composé (DMTTF)₂(SiMe₂)₂ **b24** avait été décrit par Avarvari et coll.⁴⁰

Le (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) est obtenu en deux étapes, par l'introduction successive des deux groupements pontants. D'abord, le (DMTTF)₂PPh est synthétisé, selon la méthode décrite en littérature,³² en lithiant le DMTTF avec le LDA dans l'éther diéthylique (solvant dans lequel le monolithien précipite à -78°C), suivi par l'ajout d'un demi-équivalent de

PhPCl₂. Dans une deuxième étape, le groupe SiMe₂ est introduit *via* le piégeage de (DMTTF-Li)₂PPh avec SiMe₂Cl₂ (Schéma II-7).

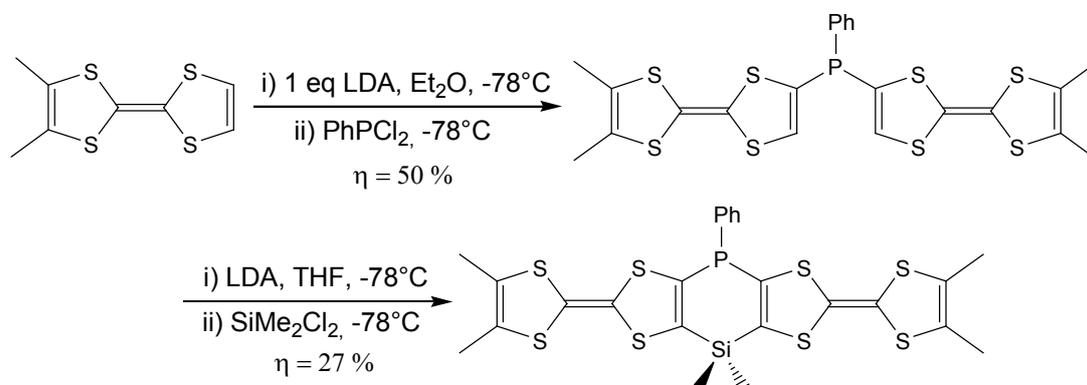


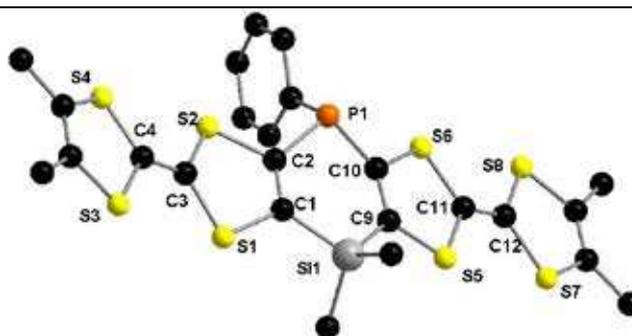
Schéma II-7

Les rendements de ces deux réactions, au premier essai, ont été de 50 et 27 %, respectivement. Des monocristaux de **5** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans THF. Malheureusement, nous avons pu obtenir seulement une structure de qualité médiocre, avec un facteur R de 12,3 %. Ceci est dû principalement à une molécule de toluène par unité asymétrique qui peut adopter deux orientations différentes.

Le composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1*, avec une seule molécule indépendante par maille, en position générale.

Tableau II-14: Structure cristalline de (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) : principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H sont omis)

(DMTTF) ₂ (PPh)(SiMe ₂) · C ₇ H ₈	
Triclinique	<i>P-1</i>
$a = 6,067(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 80,23(3)^\circ$
$b = 14,936(7) \text{ \AA}$	$\beta = 88,97(4)^\circ$
$c = 18,170(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 81,22(4)^\circ$
$V = 1603,5(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
293 K	R = 12,33%
Prismes oranges	



Le cycle central phosphasilyline est relativement distordu. Les longueurs des liaisons C=C internes des TTFs sont typiques des liaisons doubles. Les cycles dithiole internes sont aussi distordus, en particulier autour de l'axe S1...S4, donnant à la molécule l'aspect de chaise très allongée (Figure II-26).

Tableau II-15: Distances et angles de torsion significatifs de (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₃)

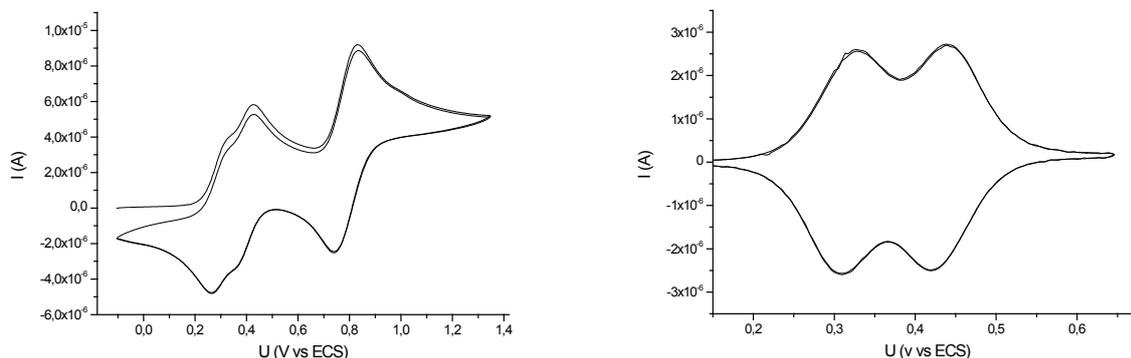
Distances et angles	Valeur
C=C centrale du TTF	1,34(2) Å, 1,32(2) Å
Torsion dans le cycle central	25,7(5) °
Torsion autour de l'axe S··S, cycles internes	24,0(9) °, 2,4(9) °

Les molécules s'organisent dans des piles selon la direction *a*, avec les molécules orientées selon la direction *b*. La plus courte distance S··S intermoléculaire est d'environ 3,77 Å, entre molécules qui se trouvent dans des piles parallèles.



Figure II-26: Structure cristalline de 5. a) Vue des piles selon la direction *a*. b) Vue du côté des piles.

Les mesures de voltammétrie cyclique sur le composé **5** montrent deux processus à un électron, à $E_1^{1/2} = 0,32$ V et $E_2^{1/2} = 0,43$ V (vs ECS), et un processus à deux électrons à 0,78 V (vs ECS). Cela montre ainsi une bonne séparation des deux premières vagues d'oxydation, comparable avec celles de (DMTTF)₂(PPh)₂ **b23** et (DMTTF)₂(SiMe₂)₂ **b24**. Remarquablement, les caractéristiques de donneur de **5** sont intermédiaires entre ceux des ces composés apparentés, qui s'oxydent en monocation à 0,45 V pour **b23** et à 0,25 V pour **b24**.



a) **Figure II-27** : Voltammétrie cyclique de **5** (NEt_4PF_6 0,1 M dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$). a) Spectre présentant toutes les vagues d'oxydation ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$) ; b) Les courbes déconvolués pour les deux premières oxydations ($0,05 \text{ Vs}^{-1}$). $E_{1/2} = 0,32\text{V}$, $E_{2/2} = 0,43 \text{ V}$, $E_{3/2} = 0,78 \text{ V}$ (vs ECS).

Pendant nos études sur les propriétés électrochimiques de **5**, nous avons effectué des expériences d'oxydation chimique de ce composé avec NOSbF_6 dans $o\text{-PhCl}_2$. Les premiers essais, pendant lesquels le mélange des solutions s'est fait à l'air, ont été infructueux, à cause de la réaction avec l'oxygène de l'air. Néanmoins, ces expériences ont mené à l'obtention du P-oxyde de **5**, qui sera présente en détail plus loin.

Une deuxième série d'échantillons de **5** oxydé avec différentes quantités de NOSbF_6 a été obtenue dans des conditions parfaitement inertes et les mesures des spectres UV-Vis ont pu être effectuées (Figure II-28).

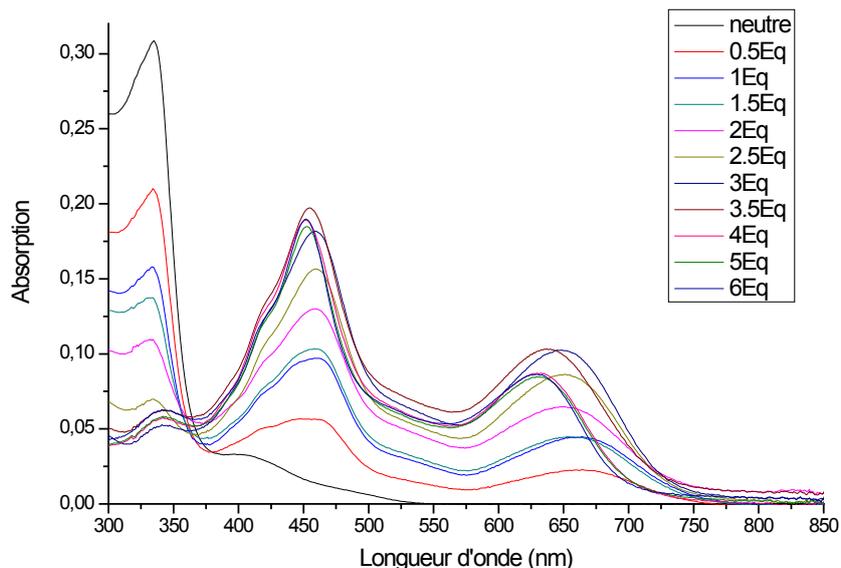


Figure II-28 : Spectres d'absorption UV-Vis de $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2)$ oxydé avec NOSbF_6 dans $o\text{-PhCl}_2$

Le spectre UV-Vis de $(DMTTF)_2(PPh)(SiMe_2)$ neutre présente une bande intense à $\lambda_{max} = 335$ nm, comparable avec 338 nm pour $(DMTTF)_2(PPh)_2$ **b23**, et une bande de plus faible intensité à environ 405 nm. L'ajout de 0,5-1 équivalents d'oxydant génère le monocation radical qui présente ses deux bandes spécifiques, à 664 nm pour la moins énergétique (**b23** : 652 nm) et à environ 462 nm (**b23** : 463 nm) pour la plus énergétique, qui est aussi plus intense. Comme pour **b23**, on peut associer ces bandes aux transition électroniques HOMO-1 \rightarrow SOMO et SOMO $\rightarrow \pi^*$. L'ajout successif d'oxydant ne change pas beaucoup la forme du spectre ; on observe un déplacement hypsochrome pour les deux bandes. A partir de 4 équivalents de $NOSbF_6$ le spectre se stabilise, avec λ_{max} à 452 et 630 nm. En ce qui concerne les grandes longueurs d'onde, nous n'avons pas réussi pour le moment à confirmer ou infirmer la présence d'une bande d'intervallence, à 1000-1200 nm.

Nous rappelons que dans le cas de $(DMTTF)_2(PPh)_2$, que nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre, la bande la plus énergétique subit en effet un déplacement hypsochrome mais celle qui se trouve à de plus grandes longueurs d'onde disparaît totalement une fois le composé oxydé en trication. En vue de cette différence, nous pouvons conclure soit que le tri- et tétracation de **5** ont une configuration électronique bien différente de **b23**, soit, le plus probable, que l'oxydation chimique ne réussit pas à dépasser l'état 2+.

Une nouvelle série de mesures très exactes dans la zone des bandes d'intervallence et des mesures spectroélectrochimiques seront nécessaires pour compléter cette étude.

Nous avons effectué, avec l'aide de Frédéric Biaso de l'Université de Genève, des calculs DFT sur la molécule neutre et sur le monocation radical. L'optimisation géométrique a eu comme point de départ la structure cristalline décrite plus haut, avec la fonctionnelle BP86 et le set de bases SV(P). Pour le composé neutre on retrouve les torsions autour des axes S...S qui donnent une forme ondulée à la molécule, tandis que dans la forme oxydée les unités TTF sont presque planes et seulement le cycle central est tordu (Figure II-29).

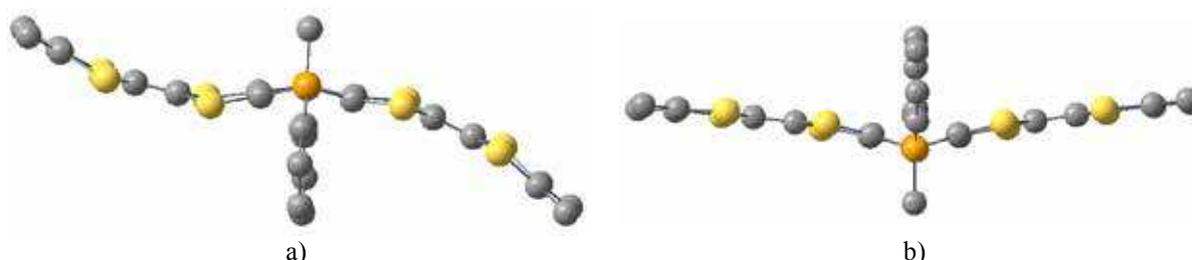
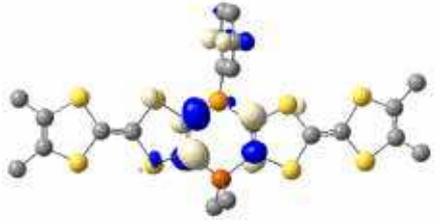
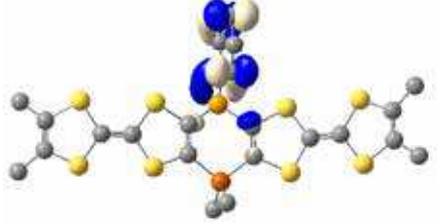
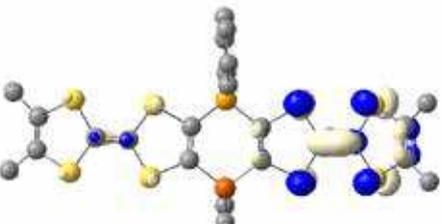
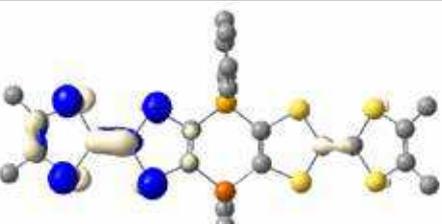


Figure II-29 : Géométries optimisés pour le $(DMTTF)_2(PPh)(SiMe_2)$ (a) et son radical cation (b). Vue de profil.

Tableau II-16 : Orbitales représentatifs calculés pour **(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)**

Le calcul des propriétés électroniques a été fait avec la fonctionnelle B3LYP et le set de bases TVP. Pour la molécule neutre, on retrouve les HOMO et HOMO-1 quasi dégénérées et localisées sur des unités TTF distinctes, ce qui indiquerait que **5** est un composé de classe II, d'après la classification de Robin et Day. En ce qui concerne la LUMO, elle est localisée sur le groupe phényle. Néanmoins, on retrouve plusieurs niveaux très proches en énergie avec des contributions très fortes sur le cycle central (Tableau II-16).

Orbitales	Energie (eV)	Représentation
LUMO + 1	-1,06	
LUMO	-1,20	
HOMO	-4,68	
HOMO - 1	-4,73	

Dans le cas du monocation radical, la SOMO est délocalisée sur les deux unités TTF avec une HOMO-1 très proche en énergie et aussi délocalisée. La LUMO, cette fois, se trouve aussi sur les cycles TTF (Figure II-30).

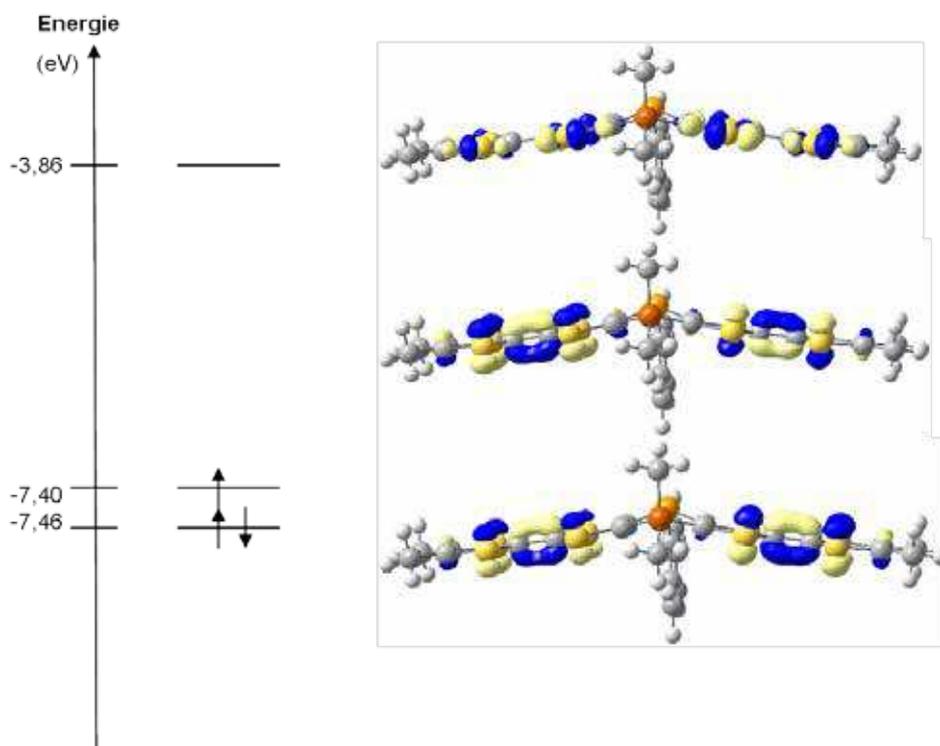


Figure II-30 : Orbitales frontière calculés pour 5^+

***trans*-PtCl₂[DMTTF]₂(PPh)(SiMe₂)₂**

Pour explorer les propriétés de coordination de (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) nous avons essayé la complexation de ce composé avec PtCl₂. La réaction entre ces deux composés se déroule dans le THF au reflux, pendant quelques heures et sous atmosphère inerte. Le produit de cette réaction est récupéré quantitativement ($\eta = 98\%$) comme une poudre rouge brique.

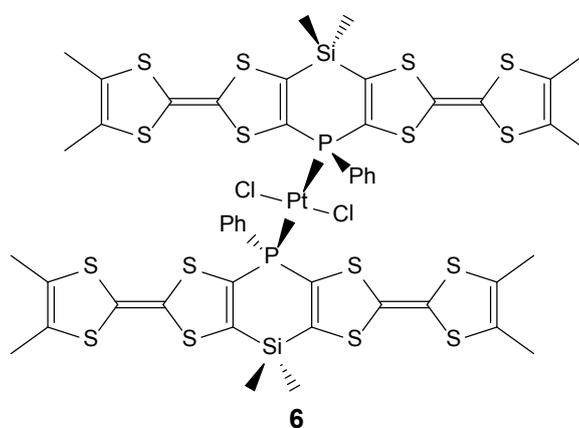


Figure II-31 *trans*-PtCl₂[DMTTF]₂(PPh)(SiMe₂)₂

Cette poudre est insoluble dans la majorité des solvants usuels. C'est seulement par chauffage à haute température dans chlorobenzène qu'une solution très diluée a pu être obtenue et, heureusement, le composé reste solubilisé après le retour à température ambiante. Ce résultat nous a permis de caractériser le produit par RMN de ^{31}P (Figure II-32).

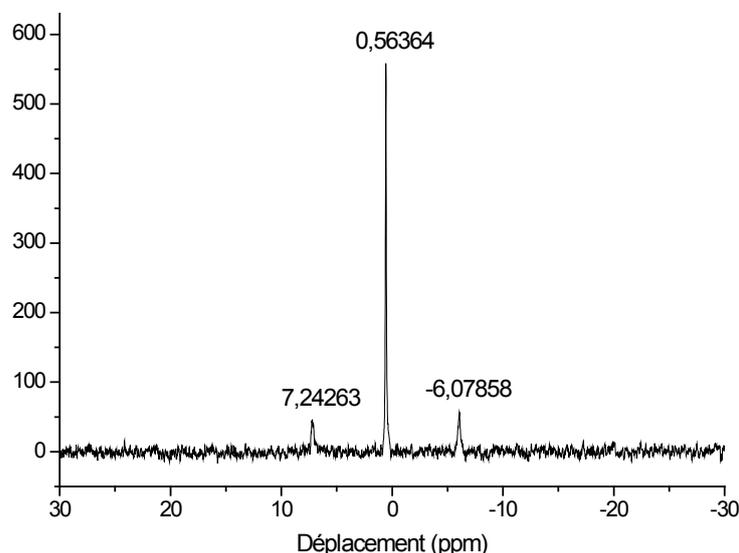


Figure II-32 : Spectre ^{31}P -RMN de **6**, avec les satellites dues aux $^2J_{\text{P-Pt}}$

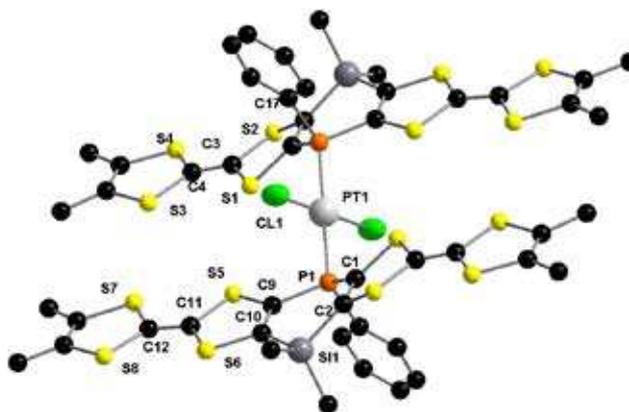
Le spectre présente un seul signal, typique pour un complexe phosphine-Pt. Le pic principal à 0,6 ppm est entouré de deux satellites, dus à l'interaction ^{31}P - ^{195}Pt ($^2J_{\text{P-Pt}} = 2700$ Hz). Également, la présence d'un seul signal fait penser qu'un seul des deux isomères possibles, *cis* ou *trans*- $\text{PtCl}_2[(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2)]_2$, est présent.

Nous avons réussi la cristallisation de **6** par diffusion lente de toluène dans une solution de ce composé dans PhCl. Les monocristaux obtenus étaient de très petite taille, le cristal utilisé pour la diffraction ne mesurant que 0,08x0,08x0,02 mm. Malgré ceci, grâce à la présence des atomes lourds de Pt, la résolution de la structure cristalline a été satisfaisante. Notamment, elle confirme que la conformation du composé obtenu est *trans*.

Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1*, avec une moitié de molécule indépendante par maille, avec l'atome de Pt sur le centre d'inversion. Pour chaque molécule de complexe il y a aussi une molécule de toluène de cristallisation, en position générale.

Tableau II-17: **Structure cristalline de *trans*-PtCl₂[(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)₂] : principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H et les molécules de solvant sont omis)**

<i>trans</i> -PtCl ₂ [(DMTTF) ₂ (PPh)(SiMe ₂) ₂] · C ₇ H ₈	
Triclinique	<i>P</i>-1
$a = 10,486(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 89,17(5)^\circ$
$b = 12,374(5) \text{ \AA}$	$\beta = 83,32(4)^\circ$
$c = 14,042(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 68,80(3)^\circ$
$V = 1686,4(14) \text{ \AA}^3$	
293 K	R = 11,2 %
Prismes rouges	



Le cycle central diphosphinine a une torsion d'environ 22°. Un des TTFs est presque plan, l'autre a un angle de torsion d'environ 25° autour de l'axe S1···S2 du cycle intérieur. La gêne stérique provoquée par les atomes de chlore induit une conformation presque perpendiculaire entre les dimères de TTF et le plan de coordination du Pt.

Tableau II-18: Distances significatives de *trans*-PtCl₂[(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)₂]

Distances	Valeur
C=C centrale du TTF	1,33(2) Å, 1,34(2) Å
Pt-P	2,297(5) Å
Pt-Cl	2,308(4) Å
Torsion dans le cycle central	30,85(3)°
Torsion autour de l'axe S···S, cycles internes	24,60(4)°
Angle dièdre entre le plan C1C2C10C9 et le plan P1CL1P1CL1	85,09(2)°

Grâce à la forme de cette molécule, il n'y a pas d'empilements évidents dans certaines directions. On trouve des distances courtes entre cycles dithiole dans la direction *c* et des contacts S···S s'établissent également dans d'autres directions (Figure II-33).

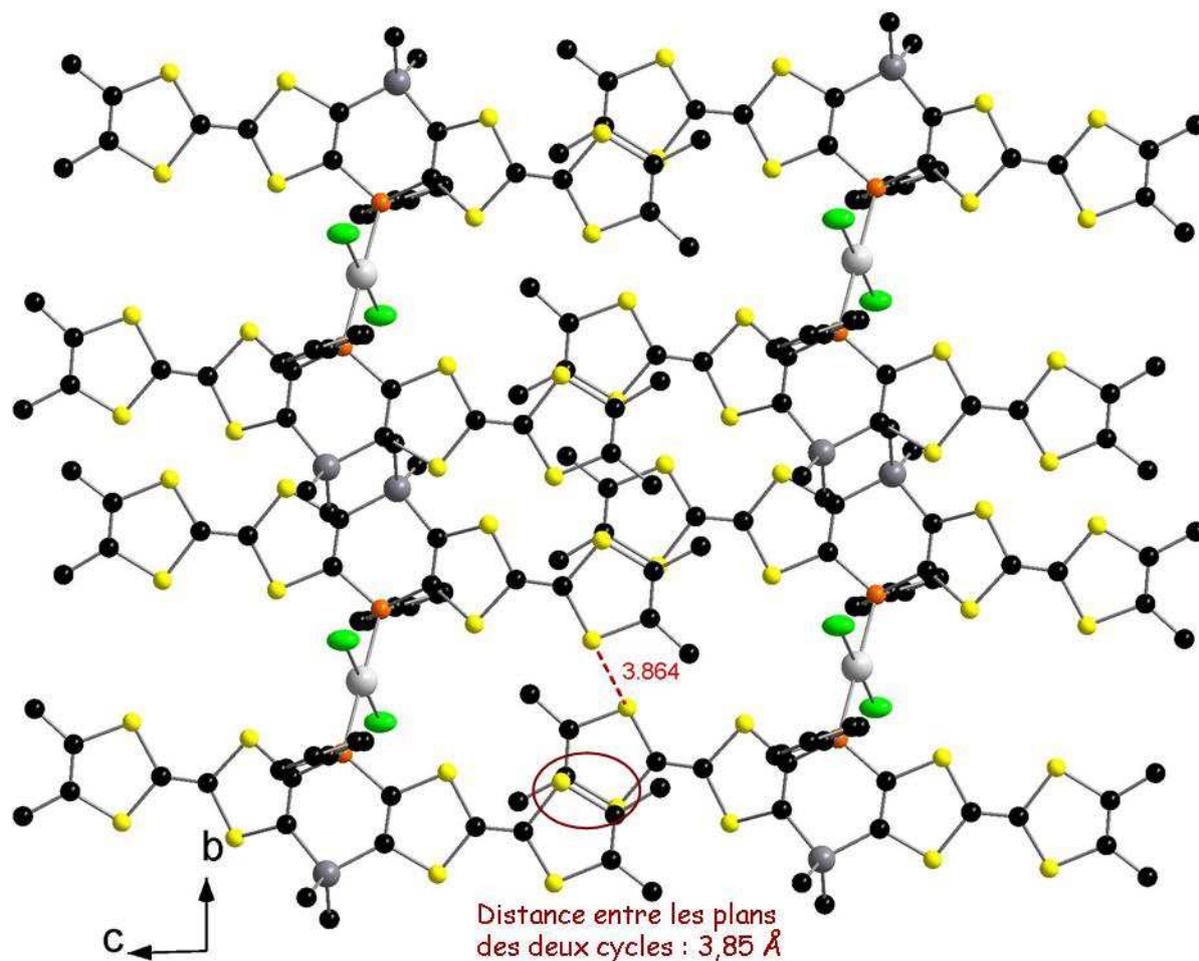
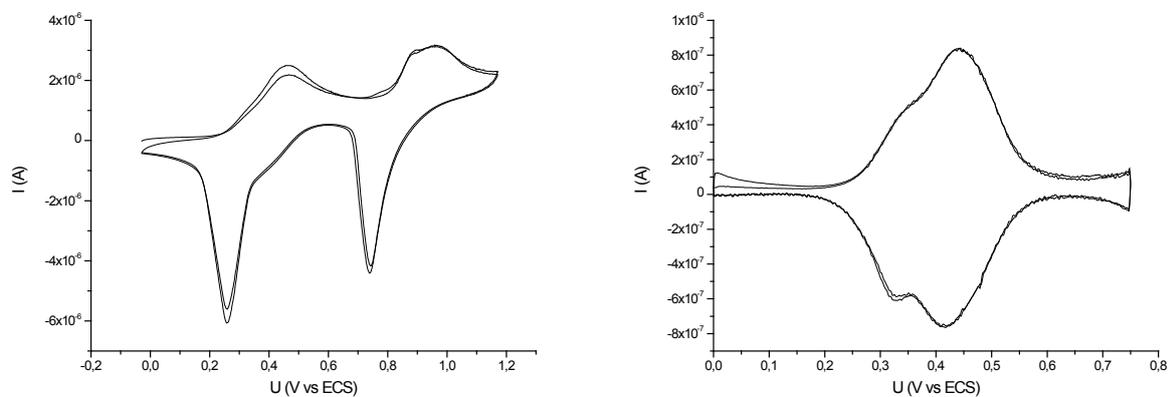


Figure II-33 : Structure cristalline de *trans*-PtCl₂[DMTTF]₂(PPh)(SiMe₂)₂.

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques de **6** à l'aide de la voltammétrie cyclique, mais sa solubilité très réduite même dans *o*-PhCl₂ et des phénomènes importants d'adsorption ont rendu les résultats moins faciles à interpréter (Figure II-34).



a)

b)

Figure II-34 : Voltammétrie cyclique de **6** (NEt₄PF₆ 0,1 M en *o*-PhCl₂). a) Spectre présentant toutes les vagues d'oxydation (0,1 Vs⁻¹) ; b) Les courbes déconvoluées pour les premières deux oxydations (0,05 Vs⁻¹). E₁^{1/2} = 0,32 V, E₂^{1/2} = 0,42 V (vs ECS).

Néanmoins, nous pouvons observer un éclatement de la première vague d'oxydation, avec $E_1^{1/2} = 0,32\text{V}$ et $E_2^{1/2} = 0,42\text{ V}$, pratiquement identique au cas du ligand libre. Une troisième vague, possiblement séparé en deux, apparaît aux alentours de 0,9 V.

Les expériences de RPE pour le $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2)$ **5** et le $\text{PtCl}_2 \cdot [\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2)]_2$ **6**, ont généré des spectres qui ne présentent aucune structure hyperfine évidente (Figure II-35), comme dans le cas de $(\text{DTMTTF})_2(\text{PPh})_2$ **4**. Pourtant, les causes sont probablement très différentes. En effet, le remplacement d'un atome de P par le Si brise la symétrie de la molécule. Si cela a comme conséquence une différenciation des propriétés magnétiques entre les 12 protons marginaux, le spectre devrait passer de 13 à $7 \times 7 = 49$ raies. Il est bien possible donc que nous n'ayons réussi à mesurer qu'une enveloppe d'une structure hyperfine trop complexe.

Le monocation radical de **5** a été généré par oxydation chimique avec ferrocénium ou NOBF_4 et par oxydation électrochimique, dans THF ou CH_2Cl_2 , tandis que le dication diradical de **6** a été obtenu par oxydation chimique avec NOBF_4 dans chlorobenzène. Aucun signal à mi-champ, caractéristique pour les espèces triplet, n'a été observé pour ce dernier. Les facteurs g sont de 2,0079 pour **5** (Figure II-35) et de 2,0077 pour **6**. Notons que cette valeur ne change pratiquement pas suite à la complexation, contrairement au cas de **b23** et **2**, présenté plus haut.

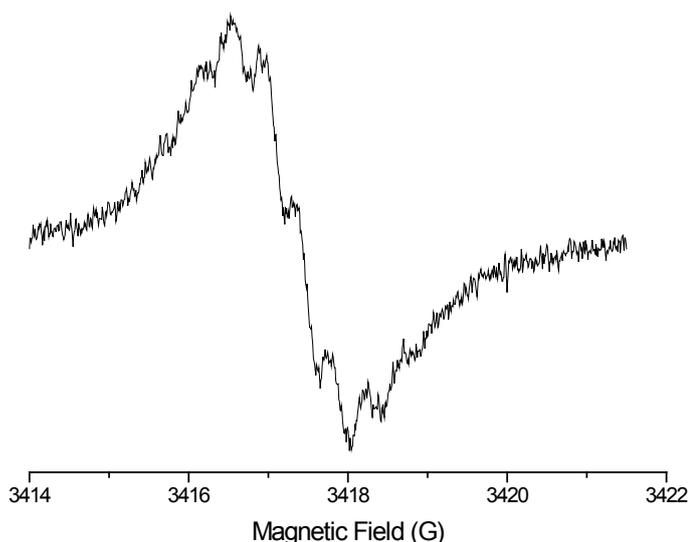


Figure II-35 : Spectre RPE de **5** (oxydation par 1 Eq. de NOBF_4 dans CH_2Cl_2 à T_{amb} , $c = 10^{-3}$, $\nu_{\text{RF}} = 9604\text{ MHz}$. $g_{\text{iso}} = 2.0079$, $A_{\text{iso}}(^1\text{H}) = 0.39\text{ G}$ avec 12 noyaux).

(DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂)

Comme nous l'avons déjà mentionné, au cours des nos études sur ses propriétés électroniques, nous avons tenté d'oxyder le (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) **5** avec NOSbF₆ dans *o*-PhCl₂, à l'air. Cependant, les échantillons ainsi préparés se dégradent vite, perdant la couleur verte et les bandes d'absorption UV-Vis caractéristiques aux TTF oxydés. Nous avons réussi, pourtant, à obtenir des monocristaux à partir de ces solutions par évaporation lente, et la résolution de la structure cristalline montre que le produit nouvellement formé est l'oxyde de phosphine (DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂) **7** (Figure II-36). Des expériences complémentaires ont montré que cette oxydation a lieu, plus lentement, dans des solutions de **5** en contact avec l'air, sans que la présence d'un oxydant chimique soit nécessaire ; même à l'état solide, la répétition des mesures de diffraction de rayons X sur le **5**, après quelques mois de la préparation, montre l'oxydation partielle des molécules au niveau de l'atome de phosphore.

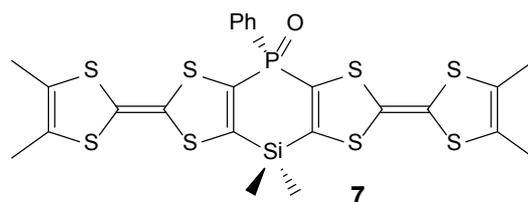


Figure II-36 : (DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂)

Le cristal mesuré est en effet un mélange de **5** et **7**, les deux occupant la même position dans la maille. L'affinement de la structure trouve la meilleure solution pour un quotient de 35 % de la structure oxydée. Ce mélange cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1*, avec une molécule indépendante par maille, en position générale.

Tableau II-19: Structure cristalline de **(DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂)**: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H sont omis).

0,65 (DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) · 0,35 (DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂)	
Triclinique	<i>P</i>-1
$a = 10,4019(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 110,505(5)^\circ$
$b = 12,4188(16) \text{ \AA}$	$\beta = 107,594(4)^\circ$
$c = 13,0313(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 99,250(10)^\circ$
$V = 1434,4(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
293 K	$R = 4,3 \%$
Prismes oranges	

La longueur de la liaison P-O est d'environ 1,47 Å, confirmant le caractère de liaison double. Un recueil de distances et angles significatifs est donné dans le Tableau II-2, ensemble avec les valeurs correspondantes de **5**, pour comparaison. Les valeurs sont très proches, avec seulement une torsion légèrement plus prononcée du cycle central.

Tableau II-20 : Distances et angles de torsion significatifs de **(DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂)**

Distances et angles	(DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂)	(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)
P=O	1,339(3) Å	-
C=C centrale du TTF	1,344(3) Å, 1,343(3) Å	1,34(2) Å, 1,32(2) Å
Torsion dans le cycle central	9,9(9) °	25,7(5) °
Torsion autour de l'axe S··S, cycles internes	14,46(16) °, 24,23(16) °	24,0(9) °, 2,4(9) °

(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) · TCNQ

Nous avons effectué l'oxydation chimique de **5** avec TCNQ en mélangeant les deux espèces dans le chloroforme. La couleur de la solution change en vert foncé et, en évaporant cette solution lentement, nous avons obtenu de gros cristaux noirs.

Les mesures de conductivité effectuées par le Dr. Vladimir Laukhin à ICMAB, Barcelona, sur ces cristaux ont montré un caractère isolant.

Les cristaux ont été caractérisés également par diffraction de rayons X mais malgré leur grande taille, nous n'avons pas réussi à résoudre leur structure avec une grande précision. Néanmoins, la structure montre un rapport 1:1 entre **5** et TCNQ, donc il y a deux unités de TTF pour chaque molécule de TCNQ.

Le composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$, avec un couple donneur – accepteur et une molécule et demi, en moyenne, de CHCl_3 par unité asymétrique.

Tableau II-21 : Structure cristalline de $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2) \cdot \text{TCNQ}$: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H sont omis)

$(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2) \cdot \text{TCNQ} \cdot 1,5 \text{ CHCl}_3$	
Monoclinique	$P2_1/n$
$a = 11,0611(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 22,983(3) \text{ \AA}$	$\beta = 91,439(11)^\circ$
$c = 21,606(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 5490,7(12) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
293 K	$R = 15,3 \%$
Plaquettes noires	

La molécule de TCNQ est plane, tandis que la molécule de $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2)$ est presque plane, avec seulement une torsion dans le cycle central et une des axes $\text{S} \cdots \text{S}$ internes. Un recueil des distances significatives est donné dans le Tableau II-22 mais, étant donnée la faible précision de la structure, nous ne pouvons pas utiliser ces données pour estimer le degré de transfert de charge.

Tableau II-22 : Distances et angles de torsion significatifs de $(\text{DMTTF})_2(\text{POPh})(\text{SiMe}_2) \cdot \text{TCNQ} \cdot (\text{CHCl}_3)_{1,5}$

Distances et angles	
C=C centrale du TTF	1,349(19) Å, 1,395(18) Å
C101-C107, C104-C110	1,43(2) Å, 1,42(2) Å
Torsion dans le cycle central	$\sim 22,7^\circ$
Torsion autour de l'axe $\text{S} \cdots \text{S}$, cycles internes	$\sim 2,0^\circ$, $\sim 13,6^\circ$

Les molécules s'empilent de telle manière que chaque molécule de TCNQ se trouve en sandwich entre deux unités TTF, à une distance d'environ 3,45 Å de chaque. Des chaînes dans la direction $a+c$ sont ainsi formées. On retrouve également des contacts $\text{S} \cdots \text{S}$ interchaînes courts d'environ 3,8 Å (Figure II-37).

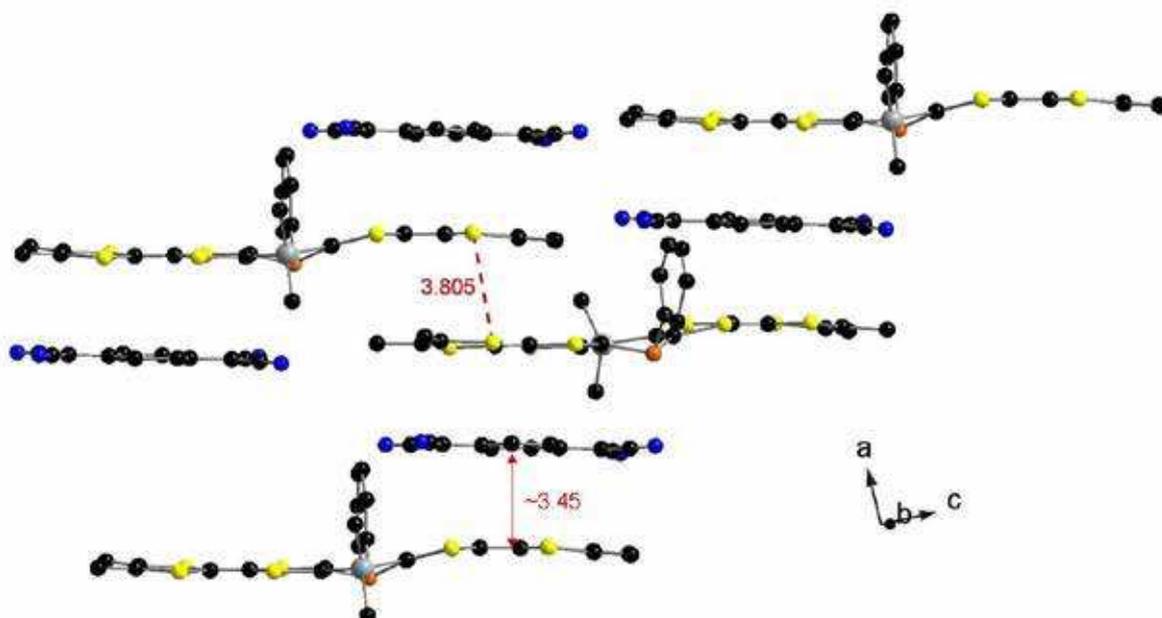


Figure II-37 : L'empilement des molécules dans la structure cristalline de $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2) \cdot \text{TCNQ}$

f) $(\text{DMTTF})_2(\text{SiMe}_2)(\text{Si}_2\text{Me}_4)$

Il est connu que le faible potentiel d'ionisation de la liaison Si-Si mène à une délocalisation des électrons σ qui donne des propriétés similaires aux liaisons C=C.⁵⁷ Les unités Si_2 sont généralement des donneurs mais des composés ont été également rapportés où ce groupe est un accepteur quand il est covalentement lié à un donneur contenant du soufre.⁵⁸ Nous avons donc envisagé la synthèse du composé $(\text{DMTTF})_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2$ **8** (Schéma II-8) :

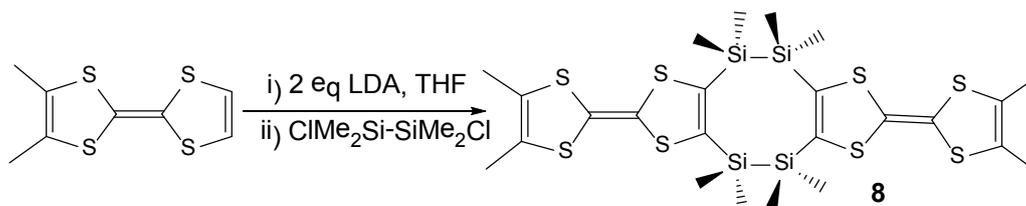


Schéma II-8

Le DMTTF a été traité par deux équivalents de LDA dans THF et le dilithien résultant a été piégé avec 1,2-dichlorotétraméthylsilane. La présence du produit dans le mélange réactionnel a été confirmée par MALDI, cependant nous avons seulement réussi à séparer, suite à plusieurs chromatographies sur colonne de silice, un mélange qui semble contenir, d'après le RMN de ^1H , autant le produit désiré ainsi qu'un composé comportant trois groupes SiMe_2 .

⁵⁷ E. M. Geniès, F. E. Omar, *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 541.

⁵⁸ K. Naka, T. Uemura, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6209.

Nos divers essais de cristallisation à partir de ce mélange ont mené à l'obtention de plusieurs types de cristaux. L'un d'entre eux a été identifié rapidement comme DMTTF. Deux autres types de cristaux, obtenus par l'évaporation de la même solution dans dichlorométhane, se sont révélés à être deux phases d'un même produit, le $(\text{DMTTF})_2(\text{SiMe}_2)(\text{Si}_2\text{Me}_4)$ **9** (Figure II-38).

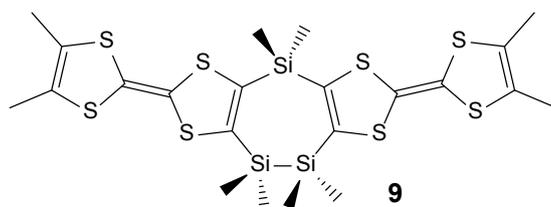
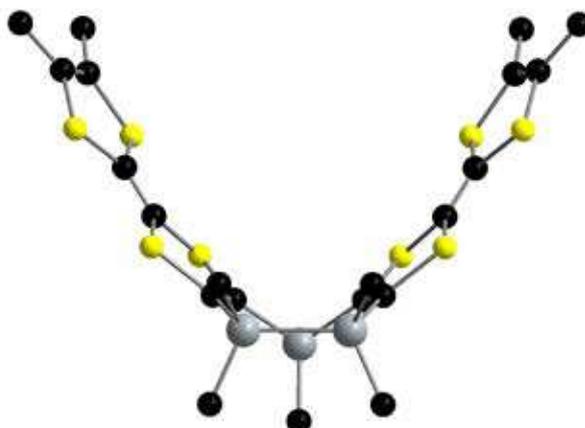


Figure II-38 : $(\text{DMTTF})_2(\text{SiMe}_2)(\text{Si}_2\text{Me}_4)$

Nous n'avons pas réussi, en conclusion, à obtenir du $(\text{DMTTF})_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2$ pur ou sous forme de monocristaux. Il paraît probable que ce composé se dégrade en **9** et d'autres produits.

La différence la plus importante entre les deux structures cristallines de **9**, que nous allons noter *alpha* et *beta*, est le sens des distorsions autour des axes S...S pour les unités TTF (Figure II-39). La structure *alpha* appartient au système orthorhombique, groupe d'espace *Pbcm*, avec une moitié de molécule indépendante par maille, tandis que la *beta* appartient au système triclinique, groupe d'espace *P-1*, avec une molécule par unité asymétrique (Tableau II-23).



a)



b)

Figure II-39 : Vue de profil de la structure de la molécule de $(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$ dans les phases *alpha* (a) et *beta* (b)

Tableau II-23 : Structure cristalline de $(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$, les deux phases: principaux paramètres et représentation des molécules (les atomes de H sont omis)

$(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$ <i>alpha</i>		
Orthorhombique	<i>P b c m</i>	
$a = 6,5697(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 18,550(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
$c = 25,083(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 3056,8(7) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
293 K	R = 5,9%	
Plaquettes oranges		
$(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$ <i>beta</i>		
Triclinique	<i>P-1</i>	
$a = 9,4001(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 108,511(5)^\circ$	
$b = 12,3382(9) \text{ \AA}$	$\beta = 99,465(8)^\circ$	
$c = 14,7737(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 98,990(7)^\circ$	
$V = 1562,4(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
293 K	R = 5,3%	
Prismes jaunes		

Dans les deux cas, les liaisons C=C centrales des TTFs montrent un caractère de double liaison et la longueur de la liaison Si-Si est d'environ 2,4 Å. Les valeurs des angles de torsion autour des axes S...S sont aussi similaires, mais le signe est différent pour les deux phases, conduisant aux conformations « fermée » et « ouverte » de la molécule pour *alpha* et *beta*, respectivement (Tableau II-24).

Tableau II-24 : Distances et angles de torsion significatifs de $(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$

Distances et angles	<i>alpha</i>	<i>beta</i>
Si-Si	2,400(3) Å	2,352(2)
C=C centrale du TTF	1,337(6) Å	1,341(6) Å, 1,349(6) Å
Torsion autour de l'axe S-S, cycle interne	14,0(2) °	19,1 (3) °, 20,7(30) °

Torsion autour de l'axe S-S, cycle externe	6,4(2) °	6,3(3) °, 15,4(3) °
--	----------	---------------------

Les molécules de la phase *alpha* forment de piles dans la direction *a*, avec les distances S...S intermoléculaires les plus courtes d'environ 3,67 Å, entre des molécules situées dans des piles parallèles. La phase *beta* semble former des dimères, avec deux unités TTF qui se rapprochent à 4 Å (Figure II-40).

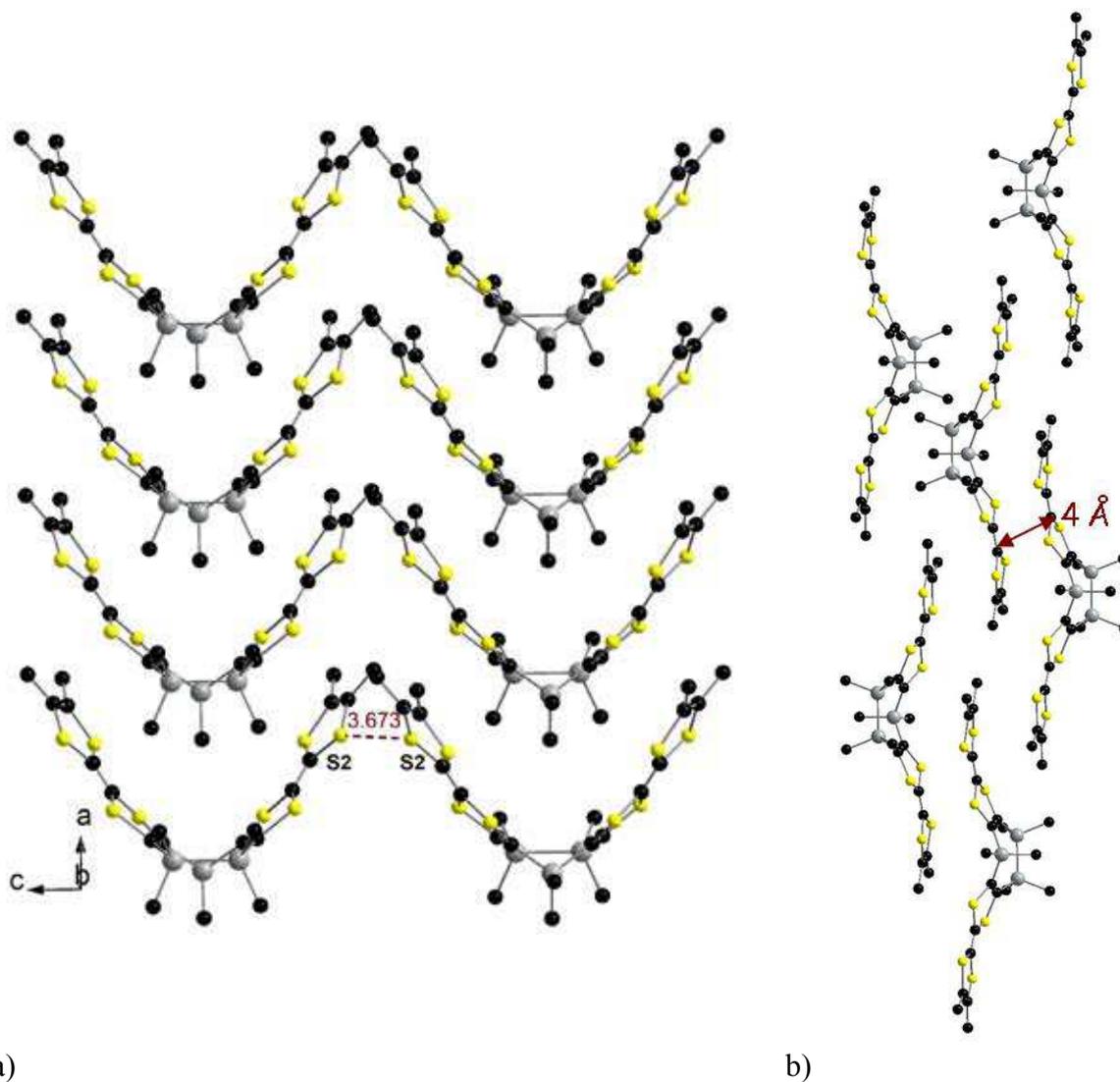


Figure II-40 : Empilement des molécules dans les cristaux de **9** : a) *alpha*, b) *beta*

La facilité de ce composé à cristalliser en deux phases différentes, dans le même environnement, nous a incitée à déterminer la géométrie d'équilibre de la molécule, en phase gaz. Nous avons alors effectué des calculs DFT, avec la fonctionnelle B3LYP et le set de bases 6-31G(d). L'optimisation de la géométrie montre l'existence de deux minima d'énergie,

vérifiés par des calculs de fréquence, qui correspondent à des conformations très proches des celles retrouvées expérimentalement (Figure II-41).

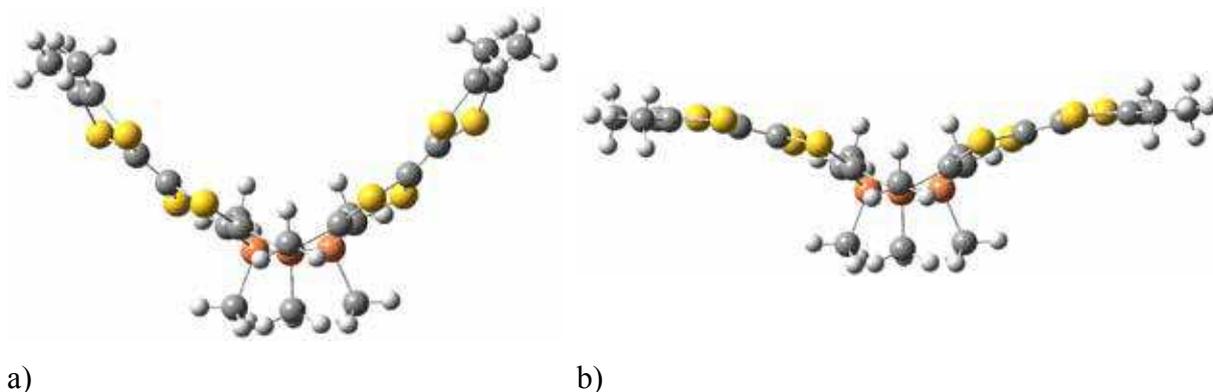


Figure II-41 : Géométries optimisées à partir des structures cristallines, pour α -9 (a) et β -9 (b)

La configuration électronique est similaire dans les deux cas. Les orbitales HOMO et HOMO-1 quasi dégénérés et distribués sur les deux unités TTF. Le LUMO est localisé principalement sur le cycle central.

Tableau II-25 : Orbitales frontière calculés pour $(DMTTF)_2(SiMe_2)(Si_2Me_4)$

Orbitales	<i>alpha</i>		<i>beta</i>	
	Energie (eV)	Représentation	Energie (eV)	Représentation
LUMO	-0,98		-0,95	
HOMO	-4,33		-4,38	
HOMO - 1	-4,38		-4,41	

3. Conclusion et perspectives

Avec ce travail nous avons élargi le champ des dimères rigides de TTF pontés par des hétéroatomes avec plusieurs composés, presque tous étudiés à l'état solide par diffraction de rayons X.

D'abord, nous avons démontré la versatilité de $(DMTTF)_2(PPh)_2$ **b23**, en synthétisant des dérivés λ^5 -P et des complexes bimétalliques, dans les formes *cis* et *trans*. Les mesures de voltammétrie cyclique ont montré la séparation des deux premières vagues d'oxydation, indiquant la possibilité d'obtenir des espèces à valence mixte. Une étude RPE a prouvé la délocalisation électronique dans le complexe de tungstène *cis-2*⁺. Un analogue plus soluble de **b23**, portant de groupes marginaux thiométhyle, a été également obtenu.

Nous avons synthétisé le premier bis(TTF) de cette famille ponté par deux hétéroatomes différents, le $(DMTTF)_2(PPh)(SiMe_2)$ **5**, qui montre un premier potentiel d'oxydation intermédiaire entre les dimères pontés avec deux groupes PPh et avec deux groupes SiMe₂. A partir de ce composé nous avons obtenu un sel de transfert de charge isolant avec le TCNQ, le dérivé phosphine-oxyde et un complexe avec le Pt.

Enfin, un dimère inattendu, dont le cycle central contient trois atomes de Si, a été obtenu en deux formes cristallines polymorphes.

En conclusion, nous avons réalisé une première série de modifications chimiques sur le dimère $(DMTTF)_2(PPh)_2$ et nous avons montré que les nouvelles molécules préservent les propriétés électroniques du composé parent, particulièrement la capacité de former des monocations radicaux stables et délocalisés.

La suite des recherches sur les composés décrits jusqu'ici va s'accroître sur l'obtention des sels à transfert de charge. En ce qui concerne des nouveaux dimères, notre groupe considère plusieurs cibles (Figure II-42). Ainsi, dans les molécules de type **b27**, la rigidité de la structure et l'empilement à l'état solide peuvent être influencés en reliant les deux atomes de P par une anse, ce qui résout également le problème des mélanges d'isomères. L'utilisation du bore pour relier deux unités TTF est envisagée pour mettre à profit la conformation plane imposée par cet atome. Finalement, dans un composé comme **b29**, la présence d'un acide et d'une base de Lewis dans la même molécule pourrait avoir des effets intéressants sur l'organisation à l'état solide.

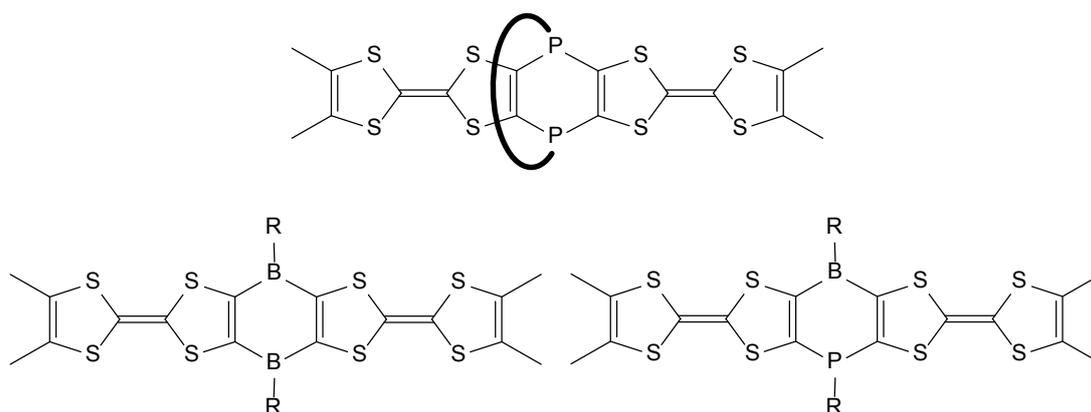


Figure II-42 : Molécules cible dans la suite de ces recherches

Recueil des références de chapitre II

1. T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 203.
2. M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5085.
3. M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247.
4. V. Y. Lee, R. R. Schumaker, E. M. Engler, J. J. Mayerle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *86*, 317.
5. Y.N. Kreitsberga, A. S. Edzhinia, R. B. Kampare, O. Y. Neiland, *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 1456; *J. Org. Chem. USSR* **1989**, 1312.
6. a) J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, H. Gershtenman, V. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1557; b) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Synthesis* **1998**, 826; c) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1273.
7. 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; c) M. Iyoda, K. Hara, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2217.
8. H. Tatemitsu, E. Nishikawa, Y. Sakata, S. Misumi, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 565.
9. T. Kageyama, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2983.
10. A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **1992**, 285.
11. K. Takimiya, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Chem. Lett.* **1995**, 735.
12. a) T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Sugawara, *Solid State Commun.* **1992**, *89*, 19 ; b) A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Lett.* **1992**, 1049 ; c) T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1227.
13. M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 309.
14. K. Matsuo, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1995**, 523.

15. K. Takimiya, K. Imamura, Y. Shibata, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5567.
16. T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1994**, 2047.
17. M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. Wudl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 388.
18. a) M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 153 ; b) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, *Chem. Lett.* **1994**, 2369 ; c) F. Riobé, N. Avarari, P. Grosshans, H. Sidorenkova, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9650.
19. U. Kux, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1994**, 2327.
20. L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417.
21. K. Sako, M. Kusakabe, H. Fujino, S. X. Feng, H. Takemura, T. Shinmyozu, H. Tatemitsu, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 899.
22. M. Iyoda, M. Hasegawa, K. Hara, J. Takano, E. Ogura, Y. Kuwatani, *J. Phys. IV Fr.* **2004**, *114*, 455.
23. Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301
24. P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 288.
25. K. Lahlil, A. Moradpour, C. Merienne, C. Bowlas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8030.
26. C. Jia, S. X. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauserb, S. Decurtins, *Chem. Commun.* **2006**, 1878
27. Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1933.
28. M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1783.
29. a) J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, J. A. R. P. Sarma, L. Shahal, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6177; b) J. D. Martin, E. Canadell, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1199.
30. J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. J. Shahal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1048.
31. M. Fourmigué, Y.-S. Huang, *Organometallics* **1993**, *12*, 797.
32. A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Däschlein, C. Strohmam, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2008**, 4866.
33. a) M. Fourmigué, P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 29. b) M ; Fourmigué, P. Batail, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1370.
34. a) A. Minoru, H. M. Yamamoto, A. Nakao, R. Kato, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8937. b) A. Minoru, A. Nakao, H. M. Yamamoto, R. Kato, *J. Low Temp. Phys.* **2006**, *142*, 453
35. a) E. Aqad, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2775. b) Y. Yamochi, G. Saito, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1467.
36. C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2115.
37. V. Y. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 1931.
38. C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 644.
39. N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2004**, 2794.
40. F. Biaso, M. Geoffroy, E. Canadell, P. Auban-Senzier, E. Levillain, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5394.
41. C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8489.
42. J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.
43. R. Pou-Amérigo, E. Ortí, M. Merchán, M. Rubio, P. M. Viruela, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 631.

44. L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7776.
45. K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9995
46. I. Danila, F. Biaso, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, M. Fourmigué, E. Levillain, N. Avarvari, *Organometallics* **2009**, *28*, 3691
47. H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9486.
48. a) J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730; b) V. Khodorkovsky, L. Shapiro, P. Krief, A. Shames, G. Mabon, A. Gorgues, M. Giffard, *Chem. Commun.* **2001**, 2736.
49. R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090-3093.
50. G. Märkl, T. Zollitsch, P. Kreitmeier, M. Prinzhorn, S. Reithinger, E. Eibler, *Chem.-Eur. J.*, **2000**, *6*, 3806-3820.
51. N. Avarvari, D. Martin, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 292-300.
52. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441
53. C. Gouverd, F. Biaso, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, E. Levillain, N. Avarvari, M. Fourmigué, F. X. Sauvage, C. Wartelle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 85.
54. G. C. Papavassiliou, J. S. Zambounis, G. A. Mousdis, V. Gionis, S. Y. Yiannopoulos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *156*, 269.
55. M. Fourmigué, F. Krebs, J. Larsen, *Synthesis*, **1993**, *5*, 509.
56. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4524-4529; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652; (c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789.
57. E. M. Geniès, F. E. Omar, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 541.
58. K. Naka, T. Uemura, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6209.

CHAPITRE III : Vers des conducteurs chiraux organiques : état de l'art

1. Introduction

L'introduction de la chiralité dans les composés moléculaires conducteurs s'inscrit dans la recherche de la multifonctionnalité dans les matériaux moléculaires.¹ Un exemple prometteur de synergie entre chiralité et conductivité est représenté par l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope. Ce phénomène, prévu théoriquement, a été observé expérimentalement par le groupe de G. Rikken dans les nanotubes de carbone chiraux et dans des hélices de α -Bi obtenues de manière mécanique. Il s'agit d'une différence de résistance électrique entre les deux formes énantiomères, ainsi que le racémique, d'un conducteur chiral quand celui-ci est placé dans un champ magnétique parallèle à la direction du courant.² Plus exactement, l'expression de la résistance d'un conducteur chiral dans ces conditions peut être décrite par l'expression

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

où I est l'intensité du courant, B la valeur du champ magnétique parallèle et β est la magnétorésistance longitudinale qui existe dans tous les conducteurs. Le terme $\chi^{D/L}$ est l'anisotropie magnétochirale électrique, pour lequel $\chi^D = -\chi^L$, et c'est ce terme qui, si différent de zéro, implique une différence de résistance entre les deux énantiomères.

Cet effet est faible et, encore à ce jour, difficile à mesurer. Néanmoins, il pourrait présenter de l'intérêt pour des domaines de la physique tel que la spintronique.³ Dans le même domaine des phénomènes d'anisotropie en champ magnétique, les conducteurs chiraux pourraient servir à l'observation expérimentale d'un effet Hall chiral, dans un champ magnétique perpendiculaire à la direction du courant.⁴

¹ N. Avarvari, J. Wallis, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4061.

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 a) J. T. Chalker, S. L. Sondhi, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 4999; b) A. Kleiner, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 155311; c) R. Roy, C. Kallin, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 174513.

Finalement, un autre domaine d'intérêt proche est la préparation de matériaux électroactifs chiroptiques⁵.

À part les nanotubes de carbone, un grand nombre de conducteurs organiques sont basés sur des dérivés de tétrathiafulvalène.⁶ L'introduction de la chiralité dans la structure de cette famille de matériaux constitue donc une approche naturelle pour l'obtention de conducteurs chiraux.

L'apport d'information chirale peut être conceptualisé de plusieurs manières. La méthode la plus directe est sans doute la fonctionnalisation des TTF par des groupes chiraux. Nous allons faire une brève présentation de ces TTF chiraux dans les pages suivantes.

Une approche alternative est l'introduction de l'asymétrie dans les sels à base de TTF par l'utilisation d'anions chiraux. Il existe plusieurs exemples de sels à base de BEDT-TTF avec des anions inorganiques chiraux, dont une série de matériaux qui associent ce donneur à des oxalates métalliques et qui peuvent présenter des comportements métalliques ou même supraconducteurs.⁷ Pourtant, seulement dans deux de ces exemples, les anions sont présents dans une forme énantiopure. Ainsi le [BEDT-TTF]₃[Sb₂(tartrate)₂]·CH₃CN a été obtenu avec les deux énantiomères de l'anion **c1** (Figure III-1) et présente un comportement semi-conducteur,⁸ tandis que l'électrocristallisation de BEDT-TTF avec Na₃Cr(C₂O₄)₃ en utilisant la (*R*)-carvone comme solvant a donné des cristaux maclés avec des domaines contenant un seul énantiomère de l'anion **c2**.⁹

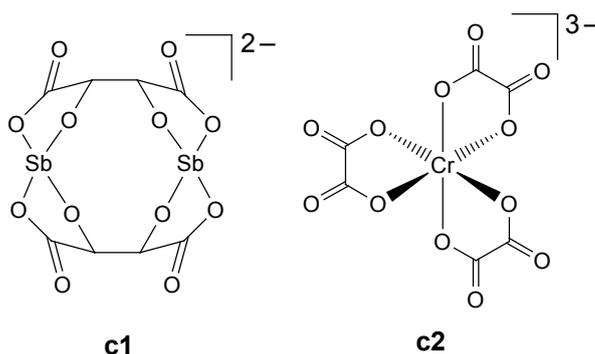


Figure III-1 : Exemples d'anions chiraux utilisés dans des sels avec le BEDT-TTF

⁵ a) G.-L. Yuan, N. Kuramoto, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7939; b) D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2133.

⁶ J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.

⁷ a) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419; b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 66; c) P. Day, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1291.

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

⁹ L. Martin, P. Day, S.-i. Nakatsuji, J.-i. Yamada, H. Akutsu, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1369.

Pour le moment, aucun sel à base de TTF comportant simultanément des donneurs et des anions chiraux n'a été publié.

Finalement, l'organisation spatiale des donneurs en hélice représente une approche attractive pour obtenir des systèmes chiraux. Un exemple remarquable dans ce sens est représenté par le poly(isocyanure) **c3**, obtenu par Amabilino *et coll.* (Figure III-2).¹⁰ Dans ce polymère, qui est supposé prendre une conformation hélicoïdale, une induction chirale déterminée par les deux centres chiraux portés par les TTF est observée, bien qu'il soient éloignés de 18 Å des groupes isocyanure. En effet, le spectre de dichroïsme circulaire (CD) du polymère est bien différent de celui du monomère et présente un effet Cotton lié à une transition des groupes isocyanure. Le spectre CD du polymère change également de manière réversible suite à l'ajout de quantités variables d'oxydant, avec notamment l'apparition des bandes typiques pour les TTFs. Ceci indique que les donneurs sont organisés probablement de manière hélicoïdale.

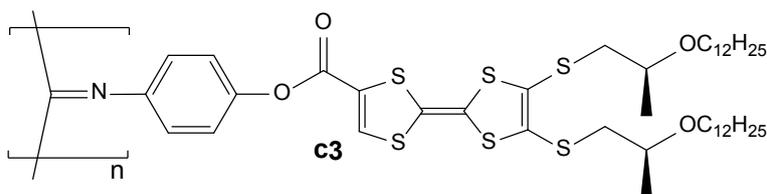


Figure III-2 : Polymère hélicoïdal avec des unités TTF chirales.

Notre groupe est intéressé depuis plusieurs années par cette recherche sur les matériaux multifonctionnels qui combinent conductivité et chiralité. Mes travaux, en particulier, sont liés à l'utilisation du TTF dans des molécules auto-assemblées pour atteindre cet objectif. Il est nécessaire pourtant, afin de pouvoir introduire notre démarche, de rappeler les résultats décrits dans la littérature dans les champs connexes.

¹⁰ E. Gomar-Nadal, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2095.

2. Tétrathifulvalènes chiraux

a) Dérivés de BEDT-TTF

Le BEDT-TTF **a2** est, d'une part, le précurseur d'un grand nombre de matériaux conducteurs ou supraconducteurs. D'autre part, il a la particularité que la substitution de n'importe lequel des atomes de carbone des ponts éthyléniques engendre un centre asymétrique. Ces deux observations expliquent pourquoi cette molécule est à la base d'un large nombre de dérivés chiraux, qui ont fait l'objet d'un article de revue il y a quelques années.¹¹

Pour l'essentiel cette substitution se fait en l'amont de la synthèse. Ainsi, le premier donneur énantiopur de cette série, le (*S,S,S,S*)-tétraméthyle-BEDT-TTF **c7**, a été préparé par le groupe de Dunitz par homocouplage, dans $P(OEt)_3$, de la thione chirale **c6**, elle-même obtenue par la réaction du dithiolate **c4** avec l'ester du sulfate cyclique **c5** (Schéma III-1).¹² L'énantiomère (*R,R,R,R*) a été synthétisé ultérieurement de la même manière.¹³

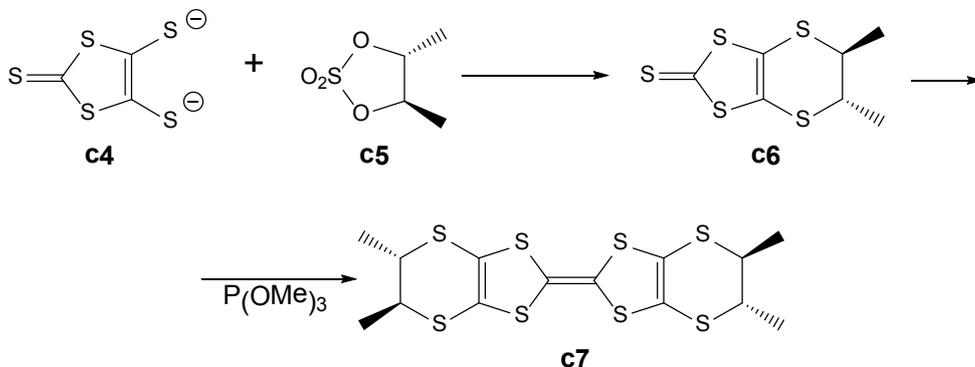


Schéma III-1

Dans les mêmes conditions, le couplage croisé de deux moitiés portant des substituants différents permet l'obtention des donneurs non symétriques, comme dans le cas des composés **c8a-c** (Figure III-3).¹⁴ Le composé **c9** est également obtenu par couplage croisé,

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 a) J. S. Zambounis, C. W. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2737; b) F. Leurquin, T. Ozturk, M. Pilkington, J. D. Wallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1997**, 3173; c) T. Ozturk, C. R. Rice, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1553.

alors que le précurseur thione chirale est obtenu par une réaction de cyclo-addition impliquant la trithione **c10**.¹⁵ Des donneurs chiraux apparentés au BEDT-TTF avec des cycles latéraux élargis comme **c11** ont été également préparés.¹⁵

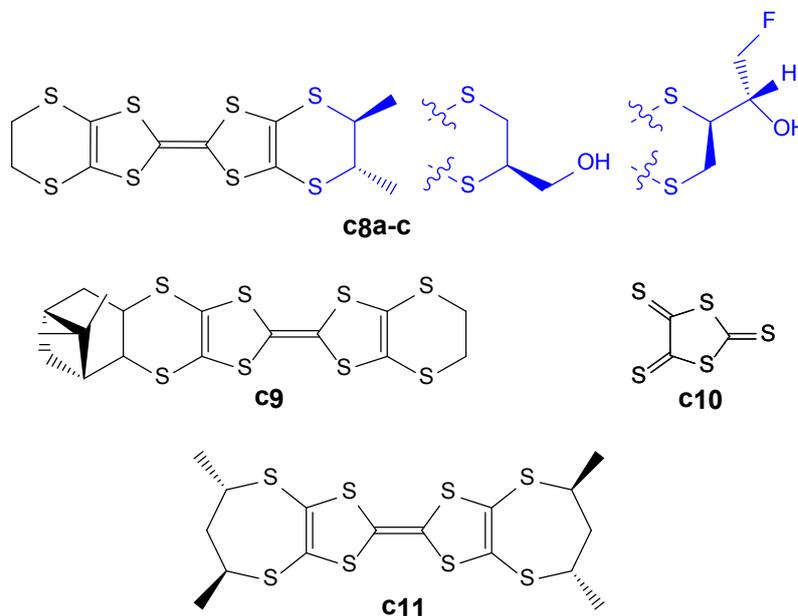


Figure III-3 : Autres dérivés de BEDT-TTF et similaires chiraux

Parmi ces composés, les tétra- et diméthyle-BEDT-TTF **c7** et **c8a** ont fait l'objet d'études détaillées en vue de la préparation de sels de transfert de charge à partir de leur forme énantiopure. Ainsi (*S,S,S,S*)-**c7** a été employé pour la préparation des sels semi-conducteurs ou métalliques avec des anions octaédriques (PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) et tétraédriques (BF_4^- , ClO_4^-),¹⁶ tandis que (*R,R*)-**c8a** a conduit à une série de sels radicaux semi-conducteurs avec PF_6^- , ClO_4^- et ReO_4^- .¹⁷

b) TTF-oxazolines

Plusieurs exemples de TTFs fonctionnalisés avec un groupe oxazoline chirale ont été décrits. Le groupe de Bryce a synthétisé les composés (*S*)-**c12a-c** (Figure III-4) avec le but

¹⁵ S. Yang, A. C. Brooks, L. Martin, P. Day, M. Pilkington, W. Clegg, R. W. Harrington, L. Russo, J. D. Wallis, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6977.

¹⁶ A. Karrer, J. D. Wallis, J. D. Dunitz, B. Hilti, C. W. Mayer, M. Bürkle, J. Pfeiffer, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 942.

¹⁷ S. Matsumiya, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Taruishi, Y. Kawada, M. Tokumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1949.

d'utiliser les oxazolines comme ligands dans la catalyse de réaction d'alkylation allylique asymétrique.¹⁸

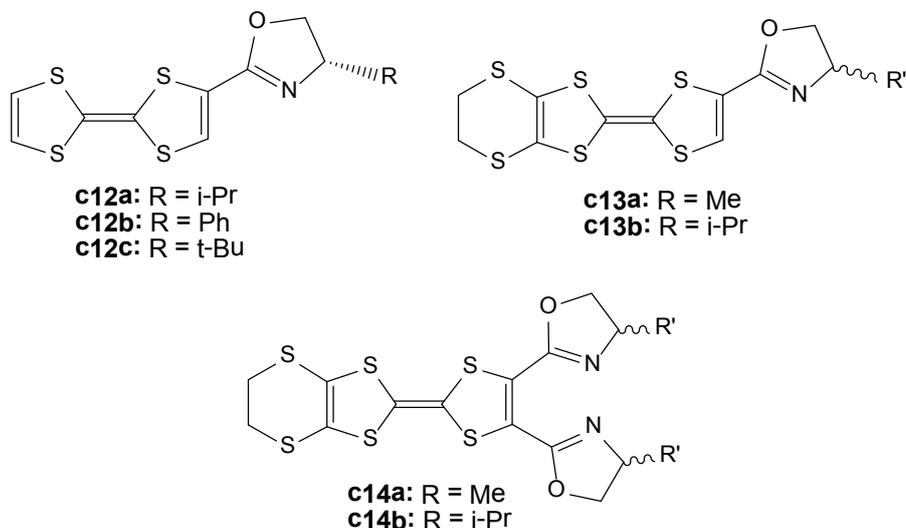


Figure III-4 : TTF-oxazolines chiraux

Dans notre groupe, Céline Réthoré a synthétisé, pendant sa thèse, les composés **c13a-b** sous formes racémiques et énantiopures (*R*) et (*S*).¹⁹ A partir des *rac*-, (*R*)- et (*S*)-**c13a** une série de sels à valence mixte de formule [**c13a**]₂AsF₆ a été obtenue et l'étude de ces matériaux montre qu'à température ambiante les formes énantiopures sont environ dix fois plus conductrices que la forme racémique.²⁰ Cette différence est vraisemblablement liée à la modulation du désordre structural par l'introduction de la chiralité.

Dans la continuation de ces travaux, François Riobé (thèse de l'Université d'Angers, nov. 2010) a récemment synthétisé une famille de TTF-bis(oxazolines) (**c14**, Figure III-4),²¹ avec l'objectif d'accroître la taille de l'espace chiral et d'utiliser ces composés de symétrie *C*₂ comme des ligands bidentates pour la catalyse asymétrique.

c) Autres TTF chiraux

¹⁸ A. Chesney, M. R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 3247.

¹⁹ a) C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2004**, 1384; b) C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Tetrahedron* **2005**, 61, 10935.

²⁰ C. Réthoré, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5748.

²¹ F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2009**, 3753.

D'autres fonctions ont également servi à l'introduction de la chiralité dans les tétrathiafulvalènes. Ainsi, des bis(pyrrolo)TTFs comme le composé **c15**, ayant un seul groupe latéral à chaque bout de la molécule, ont été synthétisés par l'inclusion d'amines primaires chirales.²² La chiralité axiale des groupes binaphtyle a été également employée, comme dans les composés **c16**, synthétisés par le groupe de Martín,²³ et (*R, R*)-**c17** et ses diastéréoisomères, étudiés par Fourmigué *et coll.*²⁴

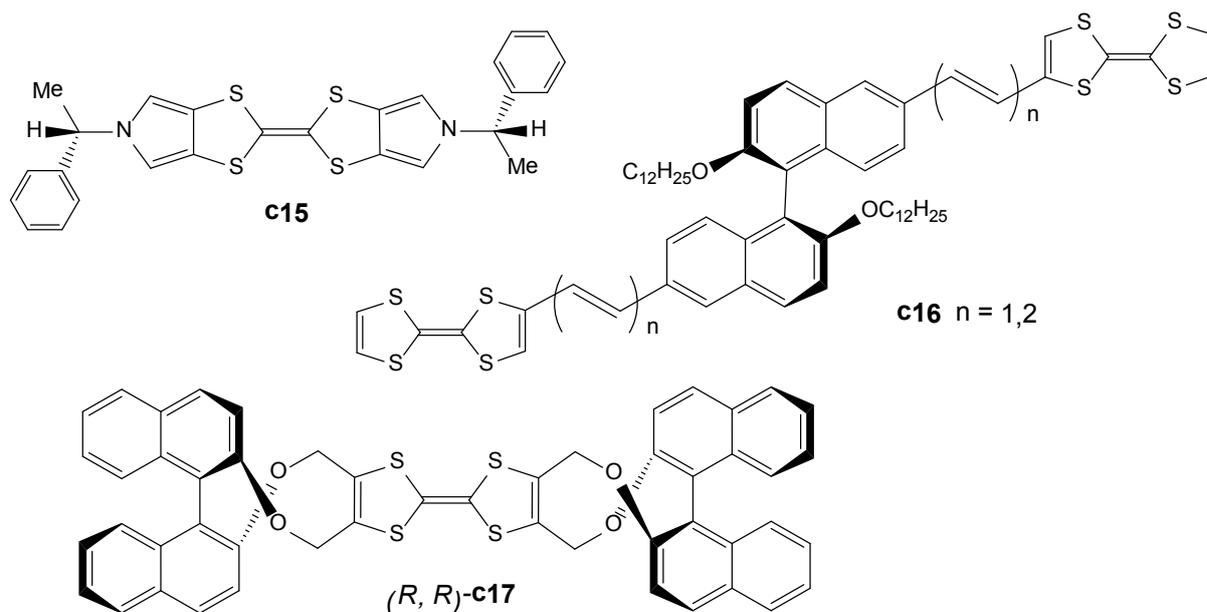


Figure III-5 : Introduction de la chiralité par d'autres fonctions

Il existe peu d'exemples de TTF greffés avec des chaînes chirales, bien que ces composés soient *a priori* aisément accessibles par la réaction de la thione **c4** avec des bromures ou iodures appropriées. Ainsi, le groupe d'Amabilino a synthétisé par cette méthode les éthers **c18a-c** et les composés **c19**, dont les unités TTFs portent des fonctions cytronnellyl ou dihydrocytronnellyl (Figure III-6).²⁵

Kato *et coll.* ont synthétisé le TTF **c20**, porteur d'un amide chiral, à fin de construire des agrégats supramoléculaires.²⁶ Ces molécules forment des agrégats fibreux dans 4-cyano-4'-n-propylbiphenyle, agrégats qui ont montré un comportement semi-conducteur suite au dopage avec iode ou tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).

