



**HAL**  
open science

# HALOBISMUTHATES ET HALOANTIMONATES DE VIOLOGÈNE : FERROÉLECTRICITÉ ET TRANSFERT DE CHARGE PHOTO-INDUIT

Nicolas Leblanc

► **To cite this version:**

Nicolas Leblanc. HALOBISMUTHATES ET HALOANTIMONATES DE VIOLOGÈNE : FERROÉLECTRICITÉ ET TRANSFERT DE CHARGE PHOTO-INDUIT. Chimie inorganique. Université d'Angers, 2011. Français. NNT : . tel-00982739

**HAL Id: tel-00982739**

**<https://theses.hal.science/tel-00982739>**

Submitted on 24 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.

# HALOBISMUTHATES ET HALOANTIMONATES DE VIOLOGÈNE : FERROÉLECTRICITÉ ET TRANSFERT DE CHARGE PHOTO-INDUIT

**Thèse de doctorat**  
Spécialité : Chimie Inorganique Moléculaire

**Ecole doctorale 3MPL**

**Présentée et soutenue publiquement**

Le Lundi 5 Décembre 2011  
À l'UFR Sciences d'Angers

**par NICOLAS LEBLANC**

**Devant le jury ci-dessous :**

<b>Olivier GUILLOU</b>	<i>Rapporteur</i>	<b>Professeur à Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rennes</b>
<b>Olivier MENTRÉ</b>	<i>Rapporteur</i>	<b>Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Lille</b>
<b>Annie K. POWELL</b>	<i>Examineur</i>	<b>Professeur à l'Université de Karlsruhe</b>
<b>Stéphane JOBIC</b>	<i>Président du Jury</i>	<b>Directeur de recherche CNRS à l'Université de Nantes</b>
<b>Narcis AVARVARI</b>	<i>Examineur</i>	<b>Directeur de Recherche CNRS à l'Université d'Angers</b>
<b>Claude PASQUIER</b>	<i>Examineur</i>	<b>Professeur à l'Université Paris-Sud d'Orsay</b>
<b>Nicolas MERCIER</b>	<i>Directeur de thèse</i>	<b>Professeur à l'Université d'Angers</b>



*'On peut comparer le monde à un bloc de cristal aux facettes innombrables. Selon sa structure et sa position, chacun de nous voit certaines facettes. Tout ce qui peut nous passionner, c'est de découvrir un nouveau tranchant, un nouvel espace'*

*Alberto Giacometti*

*A mes parents,*

*A mes frères...*



## *Remerciements*

Je ne peux évidemment pas quitter le laboratoire sans remercier les personnes que j'ai si souvent côtoyé pendant ces trois années, voir plus pour certains. Je commencerai par mon directeur de thèse, Nicolas Mercier. Je voudrais te re-Mercier Nicolas☺, pour m'avoir inculqué la passion de la « cristallographie », matière que j'ai réellement appréciée en fin de L3. En trois ans, tu m'as également permis d'être plus rigoureux, notamment au niveau du dialogue (écouter les questions jusqu'au bout !), du raisonnement scientifique, ou encore dans l'écriture du manuscrit. En bref, ces trois ans de thèse m'ont été bénéfiques et c'est ce que je retiens de cette expérience. Merci !

Je remercie également l'équipe « Conducteurs Moléculaires et Haute Pression » du LPS d'Orsay (Claude, Pascale, Miguel, Wafa, Denis, Hélène ?) de m'avoir accueilli si chaleureusement. Remerciement particulier pour Claude et Pascale pour m'avoir formé à la préparation et aux mesures diélectriques de mes échantillons : je vais revenir vous voir histoire de ne pas perdre la main !

Merci à Sergey et Lika de m'avoir conseillé et aidé dans la résolution de structures RX complexes.