²² S. Yang, A. C Brooks, L. Martin, P. Day, L. Male, P. Horton, J. D. Wallis, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 993.

²³ 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.

²⁴ A. Saad, F. Barrière, E. Levillain, N. Vanthuyne, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8020.

²⁵ E. Gomar-Nadal, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3370.

²⁶ T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769.

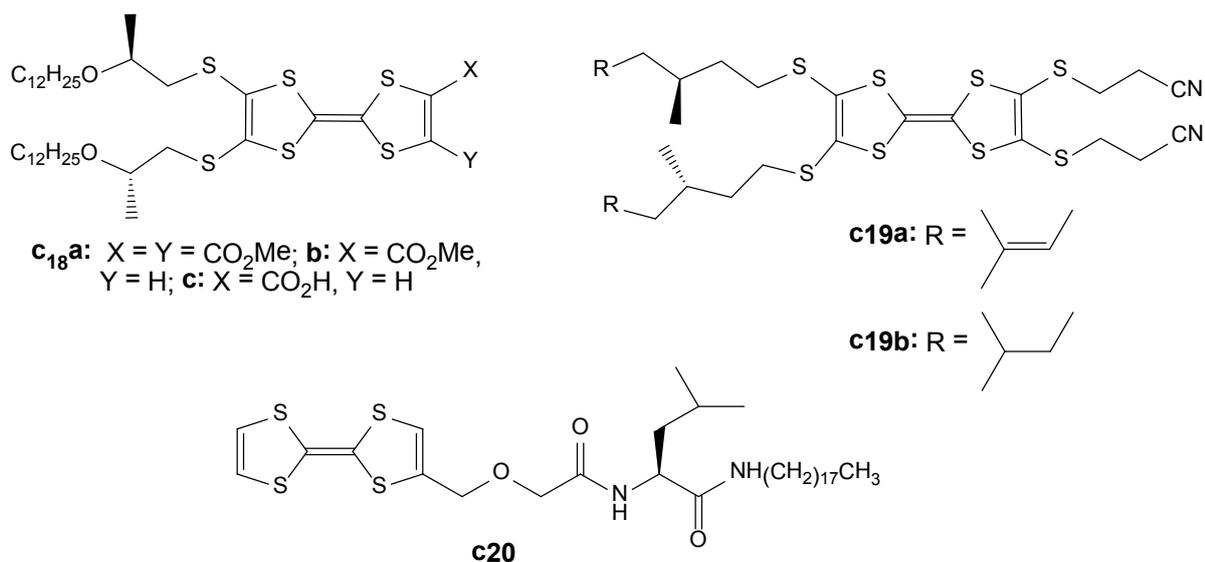


Figure III-6 : TTFs portant des chaînes chirales

Finalement, un exemple inédit de dérivé de TTF chiral a été récemment décrit dans notre groupe. Afin d'introduire un centre chiral au plus près du chemin de conduction, Avarvari *et coll.* ont synthétisé le (*R*)-BEDT-SO **c₂₁** (Figure III-7), possédant un atome de soufre asymétrique sur un des cycles internes.²⁷ Ce composé a été obtenu avec un excès énantiomérique de 44% suite à l'oxydation de BEDT-TTF **a₂** avec un agent de sulfoxydation chiral.

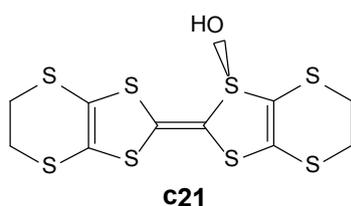


Figure III-7 : BEDT-TTF-Sulfoxyde

3. Chiralité supramoléculaire

a) Morphologies chirales des agrégats filamenteux

En chimie supramoléculaire on constate souvent que l'agrégation des molécules se fait préférentiellement dans une direction, pour conduire à des objets allongés, que nous pouvons

²⁷ M. Chas, M. Lemarié, M. Gulea, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2008**, 220.

appeler, en généralisant, des fibres. Ceux-ci peuvent former au niveau macroscopique des matériaux comme les gels, et des précipités fibreux, et présentent parfois une chiralité exprimée à l'échelle supramoléculaire, de nano- ou micromètres.

Parmi les articles de revue très utiles pour la compréhension et l'illustration de ce sujet nous pouvons citer Huc *et coll.*,²⁸ et les groupes de Feringa²⁹ et Nolte.³⁰

Des objets auto-assemblés comme des bâtonnets, rubans, tubes ou fibrilles peuvent être repliés, tordus ou enroulés pour donner des fibres à structure hélicoïdale qui sont intrinsèquement chirales. De telles structures ont été formées d'abord à partir de produits naturels comme les acides deoxycholique³¹ et hydroxystéarique³² et certains de leurs sels³³ et, plus tard, à partir de molécules chirales synthétiques.³⁴ Dans la grande majorité des cas, la chiralité supramoléculaire est déterminée par la chiralité moléculaire, c'est-à-dire que les deux énantiomères forment des fibres d'hélicité opposée.

Pour les agrégats en forme de ruban, formés typiquement à partir des membranes bicouches ou par l'assemblage latéral des bâtonnets moléculaires, deux morphologies chirales sont possibles, en hélice ou en torsade (*twisted*). La première forme est caractérisée par une courbure cylindrique, tandis que pour la deuxième la courbure est similaire à celle d'une selle (Figure III-8).

Cette organisation chirale est probablement impliquée dans la formation d'objets filamenteux, dans le sens où la croissance latérale de l'agrégat est limitée. En effet, un ruban hélicoïdal peut s'élargir seulement jusqu'au point où il se transforme dans un tubule. Dans une structure torsadée à pas constant, la tension de déchirure (*tear stress*) est proportionnelle avec la largeur. Il en résulte que cette largeur doit être finie.

²⁸ A. Brizard, R. Oda, I. Huc, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256, 167.

²⁹ D. Pijper, B. L. Feringa, *Soft Mater* **2008**, 4, 1349.

³⁰ J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem* **2003**, 13, 2661.

³¹ N. Ramanathan, A. L. Currie, J. R. Colvin, *Nature* **1960**, 190, 779.

³² P. Terech, V. Rodriguez, J. D. Barnes, G. B. McKenna, *Langmuir* **1994**, 10, 3406.

³³ a) J. F. McCrea, S. Angerer, *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, 42, 357 ; b) T. Tachibana, H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3015.

³⁴ a) P. Yager, P. E. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 371 ; b) K. Yamada, H. Ihara, T. Ide, T. Fukumoto, C. Hirayama, *Chem. Lett.* **1984**, 1713 ; c) N. Nakashima, S. Asakuma, J.-M. Kim, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1984**, 1709.

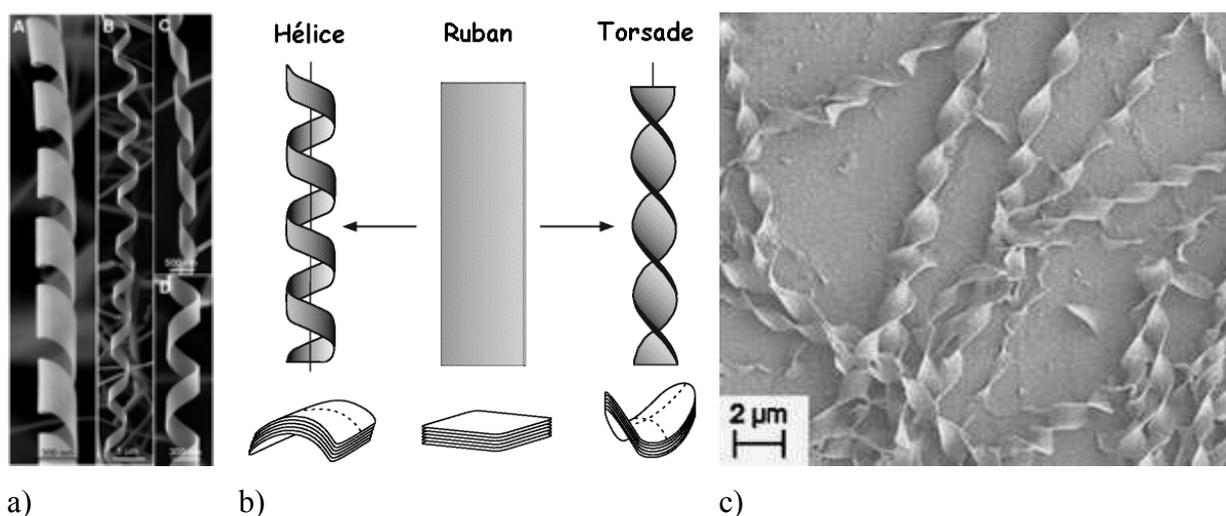


Figure III-8 : Modèle schématique des morphologies chirales accessibles à un ruban (b ; image reprise et adapté de réf. 28) et des images représentatives pour ces morphologies obtenues par MEB : a) Plusieurs types de nanohélices de ZnO obtenues par croissance dans un processus de croissance par dépôt de vapeurs³⁵; c) Agrégats formés à partir d'un oligo(*p*-phénylène-vinylène) fonctionnalisé avec acide deoxycholique.³⁶

Bien qu'une structure cylindrique ne possède pas *a priori* de la chiralité, celle-ci peut jouer un rôle dans la formation de certaines fibres tubulaires. Comme mentionné plus haut, de telles fibres peuvent être formées par la croissance latérale des hélices ou, plus rarement, par la réduction du pas de celle-ci, processus qui peuvent laisser des traces hélicoïdales sur le tube (Figure III-9). Parfois, des assemblages en forme de tube ou en forme de cigare sont formés par l'enroulement d'une couche. Si cet enroulement ne se fait pas parallèlement au bord de la couche, l'objet formé va posséder une chiralité hélicoïdale.³⁷

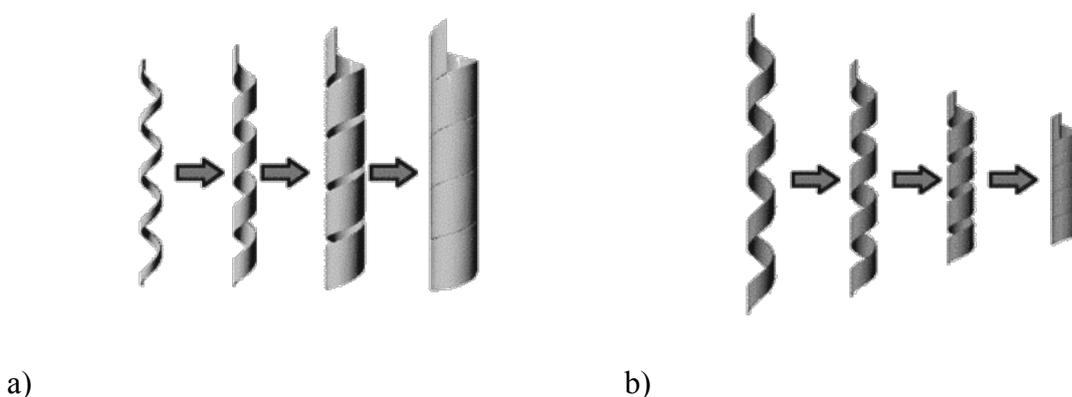


Figure III-9 : Schéma de la formation d'un tube à partir d'une hélice, par croissance latérale (a) et par la réduction du pas (b). Image reprise et adaptée de réf. 38.

³⁵ P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. Lao, Z. L. Wang, *Science* **2005**, *309*, 1700.

³⁶ Y. Li, G. Li, X. Wang, W. Li, Z. Su, Y. Zhang, Y. Ju, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6399.

³⁷ J.-H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2861.

³⁸ T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401.

Des fibres chirales compactes, sans un espace intérieur, peuvent être également formées. Un exemple représentatif de ce type d'objets est donné par les agrégats formés par l'empilement de molécules discotiques. Un décalage entre les molécules, dans un sens ou l'autre, entraîne une déformation hélicoïdale de l'empilement. Les agrégats de ce type sont très fins et leur chiralité est difficilement observable par des techniques microscopiques. Néanmoins, ces fibrilles ont la tendance de s'entrelacer en formant des hélices multiples (Figure III-10), en générant ainsi un niveau supérieur de chiralité. Le sens de cette chiralité dépend du sens de la chiralité des fibrilles et d'autres paramètres, comme l'angle et la profondeur de leurs cannelures. En pratique, on trouve parfois que les hélices multiples ont un sens opposé à l'hélicité des fibrilles qui les constituent³⁹, comme c'est également le cas des fibres de certaines protéines, comme la kératine ou le collagène.⁴⁰

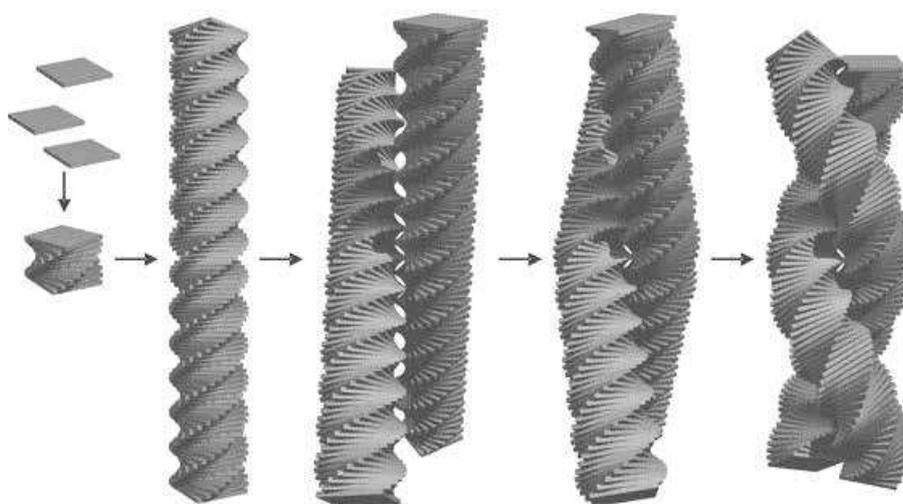


Figure III-10 : Modèle schématique de l'empilement avec un étalement des molécules planes et représentation de la fibrille chirale résultante; modèle de l'entrelacement de deux de telles fibrilles pour former une fibre possédant une hélicité opposée (image reprise et adaptée de réf. 30).

Il est très difficile de prédire si et quel type de fibres va être formé à partir d'un composé dans des conditions données. Généralement, la structure chimique, la nature du solvant, la vitesse de refroidissement de l'échantillon ou même l'âge de celui-ci peuvent influencer la morphologie des agrégats formés. Or, la sensibilité à ces paramètres varie pour chaque cas.

³⁹ H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785.

⁴⁰ a) F. H. C. Crick, *Nature* **1952**, 170, 882 ; b) L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, 171, 59 ; c) B. Apostolovic, M. Danial, H.-A. Klok, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3541 ; d) G. N. Ramachandran, G. Kartha, *Nature* **1955**, 176, 593 ; e) A. Rich, F. H. C. Crick, *Nature* **1955**, 176, 915 ; f) A. Bhattacharjee, M. Bansal, *IUBMB Life* **2005**, 57, 161.

b) Caractérisation de la chiralité des fibres auto-assemblées

Les méthodes qui permettent de sonder la chiralité dans les fibres auto-assemblées peuvent être séparées en deux catégories selon que cette caractérisation se fasse au niveau moléculaire ou au niveau de la fibre.

La diffraction de rayons X donne les informations les plus précises sur la conformation et l'empilement des molécules à l'état solide. Une organisation hélicoïdale de celles-ci est suggérée généralement par une direction préférentielle dans les contacts intermoléculaires, associée avec un axe chiral 2_1 . Pourtant, la tendance de ces composés à donner des fibres suite à la précipitation rend très difficile l'obtention de cristaux de bonne qualité. Les exemples d'utilisation de cette technique restent, donc, rares.⁴¹

La technique la plus utilisée pour identifier l'organisation hélicoïdale des molécules est sans doute le dichroïsme circulaire (CD). Un article de revue très utile sur l'emploi de cette technique dans la chimie supramoléculaire a été publié récemment par Spada *et coll.*⁴²

Le dichroïsme circulaire mesure la différence de l'absorption, par un échantillon, entre les deux directions de la lumière polarisée circulairement, généralement dans le domaine de l'UV-Vis. Cette technique est utilisable surtout pour des échantillons dissouts ou, dans le cas des agrégats filamenteux, pour des émulsions fines et isotropes. La mesure CD d'échantillons solides comme les films et les gels⁴³ ou même des échantillons broyés avec KBr reste moins utilisée.

Si deux ou plusieurs chromophores sont proches dans l'espace et sont orientés d'une manière chirale, un spectre d'absorption due à un exciton est observé en CD. Celui-ci est représenté par deux bandes de signes opposés, avec le zéro en CD correspondant approximativement au λ_{\max} en absorbance UV-Vis.⁴² Les deux sens chiraux opposés d'organisations des chromophores donnent des spectres en miroir. Ce cas est retrouvé assez souvent dans les agrégats discutés plus haut et ce type d'effet Cotton "bisignate" est en général responsable de la forme des spectres CD mesurés pour ces agrégats, même si cette forme ne se réduit pas toujours aux deux bandes évoquées plus haut. En particulier, même si les monomères chiraux libres dans la solution peuvent donner un signal en CD, les bandes dues à l'organisation des chromophores dans une hélice sont, typiquement, beaucoup plus

⁴¹ P. Terech, V. Rodriguez, J. D. Barnes, G. B McKenna, *Langmuir* **1994**, *10*, 3406.

⁴² G. Gottarelli, S. Lena, S. Masiero, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Chirality* **2008**, *20*, 471.

⁴³ Y. Tatewaki, T. Hatanaka, R. Tsunashima, T. Nakamura, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1474.

intenses,⁴⁴ ce qui fait du CD un outil très puissant pour surveiller l'auto-assemblage des fibres. Ainsi, les températures⁴⁵ et concentrations^{45c} nécessaires pour l'agrégation ont pu être déterminées par cette méthode.

Un exemple instructif a été publié par le groupe de Meijer sur l'agrégation des oligo(*p*-phénylène-vinylène) **c22**.⁴⁶ Dans le spectre d'absorption UV-Vis une transition π - π^* est observée aux environs de 440 nm. Les molécules de **c22** dimérisent dans le chloroforme sans montrer un signal CD significatif. Au contraire, dans le dodécane, un spectre CD d'exciton typique est mesuré à moins de 70°C, indiquant que les dimères s'assemblent d'une manière hélicoïdale (Figure III-11).

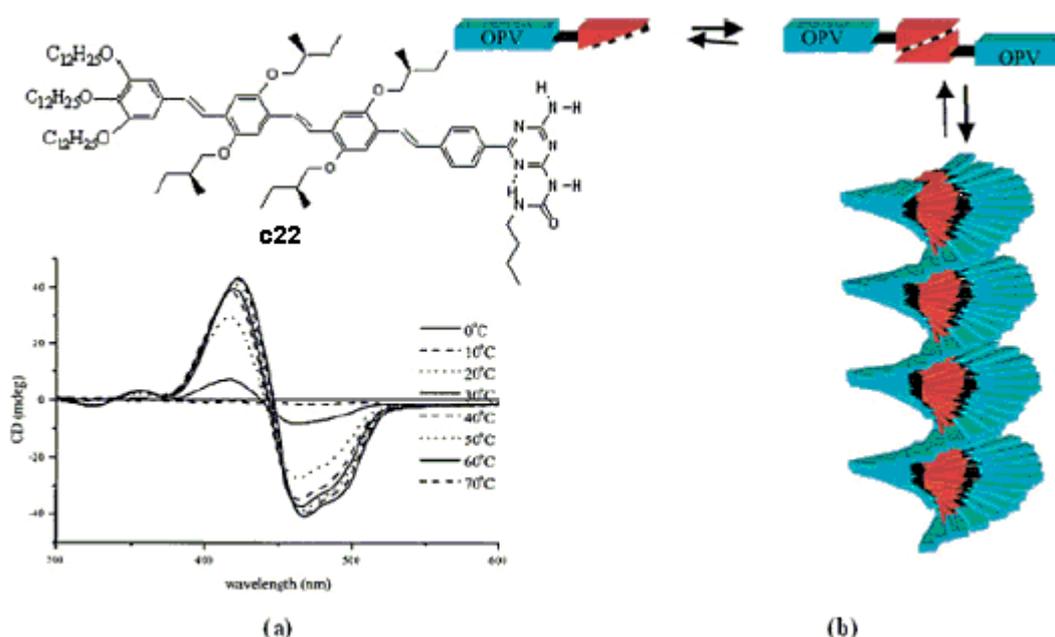


Figure III-11 : a) Spectre CD de **c22** dans dodécane en fonction de la température ; b) modèle schématique de l'assemblage en fibre hélicoïdale (image reprise et adaptée de réf. 42).

Des règles qui associent le signe du spectre CD à grandes longueurs d'onde à l'orientation des moments dipolaires de transition ont été formulées.⁴⁴ Ainsi, le spectre CD d'un certain modèle d'agrégation peut être simulé et comparé avec les données expérimentales, pouvant, en théorie, déterminer le sens des hélices à partir du signal CD. Pourtant, cette attribution doit se faire avec précaution, étant donné que des erreurs sont possibles dans la mesure de ces spectres.

⁴⁴ C. C. Lee, C. Grenier, E. W. Meijer, A. P. J. H. Schenning, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 671.

⁴⁵ a) G. John, J. H. Jung, H. Minamikawa, K. Yoshida, T. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5494 ; b) M. S. Spector, A. Singh, P. B. Messersmith, J. M. Schnur, *Nano. Lett.* **2001**, *1*, 375 ; c) H. Ihara, T. Sakurai, T. Yamada, T. Hashimoto, M. Takafuji, T. Sagawa, H. Hachisako, *Langmuir* **2002**, *18*, 7120.

⁴⁶ A. P. J. H. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 409.

Un spectre CD consiste dans la différence entre deux spectres d'absorption similaires et, en conséquence, les bandes de CD sont beaucoup moins intenses que les signaux d'absorption correspondants. Par conséquent, la mesure de ce spectre est plus susceptible à des erreurs. Des imperfections des parties de l'instrument de mesure, des phénomènes de dichroïsme linéaire (LD), dus aux anisotropies de l'échantillon, ou même la turbidité de la solution peuvent donner des artefacts. La mesure concomitante du spectre LD est ainsi conseillée. Également, la mesure de spectres CD des échantillons provenant des deux énantiomères est une bonne méthode pour valider les résultats, vu que les effets mentionnés n'ont aucune raison de donner des signaux en miroir.

Au niveau mésoscopique, l'outil de référence pour l'étude des fibres chirales est la microscopie. D'autres techniques, comme la dispersion (*scattering*) de rayons X ou de neutrons, ont été utilisées pour déterminer certains paramètres des fibres chirales (pas, épaisseur),⁴⁷ mais la microscopie donne la possibilité d'observer directement la morphologie des fibres et de confirmer visuellement la présence de la chiralité et le sens des hélices. Ces dernières observations peuvent être effectuées même pour des échantillons racémiques, pour lesquelles les méthodes spectroscopiques comme le CD montrent un signal nul. Les techniques microscopiques usuellement utilisées sont la microscopie optique, les microscopies électroniques et la microscopie de force atomique et les techniques apparentées.

La microscopie optique peut être utilisée dans la caractérisation de fibres chirales seulement si leur taille est de quelques centaines de nanomètres – la limite théorique est de 0,2 µm pour la lumière visible. Nonobstant la magnification modeste, la microscopie optique présente une série d'avantages. D'abord c'est une technique qui utilise des instruments peu coûteux et simples. Ensuite elle permet l'observation des fibres dans l'état natif, sans que l'enlèvement du solvant ou le traitement (*staining*) de la surface de l'échantillon, procédures qui peuvent détériorer la morphologie des fibres, soient nécessaires. Finalement, l'obtention des images à la fois en mode réflexion et en mode transmission est accessible.

Un problème dans la détermination du sens d'objets chiraux, propre non seulement à ce type de microscopie, est illustré dans la Figure III-12, reprise du travail de Thomas *et coll.*⁴⁸ Dans le cas d'un ruban hélicoïdal, l'image observée des fibres présente des raies

⁴⁷ T. Imae, N. Hayashi, T. Matsumoto, T. Tada, M. Furusaka, *J. Colloid. Interface. Sci.* **2002**, 225, 285.

⁴⁸ B. N. Thomas, R. C. Corcoran, C. L. Cotant, C. M. Lindemann, J. E. Kirsch, P. J. Persichini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12178.

orientées vers la gauche ou vers la droite selon que le plan focal se trouve d'un côté ou l'autre de la fibre.

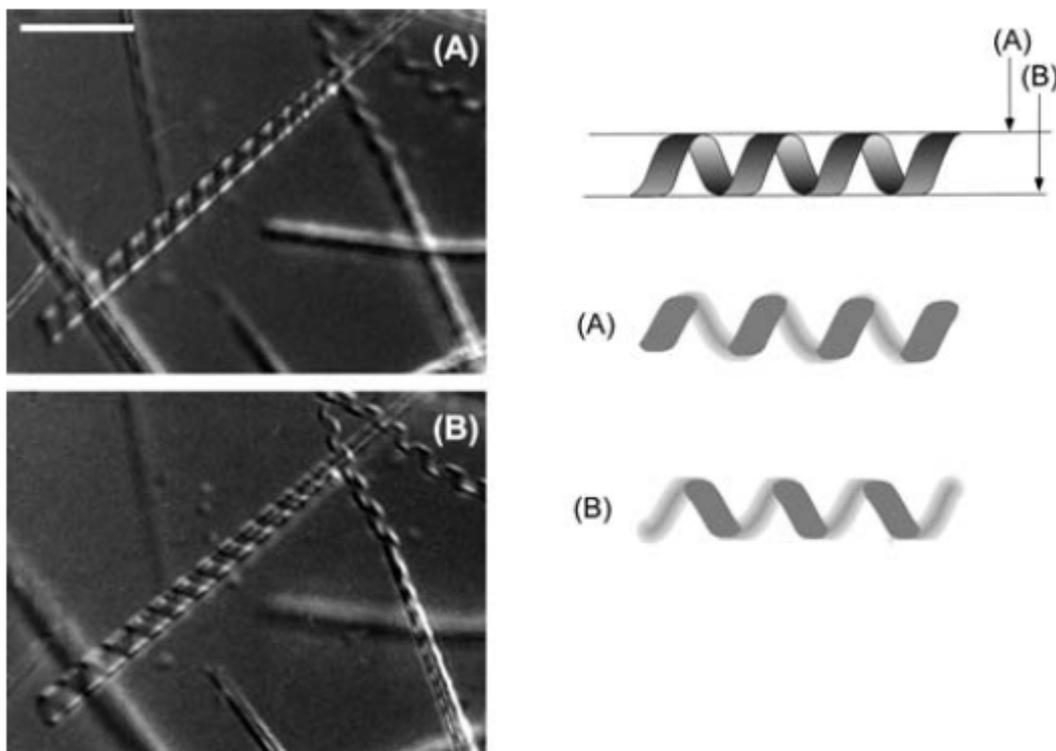


Figure III-12 : Illustration par des images optiques et schéma explicatif du phénomène de changement apparent de l'hélicité d'une fibre suite au déplacement du plan focal. Figure reprise de réf. 48.

La microscopie électronique de balayage (MEB, en anglais : SEM) et la microscopie électronique de transmission (MET, en anglais : TEM) sont les deux techniques utilisées extensivement dans la caractérisation d'agrégats supramoléculaires. Elles atteignent un élargissement bien supérieur à celui de la microscopie optique, la chiralité des fibres pouvant être observée jusqu'à une échelle de quelques dizaines de nanomètres. La MEB offre de remarquables photographies en profondeur des agrégats, permettant l'observation facile de l'hélicité, mais les images MET doivent être employées avec précaution, étant de projection bidimensionnelles.

Dans les deux cas, les échantillons sont mesurés sous vide, ce qui réduit l'application de ces techniques à des fibres solides déposées sur surface ou à des xérogels. Toutes les fibres ne gardent pas leurs morphologies suite à l'enlèvement du solvant, et la chiralité peut ne plus être observable. Pour répondre à ce problème, la fixation cryogénique du solvant a été mise en place en parallèle avec la MET (cryoTEM). Cette technique, malheureusement, est utilisée plutôt pour des agrégats obtenus en milieu aqueux.

Finalement, la microscopie de force atomique permet l'obtention des cartes tridimensionnelles de la surface des fibres. La magnification disponible est très bonne, dans

certain cas même une morphologie hélicoïdale avec un pas de seulement quelques nanomètres pouvant être révélée.⁴⁹ Egalement, la préparation des échantillons est moins contraignante et même la mesure de gels est envisageable. Pourtant, les exemples publiés dans la littérature concernent des échantillons solides, plus facile à observer et moins mobiles. Parmi les désavantages de cette technique nous pouvons mentionner le besoin d'instruments plus coûteux et le temps plus long nécessaire pour une mesure.

c) Induction de la chiralité

Nous avons présenté plus haut les diverses géométries chirales disponibles aux agrégats supramoléculaires. Dans la partie suivante, nous allons davantage insister sur les facteurs qui déterminent le sens des objets chiraux formés.

Bien sûr, l'agrégation des molécules achirales dans des conditions normales donne le même nombre d'hélices (torsade, tubules etc.) droites comme d'hélices gauches. Pour arriver à un excès énantiomorphe une différence entre les énergies des deux orientations doit être introduite. Cette différenciation peut être due par exemple à des facteurs externes, comme l'utilisation de solvants chiraux.⁵⁰ Même dans des solvants achiraux, des expériences de CD sur l'assemblage de certaines molécules achirales ont montré l'apparition de signaux suite à l'agitation rotative de la solution et d'un spectre en miroir si le sens de l'agitation est renversé.⁵¹

Le cas le plus commun est, pourtant, l'introduction d'un centre d'asymétrie au niveau de la molécule. Même si cette chiralité ponctuelle se trouve placée loin des fonctions qui assurent les interactions supramoléculaires, les fibres formées à partir de composés énantiopurs préfèrent largement, voir complètement, une des hélicités.

Dans les mélanges d'énantiomères, ou d'un composé chiral avec un analogue achiral, les choses sont plus complexes. Si les deux composés qui forment le mélange s'organisent dans des agrégats séparés, la valeur de la mesure CD à une certaine longueur d'onde varie linéairement avec la proportion des molécules chirales ou avec l'excès énantiomérique. Dans

⁴⁹ A. Lohr, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071.

⁵⁰ B. Isare, M. Linares, L. Zargarian, S. Fermandjian, M. Miura, S. Motohashi, N. Vanthuyne, R. Lazzaroni, L. Bouteiller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 173.

⁵¹ a) M. Wolffs, S. J. George, Ž. Tomović, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8203 ; b) A. Tsuda, M. A. Alam, T. Harada, T. Yamaguchi, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8198.

le cas de fibres mixtes, par contre, des phénomènes d'induction chirale peuvent apparaître et ce comportement linéaire de la variation du signal CD n'est plus valable (Figure III-13).

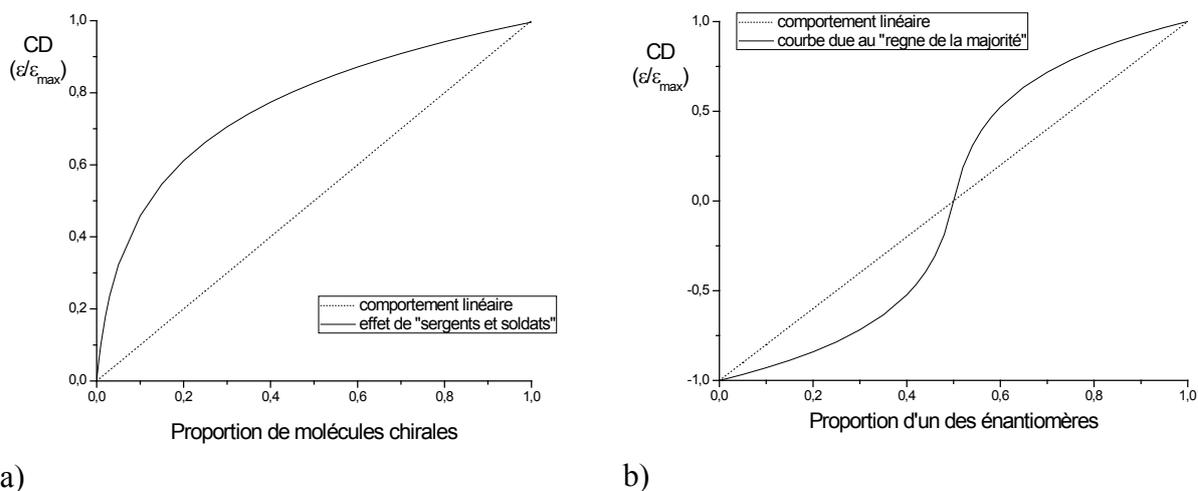


Figure III-13 : Modèle schématique de l'influence des effets d'induction chirale dans la mesure de dichroïsme circulaire à une certaine longueur d'onde : a) dans un mélange de molécules similaires achirales et chirales ; b) dans un mélange des deux énantiomères d'une molécule.

Ces phénomènes ont été étudiés en détail par le groupe de Green dans les polyisocyanates,⁵² une classe de polymères rigides avec une morphologie hélicoïdale qui présentent une forte interaction entre les unités monomériques. Ainsi, le poly(*n*-hexylisocyanate) ne présente pas d'activité optique, mais celle-ci a été mise en évidence par une seule deutériorisation stéréospécifique sur les positions α ou β de la chaîne latérale (Schéma III-2).

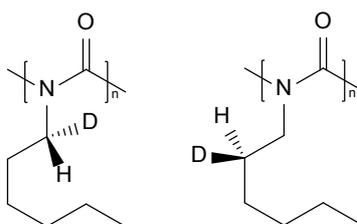


Schéma III-2

Dans ces polymères Green a décrit deux effets coopératifs d'induction chirale. Dans l'effet « sergents et soldats », un petit nombre d'unités chirales (les sergents) organisent un grand nombre d'unités achirales (les soldats) et déterminent l'hélicité de la molécule. L'effet « règne de la majorité » (« *majority rules* »), observé dans la copolymérisation des unités énantiomères, un faible excès d'un des énantiomères induit une large préférence pour le sens

⁵² M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, 268, 1860 et des références y cités.

des hélices caractéristique à cet énantiomère. Une analyse statistique considérant le système en équilibre thermodynamique permet de quantifier ces effets en considérant la différence d'enthalpie libre par molécule entre les deux sens de l'hélice générée par l'introduction d'unités chirales, et l'enthalpie libre d'un renversement de l'hélice, qui peut être suffisamment grande pour empêcher l'énantiomère minoritaire de prendre la conformation préférée.

L'origine des phénomènes d'induction chirale est similaire dans le cas des agrégats hélicoïdaux, et la nomenclature établie par Green a été conservée. Un passage en revue détaillé de l'induction chirale dans la chimie supramoléculaire a été publié par Meijer *et coll.*,⁵³ tandis qu'une discussion sur le mécanisme de l'induction chirale a été portée dans un article publié par le même groupe.⁵⁴

Un exemple instructif et spectaculaire sur l'utilisation de l'effet des « sergents et soldats » a été publié récemment par Aida, Fukushima *et coll.*⁵⁵ Les molécules de hexabenzocoronène **c23** (Figure III-14a), fonctionnalisés avec des unités norbornène et des espaceurs éther s'auto-assemblent dans des nanorubans hélicoïdaux. Ces agrégats sont le produit cinétique, mais ils sont assez stables pour qu'une polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle puisse être effectuée, stabilisant ainsi cette morphologie. Pourtant, comme **c23** est achiral, un nombre égale d'hélices gauche (M) et droite (P) sont formés.

Pour obtenir des nanorubans homochiraux, les composés analogues (*S*)- et (*R*)-**c24** ont été synthétisés. A l'état pur, chacun de ces composés forme seulement des tubules et d'autres agrégats filamenteux et non pas des nanorubans. Mais, en mélange avec **c23**, des nanorubans avec une seule chiralité sont obtenus et peuvent être stabilisés par polymérisation. L'addition de l'énantiomère (*S*)-**c24** induit un sens M et, réciproquement, le (*R*)-**c24** détermine le sens P (Figure III-14b et c). De manière très intéressante, les résultats optimaux sont obtenus seulement pour des proportions de 20-50 % molaire pour le composé chiral : à moins de 20 % mol de nanorubans avec une hélicité opposés sont observés, tandis que à plus de 50 % mol de produit chiral des nanotubes et autres agrégats non désirés sont formés.

⁵³ A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948.

⁵⁴ M. M. J. Smulders, A. P. J. H. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 606.

⁵⁵ T. Yamamoto, T. Fukushima, A. Kosaka, W. Jin, Y. Yamamoto, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1672.

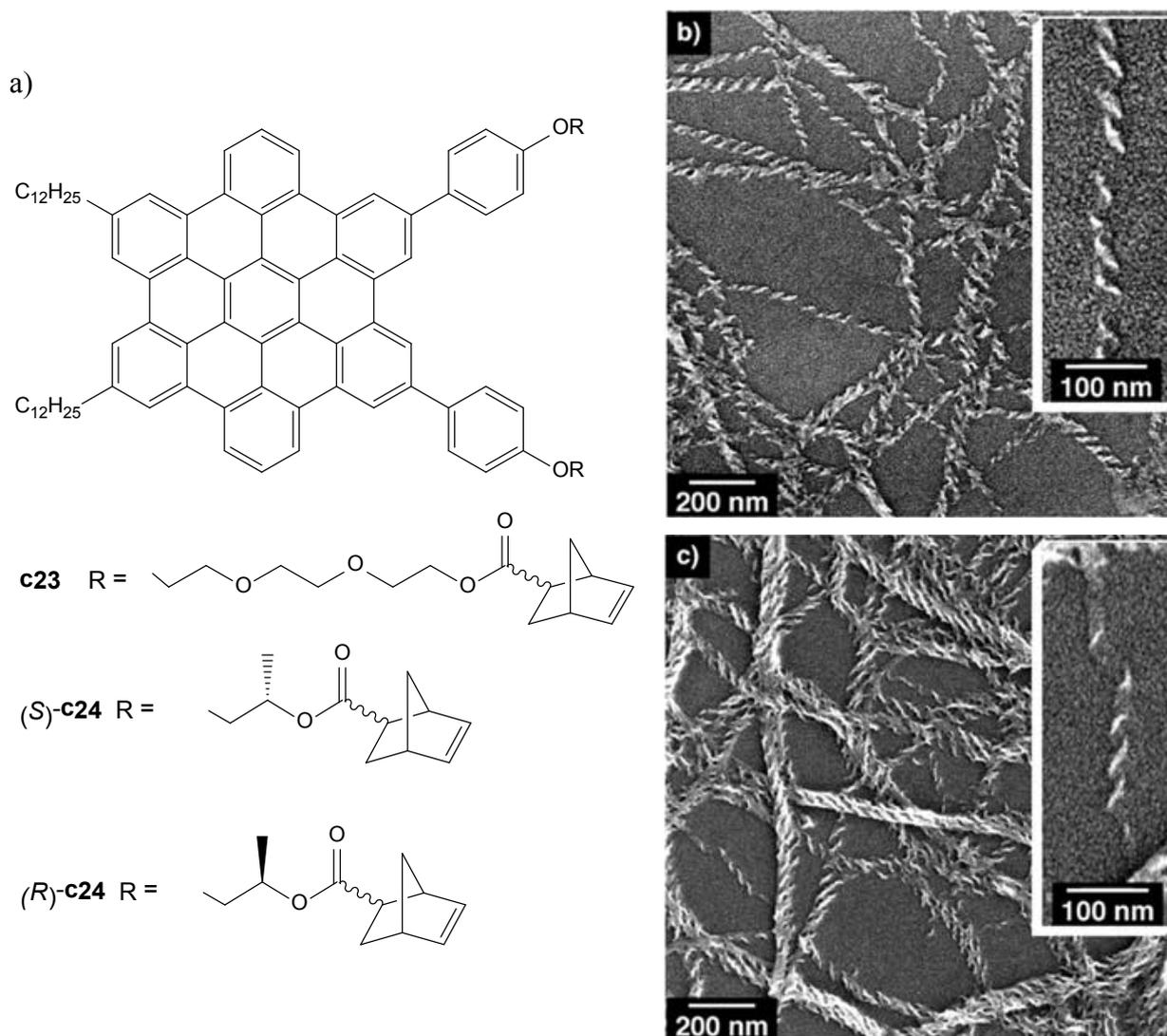


Figure III-14 : a) Hexabenzocoronènes fonctionnalisés par des groupes achiraux et chiraux. b,c) Nanorubans hélicoïdaux M et P obtenus par le mélange de **c23** avec 20 % mol de **(S)-c24** et **(R)-c24**, respectivement, suivi par une polymérisation. Images MEB reprises de réf. 55.

4. Organogéliants à base de TTF

Au cours du premier chapitre nous avons montré l'importance de l'arrangement des unités TTF pour les propriétés physiques des sels à transfert de charge et nous avons parlé du caractère anisotrope de la conductivité dans ces matériaux. Ces facteurs expliquent l'intérêt porté par l'organisation des TTF dans des matériaux alternatifs comme les nanofils et les organogels. Dans les pages suivantes nous allons présenter ces composés, donc certains ont été passés en revue par D. Canevet et M. Sallé.⁵⁶

⁵⁶ D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245, partie 4.6.

Les organogels sont des matériaux mous qui suscitent beaucoup d'intérêt lié à des propriétés et applications comme la luminescence,⁵⁷ la détection colorimétrique,⁵⁸ la collection de la lumière (*light harvesting*),⁵⁹ le transport de charge⁶⁰ et même la libération des médicaments.⁶¹ Leur structure consiste dans un réseau tridimensionnel de fibres enchevêtrées, obtenues par l'agrégation de molécules de petite taille, qui immobilise le solvant. Ils peuvent être considérés comme un cas intermédiaire entre solution et précipité. Pour un organogélifiant donné la formation des gels a lieu seulement dans une plage limitée de solvants, concentrations et température. Typiquement, les organogels sont obtenus par la solubilisation à chaud dans les solvants appropriés de l'organogélifiant, suivi par le refroidissement en dessous de la température de gélification ($T_{gél}$). Une autre voie est la diffusion lente d'un mauvais solvant dans une solution du composé en question.

Parmi les avantages de ces matériaux on peut mentionner l'aisance de la mise en forme. Par exemple, des couches de gels peuvent être déposés sur de surfaces et le solvant évaporé. Le réseau de fibres qui reste, le xérogel, est homogène et sa morphologie est indépendante de la nature de la surface. Dans les xérogels contenant des unités TTF, ceux-ci peuvent être, généralement, oxydés par la simple exposition de l'échantillon aux vapeurs d'iode.

Dans la structure de ces molécules on retrouve typiquement, à part le motif TTF, des fonctions qui assurent l'agrégation, généralement par des liaisons hydrogène ou par des interactions π - π , et des unités responsables de l'interaction avec le solvant. Ainsi, **c25**, le premier composé de cette classe, synthétisé par Jørgensen *et coll.* en 1994,⁶² est constitué d'une unité TTF greffée avec deux fonctions arborol (Schéma III-3, l'isomère *trans* est

⁵⁷ a) K. Sugiyasu, N. Fujita, M. Takeuchi, S. Yamada, S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 895; b) B.-K. An, D.-S. Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Park, H.-S. Song, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232; c) F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4548; d) T. Shu, J. Wu, M. Lu, L. Chen, T. Yi, F. Li, C. Huang, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 886; e) X. Dou, W. Pisula, J. Wu, G. J. Bodwell, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 240.

⁵⁸ a) K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2016; b) S.-i. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8592; c) O. J. Dautel, M. Robitzer, J.-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16213.

⁵⁹ a) A. Ajayaghosh, S. J. George, V. K. Praveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 332; b) K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1229; c) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 109.

⁶⁰ a) F. S. Schoonbeek, J. H. van Esch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. de Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1393; b) D. B. A. Rep, R. Roelfsema, J. H. van Esch, F. S. Schoonbeek, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, T. T. M. Palstra, T. M. Klapwijk, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 563; c) O. J. Dautel, M. Robitzer, J.-C. Flores, D. Tondelier, F. Serein-Spirau, J.-P. Lère-Porte, D. Guérin, S. Lenfant, M. Tillard, D. Vuillaume, J. J. E. Moreau, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4201.

⁶¹ K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869.

⁶² M. Jørgensen, K. Bechgaard, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, L. G. Hansen, K. Schaumburg, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5877.

également obtenu) et forme des gels dans des mélanges éthanol-eau et DMF-eau, c'est-à-dire des milieux polaires.

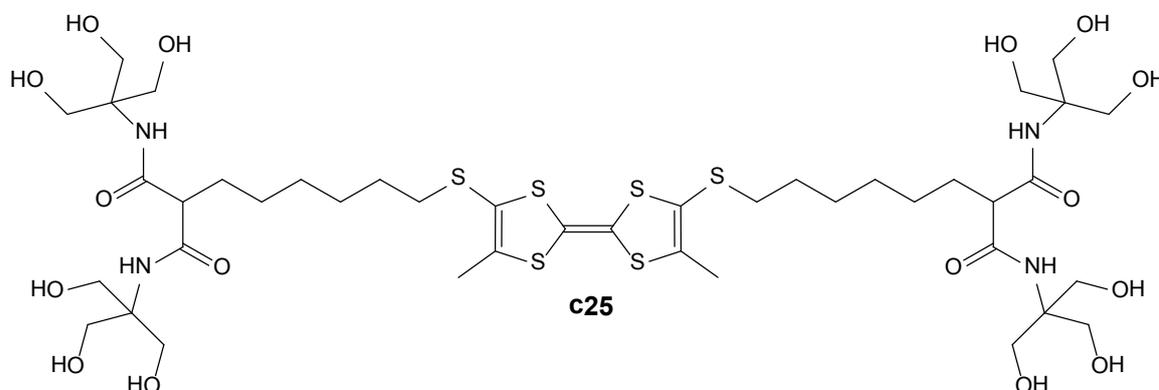


Schéma III-3

Un exemple instructif de conception d'un organogélateur est donné par le composé **c26**, décrit par le groupe de Zhang,⁶³ qui gèle plusieurs solvants comme le cyclohexane et le 1,2-dichloroéthane (Figure III-15). Les fonctions urée forment des liaisons d'hydrogène fortes et l'arrangement qui s'ensuit est censé induire un empilement des unités TTF.

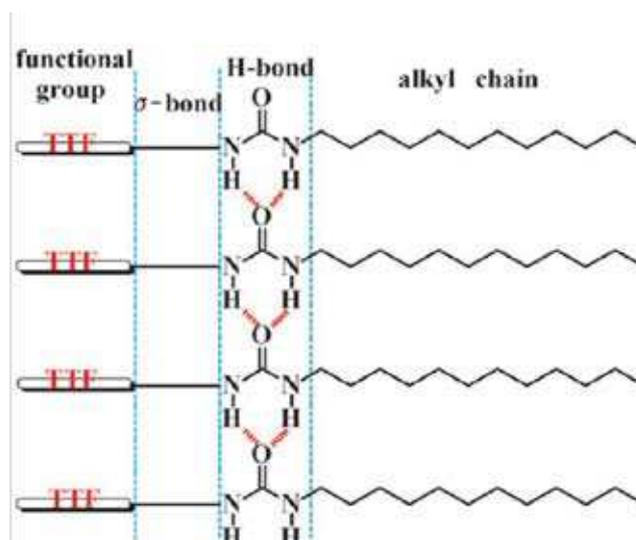
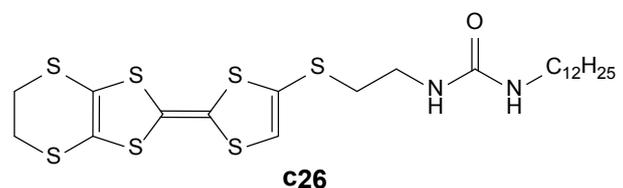
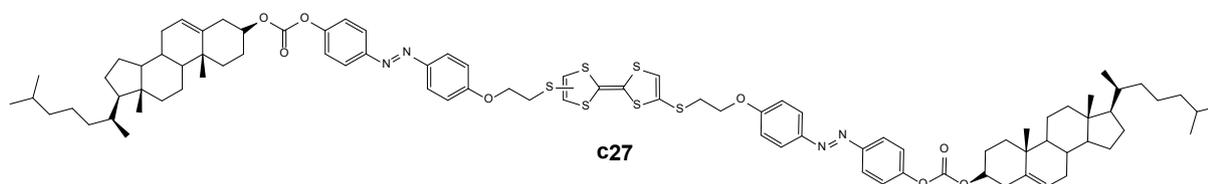


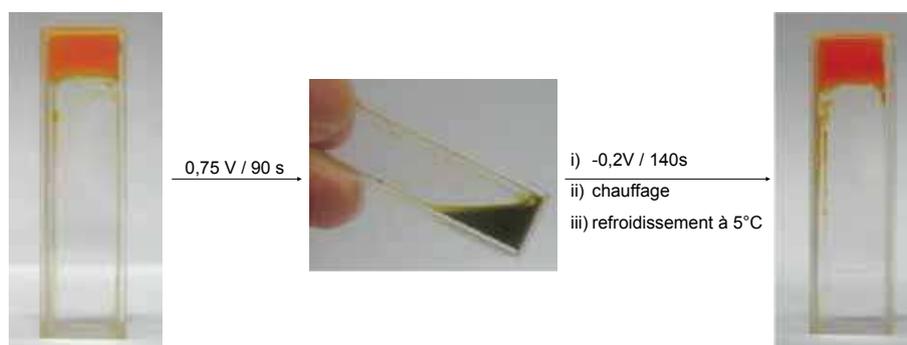
Figure III-15 : Structure du composé **c26** et schéma du raisonnement de la conception de cette structure (image reprise et adaptée de réf. 63).

⁶³ C. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*,16372.

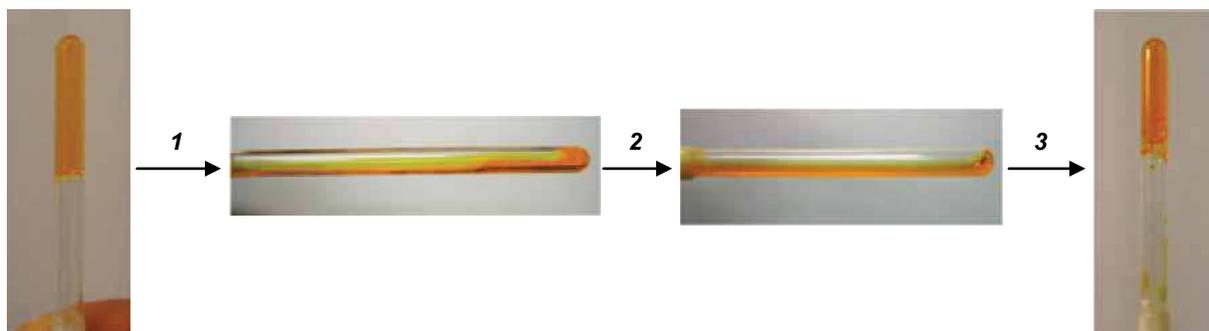
La réaction de **c26** dans cyclohexane avec TCNQ produit un gel vert foncé. Au contraire, dans d'autres solvants, le gel se désagrège et seulement des suspensions vertes sont obtenues. L'oxydation chimique ou électrochimique des gels de **c26** détruit également cet état. Ce phénomène est réversible, le gel pouvant être reformé à partir de la solution réduite.



a)



b)



c)

Figure III-16 : Composé **c27** (a) et illustration de sa dégradation réversible par oxydation électrochimique (b) et par irradiation UV-Vis (c ; 1 – irradiation dans UV pour 30 min., 2 – irradiation dans UV pour 1h, 3 – irradiation dans visible pour 2 h, suivie par chauffage à 50°C en obscurité, pour 18 h). Images reprises et adaptée de réf. 65.

D'autres exemples de modulation de la formation de gels par l'état d'oxydation des TTF ont été récemment décrits par ce groupe. Ainsi, le gel formé par un bis-cholestérol-TTF dans l'hexane est détruit par l'addition de I₂.⁶⁴ Le composé **c27**, dont l'agrégation est assurée également par des groupes cholestérol et qui contient tant une unité TTF qu'une fonction azobenzène, a été également synthétisé.⁶⁵ Ce composé forme des gels dans plusieurs solvants

⁶⁴ C. Wang, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 622.

⁶⁵ C. Wang, Q. Chen, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, Y. Huang, R. Zhao, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3092.

Ultérieurement, deux nouvelles phases pour le xérogel dopé de **c28**, γ et δ , ont été obtenues dans les conditions indiqués dans la Schéma III-4b.⁶⁷ Les deux phases sont conductrices et leur caractérisation par MET a mis en évidence des différences drastiques de morphologie (Figure III-17).

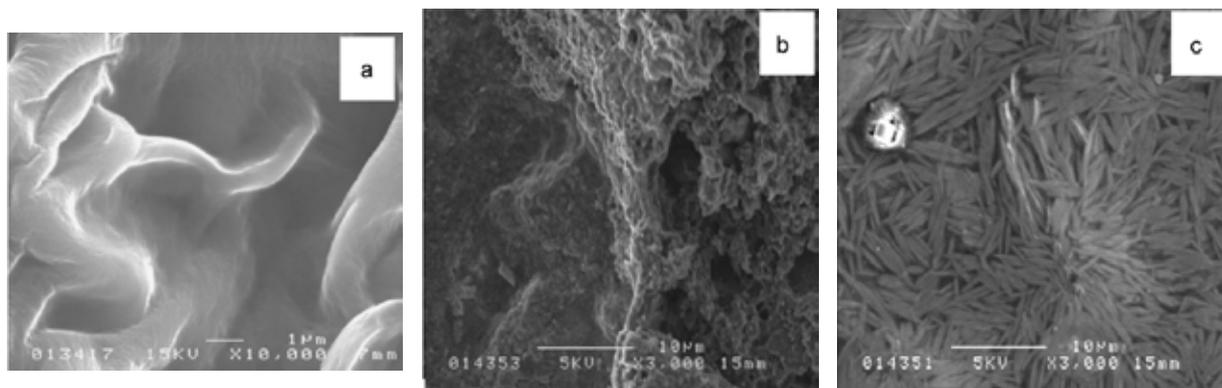


Figure III-17 : Images MET du xérogel **c28** non dopé (a) et des phases γ (b) et δ (c) du xérogel dopé à I_2 (images reprises de réf. 67)

Des xérogels avec des conductivités encore plus élevées ont été formés à partir de gels hybrides formés par **c28** et **c29** (Schéma III-4a), ce dernier étant obtenu par l'accrochage de **c28** sur des nanoparticules d'or.⁶⁸ Les images MET indiquent que les nanoparticules métalliques sont incluses dans les fibres formées.

Le composé **c30** forme des agrégats grâce tant aux liaisons hydrogène qu'aux interactions π - π et donne aisément des gels transparents dans les hydrocarbures.⁶⁹ L'étude par MET du xérogel montre des fibres épaisses de moins de 20 nm et avec une longueur de plusieurs micromètres. Remarquablement, la préparation du xérogel par l'immersion et l'enlèvement vertical d'une lamelle dans le gel, suivie par évaporation du solvant, conduit à un bon alignement des fibres dans une seule direction (Figure III-18).

⁶⁷ J. Puigmartí-Luis, E. E. Laukhina, V. N. Laukhin, A. Pérez Del Pino, N. Mestres, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 934.

⁶⁸ J. Puigmartí-Luis, A. Pérez del Pino, E. Laukhina, J. Esquena, V. Laukhin, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, A. G. Kanaras, R. J. Nichols, M. Brust, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1861.

⁶⁹ T. Kitahara, M. Shirakawa, S. I. Kawano, U. Beginn, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14980.

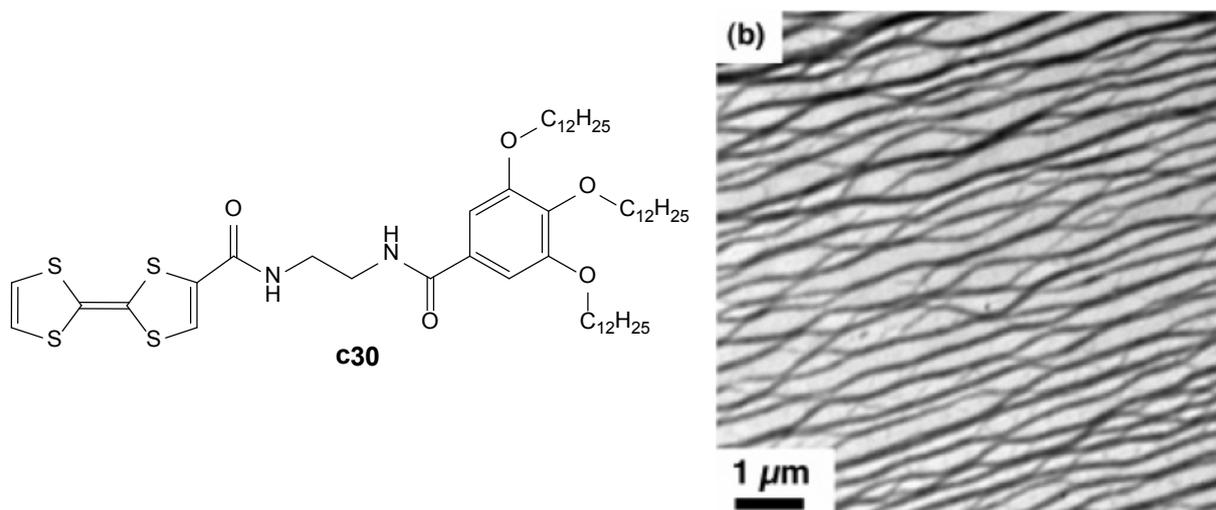


Figure III-18 : L'organogélifiant **c30** et image MET de son xérogel, montrant l'alignement des fibres (image reprise de réf. 69).

Des TTFs fonctionnalisés avec des aminoacides et des longues chaînes alkyles ont été également décrits.⁷⁰ Ils sont de mauvais gélifiants pour les solvants habituels, mais ils forment des gels avec des cristaux liquides aromatiques. Le dopage à l'iode du xérogel obtenu par cette voie rend les fibres conductrices avec un comportement métallique, des conductivités de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5} S·cm⁻¹ étant observées une semaine après le dopage.

Les composés **c31a-b** ne possèdent pas de fonctions qui forment des liaisons hydrogène et ils ne présentent qu'un faible caractère amphiphile. Des organogels de **c31a** ont été pourtant obtenus dans des mélanges CH₂Cl₂ (bon solvant) / CH₃CN (mauvais solvant).⁷¹ Pour ce composé le facteur principal pour l'agrégation vient vraisemblablement des interactions π - π et S...S des unités TTF. Au contraire, le composé **c31b**, très similaire à **c31a**, ne forme pas de gels, ce qui montre la sensibilité des équilibres impliqués.

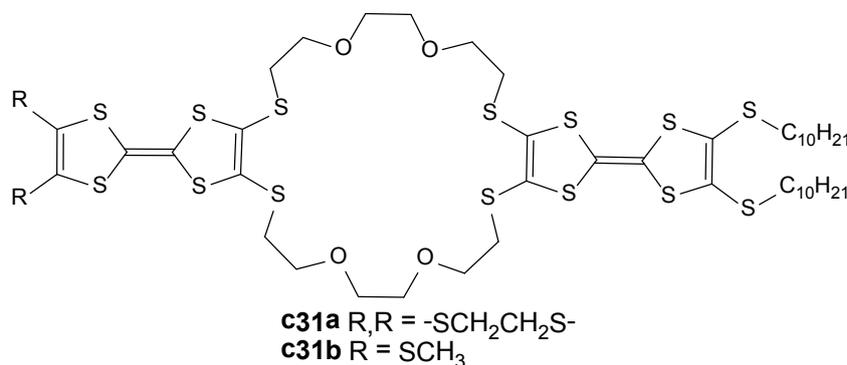


Schéma III-5

⁷⁰ T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769.

⁷¹ T. Akutagawa, K. Kakiuchi, T. Hasegawa, S. I. Noro, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko, J. Becher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7283.

Deux organogélifiants basés sur TTF de structure très simple et caractère amphiphile ont été décrits par Iyoda *et coll.* (Schéma III-6). L'acide **c32** forme des gels dans l'hexane et cyclohexane et donne des xérogels de structure fibreuse.⁷² Le composé **c33** ne peut pas établir des liaisons hydrogène, mais il gèle néanmoins des solvants comme l'hexane, le cyclohexane, la décane et l'éther diéthylique. Un échantillon de ce composé dont la morphologie n'est pas décrite a été dopé au diiode et s'est avéré être conducteur après ce traitement.⁷³

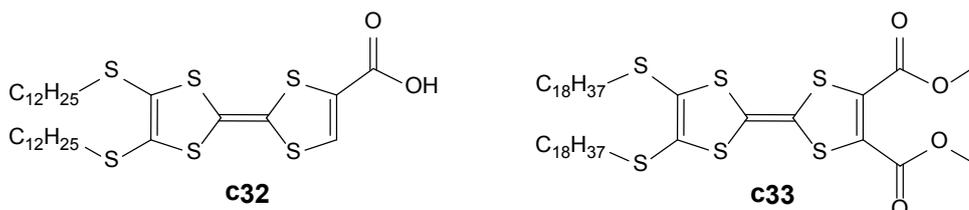


Schéma III-6

Un autre chemin pour la synthèse des organogélifiants implique l'utilisation des molécules discotiques incorporant le TTF. Ainsi, deux composés avec une structure très intéressante (Schéma III-7), synthétisés également par le groupe de Iyoda, ne forment pas de gels mais ils montrent une propension à l'auto-assemblage. Le TTF-annulene **c34a-b** présente des phénomènes de solvato- et thermochromisme en solution dus à cette agrégation et un matériau fibreux peut être obtenu à partir d'une solution dans THF/eau.⁷⁴ Le hexa-TTF **c35**, avec une structure plus flexible, a une tendance encore plus forte à l'agrégation. Des nanofils ont été obtenus par l'ajout d'un mauvais solvant dans une solution de ce composé. La diffraction de rayons X indique que ces fibres ont une structure colonnaire hexagonale. Très intéressant, des fibres conductrices avec le même type de structure ont été formées à partir du $c35^{+} \cdot ClO_4^{-}$.⁷⁵

⁷² H. Enozawa, Y. Honna, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1434.

⁷³ Y. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Enozawa, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 720.

⁷⁴ H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. I. Fukui, M. Iyoda, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1917.

⁷⁵ M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3072.

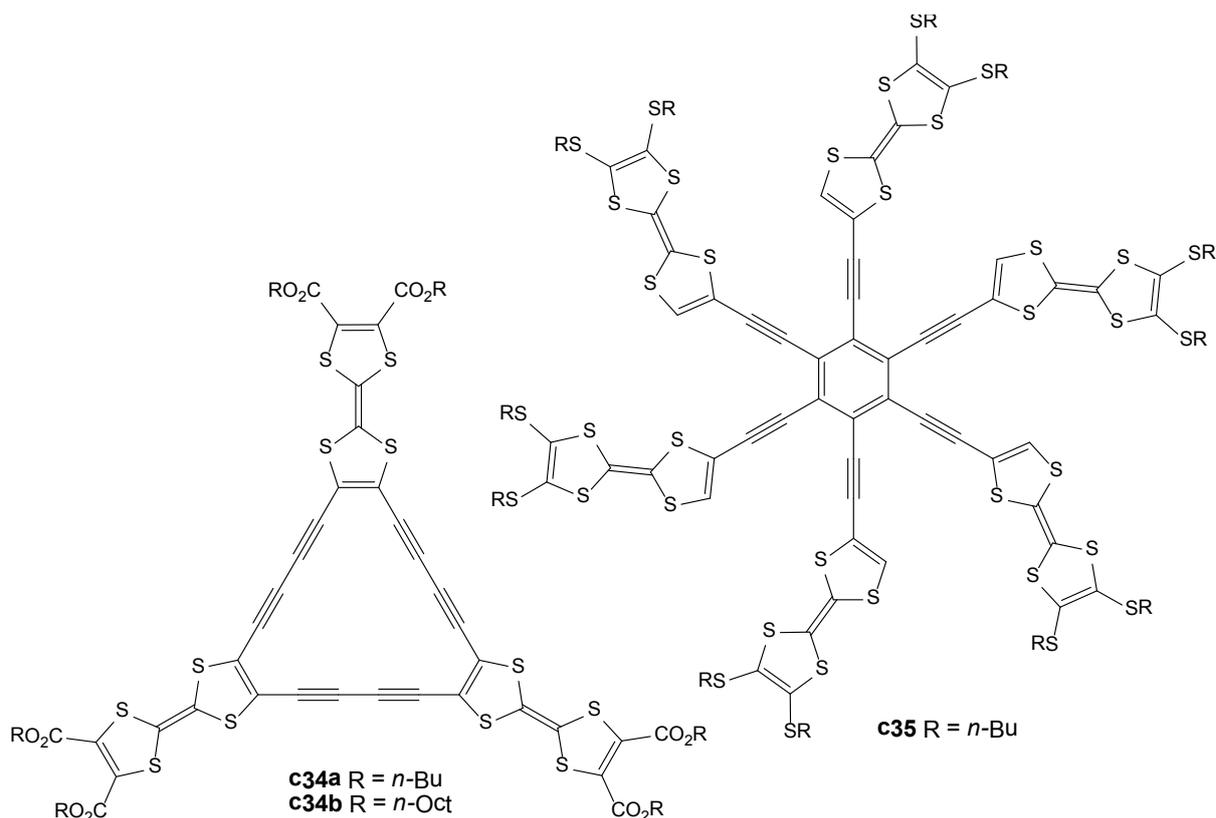


Schéma III-7

La phthalocyanine-éther-couronne fonctionnalisée avec des unités TTF **c36a** (Figure III-19a) a été synthétisée par Amabilino, Nolte *et coll.* afin de tirer bénéfice des propriétés d'agrégation de ce motif et des propriétés électroniques de la fonction phthalocyanine.⁷⁶ L'ajout de dioxane dans une solution de **c36a** dans le chloroforme produit un gel. L'analyse de ce gel montre l'existence de fibres hélicoïdales de plusieurs micromètres de longueur et 15-25 nm de largeur. Les deux hélicités sont observées (Figure III-19b). Pour expliquer la formation de ces structures, les auteurs proposent un empilement décalé des molécules, grâce aux interactions TTF - phthalocyanine (TTF-Pc) et TTF-TTF (Figure III-19d). Cette organisation est nouvelle si on considère les exemples de molécules analogues dépourvues d'unités TTF, pour lesquels l'interaction phthalocyanine - phthalocyanine est dominante, formant des empilements colonnaires (Figure III-19c).

⁷⁶ J. Sly, P. Kasák, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Górriz, P. Thordarson, D. B. Amabilino, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **2005**, 1255.

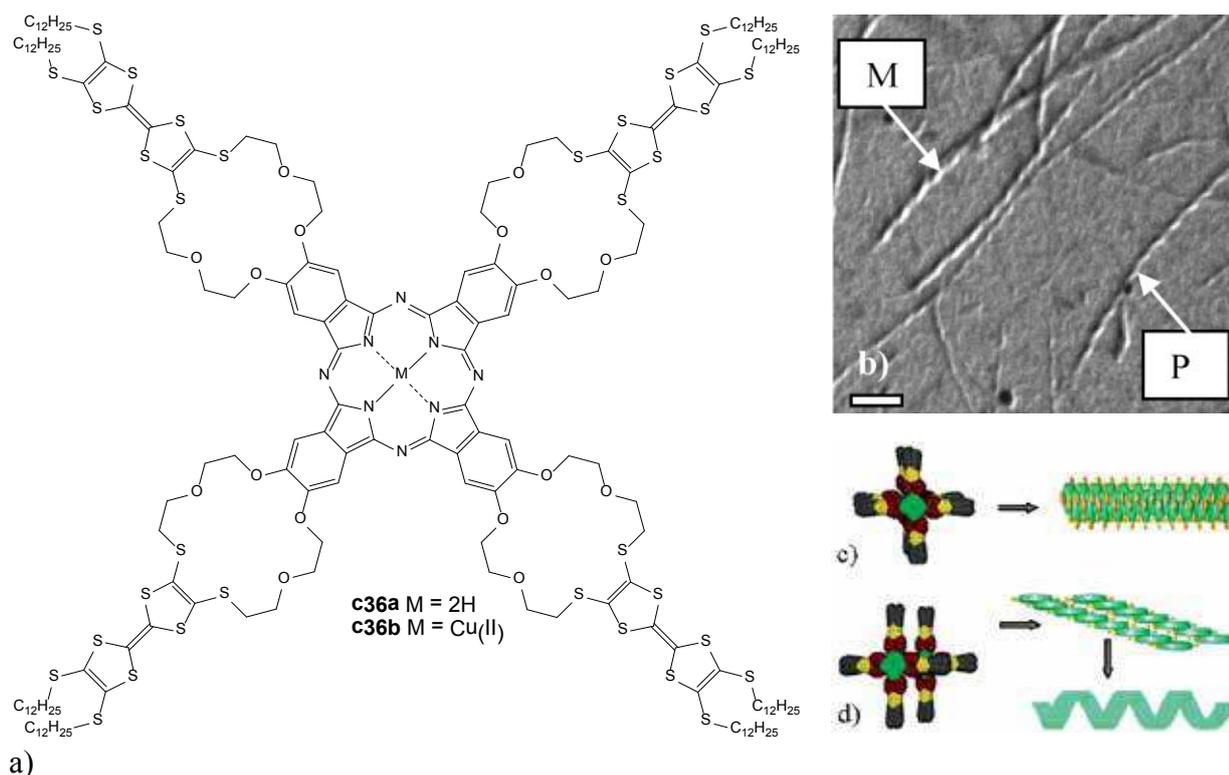


Figure III-19 : a) Structure des composés **c36a-b**. b) Fibres hélicoïdale observés par MET dans le gel de **c36a**. c), d) Modèle de l'empilement des molécules et de la formation des fibres en considérant comme dominantes les interactions Pc-Pc ou Pc-TTF. Images reprises et adaptées de réf. 76.

Finalement, le complexe de Cu(II) **c36b** a été utilisé pour des études de dopage. La formation d'un complexe de transfert de charge avec TCNQ dans DMSO et l'oxydation des unités TTF avec I₂ dans CH₂Cl₂ a été prouvée par spectroscopie FT-IR et UV. Pourtant, les auteurs ne font aucune mention du dopage des fibres à partir de ces composés.

5. Composés discotiques de symétrie C₃

Les molécules discotiques sont des molécules possédant un cœur plan en forme de disque, basé généralement sur des unités aromatiques, et des unités périphériques plus flexibles. Elles sont beaucoup utilisées dans la chimie supramoléculaire pour leur capacité à former de longs agrégats colonnaires par empilement. En effet, il existe de nombreux exemples de classes de composés de ce type qui forment des mésophases colonnaires, tels les triphenylènes, les phthalocyanines, les porphyrines etc.⁷⁷ Cette capacité à former des agrégats

⁷⁷ a) H. Eichhorn, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 88 ; b) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071 ; c) H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 264.

colonnaires n'est pas limitée aux composés purs, de telles associations peuvent être formées même en solution diluée dans des solvants appropriés.

A priori, les interactions π - π et les effets de séparation de phase caractéristiques à ces composés produisent des agrégats peu ordonnés. Mais l'introduction des forces intermoléculaires plus spécifiques comme les liaisons hydrogène ou des encombrements stériques peuvent mener à des colonnes plus rigides avec une architecture bien définie, généralement hélicoïdale. Ces attributs se retrouvent dans une classe de composés discotiques de symétrie C_3 étudiée par le groupe du professeur E. W. Meijer de l'Université de Eindhoven (Schéma III-8). Ces composés présentent une unité phényle entourée par trois groupes bipyridine et des fonctions amide qui peuvent participer à des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires.

Les molécules **c37a-c**, possédant neuf chaînes alkyle, ont été obtenues par une stratégie de synthèse convergente et ont été les premiers composés décrits de cette famille.⁷⁸ Les trois sont des cristaux liquides sur une large gamme de température et forment des gels dans des solvants comme l'hexane ou le cyclohexane. **c37a** forme des cristaux liquides également en solution dans des alcanes, présentant un comportement lyotrope.⁷⁹ Des composés chiraux, (*S*)-et (*R*)-**c37d** ont été obtenus par l'introduction des chaînes alkyle provenant de (*S*)-et (*R*)-citronnellol.^{80,81} Finalement, des agrégats colonnaires ont pu être construits dans des solvants polaires⁸² et même dans l'eau⁸³ en utilisant les composés **c37e-f** avec des chaînes oligo(éthylène oxyde).

⁷⁸ A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300.

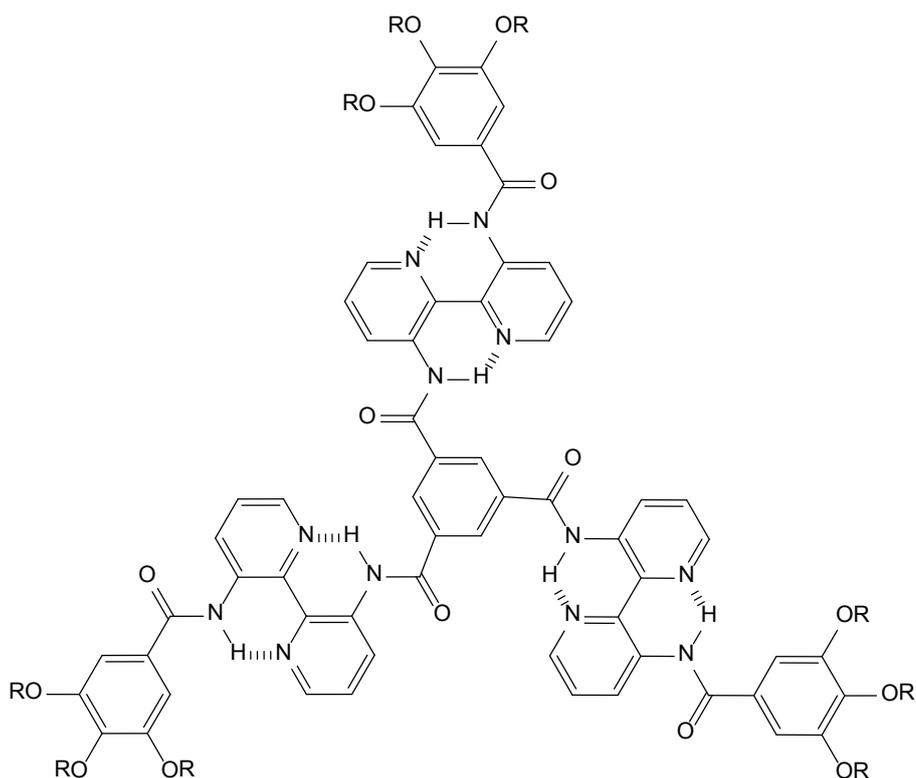
⁷⁹ A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 873.

⁸⁰ A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2648.

⁸¹ J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490.

⁸² L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6175.

⁸³ L. Brunsveld, B. G. G. Lohmeijer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2000**, 2305.



c37a R = *n*-C₆H₁₃; **c37b** R = *n*-C₁₂H₂₅; **c37c** R = *n*-C₁₈H₃₇;

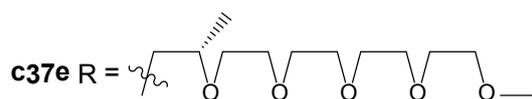
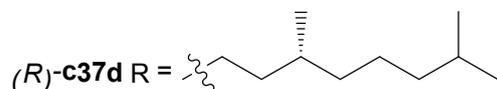
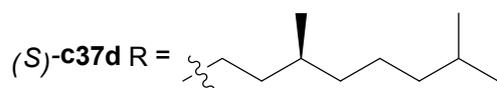


Schéma III-8

Pour mieux comprendre l'agrégation de ces molécules, les auteurs ont aussi modifié le cœur aromatique. Ainsi, une comparaison a été faite entre les tris-bipyridines synthétisées antérieurement et des composés de symétrie C_3 avec un cœur « moyen » (quatre unités phényle) ou « petit » (une seule unité phényle),⁸⁴ tout comme des analogues comportant des fonctions urée à la place des fonctions amide (Figure III-20).⁸⁵

⁸⁴ L. Brunsveld, A. P. H. J. Schenning, M. A. C. Broeren, H. M. Janssen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Lett.* **2000**, 292.

⁸⁵ J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759.

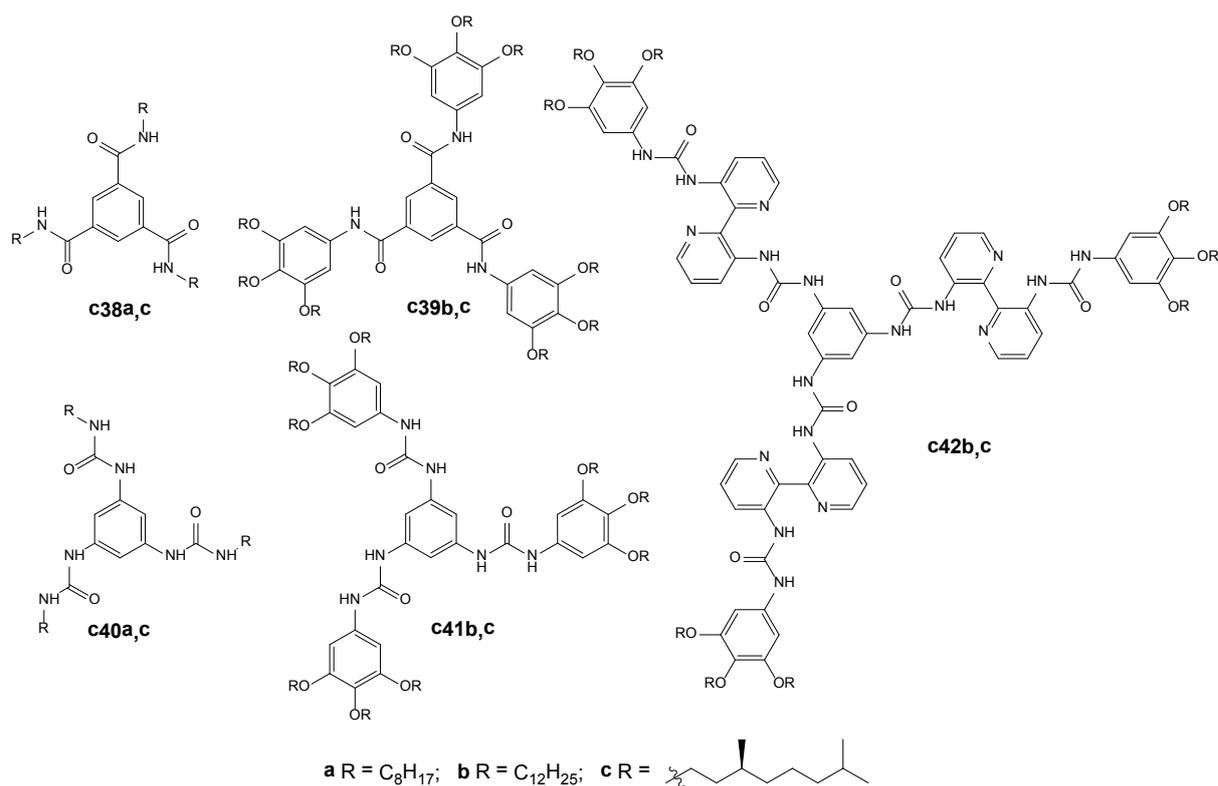


Figure III-20 : Variations sur les molécules de symétrie C_3 : cœur petit, moyen ou grand, fonctions amide ou urée, chaînes alkyle achirales ou chirales.

Finalement, des composés similaires mais désymétrisés (un bras différent des deux autres) ont été synthétisés pour évaluer l'importance de la symétrie dans l'agrégation.^{86,87}

Dans les pages suivantes, nous allons d'abord présenter les résultats qui caractérisent l'agrégation des composés de cette famille et des forces impliquées dans cette agrégation. Ensuite, nous allons discuter plusieurs caractéristiques des agrégats formés, particulièrement leur nature hélicoïdale. Enfin, nous allons nous arrêter sur les effets d'amplification chirale et sur les modèles proposés pour les expliquer.

a) Agrégation

Agrégation à l'état pur

La majorité des composés de type **c37** possédant des chaînes périphériques non polaires sont obtenus à l'état pur comme des solides huileux et montrent des caractéristiques

⁸⁶ P. J. M. Stals, J. F. Haveman, R. Martín-Rapún, C. F. C. Fitié, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124.

⁸⁷ M. H. C. J. van Houten, R. Martín-Rapún, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2258.