Merci également à mes quatre compères Wenhua et Mag', Lionel, et enfin Thomas, pour leur aide respectivement en cristallographie, électrochimie-orga (hydrazine quand tu nous tiens !), et en chimie théorique. J'ai apprécié votre compagnie tant sur le plan personnel que professionnel !

Je remercie tous nos collaborateurs externes qui ont contribué à ce travail de thèse : Alain Mari (RPE), Guillaume Mabilieu et Romain Mallet (EDX/MEB) et Benjamin Siegler (RMN).

Je remercie également les autres permanents du MOLTECH, dont Patrick Batail le directeur, ainsi que les différents thésards/post-doc, avec qui j'ai passé de très bons moments. La liste serait très longue et donc pour plus de clarté, je n'en ferais pas, mais les personnes concernées se reconnaîtront (bien reçu Tango/Charlie). Néanmoins, spéciale dédicace à la team Tarot !!! On y retrouve Mag', mon 10 de cœur favori, Thomas & Servane, Maïténa, Mimiche, Marie & Flavien, et enfin Victo. Après ce petit moment de détente, je reviens à des remerciements plus posés... Marie, depuis la deuxième année de fac on est resté liés comme les dix doigts d'une moufle, allant même jusqu'à partager mon bureau, pendant cette longue période de rédaction. Tu m'as toujours soutenu et encouragé, et rien que pour ça tu vas me manquer, encore merci !

Merci également aux membres du jury, d'avoir accepté de présider cette soutenance.

Enfin j'adresse des remerciements tous particuliers à mes parents et à mes frères, pour avoir suivi de près ou de loin l'avancée de cette thèse, et pour m'avoir supporté et encouragé jusqu'au bout de ces trois ans. Merci !!!!!!!!



# Table des matières

<b>Introduction générale : Les hybrides organique-inorganique, contexte de l'étude .....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 : Propriétés diélectriques et électroniques dans les hybrides halométallates de méthylviologène du type : <math>(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}</math> avec <math>M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}</math> ; <math>X,X'=Cl, Br, I</math> .....</b>	<b>15</b>
A - Introduction aux ferroélectriques.....	17
A.1 - Rappel historique .....	17
A.2 - Définition.....	18
A.3 - Relation groupes / sous-groupes dans les classes cristallines .....	19
A.4 - Mécanismes de transitions ferroélectriques et d'inversion de polarisation.....	20
A.4.1 - Transition ordre-désordre.....	20
A.4.2 - Transition displacive .....	23
A.5 - Caractérisation d'un ferroélectrique .....	25
A.5.1 - Transition de phase et paramètre d'ordre .....	25
A.5.2 - Mesures diélectriques principales.....	27
A.6 - Principaux matériaux ferroélectriques .....	29
B - Etudes des propriétés diélectriques, optiques et électroniques d'halométallates de viologène du type $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$ ( $V=MV^{2+}$ ; $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$ ; $X,X'=Cl, Br, I$ ) .....	33
B.1 - Origine de l'étude- $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$ .....	33
B.1.1 - Synthèse .....	34
B.1.2 - Description et étude structurale.....	34
B.1.3 - Corrélation entre la stéréoactivité de la paire libre $6s^2$ du $Bi^{3+}$ et le gap de $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$ .....	39
B.1.4 - Transition ferroélectrique et effet pyroélectrique .....	41
B.2 - Système $MV^{2+}/Bi^{3+}/X$ ( $X=Cl, Br, I$ ) -Substitution de $Br^-$ par $Cl^-$ ou $I^-$ .....	45
B.3 - $(MV)[SbX_5]_{\infty}$ ( $X=Cl, Br, I$ ) - substitution de $Bi^{3+}$ par $Sb^{3+}$ .....	48
B.3.1 - Cas de $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$ .....	49
B.3.2 - Cas de $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$ .....	53
B.4 - Résumé du système $MV^{2+}/M^{III}/X$ composés $(MV)[M^{III}X_5]_{\infty}$ ( $M^{III}=Sb^{3+}, Bi^{3+}$ , $X=Cl, Br, I$ ) .....	56
B.5 - Système $MV^{2+}/Bi^{3+}/Cl/Br^-$ : Hybrides $(MV)[Bi(Cl_{5-x}Br_x)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 5$ .....	58
B.6 - Système $MV^{2+}/Sb^{3+}/Cl/Br^-$ : Hybrides $(MV)[Sb(Cl_{5-x}Br_x)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 5$ .....	62
B.7 - Système $MV^{2+}/Bi^{3+}, Sb^{3+}/Cl/I^-$ : Hybrides $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$ et $(MV)[SbI_3Cl_2]_{\infty}$ .....	66
B.7.1 - Description Structurale.....	66
B.7.2 - Mesures diélectriques et ferroélectricité sur $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$ .....	70
B.8 - Système $MV^{2+}/Sb^{3+}/Br/I^-$ : Hybride $(MV)[SbBr_{3,8}I_{1,2}]_{\infty}$ .....	73
C - Conclusion et perspectives.....	77
C.1 - Conclusion .....	77
C.2 - Perspective : Substitution du méthylviologène par des dérivés.....	80
D - Bibliographie .....	82