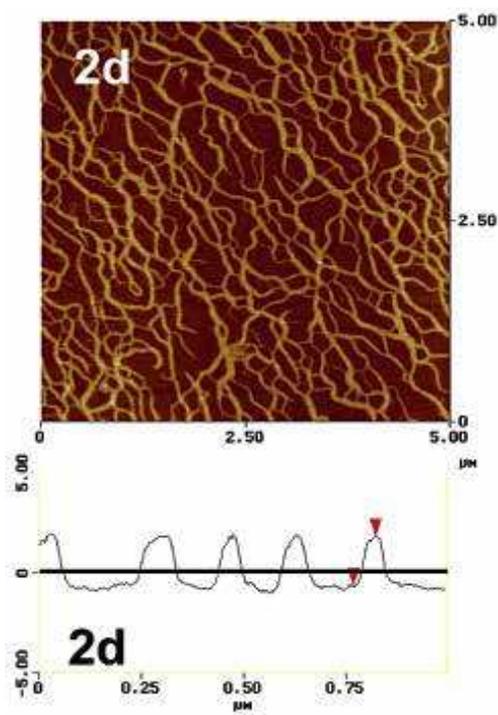
de cristaux liquides sur une large plage de températures.⁷⁸⁻⁸⁰ Par exemple, l'observation par microscopie en lumière polarisée montre que **c37a** est déjà en mésophase à température ambiante et atteint une phase isotrope seulement à 389 °C. Les composés **c38-39** sont aussi des cristaux liquides,⁸⁵ et également les composés désymétrisés qui ne possèdent plus que six chaînes alkyle.⁸⁷

L'étude par diffraction de rayons X sur **c37c** montre que la mésophase de ce composé est de type D_{ho} (Col_h), c'est-à-dire que les molécules forment des colonnes parallèles qui sont organisées de façon hexagonale.⁷⁸ Une réflexion bien définie à 3,5 Å et un anneau à 4,7 Å sont observés et sont associés par les auteurs à la distance entre deux disques et au désordre des chaînes aliphatiques, respectivement. Des distances inter-disques similaires, de 3,3 – 3,6 Å, sont retrouvés pour les autres composés de ce type.^{78,80,87} En ce qui concerne les distances intercolonnaires, elles varient entre 30 et 46 Å pour les composés **c37a-c**, en fonction de la longueur des chaînes périphériques. En considérant ces données et les modèles moléculaires compacts (*CPK models*) le diamètre du cœur aromatique a été estimé à environ 28 Å.

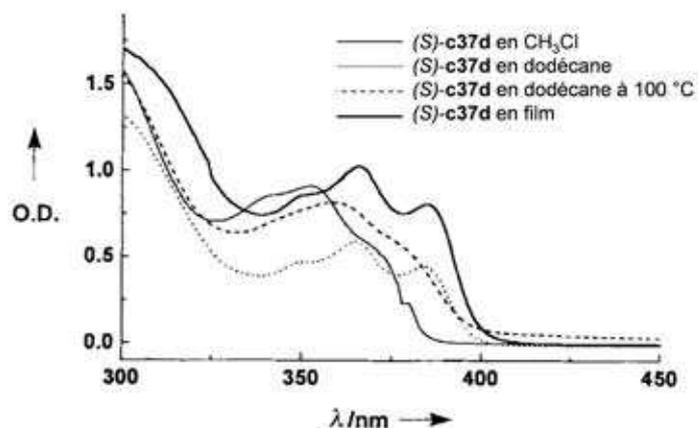
Agrégation en solution

La formation d'agrégats en solution est également bien documentée. Nous avons déjà mentionné la capacité de **c37a** à former des cristaux liquides dans des alcanes. A grandes concentrations (> 55 %) dans le dodécane, une mésophase D_{ho} similaire au composé pur est présente tandis que pour des concentrations de 7,6 – 28 % une mésophase nématique colonnaire est formée pour laquelle la température de transition en phase isotrope (T_{iso}) varie linéairement avec la concentration.⁷⁹

La majorité des composés mentionnés peuvent aussi former des gels dans les solvants appropriés. Généralement, les trisurées sont des meilleurs gélifiants que les trisamides, la trisurée **c40a** étant le seul composé qui peut être considérée comme un bon gélifiant. C'est également à partir des gels des trisurées, **c41c** et **c42c**, que les auteurs ont pu obtenir des échantillons qui montrent clairement, sous AFM, des réseaux fibrillaires (Figure III-21a). L'épaisseur de ces fibres, d'environ 2 – 4 nm, correspond bien au diamètre calculé des molécules tandis que leur longueur peut atteindre 2 µm.⁸⁵



a)



b)

Figure III-21 : a) Image AFM et profil d'hauteurs de fibres obtenues à partir de **c41c**. Image reprise de réf. 85. b) Spectre UV de (*S*)-**c37d** en chloroforme ($c = 1,7 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm), en dodécane ($c = 1,7 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm) et comme film. Figure reprise et adaptée de réf. 80.

L'agrégation de molécules peut être détectée également par des méthodes spectroscopiques. Ainsi, les solutions de (*S*)-**c37d** en chloroforme et dodécane présentent, à température ambiante, des spectres d'absorption UV-Vis avec des différences claires au niveau des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ des fonctions bipyridine (Figure III-21b). Le spectre de la solution en dodécane est en effet très similaire avec celui obtenu pour un film du produit pur. Au contraire, à 100 °C la même solution présente un spectre UV-Vis proche de celui en chloroforme. Tout cela indique que, en dodécane à température ambiante, les molécules sont organisées dans des agrégats similaires avec ceux présents dans la mésophase D_{ho} mais qu'à haute température ces agrégats sont solubilisés.

Enfin, une preuve originale de l'agrégation a été obtenue par l'étude de la cinétique de la fluorescence en utilisant un dispositif de fluorescence picoseconde. Ainsi, la durée de vie moyenne de l'état excité de **c37b** passe d'environ 300 ps dans le chloroforme, solvant dans lequel les molécules sont dissoutes, à environ 4 ns dans l'heptane.⁸⁸ Cet accroissement par un ordre de grandeur s'explique par la rigidité accrue des molécules impliquées dans l'agrégation, ce qui limite les façons dont l'état excité peut céder de l'énergie. Un effet similaire est observé pour le composé **c37e**.⁸²

⁸⁸ P. Toele, J. J. van Gorp, M. Glasbeek, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10479.

Forces impliquées dans l'agrégation

Il existe plusieurs interactions qui déterminent l'agrégation des composés de cette famille. D'abord, particulièrement à l'état pur, la structure des molécules détermine une séparation de phase entre les cœurs aromatiques et les chaînes alkyle. De manière similaire, dans certains solvants (des alcanes pour **c37a-e** et solvants protiques pour **c37e-f**) des effets solvophobes favorisent la formation des domaines contenant la partie centrale des molécules. Cet arrangement conduit ensuite à un empilement π - π des cœurs aromatiques élargis des molécules. Une conséquence de cet empilement est le déplacement des bandes d'absorption UV.^{80,82,87} Egalement, les signaux des protons aromatiques en ¹H-RMN sont élargis ou peuvent même disparaître pour les molécules agrégées.⁸²

Finalement, l'organisation des molécules est complétée par les liaisons hydrogène intermoléculaire pouvant être établies entre les fonctions amide ou urée. La formation de ces liaisons dans les 1,3,5-benzenetricarboxamides a été prouvée expérimentalement⁸⁹ et étudiée en détail par des méthodes DFT.⁹⁰ Dans les composés **c37-c42** elles sont détectées en spectroscopie IR par les vibrations C-O et N-H, à l'état pur ou en solution.⁸⁵

Le rôle de ces liaisons hydrogène est bien mis en évidence par l'agrégation du composé chiral **c37e**.⁸² Ce composé est un cristal liquide à l'état pur et qui, grâce à ses chaînes oligo(éthylène oxyde), peut former des agrégats en solution diluée dans les solvants polaires. L'étude en température de l'absorption UV-Vis d'une solution dans le *n*-butanol montre que, comme attendu, à 100 °C un spectre similaire à celui dans le chloroforme est retrouvé, correspondant aux molécules dissociées en solution. A -10 °C, un déplacement bathochrome d'environ 10 nm est observé, prouvant l'agrégation. Pourtant, entre les deux extrêmes, deux transitions distinctes sont observées : une transition abrupte autour de 20 °C et un changement gradué à partir de 30 °C tout au long du chauffage jusqu'à 100 °C (les températures sont données pour $c = 2,7 \cdot 10^{-5}$ M). Ce comportement est confirmé par l'étude en température du spectre ¹H-RMN alors que par dichroïsme circulaire (CD) une perte très rapide du signal est observée à une température qui correspond à la première transition (*pour l'origine de ce signal vide infra*). Les diverses techniques indiquent que cette transition à basse température est un phénomène coopératif qui varie assez peu en température avec la variation de la concentration et qui, d'après les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC),

⁸⁹ K. Hanabusa, C. Koto, M. Kimura, H. Shirai, A. Kakehi, *Chem. Lett.* **1997**, 429.

⁹⁰ I. A. W. Filot, A. R. A. Palmans, P. A. J. Hilbers, R. A. van Santen, E. A. Pidko, T. F. A. de Greef, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13667.

présente dans tous les cas une enthalpie d'environ 50 kJ/mol. Les auteurs expliquent ces deux transitions par l'existence de deux types d'agrégats : des agrégats rigides et ordonnés, analogues à ceux formés par d'autres composés de ce type, à basse température et un nouveau type d'agrégats, moins ordonnés, à plus haute température. En effet, à la température de la première transition la solubilité du composé dans le *n*-butanol est encore trop faible pour commencer à dissoudre les agrégats mais suffisante pour permettre aux molécules de solvant de pénétrer à l'intérieur de la pile et d'interférer avec les liaisons hydrogène établies entre les disques. Une perte importante de la rigidité et de l'organisation des piles en est le résultat. A des températures plus grandes, la dissolution graduée de ces nouveaux agrégats correspond à la deuxième transition.

b) Nature des agrégats

L'existence de ces liaisons hydrogène intermoléculaires, semblables à celles présentes dans les hélices α , engendre pourtant une question, dans le sens où la distance entre deux liaisons hydrogène superposées ($\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$) est de 5,5 Å tandis que les mesures de diffraction des rayons X montrent que la distance interdisque est d'environ 3,4 Å.⁸¹ Parallèlement, la modélisation (*CPK model*) de la molécule montre que, à cause des encombrements stériques autour du phényle central, le cœur étendu de ces molécules n'est pas parfaitement plan.⁷⁸ Une légère torsion existe entre les groupes bipyridine, ensemble avec les fonctions amide, et le plan moyen, donnant au cœur de la molécule une forme d'hélice. Ces deux observations permettent de mieux comprendre l'interaction entre les disques au sein d'une pile. Quand deux molécules dimérisent, la conformation la plus stable est celle où les bipyridines sont tournées dans le même sens et où une des molécules est décalée d'un certain angle par rapport à l'autre. Cette rotation a le double avantage d'améliorer l'empilement π - π et de ramener les fonctions amide dans la bonne position et à la bonne distance pour former des liaisons hydrogène. Il est aussi possible que cela soit accompagné par une déviation de la coplanarité au sein des unités bipyridine. L'addition subséquente d'autres molécules à ce noyau respecte les mêmes règles, avec le résultat que la pile formée aura une structure hélicoïdale (Figure III-22).

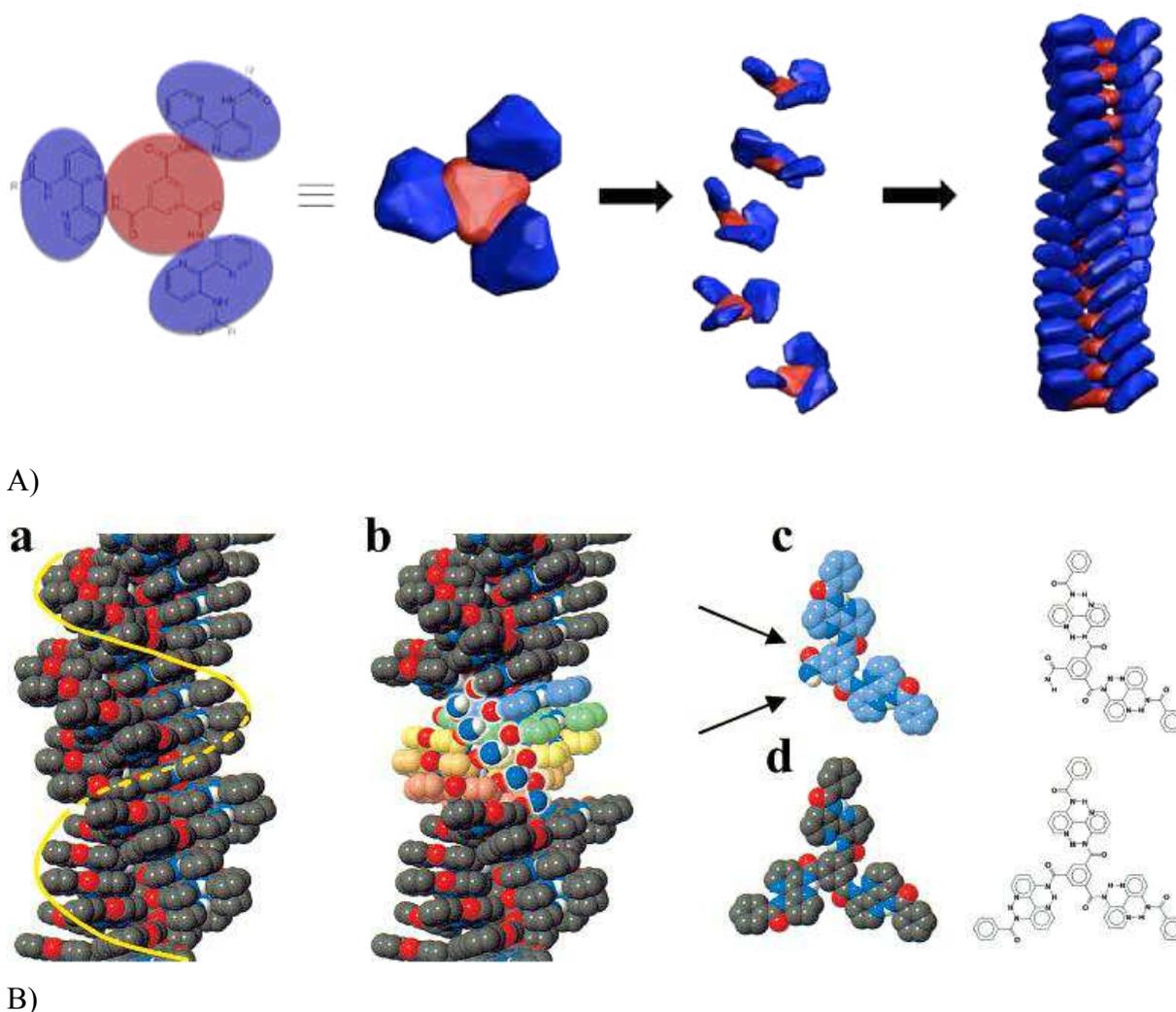


Figure III-22 : A) Schéma de l'agrégation des molécules dans une pile hélicoïdale. B) a) Modèle d'une pile hélicoïdale avec un pas de neuf molécules. Pour clarté seulement le cœur des molécules est représenté. b) La même pile, mais pour quelques disques une partie de la molécule a été effacé pour visualiser les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les fonctions amide. c, d) Vue du haut de deux types de disques utilisés pour construire le modèle b ; les flèches pointent les atomes impliqués dans les liaisons hydrogène. Légende : O - rouge, N - bleu, H - blanc, C - autres couleurs. Figure B reprise de réf. 82.

Il en résulte donc que, grâce à la structure des molécules individuelles, les agrégats formés par ces composés sont des objets intrinsèquement chiraux. Cependant, cette chiralité n'est pas toujours observable. D'abord, même dans le cas où des fibres ont été obtenues, elles ont été trop fines pour révéler une structure interne, même par microscopie à force atomique. La diffraction de rayons X donne une série de réflexions qui suggèrent un ordre hélicoïdal mais les informations qui peuvent être tirées sont limitées.^{78,87}

Les agrégats des composés C_3 achiraux dans des solvants habituels contiennent autant de molécules impliquées dans des domaines d'une hélicité comme dans les domaines

d'hélicité inverse et, par conséquent, ne présentent pas de signal de dichroïsme circulaire (CD). Les composés possédant des chaînes chirales à la périphérie ne présentent pas toujours de spectre CD dans de solvants comme le chloroforme, dans lesquels les molécules sont dissoutes, mais dans les conditions où la formation des agrégats est possible des signaux CD forts sont obtenus. Pour le composé **c37d** tant l'énantiomère *S* que l'énantiomère *R* ont été synthétisés et montrent des spectres CD en miroir (Figure III-23).

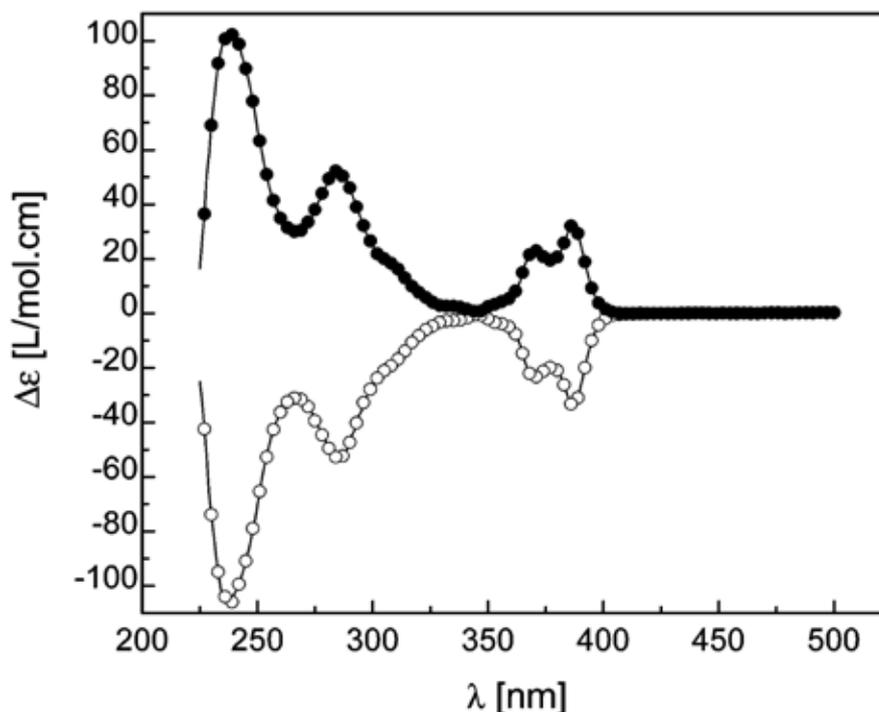


Figure III-23 : Spectres CD de (*S*)-**c37d** (cercles vides) et (*R*)-**c37d** (cercles pleins) dans *n*-octane ($c = 2,49 \cdot 10^{-5}$ M). Figure reprise de réf. 81.

Notons dans ces spectres les deux bandes à $\lambda_{\max} = 387$ et 369 nm, associées avec la transition $\pi\text{-}\pi^*$ des groupes bipyridine,⁸⁰ bandes qui se retrouvent également dans les spectres CD des autres composés de cette famille contenant des bipyridines.^{82,83,85}

Une préférence pour une certaine hélicité peut être introduite aussi par le biais d'un solvant chiral. Ainsi, si le composé achiral **c37a** est dissout dans (*R*)-(-)-diméthyl-octane, solvant qui correspond aux chaînes périphériques de (*S*)-**c37d**, un spectre CD similaire et de même signe que celui de ce dernier composé est obtenu. Cet effet implique que l'interaction entre les chaînes périphériques et les molécules de solvant jouent un rôle très important dans l'agrégation.

La possibilité de mesurer le spectre CD des agrégats en solution a donné accès à une technique puissante et facile pour étudier ces composés, technique que les auteurs ont utilisé de plusieurs manières. D'abord, la spectrométrie CD a été essentielle pour l'étude des phénomènes d'amplification de la chiralité, que nous allons discuter en détail à la fin de ce sous-chapitre. Ensuite, il s'est révélé très facile d'étudier le comportement des agrégats chiraux en fonction de température en suivant la variation de l'intensité des signaux CD. Ainsi, l'hypothèse de la dissolution des agrégats par chauffage a été confirmée par la diminution en intensité et la disparition subséquente des spectres CD.

Enfin, une propriété importante de certains agrégats a été démontrée par la spectroscopie CD, c'est-à-dire leur nature dynamique. En effet, lors des changements de température, le spectre CD retrouve très vite une position d'équilibre pour des composés comme (*S*)-**c37d**, **c38c** et **c40c**.⁸⁵ Egalement, dans les expériences d'amplification de la chiralité impliquant (*S*)-**c37d** et **c37a** dans hexane, l'effet « sergents et soldats » apparaît de manière presque instantanée après le mélange des solutions.⁸⁰ Tout cela pointe vers un processus d'agrégation très dynamique, avec des piles qui peuvent échanger des molécules avec le solvant ou d'autres piles. Par conséquent, des propriétés comme le degré d'agrégation, la longueur des agrégats ou l'orientation des hélices se trouvent sous contrôle thermodynamique pour ces systèmes.

Les auteurs expliquent cette nature dynamique par, d'une part, la symétrie C_3 des molécules, qui génère un espace libre autour des piles et, d'autre part, par une balance délicate des liaisons secondaires qui provoquent l'agrégation. Il paraît, en effet, qu'une agrégation trop efficace peut empêcher l'échange de molécules. Ainsi, des molécules qui diffèrent de **c37** seulement par l'ajout de substituants méthoxy sur les unités bipyridine ou des composés de symétrie C_3 contenant des groupes diphenylpyrazine donnent naissance à des interactions π - π plus fortes, ce qui améliore l'agrégation, mais ne montrent aucun effet « sergents et soldats ».⁹¹

Egalement différent est le comportement des composés **c41-c42**, qui contiennent des fonctions urée.⁸⁵ Le chauffage de solutions actives en CD conduit à une perte de signal rapide et, en refroidissant, un phénomène d'hystérésis. En effet, le regain de l'intensité initiale du signal CD après refroidissement se fait en 1,5 h pour **c42c** et même en 2 jours pour **c41c**. Aussi, observer un effet « sergents et soldats » pour ces composés est difficile : la paire

⁹¹ E. W. Meijer, J. A. J. M. Vekemans, A. R. A. Palmans, P. Breure, J. De Kraker, L. Brunsveld, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 902.

c42b/c montre toujours un comportement linéaire entre le signal CD et la quantité de produit chiral tandis que pour **c41b/c** une amplification de la chiralité par 2 a été obtenue seulement en prémélangeant les composés en chloroforme. A partir de ces observations les auteurs concluent que l'agrégation des composés contenant des fonctions urée est plus sous contrôle cinétique. Les piles s'organisent plus lentement mais elles ont un caractère rigide, ce qui empêche le réarrangement des molécules contrairement aux cas des composés avec des unités amides.

c) Amplification de la chiralité

Le principe « sergents et soldats » est documenté de manière abondante dans cette famille de composés. L'intensité du signal CD du (*S*)-**c37d** pur est retrouvée pour un mélange **c37a**/*(S)*-**c37d**, de la même concentration totale, contenant seulement 2,5 % de composé chiral.⁸⁰ Cette valeur est indépendante de la concentration totale, au moins jusqu'à environ 10^{-6} - 10^{-5} M. Le même pourcentage de composé chiral est nécessaire pour maximiser le signal CD dans le cas des trisamides « petits » **c38a** et **c38c** (Figure III-24a).⁸⁴ Les composés **c37e/c37f** montrent un effet « sergents et soldats » fort dans *n*-butanol, qui reste appréciable même dans l'eau.⁸⁴ Enfin, un faible effet a été également observé pour les « urées moyennes » **c41b/c41c**.⁸⁵

Notons que dans certains cas, par exemple pour 10 % de composé chiral dans le système **c37a**/*(S)*-**c37d** et aussi pour le système **c37e/c37f**, un signal légèrement plus intense que celui du composé chiral pur peut être obtenu. Cet effet apparemment paradoxal est attribué à un meilleur empilage apporté par le composé achiral. En effet, il est raisonnable de penser que, dans ce cas, la contribution à l'effet Cotton d'une hélice de molécules achirales soit plus importante que la même hélice composée de molécules chirales. Or, pour le cas cité, toutes les molécules du mélange forment probablement des hélices d'un seul sens mais leur empilage est toujours proche de celui retrouvé dans le composé achiral pur.

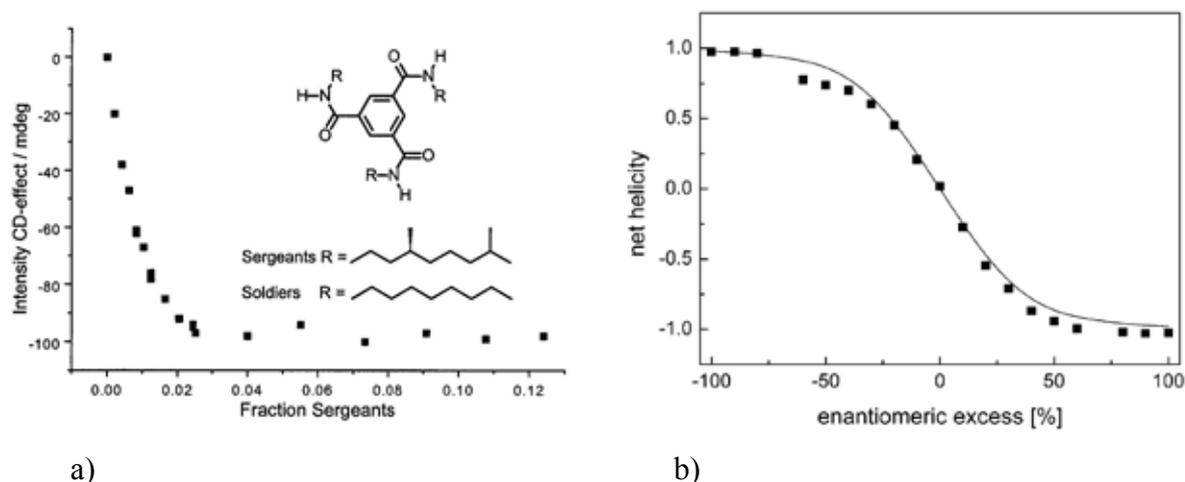


Figure III-24 : a) Intensité du spectre CD à 224 nm de mélanges **c38a/c** en fonction de la fraction de **c38c** ($c_{\text{totale}} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ M en heptane). Figure reprise de réf. 84. b) Hélicité nette, prise comme le signal CD normalisé, en fonction de l'excès énantiomérique pour les mélanges de (*S*)-**c37d** et (*R*)-**c37d** (*n*-octane, 20 °C). La ligne continue représente la meilleure approximation théorique d'après le modèle de van Gestel. Figure reprise de réf. 81.

Parmi les composés de symétrie C_3 , **c37d** a été synthétisé par le groupe de Meijer sous la forme de ses deux énantiomères pour examiner le principe du « règne de la majorité ». ⁸¹ Le résultat de cette expérience a été positif, étant donné que l'intensité du spectre CD dépend d'une manière fortement non-linéaire de l'excès énantiomérique (Figure III-24b). En considérant que pour les énantiomères purs l'hélicité nette est égale à 1, c'est-à-dire que toutes les molécules ont la même hélicité, les auteurs ont déterminé que 50 % de l'hélicité nette est obtenue pour un ee de ± 20 %, à 20 °C. Cet effet non-linéaire reste même après chauffage à 50 °C, bien que l'intensité du signal CD soit diminuée de manière générale.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte de ces phénomènes d'amplification de la chiralité. Le premier a été développé par E. E. Havinga pour les expériences de « sergents et soldats » avec (*S*)-**c37d** et **c37a**. ⁸⁰ Ce modèle prend en compte deux grandeurs : la constante d'association K , considérée comme constante toute au long de l'agrégation (modèle isodesmique), et la « longueur coopérative » L_c définie comme le nombre moyen de molécules entre deux renversements d'hélice dans le composé achiral pur. Une molécule chirale est supposée pouvoir induire son hélicité jusqu'à une distance de s unités, de telle manière que $L_c = 2s + 1$. L'application de ce modèle aux résultats expérimentaux trouve $K \approx 10^{-8}$ L·mol⁻¹ et $L_c \approx 81$, c'est-à-dire un « sergent » détermine l'hélicité de 80 soldats.

Chimiquement, il est raisonnable de considérer que, dans un agrégat colonnaire, les interactions entre molécules voisines soient dominantes. A partir de cette considération, Jeroen van Gestel *et coll.* ont conçu une famille de modèles mathématiques, applicables généralement à des polymères supramoléculaires hélicoïdaux. Leur approche a été de ramener ce problème à un déjà connu et d'utiliser le modèle d'Ising monodimensionnel à deux composantes. Ce modèle donne une description du phénomène du ferromagnétisme prenant en compte seulement les interactions entre les spins adjacents.

Nous allons présenter en détail seulement la modélisation proposée pour l'effet « règne de la majorité »⁹² tandis que pour les autres variantes seulement une présentation brève sera faite.

Le cas examiné est celui d'une pile hélicoïdale composé des deux énantiomères d'un monomère chiral. La pile a une longueur de N monomères, avec $N \gg 1$, et présente des domaines d'une certaine hélicité séparés par inversion de l'hélice. Le nombre total de monomères N est constant mais la composition de la pile peut changer, de telle manière que la distribution des deux énantiomères est déterminée par l'équilibre thermodynamique.

Ces conditions sont respectées pour le système des deux énantiomères de **c37d**, compte tenu du caractère dynamique des agrégats et du fait que, au moins pour la température ambiante et pour des concentrations pas très faibles, il a été trouvé que les intensités, tant de l'effet Cotton comme de l'effet « règne de la majorité », sont insensibles à la variation de la concentration. Autrement dit, les agrégats sont en effet longs.

Deux situations défavorables en énergies sont considérées : le renversement du sens de l'hélice et la présence d'une molécule d'un certain énantiomère dans un domaine d'hélicité non-préférée. Exemplifiant avec les composés de Meijer, la première correspond à la déformation du cœur d'une molécule dont les voisins ont des hélicités opposées tandis que la deuxième résulte des encombrements stériques au niveau des chaînes alkyle chirales. Plus rigoureusement, les auteurs posent que toutes les liaisons entre les monomères sont hélicoïdales, soit d'une hélicité soit de l'autre. Ces liaisons sont notés avec « + » et « - » et sont assimilées aux spins dans le modèle d'Ising. Les deux énantiomères sont aussi notés avec « + » et « - », de telle manière que l'énantiomère « + » forme des liaisons « + » à l'état pur et vice-versa. Deux énergies libres sont définies : l'énergie de renversement d'hélice R apparaît quand une liaison « - » suit une liaison « + » ou vice-versa, tandis que l'énergie de discordance W est considéré chaque fois qu'une liaison est précédée ou suivie par un

⁹² J. van Gestel, *Macromolecules* **2004**, 37, 3894.

monomère de signe contraire. Notons que cette définition de W suppose que l'encombrement entre deux monomères de même chiralité qui se trouvent dans une hélice non-préférée (ex. monomère « + », liaison « - », monomère « + ») est exactement deux fois plus grand que celui entre deux énantiomères différents (ex. monomère « + », liaison « + », monomère « - »).

Avec ces considérations, l'Hamiltonien peut être défini et le problème résolu d'une manière similaire au modèle d'Ising. Au cours de cette résolution il devient convenable d'utiliser les facteurs de Boltzmann $w = e^{-W}$ et $\sigma = e^{-2R}$. Afin de confronter le modèle avec les résultats expérimentaux, il faut trouver la relation qui lie l'hélicité nette η , définie comme la fraction de liaisons « + » moins la fractions de liaisons « - », grandeur proportionnelle avec l'intensité du signal CD, avec l'excès énantiomérique x . Cette relation pourrait théoriquement être dérivée analytiquement mais ceci devient vite très compliqué et les auteurs ont préféré de trouver des solutions numériques.

Plusieurs cas résultent, d'après les valeurs de σ et w . Pour σ très petit (R tend vers infini) l'effet « règne de la majorité » est important, et d'autant plus fort que l'énergie de discordance W est faible. En effet, comme les renversements d'hélice sont très rares, une énergie de discordance faible permet à plus de monomères de l'énantiomère minoritaire d'entrer dans les domaines formés par l'énantiomère majoritaire. Dans l'autre extrême, pour $\sigma = 1$ ($R = 0$) il n'existe pas d'amplification chirale, η étant une fonction linéaire de x . Comme, dans ce cas le renversement d'hélice n'étant pas pénalisé, chaque monomère adopte la conformation préférée.

Considérons maintenant le cas de $\sigma = 10^{-3}$, ce qui correspond à une valeur modérée de $R = 3,5 k_B T$ (8,7 kJ/mol; Figure III-25). Deux cas limite se présentent : $w = 0$ et $w = 1$. Dans le premier cas, l'énergie de discordance est infinie et les deux énantiomères ne peuvent plus se mélanger au sein du même domaine hélicoïdal, donc il n'y a pas de « règne de la majorité ». Dans le deuxième cas, il n'y a pas d'énergie de discordance et on arrive dans une situation similaire à celle d'un composé achiral : il y a toujours autant de liaisons dans un sens que des liaisons dans l'autre sens.

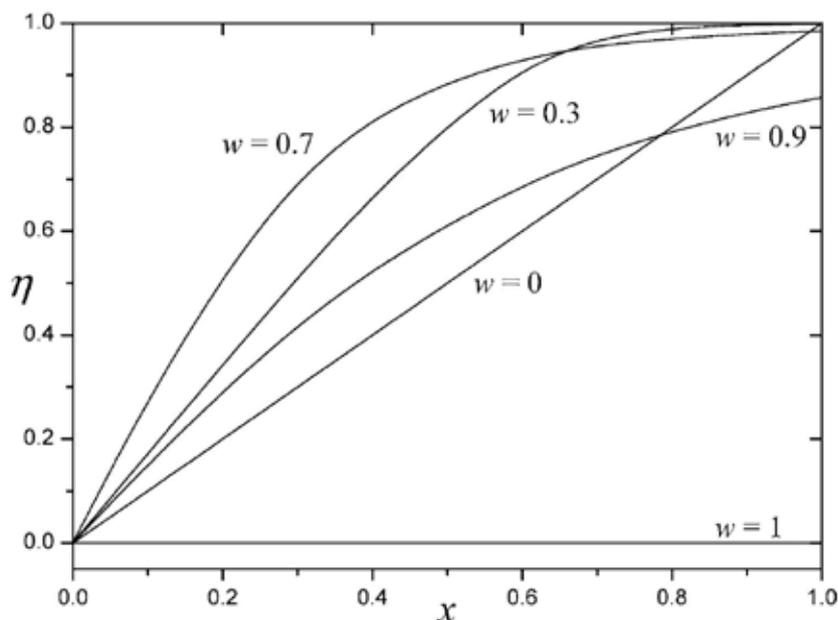


Figure III-25 : L'hélicité nette par rapport à diverses valeurs du paramètre $w = e^{-W}$ et une valeur de l'énergie de renversement d'hélice de $3,5 k_B T$ (figure reprise de réf. 92).

Le cas des valeurs intermédiaires de w est plus complexe. L'amplification chirale est présente et elle varie d'une façon fortement non-linéaire avec w . Il faut noter aussi que, pour des valeurs de W petits, il est possible de ne pas atteindre une hélicité nette égale à celle des composés chiraux purs. En conséquence la mesure expérimentale d'une intensité maximale en CD peut ne pas correspondre avec $\eta = 1$.

En utilisant ce modèle avec des résultats expérimentaux les valeurs pour l'énergie de renversement d'hélice et l'énergie de discordance peuvent être calculées. Les auteurs ont ainsi considéré le cas de (*S*) et (*R*)-**c37d** et ont retrouvée une courbe qui approxime très bien les points expérimentaux (Figure III-24b) pour des valeurs de σ et w d'environ 10^{-3} et 0,7 (plus exactement $R = 7,8$ kJ/mol et $W = 0,94$ kJ/mol).^{81,92}

Les auteurs ont utilisé la même approche également pour le principe « sergent et soldats », toujours dans la limite de chaînes très longues.⁹³ Dans ce cas seulement l'énergie de renversement d'hélice R est considérée. Leur modèle peut prendre aussi en compte des contributions différentes des monomères achiraux et chiraux à la formation du signal CD. L'application au système **c37e/c37f** dans l'eau donne une bonne approximation et trouve une énergie de renversement d'hélice d'environ $2,5 k_B T$ (6,2 kJ/mol) et une contribution des monomères chiraux qui est seulement 0,65 de celle des monomères achiraux. Un

⁹³ J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *Macromolecules* **2003**, 36, 6668.

développement ultérieur a permis d'éteindre la portée de ce modèle théorique également pour le cas dans lequel les agrégats ne sont plus très longs.⁹⁴

6. Objectifs du présent travail

Afin d'avancer vers la synthèse de conducteurs chiraux nous avons choisi de combiner le motif de symétrie C_3 développé par le groupe de Meijer avec des unités TTF (Figure III-26). Dans cette structure, le cœur aromatique (en rouge sur la figure) assure l'agrégation et le positionnement des tétrathiafulvalenes (en jaune) de telle manière qu'un arrangement hélicoïdal des unités électroactives soit possible. Chaque unité TTF peut porter deux chaînes périphériques (en bleu) qui peuvent varier. La capacité des TTF d'établir des interactions intermoléculaires $S\cdots S$ devrait s'ajouter aux autres forces intermoléculaires et ainsi contribuer à l'organisation supramoléculaire des briques de départ aux niveaux hiérarchiques successifs.

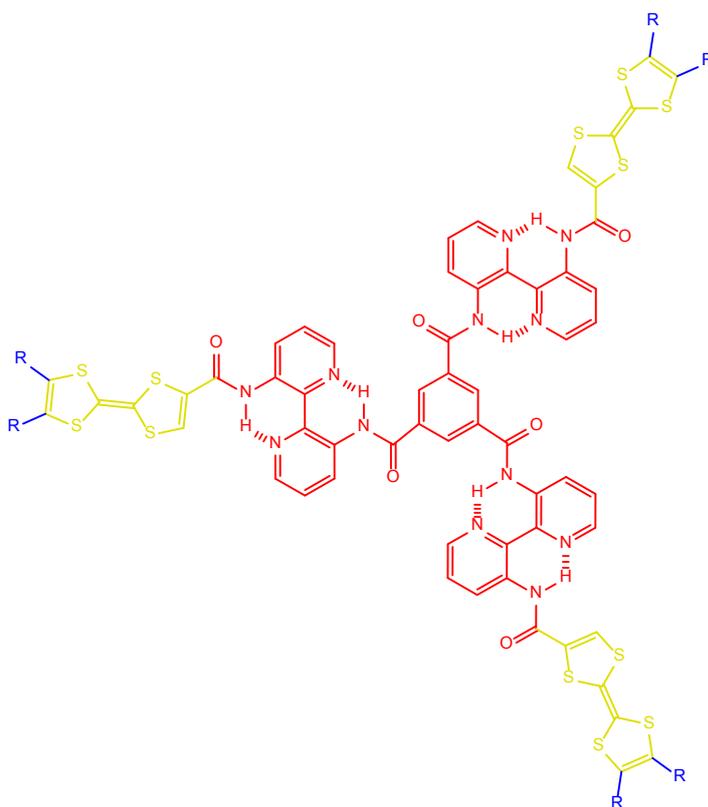


Figure III-26 : Structure de symétrie C_3 combinant électroactivité et propriétés d'agrégation supramoléculaire

⁹⁴ J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8253.

Notre démarche aura deux étapes : d'abord synthétiser les premiers composés de ce type et investiguer leurs agrégation et ensuite, si des agrégats sont en effet obtenus, introduire de la chiralité ponctuelle dans les chaînes périphériques pour tenter d'obtenir des fibres homochirales.

Recueil des références de chapitre III

1. N. Avarvari, J. Wallis, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4061.
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. a) J. T. Chalker, S. L. Sondhi, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 4999; b) A. Kleiner, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 155311; c) R. Roy, C. Kallin, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 174513.
5. a) G.-L. Yuan, N. Kuramoto, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7939; b) D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2133.
6. ¹ J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
7. ¹ a) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419; b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 66; c) P. Day, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1291.
8. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, A. Murcia-Martinez, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8072.
9. L. Martin, P. Day, S-i. Nakatsuji, J-i. Yamada, H. Akutsu, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1369.
10. E. Gomar-Nadal, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2095.
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. Vorweg, J. D. Wallis, M. Qayyum, P. Kathirgamanathan, P. Day, S.S. Turner, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5015.
14. a) J. S. Zambounis, C. W. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2737; b) F. Leurquin, T. Ozturk, M. Pilkington, J. D. Wallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1997**, 3173; c) T. Ozturk, C. R. Rice, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1553.
15. S. Yang, A. C. Brooks, L. Martin, P. Day, M. Pilkington, W. Clegg, R. W. Harrington, L. Russo, J. D. Wallis, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6977.
16. A. Karrer, J. D. Wallis, J. D. Dunitz, B. Hilti, C. W. Mayer, M. Bürkle, J. Pfeiffer, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 942.
17. S. Matsumiya, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Taruishi, Y. Kawada, M. Tokumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1949.
18. A. Chesney, M. R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3247.
19. a) C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2004**, 1384; b) C. Réthoré, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10935.
20. C. Réthoré, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5748.
21. F. Riobé, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2009**, 3753.

22. S. Yang, A. C Brooks, L. Martin, P. Day. L. Male, P. Horton, J. D. Wallis, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 993.
23. a) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martin, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1585; b) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7566.
24. A. Saad, F. Barrière, E. Levillain, N. Vanthuynne, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8020.
25. E. Gomar-Nadal, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3370.
26. T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769.
27. M. Chas, M. Lemarié, M. Gulea, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2008**, 220.
28. A. Brizard, R. Oda, I. Huc, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 167.
29. D. Pijper, B. L. Feringa, *Soft Mater* **2008**, *4*, 1349.
30. J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem* **2003**, *13*, 2661.
31. N. Ramanathan, A. L. Currie, J. R. Colvin, *Nature* **1960**, *190*, 779.
32. P. Terech, V. Rodriguez, J. D. Barnes, G. B. McKenna, *Langmuir* **1994**, *10*, 3406.
33. a) J. F. McCrea, S. Angerer, *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, *42*, 357 ; b) T. Tachibana, H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3015.
34. a) P. Yager, P. E. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 371 ; b) K. Yamada, H. Ihara, T. Ide, T. Fukumoto, C. Hirayama, *Chem. Lett.* **1984**, 1713 ; c) N. Nakashima, S. Asakuma, J.-M. Kim, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1984**, 1709.
35. P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. Lao, Z. L. Wang, *Science* **2005**, *309*, 1700.
36. Y. Li, G. Li, X. Wang, W. Li, Z. Su, Y. Zhang, Y. Ju, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6399.
37. J.-H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2861.
38. T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401.
39. H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, *284*, 785.
40. a) F. H. C. Crick, *Nature* **1952**, *170*, 882 ; b) L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, *171*, 59 ; c) B. Apostolovic, M. Danial, H.-A. Klok, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3541 ; d) G. N. Ramachandran, G. Kartha, *Nature* **1955**, *176*, 593 ; e) A. Rich, F. H. C. Crick, *Nature* **1955**, *176*, 915 ; f) A. Bhattacharjee, M. Bansal, *IUBMB Life* **2005**, *57*, 161.
41. P. Terech, V. Rodriguez, J. D. Barnes, G. B McKenna, *Langmuir* **1994**, *10*, 3406.
42. G. Gottarelli, S. Lena, S. Masiero, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Chirality* **2008**, *20*, 471.
43. Y. Tatewaki, T. Hatanaka, R. Tsunashima, T. Nakamura, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1474.
44. C. C. Lee, C. Grenier, E. W. Meijer, A. P. J. H. Schenning, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 671.
45. a) G. John, J. H. Jung, H. Minamikawa, K. Yoshida, T. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5494 ; b) M. S. Spector, A. Singh, P. B. Messersmith, J. M. Schnur, *Nano. Lett.* **2001**, *1*, 375 ; c) H. Ihara, T. Sakurai, T. Yamada, T. Hashimoto, M. Takafuji, T. Sagawa, H. Hachisako, *Langmuir* **2002**, *18*, 7120.
46. A. P. J. H. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 409.
47. T. Imae, N. Hayashi, T. Matsumoto, T. Tada, M. Furusaka, *J. Colloid. Interface. Sci.* **2002**, *225*, 285.
48. B. N. Thomas, R. C. Corcoran, C. L. Cotant, C. M. Lindemann, J. E. Kirsch, P. J. Persichini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12178.
49. A. Lohr, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071.

50. B. Isare, M. Linares, L. Zargarian, S. Femandjian, M. Miura, S. Motohashi, N. Vanthuyne, R. Lazzaroni, L. Bouteiller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 173.
51. a) M. Wolffs, S. J. George, Ž. Tomović, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8203 ; b) A. Tsuda, M. A. Alam, T. Harada, T. Yamaguchi, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8198.
52. M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860 et des références y cités.
53. A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948.
54. M. M. J. Smulders, A. P. J. H. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 606.
55. T. Yamamoto, T. Fukushima, A. Kosaka, W. Jin, Y. Yamamoto, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1672.
56. D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245, partie 4.6.
57. a) K. Sugiyasu, N. Fujita, M. Takeuchi, S. Yamada, S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 895; b) B.-K. An, D.-S. Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Park, H.-S. Song, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232; c) F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4548; d) T. Shu, J. Wu, M. Lu, L. Chen, T. Yi, F. Li, C. Huang, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 886; e) X. Dou, W. Pisula, J. Wu, G. J. Bodwell, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 240.
58. a) K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2016; b) S.-i. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8592; c) O. J. Dautel, M. Robitzer, J.-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16213.
59. a) A. Ajayaghosh, S. J. George, V. K. Praveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 332; b) K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1229; c) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 109.
60. a) F. S. Schoonbeek, J. H. van Esch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. de Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1393; b) D. B. A. Rep, R. Roelfsema, J. H. van Esch, F. S. Schoonbeek, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, T. T. M. Palstra, T. M. Klapwijk, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 563; c) O. J. Dautel, M. Robitzer, J.-C. Flores, D. Tondelier, F. Serein-Spirau, J.-P. Lère-Porte, D. Guérin, S. Lenfant, M. Tillard, D. Vuillaume, J. J. E. Moreau, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4201.
61. K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869.
62. M. Jørgensen, K. Bechgaard, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, L. G. Hansen, K. Schaumburg, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5877.
63. C. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16372.
64. C. Wang, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 622.
65. C. Wang, Q. Chen, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, Y. Huang, R. Zhao, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3092.
66. J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, A. Pérez Del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 238.
67. J. Puigmartí-Luis, E. E. Laukhina, V. N. Laukhin, A. Pérez Del Pino, N. Mestres, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 934.
68. J. Puigmartí-Luis, A. Pérez del Pino, E. Laukhina, J. Esquena, V. Laukhin, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, A. G. Kanaras, R. J. Nichols, M. Brust, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1861.
69. T. Kitahara, M. Shirakawa, S. I. Kawano, U. Beginn, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14980.

70. T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769.
71. T. Akutagawa, K. Kakiuchi, T. Hasegawa, S. I. Noro, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko, J. Becher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7283.
72. H. Enozawa, Y. Honna, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1434.
73. Y. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Enozawa, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 720.
74. H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. I. Fukui, M. Iyoda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1917.
75. M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3072.
76. J. Sly, P. Kasák, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Górriz, P. Thordarson, D. B. Amabilino, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **2005**, 1255.
77. a) H. Eichhorn, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 88 ; b) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071 ; c) H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 264.
78. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300.
79. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 873.
80. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2648.
81. J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490.
82. L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6175.
83. L. Brunsveld, B. G. G. Lohmeijer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2000**, 2305.
84. L. Brunsveld, A. P. H. J. Schenning, M. A. C. Broeren, H. M. Janssen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Lett.* **2000**, 292.
85. J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759.
86. P. J. M. Stals, J. F. Haveman, R. Martín-Rapún, C. F. C. Fitié, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124.
87. M. H. C. J. van Houten, R. Martín-Rapún, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2258.
88. P. Toele, J. J. van Gorp, M. Glasbeek, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10479.
89. K. Hanabusa, C. Koto, M. Kimura, H. Shirai, A. Kakehi, *Chem. Lett.* **1997**, 429.
90. I. A. W. Filot, A. R. A. Palmans, P. A. J. Hilbers, R. A. van Santen, E. A. Pidko, T. F. A. de Greef, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13667.
91. E. W. Meijer, J. A. J. M. Vekemans, A. R. A. Palmans, P. Breure, J. De Kraker, L. Brunsveld, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 902.
92. J. van Gestel, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3894.
93. J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6668.
94. J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8253.

2. Stratégie de synthèse des composés de symétrie C₃

Considérant la structure des molécules désirées, le schéma rétrosynthétique le plus simple démarre avec la formation des fonctions amides à partir des trois synthons : la 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine et deux autres composés réactifs, préférablement des chlorures acides, en l'occurrence le chlorure de trimésoyle et le chlorure acide du TTF correspondant (Schéma IV-1).

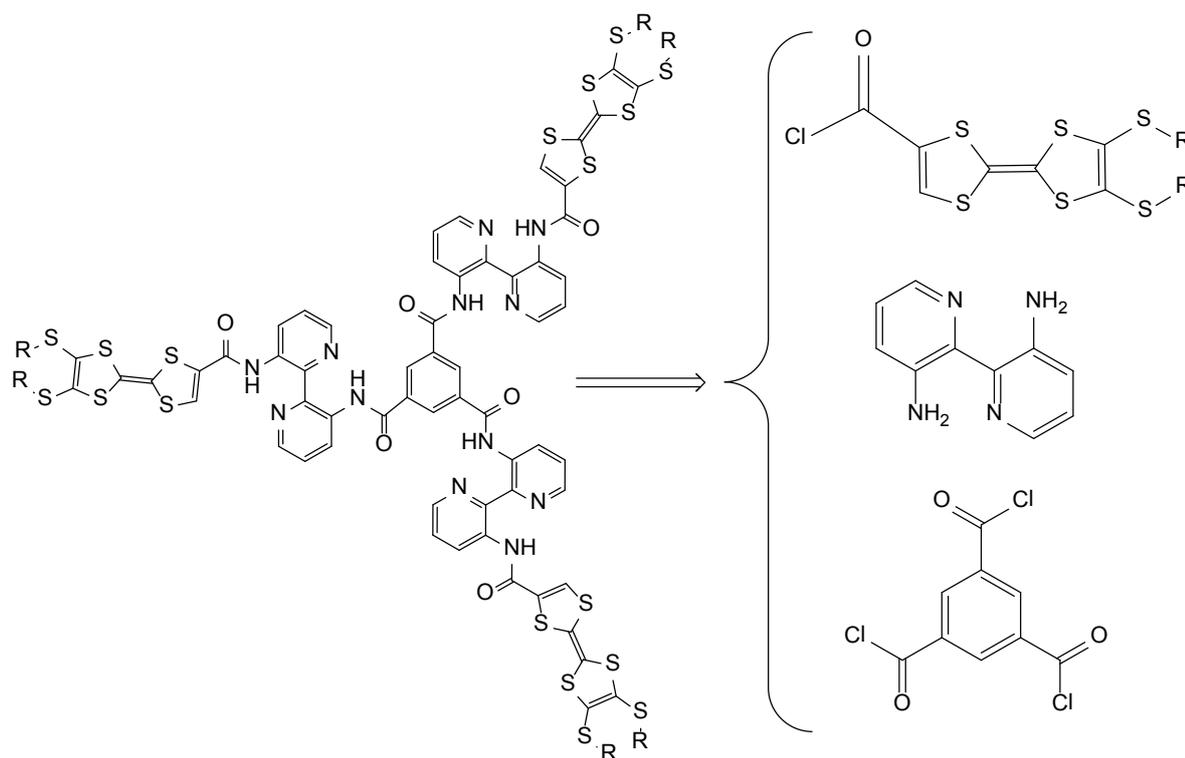


Schéma IV-1

Le choix doit être fait entre une stratégie de synthèse convergente, à partir du TTF, ou divergente, à partir du cœur phényle, pour la réaction de ces trois unités. Or, la stratégie divergente implique un intermédiaire, le $\text{Ph}(\text{CONH-bipy-NH}_2)_3$, qui a une haute masse molaire et qui possède une forte tendance à l'agrégation. Il serait plus difficile à purifier de manière satisfaisante ce composé. Nous avons utilisé, en conséquence, la stratégie convergente, qui a été également employée par le groupe de Meijer.¹

¹ A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300.

Parmi ces trois composés, le chlorure de trimésioyle est commercialisé et nous avons synthétisé les deux autres.

La synthèse des TTF dissymétriques portant des fonctions thioéther sur un des cycles à été mis au point dans les laboratoires de Nantes et Angers.² Les diesters **12a-f** sont obtenus par le couplage de deux moitiés différentes, la synthèse de chaque étant décrite dans le Schéma IV-2.

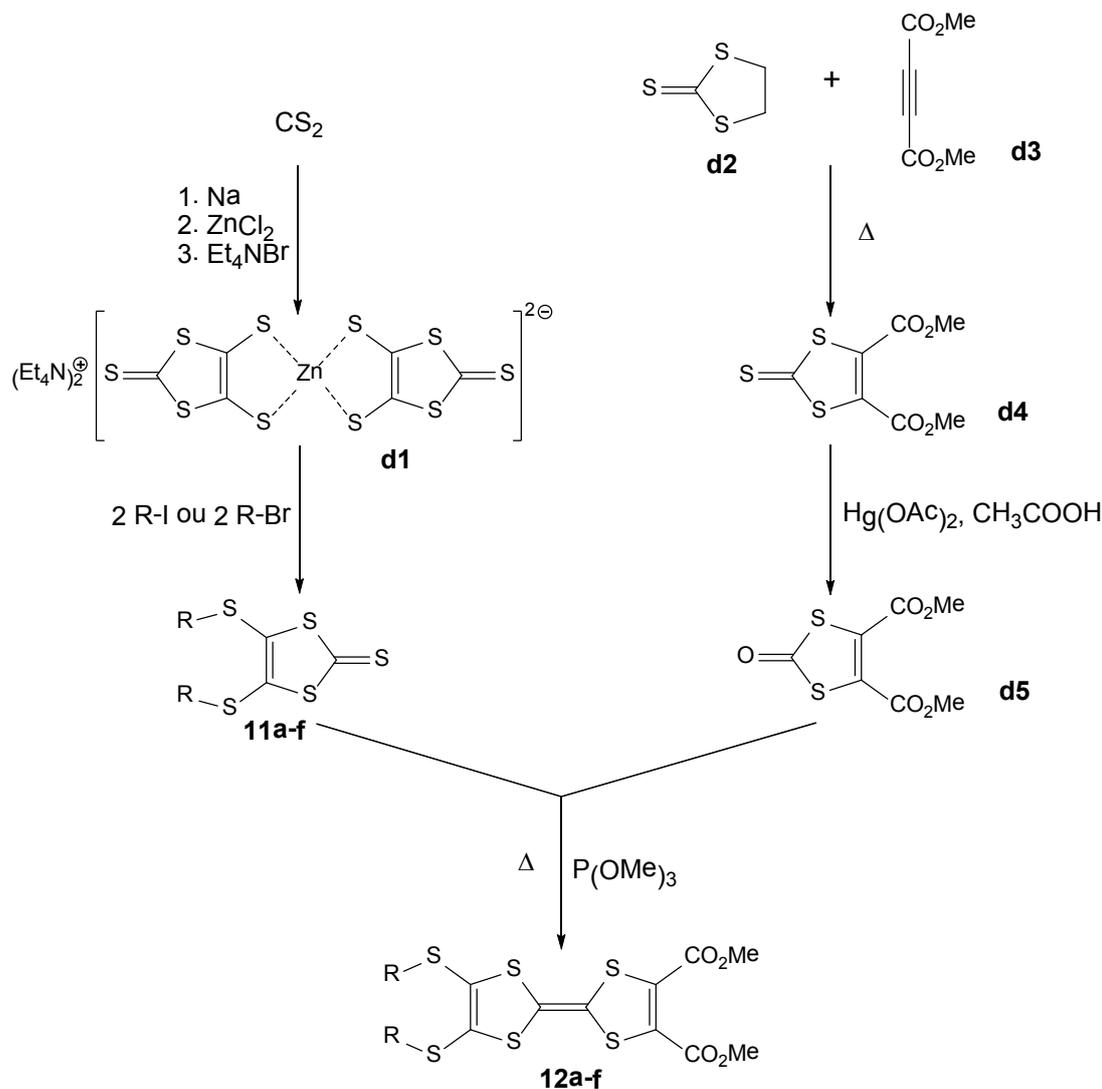


Schéma IV-2

Le complexe de zinc **d1** peut être obtenu à l'échelle de dizaines de grammes en trois étapes à partir du disulfure de carbone. Ce composé est un réactif très versatile, qui réagit avec des iodures ou bromures primaire pour donner, avec un rendement de 80-95%, les 1,3-dithiole-2-thiones **11a-f**, fonctionnalisées avec les chaînes latérales désirées. Sur l'autre

² a) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2685 ; b) Thèse de Philippe Blanchard, Université de Nantes et Université d'Angers, **1994** ; c) Thèse de Karine Heuzé, Université de Nantes, **1998**.

branche de la synthèse, la réaction entre le trithiocarbonate **d2** et le dicarboxylate d'acétylène **d3** dans toluène, à reflux, donne la thione diester **d4**. Celle-ci est ensuite transformée en 1,3-dithiol-2-one diester **d5** par l'action de l'acétate mercurique.

L'étape la plus délicate est le couplage en triméthyle phosphite de ces deux moitiés, parce que les réactions de homocouplage, qui mènent à des tétra-S-alkyl-TTF et à $\text{TTF}(\text{COMe})_4$, ne peuvent pas être complètement empêchées. Généralement, les meilleurs rendements pour l'hétérocouplage sont obtenus dans la réaction entre une thione et une moitié 1,3-dithiol-2-one pauvre en électrons, ce qui explique l'étape supplémentaire de synthèse qu'on entreprend sur la deuxième branche. Egalement, si la thione est particulièrement coûteuse ou difficile à obtenir, ce qui dans notre cas était vrai pour les thiones fonctionnalisées avec des groupes chiraux, un excès de **d5** peut être employé. De telle manière, les rendements ont augmenté de 40-50 %, pour la réaction équimolaire, aux environs de 70 %.

A partir du TTF-diester **12** obtenu, nous avons préparé le chlorure d'acide en trois étapes (Schéma IV-3). Les trois réactions sont simples et ont des rendements proches de l'unité.

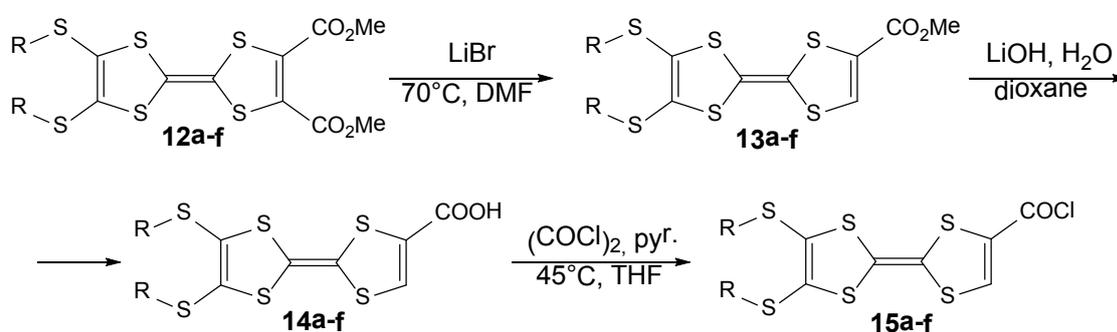
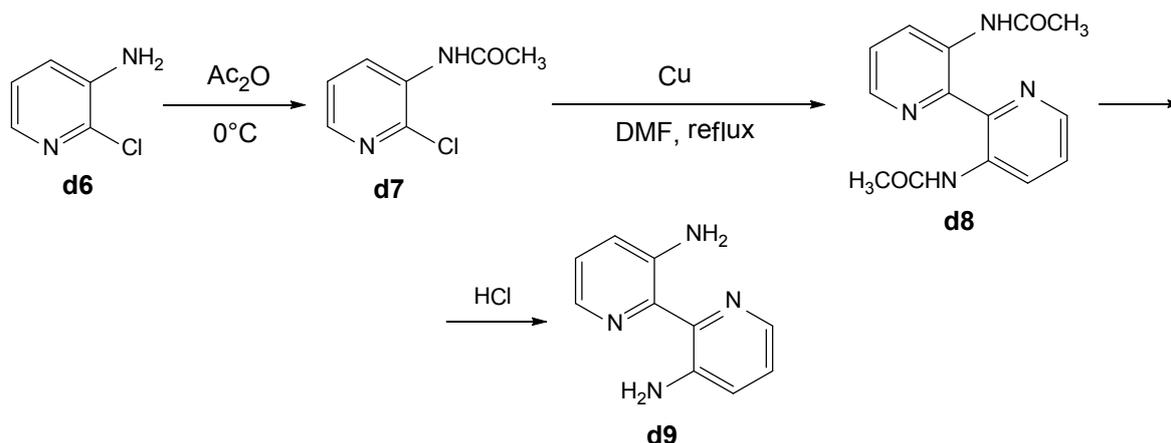


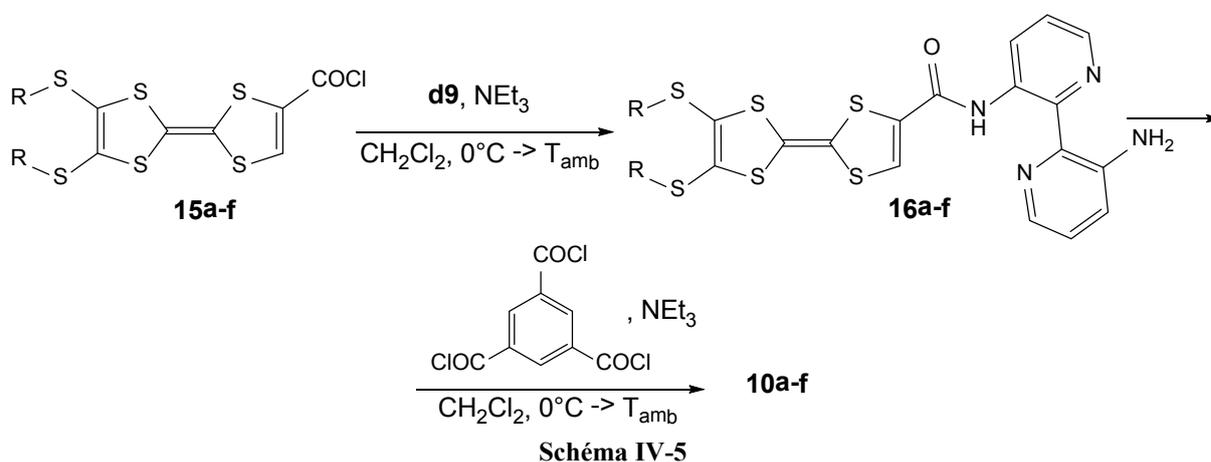
Schéma IV-3

Nous avons obtenu la 3,3'-diamino-2,2'-bypyridine **d9** à partir de la 3-amino-2-chloropyridine en trois étapes : protection de la fonction amine avec l'anhydride acétique, couplage par l'emploi de cuivre en poudre dans le DMF à reflux et, finalement, déprotection (Schéma IV-4).³

³ L. Kaczmarek, P. Nantka-Namirski, *Acta Pol. Pharm.* **1979**, 36, 629.



La suite de réaction se termine par la formation des fonctions amide (Schéma IV-5).



Particulièrement importante est la réaction du TTF-chlorure acide **15a-f** avec la bipyridine **d14**, car il pourrait réagir avec les deux groupes amine. Heureusement, la réaction avec le premier équivalent de chlorure acide réduit d'une manière importante la réactivité de l'autre groupe amine par effet mésomère. Par conséquent, la réaction stœchiométrique donne très peu de bis-TTF. Les rendements de ces deux condensations se trouvent, généralement, aux environs de 75%.

3. Premiers tris(TTF) de symétrie C_3

Nous avons synthétisé le premier composé de symétrie C_3 à partir du EDT-TTF-COCl **15a** (Schéma IV-6), étant connu que le substituant éthylène-dithio favorise les contacts

intermoléculaires S...S. Le précurseur EDT-TTF-bipy **16a** a été synthétisé avec un rendement de 80 % et a formé aisément des monocristaux dans dichlorométhane.

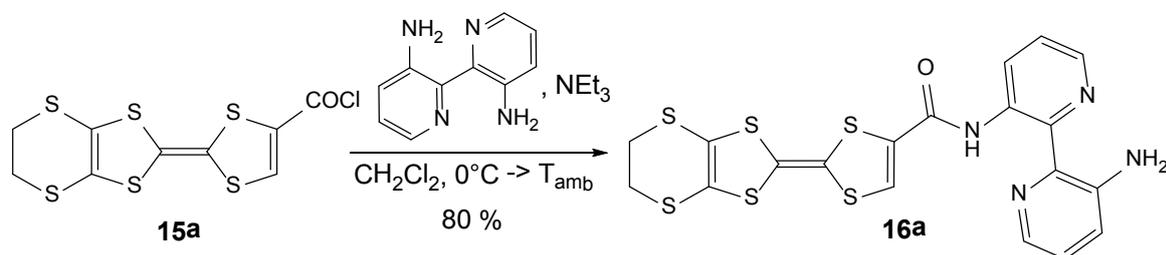


Schéma IV-6

Le composé **16a** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$, avec une molécule indépendante par maille, en position générale. Une molécule de CH_2Cl_2 indépendante par maille est également retrouvée.

Tableau IV-1 : Structure cristalline de EDT-TTF-bipy: principaux paramètres et représentation de la molécule (les atomes de H hors amine et les molécules de solvant sont omis).

EDT-TTF-CONH-bipyridine-NH ₂ · CH ₂ Cl ₂	
Monoclinique	$P 2_1/n$
$a = 11,8333(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 5,1318(3) \text{ \AA}$	$\beta = 93,54(1)^\circ$
$c = 40,565(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2458,6(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
293 K	$R = 6,2 \%$
Prismes marron	

La molécule est, dans son ensemble, presque plane. En effet, comme on peut le voir dans le Tableau IV-2, les angles de torsion autour des axes S...S sont très faibles, tout comme l'angle de torsion entre les unités TTF et bipyridine (en considérant les plans moyens entre les atomes).

Tableau IV-2 : Distances et angles de torsion significatifs de **16a**

Distances et angles	Valeur
C=C centrale du TTF	1,322(6) Å
C=O	1,219(5) Å

Torsion entre les unités pyridine	3,94(17) °
Torsions autour des axes S··S	2,33(12) °, 6,55(18) °
Angle de torsion entre TTF et bipyridine	5,90(6) °

Les molécules sont empilées dans la direction b , et une ségrégation entre domaines TTF et bipyridine peut être observée. Des « dalles » sont ainsi formées, dans lesquelles les molécules sont penchées à environ 45° d'une part et d'autre de l'axe b . En ce qui concerne l'empilement des unités TTF, celui-ci se fait d'une manière décalée et peu de contacts S··S s'établissent le long de la pile, avec la plus courte distance à environ 3,7 Å. Par contre, plusieurs distances S··S latérales, entre les piles, mesurent entre 3,45 et 3,6 Å, et on trouve même une distance de seulement 3,27 Å (Figure IV-2).

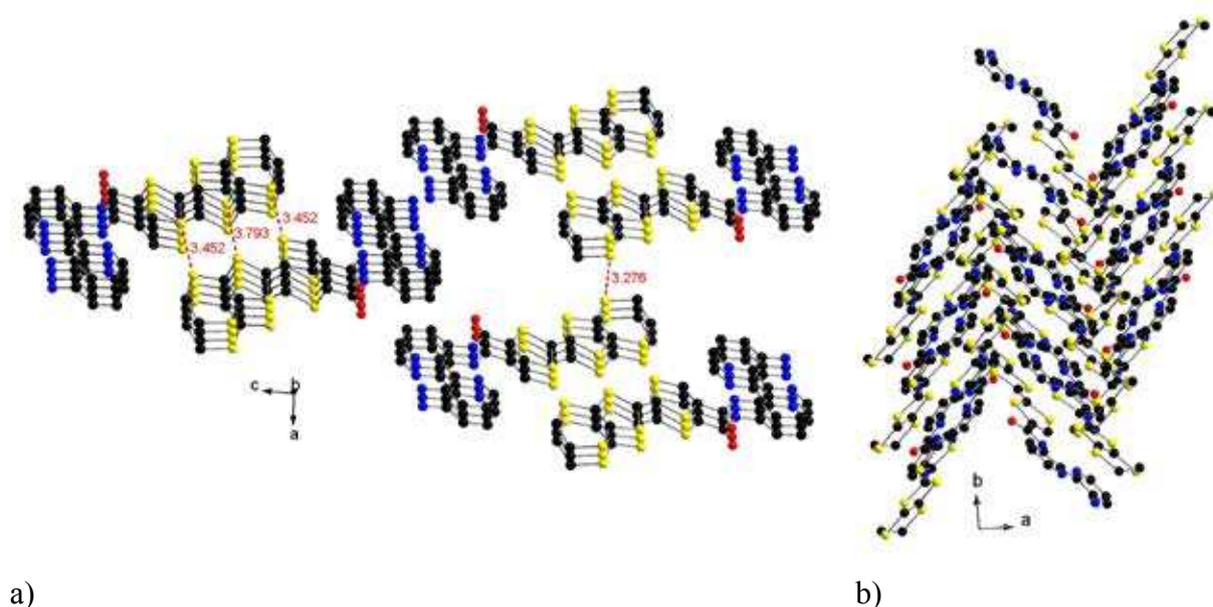


Figure IV-2 : Vue de l'empilement des molécules de **16a** au long des axes b (a) et c (b).

Un détail notable de la structure à l'état solide de la molécule de **16a** est la conformation transoïde de la fonction bipyridine, due aux liaisons hydrogène intramoléculaires formées. Ceci est en accord avec la structure du 3,3'-bis(acétamido)-2,2'-bipyridine, molécule qui est également plane et transoïde.⁴ Que la même conformation soit gardée également en solution est suggéré par le spectre ¹H-RMN, qui montre le signal du proton lié à N1 très déblindé à 14,90 ppm dans CDCl₃, indiquant que ce proton est impliqué dans une liaison hydrogène. Par contre, les protons liés à N4 donnent un seul signal large, indiquant la rotation libre de l'amine à l'échelle de temps de la RMN.

⁴ W. Schilf, *Spectrochim.Acta, Part A* **2004**, *60*, 2695.

Les mesures de voltamétrie cyclique sur le précurseur **16a** montrent trois processus à un électron, avec $E_1^{1/2} = 0,48\text{V}$, $E_2^{1/2} = 0,88\text{ V}$ et $E_3^{1/2} = 1,09\text{ V}$ (vs ECS). Les deux premières vagues appartiennent à l'unité TTF et les valeurs des potentiels d'oxydation sont comparables avec autres EDT-TTF-amides.⁵ La troisième vague est attribuée à l'oxydation de la fonction amine libre.

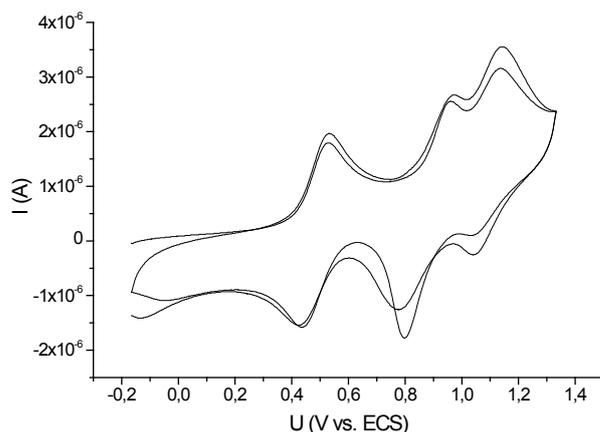


Figure IV-3 : Voltammétrie cyclique de **16a** (NEt_4PF_6 0,1 M en CH_2Cl_2 , $0,1\text{ Vs}^{-1}$). $E_1^{1/2} = 0,48\text{V}$, $E_2^{1/2} = 0,88\text{ V}$, $E_3^{1/2} = 1,09\text{ V}$ (vs ECS).

Le précurseur **16a** a été par la suite utilisé pour synthétiser le tris(TTF) **10a** (Schéma IV-5), sous forme d'une poudre rouge carmin. Pourtant, ce solide s'est montré insoluble dans tous les solvants organiques habituels, à froid ou à chaud. La composition du **10a** et sa pureté ont été prouvées par analyse élémentaire, mais le manque de solubilité de ce composé a rendu impossible des études supplémentaires. Nous avons, par conséquent, tourné notre attention vers des substituants latéraux plus flexibles.

Ainsi, nous avons synthétisé le composé de symétrie C_3 **10b**, possédant des groupes thiométhyle (Schéma IV-7). Toutefois, ce composé est seulement très peu soluble dans le nitrobenzène à chaud, et insoluble dans les autres solvants habituels. Comme pour **10a**, la formation de **10b** a été vérifiée par analyse élémentaire, mais aucune étude supplémentaire n'a été possible.

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

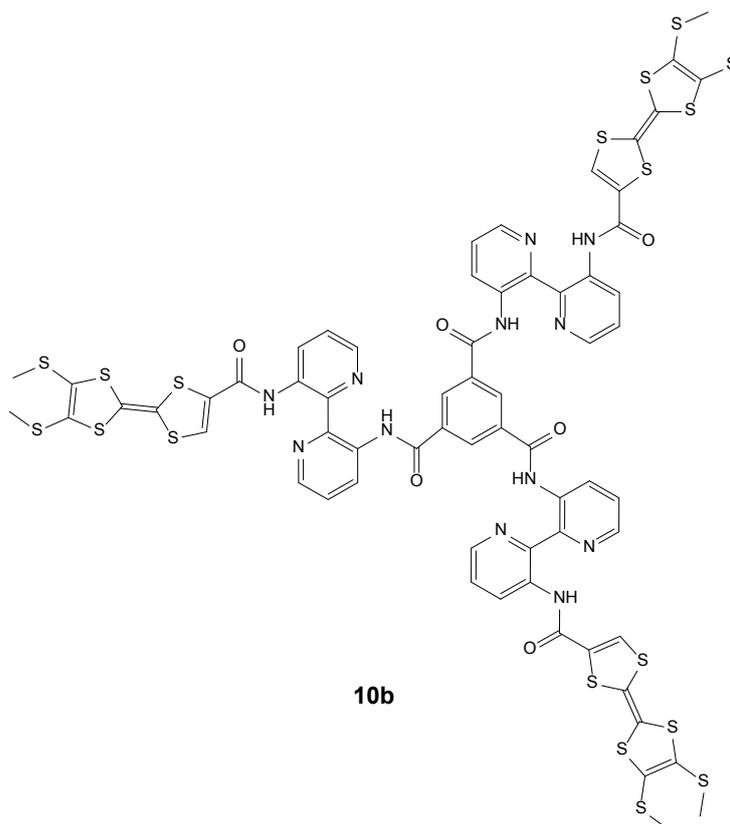


Schéma IV-7

4. Le Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(SET)₂]₃

A la suite des composés de symétrie C_3 décrits plus haut, qui se sont avérés être trop insolubles dans les solvant habituels pour notre démarche, nous avons synthétisé le composé **10c**, comportant trois fragments bis(éthylthio)TTF :

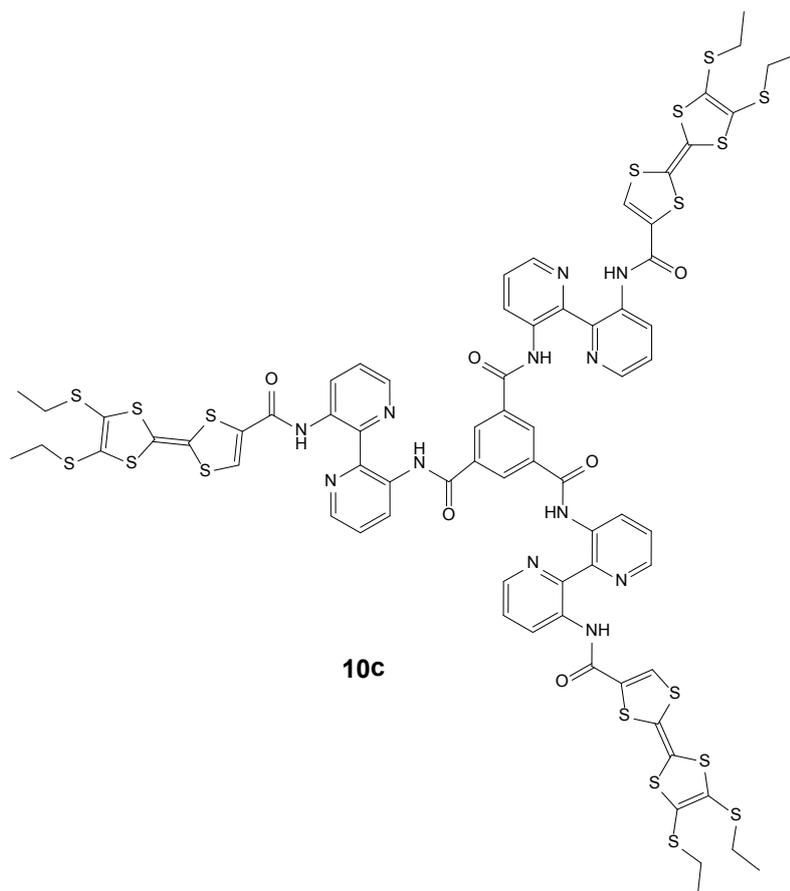


Schéma IV-8

Ce composé a été obtenu comme une poudre rouge carmin bien soluble dans des solvants chlorés et la pyridine, mais insoluble dans des solvants comme le toluène, le THF ou les hydrocarbures. En ce qui concerne la synthèse, le précurseur TTF-bipyridine **16c** a été obtenu avec un rendement de 70% et le produit final **10c** avec un rendement de 81% (Schéma IV-5). De manière surprenante, lors de la mesure du spectre $^1\text{H-RMN}$ de ce composé les signaux obtenus sont très larges, même après un chauffage modéré, ce qui pointe déjà vers des phénomènes d'agrégation.

Des mesures de voltammétrie cyclique ont été possibles tant pour le précurseur, tout comme pour le composé C_3 . Les deux premières vagues d'oxydation sont similaires, avec $E_{1/2}$ à 0,49 V et 0,52 V, respectivement, et $E_{2/2}$ à 0,88 V (vs l'électrode de calomel saturé) pour les deux composés. Dans le cas du tris(TTF), pourtant, la première vague paraît être plus large et la deuxième est accompagnée d'un phénomène d'adsorption. La TTF-bipyridine **16c** montre, également, à plus d'un volt, une troisième vague d'oxydation irréversible, due à l'oxydation de l'amine libre.

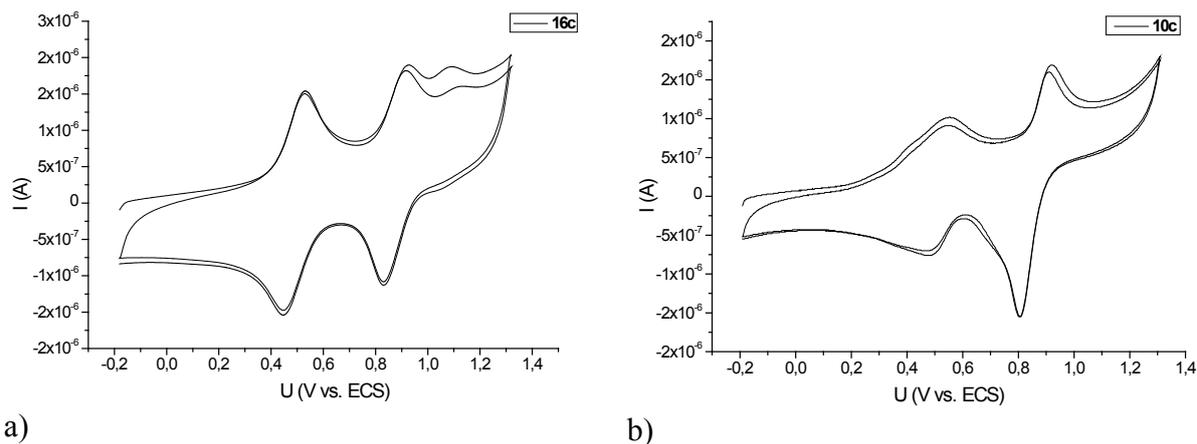


Figure IV-4 : Voltammétrie cyclique de **16c** (a) et **10c** (b) (réf. ECS, TBAPF₆ 0,1 M en CH₂Cl₂, 0,1 Vs⁻¹). **16c** : E₁^{1/2} = 0,49 V, E₂^{1/2} = 0,88 V, E₃^{1/2} ≈ 1,07 V. **10c** : E₁^{1/2} = 0,52 V, E₂^{1/2} = 0,88 V.

a) Formation d'agrégats

Nous avons synthétisé le composé **10c** avec l'objectif d'étudier ses propriétés d'auto-assemblage. Pour cela, nous devons investiguer la capacité de ce produit à former des nanofibres et, si tel était le cas, trouver les conditions pour leur obtention contrôlée.