**Chapitre 2 : Etude des propriétés de transfert de charge photo-induit dans les halométallates de viologène du type :  $(V)_{n+1}[M^{III}_{2n}X_{8n+2}]$  avec  $V^{2+}$ =méthylviologène et dérivés ;  $M^{III}$ = $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  ;  $X=Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $n=1,2,3,\infty$**

.....	<b>89</b>
A - Introduction .....	92
A.1 - Rappels.....	92
A.1.1 - Transfert de charge photo-induit (TCPI) dans les systèmes donneur-accepteur neutres.....	92
A.1.2 - Recombinaison de charge.....	93
A.2 - Complexes de méthylviologène à transfert de charge.....	94
A.2.1 - Le viologène : Définition, propriétés redox et applications.....	94
A.2.2 - Transfert de charge photo-induit et photochromisme dans les complexes de méthylviologène.....	96
A.2.3 - Transfert de charge photo-induit et état de charges séparées stable.....	98
A.2.4 - Paramètres influençant les processus de séparation photo-induite et de recombinaison des charges dans les complexes $[D, MV^{2+}]$ .....	98
B - Origine de l'étude .....	100
B.1 - Photochromisme dans le chlorobismuthate de méthylviologène $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ .....	100
B.2 - Cas de $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ .....	102
B.3 - $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ et $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ : Deux composés, une même famille.....	103
B.4 - Objectifs de l'étude .....	106
C - Influence de la taille de l'oligomère (n) sur les propriétés de TCPI dans la série $(MV)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$ .....	107
C.1 - Synthèse .....	108
C.2 - Données cristallographiques.....	108
C.3 - Description structurale .....	110
C.3.1 - Etape de déshydratation de $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$ [1a].....	110
C.3.2 - Etape de déshydratation de $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$ [2a].....	111
C.3.3 - Nature des contacts $N^+ \dots Cl$ dans [1b], [2b] et $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ .....	112
C.3.4 - Nature des polyèdres dans [1b], [2b] et $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ .....	113
C.4 - Propriétés optiques .....	114
C.4 - Conclusion.....	116
C.5 - Cas de $(MV)[BiCl_5]_{\infty}$ .....	117
C.6 - Propriétés de conductivité de l'hybride $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$ [2b].....	121
D - Substitution de $Bi^{3+}$ par $Sb^{3+}$ : Etude du composé $(MV)[Sb_2Cl_8]_{\infty}$ .....	123
D.1 - Synthèse .....	123
D.2 - Propriétés optiques.....	123
D.3 - Description Structurale et discussion .....	124
E - Influence de la nature du viologène .....	126
E.1 - Synthèse et propriétés redox des dérivés du viologène.....	127
E.1.1 - Synthèse.....	127
E.1.2 - Propriétés Redox.....	130
E.2 - Synthèse des hybrides.....	131
E.3 - Propriétés optiques .....	132
E.4 - Description structurale et discussion .....	135

E.4.1 - (AmMeV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> vs (MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	137
E.4.2 - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] vs (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] .....	138
E.4.3 - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (MeMoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] .....	140
<b>F - Influence de l'halogène .....</b>	<b>144</b>
F.1 - Synthèse .....	144
F.2 - Données cristallographiques .....	144
F.3 - Propriétés optiques .....	146
F.4 - Description structurale et discussion .....	147
F.4.1 - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] .....	147
F.4.2 - (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b] vs (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ] [2bI <sub>0,4</sub> ] .....	148
<b>G - Conclusion .....</b>	<b>150</b>
<b>H - Bibliographie .....</b>	<b>152</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>157</b>
<b>Annexe A : Partie Expérimentale .....</b>	<b>159</b>
A.1 Appareillages .....	161
A.1.1 Diffraction des rayons X sur Monocristal .....	161
A.1.2 Diffraction des rayons X sur poudre .....	161
A.1.3 Analyses Thermiques .....	161
A.1.4 Préparation et irradiation des échantillons .....	161
A.1.5 Analyses Spectroscopiques .....	162
A.1.6 Caractérisation électrochimique .....	162
A.1.7 Mesures Diélectriques .....	163
A.2 Synthèse des précurseurs « viologène » .....	169
A.2.1 Viologènes Symétriques .....	169
A.2.1.a Aminoviologène – AmV <sup>2+</sup> .....	169
A.2.1.b Méthoxyviologène – MoV <sup>2+</sup> .....	172
A.2.1.c Cyanométhylviologène - CMV <sup>2+</sup> .....	173
A.2.2 Viologènes Dissymétriques .....	175
A.2.2.a Méthylméthoxyviologène – MeMoV <sup>2+</sup> .....	175
A.2.2.b Aminométhylviologène – AmMeV <sup>2+</sup> .....	176
A.3 Références bibliographiques .....	178
A.4 Synthèse Solvothermale .....	179
A.4.1 Mode opératoire .....	179
A.4.2 Caractérisation .....	182
A.4.2.1 (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ], 1,7 H <sub>2</sub> O [1a] et (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] [1b] .....	182
A.4.2.2 (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ], 1,7 H <sub>2</sub> O [2a] et (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b] .....	183
A.4.2.3 (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ], 1,5 H <sub>2</sub> O [2aI <sub>0,4</sub> ] et (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ] [2bI <sub>0,4</sub> ] .....	184
A.4.2.4 Solution Solide (MV)[BiCl <sub>5-x</sub> Br <sub>x</sub> ] <sub>∞</sub> 0 ≤ x ≤ 5 .....	185
A.4.2.5 (MV)[BiI <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	187
A.4.2.6 (MV)[Bi <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	187
A.4.2.7 Solution Solide (MV)[SbCl <sub>5-x</sub> Br <sub>x</sub> ] <sub>∞</sub> 0 ≤ x ≤ 5 .....	190