Lors des premiers essais pour former des agrégats nous avons utilisé la simple évaporation d'une solution de **10c** sur une surface. Le dépôt d'une goutte de solution dans le dichlorométhane sur une grille de carbone poreux, suivi par l'évaporation du solvant, a permis l'obtention d'un échantillon solide qui a pu être analysé par microscopie électronique de transmission (MET ou TEM en anglais).

Les images obtenues grâce à cette technique (Figure IV-5) montrent un matériau avec une structure fibreuse évidente. On peut y observer des filaments d'environ 100 nm de largeur et de quelques μm de longueur et une variété de fibres plus fines, qui peuvent avoir moins de 10 nm d'épaisseur et des longueurs d'environ 100 nm. Comme les grandes fibres exhibent clairement des structures internes, il est bien possible qu'elles soient formées par l'organisation d'agrégats similaires avec les fibres plus fines.

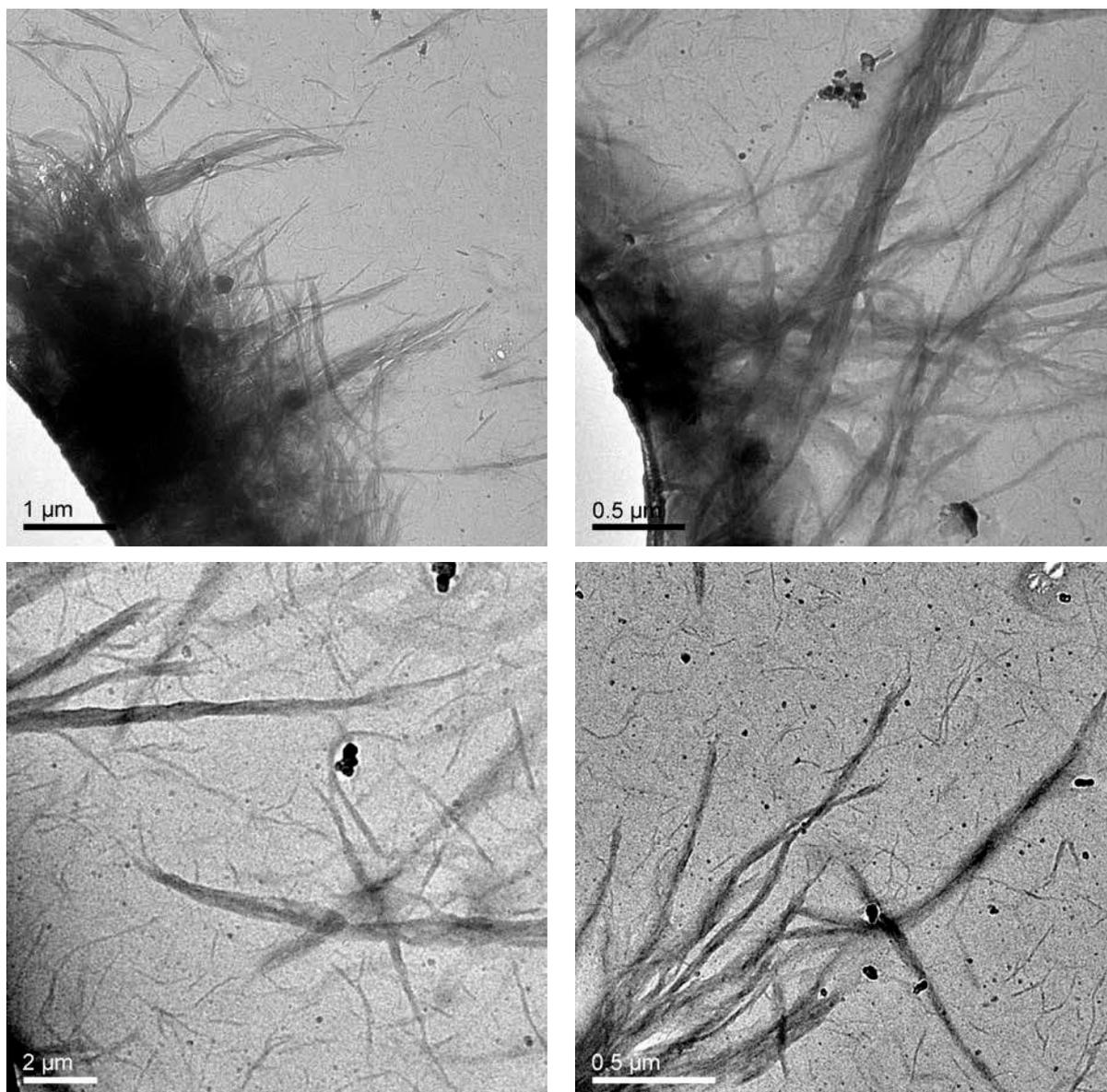


Figure IV-5 : Images MET (TEM) d'un échantillon non teint obtenue par l'évaporation sur une grille de carbone poreux d'une solution de **10c** en dichlorométhane

En utilisant les mêmes conditions expérimentales, mais avec le *ortho*-dichlorobenzène comme solvant, nous avons obtenu, cette fois, un réseau compact composé de grandes fibres et de fibres fines (Figure IV-6). Les dimensions de ces fibres sont du même ordre de grandeur que dans le cas précédent, mais la structure du matériau est plus uniforme, du fait de l'évaporation beaucoup plus lente de ce solvant.

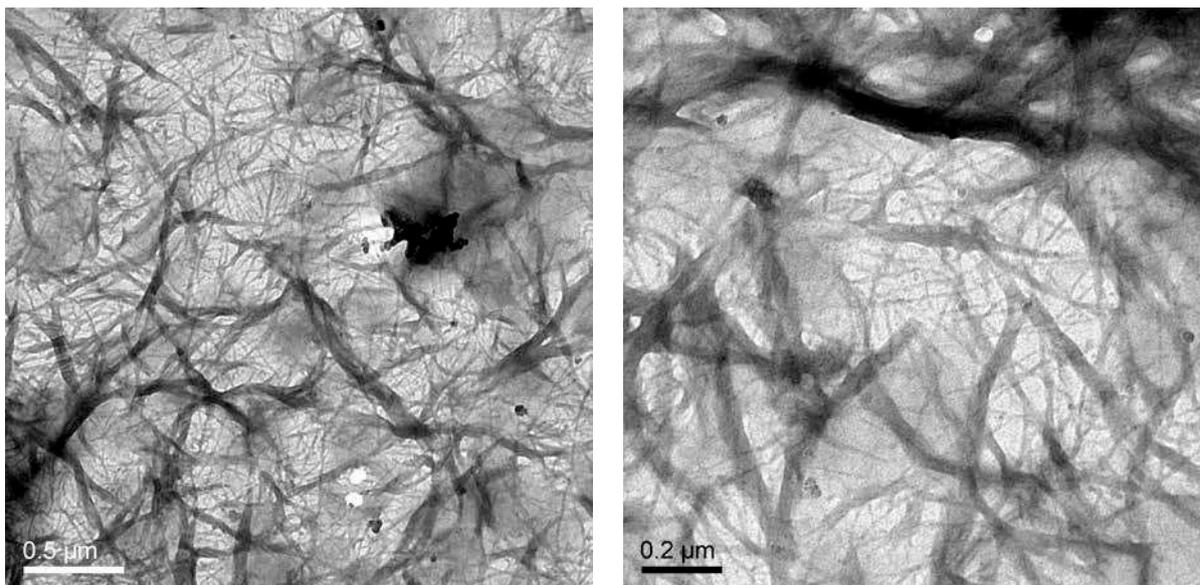


Figure IV-6 : Images MET (TEM) d'un échantillon non teint obtenue par l'évaporation sur une grille de carbone poreux d'une solution de **10c** en dichlorobenzène

b) Formation de gels

Le tris(TTF) **10c** forme dans les solvants chlorés des solutions visqueuses. Au-delà d'une certaine concentration, des gels marron translucides sont obtenus. Les gels formés à partir des solutions dans dichlorométhane ou chloroforme sont relativement instables face à des chocs mécaniques, contrairement aux gels de **10c** avec le chlorobenzène ou *ortho*-dichlorobenzène. Egalement, ces derniers matériaux, qui contiennent des solvants moins volatiles, sont stables à l'échelle des semaines, tandis que le gel contenant du dichlorométhane, par exemple, perd ce solvant en quelques heures dans des conditions normales. C'est pour ces raisons que nous nous sommes intéressés en particulier au gel formé dans *ortho*-dichlorobenzène, qui est le plus stable (Figure IV-7).



Figure IV-7 : Gel formé par **10c** en *ortho*-dichlorobenzène (7 mg/ml, $4 \cdot 10^{-3}$ M)

Ce matériau est formé par solubilisation de **10c** dans *o*-DCB à chaud, suivi par refroidissement, à partir de la concentration critique de 7 mg/ml ($4 \cdot 10^{-3}$ M). De par cette valeur, **10c** peut être considéré comme un organogéifiant modéré.

Par le dépôt d'une couche de gel sur un support et l'évaporation du *ortho*-diclorobenzène sous vide, le xérogel correspondant est formé. Nous avons utilisé cette technique en employant une grille de carbone poreux comme support et nous avons étudié l'échantillon ainsi obtenu à l'aide de la MET (TEM, Figure IV-8).

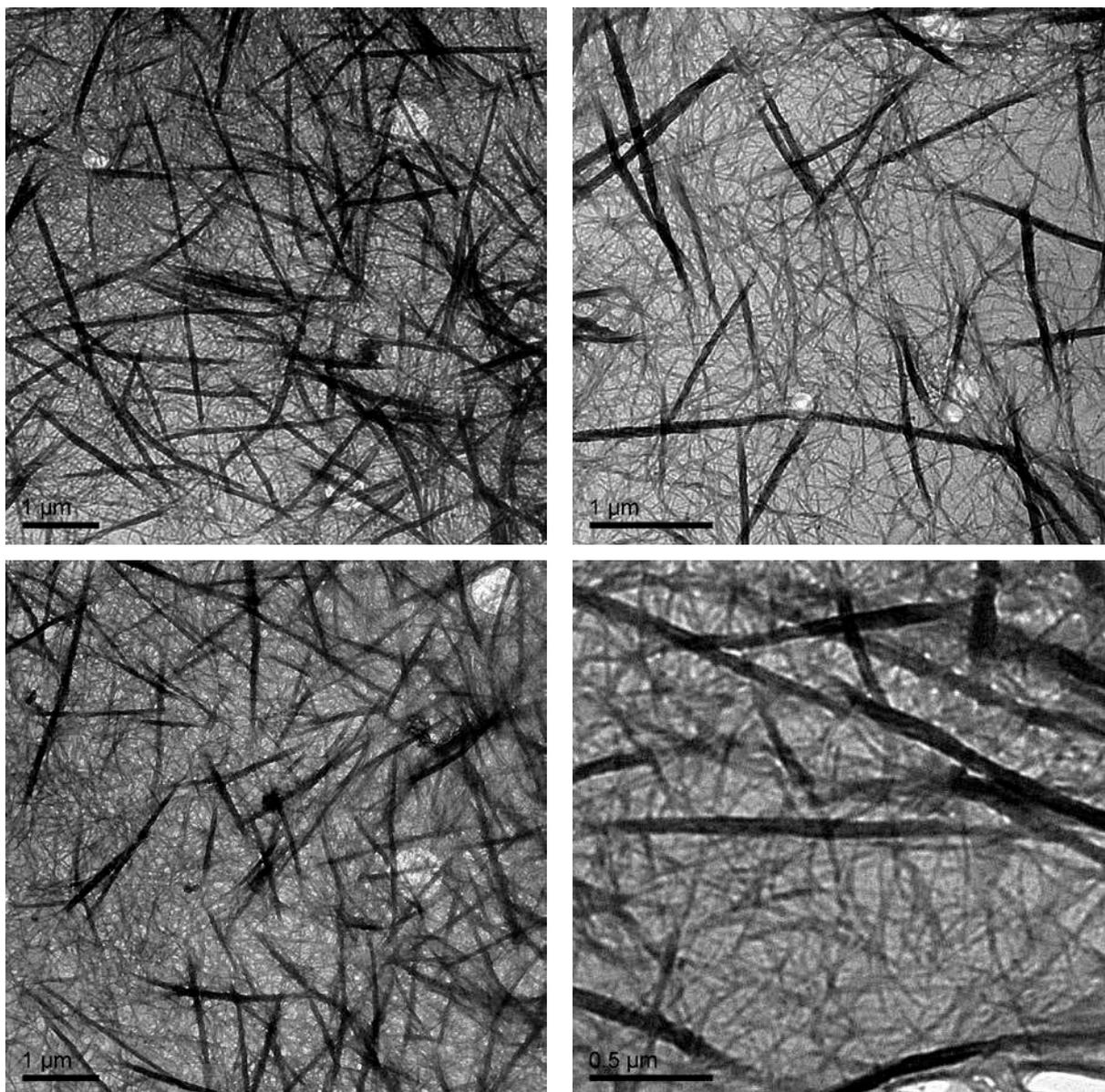


Figure IV-8 : Images MET (TEM) du xérogel formé par **10c**

D'une manière encore plus évidente que dans les échantillons obtenus par la simple évaporation d'une solution de **10c**, on peut observer deux types distincts d'agrégats. Le xérogel est constitué d'un réseau complexe de fibres rectilignes ; des fibres épaisses, larges d'environ 100 nm et longues de 1 à 5 μm , se retrouvent dans un maillage de fibres plus fines, qui ont une épaisseur de 12-18 nm. La longueur des fibres fines est difficile à distinguer sur ces images, mais les valeurs se trouvent probablement entre 50 et 500 nm. Cette morphologie du xérogel a été confirmée par des études de microscopie de force atomique (AFM) sur des échantillons déposés sur graphite (Figure IV-9).

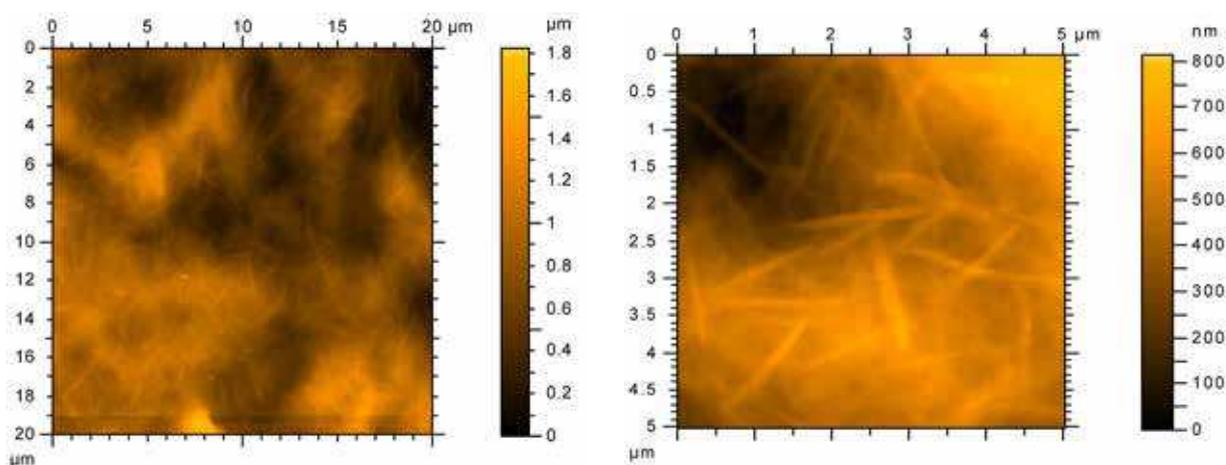


Figure IV-9 : Micrographe AFM en mode acoustique du xérogel formé par **10c** déposé sur graphite

L'obtention des agrégats à partir d'un gel a l'avantage de la reproductibilité et, comparé avec l'évaporation d'une solution, n'est pas sensible à la nature de la surface. Dans le cas du xérogel de **10c** il est aussi apparent que la morphologie du matériau est plus homogène. Pour ces raisons, nous avons choisi d'employer ce matériau pour la préparation des fibres conductrices.

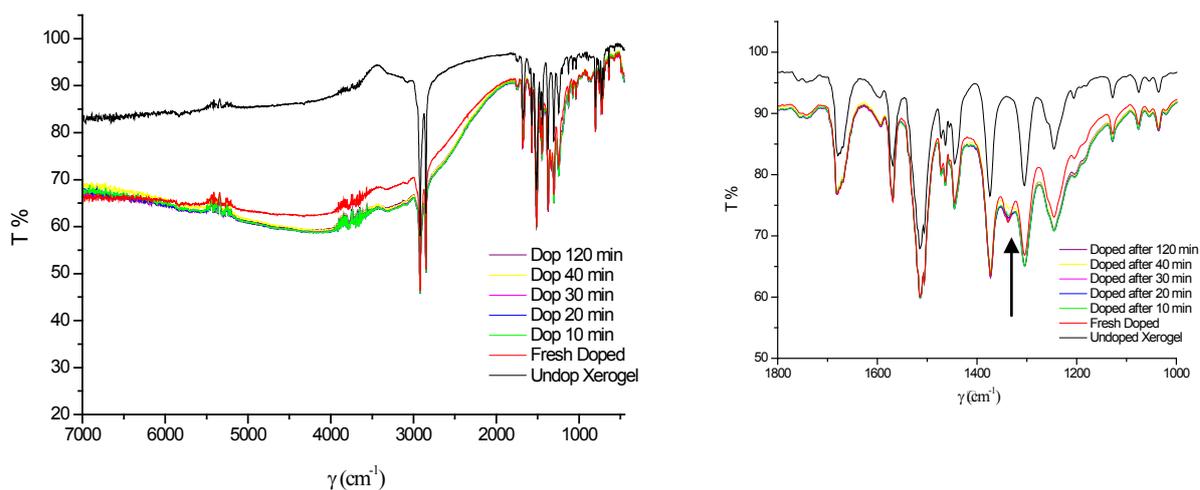
c) Dopage et caractérisation du xérogel

Afin d'induire un transfert de charge dans un matériau à base de TTF, il est nécessaire d'oxyder une partie des unités TTF. De façon générale, cette oxydation peut être réalisée de manière chimique ou électrochimique. L'oxydation chimique, est très usuelle dans la chimie des TTF, mais elle est effectuée généralement en solution. Or, il n'est pas certain qu'une fois obtenu en solution, un sel de **10c** puisse toujours donner des agrégats fibreux par précipitation.

Pour ce qui est de l'oxydation électrochimique, cette méthode aussi est plutôt employée en solution. L'oxydation d'un échantillon solide, comme le xérogel, par l'application d'un potentiel suivi par des tests de conductivité, revient, *grosso modo*, à construire un transistor à effet de champ. Cette démarche, est plus compliquée et reste à tester dans notre cas. L'oxydation optimale d'un xérogel se fait à l'aide d'un oxydant chimique qui peut réagir en phase solide.

Par conséquent, nous avons dopé le xérogel **10c** (obtenu à partir d'une solution *o*-DCB) avec du di iode en utilisant une technique très simple, décrite par le groupe d'Amabilino.⁶ Cette technique consiste dans le placement du xérogel, déposé sur une surface, dans une enceinte saturé des vapeurs de I₂ pendant deux minutes. Il a été montré dans les travaux publiés par ce groupe que ce procédé, appliqué à d'autres xérogels, oxyde en partie les unités TTF et génère un mélange des TTF radicaux cations et TTF neutres. On arrive ainsi à la formation d'un état de valence mixte qui permet le transport de charge. De plus, la réduction du diiode engendre la formation du triiodure I₃⁻ comme contreion.

La formation de l'état de valence mixte pour le xérogel **10c** a été vérifiée par spectroscopie IR – proche IR sur un échantillon de xérogel déposé sur une pastille de KBr. Ainsi, dans les spectres de la Figure IV-10a on note l'apparition d'une très large bande de transfert de charge entre environ 1700 cm⁻¹ et 6000 c m⁻¹, ce qui montre la présence et le contact proche des unités TTF oxydées en cation radical et des TTF neutres dans le matériau.



a)

b)

Figure IV-10 : Evolution des spectres infrarouge du xérogel **10c** après dopage au diiode (a) et agrandissement de ces spectres montrant l'apparition de la bande à 1338 cm⁻¹ (b).

⁶ a) J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, A. Pérez Del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 238 ; b) J. Puigmartí-Luis, E. E. Laukhina, V. N. Laukhin, A. Pérez Del Pino, N. Mestres, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 934.

La deuxième observation importante est que tous les pics du spectre du xérogel neutre, particulièrement celui associé aux fonctions amide à 1680 cm^{-1} , sont retrouvés dans les mêmes positions dans le spectre du xérogel dopé, tandis qu'une nouvelle bande typique pour les TTF oxydés apparaît à 1338 cm^{-1} (Figure IV-10b). Il est donc raisonnable d'assumer que l'oxydation partielle des TTF n'est pas accompagnée par une dégradation de la structure des molécules. Il est apparent également que le dopage ne modifie pas la morphologie de la surface ; un maillage de fibres similaire à celui caractéristique du xérogel neutre est observable tant par MEB, que par AFM (Figure IV-11).

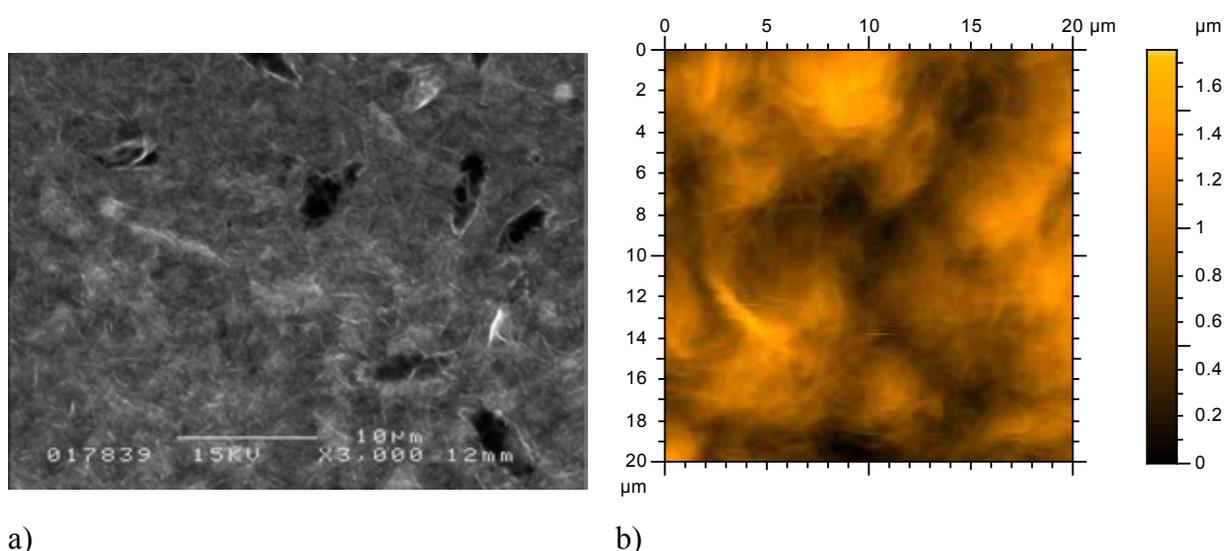


Figure IV-11 : Images du xérogel **10c** après le dopage, déposé sur graphite : a) MEB (SEM) ; b) AFM.

L'étude de l'évolution en temps de l'échantillon montre que la diffusion du di iode dans le matériau est pratiquement complète au bout de 10 min et qu'ensuite l'intensité de la bande de transfert de charge se stabilise. Par contre, l'analyse dispersive en énergie (EDX), effectuée à des endroits différents de l'échantillon suite au dopage et après six jours à l'air, montre que le matériau perd une partie de l'iode dans le temps (Tableau IV-3). Cependant, on peut affirmer que, par rapport à d'autres systèmes décrits, le dopage dans ce cas est particulièrement stable.

Tableau IV-3 : Rapport des atomes lourds, soufre et iode, déterminé par analyse EDX, dans le xérogel **10c** fraîchement dopé et après 6 jours à l'air

Echantillon	Contenu en % atomique	
	S	I
Suite au dopage		
1	85,87	15,13
2	82,83	17,70
3	81,57	18,43
4	82,15	17,85
Après 6 jours		
1	90,12	9,88
2	90,85	9,15

A partir des données présentées plus haut, on peut calculer un rapport entre les unités TTF et les anions I_3^- de 2,4 pour 1 immédiatement après le dopage, tandis que dans les six prochaines journées environ de la moitié de la quantité d'iode est perdue, probablement par recombinaison des charges suivie par la sublimation du di iode. Il apparaît, donc, que le dopage du xérogel **10c** provoque initialement un transfert de charge optimal, avec un peu moins de la moitié des unités TTF oxydés en cation radical, et que le matériau évolue ensuite lentement vers un état de valence mixte avec une plus faible proportion d'unités chargées. Cet effet peut être dû à l'absence de sites d'insertion stables pour tous les ions I_3^- dans la structure des fibres. Ceci est en concordance avec des résultats décrits dans la littérature qui indiquent que sans l'incorporation structurale des contre ions les conducteurs ne sont pas stables dans le temps.⁷

d) Etude de la conductivité électrique du xérogel

Pour étudier les propriétés de conductivité aux divers endroits de notre xérogel, nous avons utilisé la microscopie de force atomique en mode conducteur (CS-AFM). Cette technique consiste dans l'application d'une tension électrique entre la pointe de l'appareil et une surface conductrice, dans notre cas le graphite. La mesure de l'intensité du courant

⁷ a) P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 71; b) R. Wojciechowski, J. Ulanski, M. Kryszewski, E. Laukhina, V. Tkacheva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 355, 351; c) E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3948.

passant à chaque point permet d'obtenir une carte de conductivité de la surface du matériau qui donne des informations très importantes sur les chemins et le mode de conductivité.

Les images obtenues par l'application de cette technique au xérogel **10c** dopé (Figure IV-12) montrent d'abord que le matériau peut conduire le courant électrique, mais avec des différences significatives d'un endroit à l'autre. En effet, la carte de conductivité est très hétérogène, avec des zones rectilignes beaucoup plus conductrices que la surface environnante.

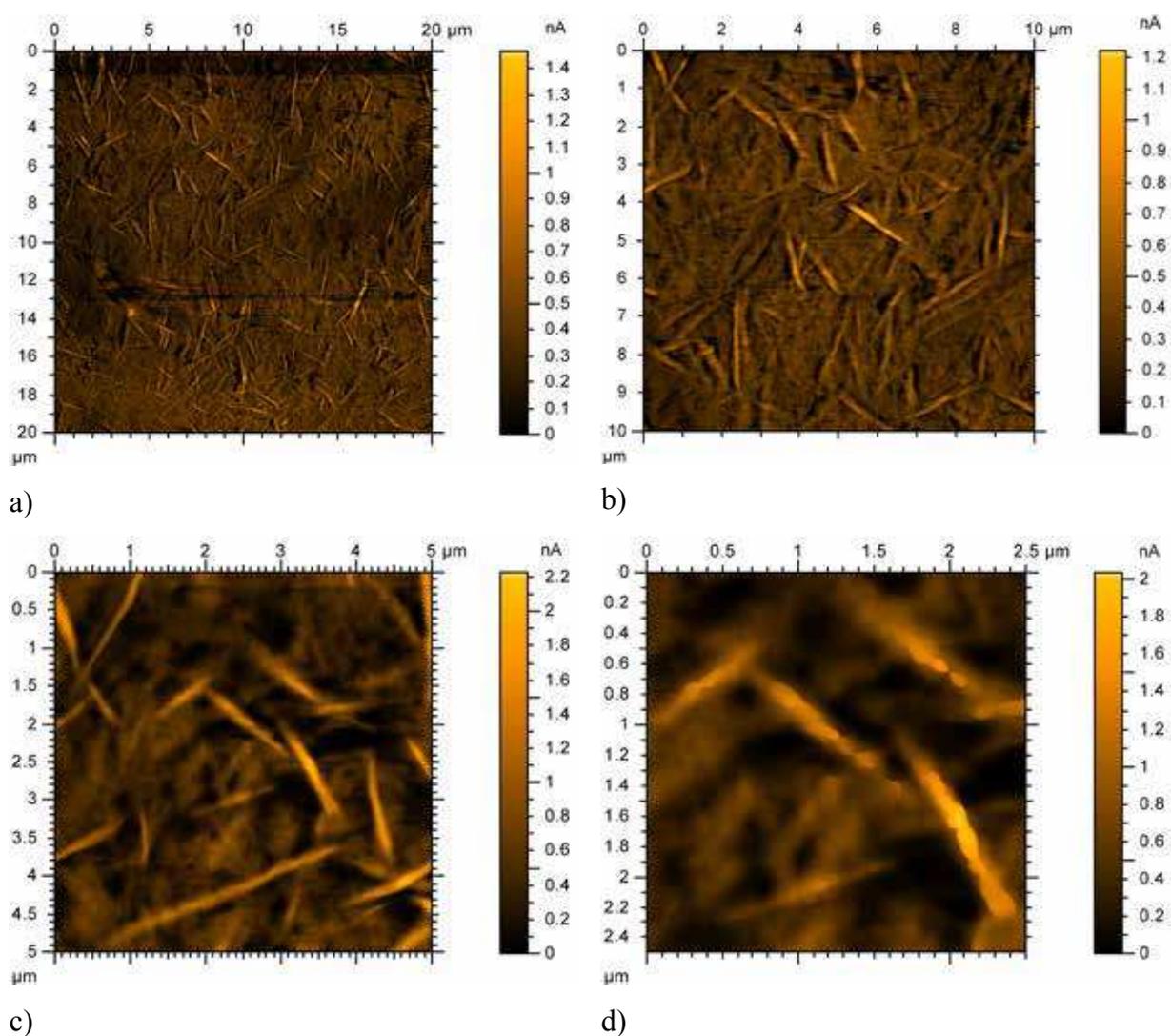


Figure IV-12 : Images AFM mode conducteur à plusieurs échelles d'un échantillon de xérogel **10c** dopé, obtenues par l'application d'un voltage de 2 V.

Compte tenu de leur forme et de leur taille, on peut affirmer que ces portions plus conductrices coïncident aux fibres épaisses. Un argument dans ce sens est présenté dans la Figure IV-13c qui montre la superposition des données topographiques et des données de courant pour construire une carte tridimensionnelle de la conductivité. En effet, il est évident

dans cette figure, que les zones en rouge, où la conductivité est la plus élevée, correspondent à des crêtes de la surface.

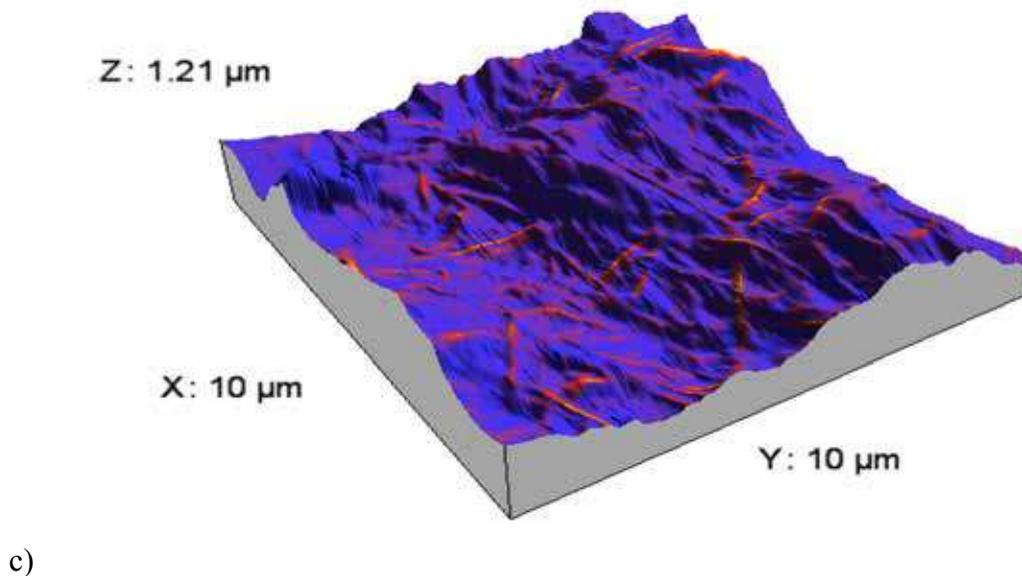
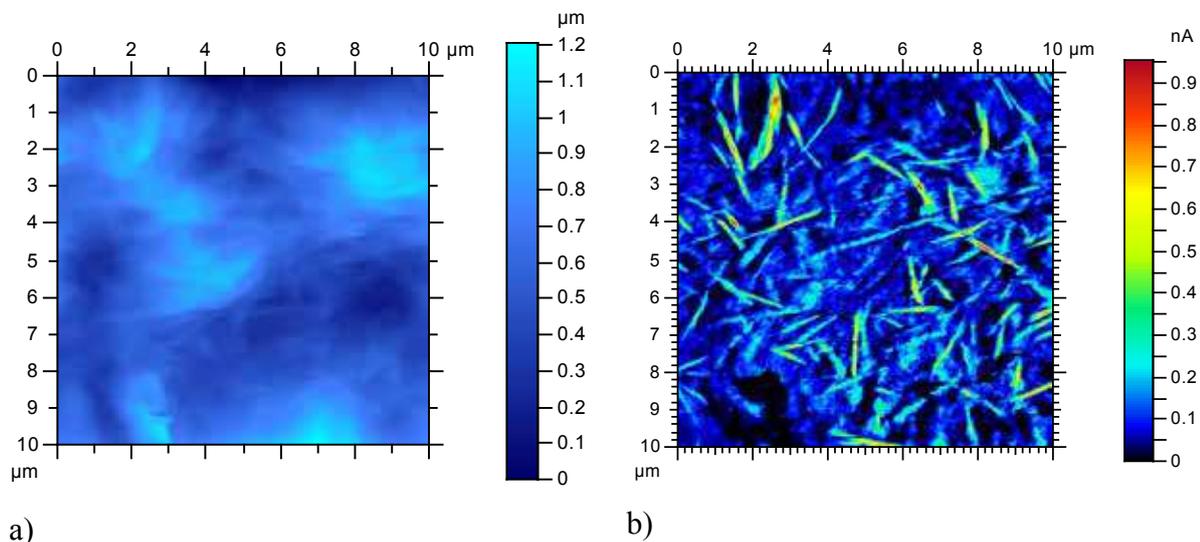


Figure IV-13 : Images AFM en mode topographique (a) et courant (b ; avec un voltage appliqué de 2V) de la même superficie du xérogel **10c** et la superposition des deux dans une carte 3D du courant (c).

Nous avons utilisé la même technique pour tracer des courbes d'intensité versus potentiel tant pour les zones en clair que pour les zones obscures dans la Figure IV-14, associées respectivement aux fibres épaisses et au maillage de fibres fines. Les résultats montrent un comportement semi-conducteur dans les deux cas. A partir des parties rectilignes

des courbes, la résistance des fibres épaisses peut être calculée à environ $0,7 \text{ G}\Omega$, tandis que pour les zones moins conductrices elle est d'environ $2 \text{ G}\Omega$.

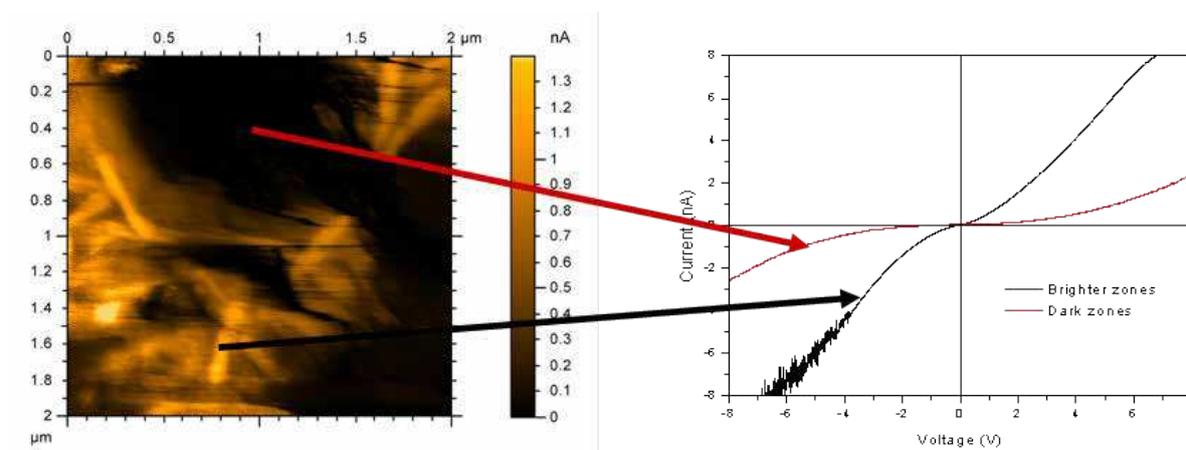


Figure IV-14 : Image AFM conductrice du xérogel **10c** et courbes I vs. V pour les zones claires et les zones obscures (chaque courbe et la moyenne de 66 mesures à différents endroits ; les flèches sont seulement indicatives).

Deux effets pourraient être à la base de cette différence de conductivité entre les deux types de fibres. Ainsi, les fibres épaisses posséderaient une meilleure organisation que les fibres fines, offrant de meilleurs chemins pour le courant, ou, alternativement, les fibres épaisses formeraient de meilleurs contacts dans le matériau. L'inconvénient de la première explication c'est qu'il est probable qu'une organisation plus compacte des molécules ou des sous-agrégats dans les fibres épaisses offre moins de sites libres pour les contre ions. De ce fait, une meilleure organisation serait associée à un dopage moins efficace. Par contre, si l'on suppose qu'une partie importante de la résistance électrique est due aux contacts inter-fibres, la meilleure conductivité des fibres épaisses est prévisible : un chemin du courant passant par ces fibres, plus longues, peut inclure beaucoup moins de tels contacts que dans le cas du réseau de fibres fines. De plus, la surface de ces contacts est plus grande dans le cas des fibres plus épaisses.

En conclusion, nous avons réussi à obtenir des agrégats fibrillaires à base de TTF qui, après dopage au diiode, peuvent conduire le courant électrique. La prochaine étape dans notre projet sera l'introduction de la chiralité dans ce type de molécule.

5. Tris(TTF) chiraux

Pour synthétiser notre premier tris(TTF) chiral nous nous sommes basés sur le raisonnement suivant. Tout d'abord, comme l'agrégation est assurée par la partie centrale de la molécule, il est préférable d'introduire la chiralité sur les unités TTF. Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, il existe une variété de TTF chiraux, avec beaucoup d'exemples dans la série des BEDT- et EDT-TTF. Dans notre cas, l'utilisation d'un diméthyle-EDT-TTF serait le premier choix, si le composé **10a**, qui porte des unités EDT-TTF, ne serait pas si insoluble. En fonction de cela, nous avons choisi plutôt d'introduire des chaînes alkyles chirales sur chaque unité TTF. Pourtant, des chaînes trop longues pourraient, d'une part, donner une solubilité trop élevée aux molécules et, d'autre part, empêcher les contacts S...S latéraux entre les unités TTF et conduire à une ségrégation de phase.

En conséquence, nous avons choisi d'utiliser pour nos premiers essais le 1-bromo-2-méthylbutane, pour introduire la chaîne chirale la plus courte possible. Deux tris(TTF) énantiomères ont été synthétisés, le (S,S,S,S,S,S) et le (R,R,R,R,R,R) Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(2-méthylbutyle)₂]₃, que nous allons noter par la suite comme (S) -**10d** et (R) -**10d** (Schéma IV-9).

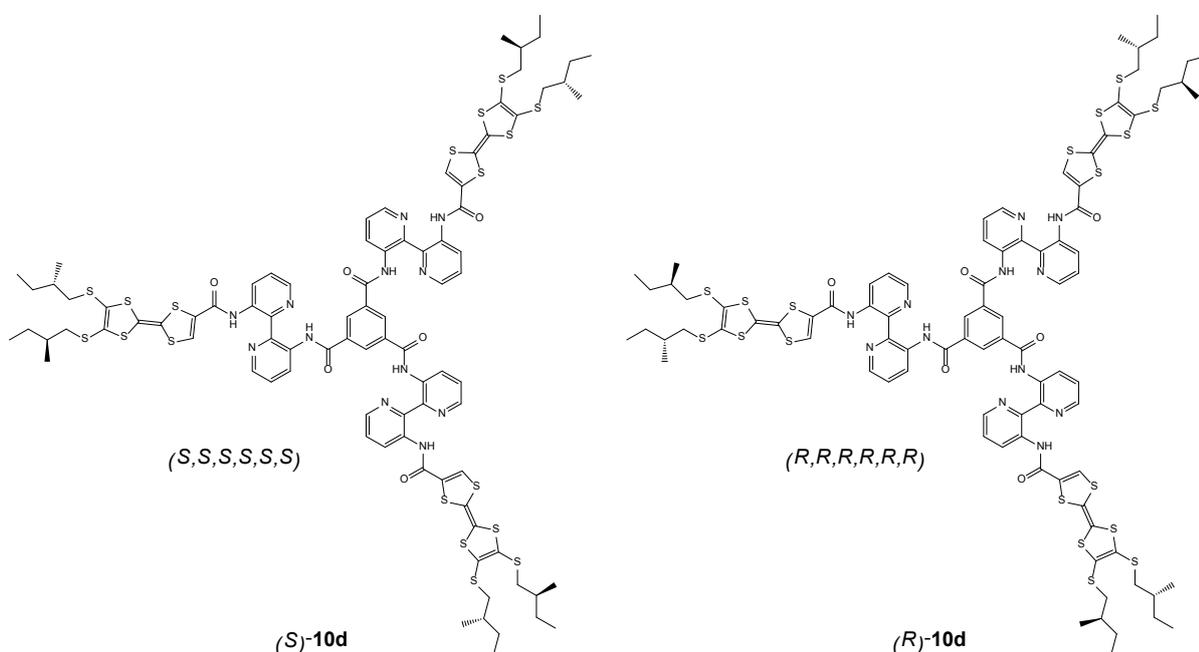


Schéma IV-9

Le (S) -1-bromo-2-méthylbutane est un produit disponible commercialement et la synthèse de (S) -**10d** n'a pas posé de problèmes particuliers. Par contre, l'énantiomère R du

bromure n'est pas commercial et a été obtenu à la suite d'une synthèse multi-étape à partir de (*S*)-3-hydroxy-2-méthylpropionate de méthyle (Schéma IV-10), en combinant et adaptant quelques rapports de la littérature.

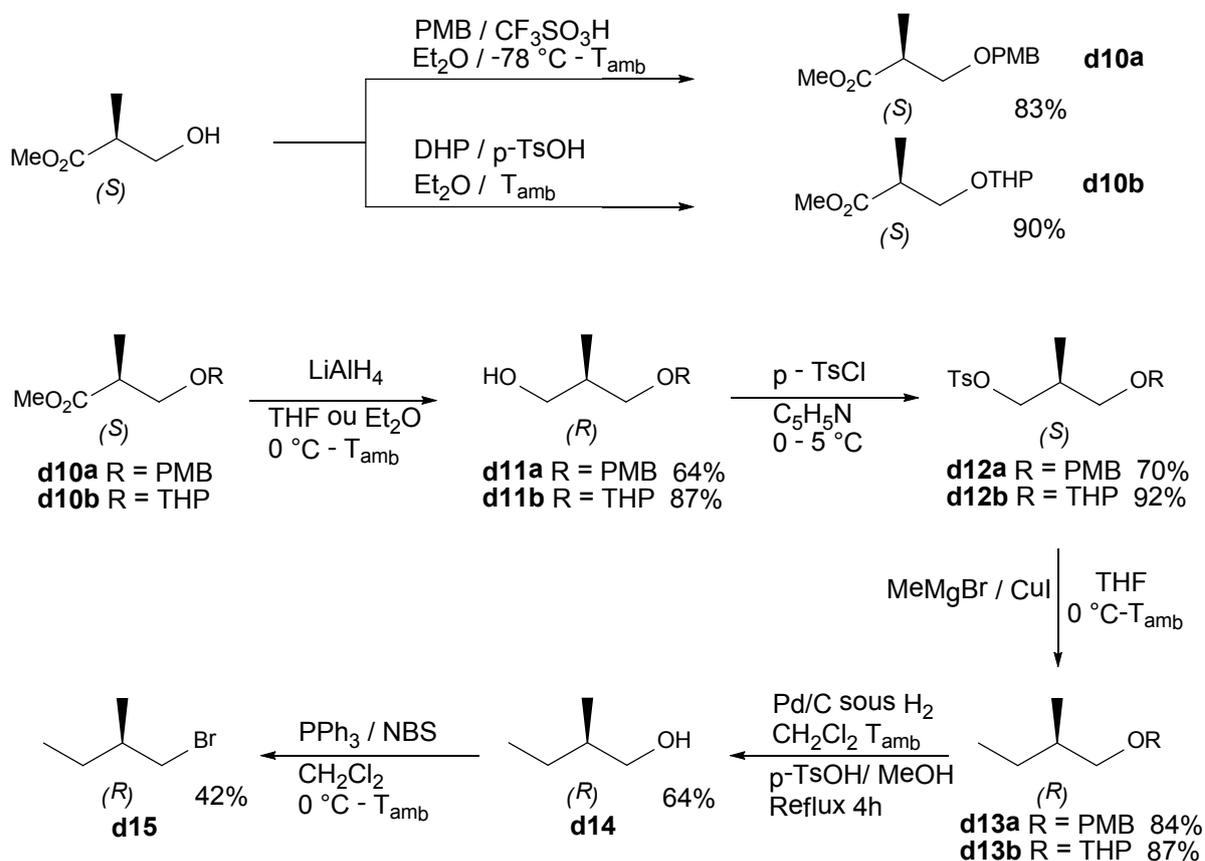


Schéma IV-10

La première étape de cette synthèse est la protection de la fonction alcool, qui peut se faire soit avec le 4-méthoxybenzyl-2,2,2-trichloroacétamide (PMB)^{8a} ou avec le dihydropyrane (DHP)^{8b}. Dans les deux cas, la synthèse se poursuit avec la réduction de la fonction ester jusqu'à l'alcool, qui est ensuite tosylé.⁹ La méthylation par un réactif de Grignard, catalysée par CuI,¹⁰ mène à un dérivé (*R*) de 2-méthylbutane. La déprotection de la fonction alcool initiale se fait par hydrogénation sur Pd dans le cas de PMB et en milieu acide

⁸ a) R. D. Walkup, P. D. Boatman Jr., R. R. Kane, R. T. Cunningham, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32(32), 3939 ; b) N. Nakajima, K. Horita, R. Abe, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29(33), 4139.

⁹ T. Reiss, B. Breit, *Organic Letters* **2009**, 11 (15), 3286.

¹⁰ a) E. E. Sheepwash, P. A. Rowntree, A. L. Schwan, *J. Label Compd. Radiopharm* **2008**, 51, 391 ; b) K. Akasaka, S. Shichijyukari, S. Matsuoka, M. Murata, H. Meguro, H. Ohru, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2000**, 64 (9), 1842.

pour le tetrahydropyrane.¹¹ L'hydrogénation a eu lieu avec un bon rendement, alors que nous n'avons pas réussi à récupérer une quantité significative de produit après la déprotection du THP, malgré plusieurs essais. Enfin, le (*R*)-1-bromo-2-méthylbutane est obtenu à partir de l'alcool correspondant par réaction avec PPh₃ / NBS.

A partir des deux bromures énantiomères, la synthèse a suivi le chemin habituel (Schéma IV-5). Les précurseurs TTF – bipyridine ont été obtenus avec de rendements de 73 % pour (*S*)-**16d** et 56 % pour (*R*)-**16d** à partir des chlorures acide de TTF et les tris(TTF) ont été synthétisés avec des rendements de 85 % et 86 %, respectivement pour (*S*)-**10d** et (*R*)-**10d**. Une influence des chaînes alkyle plus longues s'est faite ressentir dans le fait que plusieurs intermédiaires, comme les TTF-diester **11d**, les TTF-monoester **12d** et les TTF-bipyridine **16d**, ont été obtenus comme des huiles, tandis que leurs analogues obtenus dans la synthèse des autres composés C₃ sont des poudres.

En vue de la synthèse beaucoup plus longue de (*R*)-**10d**, la grande partie du travail nécessaire pour caractériser ce système a été faite en utilisant l'énantiomère (*S*).

Le composé (*S*)-**10d** est soluble dans une variété de solvants organiques, mais ne forme pas de gel dans aucun d'eux. Il a été possible, donc, d'étudier la voltammétrie cyclique de ce composé (Figure IV-15). Les données sont très similaires au **10c**, avec deux vagues d'oxydation dues au TTF à $E_1^{1/2} = 0,51$ V et $E_2^{1/2} = 0,90$ V (vs ECS).

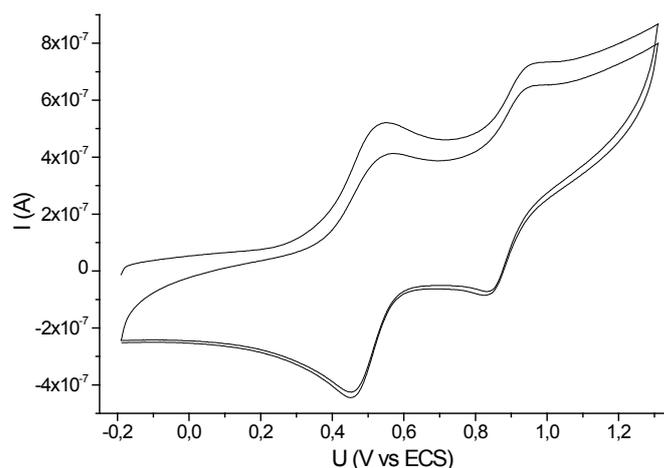


Figure IV-15 : Voltammétrie cyclique de (*S*)-**10d** (réf. ECS, TBAPF₆ 0,1 M en CH₂Cl₂, 0,1 Vs⁻¹). $E_1^{1/2} = 0,51$ V, $E_2^{1/2} = 0,90$ V.

¹¹ K. Mori, H. Takikawa, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 497.

a) Etudes de dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire (CD) est reconnu comme une technique très utile dans l'étude des agrégats supramoléculaires hélicoïdaux (voir chapitre III.3).

Les molécules de **10d** isolées ne sont pas actives en CD parce que les fonctions qui portent la chiralité, les chaînes isopentyle, n'absorbent pas dans l'UV-Vis. Ceci a été confirmé par des mesures CD faite sur des solutions de (*S*)-**10d** dans des bons solvants comme le dichlorométhane ou le toluène. Ces mesures ne montrent aucun effet Cotton, même en remontant la concentration jusqu'à ce que le signal sature en absorption UV-Vis.

Le spectre UV-Vis de (*S*)-**10d** dans dichlorométhane ($c = 10^{-5}$ M, Figure IV-16a) montre, dans la région des grandes longueurs d'onde, des bandes d'absorption spécifiques pour les transitions $\pi-\pi^*$ tant des groupes bipyridine, comme des chromophores TTF. Ainsi, l'absorption la moins énergétique qui apparaît comme une bande large et faible à $\lambda_{\max} = 450$ nm ($\epsilon = 7400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) peut être attribuée à une transition $\pi_{\text{HOMO}} - \pi_{\text{LUMO}}^*$ typique pour les TTF-amides.¹² Entre 400 et 270 nm on peut observer une bande intense et large, avec le λ_{\max} à 296 nm ($\epsilon = 74\,000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), formée par la superposition de plusieurs transition proches. Les épaulements à 380 et 359 nm sont attribués, par comparaison avec les composés similaires de Meijer *et coll.*,¹³ à des transitions des fonctions bipyridine, tandis que la transition à 326 nm est probablement due aux unités TTF-amide.

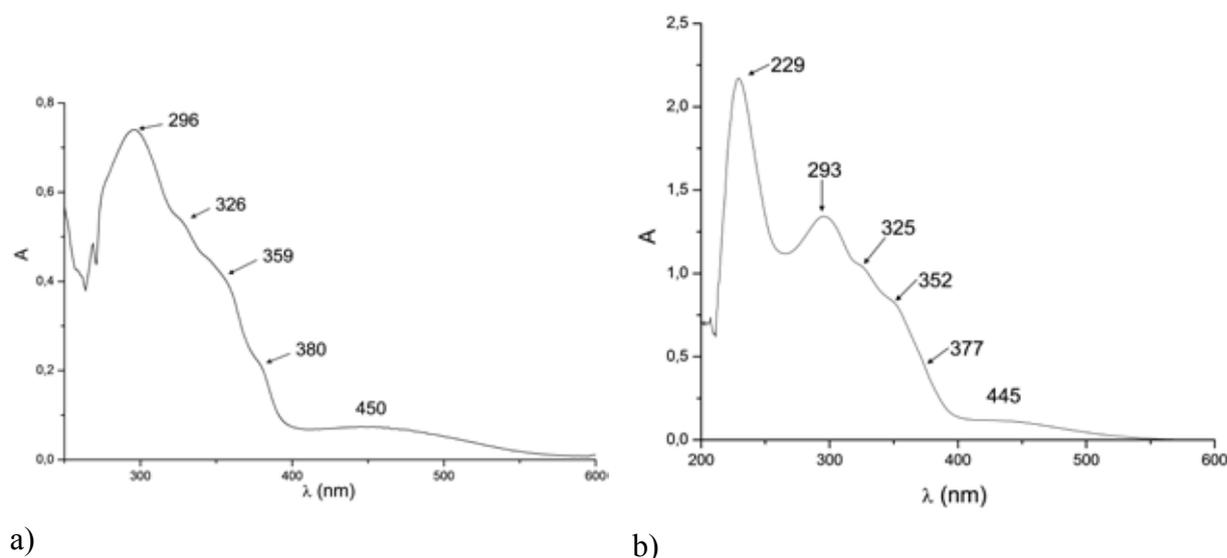


Figure IV-16 : Spectres d'absorption UV-Vis de (*S*)-**10d**. a) $c = 10^{-5}$ M en CH₂Cl₂, $l = 1$ cm ; b) $c = 2,1 \cdot 10^{-5}$ M en dioxane, $l = 1$ cm.

¹² S. A. Baudron, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4498.

¹³ a) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2648; b) J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490.

Le spectre UV-Vis a été également mesuré dans le dioxane, après dissolution de **10d** par chauffage (Figure IV-16b). La même structure de bandes est observée, avec un faible déplacement hypsochrome pour des certains pics. Grâce à la meilleure transparence du dioxane à des faibles longueurs d'onde, une nouvelle bande intense est visible à 229 nm ($\epsilon = 105\,000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Contrairement aux solutions dans dichlorométhane, un fort effet Cotton est observé pour les échantillons dans dioxane. Ces échantillons sont préparés par la dissolution d'une quantité de produit dans dioxane à reflux et, ensuite, le refroidissement de cette solution. Si la concentration en produit est grande, de l'ordre de milligrammes par millilitre de dioxane, des agrégats fibreux sont obtenus, dont nous discuterons plus tard. A des concentrations plus faibles, une solution claire est obtenue. Les mesures CD des deux énantiomères à de telles concentrations conduisent à des spectres en miroir (Figure IV-17).

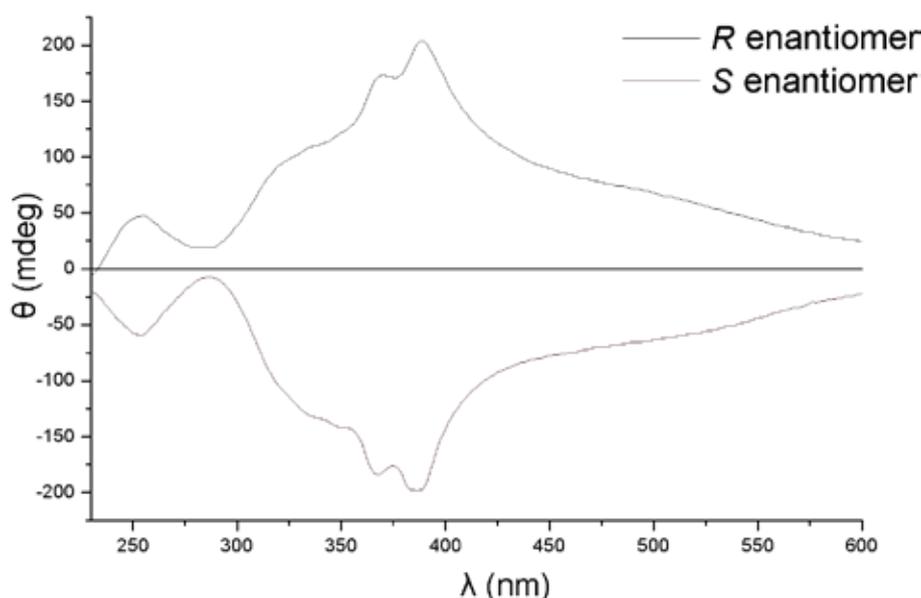


Figure IV-17 : Spectres CD de (*S*)- et (*R*)-**10d** obtenus à partir des échantillons dans dioxane de concentration 0,1 mg / ml.

Ce résultat implique qu'un processus d'auto-assemblage prend place, dans le dioxane à température ambiante, avec la formation d'agrégats hélicoïdaux qui sont de sens opposés pour les deux énantiomères.

Les deux bandes très intenses, à $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$ et 368 nm , sont dus aux unités bipyridine,¹³ tandis que le signal très large centré à $\lambda = 465 \text{ nm}$ et l'épaule à $\lambda = 319 \text{ nm}$ sont probablement dus à des transition des fonctions TTF-amide. L'apparition de ces bandes

montre que non seulement les unités bipyridine sont toutes inclinées dans le même sens dans les piles hélicoïdales, mais cette configuration est étendue également aux fragments TTF.

Variation en température et suivi de l'agrégation des molécules

Nous avons mesuré le spectre CD de (*S*)-**10d** à plusieurs températures entre 20 °C et 50 °C sur un échantillon de concentration estimée $2,1 \cdot 10^{-5}$ M ($\approx 0,042$ mg/ml ; Figure IV-18). Avant chaque mesure l'échantillon a été gardé à une certaine température pendant 20-30 min.

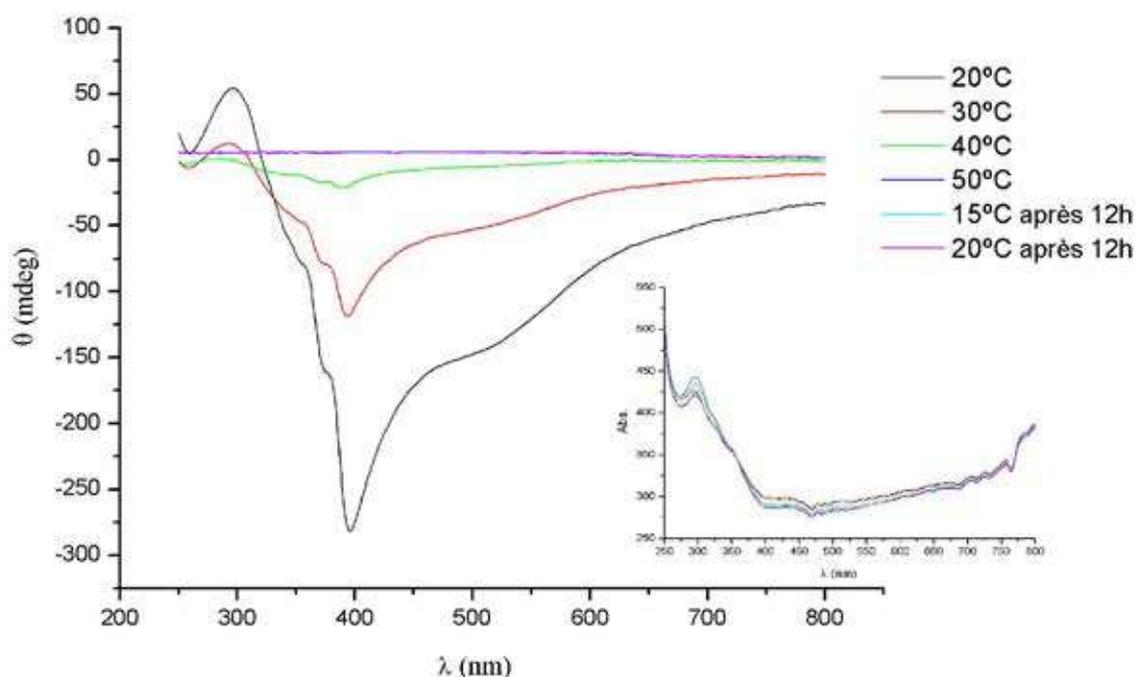


Figure IV-18 : Spectre CD de (*S*)-**10d** en fonction de température ($c = 2,1 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 10$ mm). Insert : mesures d'absorption UV-Vis faites concomitamment.

Le signal diminue d'une façon très rapide avec la température ; à 50 °C le spectre montre une ligne horizontale. Ensuite, le signal ne réapparaît pas quand l'échantillon est refroidi à température ambiante. Au contraire, les spectres d'absorption UV-Vis, mesurés en même temps que les spectres CD, varient très peu, ce qui indique que la concentration en (*S*)-**10d** reste constante. Evidemment, le spectre UV-Vis ne différencie pas les molécules **10d** associées et non-associées.

Sur cet échantillon nous avons rajouté une petite quantité de solution fraîchement préparée. Cette nouvelle solution étant plus concentrée, nous avons utilisé le spectre d'absorption UV-Vis pour estimer la concentration totale à $3,6 \cdot 10^{-5}$ M.

Les mesures CD sur cet échantillon combiné montrent la réapparition d'un signal très intense (Figure IV-19). En considérant l'intensité de ce signal, il est très peu probable qu'il soit dû seulement à la solution rajoutée. En chauffant l'échantillon, ce signal diminue aussi très rapidement, tandis que le spectre UV-Vis reste inchangé.

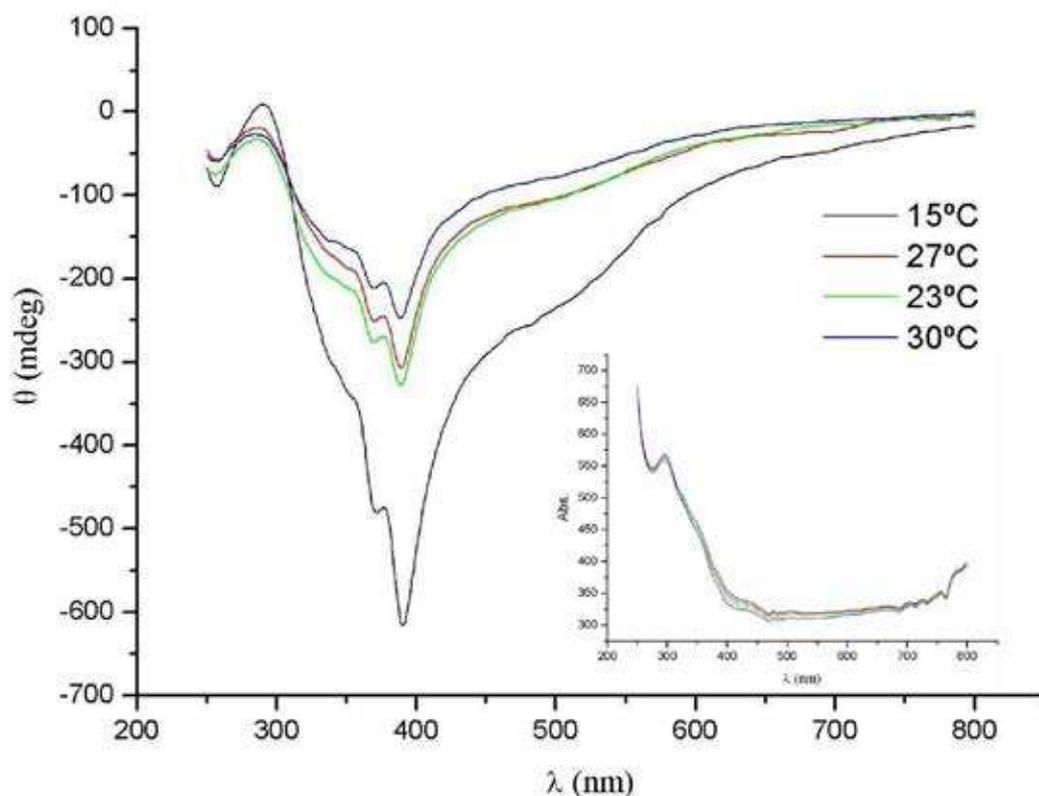


Figure IV-19 : Spectre CD de (*S*)-**10d** obtenu après ajout de solution fraîche sur l'échantillon précédent ($c = 3,6 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 10$ mm). Insert : mesures d'absorption UV-Vis faites concomitamment.

Ces observations s'accordent bien avec l'idée que le spectre CD est dû aux agrégats formés dans la suspension. La solubilité de (*S*)-**10d** varie fortement avec la température, donc le chauffage de l'échantillon dissout ces agrégats, jusqu'à ce que à 50 °C toutes les molécules soient solubilisées. Comme la concentration de cette solution est faible, les agrégats ne se reforment pas après refroidissement. Si, par contre, de nouveaux agrégats sont introduits dans la solution, ceux-ci peuvent agir comme des germes de nucléation en rassemblant une grande partie des molécules libres qu'ils rencontrent dans la solution.

Cette croissance des agrégats peut être encore mieux illustrée par une autre expérience. Une suspension de concentration 0,04 mg/ml ($\approx 2 \cdot 10^{-5}$ M), a été préparée par la dissolution par chauffage rapide de la poudre de (*S*)-**10d** dans le dioxane. La mesure du CD, faite à

température ambiante montre bien le signal habituel (Figure IV-20, noir). L'échantillon a été ensuite chauffé rapidement à 60 °C, le spectre CD mesuré, et la température rebaisée immédiatement à 20 °C. Des mesures régulières ont été faite jusqu'à 50 minutes suite au refroidissement (Figure IV-20).

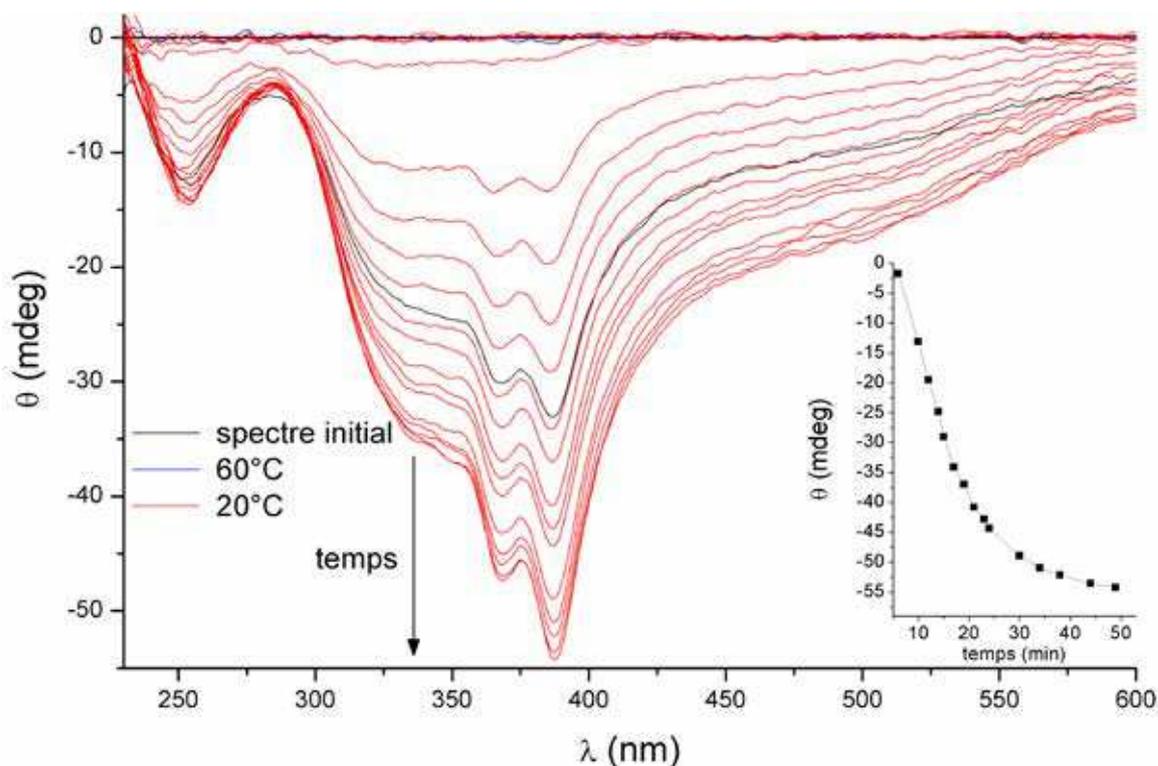


Figure IV-20 : Suite de spectres CD de (*S*)-**10d** illustrant la croissance des agrégats ($c = 0,04$ mg/ml, $l = 1$ mm).
Insert : évolution de l'intensité du signal à 387 nm en fonction du temps après le refroidissement.

Comme avant, le chauffage de la solution mène à la disparition du spectre CD. Par contre, dans cette expérience, le signal est reformé en refroidissant la solution. Il apparaît donc qu'un chauffage rapide dissout la grande majorité des agrégats chiraux de la solution, mais laisse un certain nombre de sites de nucléation qui peuvent agréger de nouveau les molécules de tris(TTF) une fois que la température est baissée. Cette agrégation se poursuit d'une manière intéressante qui peut être suivie par les mesures CD. Il faut d'abord environ 5 minutes pour que l'apparition du signal soit mesurable. Il s'ensuit un régime de croissance linéaire qui se finit par une partie asymptotique.

Nous avons continué cette expérience en refroidissant l'échantillon à 10 °C (Figure IV-21). Ceci a déterminé une augmentation brusque dans l'intensité du signal CD, qui reprend ensuite sa légère montée. Ceci indique que la proportion des molécules dissoutes dans dioxane n'est pas négligeable. Finalement, la température est remontée à 20 °C et le signal

revient, de façon asymptotique, vers une valeur proche de celle d'avant le refroidissement à 10 °C.

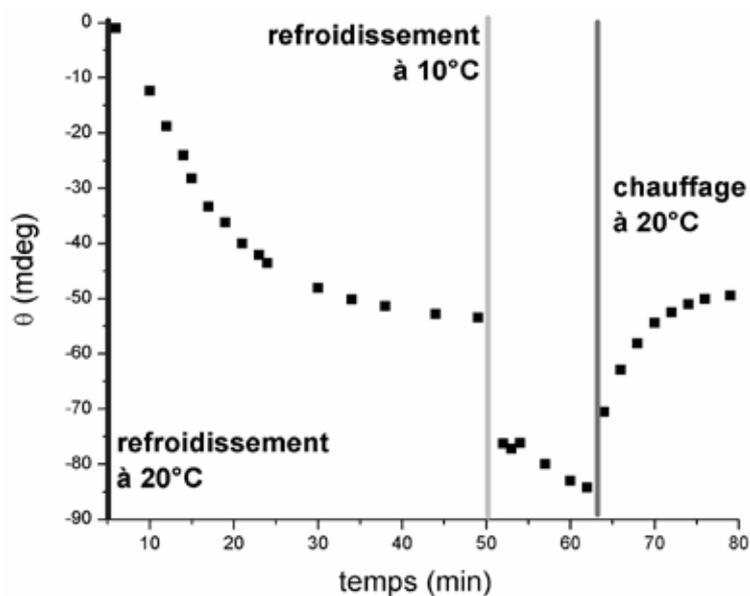


Figure IV-21 : Evolution de l'intensité du signal à 387 nm dans le temps au cours de cette expérience.

Une autre dynamique qui influence l'intensité des spectres CD dans le temps est la précipitation des agrégats. Ce phénomène est assez rapide pour les échantillons concentrés, mais même à des concentrations assez faibles la majorité des agrégats précipitent après plusieurs heures. Ainsi, la mesure d'un échantillon de concentration 0,04 mg/ml resté au calme pendant la nuit montre la disparition presque complète du signal CD, bien que le signal UV-Vis monte, probablement grâce à l'évaporation du solvant. Le spectre CD est pourtant retrouvé par la simple secousse de la cellule (Figure IV-22).

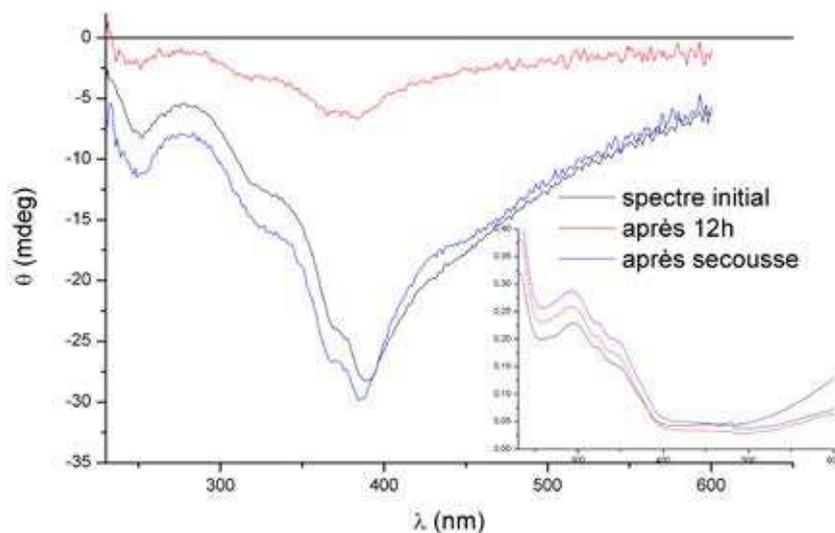


Figure IV-22 : Spectres CD d'un même échantillon de (S)-10d illustrant la précipitation des agrégats ($c = 0,04$ mg/ml, $l = 2$ mm). Insert : les mesures d'absorption UV-Vis associées.

Un effet similaire peut être obtenu également par de méthodes plus directes. En effet, nous avons trouvé que la filtration d'un échantillon sur une couche d'environ 2 mm de célite est suffisante pour diminuer l'intensité du spectre CD d'un ordre de grandeur.

Le résultat de ces processus contradictoires d'agrégation, solubilisation et précipitation, qui n'ont pas nécessairement la même cinétique d'un échantillon à l'autre, est que la reproductibilité des expériences entre différents échantillons est faible. Bien qu'on retrouve toujours la même forme du signal, nous sommes dans l'impossibilité d'associer une certaine concentration avec une certaine intensité du signal CD, autre que de façon très générale. Autrement dit, il est très difficile de mener des études quantitatives sur ce système en utilisant les mesures de CD, ce qui limite sévèrement les études de l'effet « règne de la majorité » avec des mélanges des deux énantiomères.

Or, lors des expériences qu'on a mené dans l'étude de ce phénomène, nous n'avons pas observé une augmentation nette de l'intensité des spectres CD. Ainsi, nous pouvons seulement conclure que, si un effet de « règne de la majorité » existe dans ce système, il n'est pas particulièrement fort.

Comme attendu, le mélange racémique conduit à un signal plat en CD.

b) Modélisation de l'auto assemblage en hélice des tris(TTF) de symétrie C_3

Des calculs de mécanique moléculaire (MM) et de dynamique moléculaire (MD) ont été effectués par Mathieu Linares de l'Institut Royal de Technologie de Stockholm à l'aide de « Tinker package »¹⁴ en utilisant le champ de forces MM3.¹⁵ Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées dans l'ensemble canonique avec un pas d'intégration de 1 fs, la température étant maintenue constante à 300 K en considérant un thermostat de type Berendsen.¹⁶ Des conditions périodiques aux limites ont été utilisées pour simuler des piles infinies. L'énergie de stabilisation par molécule est calculée d'après la formule suivante :

¹⁴ <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.

¹⁵ a) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551; b) N. L. Allinger, F. Li, J. C. Tai, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 868.

¹⁶ H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.

$$E_{stab} = \frac{n \cdot E_{isol} - E_{stack}}{n}$$

où n est le nombre des molécules dans la pile, E_{isol} est l'énergie d'une molécule isolée et E_{stack} est l'énergie de la pile.

Afin d'étudier l'influence des divers facteurs (empilement π - π , liaisons hydrogène, chiralité des chaînes latérales) qui déterminent l'agrégation des molécules dans les piles nous avons d'abord étudié les quatre systèmes suivants, de complexité croissante, dont les deux derniers sont représentés par la molécule **10c** et par les deux énantiomères **10d** :

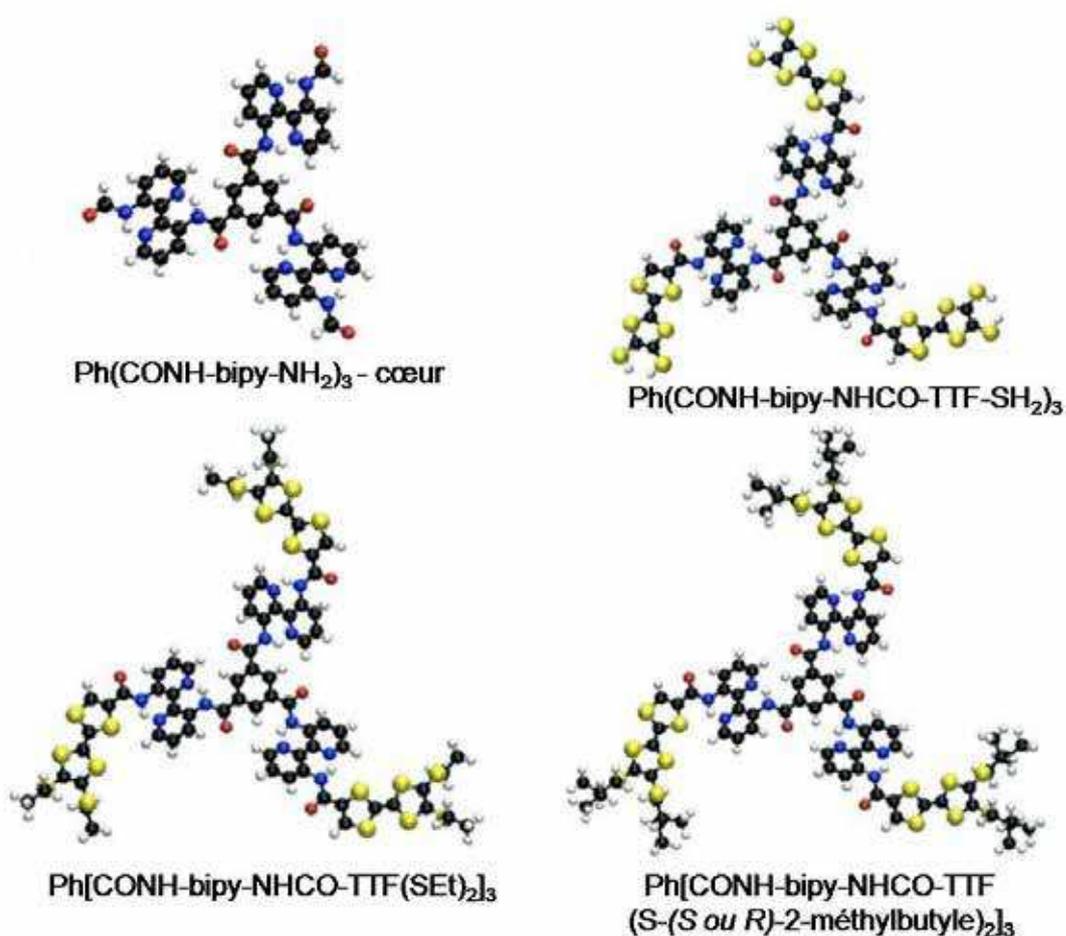


Figure IV-23 : Molécules visées par cette étude

Une deuxième étape de notre démarche a visé l'étude de la stabilité de l'agrégation dans la même pile des deux énantiomères (*S*)- et (*R*)-**10d**. Enfin, les résultats des calculs de dynamique moléculaire ont servi comme point de départ pour l'estimation du spectre CD excitonique de (*S*)-**10d**.

Deux hélices, une de sens P et l'autre M, ont été construites avec la molécule cœur. Après optimisation géométrique, le pas des hélices converge vers environ 12° et, par conséquent, une boîte périodique de 10 molécules suffit pour simuler une pile infinie, grâce à la symétrie C_3 de la molécule. La hauteur de la boîte converge suite à l'optimisation à $34,6 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une distance intermoléculaire de $3,46 \text{ \AA}$ pour les deux hélices. Les calculs de dynamique moléculaire (MD) ont été effectués par la suite pour 100 ps et l'énergie potentielle a été enregistré à chaque 0,1 ps.

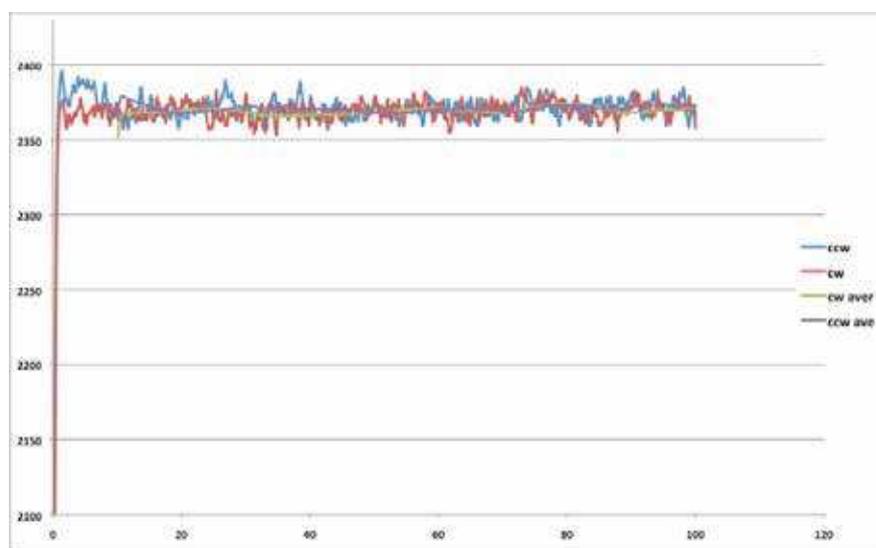


Figure IV-24 : Evolution de l'énergie potentielle pour les hélices P (rouge) et M (bleue) formées par la molécule $Ph(CONH-bipy-NH_2)_3$. Les lignes en vert et en pourpre représentent la moyenne des mesures sur les 10 ps antérieures pour les hélices P et M, respectivement.

Nonobstant les fluctuations, les deux hélices P et M, présentent la même énergie (Figure IV-24) parce qu'il n'y a, a priori, aucune raison pour laquelle un arrangement serait plus stable. En optimisant plusieurs points sur les courbes de MD, nous avons calculé l'énergie de stabilisation, qui converge à $54,6 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$ par molécule pour les deux hélices.

La Figure IV-25 présente la géométrie optimisée des deux piles. La cohésion dans la pile est due principalement aux interactions π - π entre les cycles phényles, d'une part, et les unités bipyridine, d'autre part. On peut observer, dans la vue détaillée (Figure IV-25) la formation d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'amide interne, attachée au groupe phényle, et l'azote interne du groupe bipyridine de la molécule adjacente. La distance entre ces deux atomes est de $2,43 \text{ \AA}$. D'autre part, la distance entre l'atome d'hydrogène de l'amide

externe et l'azote externe du groupe bipyridine de la molécule adjacente est de 3,13 Å donc cette liaison hydrogène sera faible.

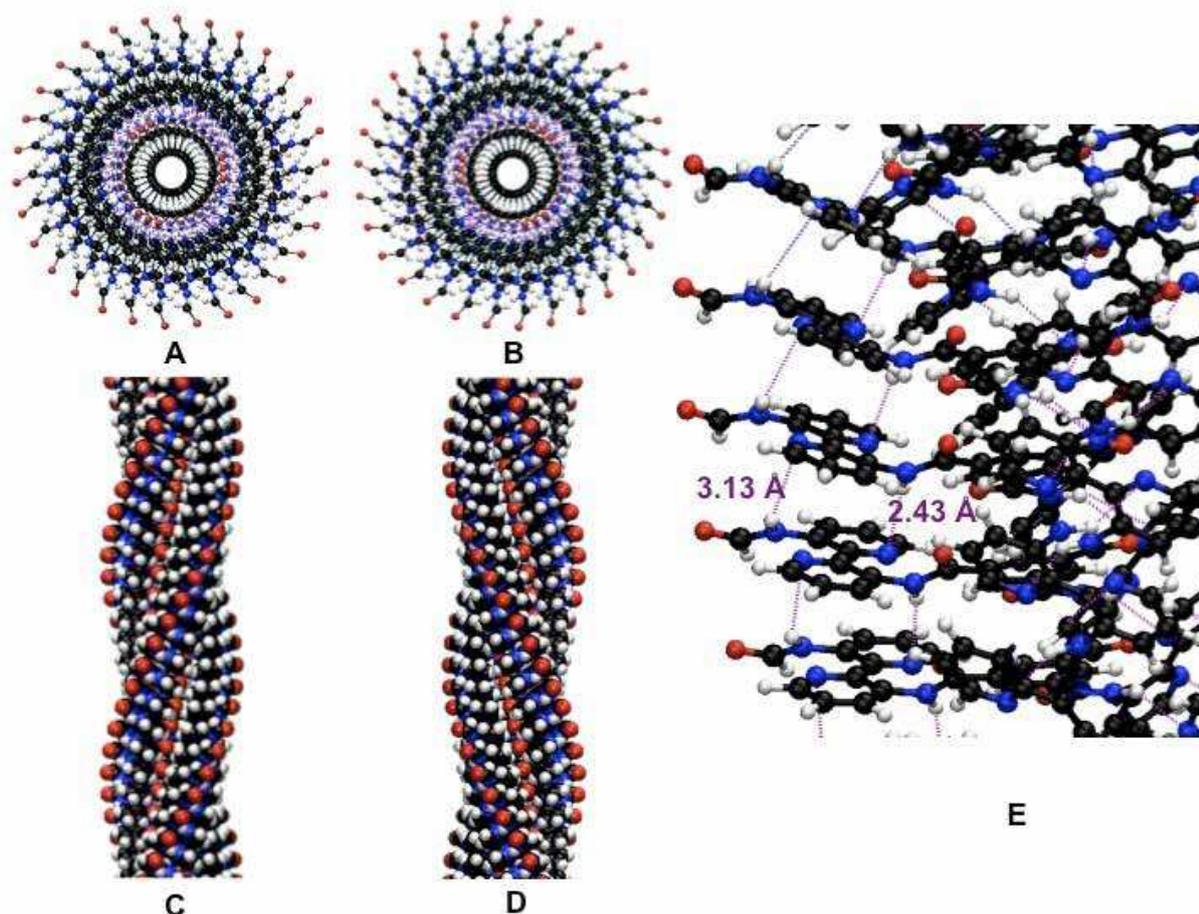


Figure IV-25 : Molécule cœur : vue du haut (A) et latérale (C) de l'hélice P et vue du haut (B) et latérale (D) de l'hélice M. E : vue détaillée.

Molécule Ph(CONH-bipy-NHCO-TTF-SH₂)₃

L'introduction des groupes TTF mène à une réduction du pas des hélices de 12 °, tant qu'il était pour la molécule cœur, à 8 °, probablement pour accommoder les interactions TTF-TTF. En conséquence les calculs vont être effectués par la suite en considérant une boîte périodique de 15 molécules pour simuler une pile infinie. La hauteur de cette boîte est optimisée à 54,8 Å qui correspond à une distance de 3,65 Å, légèrement plus grande que dans le cas précédent. La MD a été calculée pour 200 ps et l'énergie potentielle a été enregistrée pour chaque 0,1 ps.

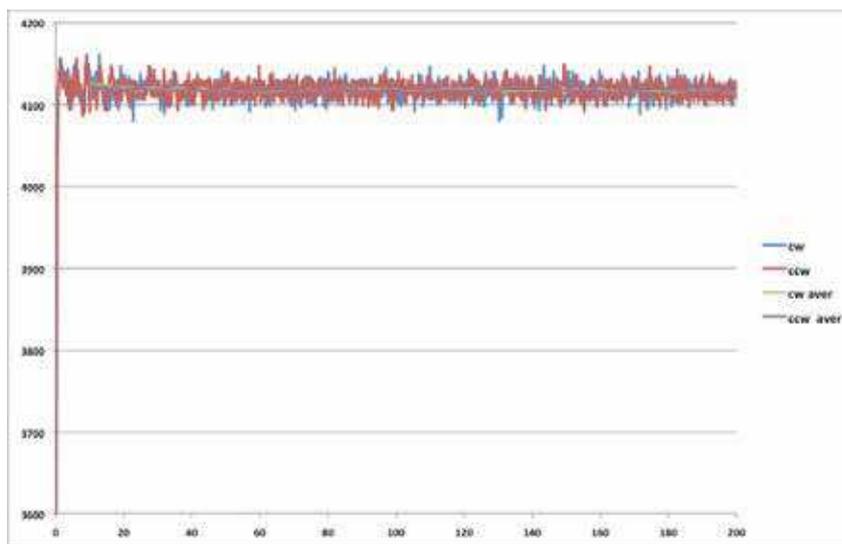


Figure IV-26 : Evolution de l'énergie potentielle pour les hélices P (rouge) et M (bleue) formées par la molécule **Ph(CONH-bipy-NHCO-TTF)₃**. Les lignes en vert et en pourpre représentent la moyenne des mesures sur les 10 ps antérieures pour les hélices P et M, respectivement.

Comme pour la molécule cœur, les deux hélices P et M montrent la même énergie (Figure IV-26). En optimisant plusieurs points sur les courbes de MD, nous avons calculé l'énergie de stabilisation, qui converge à $103,3 \pm 0,1$ kcal/mol par molécule pour les deux hélices.

La géométrie des deux hélices est illustrée dans la Figure IV-27. La cohésion des piles est due principalement aux interactions π - π , auxquelles participent également les unités TTF.

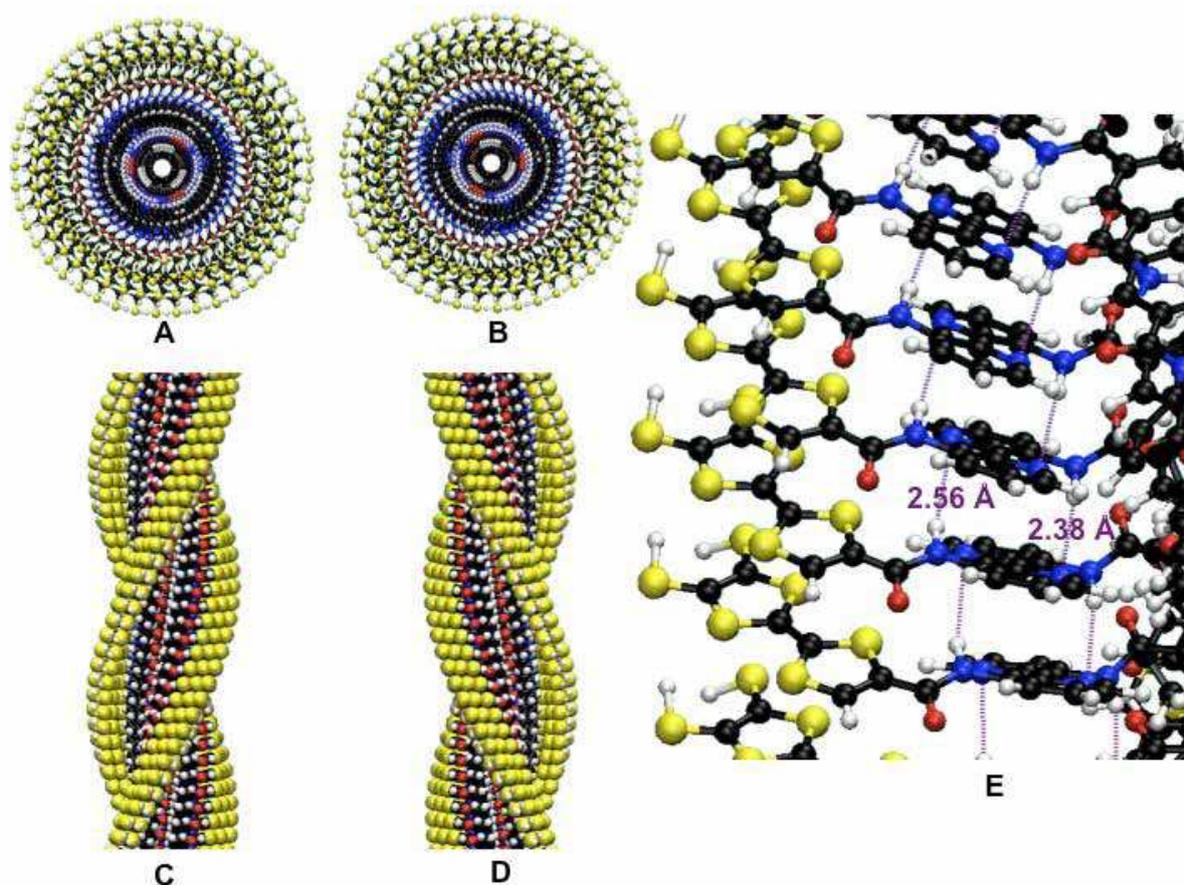


Figure IV-27 : Molécule $\text{Ph}(\text{CONH-bipy-NHCO-TTF})_3$: vue du haut (A) et latérale (C) de l'hélice P et vue du haut (B) et latérale (D) de l'hélice M. E : vue détaillée.

Une conséquence du resserrage des hélices est le rapprochement des groupes bipyridine, en comparaison avec la molécule cœur. Pour cela, on observe pour ce système la formation de deux liaisons hydrogène (Figure IV-27E). Ainsi, une première liaison hydrogène s'établit entre l'hydrogène de l'amide interne, attachée au groupe phényle, et l'azote interne du groupe bipyridine de la molécule adjacente, avec une distance de 2,38 Å entre ces deux atomes. Une deuxième liaison se forme entre l'atome d'hydrogène de l'amide externe et l'azote externe du groupe bipyridine de la molécule adjacente, avec une distance interatomique de 2,56 Å.

Molécule $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{SEt})_2]_3$ (10c)

Le pas des hélices reste toujours à 8 ° pour ce système. L'optimisation de la boîte périodique avec 15 molécules donne une distance intermoléculaire de 3,88 Å, pour les deux hélices. On note que l'introduction des chaînes thioéthyle provoque une élongation de 0,23 Å

de cette distance. La MD a été calculée pour 300 ps et l'énergie potentielle a été enregistrée pour chaque 0,1 ps.

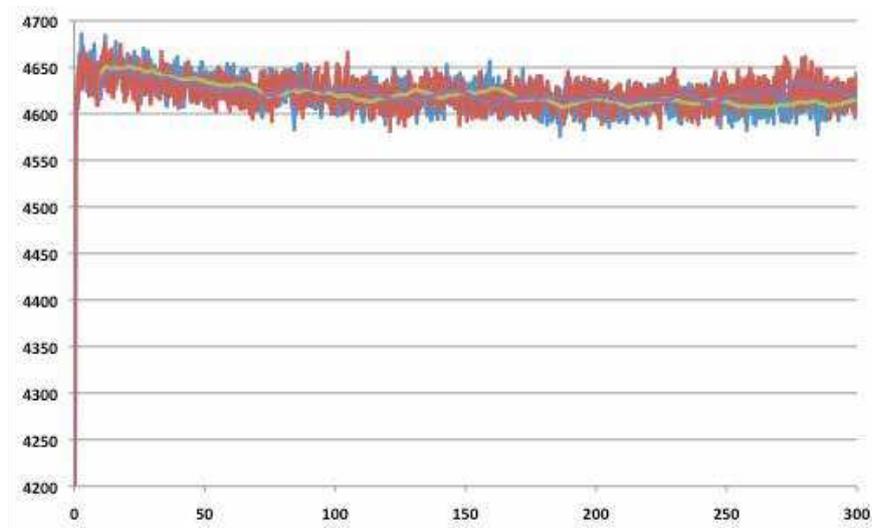


Figure IV-28 : Evolution de l'énergie potentielle pour les hélices P (rouge) et M (bleue) formées par la molécule $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{SET})_2]_3$. Les lignes en vert et en pourpre représentent la moyenne des mesures sur les 10 ps antérieures pour les hélices P et M, respectivement.

L'énergie potentielle des deux hélices P et M r este identique, nonobstant les fluctuations (Figure IV-28). En optimisant plusieurs points sur les courbes de MD, nous avons calculé l'énergie de stabilisation, qui converge à $97,2 \pm 0,4$ kcal/mol par molécule pour les deux hélices.

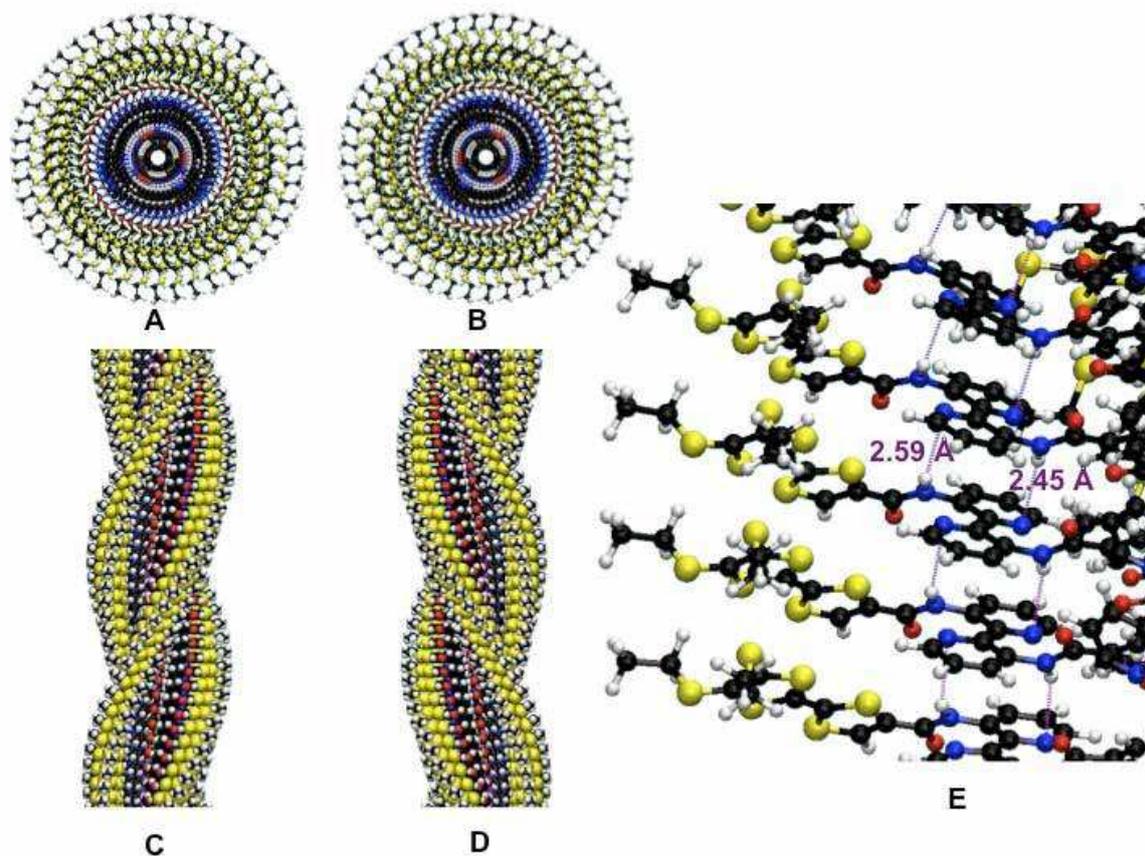


Figure IV-29 : Molécule $\text{Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(SEt)}_2\text{]}_3$: vue du haut (A) et latérale (C) de l'hélice P et vue du haut (B) et latérale (D) de l'hélice M. Vue détaillée (E).

Comme dans le cas précédent, l'aggrégation des molécules est assurée principalement par les interactions π - π établies entre les unités phényle, les unités bipyridine et les unités TTF (Figure IV-29). Le réseau de liaisons hydrogène reste le même, bien que les distances augmentent de peu après l'introduction des groupes thioéthyle. Ainsi, la liaison hydrogène interne mesure 2,45 Å, tandis que celle externe mesure 2,59 Å (Figure IV-29E).

Molécules $\text{Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(S-(S ou R)-2-méthylbutyle)}_2\text{]}_3$ ((S)- ou (R)-10d)

Des exemples d'agréats hélicoïdaux trouvés dans la littérature et présentés dans le chapitre III montrent que la chiralité ponctuelle a une influence déterminante sur l'aggrégation des molécules. Ainsi, il n'est pas surprenant de constater que, pour ce système, les deux hélices P et M ne sont plus équivalentes. Pour l'énantiomère *S*, le pas des deux hélices est similaire, à 8°, mais les distances intermoléculaires sont un peu différentes, avec 4,01 Å pour l'hélice P et 4,03 Å pour l'hélice M. De manière plus significative, les simulations MD montrent clairement que l'hélice M est plus stable que l'hélice P (Figure IV-30). En

optimisant plusieurs points sur les courbes de MD, nous avons calculé l'énergie de stabilisation à $104,8 \pm 0,4$ kcal/mol par molécule pour l'hélice P et à $106,8 \pm 0,5$ kcal/mol par molécule pour l'hélice M. La MD a été calculée pour 200 ps et l'énergie potentielle a été enregistrée pour chaque 0,1 ps.

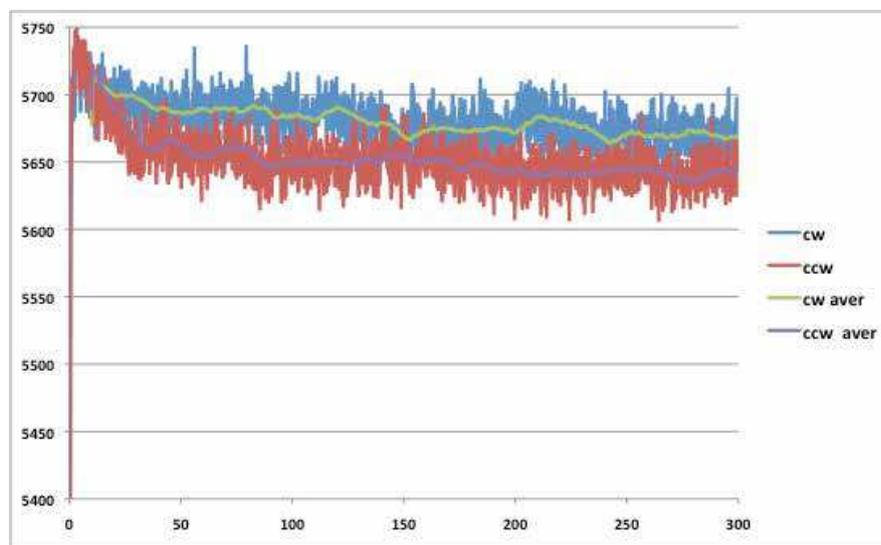


Figure IV-30 : Evolution de l'énergie potentielle pour les hélices P (rouge) et M (bleue) formées par la molécule **Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(S-(S)-2-methylbutyle)₂]₃**. Les lignes en vert et en pourpre représentent la moyenne des mesures sur les 10 ps antérieures pour les hélices P et M, respectivement.

Les structures des deux hélices après optimisation géométrique sont très similaires (Figure IV-31). D'ailleurs, le réseau des liaisons hydrogène entre les groupes amide et les atomes d'azote des unités bipyridine est similaire aux cas précédents et ne diffère entre les deux hélices que très peu au niveau des distances de liaison (Figure IV-31E-F). Pourtant, les calculs MD indiquent sans doute que l'hélice M est plus stable, due à de meilleures interactions van der Waals entre les chaînes (S)-2-methylbutyle.

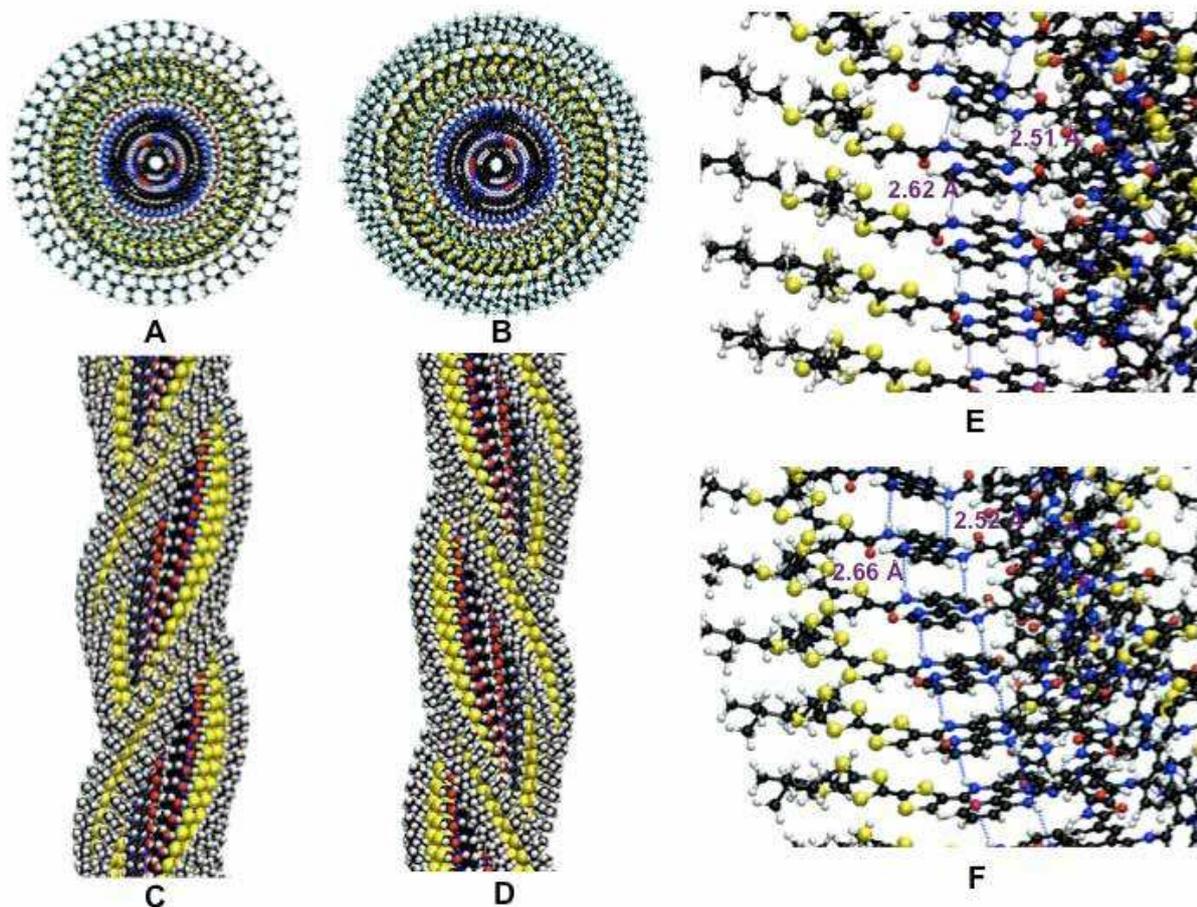


Figure IV-31 : Molécule $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{S-(S)-2-methylbutyle})_2]_3$: vue du haut (A), latérale (C) et détaillée (E) de l'hélice P et vue du haut (B), latérale (D) et détaillée (F) de l'hélice M.

Dans la configuration la plus stable, le diamètre calculé des fibres est de $43,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Les distances S...S intermoléculaires les plus courtes varient entre 3,87 et 4,48 Å . Finalement, les angles dièdres entre le phényle central et les unités bipyridine et entre ceux-ci et les unités TTF ont été calculés à $49,7^\circ$ et $139,0^\circ$, respectivement. Nous pouvons noter que l'organisation supramoléculaire détermine une rotation des unités TTF par rapport aux fonctions bipyridine, comparé à la structure cristalline du précurseur **16a**, où l'angle dièdre respectif ne mesure que $5,9^\circ$.

Après une étude similaire, les calculs de dynamique moléculaire pour des piles de *R*-**10d** de sens opposé montrent que c'est l'hélice P qui est plus stable que l'hélice M, de 2 kcal/mol par molécule.

Pour avoir un indice sur l'organisation à un niveau supérieur de ce système la modélisation suivante a été effectuée. Trois piles primaires d'orientation M, construites à

partir de 45 molécules de (*S*)-**10d** chacune, ont été mises une à côté de l'autre et ont été laissées libres à interagir sans contrainte imposée. Des simulations de MD (100 ps) montrent que les trois hélices s'enroulent spontanément les unes autour des autres pour former une superhélice secondaire de conformation M (Figure IV-32) qui a un diamètre de 6-7 nm.

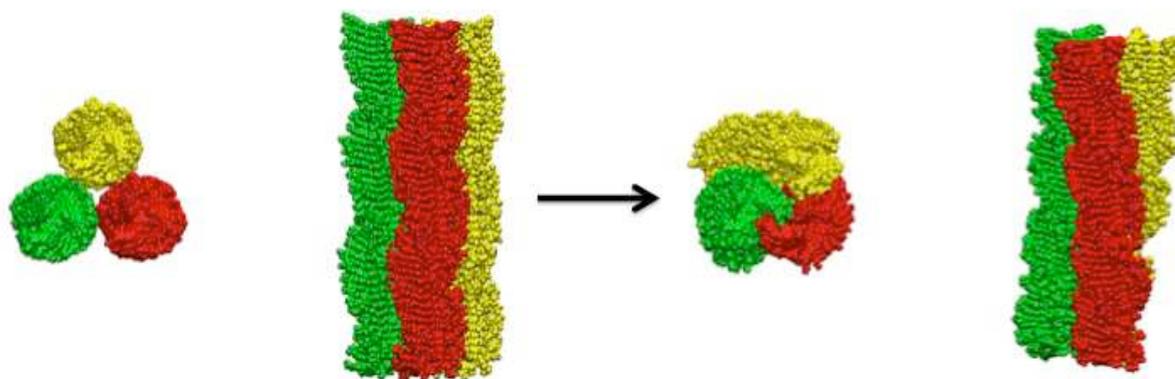


Figure IV-32 : Formation d'une superhélice de **Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(S-(S)-2-methylbutyl)₂]₃** après 100 ps de dynamique moléculaire.

Modélisation de l'agrégation mixte de (S)- et (R)-10d

Une deuxième série de calculs a été effectuée pour mieux comprendre les phénomènes impliqués dans l'agrégation mixte des deux énantiomères, particulièrement pour l'effet « règne de la majorité » (« *majority rules* »). Deux grandeurs théoriques sont importantes pour modéliser l'interaction des deux énantiomères dans les piles : l'énergie de renversement d'hélice E_R et l'énergie de discordance E_D .¹⁷ La première est l'énergie nécessaire pour changer le sens de l'hélicité d'une pile de molécules tandis que l'énergie de discordance est la pénalité qui caractérise la présence d'une molécule dans une pile ayant l'hélicité « erronée » pour elle. Pour estimer la valeur de E_D deux nouvelles piles modèles ont été construites à partir de la pile M de (*S*)-**10d**. Ainsi, dans un stack de 15 molécules, une ou deux molécules de *S* ont été remplacées par des molécules de *R* (dans le cas des deux molécules, celles-ci ne sont pas adjacentes). L'énergie de stabilisation de ces deux piles a été estimée par des calculs MD à 106,5 et 105,8 kcal/mol par molécule, respectivement (Tableau IV-4).

¹⁷ J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490.

Tableau IV-4 : Energies de stabilisation calculées par MD pour plusieurs piles, **d'hélicité M**, de molécules de (*S*)- et (*R*)-**10d**

Composition de la période	Energie de stabilisation (kcal/mol par molécule)	Déstabilisation relative (kcal/mol par molécule)
15 <i>S</i>	106,8 ± 0,5	
14 <i>S</i> + 1 <i>R</i>	106,5 ± 0,4	0,3
13 <i>S</i> + 2 <i>R</i>	105,8 ± 0,4	1,0
15 <i>R</i>	104,8 ± 0,4	2,0

Les calculs indiquent que la valeur moyenne de E_D est d'environ 0,5 kcal/mol par molécule, mais il faut tenir compte que l'insertion successive de molécules de chiralité opposée dans une pile n'a pas un effet linéaire. Cette valeur doit être comparée avec celle publiées par le groupe de Meijer pour le système apparenté contenant des groupes 3,4,5-alkoxybenzoyl, c'est-à-dire 0,22 kcal/mol (0,94 kJ/mol) par molécule pour E_D (et 1,87 kcal/mol par molécule pour E_R).¹⁷ Ainsi, nous calculons pour notre système une valeur beaucoup plus large pour E_D (avec 25 % pour la première molécule de (*R*)-**10d** insérée et même plus en considérant plusieurs molécules de (*R*) par période). En effet, pour un excès énantiomérique de 73 %, correspondant à une pile avec une période de 13 molécules (*S*)-**10d** et 2 molécules (*R*)-**10d**, le système perd déjà la moitié de l'énergie qui sépare les deux sens de l'hélice. Pour des excès énantiomériques plus petits il est probable que cet écart énergétique entre les deux orientations possibles devienne insignifiant, ce qui est une autre façon de dire que l'effet de « règne de la majorité » ne peut pas être important. Tout ceci peut expliquer la difficulté que nous avons rencontré à observer cet effet dans ce système.

Calcul du spectre CD

Plusieurs états obtenus au cours de la simulation MD de l'hélice M de (*S*)-**10d** décrite plus haut ont été utilisés par David Beljonne de l'Université de Mons-Hainaut comme données d'entrée pour les calculs de contributions excitoniques au signal CD (pour les détails de la méthode de calcul voir dans la Partie Expérimentale). Le résultat de ce calcul montre qu'un arrangement chiral gauche des chromophores détermine l'apparition de plusieurs bandes négatives dans le spectre CD (Figure IV-33). Des transitions avec des intensités faibles en absorption et en CD sont calculées dans la région 450–350 nm avec des contributions tant des unités TTF comme des bipyridines. Une bande beaucoup plus forte, due seulement aux unités bipyridine, est prévue à environ 300 nm. Le signe des ces signaux et leur

attribution est en bonne concordance avec les données expérimentales, bien que les bandes du spectre calculé soit déplacées avec 60-90 nm vers le bleu par rapport au spectre expérimental. Cette différence est probablement due aux effets de solvant, qui n'ont pas été prises en compte dans ces calculs.

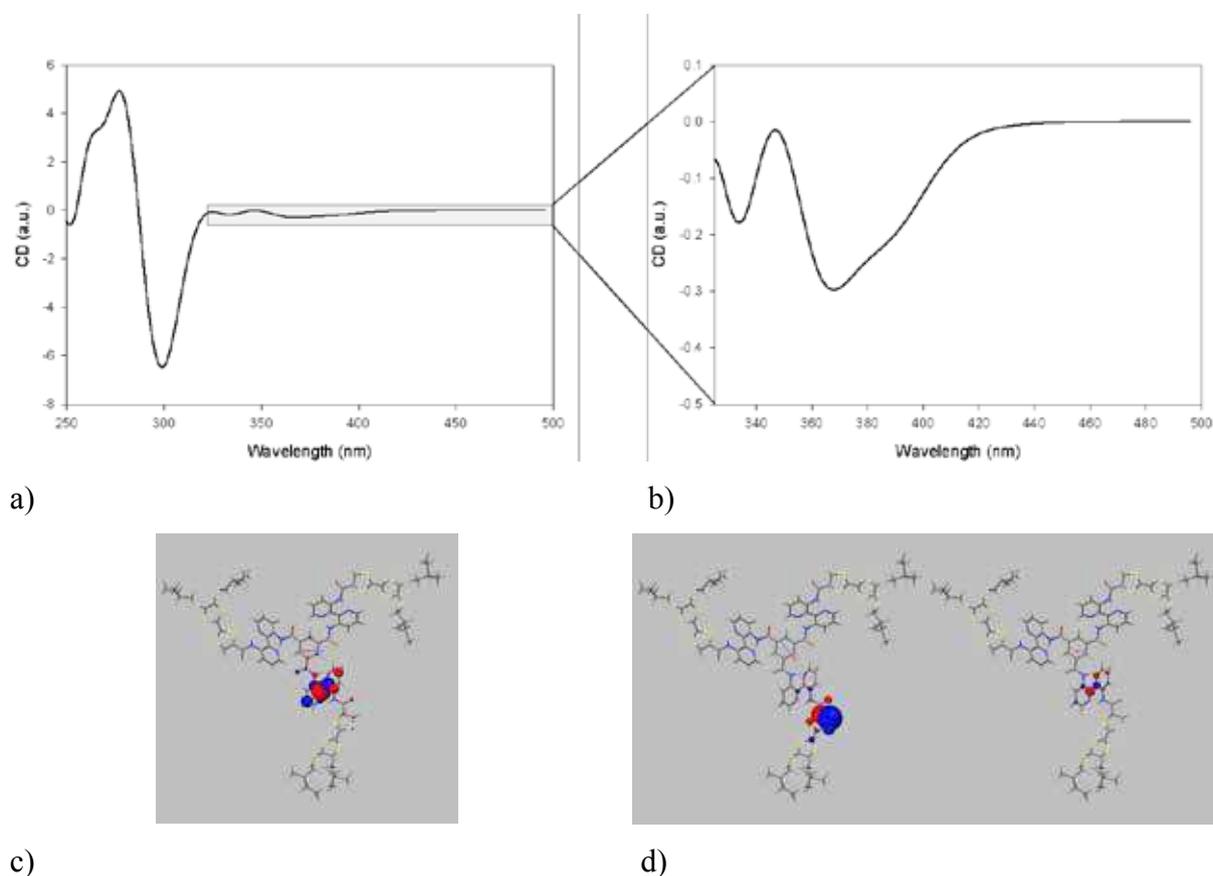
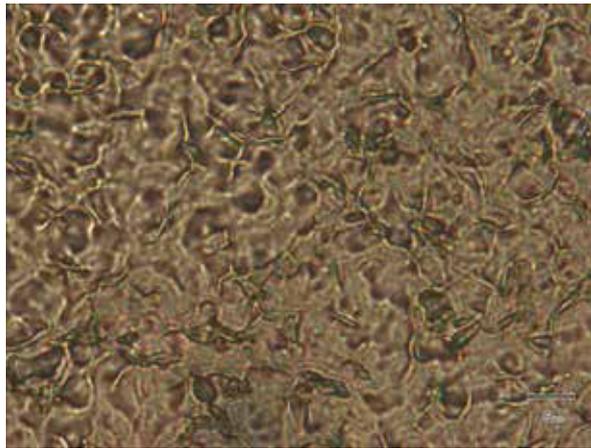


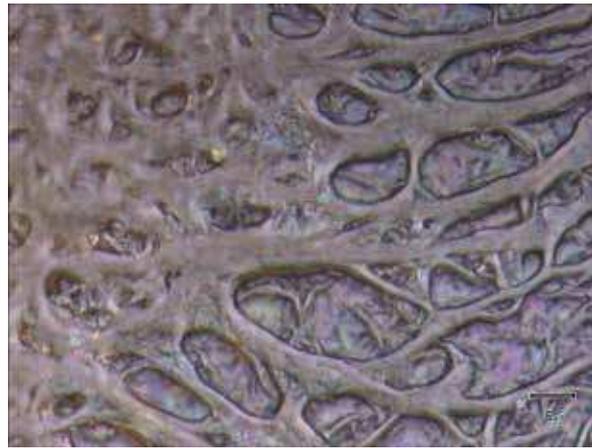
Figure IV-33 : Spectre CD excitonique de (*S*)-**10d** moyenné sur la trajectoire de MD, supposant une organisation en piles d'hélicité M (a) et élargissement de ce spectre détaillant les bandes de plus faible énergie (b). Densités de transition pour quelques transitions moléculaires associés aux signaux de 300 nm (c) et 450-350 nm (d).

c) Formation d'agrégats à l'état solide

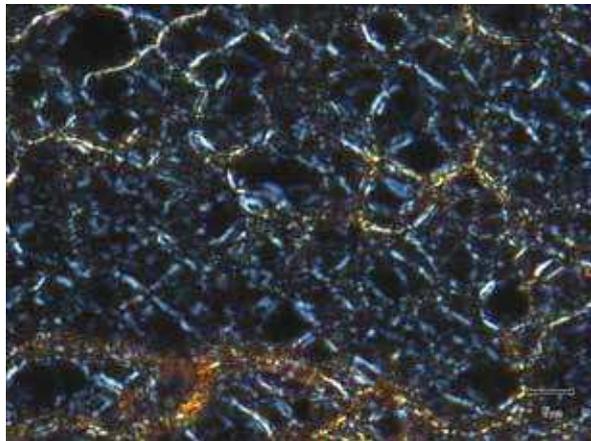
Comme ces composés sont bien solubles dans plusieurs solvants, nous avons d'abord examiné des échantillons obtenus par évaporation à partir de solutions de (*S*)-**10d** dans divers solvants (Figure IV-34a-c). Egalement nous avons testé la précipitation du composé par l'ajout d'un mauvais solvant (Figure IV-34d).



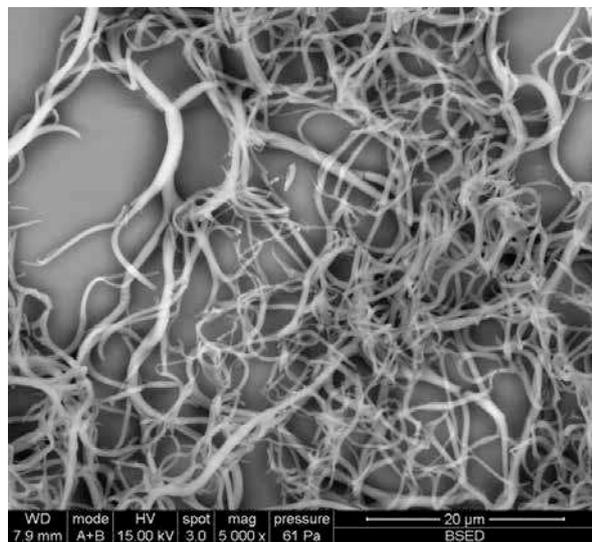
a)



b)



c)



d)

Figure IV-34 : Images de microscopie optique (a-c ; l'image c est en mode transmission) et MEB (SEM ; d) des divers échantillons d'agrégats de *(S)*-**10d** par divers techniques: a) évaporation d'une solution dans *o*-DCB ; b) évaporation d'une solution dans chloroforme ; c) évaporation d'une solution dans THF ; d) précipitation d'une solution dans dichlorométhane par ajout d'hexane.

Ainsi, tandis que l'évaporation d'une solution **10c** dans *ortho*-dichlorobenzène forme des fibres assez bien définies, dans le cas de *(S)*-**10d** seulement un film sans structure interne apparente est obtenu. L'évaporation d'une solution dans chloroforme produit également un film (Figure IV-34b), mais un début d'organisation en fibres est maintenant apparent. Finalement, des réseaux de fibres sont obtenus par évaporation d'une solution de *(S)*-**10d** dans THF et par précipitation d'une solution de ce composé dans dichlorométhane par addition d'hexane. Le maillage de fibres formées dans ce dernier cas est particulièrement complexe, avec des fibres qui peuvent avoir des longueurs de plus de 10 μm et qui varient en épaisseur de 0,3 à 1,6 μm . On peut observer également plusieurs endroits où les fibres plus épaisses se divisent en plusieurs branches.

Les agrégats les mieux ordonnés ont été pourtant obtenus à partir des solutions dans dioxane. Le composé (*S*)-**10d** se solubilise très peu à température ambiante dans dioxane, mais il est bien soluble à des températures plus élevées. Les premiers essais d'obtention des fibres, effectués par François Riobé dans le groupe de Barcelone, ont procédé par la solubilisation de 1 mg de produit dans 0,5 ml dioxane dans un petit pilulier par chauffage à reflux avec décapeur. Le pilulier a été ensuite laissé se refroidir à température ambiante, qui dans ce cas était de 20-25 °C, et la majorité du produit a précipité. L'étude de ce précipité par microscopie optique montre la formation de fibres d'une morphologie remarquable (Figure IV-35).



Figure IV-35 : Images optiques, en mode réflexion, de fibres formées par le refroidissement d'une solution chaude de (*S*)-**10d** dans dioxane de concentration 2 mg/ml.

Ces fibres ont une épaisseur de 1.6-1.7 μm et une longueur de plusieurs dizaines de μm . Nous avons vérifié, par la variation du plan focal, que la hauteur de ces agrégats est similaire avec leur largeur. Des bandes alternativement obscures et claires sont visibles dans les images optiques et traduisent une structure hélicoïdale des grandes fibres. La largeur de

ces bandes est de 0,8-1 μm et leur direction forme des angles de 45-55 ° avec l'axe des fibres. Il est important de noter que toutes les fibres pour lesquelles cette structure hélicoïdale est claire dans les images optiques présentent la même hélicité P.

A la première vue, il peut paraître surprenant que les fibres formées par *(S)*-**10d** présentent une hélicité P, tandis que la modélisation de l'agrégation des molécules de ce composé indique que les piles d'hélicité M sont favorisées. Mais ces piles primaires peuvent certainement s'organiser plus loin dans des structures supérieures. En effet, comme l'épaisseur des piles primaires doit être de l'ordre de 4-5 nm et les fibres présentées plus haut ont des épaisseurs d'environ 300 fois plus grandes, il en résulte que ces dernières représentent un niveau largement supérieur d'organisation de ce système.

Or il existe de nombreux produits naturels, particulièrement des protéines, qui présentent des hélices primaires d'un certain sens qui s'enroulent pour former des superhélices de sens opposé. Ainsi, une structure tertiaire très souvent rencontrée dans les protéines est le faisceau d'hélices (« *coiled coil* »), formé par deux ou plusieurs hélices α . Cette structure hélicoïdale est présente dans un grand nombre de protéines comme l' α -kératine, la fibrine ou la myosine et dans la grande majorité son hélicité est gauche.¹⁸ La situation opposée est aussi rencontrée, par exemple dans le tropocollagène, la composante structurale primaire du collagène. Cette unité a une structure hélicoïdale formée par l'enroulement de façon P de trois chaînes polypeptidiques organisées en hélices gauche (hélices de type II).¹⁹

Une expérience de précipitation dans des conditions similaires nous a permis l'obtention d'agrégats aussi à partir de *(R)*-**10d**. A partir d'une solution dans dioxane de concentration 2 mg/ml nous avons obtenu, par refroidissement, des fibres hélicoïdales qui ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM, Figure IV-36).

¹⁸ a) F. H. C. Crick, *Nature* **1952**, 170, 882 ; b) L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, 171, 59 ; c) B. Apostolovic, M. Danial, H.-A. Klok, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3541.

¹⁹ a) G. N. Ramachandran, G. Kartha, *Nature* **1955**, 176, 593 ; b) A. Rich, F. H. C. Crick, *Nature* **1955**, 176, 915 ; c) A. Bhattacharjee, M. Bansal, *IUBMB Life* **2005**, 57, 161.

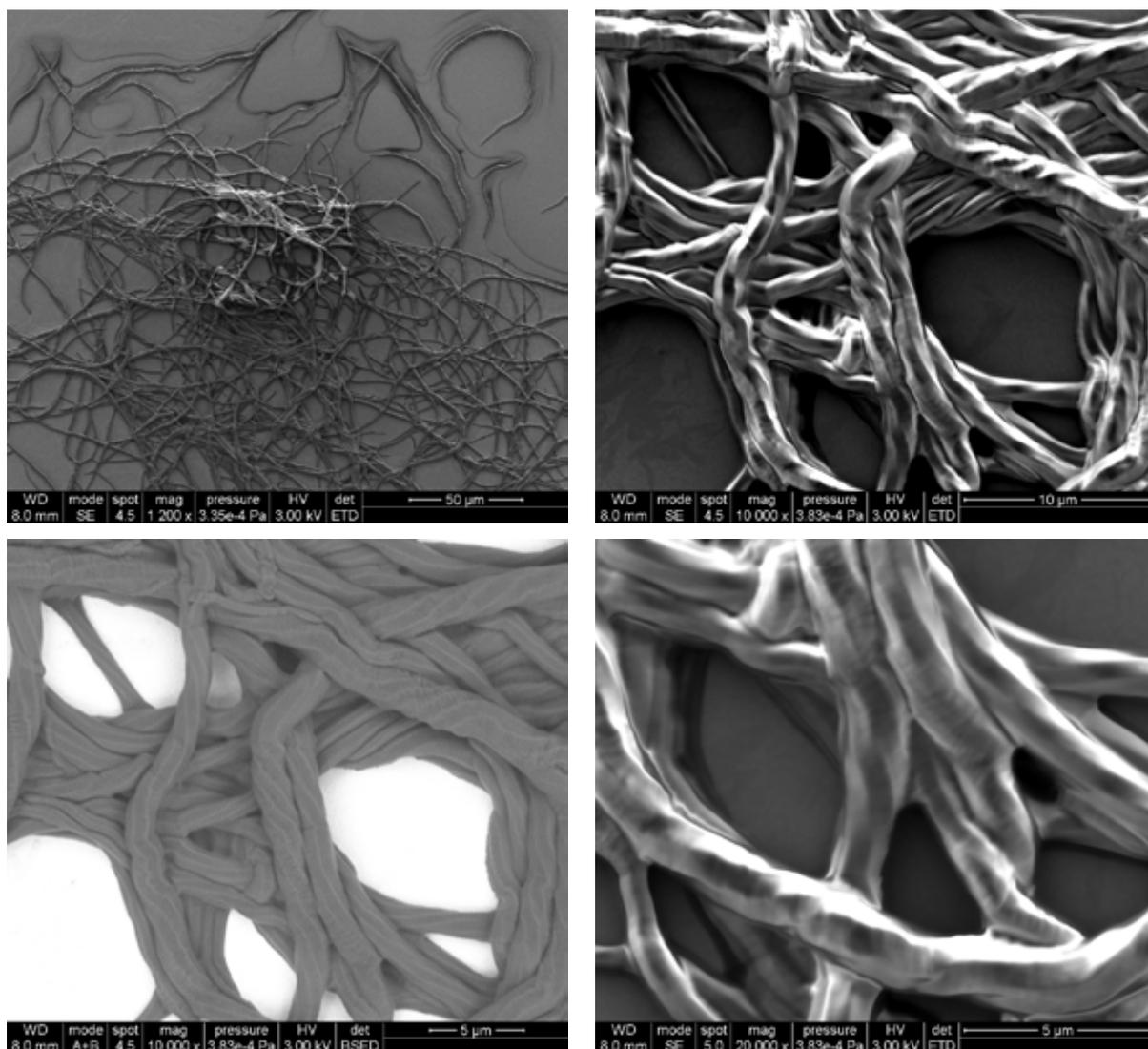


Figure IV-36 : Images MEB (SEM) d'un échantillon formé par le refroidissement d'une solution chaude de *(R)*-**10d** dans dioxane de concentration 2 mg/ml.

Il existe une certaine diversité dans la morphologie de ces fibres. Ainsi, leur épaisseur peut varier entre 1 et 2 μm , et l'angle formé par les creux sur la surface d'une fibre avec l'axe de celle-ci n'est pas constant, même au long d'une fibre. Par contre, pour toutes les fibres dont la structure hélicoïdale est observée, celle-ci a le sens M. Comme attendu, donc, les fibres obtenues à partir de *(R)*-**10d** présentent une hélicité opposée à celle des fibres de son énantiomère.

Caractérisation du processus d'agrégation

Au bout de nombreuses expériences de formation d'agrégats de *(S)*-**10d** nous avons conclu que ce système paraît être plutôt sous contrôle cinétique et que l'agrégation de ce

composé présente des caractéristiques similaires à un processus de cristallisation. Non seulement que plusieurs types d'agrégats peuvent être formés pour différentes conditions expérimentales, mais, même en répétant le plus exactement possible une expérience d'agrégation, les échantillons obtenus sont assez souvent différents. En ce qui concerne les facteurs qui déterminent le type de fibres formées, la concentration a évidemment un rôle : à des faibles concentrations seulement des fibres très fines sont obtenues (Figure IV-37).



Figure IV-37 : Image optique, en mode réflexion, des fibres obtenues à partir d'une solution de *(S)*-**10d** dans le dioxane de concentration 0,33 mg/ml.

Ce système est encore plus sensible aux variations de la vitesse de refroidissement. Même des petites différences dans ce paramètre peuvent changer le type d'échantillons obtenus. Ainsi, en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles qui ont donné les fibres de la Figure IV-35, le refroidissement non forcé d'une solution dans un petit pilulier ne donne des fibres similaires que si la température ambiante est proche de 20 °C, et jamais si la température ambiante dépasse 25 °C.

L'influence de la vitesse de refroidissement et de la variété d'agrégats qui peuvent être formés à partir de *(S)*-**10d** est également illustrée par les expériences suivantes. Deux piluliers contenant les mêmes quantités de produit et de dioxane ont été chauffés jusqu'à la température d'ébullition du dioxane pour solubiliser le solide. Le premier pilulier a été laissé ensuite se refroidir sur une table, tandis que le deuxième a été placé sur une plaque chauffante chaude et s'est refroidi ainsi à la même vitesse que celle-ci. Cette différence de vitesse de refroidissement détermine une différence marquée des morphologies des agrégats obtenus. Ainsi, le refroidissement plus rapide a mené dans cette expérience à des fibres avec une épaisseur de 0,7-0,8 µm (Figure IV-38a). Le refroidissement lent conduit, par contre, à des objets plus épais qu'on pourrait décrire, de part leurs formes, comme des micro-croissants

(Figure IV-38b-d). Ces agrégats mesurent environ 15 μm de long et leur épaisseur maximale, dans la partie centrale, est de 2,5-3,5 μm . Pourtant, malgré leur différence en morphologie, les deux types d'agrégats présentent une structure hélicoïdale et ils ont tous l'hélicité P.

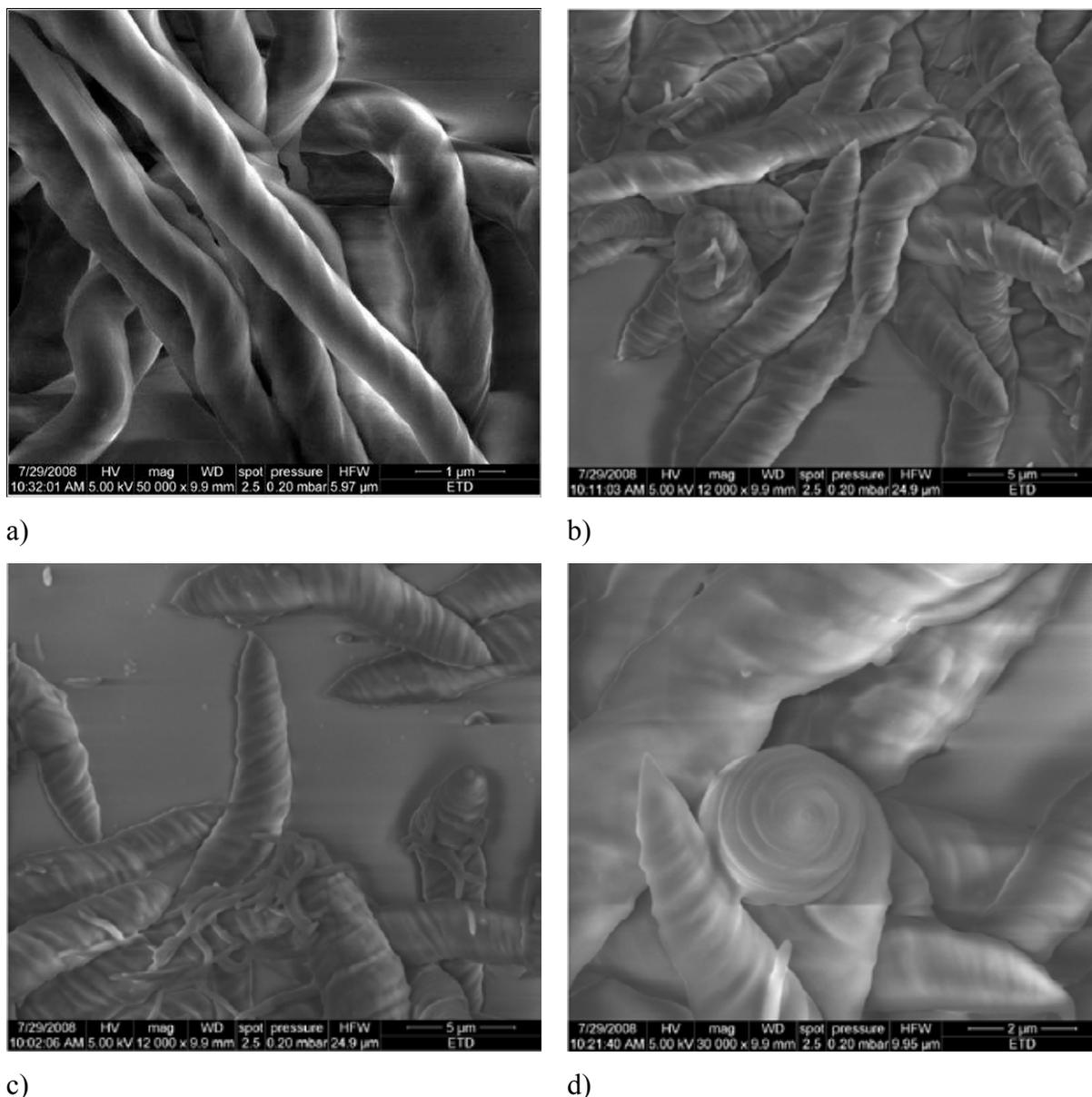
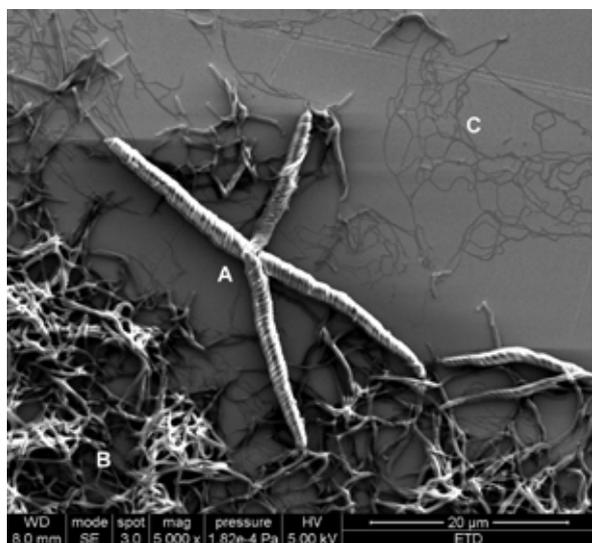


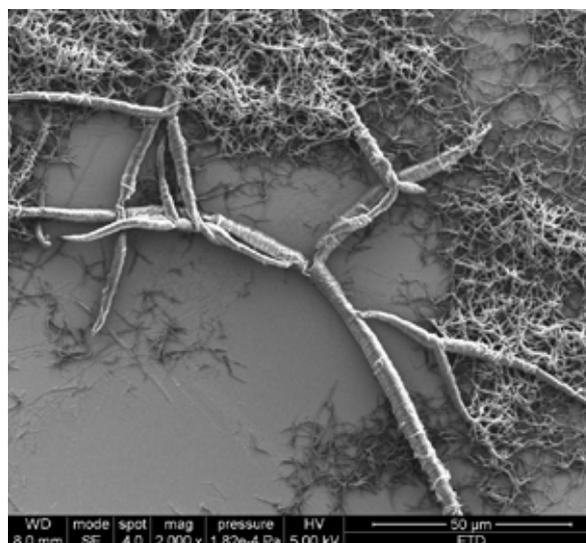
Figure IV-38 : Images MEB (SEM) des agrégats de (*S*)-**10d** préparés par refroidissement rapide (a) et lent (b-d) d'une solution en dioxane.

Un autre échantillon, obtenu par le refroidissement non forcé à la température ambiante de 20-22 $^{\circ}\text{C}$ d'une solution chaude de produit dans dioxane de concentration 2 mg/ml, nous a donné des indications importantes sur l'organisation hiérarchique des agrégats de (*S*)-**10d** (Figure IV-39). Trois types de fibres de tailles bien différentes sont observés dans les expériences de microscopie électronique à balayage, notées A, B et C dans la Figure IV-

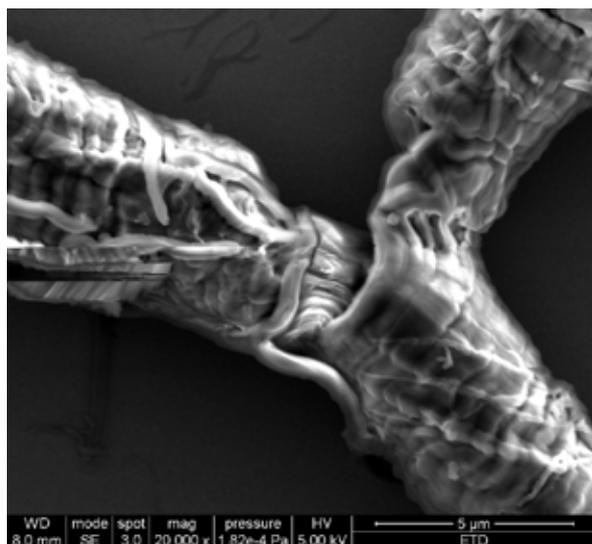
39a. La majorité du solide est trouvé dans un réseau compact de fibres de type B, qui ont des épaisseurs de 0,4 - 0,5 μm et de longueurs qui peuvent dépasser 10 μm .



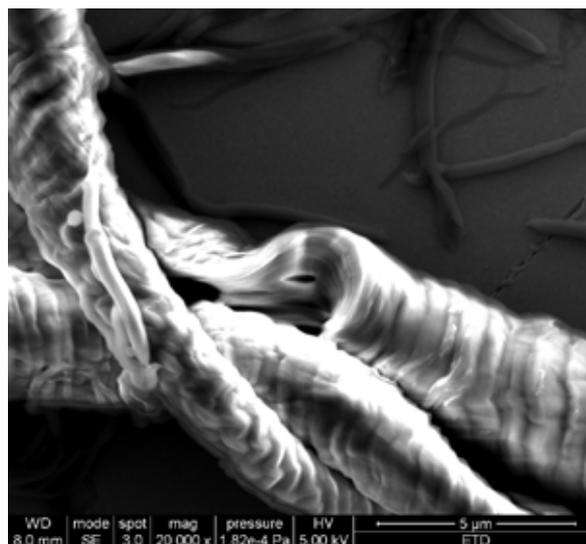
a)



b)



c)



d)

Figure IV-39 : Images MEB (SEM) d'un échantillon formé par le refroidissement d'une solution chaude de *(S)*-**10d** dans dioxane de concentration 2 mg/ml.

Les fibres de type A sont assez rares dans l'échantillon et elles sont beaucoup plus grandes, étant longues de plusieurs dizaines de μm . Leur épaisseur est assez variable, même au long d'une fibre, mais s'inscrit dans l'intervalle 1,8 - 4,5 μm . Comme pour d'autres agrégats de grande taille formés par *(S)*-**10d**, nous pouvons observer une structure hélicoïdale avec une hélicité P. Des détails additionnels sont apparents : certaines fibres sont « ouvertes » (Figure IV-39c-d) et même des bifurcations sont visibles (Figure IV-39c).

A partir des images MEB, il apparaît, donc, que les agrégats de type A sont des microtubules hélicoïdales formées à partir des agrégats plus fins, probablement les fibres de type B. En effet, ces fibres ont la bonne taille pour être les constituants des grands tubules. Une telle relation hiérarchique est également supportée par l'observation empirique que, dans cet échantillon, le réseau de fibres de type B est beaucoup moins dense ou disparaît complètement autour des agrégats de type A.

Il faut rajouter également que les fibres de type A sont probablement apparentées au microcroissants de la Figure IV-38. Cette relation est suggérée par l'observation d'agrégats intermédiaires, y compris des microcroissants « ouverts » dans d'autres échantillons qui ne seront pas illustrés dans cet ouvrage.

Enfin, les agrégats de type C sont des fibres très fines, avec des épaisseurs de moins de 200 nm qui peuvent être observés en dehors des zones occupées par les fibres B.

d) Dopage des fibres

Comme pour le xérogel du tris(TTF) **10c**, des essais de dopage avec diiode ont été effectués. Ainsi, des fibres de (*S*)-**10d**, obtenues à partir d'une solution de 2 mg/ml, ont été placées dans une enceinte fermée saturée en vapeurs de diiode et leur conductivité a été étudiée à l'aide de la microscopie de force atomique en mode conducteur (CS-AFM). Pourtant, ces mesures ne montrent aucune densité de courant notable dans aucune partie de l'échantillon. Il est bien probable que la structure de ces fibres soit plus ordonnée et également plus compacte que le xérogel de **10c**. Ce manque de dopage serait dû, ainsi, à la difficulté que les molécules de diiode auraient à diffuser à l'intérieur des fibres.

e) Le système racémique

Nous avons également essayé la formation de fibres à partir d'un mélange racémique par la même méthode de précipitation d'une solution chaude dans dioxane. En utilisant une concentration totale de 2 mg/ml seulement des fibres assez fines ont été formées. Pourtant, en remontant la concentration totale jusqu'à 4 mg/ml, c'est-à-dire 2 mg/ml pour chaque énantiomère, nous avons obtenu de façon prédominante des fibres épaisses qui présentent clairement une structure interne (Figure IV-40).

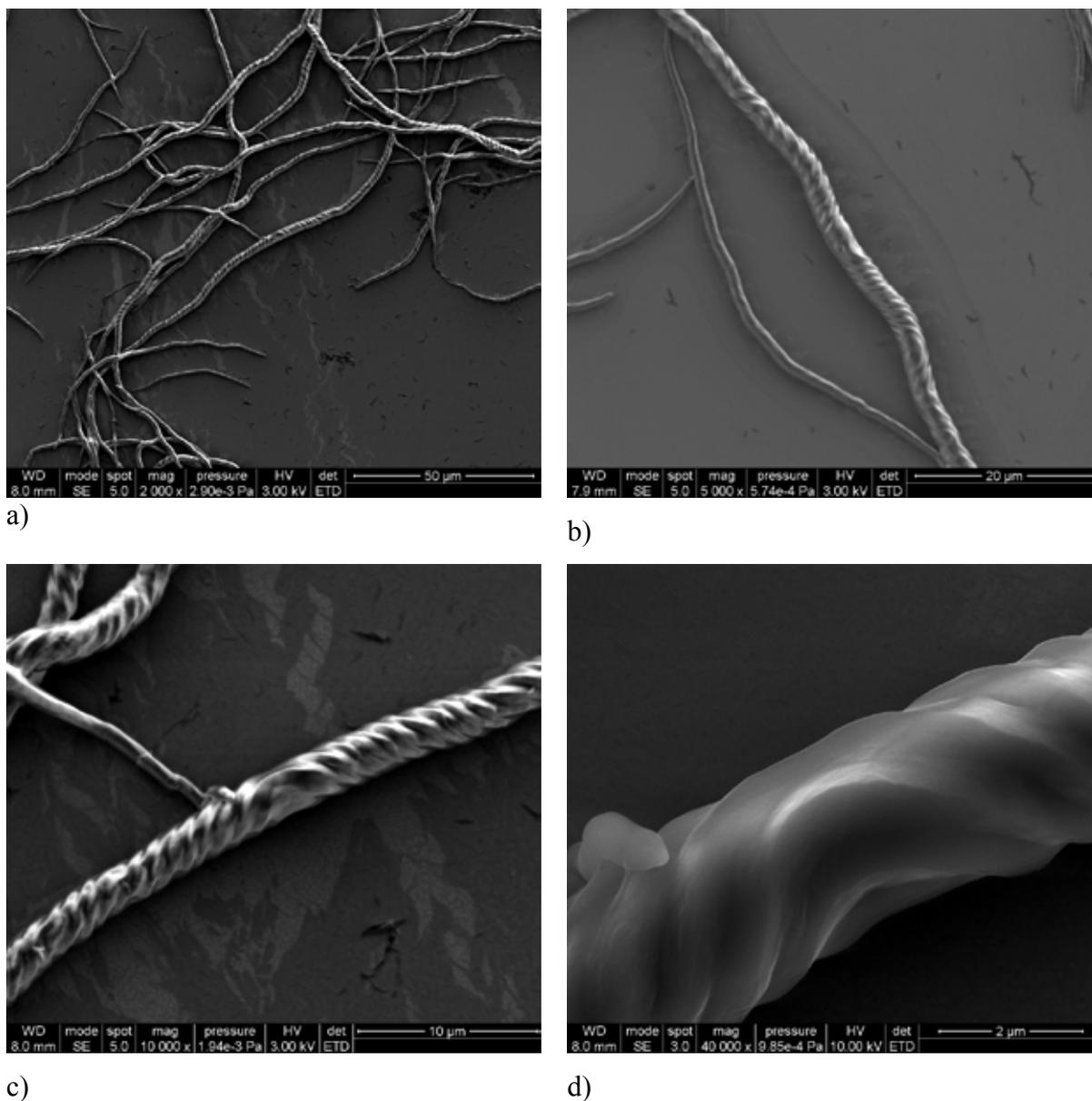


Figure IV-40 : Images MEB (SEM) d'un échantillon formé par le refroidissement d'une solution chaude du mélange racémique *rac-10d* dans dioxane de concentration totale 4 mg/ml.

Des fibres avec des longueurs de plusieurs centaines des micromètres et des épaisseurs de 2 - 3 μm sont visibles par microscopie électronique à balayage (SEM) à côté d'autres fibres plus fines. Une structure hélicoïdale de ces fibres est indiquée par l'observation des crêtes, séparées de 0,7-0,8 μm et inclinées à environ 50° par rapport avec la direction des fibres, sur la surface de ceux-ci. Cette structure hélicoïdale est pourtant particulière : les deux hélicités, P et M, s'ensuivent au long de la même fibre. Ceci est une caractéristique de la majorité des fibres ; en effet, il est difficile de trouver des fibres qui ne présentent qu'une seule hélicité. Au contraire, plusieurs inversions d'hélicité, dont la structure est présentée dans la Figure IV-40d,

peuvent être rencontrées dans une fibre, à des intervalles qui paraissent aléatoires (Figure IV-40b).

Le groupe de Ajayaghosh a décrit en 2006 un système composé d'un oligophénylènevinylène chiral et d'un analogue achiral.²⁰ Le mélange des deux molécules est accompagné, généralement, par un phénomène d'induction chirale, mais, pour certains rapports molaire, des fibres qui présentent les deux hélicités peuvent être observées occasionnellement. Pourtant, il paraît que ce phénomène est dû à un effet « sergents et soldats » incomplet, ce qui ne représente pas un mécanisme qui pourrait s'appliquer dans notre cas.

Un article publié par Coquerel *et coll.*,²¹ bien que traitant le sujet de la cristallisation 2D d'un mélange racémique, pourrait permettre une meilleure compréhension du mécanisme d'agrégation des fibres de *rac-10d* (Figure IV-40). Cet article montre que, en absence de l'agitation, une solution racémique de 5-éthyle-5-méthylhydantoïne forme des cristaux avec une structure particulière qui contient les deux énantiomères sous formes de lamelles homochirales alternantes dans la direction {101}. Le mécanisme proposé par les auteurs se base sur le rapport entre la vitesse de cristallisation et le taux de diffusion en solution. En effet, parce que les deux énantiomères de ce composé cristallisent séparément, la croissance d'une facette du cristal se fait par épitaxie d'un seule énantiomère, ce qui mène à la formation d'un fragment énantiopur. En absence de l'agitation, la concentration de cet énantiomère diminue graduellement dans le voisinage du cristal et, réciproquement, la supersaturation de l'énantiomère opposé monte continûment, jusqu'à une valeur limite. Quand cette valeur critique locale est atteinte, la nucléation d'un fragment du deuxième énantiomère se produit et le processus se renverse (Figure IV-41). La formation du cristal peut être vue, ainsi, comme le résultat d'un processus de cristallisation oscillante.

²⁰ A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. J. George, C. Vijayakumar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1141.

²¹ C. Gervais, S. Beilles, P. Cardinaël, S. Petit, G. Coquerel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 646.

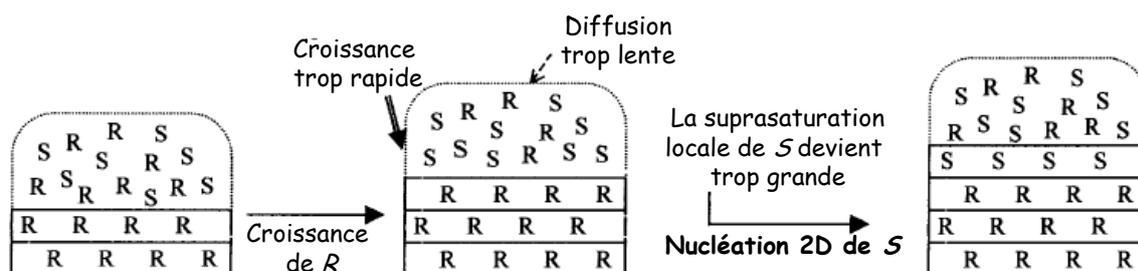


Figure IV-41 : Cristallisation oscillante des deux énantiomères de **5-éthyle-5-méthylhydantoin** par l'interaction, en absence de l'agitation, entre la croissance du cristal et la diffusion. Image reprise et adaptée de la réf. 21.

Il est vraisemblable de supposer un mécanisme similaire pour la formation des fibres de **rac-10d**, mais quelques hypothèses doivent être considérées en premier.

D'abord, il faut faire l'hypothèse que le segment d'une fibre placée entre deux inversions d'hélicité contient seulement des molécules d'un seul énantiomère. C'est à dire, nous allons considérer que les segments d'hélicité P sont formés à partir des molécules de (*S*)-**10d** et les segments d'hélicité M à partir de molécules de (*R*)-**10d**, avec très peu ou pas de mélange. Cette hypothèse nous paraît raisonnable pour deux considérations. D'une part, la morphologie de ces fibres, si on met de côté l'inversion d'hélicité, est très similaire à celles des fibres formées par un seul énantiomère (Figure IV-35 et Figure IV-36). D'autre part, la modélisation de ce système par mécanique moléculaire montre que l'introduction même d'un nombre réduit de molécules d'un énantiomère dans la pile formée par l'énantiomère opposé déstabilise d'une manière significative le système (voir dans la partie modélisation).

Ensuite, il faut faire examiner le problème de la vitesse de croissance des agrégats. Plus précisément, la question se pose si la vitesse avec laquelle des nouvelles molécules sont attachées aux agrégats en croissance est plus grande que la vitesse avec laquelle les molécules sont transportées par diffusion. Pour répondre à cela, nous avons effectué des expériences de formation de fibres sous agitation à partir de (*S*)-**10d**. En effet, si la diffusion seule est vraiment trop lente, il est possible que la longueur des fibres homochirales présentées antérieurement, obtenues dans des expériences sans agitation, soit limitée par cet effet. Le refroidissement d'une solution chaude de (*S*)-**10d** de concentration 2 mg/ml dans dioxane, avec une agitation de 750 rotations par minute, a mené à la formation de fibres avec des longueurs qui peuvent dépasser 1 mm (Figure IV-42), nettement plus que dans les expériences présentées antérieurement, réalisées sans agitation.

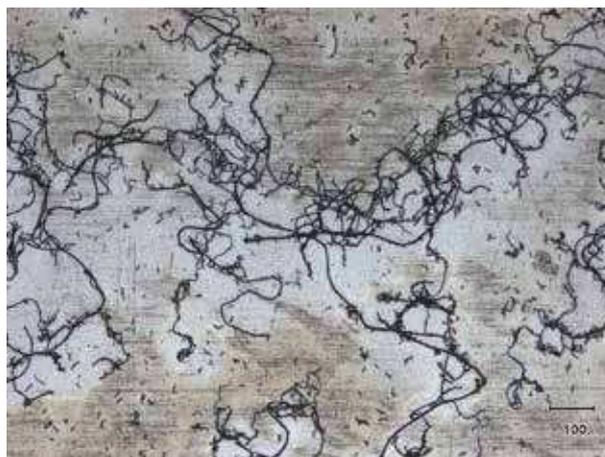


Figure IV-42 : Fibres de (*S*)-**10d** obtenues le refroidissement, sous agitation de 750 rpm, d'une solution chaude dans dioxane de concentration 2 mg/ml.

Si ces hypothèses sont vraies, la formation des fibres de *rac*-**10d** peut être expliquée de la manière suivante. Initialement, une fibre - noyau est formée par des molécules d'un seul énantiomère, disons *S*. Dans la première phase, ce noyau grandit par l'ajout exclusif de molécules de *S*. Ceci, combiné avec la vitesse lente de transport par diffusion, va entraîner une diminution de la concentration locale de cet énantiomère. Le rapport entre les deux énantiomères augmente progressivement en faveur de *R*. A partir d'un moment, ce rapport devient si grand que des molécules *R* vont être également ajoutées à la fibre croissante, nonobstant la grande énergie de disparité propre à ce système. Mais, comme la différence entre cette énergie de disparité et l'énergie de renversement de l'hélice n'est pas très grande (environ 4 fois), si la fibre commence à contenir un nombre important de molécules *R*, l'inversion d'hélicité devient peu défavorable en énergie et va survenir très rapidement. Mais, comme les molécules *R* sont à cette étape majoritaires, une telle inversion d'hélicité va être suivie par l'agrégation exclusive de cet énantiomère. Le résultat, après plusieurs tels cycles, est la formation d'une fibre composée de segments d'hélicité alternante et de longueur relativement aléatoire où on retrouve pratiquement des molécules d'un seul énantiomère, séparés par des zones d'inversions d'hélicité où les deux énantiomères sont mélangés.

Nous sommes en train actuellement d'essayer d'obtenir, à partir d'une solution racémique, des fibres qui possèdent une seule hélicité en variant les conditions d'agitation au cours de refroidissement.

6. Perspectives

Nous avons présenté jusqu'ici un nombre de tris(TTF) de symétrie C_3 qui possèdent des différentes chaînes périphériques alkyle. Mais d'autres variations sont également envisageables à cette position.

Ainsi, dans les composés **10f** et **d15** (Figure IV-43), dont les chaînes périphériques dérivent du bromure de citronellyl la chiralité ponctuelle est placée plus loin du coeur que dans **10d**. Egalement, il est probable que ces composés soient plus ou moins solubles dans des solvants non-polaires et que des agrégats dans ces solvants soient obtenus, ce qui n'est pas possible avec des chaînes alkyle courtes.

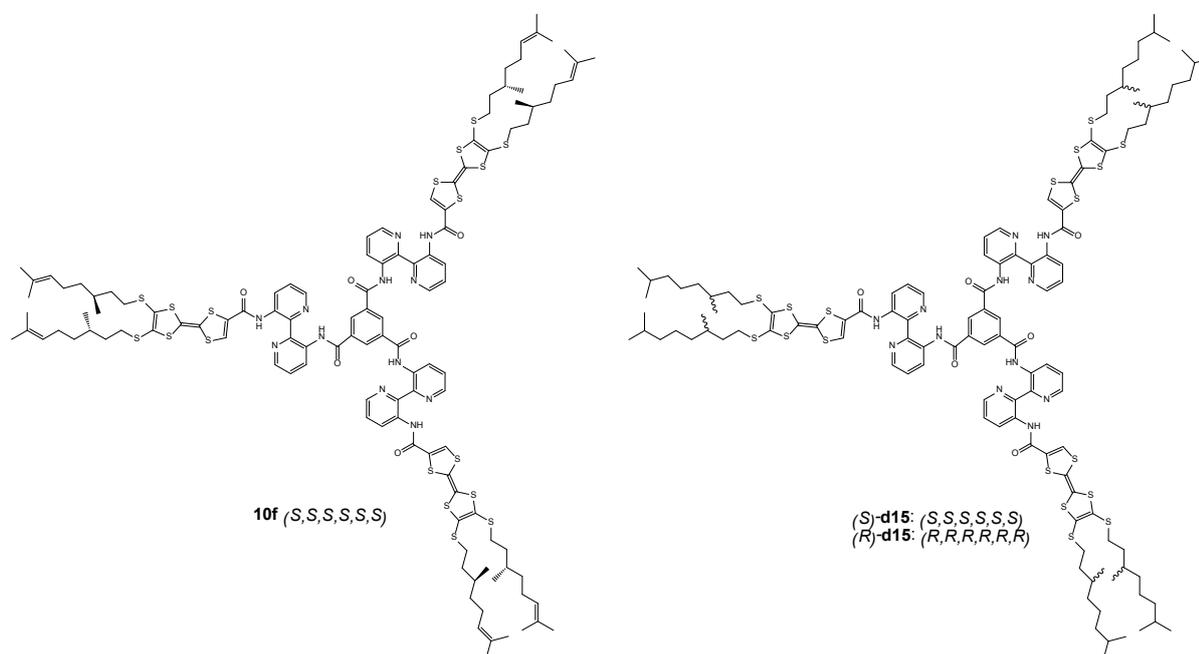


Figure IV-43 : Tris(TTF) de symétrie C_3 avec des longues chaînes chirales en périphérie

Le composé **10f** a déjà été synthétisé au cours de ces travaux et sa caractérisation a été entamée. Comme les tris(TTF) antérieur, **10f** est, à l'état solide, une poudre marron-rouge. En dépit de ces longues chaînes alkyle le composé ne montre pas de mésophase, en effet il reste solide jusqu'à environ 240 °C quand il commence à se désintégrer.