A.4.2.8	(MV)[SbBr <sub>3,8</sub> I <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	191
A.4.2.9	(AmV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	191
A.5	Synthèse par diffusion lente liquide-gaz .....	192
A.5.1	Mode opératoire .....	192
A.5.2	Caractérisation .....	194
A.5.2.1	(MOV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4] .....	194
A.5.2.2	(MOV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] [4 <sub>Br</sub> ] .....	195
A.5.2.3	(MeMOV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [5] .....	195
A.5.2.4	(MV)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	196
A.6	Synthèse par diffusion lente liquide-liquide .....	197
A.6.1	Mode opératoire .....	197
A.6.2	Caractérisation .....	198
A.6.2.1	(CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [6] .....	198
<b>Annexe B : Données Cristallographiques .....</b>		<b>199</b>
B.1	β-(MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	200
B.2	α-(MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	203
B.3	(MV)[BiCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	206
B.4	(MV)[BiI <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	210
B.5	(MV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	213
B.6	(MV)[SbBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	217
B.7	(MV)[BiCl <sub>3,3</sub> Br <sub>1,7</sub> ] <sub>∞</sub> .....	223
B.8	(MV)[BiCl <sub>1,3</sub> Br <sub>3,7</sub> ] <sub>∞</sub> .....	227
B.9	(MV)[SbCl <sub>3,8</sub> Br <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	231
B.10	(MV)[SbCl <sub>2,4</sub> Br <sub>2,6</sub> ] <sub>∞</sub> .....	234
B.11	(MV)[BiI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	238
B.12	(MV)[SbI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	242
B.13	(MV)[SbBr <sub>3,8</sub> I <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	245
B.14	(AmV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	248
B.15	(MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ], 1,7 H <sub>2</sub> O [1a] .....	252
B.16	(MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] [1b] .....	257
B.17	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ], 1.7H <sub>2</sub> O [2a] .....	262
B.18	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b] .....	269
B.19	(MV)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	276
B.20	(AmMeV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> [3] .....	279
B.21	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4] .....	282
B.22	(MeMoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [5] .....	286
B.23	(CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [6] .....	289
B.24	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] [4 <sub>Br</sub> ] .....	293
B.25	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ], 1.5 H <sub>2</sub> O [2aI <sub>0,4</sub> ] .....	297
B.26	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ] [2bI <sub>0,4</sub> ] .....	304

*Introduction générale : Les hybrides  
organique-inorganique, contexte de  
l'étude*

Depuis de nombreuses années, les hybrides organique-inorganique jouent un rôle important dans le développement de nanomatériaux (multi)fonctionnels de plus en plus complexes. Ils permettent de combiner, au sein d'un même matériau, les propriétés initiales des constituants organiques (flexibilité, polarisabilité, matériau filmogène...), et inorganiques (semi-conductivité, magnétisme, luminescence, propriétés optiques...), voire de posséder des propriétés supérieures à la somme des propriétés initiales (effet synergique).

Dans cette grande famille de matériaux on trouve, les polymères de coordination du type Metal-Organic-Frameworks « MoF's »<sup>[1-3]</sup> (utilisés notamment comme matériaux poreux pour le stockage de gaz et la catalyse), les composés d'intercalation (incorporant les hydroxydes doubles lamellaires<sup>[4,5]</sup>), les polyoxométallates<sup>[6,7]</sup>, les sels de radicaux cations<sup>[8,9]</sup> etc.

Notre étude porte sur une catégorie particulière d'hybrides organique-inorganique ioniques, les halo(géno)métallates organiques. Dans ce système, nous nous intéressons aux métaux des groupes 14 et 15 possédant une paire libre  $ns^2$  (typiquement  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  et  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ), dont la stéréoactivité va fortement influencer l'architecture du réseau inorganique et ses propriétés (la notion de paire libre sera discutée dans le chapitre 1) :

- Lorsqu'elle est stéréo-inactive, elle conduit à des réseaux inorganiques réguliers responsables de la conductivité des hybrides. L'exemple le plus connu concerne la semi-conduction des pérovskites hybrides d'iodostannates(II) d'alkylammonium. Utilisées comme couches semi-conductrices dans des dispositifs de transistor à effet de champ (notés Field Effect Transistors FET en anglais), ces pérovskites ont permis d'atteindre des valeurs de mobilité élevées (jusqu'à  $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), proches de celles obtenues dans les FET à base de silicium amorphe, matériau inorganique de référence.