10f est bien soluble dans une large gamme de solvants et, en particulier, est soluble dans les alcanes à ch aud. Des échantillons obtenus à partir de telles solutions après refroidissement ont été étudiées par microscopie optique et MEB (SEM). Dans l'heptane des agrégats ne sont pas formés, apparemment, mais dans les échantillons préparés dans undécane des fibres ont été observées (Figure IV-44). Ces fibres on une longueur de plusieurs μm et une épaisseur d'environ 0,1 μm . Aucune structure interne n'a pas pu être observée, mais les fibres paraissent s'organiser parfois en fascicules.

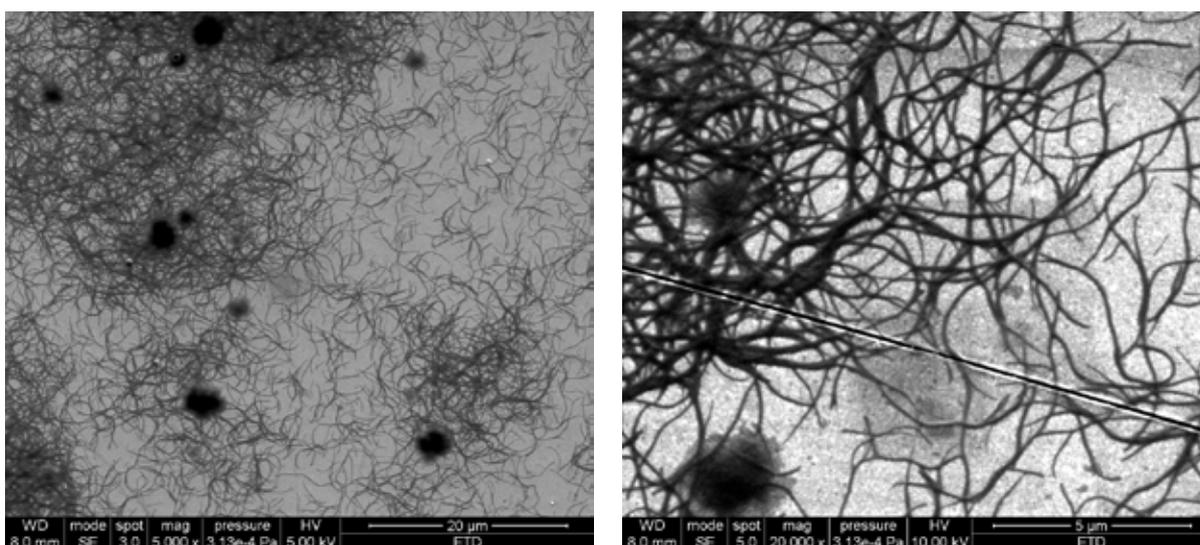


Figure IV-44 : Images MEB (SEM) d'un échantillon formé par le refroidissement d'une solution chaude de **10f** dans undécane de concentration 2 mg/ml.

Des mesures de dichroïsme circulaire ont été également effectuées sur un échantillon dans undécane. Le spectre mesuré ressemble à celui de (*S*)-**10d**, avec $\lambda_{\max} \approx 400$ nm, mais l'intensité du signal est beaucoup plus faible (Figure IV-45).

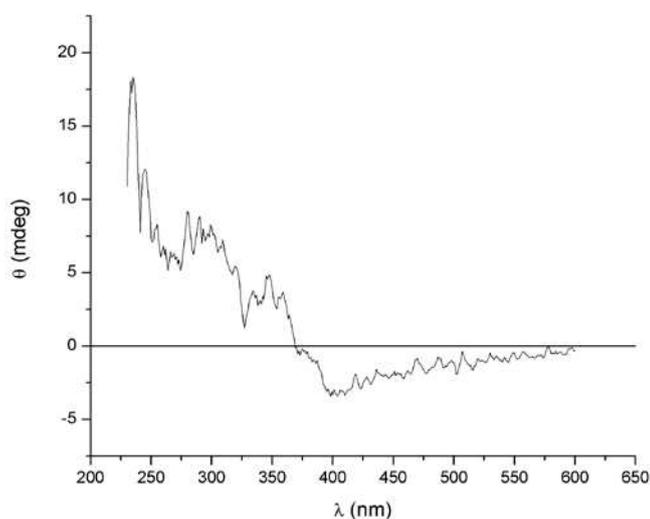


Figure IV-45 : Spectre CD d'un échantillon de **10f** en undécane ($c = 0,1$ mg/ml, $l = 1$ mm).

Les deux énantiomères de **d15** ont été très récemment synthétisés dans notre groupe et leur caractérisation est en cours.

A part ces composés, notre groupe est également intéressé par l'utilisation d'autres groupes chiraux (Figure IV-46). Le composé **d16**, possédant des unités diméthyl-EDT-TTF est une cible attractive, bien que des problèmes de solubilité pourraient apparaître. La

synthèse de ce composé est en cours dans notre groupe. Une deuxième possibilité est un composé du type **d17**, contenant des TTF étendus avec des unités pyrrole, qui possèdent seulement trois atomes de carbone asymétriques plutôt que six. En fin, à plus long terme nous envisageons d'utiliser des TTF-hélicenes, comme dans le composé **d18**, dans cette famille de molécules, combinant ainsi l'empilement hélicoïdal au niveau de la molécule et des unités électroactives.

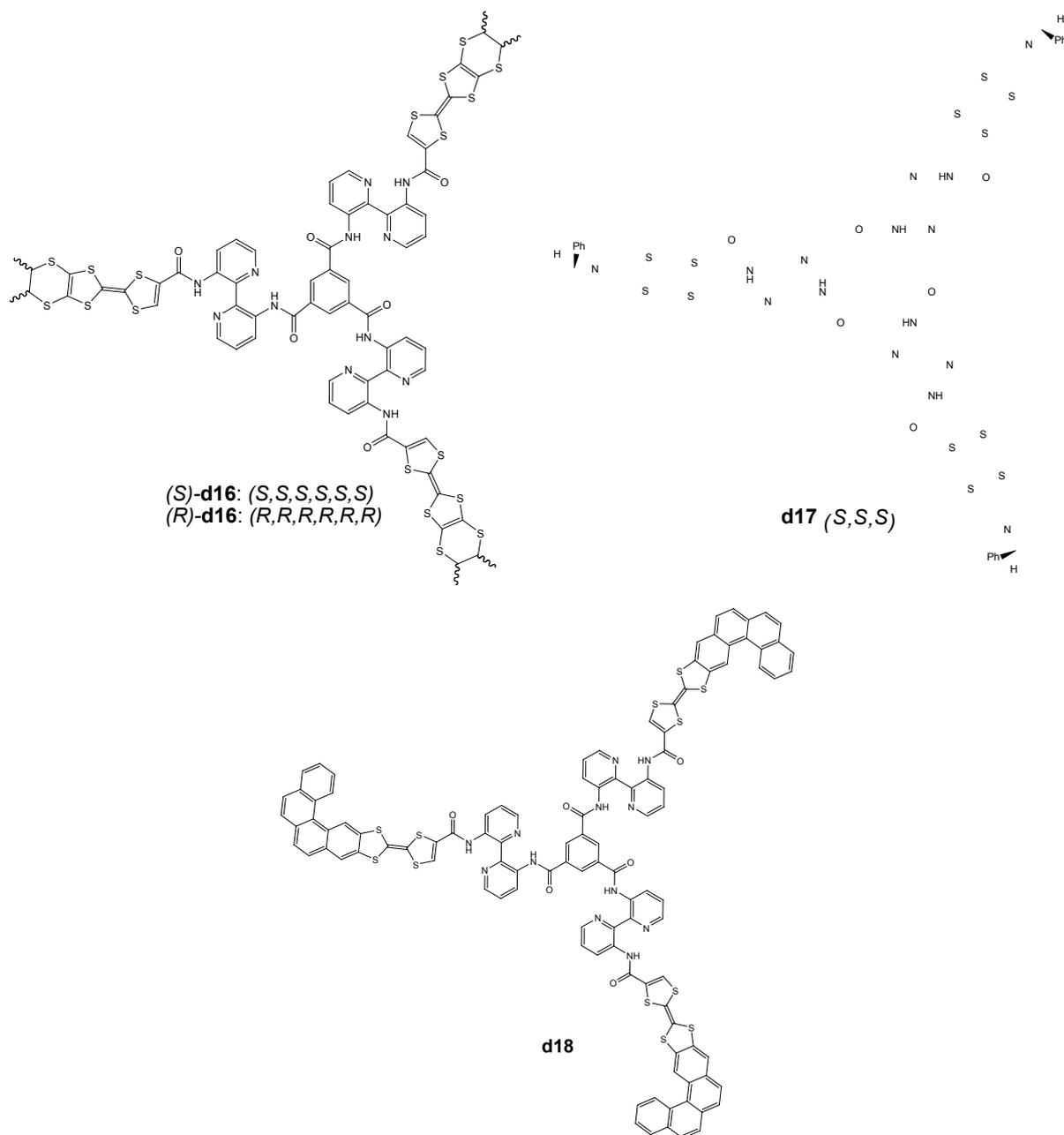


Figure IV-46 : Composés de symétrie C_3 en cours de synthèse ou envisagés.

7. Conclusion

Nous avons introduit une nouvelle famille de composés qui allient propriétés électroactives, grâce aux unités TTF, avec un haut degré d'organisation supramoléculaire hélicoïdale.

Nous avons, après quelques composés trop insolubles, synthétisé le Ph[CONH-bipy-NHCO-TTF(SEt)₂]₃, composé qui montre des bonnes propriétés de gélification dans les solvants chlorés. Un xérogel a été obtenu, par l'évaporation forcée du solvant, qui devient conducteur suite à un dopage à l'iode. Ce xérogel est composé de deux types de fibres qui montrent des résistivités bien différentes, ce qui souligne l'importance de l'organisation supramoléculaire pour les propriétés de conduction.

Dans la suivante étape de notre démarche, les composés (*S*)- et (*R*)-**10d**, possédant des groupes isopentyl chiraux, ont été synthétisés. L'introduction de ces groupes chiraux conduit à un seul sens des hélices lors de l'agrégation, ce qui conduit à des signaux très importants dans la spectroscopie de dichroïsme circulaire. La reprecipitation dans dioxane de ces composés a permis l'obtention de plusieurs types de fibres, dont des fibres longues de plusieurs dizaines de micromètres et épaisses de presque 2 μm qui montrent clairement une structure hélicoïdale et possèdent toutes le même sens de l'hélice (P pour l'énantiomère *S* et M pour *R*). Le dopage à l'iode de ces fibres n'a pas été possible, probablement à cause d'une organisation interne trop compacte de celles-ci. Finalement, des fibres de la même taille mais avec une hélicité alternante ont été obtenus à partir du mélange racémique.

Des études de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire sur les composés **10d** ont donné une représentation exacte de la structure hélicoïdale des piles, en confirmant le rôle des liaisons hydrogène et surtout des empilements π-π. Pour les composés achiraux la même énergie de stabilisation est calculée pour les hélices P et M, tandis que pour les composés **10d** un écart énergétique de 2 kcal/mol par molécule s'établit entre les deux sens d'hélice. Ainsi, pour la première fois, à notre connaissance, dans ce type d'agrégats hélicoïdaux, une attribution du sens des hélices primaires pour chaque énantiomère a pu être faite, attribution supportée par des simulations des spectres CD.

Recueil des références de chapitre IV

1. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300.
2. a) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2685 ; b) Thèse de Philippe Blanchard, Université de Nantes et Université d'Angers, **1994** ; c) Thèse de Karine Heuzé, Université de Nantes, **1998**.
3. L. Kaczmarek, P. Nantka-Namirski, *Acta Pol. Pharm.* **1979**, *36*, 629.
4. W. Schilf, *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 2695.
5. K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2373.
6. a) J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, A. Pérez Del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 238 ; b) J. Puigmartí-Luis, E. E. Laukhina, V. N. Laukhin, A. Pérez Del Pino, N. Mestres, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 934.
7. a) P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71 ; b) R. Wojciechowski, J. Ulanski, M. Kryszewski, E. Laukhina, V. Tkacheva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *355*, 351 ; c) E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3948.
8. a) R. D. Walkup, P. D. Boatman Jr., R. R. Kane, R. T. Cunningham, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*(32), 3939 ; b) N. Nakajima, K. Horita, R. Abe, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*(33), 4139.
9. T. Reiss, B. Breit, *Organic Letters* **2009**, *11* (15), 3286.
10. a) E. E. Sheepwash, P. A. Rowntree, A. L. Schwan, *J. Label Compd. Radiopharm* **2008**, *51*, 391 ; b) K. Akasaka, S. Shichijyukari, S. Matsuoka, M. Murata, H. Meguro, H. Ohru, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2000**, *64* (9), 1842.
11. K. Mori, H. Takikawa, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 497.
12. S. A. Baudron, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4498.
13. a) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2648 ; b) J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490.
14. <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.
15. a) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551 ; b) N. L. Allinger, F. Li, J. C. Tai, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 868.
16. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
17. J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490.
18. a) F. H. C. Crick, *Nature* **1952**, *170*, 882 ; b) L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, *171*, 59 ; c) B. Apostolovic, M. Danial, H.-A. Klok, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3541.
19. a) G. N. Ramachandran, G. Kartha, *Nature* **1955**, *176*, 593 ; b) A. Rich, F. H. C. Crick, *Nature* **1955**, *176*, 915 ; c) A. Bhattacharjee, M. Bansal, *IUBMB Life* **2005**, *57*, 161.
20. A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. J. George, C. Vijayakumar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1141.
21. C. Gervais, S. Beilles, P. Cardinaël, S. Petit, G. Coquerel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 646.

Conclusion générale

Le tétrathiafulvalène est une molécule-clef de l'électronique moléculaire. L'intérêt accordé à ce composé, dû à ses propriétés redox remarquables et à son rôle dans la l'obtention de matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs, s'est concrétisé dans un effort de recherche important qui, au long des années, s'est divisé dans un grand nombre de sous-domaines. Les résultats de cette thèse s'inscrivent dans deux de ces directions de recherche sur le TTF.

La première partie de ce travail est une continuation directe de la recherche antérieurement effectuée dans notre groupe sur les dimères rigides de TTF pontés par hétéroatomes, recherche concrétisée principalement par la synthèse des composés DMTTF_2X_2 **b23-25** ($\text{X} = \text{PPh}$, SiMe_2 ou GeMe_2 , respectivement). Ainsi, nous avons d'abord fonctionnalisé le composé **b23** en synthétisant deux complexes métalliques et un dérivé λ^5 -P sulfuré. Ces modifications chimiques au niveau de l'atome de phosphore modifient modérément les propriétés électroniques du bis(TTF) et sont parfaitement compatible avec l'état de valence mixte dans le monocation radical, comme démontré par des études de voltammétrie cyclique et de résonance paramagnétique d'électron.

Dans la même ligne de recherche, nous avons synthétisé le $(\text{DMTTF})_2(\text{PPh})(\text{SiMe}_2)$ **5**, le premier dimère de TTF ponté par deux hétéroatomes différents. Les propriétés électroniques de ce composé sont intermédiaires entre la bis-phosphine **b23** et le bis-silane **b24** et le seul atome de phosphore de la molécule peut être toujours fonctionnalisé, comme montré par l'obtention d'un complexe avec le Pt et d'un dérivé oxydé.

Nous avons également, dans cette partie, obtenu et caractérisé par diffraction de rayons X un composé analogue au **b23**, le (dithiométhyle-TTF) $_2$ (PPh) $_2$, et un dimère de TTF ponté par trois groupes SiMe_2 .

La suite de cette étude passera d'abord par l'utilisation de ces nouveaux dérivés de TTF dans l'obtention de sels à transfert de charge. En effet, pour le moment, nous avons réussi seulement la synthèse d'un sel, isolant, de **5** avec le TCNQ. Ensuite, nous avons montré les propriétés de complexation de l'atome de phosphore pontant et une étude sur l'utilisation de tels dimères rigide en tant que ligands électroactifs étant envisageable. Enfin, le pontage de

deux unités TTF par deux hétéroatomes différents offre des perspectives intéressantes, particulièrement si des éléments de complémentarité existent entre eux, comme pour le couple phosphore - bore.

Un deuxième sujet d'investigation a été généré par l'intérêt croissant des conducteurs chiraux organiques et s'inscrit dans la recherche de matériaux multifonctionnels. Ainsi, nous nous sommes proposés d'allier les propriétés électroniques du motif TTF à une plateforme discotique de symétrie C_3 , introduite par Meijer *et coll.*, qui permet des résultats remarquables dans la chimie supramoléculaire. Le résultat de cette démarche a été la synthèse d'une nouvelle famille de tris(TTF) qui a permis l'obtention tant des fibres électroactives, comme des agrégats montrant une organisation supramoléculaire impressionnante.

La capacité d'agrégation de ces molécules discotiques a été d'abord démontrée par le composé achiral **10c** qui forme des organogels dans les solvants chlorés. Des xérogels ont été obtenus à partir de ces gels qui sont constitués de deux réseaux interpénétrés de fibres différentes. En utilisant un tel xérogel nous avons réussi à mettre en évidence le caractère électroactif des agrégats formés. Ainsi il est possible d'oxyder partiellement, de manière rapide et relativement stable, les unités TTF d'un échantillon solide par dopage à l'iode et de générer subséquemment un matériau qui, étudié par la microscopie de force atomique en mode conducteur, montre un comportement semi-conducteur.

Les composés (*S*)- et (*R*)-**10d** se sont avérés trop solubles dans les solvants chlorés mais ils peuvent former une riche variété d'agrégats par réprécipitation dans le dioxane. En particulier, des fibres hélicoïdales épaisses de presque 2 μm et longues de plusieurs dizaines de μm ont été obtenues. Remarquablement, pour les énantiomères purs, des fibres d'un seul sens hélicoïdal sont toujours obtenues. Ceci veut dire que la chiralité ponctuelle des groupes isopentyle périphériques est transférée, à travers plusieurs niveaux d'organisation supramoléculaire, jusqu'au degré où elle est visible avec un microscope optique !

Le dopage à l'iode de ces fibres n'a pas réussi, probablement à cause de leur organisation trop compacte. Également, nos études d'amplification chirale impliquant les composés **10d** et un analogue achiral n'ont pas eu de résultat positif. Mais cet échec nous a permis, ensemble avec des études de dichroïsme circulaire et des calculs de mécanique moléculaire et dynamique moléculaire, de mieux comprendre le processus d'agrégation et de relever son caractère dynamique. Un autre résultat inattendu obtenu lors de ces expériences a été la découverte de l'hélicité alternante qui est retrouvée dans les fibres obtenues à partir du mélange racémique.

Evidemment, les résultats présentés dans cet ouvrage ne constituent qu'un début dans l'étude de cette famille de composés, qui continue au sein de notre groupe de recherche. D'une part, la synthèse de nouvelles molécules offre la possibilité de mieux contrôler la formation des agrégats ou de découvrir de nouvelles façons d'organisation supramoléculaire. Ceci peut se faire soit en utilisant toujours des chaînes alkyle chirales, comme dans le cas de **10f**, soit par l'introduction dans cette famille des nouveaux motifs chiraux. La perspective d'obtenir des agrégats hélicoïdaux avec un niveau d'organisation similaire aux fibres de **10d** mais qui posséderait également des sites dans leur structure pouvant accueillir des contre-ions est particulièrement attractive. Complémentairement à cette recherche de nouveaux composés, il sera toujours nécessaire d'étudier l'agrégation supramoléculaire de ces molécules, à ses divers niveaux et sur ses divers aspects (thermodynamique, cinétique etc.).

- Annexes -

Annex A: Experimental Section

Experimental conditions

Unless otherwise specified, all described reactions were carried out under nitrogen or argon. The dry solvents were obtained as follows: CH₂Cl₂ and CHCl₃ by distillation over P₂O₅, THF by distillation over Na in the presence of benzophenone and CH₃CN by elution on activated neutral alumina.

Analyses

Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 500 spectrometer, operating at 500.04 MHz for ¹H, 125.74 for ¹³C and 202.46 for ³¹P, or on Bruker Avance AC300, operating at 300.34 MHz for ¹H and 75.52 for ¹³C. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm) from external TMS or H₃PO₄ (85 % in D₂O). ¹H and ¹³C spectra are referenced by the residual signal of deuterated solvents, while ³¹P spectra are obtained using a blocked field in non-deuterated solvents. The following abbreviations are used: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; qn, quintet; m, multiplet; br, broad; ms, massif; as well as combinations thereof (dd, double doublet etc.).

Mass spectra were obtained either by the MALDI-TOF technique using a Bruker Biflex-IIITM 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 performed by the "Service d'Analyse du CNRS" at Gif/Yvette, France.

IR spectra were measured using a Fourier transform Perkin-Elmer Spectrum One spectrometer; the samples were dispersed in KBr pellets.

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.

Optical rotation measurements were performed on a JASCO Corp P-2000 polarimeter.

Electrochemical studies: cyclic voltammetry measurements were performed using a three-electrode cell equipped with a platinum millielectrode of 0.126 cm^2 area, a silver wire pseudo-reference and a platinum wire counter-electrode. The potential values were then re-adjusted 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 $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 . 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.

EPR spectra were recorded on a Bruker ESP 300 spectrometer (X-band) equipped with a variable temperature attachment. Electrochemical oxidations at a controlled potential were performed by using a quartz electrocyclic cell that was present in situ in the EPR cavity. A silver wire electrode was used as a pseudoreference. The working electrode and the counter electrode were platinum. Chemical oxidations were performed under a nitrogen atmosphere in a glove box.

Miscroscopy: Optical images have been collected with a polarising optical microscope Olympus BX51TRF. Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired by scanning electron microscope (SEM) HITACHI S-3000N on a Hitachi S-570 system operating at 20 kV. The transmission electron microscopy (TEM) was performed by using a Hitachi 800MT microscope with a Multiscan camera from Gatan. The grids used were carbon-coated copper grids from Monocomp. The atomic force microscopy (AFM) images were recorded on a PicoSPM (Molecular Imaging). The acoustic mode was used with resonance frequencies of the silicon tips (Nanosensors, FM type force constant $1.2\text{--}3.5 \text{ Nm}^{-1}$ and diameter 5 nm) of around 60–70 kHz. All the images were recorded under atmospheric conditions. The current images were recorded in contact mode with a bias voltage applied to the sample, while scanning with a grounded conducting Pt–Ir coated silicon tip (force constant around 1.2 Nm^{-1}). The graphite used was highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), ZYB quality, $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$, GE Advanced Ceramics. The transmission electron microscopy (TEM) was performed by using a Hitachi 800MT microscope with a Multiscan camera from Gatan. The grids used were carbon-coated copper grids from Monocomp.

Theoretical calculations

Geometry optimization and the energy levels of **b26**, **5** and **9** have been obtained with the Gaussian03¹ package at the DFT level of theory. The B3LYP functional with the 6-31+G* and 6-31G(d) basis sets has been used, as well as the BP86 functional with the SV(P) basis set. Vibrations frequency calculations performed on the optimized structures at the same level of theory yielded only positive values. Molecular orbitals were represented by using the GaussView program.²

Molecular mechanics and molecular dynamics

All calculations were performed using the Tinker package³ and the MM3 Force-Field⁴. MD simulations were carried out in the canonical ensemble with an integration step of 1fs at a temperature of 300K maintained using the Berendsen thermostat.⁵ Simulations of the single helices were performed using with periodic boundary condition during 1ns for equilibration followed by 3 ns to collect data. Stabilization energies were calculated by optimizing snapshots along the MD trajectories every 10 ps. Dynamics of the coiled superhelix were performed during 100 ps.

Excitonic CD spectra

The calculation of the excitonic CD spectra proceeds in two steps. First, the lowest 50 excited states of the 15 molecules involved in a full turn of the helical structures are computed at the INDO/SCI level (using an active space of 60 occupied and 60 empty molecular orbitals). Then, an excitonic Hamiltonian encompassing a total of 15x50 basis functions (50 localized excitations per molecule) is built on the basis of INDO/SCI⁶ excitation energies and exciton couplings. The latter are calculated as Coulomb interactions between transition densities, thus going beyond the usual point dipole model.⁷ Diagonalization of this Hamiltonian yields a set of 750 exciton states α with energies $\hbar\omega_\alpha$ and wavefunctions $|\psi_\alpha\rangle$, for which the rotational strength R_α is computed as:⁸

¹ J. A. Pople et al., *Gaussian03*, Revision B.03; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2004).

² GaussView 3.0, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA.

³ Ponder, J. W. *TINKER*, Ver. 4.2; 2004; <http://dasher.wustl.edu/tinker>.

⁴ a) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551; b) N. L. Allinger, F. Li, J. C. Tai, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 868.

⁵ H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.

⁶ J. Ridley, M. Zerner, *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *32*, 111.

⁷ D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millie, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4749.

⁸ F. C. Spano, S. C. J. Meskers, E. Hennebicq, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7044.

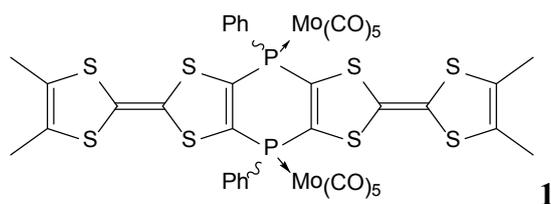
$$R_{\alpha} = \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{c} \sum_{i,n} \sum_{j,n'} \frac{\langle \psi_{\alpha} | \hat{\underline{\mu}}_{i,n} | G \rangle \times \langle G | \hat{\underline{\mu}}_{j,n'} | \psi_{\alpha} \rangle \cdot (\underline{r}_n - \underline{r}_{n'})}{|\underline{\mu}_{i,n}| |\underline{\mu}_{j,n'}|},$$

where c is the speed of light, $\mu_{i,n}$ the transition dipole moment from the ground state $|g\rangle$ to the excited state $|i\rangle$ of molecule n along the stack, $\hat{\underline{\mu}}_{i,n} = \underline{\mu}_{i,n} (|i,n\rangle\langle g| + h.c.)$ the corresponding dipole operator, $|G\rangle$ the ground state of the helical stack (product state of all $|g\rangle$), and $|\psi_{\alpha}\rangle = \sum_{i,n} c_{i,n}^{\alpha} |i,n\rangle$ the exciton state wavefunctions expanded in terms of the $c_{i,n}^{\alpha}$ eigenvectors.

The CD response at input frequency ω is calculated on the basis of the rotational strengths as:

$$CD(\omega) = \langle \sum_{\alpha} R_{\alpha} G(\omega - \omega_{\alpha}) \rangle,$$

where $G(\omega - \omega_{\alpha})$ is a Gaussian function centered around ω_{α} with variance $\sigma=0.1$ eV. The brackets denote a configurational average over the positional and energetic disorder as explored during the MD simulations. Here, a total of 20 supramolecular helical structures, each consisting of 15 molecules, were used; this approach was found to yield CD spectra that are stable with respect to configurational averaging.

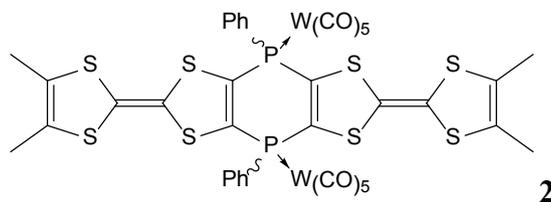


(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂: A solution of (THF)Mo(CO)₅ (38 ml), obtained by U V irradiation for 45 min of Mo(CO)₆ (2.64 g, 10 mmol) in dry THF (300 ml), was added to (DMTTF)₂(PPh)₂ **b23** (84 mg, 0.12 mmol) in dry THF (10 mL), and the mixture thus obtained was heated at 50 °C for 8 h. After evaporation of solvents, the crude product was purified by column chromatography with silica gel (cyclohexane/toluene 1:1) to afford **3** as a brown solid (*cis/trans* 3:1) (70 mg, 49%). Different types of crystals for the two isomers were obtained in toluene at low temperature and the mechanical separation of the isomers was possible. Only the crystals of *trans*-**3** were suitable for X-ray crystallographic studies.

³¹P NMR (THF): δ 18.9 (s, *cis*), 20 (s, *trans*);

IR (KBr): cm⁻¹ 2077 s (CO), 2032 s (CO), 1954 s (CO);

Anal. calcd for C₃₈H₂₂Mo₂O₁₀P₂S₈: % C, 39.72, H, 1.93. Found: % C, 39.58, H, 1.81.

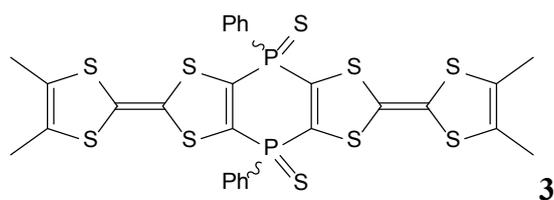


(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂: (DMTTF)₂(PPh)₂ **b23** (0.1 g, 0.15 mmol) was stirred with an excess of (THF)W(CO)₅ at 50 °C during 4 h in dry THF. The resulting isomeric bimetallic complexes (*cis/trans* 6:1) were separated by column chromatography with hexane/toluene 6:4, eluting first the *trans*, then the *cis* isomer. Overall yield 0.18 g (92%). The *trans* isomer was recrystallized from toluene, whereas the *cis* one was crystallized by slow diffusion of pentane into a CH₂Cl₂ solution.

³¹P NMR (THF): δ 0.9 (s, *cis*), 0.4 (s, *trans*);

IR (KBr): cm⁻¹ 2078 s (CO), 2034 s (CO), 1928 s (CO);

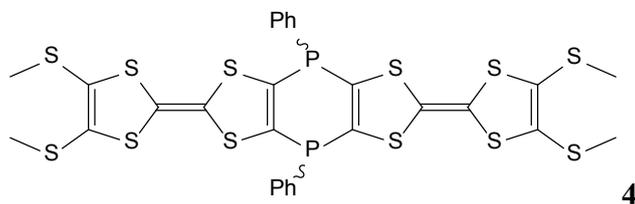
Anal. calcd for C₃₈H₂₂O₁₀P₂S₈W₂: % C, 34.45, H, 1.68. Found: %C, 34.24, H, 1.54.



(DMTTF)₂(PhPS)₂: A large excess of sulphur (360 mg, 11.2 mmol) was added to a solution of (DMTTF)₂(PPh)₂ **b23** (97 mg, 0.14 mmol) in dry THF (50 mL). The mixture was heated under reflux until the disappearance of the ³¹P NMR signal of the starting material (about 24 h). The solvents were then evaporated and the resulting solid was washed several times with pentane. After chromatographic purification on silica gel column with dichloromethane/cyclohexane (1:1) as eluent, a mixture of *cis*-**3**/*trans*-**3** 1.5/1 was obtained as an orange solid (80 mg, 72%). Crystals of the *trans* isomer, suitable for X-ray crystallographic studies, were obtained upon evaporation of a methylene chloride solution.

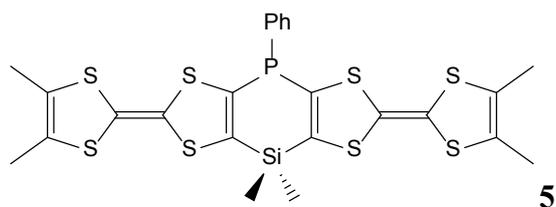
³¹P NMR (THF): δ 11.6 (s, *cis*), 12 (s, *trans*);

Anal. calcd for C₂₈H₂₂P₂S₁₀: % C, 45.37, H, 2.99. Found: % C, 45.59, H, 2.85.



(DTMTTF)₂(PPh)₂: Lithium diisopropylamide (11 ml of a solution 0.79 M in hexane, 8.7 mmol) was added drop wise to a solution of *ortho*-dithiomethyl-TTF (1.184 g, 4 mmol) in 60 ml dry THF at -78 °C. The mixture was stirred for 4 hours, following which PPhCl₂ (0.57 ml, 4.2 mmol) was added drop wise. After returning to room temperature, the solution was partially evaporated and the compound was precipitated by adding hexane. The precipitate was washed with methanol, dissolved in toluene and purified by chromatography on a silica column, eluant toluene/hexane 1:1. Yield 222mg (0.3 mmol, 15%) of brown solid.

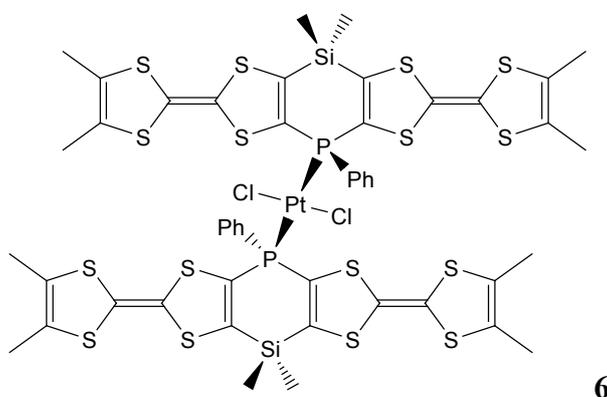
³¹P NMR (THF): δ -21.1 (s, *cis*), -25.4 (s, *trans*).



(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂): To a degassed solution of (DMTTF)₂(PPh) (0.57 g, 1 mmol) in 30 ml of dry THF, lithium diisopropylamide (1.4 ml of a solution 1.5M in cyclohexane, 2.1 mmol) was added at -78 °C. An orange precipitate was formed in the solution. After 6 h at -78 °C, dichlorodimethylsilane (0.13 ml, 1.07 mmol) was added dropwise and the mixture was left overnight to return at room temperature. The solution was concentrated by evaporation and then precipitated by the addition of pentane. The solid was washed with methanol and purified by chromatography on a silica column with dichloromethane. Yield 171 mg (0.27 mmol, 27%) of orange powder. Orange crystals were obtained by slow evaporation of a THF solution.

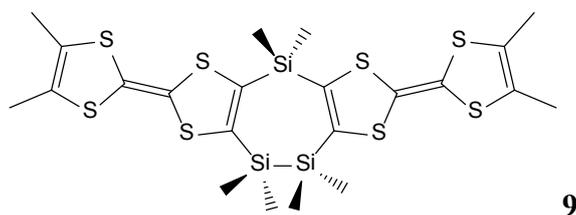
³¹P NMR (THF): δ -16,6 (s);

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, selected signals): δ 0,44 (s, 3H, SiMe), 0,49(s, 3H, SiMe).



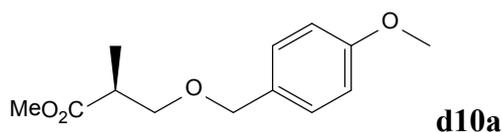
trans-PtCl₂[(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)]₂: 69.4 mg of **5** (0.11 mmol) and 16.5 mg PtCl₂ (0.06 mmol) were dissolved in 20 ml dry chloroform, in a glovebox. The mixture was heated at 55 °C for 4.5 h, the consumption of the starting material being checked by TLC; a carmine precipitate appeared. Half of the solvent was evaporated and pentane was added to the rest. The precipitate was washed with diethyl ether and dried. Yield 82 mg (0.055 mg, 98%) of carmine powder. Very small crystals were obtained by slow diffusion of toluene in a chlorobenzene solution.

^{31}P NMR (PhCl): δ 0,6 ppm (s with satellites, $^1J_{^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}} = 2658$ Hz, *trans*).



(DMTTF)₂(SiMe₂)(Si₂Me₄): Lithium diisopropylamide (5.6 ml of a solution 1.5M in cyclohexane, 8.4 mmol) was added at -78 °C to a degassed solution of **b23** (0.93 g, 4 mmol) in 60 ml of dry THF. After 3 h at -78 °C 1,2-dichlorotetramethyldisilane (0.79 ml, 4 mmol) was added dropwise. The mixture was left overnight to return at room temperature, and then was concentrated by evaporation and precipitated with pentane. The solid was filtered and then washed with diethyl ether, methanol and pentane. Chromatography on a long silica column with dichloromethane gave several phases, the first of which afforded 110 mg of **(DMTTF)₂(SiMe₂)(Si₂Me₄)** as a yellow orange powder (0.17 mmol, 9%). Two kinds of crystals are obtained by the slow evaporation of a dichloromethane solution.

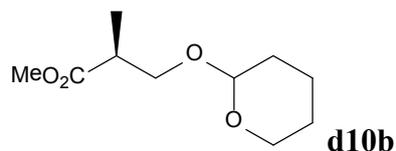
MS (*MALDI-TOF*) m/z : 635.6 (M^+).



Methyl (*S*)-3-(4-methoxy-benzyloxy)-2-methylpropionate: A solution of methyl (*S*)-(+)-3-hydroxy-2-methylpropionate (2.3 g, 19.5 mmol) and (5 g, 17.7 mmol) 4-methoxybenzyl-2,2,2-trichloroacetamide (PMB-NHCOCCl₃; 5 g, 17.7 mmol) in dry diethyl ether was cooled at -78 °C and 0.3 mol% of trifluoromethanesulfonic acid (TfOH) was added. The mixture was allowed to reach room temperature and it was stirred for another 2.5 hours. The solution was washed with NaHCO₃ aq., extracted with diethyl ether and dried over magnesium sulphate. After removal of the solvent the crude product was purified by chromatography on a silica column (ethyl acetate/hexane 1/5). Yield 3.5 g (83%).

Reference: R. D. Walkup, P. D. Boatman Jr., R. R. Kane, R. T. Cunningham, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3939.

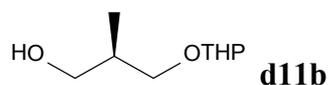
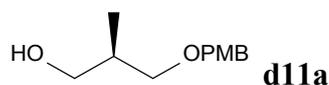
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.23 (d, 2H, H_{ph}), 6.86 (d, 2H, H_{ph}), 4.49 (s, 2H, PhCH_2O), 3.80 (s, 3H, CH_3OPh), 3.68 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.65-3.59 (m, 1H, CH_2), 3.47-3.42 (m, 1H, CH_2), 2.82-2.71 (m, 1H, CH), 1.16 (d, 3H, CHCH_3).



Methyl (S)-3-tetrahydropyranyloxy-2-methylpropionate: *p*-Toluenesulfonic acid (0.15 g, 0.6 mmol) was added to a solution of methyl (S)-(+)-3-hydroxy-2-methylpropionate (7.1 g, 60 mmol) and dihydropyran (6 g, 72 mmol) in dry diethyl ether and the mixture was stirred 48h at room temperature. The solution was washed with NaHCO_3 aq., extracted with diethyl ether and dried over magnesium sulphate. After removal of the solvent the crude product was purified by chromatography on a silica column (ethyl acetate/hexane 1/5). Yield 11 g (90%).

Reference: N. Nakajima, K. Horita, R. Abe, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4139.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.62-4.57 (m, 1H, OCHO), 3.93-3.72 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.69 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.62-3.40 (m, 2H, OCH_2CH), 2.80-2.73 (m, 1H, CHCH_3), 1.83-1.47 (m, 6H, CH_2 pyrane), 1.18 (d, 3H, CH_3).

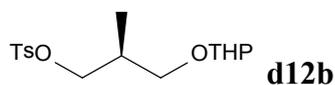
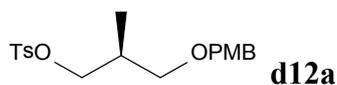


(R)-3-(4-Methoxy-benzyloxy)-2-methylpropanol and **(R)-3-tetrahydropyranyloxy-2-methylpropanol:** A solution of 15 mmol **d10a** or **d10b** in dry diethyl ether was added dropwise to a stirred suspension of 11.7 mmol LiAlH_4 in 50 ml dry diethyl ether at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature overnight. The solution was ice-cooled and the excess of LiAlH_4 was quenched by successive addition of water and NaOH_{aq} . The mixture was filtered and the solid was washed with diethyl ether. The combined filtrate and washing

were dried, the solvent was evaporated and the crude product was purified by chromatography on a silica column (ethyl acetate/hexane 2/5). Yield 64% and 87% respectively.

d11a $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.24 (d, 2H, H_{ph}), 6.88 (d, 2H, H_{ph}), 4.48 (s, 2H, PhCH_2O), 3.80 (s, 3H, CH_3OPh), 3.62-3.36 (m, 4H, CH_2), 2.58-2.55 (m, 1H, CH), 1.60 (s, 1H, OH), 0.86 (d, 3H, CHCH_3).

d11b $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.59-4.56 (m, 1H, OCHO), 3.88-3.31 (m, 6H, CH_2 pyrane and CH_2), 2.69-2.60 (m, 1H, CHCH_3), 1.87-1.53 (m, 6H, CH_2 pyrane), 1.63 (s, 1H, OH), 0.89 (d, 3H, CH_3).

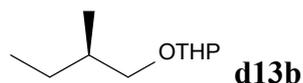
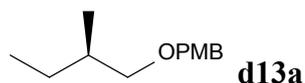


(S)-3-(4-methoxy-benzyloxy)-2-methyl-propyl-4-methylbenzenesulfonate and **(S)-3-(tetrahydropyranyloxy)-2-methyl-propyl-4-methylbenzenesulfonate**: 13 mmol Tosyl chloride were added to a stirred solution of 9.5 mmol **d11a** or **d11b** in 15 ml of dry pyridine between 0-5 °C. The mixture was stirred at this temperature for a few hours, left to stand overnight in a refrigerator and then stirred at room temperature for another 2 hours. The mixture was poured into ice-water, extracted with diethyl ether. The ether solution was washed with water, CuSO_4 solution, NaHCO_3 solution and brine, dried over magnesium sulphate, and purified by chromatography on a silica column (ethyl acetate/hexane 1/9). Yield 70% and 92% respectively.

Reference: T. Reiss, B. Breit, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3286.

d12a $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.76 (d, 2H, H_{ph}), 7.32 (d, 2H, H_{ph}), 7.16 (d, 2H, H_{ph}), 6.86 (d, 2H, H_{ph}), 4.33 (s, 2H, PhCH_2O), 4.05-3.94 (m, 2H, CH_2), 3.80 (s, 3H, CH_3OPh), 3.31 (dd, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3Ph), 2.14-2.04 (m, 1H, CH), 0.86 (d, 3H, CHCH_3).

d12b $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.79 (d, 2H, H_{ph}), 7.34 (d, 2H, H_{ph}), 4.46-4.43 (m, 1H, OCHO), 4.15-3.16 (m, 6H, CH_2 pyrane and CH_2), 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.09-2.07 (m, 1H, CHCH_3), 1.74-1.47 (m, 6H, CH_2 pyrane), 0.93 (d, 3H, CH_3).

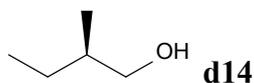


1-methoxy-4-((R)-2-methyl-butoxymethyl)-benzene and **2-((R)-2-methylbutoxy) tetrahydropyran**: A solution of 6.5 mmol **d12a** or **d12b** and 1.3 mmol CuI in 30 ml of dry THF was cooled at 0 °C. To this solution 19.75 mmol methylmagnesium bromide were added dropwise. The reaction was allowed to reach room temperature and stirred overnight. The solution was then diluted with 10 ml of diethyl ether and quenched slowly with 5 ml of 1M HCl. The aqueous layer was further extracted with diethyl ether and the combined organic layers were washed with brine, dried and concentrated. Yield 84% and 87% respectively.

Reference: a) E. E. Sheepwash, P. A. Rowntree, A. L. Schwan, *J. Label Compd. Radiopharm* **2008**, *51*, 391; b) K. Akasaka, S. Shichijyukari, S. Matsuoka, M. Murata, H. Meguro, H. Ohruai, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2000**, *64*, 1842.

d13a $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.26 (d, 2H, H_{ph}), 6.87 (d, 2H, H_{ph}), 4.42 (s, 2H, PhCH_2O), 3.80 (s, 3H, CH_3OPh), 3.29 (dd, 1H, CH_2), 3.21 (dd, 1H, CH_2), 1.73-1.63 (m, 1H, CH), 1.50-1.42 (m, 1H, CH_3CH_2), 1.17-1.08 (m, 1H, CH_3CH_2), 0.90-0.86 (overlapped d and t, 6H, CH_3).

d13b $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.59-4.56 (m, 1H, OCHO), 4.00-3.13 (m, 6H, CH_2 pyrane and CH_2), 1.97-1.41 (m, 6H, CH_2 pyrane), 1.24-1.09 (m, 1H, CHCH_3), 0.95-0.89 (overlapped d and t, 6H, CH_3).



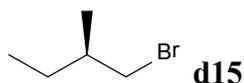
(R)-2-methyl-1-butanol (Path A): To a solution of 1.1 g (5.3 mmol) PMB ether **d13a** in 10 ml dry dichloromethane was added Pd/C (20 mol%). The reaction mixture was set under hydrogen atmosphere at room temperature until the reaction was completed, then was filtered and washed with diethyl ether. After the removal of the solvents the crude product was purified by chromatography on a silica column (petroleum spirits followed by diethyl ether). Yield 0.3 g (64%) of transparent liquid.

Reference: T. Reiss, B. Breit, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3286.

(R)-2-methyl-1-butanol (Path B): To a solution of 0.46 g (2.7 mmol) THP ether **d13b** in methanol was added 0.03 g of *p*-toluenesulfonic acid, and the mixture was refluxed 4h. The mixture was washed with NaHCO₃ aq., extracted with diethyl ether, washed with brine and dried over magnesium sulphate. After the removal of the solvents the crude product was purified by chromatography on a silica column (pentane/diethyl ether 7/1). Yield very low.

Reference: K. Mori, H. Takikawa, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 497.

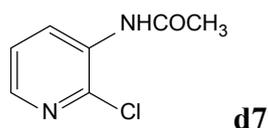
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.50 (dd, 1H, CH₂OH), 3.41 (dd, 1H, CH₂OH), 1.61-1.49 (m, 1H, CH), 1.47-1.36 (m, 2H, CH₃CH₂), 1.19-1.07 (m, 1H, OH), 0.92-0.88 (overlapped d and t, 6H, CH₃).



(R)-1-bromo-2-methylbutane: To a solution of 2.1 g (23.9 mmol) (R)-2-methyl-1-butanol **d14** and 7.5 g (28.6 mmol; 1.2 Eq) triphenylphosphine in dry dichloromethane 5.14 g (28.96 mmol, 1.2 Eq) NBS were added in small portions at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature overnight, was filtered and the filtrate was distilled at atmospheric pressure. Yield 1.5g (41 %) of transparent liquid.

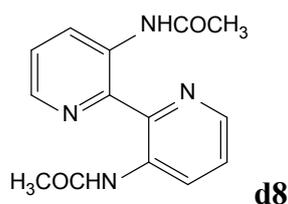
Reference: T. Reiss, B. Breit, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3286.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.30 (dd, 1H, CH₂Br), 3.34 (dd, 1H, CH₂Br), 1.77-1.66 (m, 1H, CH), 1.56-1.42 (m, 1H, CH₃CH₂), 1.34-1.22 (m, 1H, CH₃CH₂), 1.01 (d, 3H, CHCH₃), 0.90 (t, 3H, CH₂CH₃).



N-(2-chloropyridin-3-yl)acetamide: 20 g (156 mmol) of 2-chloro-3-aminopyridine are dissolved in 200 ml acetic anhydride and the mixture is stirred at room temperature overnight. The anhydride is removed by evaporation and the resulting oil is cooled at 0 °C. The resulting white solid is recrystallised in toluene and then washed with petroleum ether and a small quantity of diethyl ether. Yiled 23.6 g (138 mmol, 89 %) of white crystals.

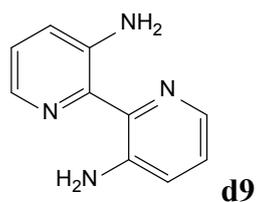
Reference: C. R. Rice, S. Onions, N. Vidal, J. D. Wallis, M.-C. Senna, M. Pilkington, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1985.



N,N'-(2,2'-bipyridine-3,3'-diyl)diacetamide: Activation of the copper bronze: around 30 g of copper bronze are stirred in 300 ml of a 2 % I₂ solution in acetone for 10 min. The solid is filtered and stirred for 15 min. in 200 ml of a 1:1 mixture of HCl 36 % and acetone. The copper is filtered, washed with acetone and dried under vacuum.

23,6 g (138 mmol) of **d7** and 21.6 g (0.34 mol) activated copper bronze in 100 ml of dry DMF were heated at 120-125 °C overnight. 100 ml of water are added to precipitate the solution and the solid is filtered, washed abundantly with ammonia solution and water and dried overnight in a dessicator. The resulting yellow-green cake is extracted several times with dichloromethane. The evaporation of the solvent affords the product as dark yellow powder which is used without further purification. Yield 12.66 g (46.8 mmol, 68 %).

Reference: C. R. Rice, S. Onions, N. Vidal, J. D. Wallis, M.-C. Senna, M. Pilkington, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1985.

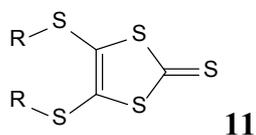


3,3'-diamino-2,2'-bipyridine : 7.98 g (29.5 mmol) of **d8** are refluxed for 30 min. in 50 ml HCl 36%. After cooling, 80 ml of ammonia solution are added giving an abundant green precipitate. The precipitate is then filtered, washed with water and dried under vacuum. Yield 4.99 g (2.68 mmol, 91 %) of yellow-green powder.

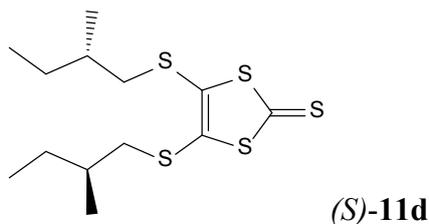
Reference: C. R. Rice, S. Onions, N. Vidal, J. D. Wallis, M.-C. Senna, M. Pilkington, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1985.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.98 (dd, 2H, $J = 3.5$ Hz, $J = 2$ Hz, H(6, 6')), 7.04 (br s, 2H, H(5, 5')), 7.03 (d, 2H, $J = 2$ Hz, H(4, 4')), 6.26 (br s, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 143.8 (C(3, 3')), 140.6 (C(2, 2')), 135.7 (C(6, 6')), 123.9 (C(4, 4')), 122.9 (C(5, 5')).



General procedure for **4,5-bis(alkylthio)-1,3-dithiole-2-thiones**: The corresponding alkyl bromide or iodide (1 Eq) and $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NBu}_4)_2$ **d1** (1 Eq) are mixed in dry acetonitrile. Depending on the reactivity of the halide, the reaction conditions can vary between 1 h at room temperature to 24 h at reflux. The advancement of the reaction might be followed by TLC, if the alkyl halide is visible by this technique. The reaction mixture is then filtered, the solvent evaporated and the product is purified by chromatography on a silica column with a dichloromethane / petroleum spirit mixture.



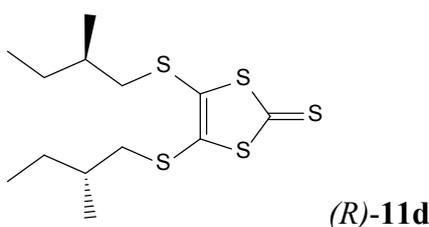
4,5-bis((S)-2-methylbutylthio)-1,3-dithiole-2-thione: General procedure, starting from 1 g (6.55 mmol) of (S)-1-bromo-2-methylbutane and 1.175 g (1.63 mmol, 1 E q) of **d1**. The reaction mixture was heated at 55 °C for 24 h. The product was obtained as orange oil. Yield 0.98 g (2.89 mmol, 89 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 2.89 (dd, 2H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.71 (dd, 2H, $^2J = 13$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.66 (o, 2H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.57-1.49 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.30-1.21 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.03 (d, 6H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.91 (t, 6H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 211.5 (S=C), 136.4 (CH_2SC), 43.7 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.0 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

MS (EI^+ - DSQ) m/z : 337.7 (M^+);

$[\alpha]_D^{20}$ ($6.8 \cdot 10^{-2}$ M in CHCl_3) = +49°.



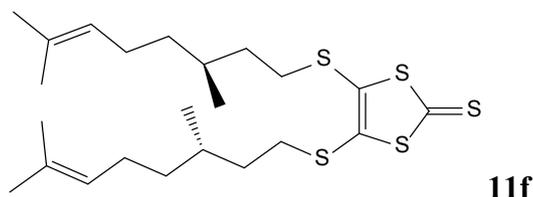
4,5-bis((R)-2-methylbutylthio)-1,3-dithiole-2-thione: General procedure, starting from 469 mg (3.10 mmol) of (R)-1-bromo-2-methylbutane **d15**. The reaction mixture was heated at 65 °C for 24 h. The product was obtained as orange oil. Yield 330 mg (0.97 mmol, 63 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 2.89 (dd, 2H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.71 (dd, 2H, $^2J = 13$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71-1.60 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58-1.46 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$),

1.33-1.18 (m, 2H, SCH₂CH(CH₃)CHHCH₃), 1.02 (d, 6H, ³J = 7 Hz, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 0.91 (t, 6H, ³J = 7 Hz, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃);

MS (EI⁺-DSQ) m/z: 337.7 (M⁺);

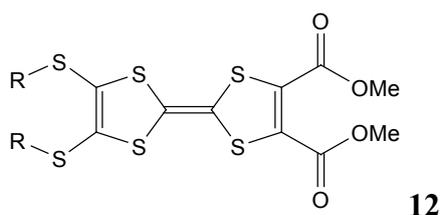
[α]_D²⁰ (4·10⁻² M in CHCl₃) = -51°.



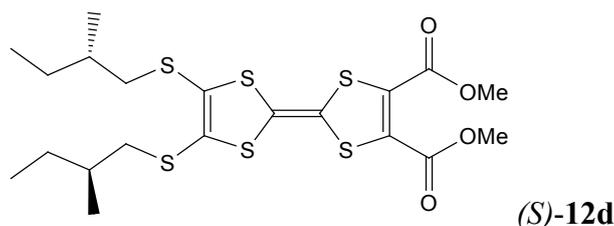
4,5-bis((S)-citronellylthio)-1,3-dithiole-2-thione: General procedure, starting from 4.85 g (21.0 mmol) of (S)-citronellyl bromide 95 %. The reaction mixture was heated at 70 °C for 12 h. The product was obtained as orange liquid. Yield 3.08 g (6.49 mmol, 62 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 5.08 (m, 2H, H_{vinyl}), 2.96-2.80 (m, 4H, SCH₂), 1.98 (m, 4H, C=CHCH₂), 1.73-1.44 (m, 3H), 1.69 (d, 6H, ⁴J = 1 Hz, CH₃ trans), 1.60 (s, 6H, CH₃ cis), 1.40-1.28 (m, 2 H), 1.23-1.11 (m, 2 H), 0.91 (d, 6H, ³J = 6,5 Hz, CHCH₃);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 211.4 (S=C), 136.3 (CH₂SC), 131.6 (HC=C(CH₃)₂), 124.3 (HC=C(CH₃)₂), 36.7 (CH₂), 36.6 (CH₂), 34.7 (SCH₂), 31.7 (CHCH₃), 25.7 (C=CHCH₂), 25.4 (CH₃ trans), 19.1 (CHCH₃), 17.7 (CH₃ cis).



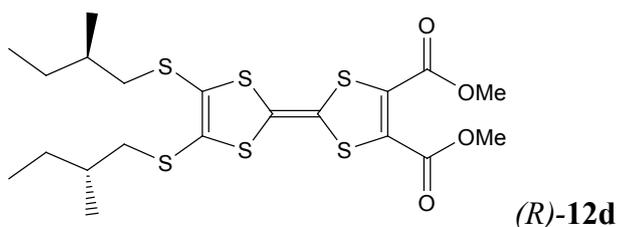
General procedure for **bis(alkylthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalenes**: The corresponding thione **11** (1 Eq) and dimethyl 2-oxo-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylate **d5** (one or more Eq) are mixed in freshly distilled trimethylphosphite and the mixture is heated at reflux for 5 h. The solvent is evaporated in a rotary evaporator and then 200 ml of toluene are added and evaporated. The last procedure is repeated twice. The product is filtered with dichloromethane on a silica column to remove the remaining phosphate and then purified by chromatography on a long silica column with ethyl acetate / petroleum spirit 1:9.



Bis((S)-2-methylbutylthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 0.94 g (2.77 mmol) of (S)-11d and 1.95 g (8.32 mmol, 3 Eq) of d5. Yield 1.19 g (2.27 mmol, 82 %) of brown oil.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 3.84 (s, 6H, CO_2CH_3), 2.83 (dd, 2H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.65 (dd, 2H, $^2J = 13$ Hz, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.66-1.57 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56-1.48 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.28-1.19 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.00 (d, 6H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 160.0 (CO_2CH_3), 132.0 (CCO_2CH_3), 127.9 (CH_2SC), 113.0 (S_2CCS_2), 53.4 (CO_2CH_3), 43.4 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.0 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);
 MS (EI^+ - DSQ) m/z : 523.8 (M^+).

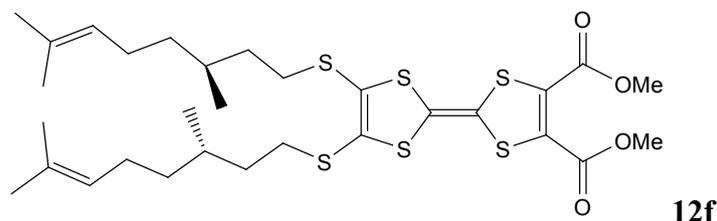


Bis((R)-2-methylbutylthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 0.37 g (1.09 mmol) of (R)-11d and 2.19 g (9.35 mmol, 8.5 Eq) of d5. Yield 0.42 g (0.80 mmol, 73 %) of brown oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.85 (s, 6H, CO_2CH_3), 1.64 (br m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59-1.46 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.30-1.18 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.01 (d, 6H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.91 (t, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 53.4 (CO_2CH_3), 43.3 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.0 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

MS (MALDI-TOF) m/z: 524.2 (M^+).

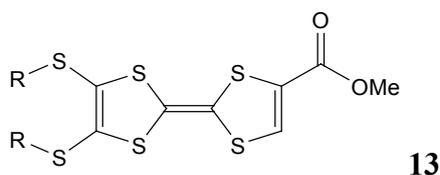


Bis((S)-citronellylthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 2.90 g (6.1 mmol) of **11f** and 5.72 g (24.4 mmol, 4 Eq) of **d5**. The product was obtained as brown oil. Yield 2.43 g (3.7 mmol, 60 %).

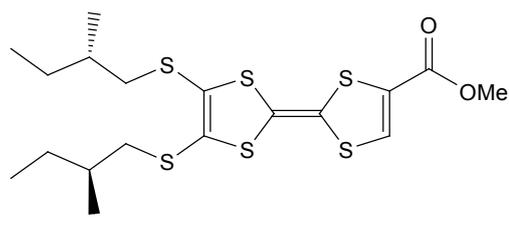
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 5.06 (m, 2H, H_{vinyl}), 3.84 (s, 6H, CO_2CH_3), 2.83 (br s, 4H, SCH_2), 1.97 (m, 4H, $\text{C}=\text{CHCH}_2$), 1.71-1.42 (m, 3H), 1.68 (d, 6H, $^4J = 1$ Hz, CH_3 trans), 1.60 (s, 6H, CH_3 cis), 1.40-1.28 (m, 2 H), 1.22-1.10 (m, 2 H), 0.90 (d, 6H, $^3J = 6,5$ Hz, CHCH_3);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 160.0 (CO_2CH_3), 132.0 (CCO_2CH_3), 131.4 ($\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 127.9 (CH_2SC), 124.5 ($\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 53.4 (CO_2CH_3), 36.8 (CH_2), 36.7 (CH_2), 34.3 (SCH_2), 31.7 (CHCH_3), 25.7 ($\text{C}=\text{CHCH}_2$), 25.4 (CH_3 trans), 19.2 (CHCH_3), 17.7 (CH_3 cis);

MS (EI^+ -DSQ) m/z: 663.6 (M^+).



General procedure for **bis(alkylthio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene**: The corresponding diester **12** (1 Eq) and LiBr (18 Eq) are dissolved in dimethylformamide. The solution is heated at 80-85 °C for 2 to 4 h under normal atmosphere, the formation of the product being monitored by TLC. After cooling, brine is added to the reaction mixture, the product is extracted with ethyl acetate and the organic phase is washed with brine and water and then dried over MgSO_4 . The solvent is removed under vacuum and the product is purified by chromatography on a silica column with dichloromethane.

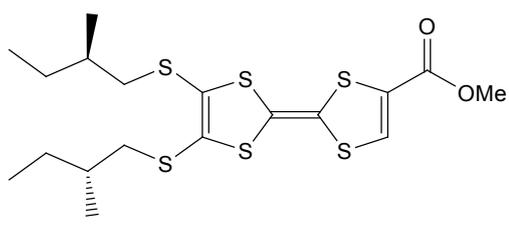


Bis((S)-2-methylbutylthio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 1.15 g (2.19 mmol) of (S)-12d. Yield 0.90 g (1.92 mmol, 85%) of orange oil.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.35 (s, 1H, H_{TTF}), 3.81 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.84 (dd, 1H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.84 (dd, 1H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.67-2.62 (m, 2H $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67-1.57 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56-1.48 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.28-1.19 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.00 (d, 6H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, 6H, $^3J = 7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 159.8 (CO_2CH_3), 132.0 (CCO_2CH_3), 128.2-128.0 (CH_2SC), 111.9-110.0 (S_2CCS_2), 52.8 (CO_2CH_3), 43.3 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.0 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

MS (EI^+ - DSQ) m/z : 465.8 (M^+).

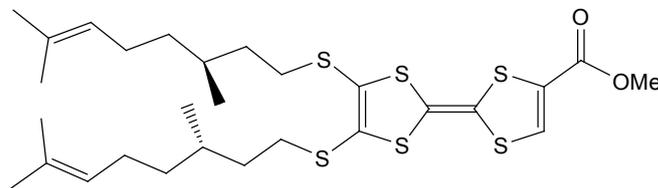


Bis((R)-2-methylbutylthio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 420 mg (0.80 mmol) of (S)-12d. Yield 290 mg (0.62 mmol, 78 %) of orange oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.35 (s, 1H, H_{TTF}), 3.81 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.84 (dd, 1H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.84 (dd, 2H, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.67-2.62 (m, 2H, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.64 (ms, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59-1.46 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.30-1.18 (m, 2H,

SCH₂CH(CH₃)CHHCH₃), 1.00 (d, 6H, ³J = 7 Hz, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 0.90 (t, 6H, ³J = 7 Hz, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃);

MS (MALDI-TOF) m/z: 466.0 (M⁺).



13f

Bis((S)-citronellythio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 2.42 g (3.66 mmol) of (S)-**12d**. The product was obtained as orange oil. Yield 1.7 g (2.82 mmol, 77 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.35 (s, 1H, H_{TF}), 5.08 (m, 2H, H_{vinyl}), 3.82 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.91-2.73 (m, 4H, SCH₂), 1.97 (m, 4H, C=CHCH₂), 1.70-1.42 (m, 3H), 1.68 (s, 6H, CH₃ trans), 1.60 (s, 6H, CH₃ cis), 1.40-1.25 (m, 2 H), 1.22-1.10 (m, 2 H), 0.90 (d, 6H, ³J = 6 Hz, CHCH₃);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 131.4 (HC=C(CH₃)₂), 124.5 (HC=C(CH₃)₂), 52.8 (CO₂CH₃), 36.8 (CH₂), 36.6 (CH₂), 34.2 (SCH₂), 31.7 (CHCH₃), 25.7 (C=CHCH₂), 25.4 (CH₃ trans), 19.2 (CHCH₃), 17.7 (CH₃ cis);

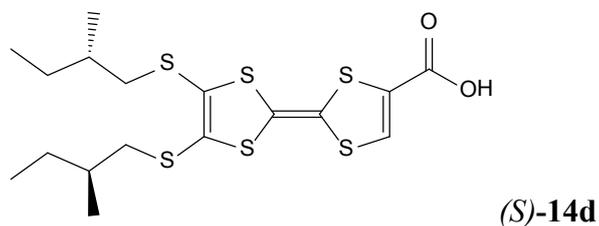
MS (EI⁺-DSQ) m/z: 605.6 (M⁺).



14

General procedure for **bis(alkylthio)-tetrathiafulvalenyl-carboxylic acids**: A suspension of LiOH·H₂O (3 Eq) in a small quantity of water is degassed for 15 min and is added to a solution of the corresponding monoester **13** (1 Eq) in dioxane. The reaction mixture is stirred overnight at room temperature. The solution is then neutralised by HCl 5M and its colour changes to red. After 15 min of stirring at room temperature, diethyl ether and a small quantity of water are added in order to form two phases. HCl 5M is further added until the pH of the mixture becomes 1, then two phases are separated and the aqueous phase is extracted

with diethyl ether. The combined organic phases are dried over MgSO_4 and the solvents are removed by evaporation under vacuum.

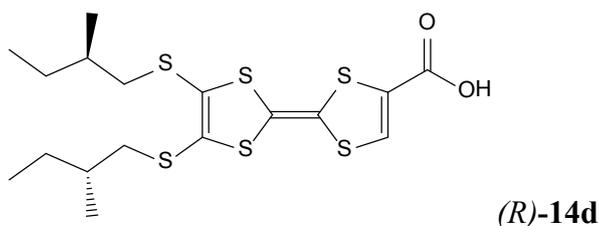


Bis((S)-2-methylbutylthio)-tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid: General procedure, starting from 0.88 g (1.88 mmol) of (S)-13d. 0.76 g (1.68 mmol) of red oily solid were obtained (yield 89 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , selected signals): δ 2.68-2.61 (m, 2H $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.62-1.58 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56-1.47 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.00 (m, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (br t, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

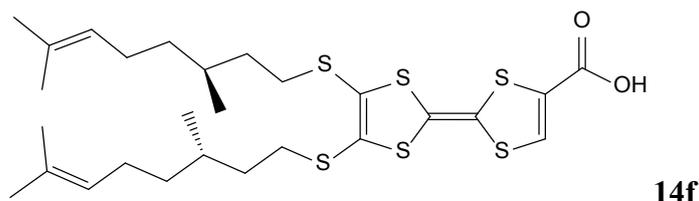
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 165.4 (CO_2H), 138.2-128.2-127.8-127.1-123.2-119.0 ($\text{C}=\text{C}$), 43.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.0 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);

MS (EI^+ - DSQ) m/z : 407.8 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).



Bis((R)-2-methylbutylthio)-tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid: General procedure, starting from 280 mg (0.60 mmol) of (R)-13d. 250 mg (0.55 mmol, yield 92 %) of product were obtained as a red oily solid.

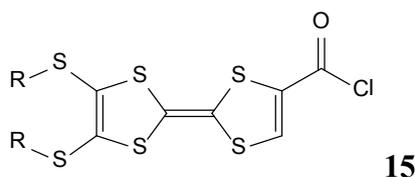
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , selected signals): δ 9.08 (ms, 1H, COOH), 1.78 (ms, 2H), 1.52 (ms, 2H), 1.28 (ms, 2H), 1.02 (br d, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.91 (br t, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);



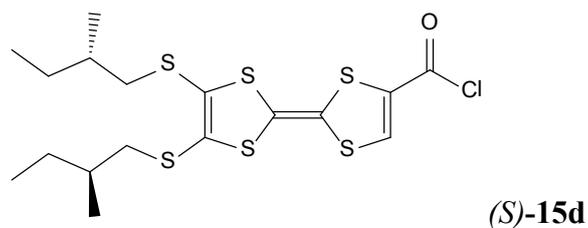
Bis((S)-citronellylthio)-tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid: General procedure, starting from 1.61 g (2.67 mmol) of **13f**. 1.44 g (2.37 mmol) of red oily solid were obtained (yield 89 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , selected signals): δ 5.09 (m, 2H, H_{vinyl}), 2.91-2.73 (m, 4H, SCH_2), 1.97 (m, 4H, $\text{C}=\text{CHCH}_2$), 1.70-1.42 (m, 3H), 1.68 (s, 6H, CH_3 trans), 1.60 (s, 6H, CH_3 cis), 1.40-1.25 (m, 2 H), 1.22-1.10 (m, 2 H), 0.90 (d, 6H, $^3J = 6$ Hz, CHCH_3);

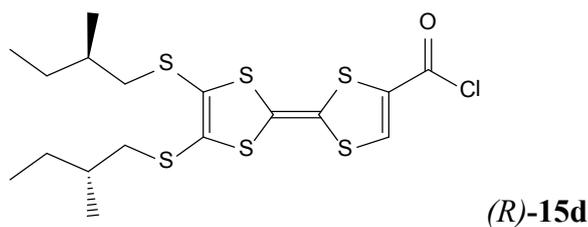
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 131.4-131.4 ($\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 124.6-124.5 ($\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 36.7 (CH_2), 31.7 (CHCH_3), 25.7 ($\text{C}=\text{CHCH}_2$), 25.4 (CH_3 trans), 19.2 (CHCH_3), 17.7 (CH_3 cis);



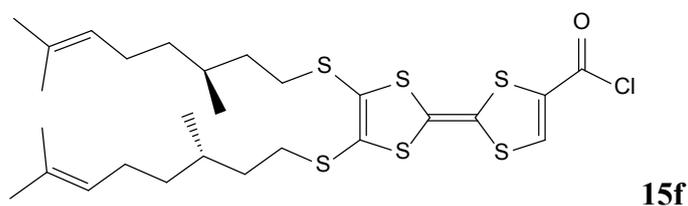
General procedure for **bis((S)-2-methylbutylthio)-chloroformyl-tetrathiafulvalenes**: A solution of the corresponding carboxylic acid **14** (1 Eq) in dry THF is heated at 45°C. Three equivalents of oxalyl chloride are immediately added drop wise, together with a drop of pyridine 10 % v/v in THF. The mixture is heated at 45 °C for 3 h, and the colour of the solution turns to dark violet. The solvent and the excess oxalyl chloride are removed under vacuum (1-2 h at 40 °C). The resulting products can be stored for several days under nitrogen in the absence of light and are used without further purification. The yield is assumed to be 1.



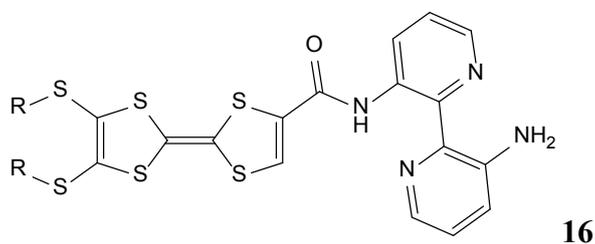
Bis((S)-2-methylbutylthio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 0.75 g (1.66 mmol) of (S)-14d. The product is obtained as dark violet oil.



Bis((R)-2-methylbutylthio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 250 mg (0.55 mmol) of (R)-14d. The product is obtained as dark violet oil.

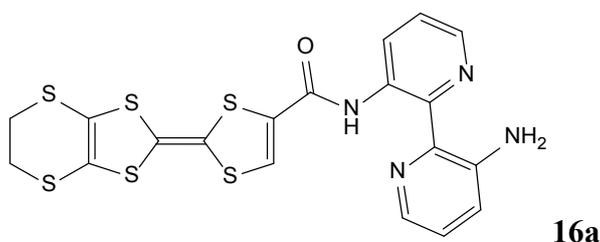


Bis((S)-citronellylthio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene: General procedure, starting from 1.44 g (2.37 mmol) of 14f. The product is obtained as dark violet oil.



General procedure for **3'-[bis[alkylthio]-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amines:** A solution of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine (1 Eq) and triethylamine (1.05 Eq) in dry CH₂Cl₂ is cooled at 0 °C, and then a solution of the corresponding

tetrathiafulvalenyl acid chloride **15** (1 Eq) in dry CH_2Cl_2 is added drop wise. The mixture is stirred at 0 °C for 2 h and overnight at room temperature. The resulting solution is washed three times with water and once with brine. The organic phase is filtered, dried over magnesium sulphate and the product is purified by chromatography on a silica column with dichloromethane or a CHCl_3 / EtOAc mixture.

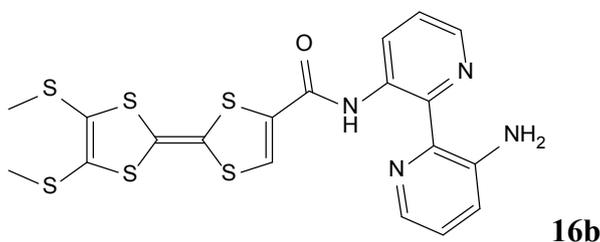


3'-[(Ethylenedithio-tetrathiafulvalenyl)formylamino]-2,2'-bipyridine-3-amine: General procedure, starting from 175 mg (0.94 mmol) of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine and 337 mg (0.94 mmol) of EDT-TTF-COCl **15a**. 343 mg of product were obtained as yellow crystals (yield 80 %), after being purified by crystallisation rather than chromatography.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 14.90 (s, 1H, CONH), 9.06 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, H_{py}), 8.33 (dd, 1H, $^3J = 4.5$ Hz, H_{py}), 8.10 (dd, 1H, $^3J = 4$ Hz, H_{py}), 7.29 (s, 1H, CH), 7.26 (dd, 1H, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz, H_{py}), 7.19 (dd, 1H, $^3J = 8$ Hz, $^3J = 4$ Hz, H_{py}), 7.14 (dd, 1H, $^3J = 9$ Hz, H_{py}), 6.68 (br s, 2H, NH_2), 3.32 (s, 4H, CH_2);

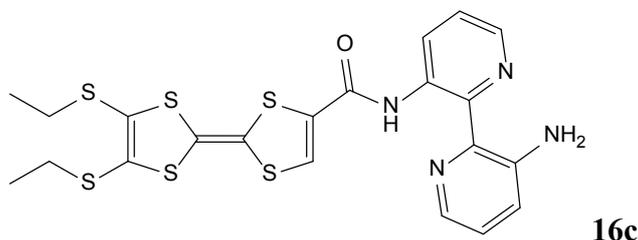
MS (MALDI-TOF) m/z : 506 (M^+);

Anal. calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}_6$: C, 45.03; H, 2.79; N, 11.05. Found: C, 44.29; H, 2.86; N, 10.46.



3'-{[Bis(methylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine: General procedure, starting from 0.39 g (2.1 mmol) of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine and 0.75 g (2.1

mmol) of (MeS)₂-TTF-COCl **15b**. The product was obtained as an orange solid. Yield 0.78 g (73%).

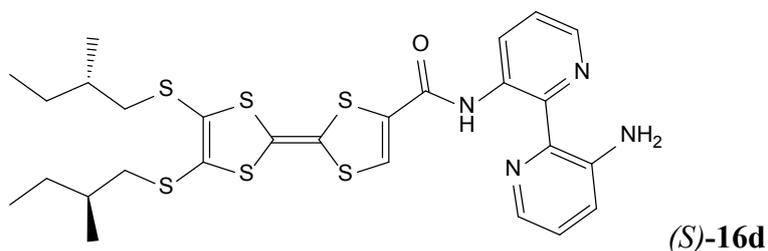


3'--{[Bis(ethylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine: General procedure, starting from 2.19 g (11.7 mmol) of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine and 4.54 g (11.7 mmol) of (EtS)₂-TTF-COCl **15c**. The product was obtained as an orange powder. Yield 4.37 g (70%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 14.87 (s, 1H, CONH), 9.06 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, H_{py}), 8.35 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz, H_{py}), 8.10 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, H_{py}), 7.29 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz, ³J = 4.5 Hz, H_{py}), 7.28 (s, 1H, CH), 7.18 (dd, 1H, ³J = 8 Hz, ³J = 4 Hz, H_{py}), 7.14 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, H_{py}), 6.68 (br s, 2H, NH₂), 2.88 (pseudo qn, 4H, ³J = 7.5 Hz, CH₂), 1.33 (pseudo q, 6H, ³J = 7.5 Hz, CH₃);

MS (MALDI-TOF) m/z: 536 (M⁺);

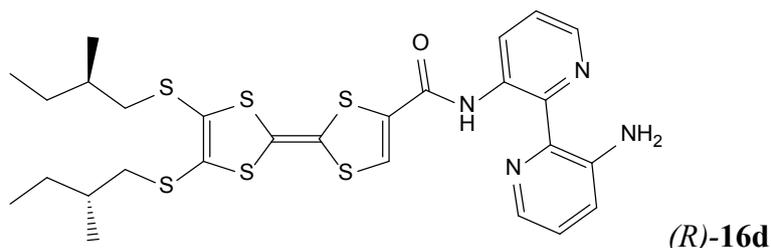
Anal. calcd. for C₂₁H₂₀N₄OS₆: C, 46.98; H, 3.76; N, 10.44. Found: C, 47.05; H, 3.64; N, 10.16.



3'--{[Bis(*S*)-2-methylbutylthio]-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine: A solution of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine (307 mg, 1.65 mmol) and triethylamine (0.24 ml, 0.17 g, 1.7 mmol) in 10 ml dry CH₂Cl₂ was cooled at 0 °C, and then a solution the acid chloride (*S*)-**15d** (1.65 mmol) obtained previously in 12 ml dry CH₂Cl₂ was added drop wise. The mixture was stirred at 0 °C for 2 h and overnight at room temperature, affording a

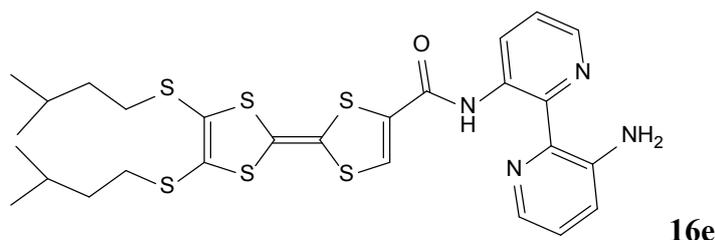
brown solution. The entire mixture was washed three times with water and once with brine. The organic phase was then filtered, dried over magnesium sulphate, and purified by chromatography on a silica column with dichlorometane. Yield 750 mg of red-brown oil (73%).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 14.87 (br s, 1H, CONH), 9.06 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 2$ Hz, H_{py}), 8.33 (dd, 1H, $^3J = 5$ Hz, $^3J = 2$ Hz, H_{py}), 8.11 (dd, 1H, $^3J = 4$ Hz, $^3J = 2$ Hz, H_{py}), 7.30-7.27 (m, 2H, H_{TTF} and H_{py}), 7.19-7.13 (m, 2H, H_{py}), 6.68 (br s, 2H, NH_2), 2.91-2.84 (m, 2H $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.72-2.64 (m, 2H, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.69-1.61 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58-1.49 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.30-1.20 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.03 (d, 3H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.02 (d, 3H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); MS (MALDI-TOF) m/z : 619.96 (M^+).



3'-[Bis[(R)-2-methylbutylthio]-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine: Same experimental procedure as for (*S*)-16d, starting from 0.55 mmol of (*R*)-15d. Yield 170 mg (0.27 mmol, 56 %) of red-brown oil.

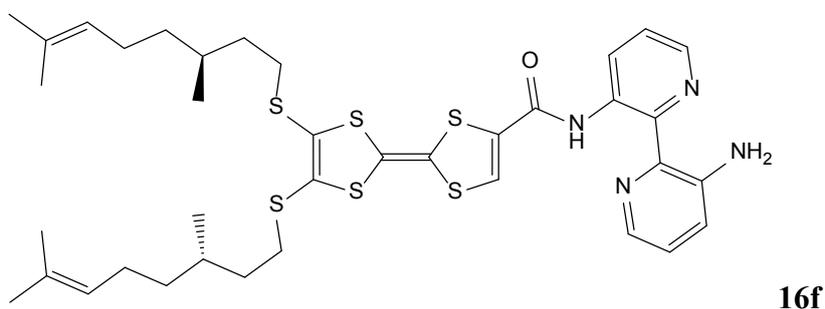
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 14.87 (brs, 1H, CONH), 9.02 (d, 1H, $^3J = 8$ Hz, H_{py}), 8.30 (massif, 1H, H_{py}), 8.06 (dd, 1H, $^3J = 4$ Hz, $^3J = 2$ Hz, H_{py}), 7.24 (dd, 1H, $^3J = 8$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz, H_{py}), 7.16-7.10 (m, 2H, H_{py}), 6.70 (br s, 2H, NH_2), 2.88 (br m, 2H $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.72 (br m, 2H, $\text{SCHHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.73-1.60 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60-1.46 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.33-1.18 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHHCH}_3$), 1.03 (d, 3H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.02 (d, 3H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$);



3'--[Bis(3-methylbutylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine:

General procedure, starting from 0.84 g (4.5 mmol) of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine and 2.13 g (4.5 mmol) of (3-methyl-Bu-S)₂-TTF-COCl **15e**. Yield 1.16 g (1.87 mmol, 41 %) of glassy orange solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.99 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 1.5 Hz, H_{py}), 8.25 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ³J = 1.5 Hz, H_{py}), 7.98 (dd, 1H, ³J = 4 Hz, ³J = 1.5 Hz, H_{py}), 7.21 (s, 1H, H_{TTF}), 7.18 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 4 Hz, H_{py}), 7.09-7.05 (m, 2H, H_{py}), 6.67 (br s, 2H, NH₂), 2.83 (pseudo q, 4H, ³J = 8 Hz, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 1.72 (m, 1H, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 1.55-1.49 (m, 4H, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 0.91 (d, 12H, ³J = 6.5 Hz, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂).



3'--[Bis((S)-citronellylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine:

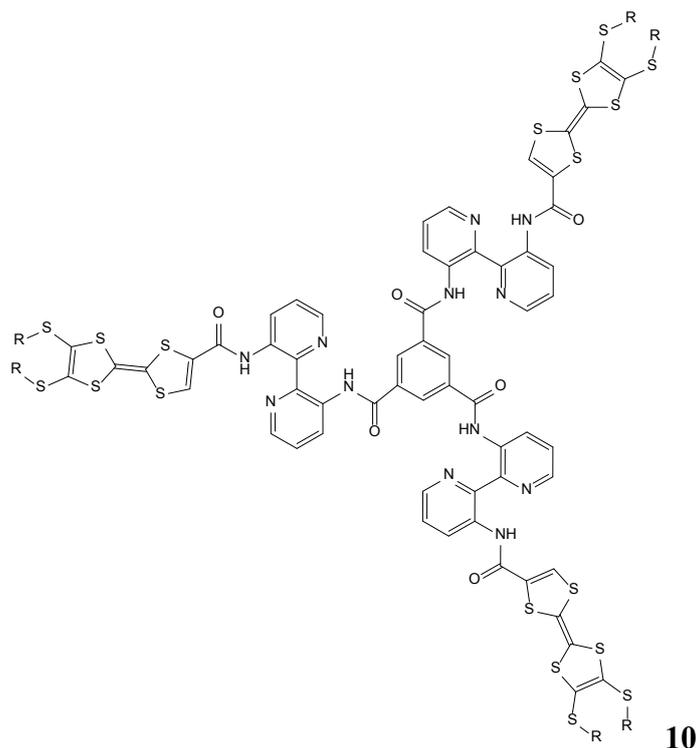
General procedure, starting from 0.44 g (2.4 mmol) of 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine and 1.50 g (2.4 mmol) of ((S)-citronellyl-S)₂-TTF-COCl **15f**. Yield 1.39 g (1.8 mmol, 76 %) of red brown oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, selected signals): δ 9.06 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 1.5 Hz, H_{py}), 8.33 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ³J = 1.5 Hz, H_{py}), 8.10 (dd, 1H, ³J = 4 Hz, ³J = 1.5 Hz, H_{py}), 7.28 (s, 1H, H_{TTF}), 7.27 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 4.5 Hz, H_{py}), 7.19-7.11 (m, 2H, H_{py}), 6.68 (br s, 2H, NH₂), 5.12-5.04 (m, 2H, H_{vinyl}), 2.94-2.76 (m, 4H, SCH₂), 1.98 (m, 4H, C=CHCH₂),

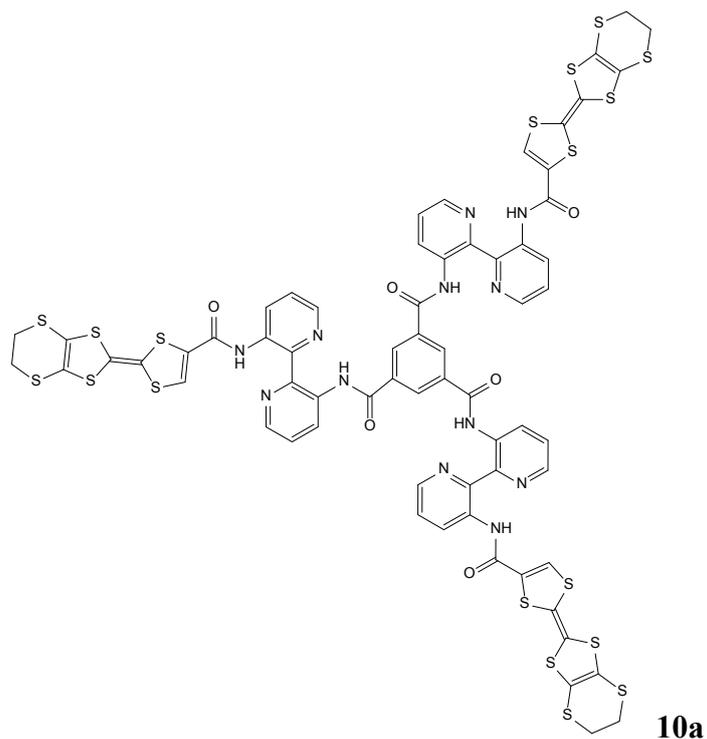
1.67 (d, 6H, $^3J = 6$ Hz, CH_3 *trans*), 1.59 (d, 6H, $^3J = 4.5$ Hz, CH_3 *cis*), 0.91 (d, 6H, $^3J = 6$ Hz, CHCH_3);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.8 (NC=O), 145.2-143.3-141.4-135.6-134.6-133.8-131.4-128.0-127.9-126.6-125.6 (C_{py}), (HC=C(CH_3) $_2$), 124.5-124.5 (HC=C(CH_3) $_2$), 124.4, 122.8, 112.2-109.8 ($\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$), 36.8 (CH_2), 36.7 (CH_2), 34.3-34.2 (SCH_2), 31.7 (CHCH_3), 25.7 ($\text{C}=\text{CHCH}_2$), 25.4 (CH_3 *trans*), 19.2 (CHCH_3), 17.7 (CH_3 *cis*);

MS (MALDI-TOF) m/z : 756.2 (M^+).

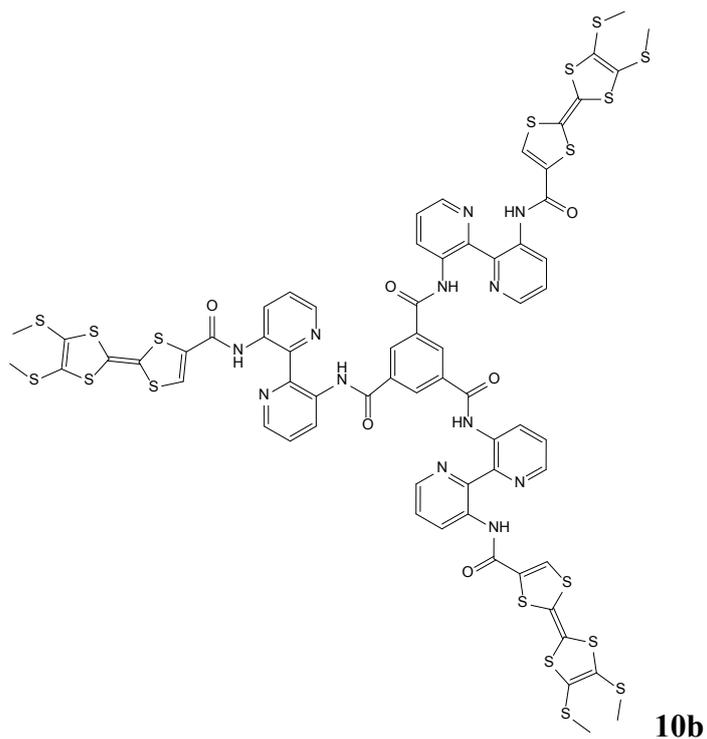


General procedure for ***N,N,N'*-Tris{3[3'-[Bis[alkylthio]-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamides**: A solution of the corresponding precursor **16** (1 Eq) and triethylamine (1 Eq) in dry CH_2Cl_2 is cooled at 0 °C and then a solution of trimesic chloride (1/3 Eq) in a small quantity of dry CH_2Cl_2 is added drop wise. The reaction mixture is stirred for 2 h at 0 °C and one night at room temperature, usually yielding a precipitate. Hexane is afterwards added to complete the precipitation, and the resulting solid product is filtered, washed with ethyl acetate, methanol and pentane and dried under vacuum.



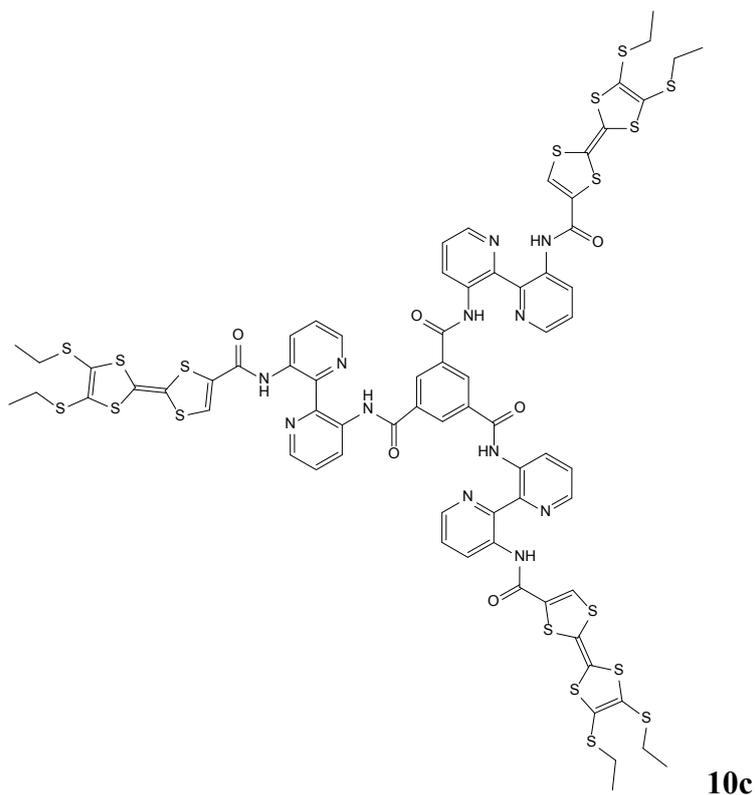
***N,N',N''*-Tris{3'-(Ethylenedithio-tetrathiafulvaleny)formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarbonamide:** General procedure, starting from 343 mg (0.76 mmol) of **16a** and 67 mg (0.25 mmol) of trimesic chloride. The product was obtained as a red-brown powder, insoluble in all usual organic solvents. Yield 296 mg (0.18 mmol, 70 %).

Anal. calcd. for C₆₆H₄₂N₁₂O₆S₁₈: % C, 47.28; H, 2.53; N, 10.03. *Found:* % C, 47.32; H, 2.69; N, 9.58.



***N,N',N''*-Tris{3'-[Bis(methylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarbonamide**: General procedure, starting from 0.78 g (1.53 mmol) of **16b** and 135 mg (0.50 mmol) of trimesic chloride. Yield 0.62 g (0.37 mmol, 74 %) of red-brown powder.

Anal. calcd. for $C_{66}H_{48}N_{12}O_6S_{18}$: % C, 47.11; H, 2.88; N, 9.99. *Found*: % C, 46.84; H, 2.98; N, 9.78.

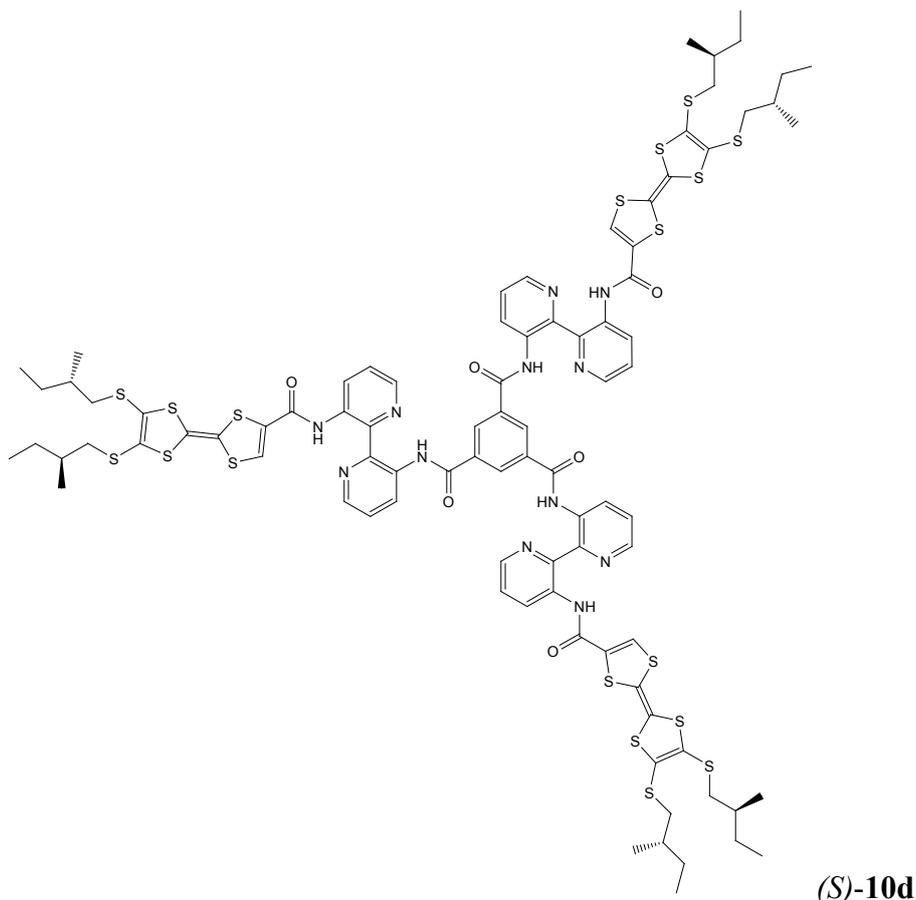


***N,N',N''*-Tris{3[3'-[Bis(ethylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarbonamide**: General procedure, starting from 0.905 g (1.69 mmol) of **16c** and 0.102 ml (0.152 g, 0.56 mmol) of trimesic chloride. Yield 0.80 g (0.45 mmol, 81 %) of red-brown powder.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 14.17-13.25 (m, CONH), 9.27-8.77 (m, H_{py} and H_{ortho}), 8.72-7.63 (m, H_{py}), 7.60-6.69 (m, H_{TTF} and H_{py}), 3.20-2.60 (m, CH_2), 1.90-1.47 (m, CH_3).

MS (electrospray) m/z : 1764.0 (M^+).

Anal. calcd. for $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_{18}$: % C, 48.95; H, 3.43; N, 9.52. *Found*: % C, 48.76; H, 3.64; N, 9.33.



***N,N,N'*-Tris{3[3'-[Bis(*S*)-2-methylbutylthio]-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamide:** General procedure, starting from 0.73 g (1.18 mmol) of (*S*)-16d and 0.07 ml (0.104 g, 0.39 mmol) of trimesic chloride. The product was obtained as a red-brown powder. Yield 0.67 g (0.33 mmol, 85 %).

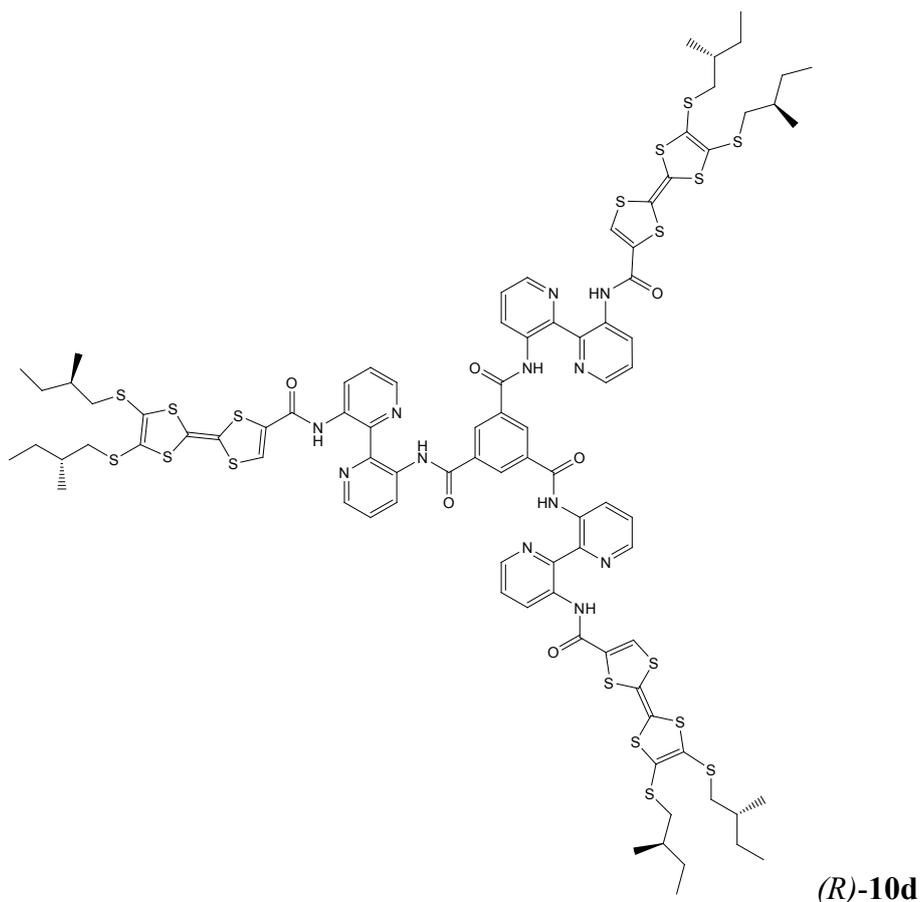
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 14.10-13.50 (br s, CONH), 8.68-8.26 (br m, H_{py} and H_{ortho}), 8.26-7.73 (br m, H_{py}), 7.55-6.60 (br m, H_{TTF} and H_{py}), 6.60-5.84 (br m, H_{py}), 3.14-2.52 (br s, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.83-1.63 (br s, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.63-1.46 (br s, SCH₂CH(CH₃)CHHCH₃), 1.28-1.15 (m, SCH₂CH(CH₃)CHHCH₃), 1.13-1.00 (m, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.00-0.80 (m, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃);

MS (MALDI-TOF): m/z 2016.83 (M⁺);

IR (FTIR, selected signals): cm⁻¹ 2958 (w, C-H), 2917 (br w, C-H), 2871 (w, C-H), 1667 (m, C=O), 1568 (m), 1501 (s), 1370 (s), 1296 (s), 1240 (m), 797 (m), 707 (m);

Anal. calcd. for C₉₀H₉₆N₁₂O₆S₁₈: % C, 53.53; H, 4.80; N, 8.33. Found: % C, 53.29; H, 4.70; N, 8.07;

M. P.: degrades at around 240 °C.



***N,N',N''*-Tris{3[3'-[Bis(*R*)-2-methylbutylthio]-tetrathiafulvalenyl]-formylamino}-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamide:** General procedure, starting from 160 mg (0.26 mmol) of (*R*)-**16d** and 2.1 ml of a 0.04M solution of trimesic chloride in dichloromethane (0.084 mmol). The product was obtained as a red-brown powder. Yield 0.67 g (0.33 mmol, 85 %).

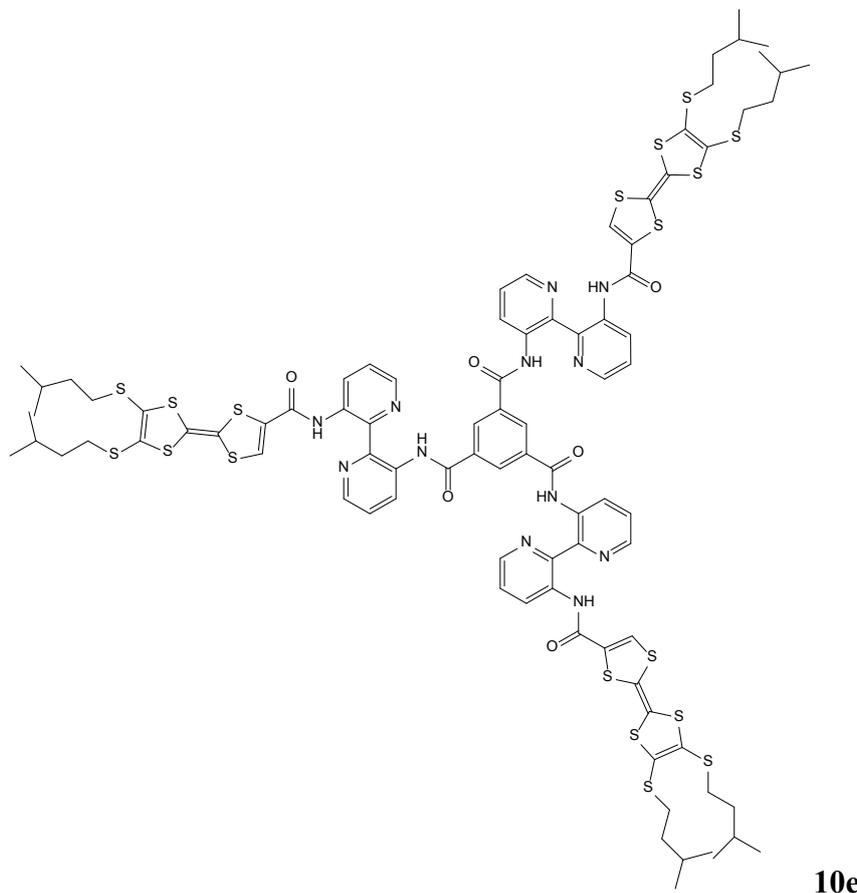
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 14.10-13.50 (br s, CONH), 8.68-8.26 (br m, H_{py} and H_{ortho}), 8.26-7.73 (br m, H_{py}), 7.55-6.60 (br m, H_{TTF} and H_{py}), 6.60-5.84 (br m, H_{py}), 3.14-2.52 (br s, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.83-1.63 (br s, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.63-1.46 (br s, SCH₂CH(CH₃)CHHCH₃), 1.28-1.15 (m, SCH₂CH(CH₃)CHHCH₃), 1.13-1.00 (m, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.00-0.80 (m, SCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃);

MS (MALDI-TOF) m/z: 2016.4 (M⁺);

IR (FTIR, selected signals): cm⁻¹ 2958 (w, C-H), 2917 (br w, C-H), 2871 (w, C-H), 1667 (m, C=O), 1568 (m), 1502 (s), 1370 (s), 1297 (s), 1241 (m), 797 (m), 707 (m);

Anal. calcd. for C₉₀H₉₆N₁₂O₆S₁₈: % C, 53.53; H, 4.80; N, 8.33; S, 28.59. Found: % C, 51.57; H, 4.60; N, 7.79; S, 26.96;

M. P.: degrades at around 240 °C.



***N,N',N''*-Tris{3[3'-[Bis(3-methylbutylthio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamide:** General procedure, starting from 1.04 g (1.75 mmol) of **10e** and 157 mg (0.58 mmol) of trimesic chloride. The product was obtained as a brown powder. Yield 0.71 g (0.35 mmol, 60 %).

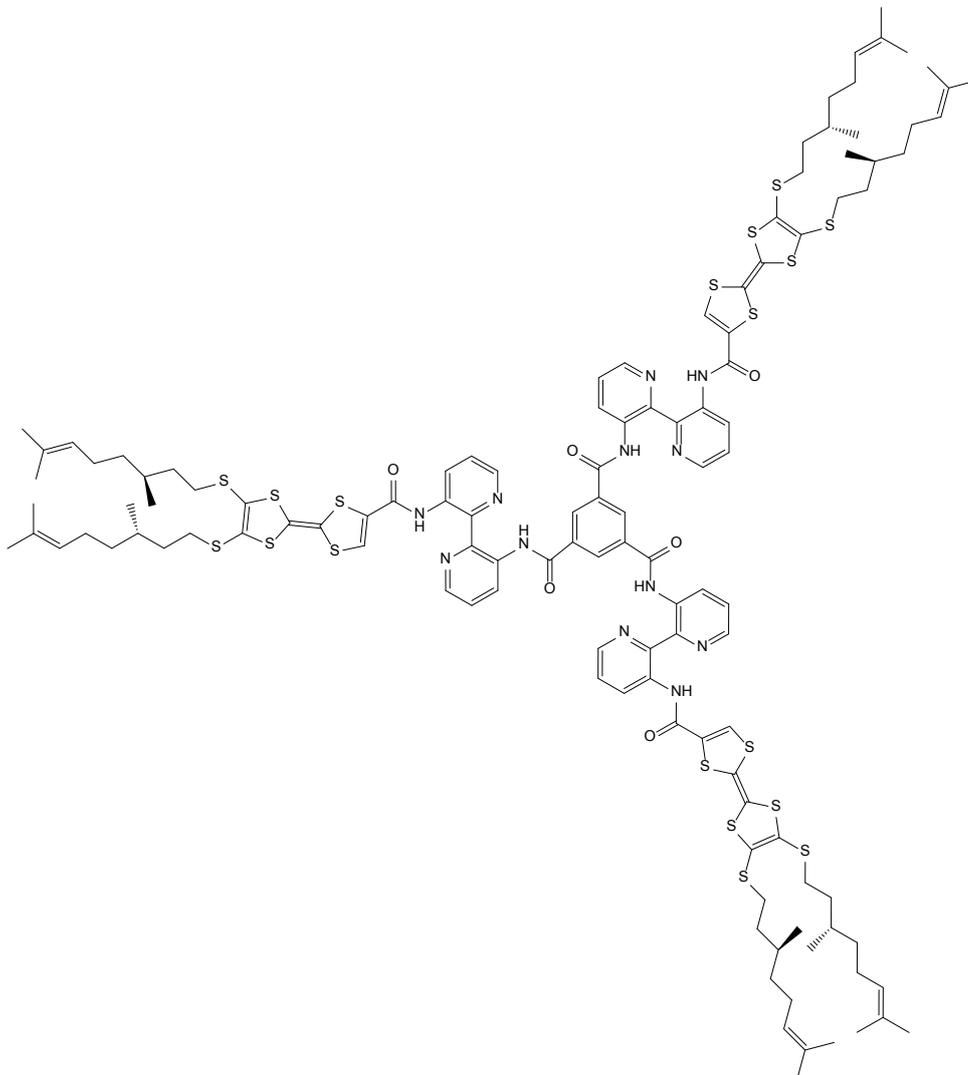
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 40 °C): δ 14.40-13.40 (br s, CONH), 8.68-7.59 (br m, H_{py} and H_{ortho}), 7.59-6.58 (br m, H_{TF} and H_{py}), 6.58-5.84 (br m, H_{py}), 3.11-2.63 (br s, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 1.87-1.69 (br s, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 1.69-1.45 (br s, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 0.95 (s, SCH₂CH₂CH(CH₃)₂);

MS (MALDI-TOF) m/z: 2016.6 (M⁺);

IR (FTIR, selected signals): cm⁻¹ 2953 (w, C-H), 2923 (br w, C-H), 2868 (w, C-H), 1668 (m, C=O), 1567 (m), 1504 (s), 1369 (s), 1300 (s), 1242 (m), 797 (m), 707 (m);

Anal. calcd. for C₉₀H₉₆N₁₂O₆S₁₈: % C, 53.53; H, 4.80; N, 8.33; S, 28.59. Found: % C, 53.50; H, 4.84; N, 8.22; S, 28.41;

M. P.: degrades at around 240 °C.



10f

***N,N',N''*-Tris{3[3'-[Bis((*S*)-citronellylthio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamide:** General procedure, starting from 1.29 g (1.70 mmol) of **16f** and 0.10 ml (0.15 g, 0.55 mmol) of trimesic chloride. The product was obtained as a red-brown powder. Yield 1.02 g (0.42 mmol, 74 %).

MS (MALDI-TOF) m/z: 2426.6 (M^+);

Anal. calcd. for C₁₂₀H₁₄₄N₁₂O₆S₁₈: % C, 59.36; H, 5.99; N, 6.92; O, 3.95; S, 23.77. Found: % C, 59.22; H, 6.02; N, 6.73; O, 4.54; S, 23.09.

Annex B : Crystallographic data

X-ray diffraction measurements were performed on a Bruker Kappa CCD diffractometer or on a Stoe Imaging Plate System, both operating with a Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å) 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 refined anisotropically, 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:

CHAPITRE II

cis-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂ (*cis*-1)

trans-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂ (*trans*-1)

cis-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ (*cis*-2)

trans-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ (*trans*-2)

trans-(DMTTF)₂(PhPS)₂ (*trans*-3)

(MeS)₂TTF (**b26**)

(DTMTTF)₂(PPh)₂ (**4**)

(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) (**5**)

(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) · TCNQ (**5 · TCNQ**)

trans-PtCl₂[(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)]₂ (**6**)

(DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂) (**7**)

(DMTTF)₂(SiMe₂)(Si₂Me₄) *alpha* (α -**9**)

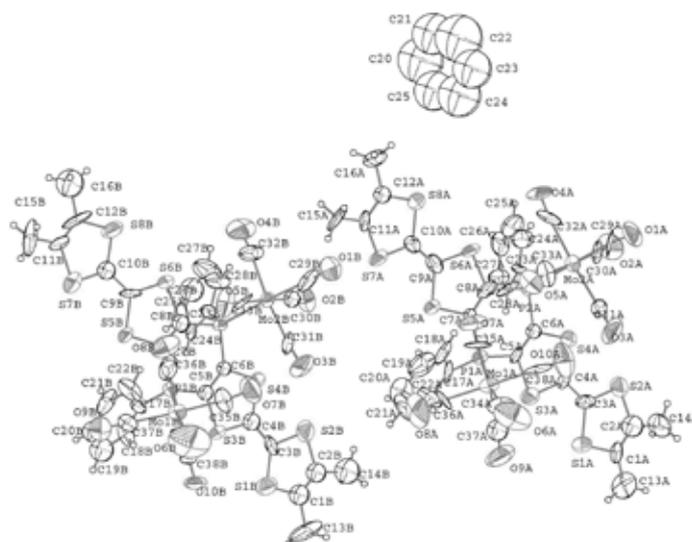
(DMTTF)₂(SiMe₂)(Si₂Me₄) *beta* (β -**9**)

CHAPITRE IV

EDT-TTF-CONH-bipyridine-NH₂ (**16a**)

¹ G. M. Sheldrick, *Programs for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.

***cis*-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂ · C₇H₈(*cis*-1)**



Empirical formula	C ₇₆ H ₄₄ Mo ₄ O ₂₀ P ₄ S ₁₆	
Formula weight	4595.42	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71070	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 8.694	α = 63.24°
	b = 24.416	β = 89.88°
	c = 26.493	γ = 89.42°
Volume (Å ³)	5021.2	
Z	2	
Density (calculated) (M g/m ³)	1.520	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.944	
F(000)	2288	
Crystal size (mm ³)	0.1 x 0.02 x 0.02	
Theta range for data collection (°)	2.52 to 20.0	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -23 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	14104	
Independent reflections	8308	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8308 / 0 / 998	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1274, wR2 = 0.2979	
R indices (all data)	R1 = 0.2138, wR2 = 0.3614	
Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³)	0.954 and -1.062	

Bond lengths [Å] and angles [°].

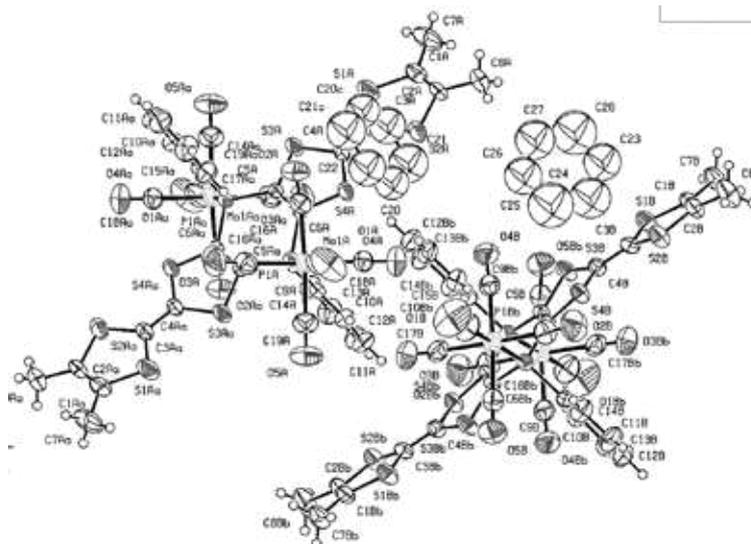
Mo(2B)-C(30B)	1.97(3)	O(3B)-C(31B)	1.14(4)
Mo(2B)-C(33B)	1.99(5)	O(7B)-C(35B)	1.19(4)
Mo(2B)-C(31B)	2.02(4)	O(2B)-C(30B)	1.18(3)
Mo(2B)-C(32B)	2.03(5)	O(1B)-C(29B)	1.12(4)
Mo(2B)-C(29B)	2.06(4)	O(8B)-C(36B)	1.10(4)
Mo(2B)-P(2B)	2.494(8)	O(4B)-C(32B)	1.12(4)
Mo(1B)-C(35B)	1.96(4)	O(9B)-C(37B)	1.15(5)
Mo(1B)-C(34B)	1.97(6)	O(6B)-C(34B)	1.17(6)
Mo(1B)-C(38B)	2.06(4)	O(10B)-C(38B)	1.13(3)
Mo(1B)-C(37B)	2.08(5)	Mo(2A)-C(30A)	1.96(6)
Mo(1B)-C(36B)	2.12(5)	Mo(2A)-C(29A)	2.03(5)
Mo(1B)-P(1B)	2.510(9)	Mo(2A)-C(32A)	2.11(5)
P(2B)-C(8B)	1.79(3)	Mo(2A)-C(33A)	2.12(4)
P(2B)-C(6B)	1.82(3)	Mo(2A)-C(31A)	2.13(4)
P(2B)-C(23B)	1.86(3)	Mo(2A)-P(2A)	2.501(8)
P(1B)-C(7B)	1.84(3)	Mo(1A)-C(36A)	1.95(4)
P(1B)-C(5B)	1.84(3)	Mo(1A)-C(35A)	2.04(4)
P(1B)-C(17B)	1.86(3)	Mo(1A)-C(34A)	2.07(5)
S(5B)-C(7B)	1.75(3)	Mo(1A)-C(37A)	2.08(4)
S(5B)-C(9B)	1.76(3)	Mo(1A)-C(38A)	2.10(5)
S(6B)-C(9B)	1.73(3)	Mo(1A)-P(1A)	2.524(9)
S(6B)-C(8B)	1.82(3)	P(2A)-C(6A)	1.84(3)
S(3B)-C(5B)	1.74(3)	P(2A)-C(23A)	1.85(3)
S(3B)-C(4B)	1.75(3)	P(2A)-C(8A)	1.85(4)
S(4B)-C(6B)	1.74(3)	P(1A)-C(7A)	1.78(3)
S(4B)-C(4B)	1.75(3)	P(1A)-C(5A)	1.79(3)
S(8B)-C(10B)	1.71(3)	P(1A)-C(17A)	1.83(3)
S(8B)-C(12B)	1.82(5)	S(5A)-C(7A)	1.77(3)
S(1B)-C(3B)	1.68(3)	S(5A)-C(9A)	1.79(3)
S(1B)-C(1B)	1.69(4)	S(3A)-C(4A)	1.77(3)
S(2B)-C(3B)	1.77(3)	S(3A)-C(5A)	1.86(3)
S(2B)-C(2B)	1.81(4)	S(1A)-C(1A)	1.75(3)
S(7B)-C(10B)	1.71(3)	S(1A)-C(3A)	1.76(3)
S(7B)-C(11B)	1.75(4)	S(8A)-C(12A)	1.77(3)
C(7B)-C(8B)	1.32(4)	S(8A)-C(10A)	1.79(3)
C(6B)-C(5B)	1.34(4)	S(6A)-C(8A)	1.77(3)
C(9B)-C(10B)	1.43(4)	S(6A)-C(9A)	1.79(3)
C(23B)-C(24B)	1.38(4)	S(4A)-C(4A)	1.73(3)
C(23B)-C(28B)	1.38(4)	S(4A)-C(6A)	1.75(3)
C(1B)-C(2B)	1.24(4)	S(7A)-C(10A)	1.69(3)
C(1B)-C(13B)	1.55(5)	S(7A)-C(11A)	1.71(4)
C(17B)-C(18B)	1.28(4)	S(2A)-C(3A)	1.73(4)
C(17B)-C(22B)	1.34(4)	S(2A)-C(2A)	1.77(4)
C(19B)-C(20B)	1.37(5)	O(5A)-C(33A)	1.12(4)
C(19B)-C(18B)	1.43(5)	C(6A)-C(5A)	1.31(4)
C(2B)-C(14B)	1.56(5)	C(8A)-C(7A)	1.35(4)
C(3B)-C(4B)	1.40(4)	C(12A)-C(11A)	1.37(4)
C(11B)-C(12B)	1.29(5)	C(12A)-C(16A)	1.55(4)
C(11B)-C(15B)	1.54(5)	C(11A)-C(15A)	1.44(5)
C(12B)-C(16B)	1.55(5)	C(23A)-C(24A)	1.28(4)
C(27B)-C(26B)	1.31(6)	C(23A)-C(28A)	1.37(4)
C(27B)-C(28B)	1.35(5)	C(1A)-C(2A)	1.32(5)
C(24B)-C(25B)	1.38(5)	C(1A)-C(13A)	1.43(5)
C(22B)-C(21B)	1.41(4)	C(2A)-C(14A)	1.47(5)
C(20B)-C(21B)	1.40(5)	C(22A)-C(17A)	1.35(4)
C(25B)-C(26B)	1.30(5)	C(22A)-C(21A)	1.45(6)
O(5B)-C(33B)	1.20(4)	C(17A)-C(18A)	1.42(4)

C(20A)-C(21A)	1.35(6)	C(23B)-P(2B)-Mo(2B)	119.3(10)
C(20A)-C(19A)	1.37(6)	C(7B)-P(1B)-C(5B)	101.8(13)
C(4A)-C(3A)	1.40(4)	C(7B)-P(1B)-C(17B)	103.2(14)
C(19A)-C(18A)	1.30(5)	C(5B)-P(1B)-C(17B)	99.1(14)
C(10A)-C(9A)	1.33(4)	C(7B)-P(1B)-Mo(1B)	114.3(10)
O(3A)-C(31A)	1.10(4)	C(5B)-P(1B)-Mo(1B)	116.6(10)
O(2A)-C(30A)	1.21(5)	C(17B)-P(1B)-Mo(1B)	119.2(11)
C(28A)-C(27A)	1.30(5)	C(7B)-S(5B)-C(9B)	94.4(15)
O(1A)-C(29A)	1.12(4)	C(9B)-S(6B)-C(8B)	94.3(14)
O(7A)-C(35A)	1.12(4)	C(5B)-S(3B)-C(4B)	96.1(15)
O(4A)-C(32A)	1.11(4)	C(6B)-S(4B)-C(4B)	97.0(15)
C(26A)-C(25A)	1.32(5)	C(10B)-S(8B)-C(12B)	92.0(19)
C(26A)-C(27A)	1.39(5)	C(3B)-S(1B)-C(1B)	94.9(18)
O(6A)-C(34A)	1.06(5)	C(3B)-S(2B)-C(2B)	90.5(17)
O(8A)-C(36A)	1.17(4)	C(10B)-S(7B)-C(11B)	95.5(18)
C(24A)-C(25A)	1.38(5)	C(8B)-C(7B)-S(5B)	120(2)
O(9A)-C(37A)	1.14(4)	C(8B)-C(7B)-P(1B)	127(2)
C(38A)-O(10A)	1.12(5)	S(5B)-C(7B)-P(1B)	113.6(16)
C(20)-C(21)	1.3900	C(7B)-C(8B)-P(2B)	132(2)
C(20)-C(25)	1.3900	C(7B)-C(8B)-S(6B)	115(2)
C(21)-C(22)	1.3900	P(2B)-C(8B)-S(6B)	112.5(16)
C(22)-C(23)	1.3900	C(5B)-C(6B)-S(4B)	116(2)
C(23)-C(24)	1.3900	C(5B)-C(6B)-P(2B)	130(2)
C(24)-C(25)	1.3900	S(4B)-C(6B)-P(2B)	114.2(15)
		C(10B)-C(9B)-S(6B)	123(2)
C(30B)-Mo(2B)-C(33B)	177.3(13)	C(10B)-C(9B)-S(5B)	121(3)
C(30B)-Mo(2B)-C(31B)	87.1(14)	S(6B)-C(9B)-S(5B)	116.3(18)
C(33B)-Mo(2B)-C(31B)	90.8(14)	C(24B)-C(23B)-C(28B)	119(3)
C(30B)-Mo(2B)-C(32B)	94(2)	C(24B)-C(23B)-P(2B)	121(2)
C(33B)-Mo(2B)-C(32B)	88(2)	C(28B)-C(23B)-P(2B)	119(2)
C(31B)-Mo(2B)-C(32B)	172.8(16)	C(6B)-C(5B)-S(3B)	118(2)
C(30B)-Mo(2B)-C(29B)	88.4(13)	C(6B)-C(5B)-P(1B)	127(2)
C(33B)-Mo(2B)-C(29B)	93.2(13)	S(3B)-C(5B)-P(1B)	114.7(15)
C(31B)-Mo(2B)-C(29B)	86.4(14)	C(2B)-C(1B)-C(13B)	124(4)
C(32B)-Mo(2B)-C(29B)	86.6(15)	C(2B)-C(1B)-S(1B)	121(3)
C(30B)-Mo(2B)-P(2B)	89.6(9)	C(13B)-C(1B)-S(1B)	115(3)
C(33B)-Mo(2B)-P(2B)	88.6(9)	C(18B)-C(17B)-C(22B)	123(3)
C(31B)-Mo(2B)-P(2B)	91.5(10)	C(18B)-C(17B)-P(1B)	119(3)
C(32B)-Mo(2B)-P(2B)	95.7(11)	C(22B)-C(17B)-P(1B)	118(2)
C(29B)-Mo(2B)-P(2B)	177.2(8)	C(20B)-C(19B)-C(18B)	114(4)
C(35B)-Mo(1B)-C(34B)	91.1(19)	C(1B)-C(2B)-C(14B)	135(4)
C(35B)-Mo(1B)-C(38B)	90.1(16)	C(1B)-C(2B)-S(2B)	117(3)
C(34B)-Mo(1B)-C(38B)	83.8(15)	C(14B)-C(2B)-S(2B)	108(3)
C(35B)-Mo(1B)-C(37B)	177.1(17)	C(4B)-C(3B)-S(1B)	127(2)
C(34B)-Mo(1B)-C(37B)	90(2)	C(4B)-C(3B)-S(2B)	116(2)
C(38B)-Mo(1B)-C(37B)	92.7(16)	S(1B)-C(3B)-S(2B)	117(2)
C(35B)-Mo(1B)-C(36B)	88.9(17)	C(12B)-C(11B)-C(15B)	123(4)
C(34B)-Mo(1B)-C(36B)	87.1(18)	C(12B)-C(11B)-S(7B)	116(3)
C(38B)-Mo(1B)-C(36B)	170.8(16)	C(15B)-C(11B)-S(7B)	121(3)
C(37B)-Mo(1B)-C(36B)	88.4(17)	C(11B)-C(12B)-C(16B)	126(4)
C(35B)-Mo(1B)-P(1B)	87.0(12)	C(11B)-C(12B)-S(8B)	118(3)
C(34B)-Mo(1B)-P(1B)	177.0(14)	C(16B)-C(12B)-S(8B)	115(4)
C(38B)-Mo(1B)-P(1B)	93.9(9)	C(26B)-C(27B)-C(28B)	120(4)
C(37B)-Mo(1B)-P(1B)	92.0(16)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	122(4)
C(36B)-Mo(1B)-P(1B)	95.2(14)	C(25B)-C(24B)-C(23B)	115(3)
C(8B)-P(2B)-C(6B)	100.3(13)	C(17B)-C(22B)-C(21B)	121(3)
C(8B)-P(2B)-C(23B)	102.6(14)	C(3B)-C(4B)-S(4B)	126(2)
C(6B)-P(2B)-C(23B)	99.9(13)	C(3B)-C(4B)-S(3B)	121(2)
C(8B)-P(2B)-Mo(2B)	117.4(10)	S(4B)-C(4B)-S(3B)	113.0(19)
C(6B)-P(2B)-Mo(2B)	114.3(9)	C(19B)-C(20B)-C(21B)	125(4)

C(9B)-C(10B)-S(7B)	122(2)	C(4A)-S(3A)-C(5A)	93.3(14)
C(9B)-C(10B)-S(8B)	120(2)	C(1A)-S(1A)-C(3A)	97.2(17)
S(7B)-C(10B)-S(8B)	118(2)	C(12A)-S(8A)-C(10A)	91.2(16)
C(20B)-C(21B)-C(22B)	114(4)	C(8A)-S(6A)-C(9A)	96.1(17)
C(27B)-C(28B)-C(23B)	120(3)	C(4A)-S(4A)-C(6A)	94.5(15)
C(26B)-C(25B)-C(24B)	124(4)	C(10A)-S(7A)-C(11A)	97.2(17)
C(25B)-C(26B)-C(27B)	119(5)	C(3A)-S(2A)-C(2A)	93.5(18)
O(2B)-C(30B)-Mo(2B)	178(3)	C(5A)-C(6A)-S(4A)	121(2)
O(5B)-C(33B)-Mo(2B)	175(3)	C(5A)-C(6A)-P(2A)	126(2)
O(3B)-C(31B)-Mo(2B)	171(3)	S(4A)-C(6A)-P(2A)	112.8(16)
O(1B)-C(29B)-Mo(2B)	177(4)	C(7A)-C(8A)-S(6A)	118(2)
O(7B)-C(35B)-Mo(1B)	173(4)	C(7A)-C(8A)-P(2A)	128(2)
O(4B)-C(32B)-Mo(2B)	168(5)	S(6A)-C(8A)-P(2A)	113.0(19)
O(8B)-C(36B)-Mo(1B)	172(5)	C(11A)-C(12A)-C(16A)	126(3)
O(6B)-C(34B)-Mo(1B)	176(5)	C(11A)-C(12A)-S(8A)	119(3)
O(9B)-C(37B)-Mo(1B)	175(5)	C(16A)-C(12A)-S(8A)	114(3)
O(10B)-C(38B)-Mo(1B)	176(3)	C(12A)-C(11A)-C(15A)	123(3)
C(30A)-Mo(2A)-C(29A)	86.7(16)	C(12A)-C(11A)-S(7A)	115(3)
C(30A)-Mo(2A)-C(32A)	91.1(15)	C(15A)-C(11A)-S(7A)	122(3)
C(29A)-Mo(2A)-C(32A)	88.2(15)	C(8A)-C(7A)-S(5A)	116(2)
C(30A)-Mo(2A)-C(33A)	177.9(16)	C(8A)-C(7A)-P(1A)	130(2)
C(29A)-Mo(2A)-C(33A)	92.1(15)	S(5A)-C(7A)-P(1A)	113.9(15)
C(32A)-Mo(2A)-C(33A)	87.0(15)	C(6A)-C(5A)-P(1A)	134(2)
C(30A)-Mo(2A)-C(31A)	91.7(17)	C(6A)-C(5A)-S(3A)	114(2)
C(29A)-Mo(2A)-C(31A)	86.0(15)	P(1A)-C(5A)-S(3A)	112.0(16)
C(32A)-Mo(2A)-C(31A)	173.4(14)	C(24A)-C(23A)-C(28A)	120(3)
C(33A)-Mo(2A)-C(31A)	90.0(16)	C(24A)-C(23A)-P(2A)	122(3)
C(30A)-Mo(2A)-P(2A)	91.0(11)	C(28A)-C(23A)-P(2A)	118(2)
C(29A)-Mo(2A)-P(2A)	177.7(12)	C(2A)-C(1A)-C(13A)	127(3)
C(32A)-Mo(2A)-P(2A)	91.9(10)	C(2A)-C(1A)-S(1A)	113(3)
C(33A)-Mo(2A)-P(2A)	90.1(10)	C(13A)-C(1A)-S(1A)	119(3)
C(31A)-Mo(2A)-P(2A)	94.1(9)	C(1A)-C(2A)-C(14A)	125(4)
C(36A)-Mo(1A)-C(35A)	88.8(17)	C(1A)-C(2A)-S(2A)	121(3)
C(36A)-Mo(1A)-C(34A)	90.6(19)	C(14A)-C(2A)-S(2A)	113(3)
C(35A)-Mo(1A)-C(34A)	85.6(16)	C(17A)-C(22A)-C(21A)	119(4)
C(36A)-Mo(1A)-C(37A)	85.8(16)	C(22A)-C(17A)-C(18A)	122(3)
C(35A)-Mo(1A)-C(37A)	171.3(15)	C(22A)-C(17A)-P(1A)	123(3)
C(34A)-Mo(1A)-C(37A)	87.6(16)	C(18A)-C(17A)-P(1A)	115(3)
C(36A)-Mo(1A)-C(38A)	178.7(17)	C(21A)-C(20A)-C(19A)	113(4)
C(35A)-Mo(1A)-C(38A)	90.5(15)	C(3A)-C(4A)-S(4A)	123(3)
C(34A)-Mo(1A)-C(38A)	88.3(17)	C(3A)-C(4A)-S(3A)	121(2)
C(37A)-Mo(1A)-C(38A)	94.8(14)	S(4A)-C(4A)-S(3A)	116.8(18)
C(36A)-Mo(1A)-P(1A)	95.7(13)	C(18A)-C(19A)-C(20A)	132(5)
C(35A)-Mo(1A)-P(1A)	94.1(11)	C(9A)-C(10A)-S(7A)	124(2)
C(34A)-Mo(1A)-P(1A)	173.7(14)	C(9A)-C(10A)-S(8A)	119(3)
C(37A)-Mo(1A)-P(1A)	93.2(11)	S(7A)-C(10A)-S(8A)	116(2)
C(38A)-Mo(1A)-P(1A)	85.5(10)	C(19A)-C(18A)-C(17A)	113(4)
C(6A)-P(2A)-C(23A)	104.5(13)	C(4A)-C(3A)-S(2A)	121(2)
C(6A)-P(2A)-C(8A)	100.1(14)	C(4A)-C(3A)-S(1A)	124(3)
C(23A)-P(2A)-C(8A)	101.9(14)	S(2A)-C(3A)-S(1A)	114.5(19)
C(6A)-P(2A)-Mo(2A)	114.9(9)	C(20A)-C(21A)-C(22A)	121(4)
C(23A)-P(2A)-Mo(2A)	117.0(9)	C(10A)-C(9A)-S(6A)	125(3)
C(8A)-P(2A)-Mo(2A)	116.1(12)	C(10A)-C(9A)-S(5A)	122(2)
C(7A)-P(1A)-C(5A)	100.0(13)	S(6A)-C(9A)-S(5A)	112(2)
C(7A)-P(1A)-C(17A)	101.2(14)	O(5A)-C(33A)-Mo(2A)	173(3)
C(5A)-P(1A)-C(17A)	104.3(14)	C(27A)-C(28A)-C(23A)	122(3)
C(7A)-P(1A)-Mo(1A)	115.7(9)	O(3A)-C(31A)-Mo(2A)	177(4)
C(5A)-P(1A)-Mo(1A)	113.0(10)	O(2A)-C(30A)-Mo(2A)	174(4)
C(17A)-P(1A)-Mo(1A)	120.0(12)	O(4A)-C(32A)-Mo(2A)	170(3)
C(7A)-S(5A)-C(9A)	96.8(15)	C(25A)-C(26A)-C(27A)	117(4)

O(8A)-C(36A)-Mo(1A)	175(4)	O(10A)-C(38A)-Mo(1A)	179(4)
O(7A)-C(35A)-Mo(1A)	178(4)	C(21)-C(20)-C(25)	120.00(8)
O(1A)-C(29A)-Mo(2A)	173(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.0
O(6A)-C(34A)-Mo(1A)	170(5)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0
C(23A)-C(24A)-C(25A)	119(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0
C(26A)-C(25A)-C(24A)	123(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0
C(28A)-C(27A)-C(26A)	120(4)	C(24)-C(25)-C(20)	120.0
O(9A)-C(37A)-Mo(1A)	174(4)		

trans-(DMTTF)₂[PhPMo(CO)₅]₂ · 1,5 C₇H₈(*trans*-1)



Empirical formula	C _{48.5} H ₃₄ Mo ₂ O ₁₀ P ₂ S ₈	
Formula weight	1317.07	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 12.408(2)	$\alpha = 96.91(1)^\circ$
	b = 13.205(1)	$\beta = 104.46(1)^\circ$
	c = 19.364(1)	$\gamma = 111.17(1)^\circ$
Volume (Å ³)	2786.0	
Z	2	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.570	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.864	
F(000)	1324	
Crystal size (mm)	0.30 x 0.25 x 0.15	
Theta range for data collection (°)	3.27 to 26.00	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	47770	
Independent reflections	10885	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	10885 / 0 / 565	
Goodness-of-method on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1335	
R indices (all data)	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1524	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.913 and -0.646	

Bond lengths [Å] and angles [°].

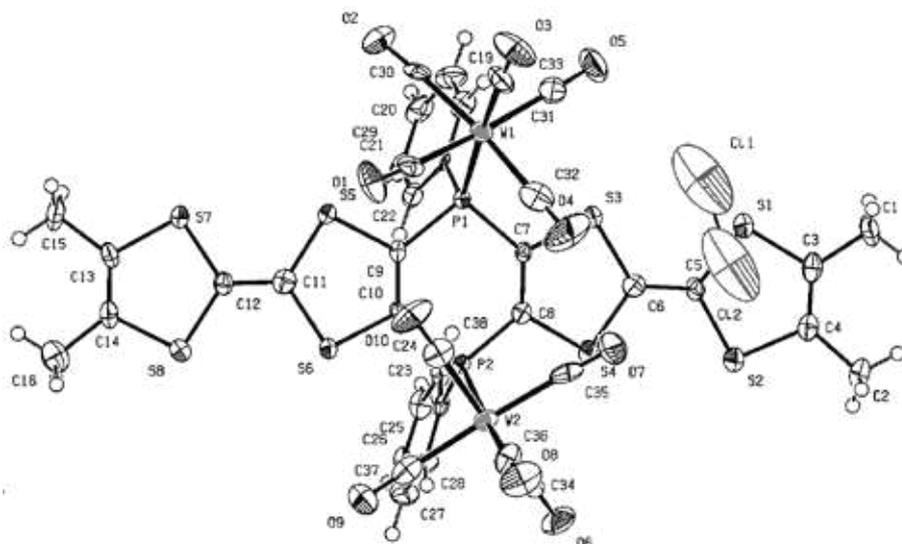
Mo(1A)-C(15A)	2.011(7)	O(5B)-C(19B)	1.127(7)
Mo(1A)-C(18A)	2.034(6)	C(2B)-C(1B)	1.303(8)
Mo(1A)-C(17A)	2.046(6)	C(2B)-C(8B)	1.520(8)
Mo(1A)-C(16A)	2.049(6)	C(1B)-C(7B)	1.513(7)
Mo(1A)-C(19A)	2.056(7)	C(4B)-C(3B)	1.334(7)
Mo(1A)-P(1A)	2.4942(13)	C(17B)-O(3B)	1.123(7)
P(1A)-C(5A)#1	1.816(4)	C(16B)-O(2B)	1.142(7)
P(1A)-C(6A)	1.819(5)	C(12B)-C(13B)	1.343(9)
P(1A)-C(9A)	1.835(5)	C(12B)-C(11B)	1.377(9)
S(4A)-C(4A)	1.754(5)	C(13B)-C(14B)	1.401(8)
S(4A)-C(6A)	1.763(4)	C(15B)-O(1B)	1.120(8)
S(3A)-C(4A)	1.760(5)	C(20)-C(22)	1.318(16)
S(3A)-C(5A)	1.761(4)	C(20)-C(21)	1.613(19)
S(1A)-C(3A)	1.748(5)	C(21)-C(22)#3	1.477(19)
S(1A)-C(1A)	1.750(6)	C(22)-C(21)#3	1.477(19)
S(2A)-C(3A)	1.748(5)	C(23)-C(24)	1.3900
S(2A)-C(2A)	1.769(6)	C(23)-C(28)	1.3900
C(5A)-C(6A)	1.334(6)	C(24)-C(25)	1.3900
C(5A)-P(1A)#1	1.816(4)	C(25)-C(26)	1.3900
C(11A)-C(12A)	1.374(10)	C(26)-C(27)	1.3900
C(11A)-C(10A)	1.390(8)	C(27)-C(28)	1.3900
C(9A)-C(14A)	1.372(8)		
C(9A)-C(10A)	1.389(7)	C(15A)-Mo(1A)-C(18A)	87.5(3)
C(4A)-C(3A)	1.354(7)	C(15A)-Mo(1A)-C(17A)	90.5(3)
C(16A)-O(2A)	1.135(7)	C(18A)-Mo(1A)-C(17A)	177.5(3)
O(5A)-C(19A)	1.127(8)	C(15A)-Mo(1A)-C(16A)	88.3(3)
C(17A)-O(3A)	1.137(7)	C(18A)-Mo(1A)-C(16A)	93.2(2)
C(8A)-C(2A)	1.519(9)	C(17A)-Mo(1A)-C(16A)	85.2(2)
C(15A)-O(1A)	1.144(8)	C(15A)-Mo(1A)-C(19A)	89.8(3)
C(18A)-O(4A)	1.132(7)	C(18A)-Mo(1A)-C(19A)	90.7(3)
C(13A)-C(12A)	1.358(9)	C(17A)-Mo(1A)-C(19A)	90.8(3)
C(13A)-C(14A)	1.391(8)	C(16A)-Mo(1A)-C(19A)	175.6(2)
C(1A)-C(2A)	1.317(9)	C(15A)-Mo(1A)-P(1A)	176.39(19)
C(1A)-C(7A)	1.506(8)	C(18A)-Mo(1A)-P(1A)	89.19(18)
Mo(2B)-C(15B)	2.017(7)	C(17A)-Mo(1A)-P(1A)	92.79(18)
Mo(2B)-C(16B)	2.028(6)	C(16A)-Mo(1A)-P(1A)	90.52(16)
Mo(2B)-C(17B)	2.045(7)	C(19A)-Mo(1A)-P(1A)	91.56(18)
Mo(2B)-C(19B)	2.054(6)	C(5A)#1-P(1A)-C(6A)	101.4(2)
Mo(2B)-C(18B)	2.059(6)	C(5A)#1-P(1A)-C(9A)	100.1(2)
Mo(2B)-P(1B)	2.5058(13)	C(6A)-P(1A)-C(9A)	100.2(2)
P(1B)-C(5B)#2	1.814(5)	C(5A)#1-P(1A)-Mo(1A)	115.99(15)
P(1B)-C(6B)	1.819(4)	C(6A)-P(1A)-Mo(1A)	114.94(16)
P(1B)-C(9B)	1.844(5)	C(9A)-P(1A)-Mo(1A)	121.07(17)
S(4B)-C(6B)	1.762(5)	C(4A)-S(4A)-C(6A)	94.8(2)
S(4B)-C(4B)	1.766(5)	C(4A)-S(3A)-C(5A)	94.6(2)
S(3B)-C(4B)	1.759(5)	C(3A)-S(1A)-C(1A)	95.6(3)
S(3B)-C(5B)	1.762(5)	C(3A)-S(2A)-C(2A)	95.3(3)
S(1B)-C(3B)	1.753(5)	C(6A)-C(5A)-S(3A)	117.7(3)
S(1B)-C(1B)	1.754(6)	C(6A)-C(5A)-P(1A)#1	129.1(3)
S(2B)-C(3B)	1.750(5)	S(3A)-C(5A)-P(1A)#1	113.2(2)
S(2B)-C(2B)	1.769(5)	C(5A)-C(6A)-S(4A)	117.1(3)
C(6B)-C(5B)	1.341(6)	C(5A)-C(6A)-P(1A)	129.3(3)
C(5B)-P(1B)#2	1.814(5)	S(4A)-C(6A)-P(1A)	113.6(2)
C(9B)-C(14B)	1.365(7)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	120.4(6)
C(9B)-C(10B)	1.394(7)	C(14A)-C(9A)-C(10A)	118.7(5)
C(18B)-O(4B)	1.135(7)	C(14A)-C(9A)-P(1A)	120.4(4)
C(10B)-C(11B)	1.387(8)	C(10A)-C(9A)-P(1A)	120.9(4)

C(3A)-C(4A)-S(4A)	123.2(4)	C(4B)-S(3B)-C(5B)	94.8(2)
C(3A)-C(4A)-S(3A)	122.2(4)	C(3B)-S(1B)-C(1B)	95.9(3)
S(4A)-C(4A)-S(3A)	114.5(3)	C(3B)-S(2B)-C(2B)	95.6(2)
O(2A)-C(16A)-Mo(1A)	174.7(5)	C(5B)-C(6B)-S(4B)	117.5(3)
O(3A)-C(17A)-Mo(1A)	175.6(6)	C(5B)-C(6B)-P(1B)	128.4(4)
C(4A)-C(3A)-S(1A)	123.3(4)	S(4B)-C(6B)-P(1B)	114.0(2)
C(4A)-C(3A)-S(2A)	122.4(4)	C(6B)-C(5B)-S(3B)	116.6(4)
S(1A)-C(3A)-S(2A)	114.3(3)	C(6B)-C(5B)-P(1B)#2	129.8(4)
O(5A)-C(19A)-Mo(1A)	178.5(6)	S(3B)-C(5B)-P(1B)#2	113.4(2)
C(9A)-C(10A)-C(11A)	120.1(6)	C(14B)-C(9B)-C(10B)	119.7(5)
O(1A)-C(15A)-Mo(1A)	178.1(6)	C(14B)-C(9B)-P(1B)	120.9(4)
O(4A)-C(18A)-Mo(1A)	177.2(6)	C(10B)-C(9B)-P(1B)	119.5(4)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	120.7(6)	O(4B)-C(18B)-Mo(2B)	177.8(5)
C(9A)-C(14A)-C(13A)	120.5(6)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	119.7(5)
C(2A)-C(1A)-C(7A)	126.2(6)	C(1B)-C(2B)-C(8B)	127.8(5)
C(2A)-C(1A)-S(1A)	117.8(4)	C(1B)-C(2B)-S(2B)	117.2(4)
C(7A)-C(1A)-S(1A)	115.9(6)	C(8B)-C(2B)-S(2B)	115.0(5)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	119.5(6)	C(2B)-C(1B)-C(7B)	127.8(5)
C(1A)-C(2A)-C(8A)	128.5(6)	C(2B)-C(1B)-S(1B)	117.7(4)
C(1A)-C(2A)-S(2A)	117.0(4)	C(7B)-C(1B)-S(1B)	114.5(5)
C(8A)-C(2A)-S(2A)	114.4(6)	C(3B)-C(4B)-S(3B)	122.3(4)
C(15B)-Mo(2B)-C(16B)	87.7(3)	C(3B)-C(4B)-S(4B)	124.4(4)
C(15B)-Mo(2B)-C(17B)	88.1(3)	S(3B)-C(4B)-S(4B)	113.3(3)
C(16B)-Mo(2B)-C(17B)	175.7(3)	O(5B)-C(19B)-Mo(2B)	178.1(5)
C(15B)-Mo(2B)-C(19B)	90.8(3)	C(4B)-C(3B)-S(2B)	124.4(4)
C(16B)-Mo(2B)-C(19B)	92.2(2)	C(4B)-C(3B)-S(1B)	122.1(4)
C(17B)-Mo(2B)-C(19B)	88.6(2)	S(2B)-C(3B)-S(1B)	113.4(3)
C(15B)-Mo(2B)-C(18B)	88.9(3)	O(3B)-C(17B)-Mo(2B)	176.0(6)
C(16B)-Mo(2B)-C(18B)	91.0(3)	O(2B)-C(16B)-Mo(2B)	176.8(6)
C(17B)-Mo(2B)-C(18B)	88.1(2)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	120.0(6)
C(19B)-Mo(2B)-C(18B)	176.7(2)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	120.1(6)
C(15B)-Mo(2B)-P(1B)	179.7(2)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	121.1(6)
C(16B)-Mo(2B)-P(1B)	92.13(18)	C(9B)-C(14B)-C(13B)	119.5(5)
C(17B)-Mo(2B)-P(1B)	92.08(18)	O(1B)-C(15B)-Mo(2B)	179.3(8)
C(19B)-Mo(2B)-P(1B)	89.03(16)	C(22)-C(20)-C(21)	128.2(13)
C(18B)-Mo(2B)-P(1B)	91.33(16)	C(22)#3-C(21)-C(20)	96.4(12)
C(5B)#2-P(1B)-C(6B)	101.7(2)	C(20)-C(22)-C(21)#3	135.4(15)
C(5B)#2-P(1B)-C(9B)	100.4(2)	C(24)-C(23)-C(28)	120.0
C(6B)-P(1B)-C(9B)	102.1(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0
C(5B)#2-P(1B)-Mo(2B)	114.49(15)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0
C(6B)-P(1B)-Mo(2B)	115.64(16)	C(27)-C(26)-C(25)	120.0
C(9B)-P(1B)-Mo(2B)	119.85(16)	C(26)-C(27)-C(28)	120.0
C(6B)-S(4B)-C(4B)	94.3(2)	C(27)-C(28)-C(23)	120.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z+1 #2 -x,-y,-z #3 -x+1,-y+1,-z+1

cis-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ · 0,5 DCM (*cis*-2)



Empirical formula	C ₃₉ H ₂₃ ClO ₁₀ P ₂ S ₈ W ₂	
Formula weight	1373.14	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 12.237(2)	α = 106.82(3)°
	b = 13.939(3)	β = 105.47(3)°
	c = 14.864(3)	γ = 92.66(3)°
Volume (Å ³)	2318.2(8)	
Z	2	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.967	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	5.499	
F(000)	1320	
Crystal size (mm)	0.39 x 0.039 x 0.008	
Theta range for data collection (°)	1.94 to 25.91	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	22590	
Independent reflections	8359	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	8359 / 0 / 563	
Goodness-of-method on F ²	0.727	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0480	
R indices (all data)	R1 = 0.0889, wR2 = 0.0560	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	1.033 and -0.684	

Bond lengths [Å] and angles [°].

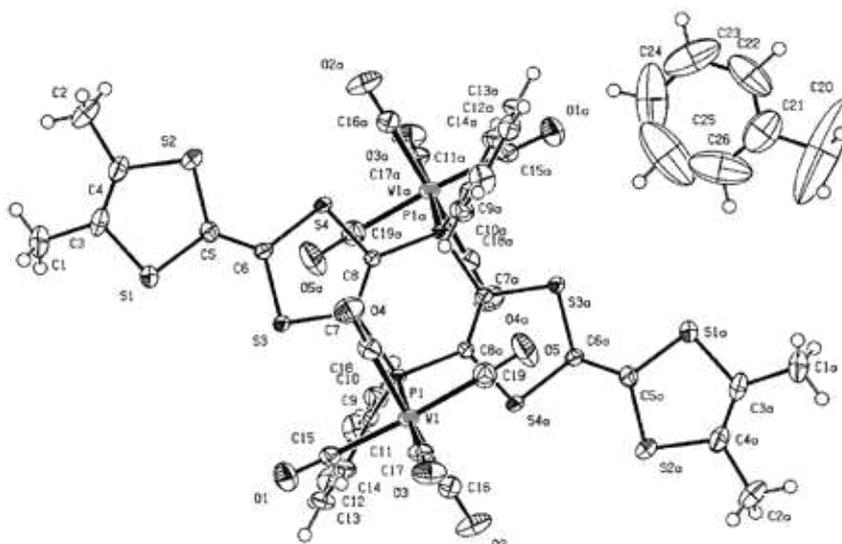
W(1)-C(31)	1.985(10)	C(19)-C(20)	1.382(12)
W(1)-C(33)	2.024(10)	C(20)-C(21)	1.348(11)
W(1)-C(32)	2.028(10)	C(21)-C(22)	1.386(11)
W(1)-C(30)	2.050(8)	C(23)-C(28)	1.333(10)
W(1)-C(29)	2.059(9)	C(23)-C(24)	1.411(11)
W(1)-P(1)	2.488(2)	C(24)-C(25)	1.392(11)
W(2)-C(36)	2.012(10)	C(25)-C(26)	1.349(12)
W(2)-C(34)	2.038(9)	C(26)-C(27)	1.359(12)
W(2)-C(37)	2.044(10)	C(27)-C(28)	1.413(11)
W(2)-C(38)	2.049(10)	Cl(1)-Cl(2)	1.970(16)
W(2)-C(35)	2.053(9)	Cl(2)-Cl(2)#1	1.380(16)
W(2)-P(2)	2.476(2)		
S(1)-C(5)	1.749(7)	C(31)-W(1)-C(33)	86.2(4)
S(1)-C(3)	1.770(7)	C(31)-W(1)-C(32)	88.0(3)
S(2)-C(5)	1.764(7)	C(33)-W(1)-C(32)	92.2(3)
S(2)-C(4)	1.777(7)	C(31)-W(1)-C(30)	92.6(3)
S(3)-C(6)	1.762(7)	C(33)-W(1)-C(30)	94.6(3)
S(3)-C(7)	1.765(7)	C(32)-W(1)-C(30)	173.3(4)
S(4)-C(6)	1.764(7)	C(31)-W(1)-C(29)	86.8(3)
S(4)-C(8)	1.764(7)	C(33)-W(1)-C(29)	172.9(3)
S(5)-C(11)	1.752(8)	C(32)-W(1)-C(29)	88.7(3)
S(5)-C(9)	1.768(6)	C(30)-W(1)-C(29)	84.6(3)
S(6)-C(10)	1.754(7)	C(31)-W(1)-P(1)	177.5(2)
S(6)-C(11)	1.766(7)	C(33)-W(1)-P(1)	92.2(3)
S(7)-C(13)	1.753(7)	C(32)-W(1)-P(1)	90.0(3)
S(7)-C(12)	1.754(7)	C(30)-W(1)-P(1)	89.5(2)
S(8)-C(12)	1.747(7)	C(29)-W(1)-P(1)	94.8(2)
S(8)-C(14)	1.773(7)	C(36)-W(2)-C(34)	92.0(3)
P(1)-C(9)	1.818(7)	C(36)-W(2)-C(37)	90.0(3)
P(1)-C(17)	1.827(8)	C(34)-W(2)-C(37)	91.6(3)
P(1)-C(7)	1.838(7)	C(36)-W(2)-C(38)	90.1(3)
P(2)-C(10)	1.811(7)	C(34)-W(2)-C(38)	178.0(3)
P(2)-C(8)	1.820(7)	C(37)-W(2)-C(38)	88.6(3)
P(2)-C(23)	1.823(8)	C(36)-W(2)-C(35)	86.4(3)
O(1)-C(29)	1.132(9)	C(34)-W(2)-C(35)	87.8(3)
O(2)-C(30)	1.152(8)	C(37)-W(2)-C(35)	176.4(3)
O(3)-C(31)	1.166(10)	C(38)-W(2)-C(35)	92.1(3)
O(4)-C(32)	1.146(10)	C(36)-W(2)-P(2)	175.3(3)
O(5)-C(33)	1.155(9)	C(34)-W(2)-P(2)	91.0(2)
O(6)-C(34)	1.143(9)	C(37)-W(2)-P(2)	93.5(2)
O(7)-C(35)	1.142(9)	C(38)-W(2)-P(2)	86.9(2)
O(8)-C(36)	1.153(10)	C(35)-W(2)-P(2)	90.0(2)
O(9)-C(37)	1.158(9)	C(5)-S(1)-C(3)	95.5(4)
O(10)-C(38)	1.143(10)	C(5)-S(2)-C(4)	95.2(3)
C(1)-C(3)	1.497(10)	C(6)-S(3)-C(7)	94.5(3)
C(2)-C(4)	1.511(9)	C(6)-S(4)-C(8)	94.2(3)
C(3)-C(4)	1.312(11)	C(11)-S(5)-C(9)	94.3(3)
C(5)-C(6)	1.345(9)	C(10)-S(6)-C(11)	94.0(3)
C(7)-C(8)	1.336(9)	C(13)-S(7)-C(12)	95.2(4)
C(9)-C(10)	1.347(9)	C(12)-S(8)-C(14)	95.5(3)
C(11)-C(12)	1.343(9)	C(9)-P(1)-C(17)	101.6(3)
C(13)-C(14)	1.306(10)	C(9)-P(1)-C(7)	101.0(3)
C(13)-C(15)	1.508(10)	C(17)-P(1)-C(7)	102.4(3)
C(14)-C(16)	1.505(10)	C(9)-P(1)-W(1)	115.3(2)
C(17)-C(18)	1.363(11)	C(17)-P(1)-W(1)	117.7(3)
C(17)-C(22)	1.417(11)	C(7)-P(1)-W(1)	116.4(2)
C(18)-C(19)	1.387(12)	C(10)-P(2)-C(8)	101.4(3)

C(10)-P(2)-C(23)	100.9(3)	S(8)-C(12)-S(7)	114.0(3)
C(8)-P(2)-C(23)	102.5(3)	C(14)-C(13)-C(15)	126.7(7)
C(10)-P(2)-W(2)	113.9(3)	C(14)-C(13)-S(7)	118.5(6)
C(8)-P(2)-W(2)	114.6(2)	C(15)-C(13)-S(7)	114.8(6)
C(23)-P(2)-W(2)	120.9(3)	C(13)-C(14)-C(16)	128.3(7)
C(4)-C(3)-C(1)	126.8(7)	C(13)-C(14)-S(8)	116.6(6)
C(4)-C(3)-S(1)	117.6(6)	C(16)-C(14)-S(8)	115.0(6)
C(1)-C(3)-S(1)	115.6(6)	C(18)-C(17)-C(22)	117.9(7)
C(3)-C(4)-C(2)	128.0(7)	C(18)-C(17)-P(1)	122.3(6)
C(3)-C(4)-S(2)	117.1(5)	C(22)-C(17)-P(1)	119.8(6)
C(2)-C(4)-S(2)	114.9(6)	C(17)-C(18)-C(19)	122.0(8)
C(6)-C(5)-S(1)	124.5(6)	C(20)-C(19)-C(18)	119.5(8)
C(6)-C(5)-S(2)	121.8(6)	C(21)-C(20)-C(19)	119.4(8)
S(1)-C(5)-S(2)	113.7(3)	C(20)-C(21)-C(22)	122.0(9)
C(5)-C(6)-S(3)	124.0(6)	C(21)-C(22)-C(17)	119.1(8)
C(5)-C(6)-S(4)	121.9(6)	C(28)-C(23)-C(24)	119.6(7)
S(3)-C(6)-S(4)	114.0(4)	C(28)-C(23)-P(2)	120.9(6)
C(8)-C(7)-S(3)	117.3(5)	C(24)-C(23)-P(2)	119.5(6)
C(8)-C(7)-P(1)	128.2(5)	C(25)-C(24)-C(23)	119.3(8)
S(3)-C(7)-P(1)	114.5(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.8(9)
C(7)-C(8)-S(4)	117.4(5)	C(25)-C(26)-C(27)	119.7(9)
C(7)-C(8)-P(2)	129.1(5)	C(26)-C(27)-C(28)	120.7(8)
S(4)-C(8)-P(2)	113.5(4)	C(23)-C(28)-C(27)	119.9(8)
C(10)-C(9)-S(5)	116.6(5)	O(1)-C(29)-W(1)	175.1(8)
C(10)-C(9)-P(1)	129.3(5)	O(2)-C(30)-W(1)	175.9(7)
S(5)-C(9)-P(1)	113.8(4)	O(3)-C(31)-W(1)	177.6(8)
C(9)-C(10)-S(6)	117.6(5)	O(4)-C(32)-W(1)	177.6(9)
C(9)-C(10)-P(2)	128.4(5)	O(5)-C(33)-W(1)	177.3(8)
S(6)-C(10)-P(2)	113.8(4)	O(6)-C(34)-W(2)	178.7(8)
C(12)-C(11)-S(5)	123.8(6)	O(7)-C(35)-W(2)	178.0(7)
C(12)-C(11)-S(6)	122.0(6)	O(8)-C(36)-W(2)	178.0(9)
S(5)-C(11)-S(6)	114.2(4)	O(9)-C(37)-W(2)	178.7(7)
C(11)-C(12)-S(8)	123.9(6)	O(10)-C(38)-W(2)	179.3(9)
C(11)-C(12)-S(7)	122.0(6)	Cl(2)#1-Cl(2)-Cl(1)	107.6(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z

trans-(DMTTF)₂[PhPW(CO)₅]₂ · C₇H₈ (*trans*-2)



Empirical formula	C ₅₂ H ₃₈ O ₁₀ P ₂ S ₈ W ₂	
Formula weight	1508.94	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions (Å)	a = 14.098(3)	α = 90°
	b = 12.607(3)	β = 100.44(3)°
	c = 15.831(3)	γ = 90°
Volume (Å ³)	2767.1(10)	
Z	2	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.811	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.570	
F(000)	1472	
Crystal size (mm)	0.27 x 0.22 x 0.13	
Theta range for data collection (°)	2.08 to 25.83	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	20810	
Independent reflections	5298	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	5298 / 0 / 337	
Goodness-of-method on F ²	0.936	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0635	
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0672	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.913 and -0.646	

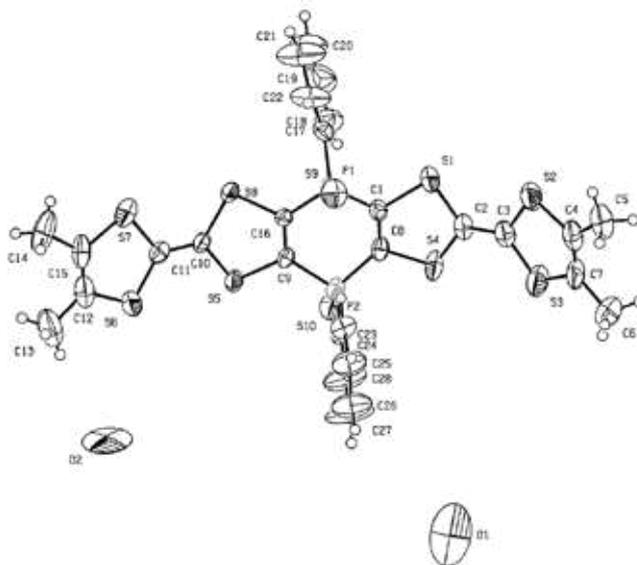
Bond lengths [Å] and angles [°].

W(1)-C(17)	2.017(5)	C(15)-W(1)-P(1)	92.80(14)
W(1)-C(15)	2.031(5)	C(19)-W(1)-P(1)	88.71(16)
W(1)-C(19)	2.048(6)	C(16)-W(1)-P(1)	89.60(14)
W(1)-C(16)	2.049(5)	C(18)-W(1)-P(1)	91.03(15)
W(1)-C(18)	2.049(5)	C(5)-S(1)-C(3)	95.5(3)
W(1)-P(1)	2.4942(12)	C(5)-S(2)-C(4)	95.4(3)
S(1)-C(5)	1.758(5)	C(6)-S(3)-C(7)	94.7(2)
S(1)-C(3)	1.769(5)	C(6)-S(4)-C(8)	94.3(2)
S(2)-C(5)	1.751(5)	C(7)-P(1)-C(8)#1	101.5(2)
S(2)-C(4)	1.768(5)	C(7)-P(1)-C(9)	104.0(2)
S(3)-C(6)	1.757(5)	C(8)#1-P(1)-C(9)	102.0(2)
S(3)-C(7)	1.769(4)	C(7)-P(1)-W(1)	112.79(15)
S(4)-C(6)	1.761(5)	C(8)#1-P(1)-W(1)	111.97(15)
S(4)-C(8)	1.761(4)	C(9)-P(1)-W(1)	122.13(15)
P(1)-C(7)	1.813(4)	C(4)-C(3)-C(1)	128.2(5)
P(1)-C(8)#1	1.817(4)	C(4)-C(3)-S(1)	116.8(4)
P(1)-C(9)	1.830(5)	C(1)-C(3)-S(1)	115.0(5)
O(1)-C(15)	1.149(6)	C(3)-C(4)-C(2)	128.5(5)
O(2)-C(16)	1.135(6)	C(3)-C(4)-S(2)	117.5(4)
O(3)-C(17)	1.137(6)	C(2)-C(4)-S(2)	113.9(5)
O(4)-C(18)	1.125(6)	C(6)-C(5)-S(2)	123.2(4)
O(5)-C(19)	1.125(7)	C(6)-C(5)-S(1)	123.4(4)
C(1)-C(3)	1.505(7)	S(2)-C(5)-S(1)	113.3(3)
C(2)-C(4)	1.521(8)	C(5)-C(6)-S(3)	123.6(4)
C(3)-C(4)	1.320(8)	C(5)-C(6)-S(4)	122.3(4)
C(5)-C(6)	1.341(6)	S(3)-C(6)-S(4)	114.0(2)
C(7)-C(8)	1.339(7)	C(8)-C(7)-S(3)	116.8(3)
C(8)-P(1)#1	1.817(4)	C(8)-C(7)-P(1)	127.7(3)
C(9)-C(14)	1.373(7)	S(3)-C(7)-P(1)	114.4(3)
C(9)-C(10)	1.374(7)	C(7)-C(8)-S(4)	117.5(3)
C(10)-C(11)	1.390(7)	C(7)-C(8)-P(1)#1	127.9(3)
C(11)-C(12)	1.378(8)	S(4)-C(8)-P(1)#1	114.3(2)
C(12)-C(13)	1.373(8)	C(14)-C(9)-C(10)	119.9(4)
C(13)-C(14)	1.383(7)	C(14)-C(9)-P(1)	120.0(4)
C(20)-C(21)	1.490(14)	C(10)-C(9)-P(1)	120.1(4)
C(21)-C(26)	1.307(17)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(5)
C(21)-C(22)	1.341(14)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(5)
C(22)-C(23)	1.431(15)	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(5)
C(23)-C(24)	1.36(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.4(5)
C(24)-C(25)	1.32(2)	C(9)-C(14)-C(13)	120.1(5)
C(25)-C(26)	1.29(2)	O(1)-C(15)-W(1)	178.5(4)
		O(2)-C(16)-W(1)	177.9(5)
C(17)-W(1)-C(15)	89.2(2)	O(3)-C(17)-W(1)	178.0(4)
C(17)-W(1)-C(19)	89.4(2)	O(4)-C(18)-W(1)	178.9(5)
C(15)-W(1)-C(19)	175.1(2)	O(5)-C(19)-W(1)	177.0(5)
C(17)-W(1)-C(16)	88.82(19)	C(26)-C(21)-C(22)	118.1(11)
C(15)-W(1)-C(16)	93.6(2)	C(26)-C(21)-C(20)	120.7(17)
C(19)-W(1)-C(16)	91.0(2)	C(22)-C(21)-C(20)	121.1(16)
C(17)-W(1)-C(18)	90.5(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.3(9)
C(15)-W(1)-C(18)	87.93(19)	C(24)-C(23)-C(22)	115.8(11)
C(19)-W(1)-C(18)	87.4(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.7(15)
C(16)-W(1)-C(18)	178.31(19)	C(26)-C(25)-C(24)	121.0(17)
C(17)-W(1)-P(1)	177.51(14)	C(25)-C(26)-C(21)	124.1(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z

***trans*-(DMTTF)₂(PhPS)₂ · 2 H₂O (*trans*-3)**

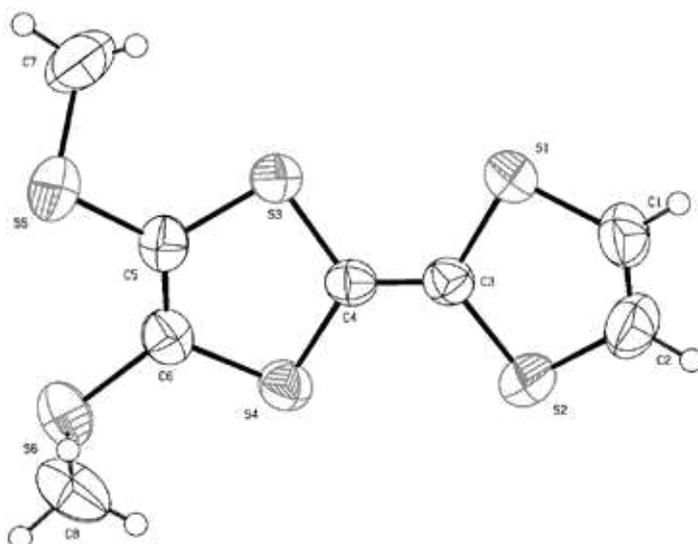


Empirical formula	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ P ₂ S ₁₀	
Formula weight	773.00	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 46.8281(9) b = 10.7262(11) c = 15.665(3)	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 107.501(8)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume (Å ³)	7503.9(16)	
Z	8	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.368	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.697	
F(000)	3168	
Crystal size (mm)	0.2 x 0.1 x 0.04	
Theta range for data collection (°)	2.74 to 24.00	
Index ranges	-53 ≤ h ≤ 53, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	31146	
Independent reflections	5855	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	5855 / 0 / 373	
Goodness-of-method on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0677, wR2 = 0.1809	
R indices (all data)	R1 = 0.1470, wR2 = 0.2138	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.821 and -0.357	

Bond lengths [Å] and angles [°].

P(1)-C(1)	1.781(7)	C(9)-P(2)-S(10)	111.7(2)
P(1)-C(16)	1.796(6)	C(8)-P(2)-S(10)	113.2(2)
P(1)-C(17)	1.806(7)	C(10)-S(5)-C(9)	93.0(3)
P(1)-S(9)	1.936(3)	C(10)-S(8)-C(16)	93.1(3)
P(2)-C(23)	1.794(7)	C(11)-S(7)-C(15)	95.1(4)
P(2)-C(9)	1.798(6)	C(2)-S(1)-C(1)	93.1(3)
P(2)-C(8)	1.808(7)	C(2)-S(4)-C(8)	92.5(3)
P(2)-S(10)	1.943(2)	C(11)-S(6)-C(12)	95.7(4)
S(5)-C(10)	1.758(6)	C(4)-S(2)-C(3)	94.9(4)
S(5)-C(9)	1.765(6)	C(3)-S(3)-C(7)	95.3(4)
S(8)-C(10)	1.747(6)	C(18)-C(17)-C(22)	119.2(8)
S(8)-C(16)	1.763(6)	C(18)-C(17)-P(1)	121.8(6)
S(7)-C(11)	1.762(7)	C(22)-C(17)-P(1)	118.9(6)
S(7)-C(15)	1.779(8)	C(17)-C(18)-C(19)	120.6(9)
S(1)-C(2)	1.769(7)	C(17)-C(22)-C(21)	120.1(10)
S(1)-C(1)	1.782(6)	C(20)-C(19)-C(18)	120.5(11)
S(4)-C(2)	1.754(8)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(11)
S(4)-C(8)	1.791(6)	C(20)-C(21)-C(22)	118.7(11)
S(6)-C(11)	1.740(7)	C(10)-C(11)-S(6)	124.6(5)
S(6)-C(12)	1.765(8)	C(10)-C(11)-S(7)	121.7(5)
S(2)-C(4)	1.757(8)	S(6)-C(11)-S(7)	113.6(4)
S(2)-C(3)	1.767(8)	C(11)-C(10)-S(8)	124.5(5)
S(3)-C(3)	1.738(8)	C(11)-C(10)-S(5)	121.8(5)
S(3)-C(7)	1.750(9)	S(8)-C(10)-S(5)	113.7(3)
C(5)-C(4)	1.482(11)	C(9)-C(16)-S(8)	117.0(5)
C(17)-C(18)	1.349(10)	C(9)-C(16)-P(1)	126.5(5)
C(17)-C(22)	1.369(11)	S(8)-C(16)-P(1)	116.5(3)
C(18)-C(19)	1.367(12)	C(24)-C(23)-C(28)	118.8(7)
C(22)-C(21)	1.392(14)	C(24)-C(23)-P(2)	122.2(5)
C(19)-C(20)	1.337(14)	C(28)-C(23)-P(2)	119.0(6)
C(20)-C(21)	1.360(16)	C(16)-C(9)-S(5)	116.9(5)
C(11)-C(10)	1.352(8)	C(16)-C(9)-P(2)	128.1(5)
C(16)-C(9)	1.338(8)	S(5)-C(9)-P(2)	114.6(3)
C(23)-C(24)	1.373(9)	C(2)-C(3)-S(3)	123.5(6)
C(23)-C(28)	1.394(11)	C(2)-C(3)-S(2)	122.7(6)
C(3)-C(2)	1.332(9)	S(3)-C(3)-S(2)	113.7(4)
C(12)-C(15)	1.304(11)	C(15)-C(12)-C(13)	125.0(8)
C(12)-C(13)	1.485(11)	C(15)-C(12)-S(6)	117.8(6)
C(26)-C(25)	1.334(11)	C(13)-C(12)-S(6)	117.1(8)
C(26)-C(27)	1.362(13)	C(25)-C(26)-C(27)	120.4(8)
C(8)-C(1)	1.324(9)	C(1)-C(8)-S(4)	117.6(5)
C(15)-C(14)	1.504(10)	C(1)-C(8)-P(2)	128.8(5)
C(4)-C(7)	1.351(11)	S(4)-C(8)-P(2)	113.6(4)
C(24)-C(25)	1.401(9)	C(12)-C(15)-C(14)	128.0(8)
C(6)-C(7)	1.503(11)	C(12)-C(15)-S(7)	116.9(6)
C(28)-C(27)	1.396(13)	C(14)-C(15)-S(7)	115.0(7)
		C(7)-C(4)-C(5)	127.3(8)
C(1)-P(1)-C(16)	102.8(3)	C(7)-C(4)-S(2)	116.4(6)
C(1)-P(1)-C(17)	105.6(3)	C(5)-C(4)-S(2)	116.3(7)
C(16)-P(1)-C(17)	102.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	121.0(7)
C(1)-P(1)-S(9)	113.7(2)	C(4)-C(7)-C(6)	127.7(8)
C(16)-P(1)-S(9)	113.9(2)	C(4)-C(7)-S(3)	117.3(6)
C(17)-P(1)-S(9)	116.4(3)	C(6)-C(7)-S(3)	115.0(7)
C(23)-P(2)-C(9)	106.7(3)	C(3)-C(2)-S(4)	124.0(6)
C(23)-P(2)-C(8)	106.7(3)	C(3)-C(2)-S(1)	123.0(6)
C(9)-P(2)-C(8)	102.1(3)	S(4)-C(2)-S(1)	112.7(4)
C(23)-P(2)-S(10)	115.4(2)	C(23)-C(28)-C(27)	118.5(8)

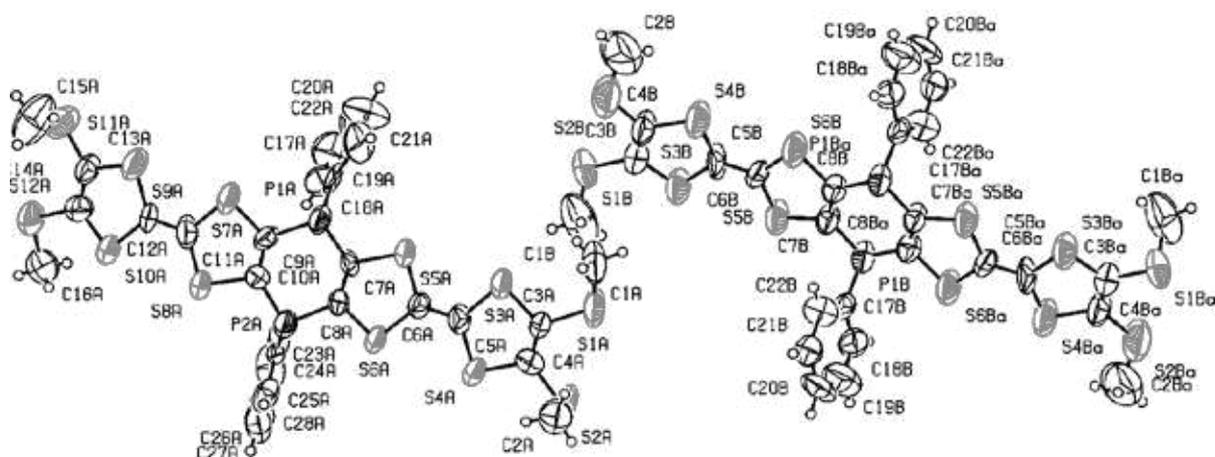
C(26)-C(27)-C(28)	121.4(9)	P(1)-C(1)-S(1)	117.0(4)
C(8)-C(1)-P(1)	126.9(5)	C(26)-C(25)-C(24)	119.8(7)
C(8)-C(1)-S(1)	116.0(5)		

(MeS)₂TTF (b26)

Empirical formula	C ₈ H ₈ S ₆	
Formula weight	296.50	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions (Å)	a = 8.8699(11)	α = 90°
	b = 10.3346(11)	β = 90°
	c = 13.6162(14)	γ = 90°
Volume (Å ³)	1248.2(2)	
Z	4	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.578	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.054	
F(000)	608	
Crystal size (mm)	0.8 x 0.4 x 0.3	
Theta range for data collection (°)	2.47 to 26.05	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	7722	
Independent reflections	2419	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	2419 / 0 / 127	
Goodness-of-method on F ²	0.988	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0867	
R indices (all data)	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0911	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.698 and -0.340	

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(4)-C(4)	1.756(4)
S(4)-C(6)	1.763(4)
S(3)-C(5)	1.756(4)
S(3)-C(4)	1.759(3)
S(6)-C(6)	1.753(4)
S(6)-C(8)	1.785(5)
S(1)-C(1)	1.728(4)
S(1)-C(3)	1.762(4)
S(5)-C(5)	1.747(4)
S(5)-C(7)	1.766(6)
S(2)-C(2)	1.741(5)
S(2)-C(3)	1.751(3)
C(3)-C(4)	1.337(5)
C(6)-C(5)	1.331(5)
C(2)-C(1)	1.310(7)
C(4)-S(4)-C(6)	94.76(17)
C(5)-S(3)-C(4)	94.75(18)
C(6)-S(6)-C(8)	100.6(2)
C(1)-S(1)-C(3)	94.6(2)
C(5)-S(5)-C(7)	103.0(2)
C(2)-S(2)-C(3)	94.5(2)
C(4)-C(3)-S(2)	123.4(3)
C(4)-C(3)-S(1)	122.6(3)
S(2)-C(3)-S(1)	113.9(2)
C(5)-C(6)-S(6)	125.8(3)
C(5)-C(6)-S(4)	117.2(3)
S(6)-C(6)-S(4)	117.0(2)
C(6)-C(5)-S(5)	122.3(3)
C(6)-C(5)-S(3)	117.4(3)
S(5)-C(5)-S(3)	120.1(2)
C(3)-C(4)-S(4)	124.3(3)
C(3)-C(4)-S(3)	121.9(3)
S(4)-C(4)-S(3)	113.7(2)
C(1)-C(2)-S(2)	117.9(3)
C(2)-C(1)-S(1)	118.3(3)

(DTMTTF)₂(PPh)₂ (4)

Empirical formula	C ₄₂ H ₃₃ P ₃ S ₁₈	
Formula weight	1207.67	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 14.641	α = 89.39°
	b = 14.681	β = 72.90°
	c = 15.218	γ = 60.19°
Volume (Å ³)	2676.2	
Z	2	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.499	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.845	
F(000)	1236	
Crystal size (mm)	0.15 x 0.08 x 0.06	
Theta range for data collection (°)	2.55 to 20.00	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	8128	
Independent reflections	4608	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	4608 / 0 / 565	
Goodness-of-method on F ²	1.095	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1227, wR2 = 0.2772	
R indices (all data)	R1 = 0.2174, wR2 = 0.3434	
Largest diff. peak and hole (eA ⁻³)	0.606 and -0.526	

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(3A)-C(5A)	1.75(2)	C(21B)-C(20B)	1.39(4)
S(3A)-C(3A)	1.78(2)	C(3A)-C(4A)	1.23(3)
S(6A)-C(8A)	1.74(2)	C(18B)-C(19B)	1.30(4)
S(6A)-C(6A)	1.771(19)	C(19B)-C(20B)	1.34(4)
S(5A)-C(6A)	1.735(19)	C(17A)-C(18A)	1.33(3)
S(5A)-C(7A)	1.792(18)	C(17A)-C(22A)	1.45(3)
S(8A)-C(11A)	1.74(3)	C(28A)-C(23A)	1.38(3)
S(8A)-C(10A)	1.83(2)	C(28A)-C(27A)	1.39(4)
P(2A)-C(10A)	1.76(2)	C(23A)-C(24A)	1.39(3)
P(2A)-C(23A)	1.81(3)	C(25A)-C(26A)	1.40(4)
P(2A)-C(8A)	1.849(19)	C(25A)-C(24A)	1.41(3)
P(1B)-C(7B)	1.77(2)	C(18A)-C(19A)	1.39(4)
P(1B)-C(17B)	1.81(2)	C(26A)-C(27A)	1.34(4)
P(1B)-C(8B)#1	1.82(2)	C(22A)-C(21A)	1.44(4)
P(1A)-C(7A)	1.80(2)	C(19A)-C(20A)	1.30(4)
P(1A)-C(17A)	1.85(3)	C(20A)-C(21A)	1.24(4)
P(1A)-C(9A)	1.86(2)		
S(5B)-C(6B)	1.74(2)	C(5A)-S(3A)-C(3A)	92.8(10)
S(5B)-C(7B)	1.802(19)	C(8A)-S(6A)-C(6A)	93.4(9)
S(4A)-C(5A)	1.74(2)	C(6A)-S(5A)-C(7A)	95.3(10)
S(4A)-C(4A)	1.79(3)	C(11A)-S(8A)-C(10A)	96.1(10)
S(7A)-C(9A)	1.739(19)	C(10A)-P(2A)-C(23A)	102.5(11)
S(7A)-C(11A)	1.79(2)	C(10A)-P(2A)-C(8A)	96.0(9)
S(3B)-C(3B)	1.75(2)	C(23A)-P(2A)-C(8A)	99.8(10)
S(3B)-C(5B)	1.76(2)	C(7B)-P(1B)-C(17B)	103.9(11)
S(10A)-C(14A)	1.72(2)	C(7B)-P(1B)-C(8B)#1	99.5(8)
S(10A)-C(12A)	1.74(2)	C(17B)-P(1B)-C(8B)#1	100.9(10)
S(6B)-C(6B)	1.74(2)	C(7A)-P(1A)-C(17A)	99.6(10)
S(6B)-C(8B)	1.78(2)	C(7A)-P(1A)-C(9A)	97.1(9)
S(9A)-C(12A)	1.77(2)	C(17A)-P(1A)-C(9A)	103.4(9)
S(9A)-C(13A)	1.80(2)	C(6B)-S(5B)-C(7B)	96.2(10)
S(1A)-C(1A)	1.72(3)	C(5A)-S(4A)-C(4A)	94.6(11)
S(1A)-C(3A)	1.80(2)	C(9A)-S(7A)-C(11A)	93.5(11)
S(4B)-C(5B)	1.72(2)	C(3B)-S(3B)-C(5B)	93.4(12)
S(4B)-C(4B)	1.75(2)	C(14A)-S(10A)-C(12A)	94.1(11)
S(12A)-C(16A)	1.74(3)	C(6B)-S(6B)-C(8B)	94.9(10)
S(12A)-C(14A)	1.78(2)	C(12A)-S(9A)-C(13A)	95.3(11)
S(1B)-C(1B)	1.67(4)	C(1A)-S(1A)-C(3A)	105.9(11)
S(1B)-C(3B)	1.77(2)	C(5B)-S(4B)-C(4B)	96.6(12)
S(2B)-C(2B)	1.47(4)	C(16A)-S(12A)-C(14A)	101.6(12)
S(2B)-C(4B)	1.74(3)	C(1B)-S(1B)-C(3B)	101.4(14)
S(11A)-C(15A)	1.71(3)	C(2B)-S(2B)-C(4B)	107(2)
S(11A)-C(13A)	1.73(2)	C(15A)-S(11A)-C(13A)	95.1(14)
S(2A)-C(2A)	1.42(2)	C(2A)-S(2A)-C(4A)	90.7(15)
S(2A)-C(4A)	1.76(3)	C(5A)-C(6A)-S(5A)	123.8(16)
C(6A)-C(5A)	1.34(2)	C(5A)-C(6A)-S(6A)	122.4(15)
C(12A)-C(11A)	1.32(3)	S(5A)-C(6A)-S(6A)	113.6(11)
C(8A)-C(7A)	1.31(2)	C(6A)-C(5A)-S(4A)	124.4(16)
C(5B)-C(6B)	1.35(3)	C(6A)-C(5A)-S(3A)	120.7(17)
C(3B)-C(4B)	1.30(3)	S(4A)-C(5A)-S(3A)	114.9(12)
C(7B)-C(8B)	1.32(3)	C(11A)-C(12A)-S(10A)	123.0(18)
C(8B)-P(1B)#1	1.82(2)	C(11A)-C(12A)-S(9A)	123.3(18)
C(14A)-C(13A)	1.31(3)	S(10A)-C(12A)-S(9A)	113.5(11)
C(17B)-C(18B)	1.37(3)	C(12A)-C(11A)-S(8A)	124.0(18)
C(17B)-C(22B)	1.39(3)	C(12A)-C(11A)-S(7A)	122(2)
C(9A)-C(10A)	1.30(2)	S(8A)-C(11A)-S(7A)	113.1(12)
C(22B)-C(21B)	1.39(3)	C(7A)-C(8A)-S(6A)	120.2(14)

C(7A)-C(8A)-P(2A)	124.6(15)	C(9A)-C(10A)-S(8A)	112.1(15)
S(6A)-C(8A)-P(2A)	115.1(12)	P(2A)-C(10A)-S(8A)	113.5(11)
C(6B)-C(5B)-S(4B)	122.9(17)	C(17B)-C(22B)-C(21B)	120(3)
C(6B)-C(5B)-S(3B)	123.0(19)	C(20B)-C(21B)-C(22B)	123(3)
S(4B)-C(5B)-S(3B)	114.1(13)	C(4A)-C(3A)-S(3A)	121.3(18)
C(4B)-C(3B)-S(3B)	120.2(19)	C(4A)-C(3A)-S(1A)	123.2(19)
C(4B)-C(3B)-S(1B)	123.0(19)	S(3A)-C(3A)-S(1A)	115.2(14)
S(3B)-C(3B)-S(1B)	116.6(16)	C(19B)-C(18B)-C(17B)	123(3)
C(5B)-C(6B)-S(6B)	121.6(18)	C(3A)-C(4A)-S(2A)	128(2)
C(5B)-C(6B)-S(5B)	123.7(18)	C(3A)-C(4A)-S(4A)	116(2)
S(6B)-C(6B)-S(5B)	114.6(11)	S(2A)-C(4A)-S(4A)	114.9(15)
C(8B)-C(7B)-P(1B)	130.9(16)	C(3B)-C(4B)-S(2B)	126.5(19)
C(8B)-C(7B)-S(5B)	114.5(16)	C(3B)-C(4B)-S(4B)	114.7(19)
P(1B)-C(7B)-S(5B)	114.0(11)	S(2B)-C(4B)-S(4B)	118.8(16)
C(7B)-C(8B)-S(6B)	119.1(17)	C(18B)-C(19B)-C(20B)	126(4)
C(7B)-C(8B)-P(1B)#1	128.8(16)	C(19B)-C(20B)-C(21B)	113(3)
S(6B)-C(8B)-P(1B)#1	112.0(13)	C(18A)-C(17A)-C(22A)	114(3)
C(13A)-C(14A)-S(10A)	122.7(17)	C(18A)-C(17A)-P(1A)	123(2)
C(13A)-C(14A)-S(12A)	117.5(17)	C(22A)-C(17A)-P(1A)	122(2)
S(10A)-C(14A)-S(12A)	119.5(14)	C(23A)-C(28A)-C(27A)	121(3)
C(8A)-C(7A)-S(5A)	114.5(14)	C(28A)-C(23A)-C(24A)	121(3)
C(8A)-C(7A)-P(1A)	130.1(14)	C(28A)-C(23A)-P(2A)	112(2)
S(5A)-C(7A)-P(1A)	114.6(11)	C(24A)-C(23A)-P(2A)	127(2)
C(14A)-C(13A)-S(11A)	131.9(17)	C(26A)-C(25A)-C(24A)	119(3)
C(14A)-C(13A)-S(9A)	112.6(16)	C(17A)-C(18A)-C(19A)	124(3)
S(11A)-C(13A)-S(9A)	115.5(14)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	122(3)
C(18B)-C(17B)-C(22B)	115(2)	C(26A)-C(27A)-C(28A)	119(3)
C(18B)-C(17B)-P(1B)	120(2)	C(23A)-C(24A)-C(25A)	118(3)
C(22B)-C(17B)-P(1B)	125(2)	C(21A)-C(22A)-C(17A)	116(2)
C(10A)-C(9A)-S(7A)	123.1(16)	C(20A)-C(19A)-C(18A)	120(4)
C(10A)-C(9A)-P(1A)	123.2(15)	C(21A)-C(20A)-C(19A)	120(4)
S(7A)-C(9A)-P(1A)	113.3(12)	C(20A)-C(21A)-C(22A)	124(3)
C(9A)-C(10A)-P(2A)	132.3(16)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y,-z

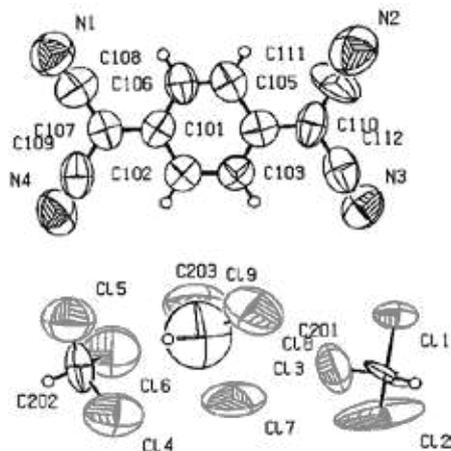
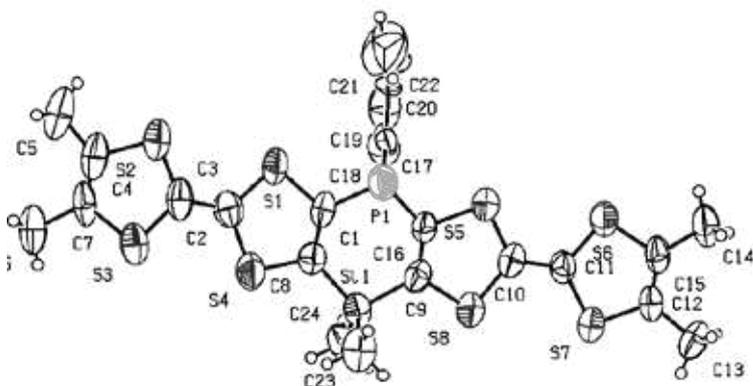
S(6)-C(11)	1.730(16)	C(13)-S(7)-C(12)	96.9(10)
S(6)-C(10)	1.750(16)	C(12)-S(8)-C(14)	95.5(10)
S(1)-C(3)	1.745(17)	C(10)-P(1)-C(19)	99.1(8)
S(1)-C(1)	1.763(16)	C(10)-P(1)-C(2)	101.1(8)
S(2)-C(3)	1.760(17)	C(19)-P(1)-C(2)	101.6(8)
S(2)-C(2)	1.762(15)	C(17)-Si(1)-C(18)	111.8(9)
S(5)-C(9)	1.729(17)	C(17)-Si(1)-C(9)	110.3(9)
S(5)-C(11)	1.763(18)	C(18)-Si(1)-C(9)	110.0(9)
S(4)-C(4)	1.698(17)	C(17)-Si(1)-C(1)	109.4(8)
S(4)-C(6)	1.716(17)	C(18)-Si(1)-C(1)	112.0(8)
S(3)-C(5)	1.754(17)	C(9)-Si(1)-C(1)	103.0(8)
S(3)-C(4)	1.811(18)	C(12)-C(11)-S(6)	124.4(14)
S(7)-C(13)	1.757(19)	C(12)-C(11)-S(5)	123.0(14)
S(7)-C(12)	1.764(19)	S(6)-C(11)-S(5)	112.6(9)
S(8)-C(12)	1.76(2)	C(3)-C(4)-S(4)	127.4(14)
S(8)-C(14)	1.79(2)	C(3)-C(4)-S(3)	119.6(13)
P(1)-C(10)	1.796(17)	S(4)-C(4)-S(3)	112.8(9)
P(1)-C(19)	1.820(17)	C(6)-C(5)-C(7)	127.1(16)
P(1)-C(2)	1.834(17)	C(6)-C(5)-S(3)	115.0(11)
Si(1)-C(17)	1.833(18)	C(7)-C(5)-S(3)	117.9(14)
Si(1)-C(18)	1.862(19)	C(11)-C(12)-S(8)	123.6(14)
Si(1)-C(9)	1.862(18)	C(11)-C(12)-S(7)	123.4(15)
Si(1)-C(1)	1.880(17)	S(8)-C(12)-S(7)	112.9(10)
C(11)-C(12)	1.32(2)	C(9)-C(10)-S(6)	115.1(12)
C(4)-C(3)	1.34(2)	C(9)-C(10)-P(1)	127.8(13)
C(5)-C(6)	1.40(2)	S(6)-C(10)-P(1)	116.1(10)
C(5)-C(7)	1.48(2)	C(14)-C(13)-C(15)	126.4(18)
C(15)-C(13)	1.52(3)	C(14)-C(13)-S(7)	117.0(16)
C(16)-C(14)	1.48(3)	C(15)-C(13)-S(7)	116.6(15)
C(8)-C(6)	1.51(2)	C(5)-C(6)-C(8)	124.5(15)
C(10)-C(9)	1.38(2)	C(5)-C(6)-S(4)	117.3(12)
C(13)-C(14)	1.31(3)	C(8)-C(6)-S(4)	118.2(15)
C(1)-C(2)	1.33(2)	C(13)-C(14)-C(16)	129(2)
C(19)-C(20)	1.34(2)	C(13)-C(14)-S(8)	117.7(15)
C(19)-C(24)	1.42(2)	C(16)-C(14)-S(8)	113.0(18)
C(20)-C(21)	1.34(2)	C(2)-C(1)-S(1)	116.1(13)
C(21)-C(22)	1.36(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	125.5(12)
C(23)-C(22)	1.36(3)	S(1)-C(1)-Si(1)	118.2(10)
C(23)-C(24)	1.38(3)	C(4)-C(3)-S(1)	127.6(13)
C(25)-C(26)	1.2513	C(4)-C(3)-S(2)	119.0(13)
C(25)-C(26)#1	1.40(3)	S(1)-C(3)-S(2)	113.5(10)
C(25)-C(28)	1.7207	C(1)-C(2)-S(2)	117.9(13)
C(25)-C(29)	1.8610	C(1)-C(2)-P(1)	128.3(12)
C(26)-C(27)	1.3284	S(2)-C(2)-P(1)	113.5(9)
C(26)-C(25)#1	1.40(3)	C(10)-C(9)-S(5)	116.8(13)
C(26)-C(26)#1	1.54(3)	C(10)-C(9)-Si(1)	125.2(12)
C(26)-C(29)#1	1.64(4)	S(5)-C(9)-Si(1)	117.9(10)
C(26)-C(28)	1.7291	C(20)-C(19)-C(24)	119.8(16)
C(27)-C(29)#1	1.21(3)	C(20)-C(19)-P(1)	126.1(13)
C(27)-C(28)	1.5591	C(24)-C(19)-P(1)	114.0(13)
C(29)-C(27)#1	1.21(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.2(19)
C(29)-C(26)#1	1.64(4)	C(20)-C(21)-C(22)	123(2)
		C(22)-C(23)-C(24)	125(2)
C(11)-S(6)-C(10)	98.0(8)	C(21)-C(22)-C(23)	116(2)
C(3)-S(1)-C(1)	94.3(9)	C(23)-C(24)-C(19)	115.2(18)
C(3)-S(2)-C(2)	93.3(8)	C(26)-C(25)-C(26)#1	70.7(15)
C(9)-S(5)-C(11)	97.3(8)	C(26)-C(25)-C(28)	69.1
C(4)-S(4)-C(6)	98.2(9)	C(26)#1-C(25)-C(28)	138.6(15)
C(5)-S(3)-C(4)	95.5(8)	C(26)-C(25)-C(29)	128.8

C(26)#1-C(25)-C(29)	58.3(15)	C(27)-C(26)-C(28)	59.6
C(28)-C(25)-C(29)	161.9	C(25)#1-C(26)-C(28)	170.3(12)
C(25)-C(26)-C(27)	127.8	C(26)#1-C(26)-C(28)	126.7(11)
C(25)-C(26)-C(25)#1	109.3(15)	C(29)#1-C(26)-C(28)	106.5(10)
C(27)-C(26)-C(25)#1	121.2(15)	C(29)#1-C(27)-C(26)	80.2(17)
C(25)-C(26)-C(26)#1	59.2(11)	C(29)#1-C(27)-C(28)	153.3(17)
C(27)-C(26)-C(26)#1	165.7(12)	C(26)-C(27)-C(28)	73.1
C(25)#1-C(26)-C(26)#1	50.1(10)	C(27)-C(28)-C(25)	89.7
C(25)-C(26)-C(29)#1	173.1(10)	C(27)-C(28)-C(26)	47.3
C(27)-C(26)-C(29)#1	46.9(10)	C(25)-C(28)-C(26)	42.5
C(25)#1-C(26)-C(29)#1	75.0(14)	C(27)#1-C(29)-C(26)#1	53.0(13)
C(26)#1-C(26)-C(29)#1	124.8(17)	C(27)#1-C(29)-C(25)	99.2(17)
C(25)-C(26)-C(28)	68.4	C(26)#1-C(29)-C(25)	46.7(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z+2

(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂) · TCNQ (5 · TCNQ)



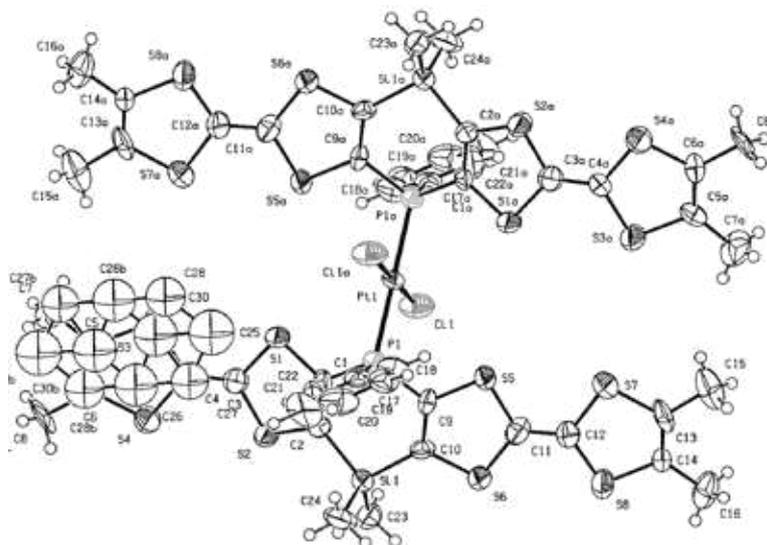
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₇ N ₄ PS ₈ Si	
Formula weight	1008.70	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions (Å)	a = 11.0611(17) b = 22.983(3) c = 21.606(2)	α = 90°. β = 91.439(11)°. γ = 90°.
Volume (Å ³)	5490.7(12)	
Z	4	
Density (calculated) (M g/m ³)	1.220	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.623	
F(000)	2054	
Crystal size (mm ³)	0.8 x 0.4 x 0.08	
Theta range for data collection (°)	2.56 to 21.90	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 22, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	20280	
Independent reflections	6510 [R(int) = 0.1046]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6510 / 0 / 548	
Goodness-of-fit on F ²	1.683	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1528, wR2 = 0.4048	
R indices (all data)	R1 = 0.2163, wR2 = 0.4610	
Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³)	1.302 and -0.737	

Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(8)	1.372(18)	C(201)-Cl(3)	1.81(5)
C(1)-S(1)	1.769(13)	C(202)-Cl(5)	1.65(4)
C(1)-P(1)	1.817(13)	C(202)-Cl(6)	1.71(4)
C(2)-C(3)	1.349(19)	C(202)-Cl(4)	1.80(4)
C(2)-S(1)	1.731(15)	C(203)-Cl(9)	1.29(12)
C(2)-S(4)	1.792(16)	C(203)-Cl(8)	1.88(13)
C(3)-S(2)	1.739(16)	C(203)-Cl(7)	2.07(13)
C(3)-S(3)	1.742(16)	Cl(8)-Cl(9)	2.46(4)
C(4)-C(7)	1.32(2)		
C(4)-C(5)	1.52(2)	C(8)-C(1)-S(1)	119.4(10)
C(4)-S(2)	1.753(17)	C(8)-C(1)-P(1)	127.2(10)
C(6)-C(7)	1.58(2)	S(1)-C(1)-P(1)	111.9(8)
C(7)-S(3)	1.737(17)	C(3)-C(2)-S(1)	124.8(12)
C(8)-S(4)	1.710(13)	C(3)-C(2)-S(4)	121.2(12)
C(8)-Si(1)	1.871(13)	S(1)-C(2)-S(4)	114.0(8)
C(9)-C(16)	1.364(18)	C(2)-C(3)-S(2)	122.8(12)
C(9)-S(8)	1.755(12)	C(2)-C(3)-S(3)	123.3(13)
C(9)-Si(1)	1.879(14)	S(2)-C(3)-S(3)	113.9(8)
C(10)-C(11)	1.395(18)	C(7)-C(4)-C(5)	128.7(16)
C(10)-S(5)	1.695(13)	C(7)-C(4)-S(2)	116.9(12)
C(10)-S(8)	1.761(14)	C(5)-C(4)-S(2)	114.4(15)
C(11)-S(6)	1.734(13)	C(4)-C(7)-C(6)	128.7(16)
C(11)-S(7)	1.753(13)	C(4)-C(7)-S(3)	117.4(11)
C(12)-C(15)	1.347(19)	C(6)-C(7)-S(3)	113.9(14)
C(12)-C(13)	1.541(18)	C(1)-C(8)-S(4)	114.7(9)
C(12)-S(7)	1.747(13)	C(1)-C(8)-Si(1)	125.9(10)
C(14)-C(15)	1.54(2)	S(4)-C(8)-Si(1)	119.2(8)
C(15)-S(6)	1.751(13)	C(16)-C(9)-S(8)	115.1(10)
C(16)-S(5)	1.788(13)	C(16)-C(9)-Si(1)	126.1(9)
C(16)-P(1)	1.810(13)	S(8)-C(9)-Si(1)	118.6(7)
C(17)-C(18)	1.3900	C(11)-C(10)-S(5)	122.2(11)
C(17)-C(20)	1.54(2)	C(11)-C(10)-S(8)	122.3(10)
C(17)-P(1)	1.709(10)	S(5)-C(10)-S(8)	115.4(7)
C(18)-C(19)	1.3900	C(10)-C(11)-S(6)	122.8(10)
C(19)-C(21)	1.3900	C(10)-C(11)-S(7)	123.3(10)
C(21)-C(22)	1.30(3)	S(6)-C(11)-S(7)	113.9(7)
C(22)-C(20)	1.3900	C(15)-C(12)-C(13)	123.5(12)
C(23)-Si(1)	1.843(19)	C(15)-C(12)-S(7)	117.4(10)
C(24)-Si(1)	1.857(17)	C(13)-C(12)-S(7)	119.1(11)
C(101)-C(106)	1.40(2)	C(12)-C(15)-C(14)	128.7(12)
C(101)-C(102)	1.39(2)	C(12)-C(15)-S(6)	116.1(10)
C(101)-C(107)	1.43(2)	C(14)-C(15)-S(6)	115.2(11)
C(102)-C(103)	1.44(2)	C(9)-C(16)-S(5)	117.0(9)
C(103)-C(104)	1.36(2)	C(9)-C(16)-P(1)	127.7(10)
C(104)-C(110)	1.42(2)	S(5)-C(16)-P(1)	114.3(7)
C(104)-C(105)	1.52(2)	C(18)-C(17)-C(20)	117.4(10)
C(105)-C(106)	1.29(2)	C(18)-C(17)-P(1)	127.9(8)
C(107)-C(108)	1.40(3)	C(20)-C(17)-P(1)	114.6(10)
C(107)-C(109)	1.46(3)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0
C(108)-N(1)	1.12(2)	C(21)-C(19)-C(18)	120.0
C(109)-N(4)	1.16(2)	C(19)-C(21)-C(22)	123.6(12)
C(110)-C(111)	1.31(3)	C(21)-C(22)-C(20)	121(2)
C(110)-C(112)	1.47(3)	C(16)-P(1)-C(1)	101.2(6)
C(111)-N(2)	1.01(3)	C(16)-P(1)-C(17)	98.8(6)
C(112)-N(3)	1.17(3)	C(1)-P(1)-C(17)	99.4(6)
C(201)-Cl(2)	1.67(4)	C(2)-S(1)-C(1)	94.5(7)
C(201)-Cl(1)	1.74(2)	C(3)-S(2)-C(4)	95.7(8)

C(7)-S(3)-C(3)	96.0(8)	C(108)-C(107)-C(101)	122.6(17)
C(8)-S(4)-C(2)	97.4(7)	C(108)-C(107)-C(109)	114.4(17)
C(10)-S(5)-C(16)	95.2(6)	C(101)-C(107)-C(109)	122.9(16)
C(11)-S(6)-C(15)	96.6(7)	N(1)-C(108)-C(107)	176(3)
C(11)-S(7)-C(12)	95.7(6)	N(4)-C(109)-C(107)	176(2)
C(9)-S(8)-C(10)	95.7(6)	C(111)-C(110)-C(104)	124(2)
C(23)-Si(1)-C(24)	113.0(9)	C(111)-C(110)-C(112)	117(2)
C(23)-Si(1)-C(8)	112.9(7)	C(104)-C(110)-C(112)	118.3(18)
C(24)-Si(1)-C(8)	107.8(7)	N(2)-C(111)-C(110)	178(4)
C(23)-Si(1)-C(9)	109.8(7)	N(3)-C(112)-C(110)	177(2)
C(24)-Si(1)-C(9)	110.1(7)	Cl(2)-C(201)-Cl(1)	110(2)
C(8)-Si(1)-C(9)	102.6(6)	Cl(2)-C(201)-Cl(3)	117(2)
C(106)-C(101)-C(102)	123.5(16)	Cl(1)-C(201)-Cl(3)	106(2)
C(106)-C(101)-C(107)	118.4(15)	C(22)-C(20)-C(17)	117(2)
C(102)-C(101)-C(107)	118.1(16)	Cl(5)-C(202)-Cl(6)	112(3)
C(101)-C(102)-C(103)	118.3(15)	Cl(5)-C(202)-Cl(4)	113(2)
C(104)-C(103)-C(102)	118.6(15)	Cl(6)-C(202)-Cl(4)	108(2)
C(103)-C(104)-C(110)	122.1(16)	Cl(9)-C(203)-Cl(8)	100(8)
C(103)-C(104)-C(105)	119.2(16)	Cl(9)-C(203)-Cl(7)	112(8)
C(110)-C(104)-C(105)	118.7(16)	Cl(8)-C(203)-Cl(7)	93(6)
C(106)-C(105)-C(104)	121.2(17)	C(203)-Cl(8)-Cl(9)	31(4)
C(105)-C(106)-C(101)	119.2(17)	C(203)-Cl(9)-Cl(8)	49(6)

***trans*-PtCl₂[(DMTTF)₂(PPh)(SiMe₂)₂] · C₇H₈ (6)**



Empirical formula	C ₅₅ H ₄₆ C ₁₂ P ₂ PtS ₁₆ Si ₂	
Formula weight	1603.99	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 10.486(6) b = 12.374(5) c = 14.042(6)	α = 89.17(5)° β = 83.32(4)° γ = 68.80(3)°
Volume (Å ³)	1686.4(14)	
Z	1	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.579	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.773	
F(000)	802	
Crystal size (mm)	0.08 x 0.08 x 0.02	
Theta range for data collection (°)	3.20 to 26.50	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	20944	
Independent reflections	6952	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	6952 / 0 / 342	
Goodness-of-method on F ²	0.984	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1115, wR2 = 0.1971	
R indices (all data)	R1 = 0.2882, wR2 = 0.2569	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	1.342 and -1.645	

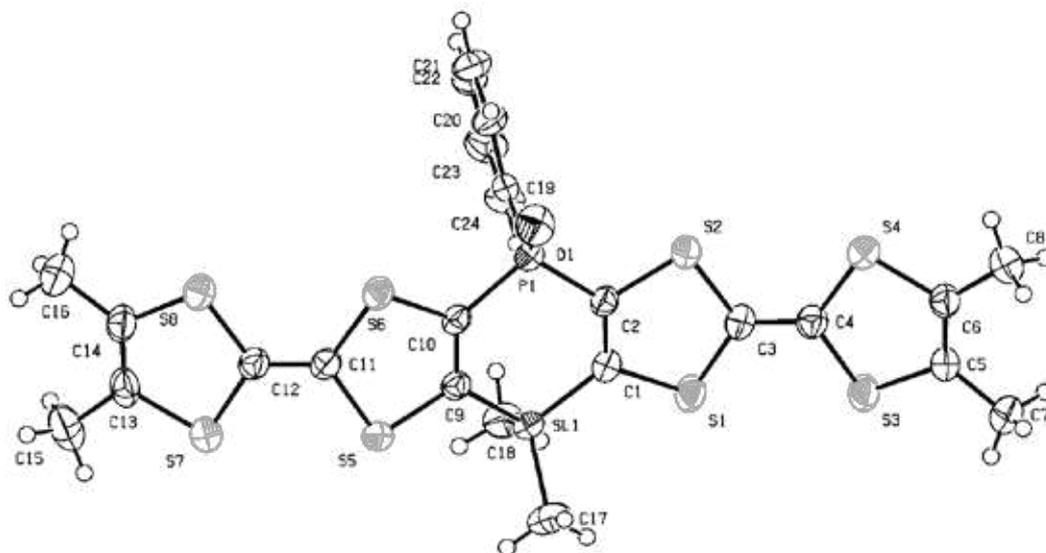
Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.36(2)	C(2)-C(1)-P(1)	124.0(12)
C(1)-S(1)	1.729(16)	S(1)-C(1)-P(1)	117.4(8)
C(1)-P(1)	1.814(15)	C(1)-C(2)-S(2)	114.3(12)
C(2)-S(2)	1.758(15)	C(1)-C(2)-Si(1)	127.0(12)
C(2)-Si(1)	1.877(16)	S(2)-C(2)-Si(1)	118.6(8)
C(3)-C(4)	1.33(2)	C(4)-C(3)-S(2)	122.8(13)
C(3)-S(2)	1.753(18)	C(4)-C(3)-S(1)	125.1(13)
C(3)-S(1)	1.763(17)	S(2)-C(3)-S(1)	112.1(10)
C(4)-S(4)	1.750(16)	C(3)-C(4)-S(4)	122.6(13)
C(4)-S(3)	1.759(16)	C(3)-C(4)-S(3)	124.4(13)
C(5)-C(6)	1.37(2)	S(4)-C(4)-S(3)	112.9(10)
C(5)-C(7)	1.49(2)	C(6)-C(5)-C(7)	128.9(17)
C(5)-S(3)	1.764(18)	C(6)-C(5)-S(3)	114.9(14)
C(6)-C(8)	1.51(2)	C(7)-C(5)-S(3)	116.2(14)
C(6)-S(4)	1.716(17)	C(5)-C(6)-C(8)	122.8(16)
C(9)-C(10)	1.38(2)	C(5)-C(6)-S(4)	118.1(14)
C(9)-S(5)	1.723(16)	C(8)-C(6)-S(4)	119.0(14)
C(9)-P(1)	1.840(16)	C(10)-C(9)-S(5)	121.2(12)
C(10)-S(6)	1.730(16)	C(10)-C(9)-P(1)	124.6(12)
C(10)-Si(1)	1.852(16)	S(5)-C(9)-P(1)	113.9(9)
C(11)-C(12)	1.34(2)	C(9)-C(10)-S(6)	112.8(12)
C(11)-S(6)	1.753(18)	C(9)-C(10)-Si(1)	125.8(12)
C(11)-S(5)	1.757(17)	S(6)-C(10)-Si(1)	121.4(8)
C(12)-S(8)	1.736(18)	C(12)-C(11)-S(6)	122.5(13)
C(12)-S(7)	1.782(18)	C(12)-C(11)-S(5)	123.0(14)
C(13)-C(14)	1.31(2)	S(6)-C(11)-S(5)	114.4(10)
C(13)-C(15)	1.51(2)	C(11)-C(12)-S(8)	125.3(14)
C(13)-S(7)	1.78(2)	C(11)-C(12)-S(7)	121.0(14)
C(14)-C(16)	1.46(2)	S(8)-C(12)-S(7)	113.7(10)
C(14)-S(8)	1.753(17)	C(14)-C(13)-C(15)	126.6(19)
C(17)-C(22)	1.37(3)	C(14)-C(13)-S(7)	117.7(14)
C(17)-C(18)	1.38(2)	C(15)-C(13)-S(7)	115.6(17)
C(17)-P(1)	1.82(2)	C(13)-C(14)-C(16)	124.6(17)
C(18)-C(19)	1.38(2)	C(13)-C(14)-S(8)	117.3(14)
C(19)-C(20)	1.35(3)	C(16)-C(14)-S(8)	118.1(14)
C(20)-C(21)	1.32(3)	C(22)-C(17)-C(18)	117.0(19)
C(21)-C(22)	1.36(3)	C(22)-C(17)-P(1)	125.8(14)
C(23)-Si(1)	1.842(16)	C(18)-C(17)-P(1)	117.2(16)
C(24)-Si(1)	1.86(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120(2)
Cl(1)-Pt(1)	2.308(4)	C(20)-C(19)-C(18)	119.9(18)
P(1)-Pt(1)	2.297(5)	C(21)-C(20)-C(19)	120(2)
Pt(1)-P(1)#1	2.297(5)	C(20)-C(21)-C(22)	121(2)
Pt(1)-Cl(1)#1	2.308(4)	C(21)-C(22)-C(17)	122(2)
C(25)-C(27)	1.48(6)	C(1)-P(1)-C(17)	106.8(8)
C(25)-C(30)	1.53(7)	C(1)-P(1)-C(9)	105.3(7)
C(25)-C(28)	1.56(6)	C(17)-P(1)-C(9)	105.8(8)
C(26)-C(28)#2	1.40(6)	C(1)-P(1)-Pt(1)	109.5(6)
C(26)-C(30)#2	1.44(7)	C(17)-P(1)-Pt(1)	117.8(5)
C(26)-C(27)	1.47(6)	C(9)-P(1)-Pt(1)	110.8(6)
C(26)-C(30)	1.49(7)	P(1)#1-Pt(1)-P(1)	180.0(4)
C(27)-C(30)	1.55(8)	P(1)#1-Pt(1)-Cl(1)#1	86.27(16)
C(28)-C(30)	1.10(8)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)#1	93.73(16)
C(28)-C(26)#2	1.40(6)	P(1)#1-Pt(1)-Cl(1)	93.73(16)
C(30)-C(26)#2	1.44(7)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	86.27(16)
C(30)-C(30)#2	1.70(13)	Cl(1)#1-Pt(1)-Cl(1)	180.0(3)
		C(1)-S(1)-C(3)	94.3(8)
C(2)-C(1)-S(1)	118.6(11)	C(3)-S(2)-C(2)	95.5(7)

C(4)-S(3)-C(5)	96.7(8)	C(26)-C(27)-C(25)	120(4)
C(6)-S(4)-C(4)	97.0(8)	C(26)-C(27)-C(30)	59(3)
C(9)-S(5)-C(11)	93.8(8)	C(25)-C(27)-C(30)	60(3)
C(10)-S(6)-C(11)	97.6(8)	C(30)-C(28)-C(26)#2	69(5)
C(13)-S(7)-C(12)	94.6(9)	C(30)-C(28)-C(25)	68(5)
C(12)-S(8)-C(14)	96.7(8)	C(26)#2-C(28)-C(25)	137(5)
C(23)-Si(1)-C(10)	109.9(8)	C(28)-C(30)-C(26)#2	65(5)
C(23)-Si(1)-C(24)	113.3(9)	C(28)-C(30)-C(26)	174(8)
C(10)-Si(1)-C(24)	111.2(8)	C(26)#2-C(30)-C(26)	109(5)
C(23)-Si(1)-C(2)	110.2(7)	C(28)-C(30)-C(25)	70(5)
C(10)-Si(1)-C(2)	101.8(7)	C(26)#2-C(30)-C(25)	136(6)
C(24)-Si(1)-C(2)	109.8(8)	C(26)-C(30)-C(25)	115(6)
C(27)-C(25)-C(30)	62(4)	C(28)-C(30)-C(27)	128(7)
C(27)-C(25)-C(28)	104(4)	C(26)#2-C(30)-C(27)	167(7)
C(30)-C(25)-C(28)	42(3)	C(26)-C(30)-C(27)	58(4)
C(28)#2-C(26)-C(30)#2	46(3)	C(25)-C(30)-C(27)	57(3)
C(28)#2-C(26)-C(27)	179(4)	C(28)-C(30)-C(30)#2	121(8)
C(30)#2-C(26)-C(27)	134(5)	C(26)#2-C(30)-C(30)#2	56(4)
C(28)#2-C(26)-C(30)	116(5)	C(26)-C(30)-C(30)#2	53(4)
C(30)#2-C(26)-C(30)	71(5)	C(25)-C(30)-C(30)#2	168(8)
C(27)-C(26)-C(30)	63(3)	C(27)-C(30)-C(30)#2	111(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

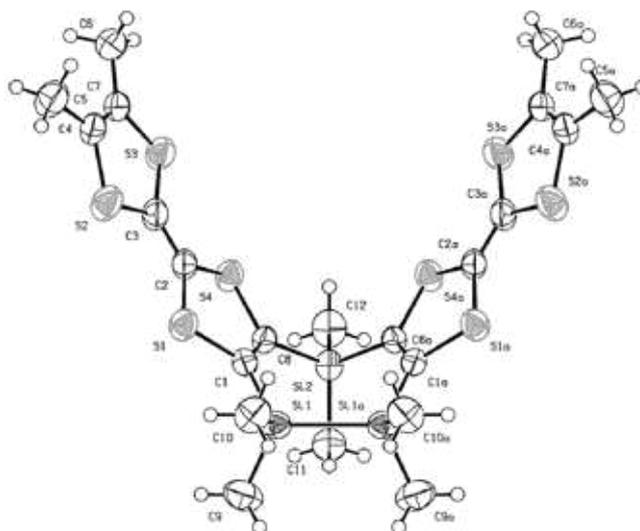
#1 -x,-y,-z #2 -x+1,-y,-z+1

(DMTTF)₂(POPh)(SiMe₂) (7)

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₃ O _{0.35} PS ₈ Si	
Formula weight	632.56	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 10.4019(12) b = 12.4188(16) c = 13.0313(3)	α = 110.505(5)° β = 107.594(4)° γ = 99.250(10)°
Volume (Å ³)	1434.4(3)	
Z	2	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.465	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.736	
F(000)	654	
Crystal size (mm)	0.15 x 0.15 x 0.02	
Theta range for data collection (°)	2.87 to 22.00	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	54278	
Independent reflections	6572	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	6572 / 0 / 313	
Goodness-of-method on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0956	
R indices (all data)	R1 = 0.0791, wR2 = 0.1079	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.388 and -0.394	

Bond lengths [Å] and angles [°].

S(1)-C(1)	1.756(2)	C(10)-P(1)-C(2)	104.14(11)
S(1)-C(3)	1.762(3)	O(1)-P(1)-C(19)	108.64(13)
S(2)-C(3)	1.759(3)	C(10)-P(1)-C(19)	103.75(10)
S(2)-C(2)	1.774(2)	C(2)-P(1)-C(19)	102.90(11)
S(3)-C(4)	1.760(3)	C(2)-C(1)-S(1)	116.17(18)
S(3)-C(5)	1.763(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	126.27(18)
S(4)-C(4)	1.753(3)	S(1)-C(1)-Si(1)	117.46(13)
S(4)-C(6)	1.764(3)	C(1)-C(2)-S(2)	117.28(18)
S(5)-C(11)	1.759(2)	C(1)-C(2)-P(1)	129.07(18)
S(5)-C(9)	1.761(2)	S(2)-C(2)-P(1)	113.64(13)
S(6)-C(11)	1.761(2)	C(4)-C(3)-S(2)	123.8(2)
S(6)-C(10)	1.780(2)	C(4)-C(3)-S(1)	122.8(2)
S(7)-C(12)	1.753(3)	S(2)-C(3)-S(1)	113.34(13)
S(7)-C(13)	1.763(3)	C(3)-C(4)-S(4)	124.4(2)
S(8)-C(12)	1.752(3)	C(3)-C(4)-S(3)	121.9(2)
S(8)-C(14)	1.772(3)	S(4)-C(4)-S(3)	113.72(14)
Si(1)-C(18)	1.853(3)	C(6)-C(5)-C(7)	127.7(2)
Si(1)-C(17)	1.856(3)	C(6)-C(5)-S(3)	117.0(2)
Si(1)-C(1)	1.861(2)	C(7)-C(5)-S(3)	115.3(2)
Si(1)-C(9)	1.862(2)	C(5)-C(6)-C(8)	127.2(2)
P(1)-O(1)	1.339(3)	C(5)-C(6)-S(4)	117.2(2)
P(1)-C(10)	1.813(2)	C(8)-C(6)-S(4)	115.6(2)
P(1)-C(2)	1.816(2)	C(10)-C(9)-S(5)	116.07(18)
P(1)-C(19)	1.831(2)	C(10)-C(9)-Si(1)	126.13(18)
C(1)-C(2)	1.354(3)	S(5)-C(9)-Si(1)	117.75(13)
C(3)-C(4)	1.344(3)	C(9)-C(10)-S(6)	116.99(18)
C(5)-C(6)	1.333(4)	C(9)-C(10)-P(1)	129.19(18)
C(5)-C(7)	1.492(4)	S(6)-C(10)-P(1)	113.45(12)
C(6)-C(8)	1.501(3)	C(12)-C(11)-S(5)	121.96(19)
C(9)-C(10)	1.349(3)	C(12)-C(11)-S(6)	125.2(2)
C(11)-C(12)	1.343(3)	S(5)-C(11)-S(6)	112.74(13)
C(13)-C(14)	1.327(4)	C(11)-C(12)-S(8)	123.9(2)
C(13)-C(15)	1.499(4)	C(11)-C(12)-S(7)	122.3(2)
C(14)-C(16)	1.505(4)	S(8)-C(12)-S(7)	113.76(14)
C(19)-C(20)	1.388(3)	C(14)-C(13)-C(15)	128.2(3)
C(19)-C(24)	1.392(3)	C(14)-C(13)-S(7)	116.9(2)
C(20)-C(21)	1.383(4)	C(15)-C(13)-S(7)	114.7(2)
C(21)-C(22)	1.379(4)	C(13)-C(14)-C(16)	126.8(3)
C(22)-C(23)	1.373(4)	C(13)-C(14)-S(8)	117.2(2)
C(23)-C(24)	1.385(4)	C(16)-C(14)-S(8)	115.9(2)
		C(20)-C(19)-C(24)	118.4(2)
C(1)-S(1)-C(3)	96.27(12)	C(20)-C(19)-P(1)	117.6(2)
C(3)-S(2)-C(2)	95.15(11)	C(24)-C(19)-P(1)	123.95(18)
C(4)-S(3)-C(5)	95.26(12)	C(21)-C(20)-C(19)	120.8(3)
C(4)-S(4)-C(6)	95.30(12)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(3)
C(11)-S(5)-C(9)	95.14(11)	C(23)-C(22)-C(21)	120.2(3)
C(11)-S(6)-C(10)	94.05(11)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(3)
C(12)-S(7)-C(13)	95.48(13)	C(23)-C(24)-C(19)	120.7(2)
C(12)-S(8)-C(14)	95.10(13)		
C(18)-Si(1)-C(17)	111.00(13)		
C(18)-Si(1)-C(1)	109.38(12)		
C(17)-Si(1)-C(1)	111.06(13)		
C(18)-Si(1)-C(9)	109.42(12)		
C(17)-Si(1)-C(9)	112.38(12)		
C(1)-Si(1)-C(9)	103.32(11)		
O(1)-P(1)-C(10)	113.57(13)		
O(1)-P(1)-C(2)	121.95(14)		

(DMTTF)₂(SiMe₂)(Si₂Me₄) *alpha* (α -9)

Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ S ₈ Si ₃	
Formula weight	635.21	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P bcm	
Unit cell dimensions (Å)	a = 6.5697(10)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.550(2)	$\beta = 90^\circ$
	c = 25.083(3)	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3056.8(7)	
Z	4	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.380	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.714	
F(000)	1328	
Crystal size (mm)	0.3 x 0.2 x 0.04	
Theta range for data collection (°)	3.10 to 25.00	
Index ranges	-7<=h<=7, -22<=k<=22, -29<=l<=29	
Reflections collected	37678	
Independent reflections	2744	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	2744 / 0 / 154	
Goodness-of-method on F ²	1.022	
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1343	
R indices (all data)	R1 = 0.1118, wR2 = 0.1568	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.400 and -0.305	

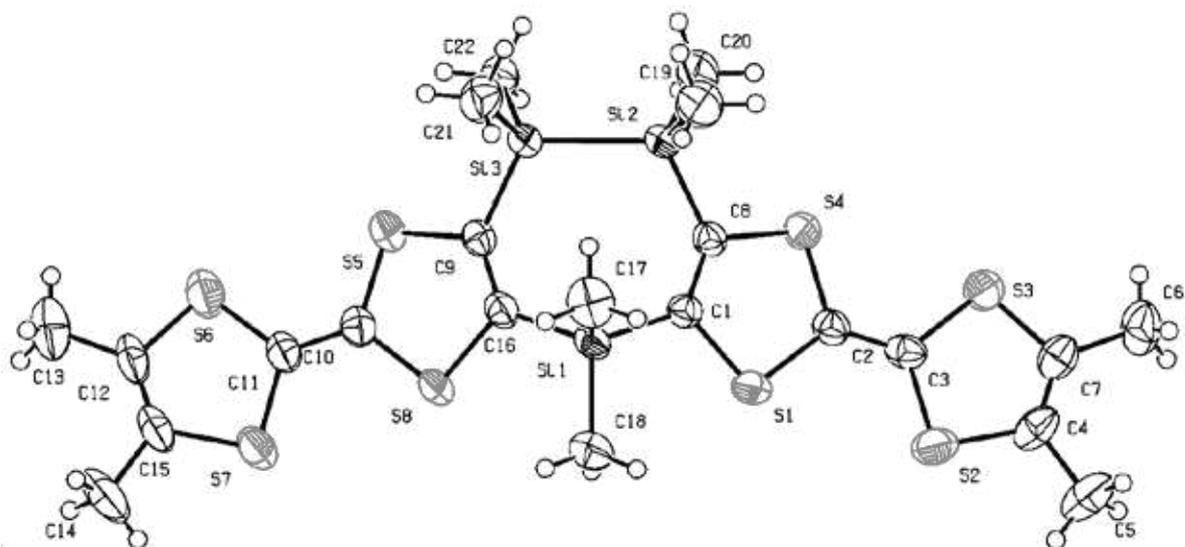
Bond lengths [Å] and angles [°].

S(4)-C(2)	1.755(5)	C(12)-Si(2)-C(8)	109.8(2)
S(4)-C(8)	1.764(4)	C(8)#1-Si(2)-C(8)	103.0(3)
S(1)-C(2)	1.760(5)	C(7)-S(3)-C(3)	96.0(2)
S(1)-C(1)	1.783(5)	C(9)-Si(1)-C(10)	106.0(3)
Si(2)-C(11)	1.848(7)	C(9)-Si(1)-C(1)	110.5(2)
Si(2)-C(12)	1.855(7)	C(10)-Si(1)-C(1)	107.3(2)
Si(2)-C(8)#1	1.875(4)	C(9)-Si(1)-Si(1)#1	113.8(2)
Si(2)-C(8)	1.875(4)	C(10)-Si(1)-Si(1)#1	106.46(18)
S(3)-C(7)	1.761(5)	C(1)-Si(1)-Si(1)#1	112.32(13)
S(3)-C(3)	1.763(5)	C(3)-S(2)-C(4)	95.9(2)
Si(1)-C(9)	1.864(5)	C(1)-C(8)-S(4)	117.1(3)
Si(1)-C(10)	1.866(5)	C(1)-C(8)-Si(2)	127.2(3)
Si(1)-C(1)	1.880(4)	S(4)-C(8)-Si(2)	115.5(2)
Si(1)-Si(1)#1	2.400(3)	C(3)-C(2)-S(4)	123.0(4)
S(2)-C(3)	1.758(5)	C(3)-C(2)-S(1)	124.2(4)
S(2)-C(4)	1.762(5)	S(4)-C(2)-S(1)	112.8(3)
C(8)-C(1)	1.359(6)	C(8)-C(1)-S(1)	115.4(3)
C(2)-C(3)	1.337(6)	C(8)-C(1)-Si(1)	128.2(3)
C(4)-C(7)	1.322(7)	S(1)-C(1)-Si(1)	116.4(2)
C(4)-C(5)	1.515(7)	C(2)-C(3)-S(2)	124.1(4)
C(6)-C(7)	1.500(7)	C(2)-C(3)-S(3)	122.8(4)
		S(2)-C(3)-S(3)	113.1(3)
C(2)-S(4)-C(8)	96.5(2)	C(7)-C(4)-C(5)	127.8(5)
C(2)-S(1)-C(1)	96.4(2)	C(7)-C(4)-S(2)	117.5(4)
C(11)-Si(2)-C(12)	107.3(4)	C(5)-C(4)-S(2)	114.6(4)
C(11)-Si(2)-C(8)#1	113.49(18)	C(4)-C(7)-C(6)	126.5(5)
C(12)-Si(2)-C(8)#1	109.8(2)	C(4)-C(7)-S(3)	117.1(4)
C(11)-Si(2)-C(8)	113.49(18)	C(6)-C(7)-S(3)	116.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y,-z+3/2

(DMTTF)₂(SiMe₂)(Si₂Me₄) beta (β-9)

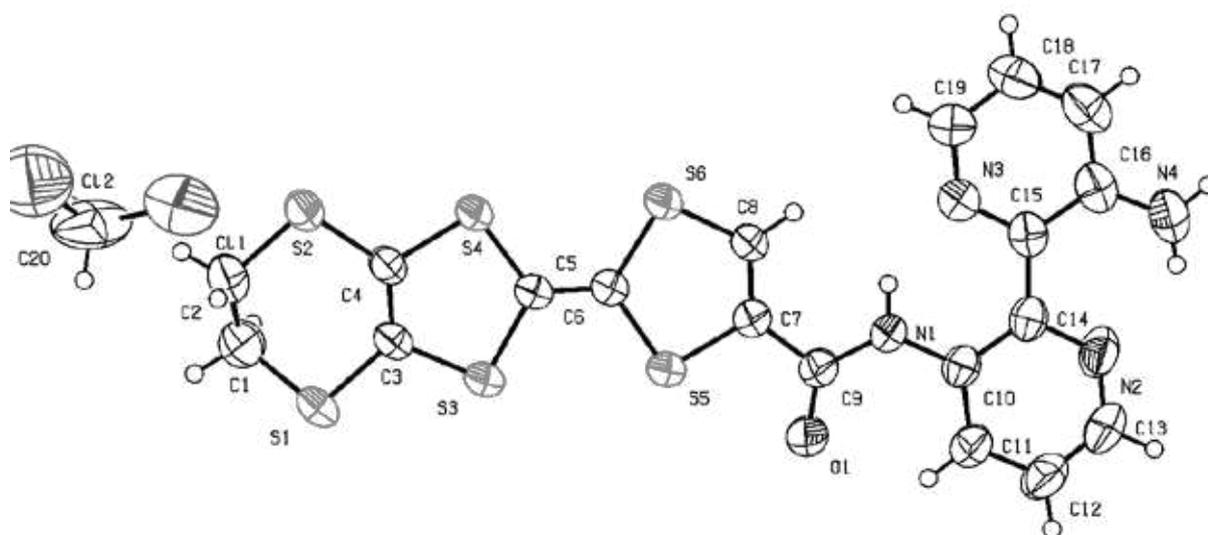


Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ S ₈ Si ₃	
Formula weight	635.21	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 9.4001(8) b = 12.3382(9) c = 14.7737(12)	α = 108.511(5)° β = 99.465(8)° γ = 98.990(7)°
Volume (Å ³)	1562.4(2)	
Z	2	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.350	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.699	
F(000)	664	
Crystal size (mm)	? x ? x ?	
Theta range for data collection (°)	2.25 to 23.00	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	30754	
Independent reflections	4341	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	4341 / 0 / 298	
Goodness-of-method on F ²	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.0870	
R indices (all data)	R1 = 0.1113, wR2 = 0.1014	
Largest diff. peak and hole (eA ⁻³)	0.334 and -0.267	

Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(8)	1.346(6)	C(4)-C(7)-C(6)	127.5(5)
C(1)-S(1)	1.785(5)	C(4)-C(7)-S(3)	116.9(4)
C(1)-Si(1)	1.880(5)	C(6)-C(7)-S(3)	115.5(4)
C(2)-C(3)	1.341(6)	C(1)-C(8)-S(4)	117.2(4)
C(2)-S(4)	1.754(5)	C(1)-C(8)-Si(2)	129.5(4)
C(2)-S(1)	1.761(5)	S(4)-C(8)-Si(2)	113.2(3)
C(3)-S(2)	1.747(5)	C(16)-C(9)-S(5)	116.1(4)
C(3)-S(3)	1.754(5)	C(16)-C(9)-Si(3)	130.7(4)
C(4)-C(7)	1.326(7)	S(5)-C(9)-Si(3)	113.1(3)
C(4)-C(5)	1.514(7)	C(11)-C(10)-S(5)	124.7(4)
C(4)-S(2)	1.768(6)	C(11)-C(10)-S(8)	122.5(4)
C(6)-C(7)	1.514(7)	S(5)-C(10)-S(8)	112.9(3)
C(7)-S(3)	1.756(5)	C(10)-C(11)-S(6)	123.4(4)
C(8)-S(4)	1.766(5)	C(10)-C(11)-S(7)	122.8(4)
C(8)-Si(2)	1.896(5)	S(6)-C(11)-S(7)	113.8(3)
C(9)-C(16)	1.343(6)	C(15)-C(12)-C(13)	127.6(5)
C(9)-S(5)	1.776(5)	C(15)-C(12)-S(6)	117.1(4)
C(9)-Si(3)	1.881(5)	C(13)-C(12)-S(6)	115.3(5)
C(10)-C(11)	1.349(6)	C(12)-C(15)-C(14)	127.3(5)
C(10)-S(5)	1.745(5)	C(12)-C(15)-S(7)	117.3(4)
C(10)-S(8)	1.754(5)	C(14)-C(15)-S(7)	115.4(5)
C(11)-S(6)	1.750(5)	C(9)-C(16)-S(8)	116.4(4)
C(11)-S(7)	1.750(5)	C(9)-C(16)-Si(1)	129.5(4)
C(12)-C(15)	1.324(7)	S(8)-C(16)-Si(1)	114.1(3)
C(12)-C(13)	1.501(7)	C(2)-S(1)-C(1)	96.1(2)
C(12)-S(6)	1.758(6)	C(3)-S(2)-C(4)	95.6(3)
C(14)-C(15)	1.516(8)	C(3)-S(3)-C(7)	96.1(3)
C(15)-S(7)	1.760(6)	C(2)-S(4)-C(8)	96.0(2)
C(16)-S(8)	1.779(5)	C(10)-S(5)-C(9)	95.6(2)
C(16)-Si(1)	1.886(5)	C(11)-S(6)-C(12)	95.0(3)
C(17)-Si(1)	1.860(5)	C(11)-S(7)-C(15)	94.8(3)
C(18)-Si(1)	1.870(5)	C(10)-S(8)-C(16)	95.3(2)
C(19)-Si(2)	1.863(6)	C(17)-Si(1)-C(18)	110.1(3)
C(20)-Si(2)	1.865(5)	C(17)-Si(1)-C(1)	109.7(2)
C(21)-Si(3)	1.865(5)	C(18)-Si(1)-C(1)	107.5(2)
C(22)-Si(3)	1.873(5)	C(17)-Si(1)-C(16)	109.8(2)
Si(2)-Si(3)	2.352(2)	C(18)-Si(1)-C(16)	107.1(2)
		C(1)-Si(1)-C(16)	112.5(2)
C(8)-C(1)-S(1)	115.3(4)	C(19)-Si(2)-C(20)	107.4(3)
C(8)-C(1)-Si(1)	129.3(4)	C(19)-Si(2)-C(8)	108.2(2)
S(1)-C(1)-Si(1)	115.3(3)	C(20)-Si(2)-C(8)	106.5(3)
C(3)-C(2)-S(4)	124.0(4)	C(19)-Si(2)-Si(3)	112.7(2)
C(3)-C(2)-S(1)	123.7(4)	C(20)-Si(2)-Si(3)	106.55(19)
S(4)-C(2)-S(1)	112.2(3)	C(8)-Si(2)-Si(3)	114.98(16)
C(2)-C(3)-S(2)	123.7(4)	C(21)-Si(3)-C(22)	109.3(3)
C(2)-C(3)-S(3)	122.6(4)	C(21)-Si(3)-C(9)	108.4(2)
S(2)-C(3)-S(3)	113.7(3)	C(22)-Si(3)-C(9)	107.0(2)
C(7)-C(4)-C(5)	127.7(6)	C(21)-Si(3)-Si(2)	111.04(18)
C(7)-C(4)-S(2)	117.3(4)	C(22)-Si(3)-Si(2)	105.91(17)
C(5)-C(4)-S(2)	114.9(5)	C(9)-Si(3)-Si(2)	114.95(1)

EDT-TTF-CONH-bypiridine-NH₂ · CH₂Cl₂ (16a)



Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ C ₁₂ N ₄ OS ₆	
Formula weight	591.63	
Temperature (K)	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions (Å)	a = 11.8333(9)	α = 90°
	b = 5.1318(3)	β = 93.540(10)°
	c = 40.565(4)	γ = 90°
Volume (Å ³)	2458.6(3)	
Z	4	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.598	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.797	
F(000)	1208	
Crystal size (mm)	0.80 x 0.55 x 0.06	
Theta range for data collection (°)	2.36 to 25.96	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -6 ≤ k ≤ 6, -49 ≤ l ≤ 49	
Reflections collected	12385	
Independent reflections	4470	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	3406 / 0 / 298	
Goodness-of-method on F ²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1889	
R indices (all data)	R1 = 0.0810, wR2 = 0.1992	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.912 and -0.731	

Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.478(8)	N(1)-C(9)-C(7)	116.0(4)
C(1)-S(1)	1.768(6)	C(11)-C(10)-N(1)	122.0(4)
C(2)-S(2)	1.774(5)	C(11)-C(10)-C(14)	118.4(4)
C(3)-C(4)	1.339(6)	N(1)-C(10)-C(14)	119.6(4)
C(3)-S(3)	1.729(5)	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(5)
C(3)-S(1)	1.743(4)	C(13)-C(12)-C(11)	118.3(5)
C(4)-S(2)	1.745(5)	N(2)-C(13)-C(12)	124.4(5)
C(4)-S(4)	1.751(4)	N(2)-C(14)-C(10)	119.0(4)
C(5)-C(6)	1.322(6)	N(2)-C(14)-C(15)	115.9(4)
C(5)-S(4)	1.748(4)	C(10)-C(14)-C(15)	125.0(4)
C(5)-S(3)	1.756(4)	N(3)-C(15)-C(16)	119.0(4)
C(6)-S(5)	1.762(4)	N(3)-C(15)-C(14)	117.1(4)
C(6)-S(6)	1.763(4)	C(16)-C(15)-C(14)	123.9(4)
C(7)-C(8)	1.340(6)	N(4)-C(16)-C(17)	118.5(5)
C(7)-C(9)	1.473(6)	N(4)-C(16)-C(15)	124.2(5)
C(7)-S(5)	1.740(4)	C(17)-C(16)-C(15)	117.3(5)
C(8)-S(6)	1.718(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.9(5)
C(9)-O(1)	1.219(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.1(6)
C(9)-N(1)	1.351(5)	N(3)-C(19)-C(18)	121.5(6)
C(10)-C(11)	1.391(6)	C(9)-N(1)-C(10)	128.5(4)
C(10)-N(1)	1.395(5)	C(13)-N(2)-C(14)	120.0(5)
C(10)-C(14)	1.425(6)	C(19)-N(3)-C(15)	122.2(4)
C(11)-C(12)	1.374(7)	C(3)-S(1)-C(1)	99.1(3)
C(12)-C(13)	1.338(8)	C(4)-S(2)-C(2)	104.1(2)
C(13)-N(2)	1.325(7)	C(3)-S(3)-C(5)	95.17(19)
C(14)-N(2)	1.347(6)	C(5)-S(4)-C(4)	95.1(2)
C(14)-C(15)	1.473(6)	C(7)-S(5)-C(6)	95.25(19)
C(15)-N(3)	1.349(6)	C(8)-S(6)-C(6)	94.84(19)
C(15)-C(16)	1.429(6)	Cl(1)-C(20)-Cl(2)	112.6(4)
C(16)-N(4)	1.361(6)		
C(16)-C(17)	1.396(8)		
C(17)-C(18)	1.364(9)		
C(18)-C(19)	1.372(8)		
C(19)-N(3)	1.318(6)		
Cl(1)-C(20)	1.603(11)		
C(20)-Cl(2)	1.923(11)		
C(2)-C(1)-S(1)	116.5(5)		
C(1)-C(2)-S(2)	115.6(5)		
C(4)-C(3)-S(3)	118.1(3)		
C(4)-C(3)-S(1)	127.3(4)		
S(3)-C(3)-S(1)	114.6(2)		
C(3)-C(4)-S(2)	128.2(3)		
C(3)-C(4)-S(4)	117.0(4)		
S(2)-C(4)-S(4)	114.8(2)		
C(6)-C(5)-S(4)	124.3(3)		
C(6)-C(5)-S(3)	121.2(3)		
S(4)-C(5)-S(3)	114.6(2)		
C(5)-C(6)-S(5)	122.1(3)		
C(5)-C(6)-S(6)	124.0(3)		
S(5)-C(6)-S(6)	113.9(2)		
C(8)-C(7)-C(9)	130.0(4)		
C(8)-C(7)-S(5)	116.6(3)		
C(9)-C(7)-S(5)	113.3(3)		
C(7)-C(8)-S(6)	119.1(3)		
O(1)-C(9)-N(1)	125.3(4)		
O(1)-C(9)-C(7)	118.7(4)		

Ce travail de thèse s'intéresse d'une part aux dimères rigides de tétrathiafulvalène (TTF) et à la modulation de la valence mixte intramoléculaire et, d'autre part, à des dérivés tris(TTF) possédant la capacité de conduire par auto-assemblage à des organogels et fibres, éventuellement présentant une chiralité supramoléculaire.

Lors d'une première partie, des composés de type $(\text{TTF})_2(\text{XY})$ ($\text{X} = \text{PPh}$, $\text{Y} = \text{PPh}$ ou SiMe_2) ont été synthétisés et caractérisés par diffraction de rayons X sur monocristal. Leur réactivité et chimie de coordination ont été étudiées et l'état de valence mixte intramoléculaire dans les espèces oxydées a été caractérisé par des moyens spectroscopiques et théoriques.

Dans la deuxième partie, une nouvelle famille de composés qui allient propriétés électroactives, grâce aux unités TTF, avec un haut degré d'organisation supramoléculaire hélicoïdale est introduite. Le composé $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{SEt})_2]_3$ montre de bonnes propriétés de gélification dans les solvants chlorés. Un xérogel, formé par deux types de fibres, est obtenu et devient conducteur à la suite du dopage à l'iode. Les composés (*S*)- et (*R*)- $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{S-2-méthylbutyle})_2]_3$, possédant des groupes isopentyle chiraux, forment des fibres d'une seule hélicité, comme indiqué par des études de microscopie optique et électronique de balayage, de spectroscopie de dichroïsme circulaire et par calculs de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire.

Mots-clés : tétrathiafulvalène, valence mixte intramoléculaire, chiralité, agrégats supramoléculaires, organogels, symétrie C_3 .

This work deals with, on the one hand, rigid tetrafulvalene (TTF) dimers and the modulation of intramolecular mixed valence and, on the other hand, tris(TTF) derivatives which can auto-assemble to form organogels and fibres that might present supramolecular chirality.

In the first part, compounds of the type $(\text{TTF})_2(\text{XY})$ ($\text{X} = \text{PPh}$, $\text{Y} = \text{PPh}$ or SiMe_2) were synthesised and characterised by X-ray diffraction on single crystal. Their reactivity and coordination chemistry were studied and the intramolecular mixed valence state in the oxidised species was characterised by spectroscopic and theoretic means.

In the second part, a new family of compounds which combine electroactive properties thanks to the TTF moieties with a high degree of helical supramolecular organisation is introduced. The compound $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{SEt})_2]_3$ shows good gelation properties in chlorinated solvents. A xerogel composed by two types of fibres was formed and becomes conductive following doping with iodine. The compounds (*S*)- and (*R*)- $\text{Ph}[\text{CONH-bipy-NHCO-TTF}(\text{S-2-methylbutyl})_2]_3$, which have chiral isopentyl groups, form fibres that show only one helicity, as showed by optical and scanning electron microscopy studies, by circular dichroism spectroscopy and by molecular mechanics and molecular dynamics calculations.

Keywords: tetrathiafulvalene, intramolecular mixed valence, chirality, supramolecular aggregates, organogels, C_3 symmetry.