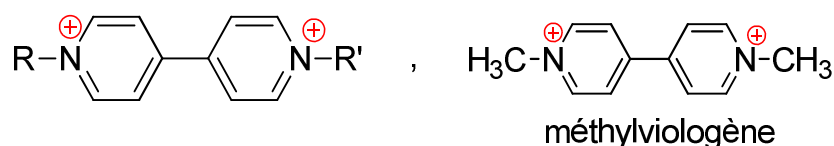
- Lorsque la paire libre est stéréo-active, elle conduit à des polyèdres de coordination asymétriques, et potentiellement à des réseaux inorganiques et à des hybrides à propriétés ONL ou ferroélectriques.

Dans la plupart de ces systèmes, les cations organiques utilisés sont du type alkylammonium et apportent la propriété filmogène aux matériaux. Principalement utilisés comme contre-ions simples, ces cations « innocents » n'apportent néanmoins aucune propriété intrinsèque au matériau.

Depuis plusieurs années, le groupe s'est intéressé au développement de nouveaux hybrides halométallates, dans lesquels sont insérés des cations organiques fonctionnels susceptibles, soit d'apporter leur propre propriété au matériau, soit de permettre la modulation des propriétés intrinsèques au réseau inorganique (en jouant sur les interactions à l'interface

cation/anion). Par exemple, le dication cystaminium  $^+H_3N-(CH_2)_2-SS-(CH_2)_2-NH_3^+$  (noté *cyst<sup>2+</sup>*), qui peut se présenter sous deux conformères stables, non plans et chiraux, a favorisé l'obtention de phases iodométallates de cystaminium non centrosymétriques à température ambiante, à propriétés optiques non linéaires (doublage de fréquence, application « switch » optiques).<sup>[10-12]</sup> L'incorporation de cations ammoniums  $X-(CH_2)_2-NH_3^+$  ( $X=I, Br, Cl$ ), via les interactions à l'interface organique/inorganique, a permis l'obtention de pérovskites idéales à faible gap BV-BC.<sup>[13]</sup>

Plus récemment, le choix s'est porté sur le développement de nouveaux hybrides halométallates, dans lesquels on incorpore un cation organique fonctionnel électro-actif : le viologène. Ce dication est issu de la diquaternisation de la 4,4'-bipyridine, le plus connu étant le méthylviologène (1,1'-diméthyle-4,4'-bipyridinium noté  $MV^{2+}$ ):



Ces entités, de par leur fort caractère accepteur d'électron (i.e.  $E^0(MV^{2+})=-0.487$  V/ESH), ont donnés de nombreux sels à transfert de charge. Le méthylviologène a notamment favorisé l'obtention de réseaux halométallates inédits, aux propriétés inédites pour ce type de système. C'est dans ce contexte que nous présentons nos travaux :

✚ Le premier chapitre est consacré à l'étude d'une nouvelle série de composés halométallates de méthylviologène (synthèse, description structurale, propriétés ferroélectriques), du type  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_\infty$  ( $MV^{2+}$ =méthylviologène ;  $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$  ;  $X,X'=Cl^-, Br^-, I^-$ ), dans laquelle le réseau inorganique  $[M^{III}(X,X')_5]^{2-}_\infty$  est constitué de chaînes infinies originales d'octaèdres  $M^{III}X_6$  trans-connectés.

✚ Le deuxième chapitre concerne l'élaboration de nouveaux hybrides halométallates de viologène, du type  $(V)_{n+1}[M^{III}_{2n}X_{8n+2}]$  ( $V^{2+}$ =méthylviologène et dérivés ;  $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$  ;  $X=Cl^-, Br^-, n=1,2,3,\infty$ ). On a tenté de déterminer les différents paramètres clés (nature du métal, de l'halogène, du viologène, taille de l'anion...), qui influencent le processus de transfert de charge photo-induit, phénomène rencontré à l'origine dans l'hybride photochrome  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ , publié récemment par un autre groupe.<sup>[14]</sup>

✚ Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale, qui précède deux annexes. L'annexe A contient une description des méthodes expérimentales utilisées et de la synthèse

des viologènes et hybrides correspondants. L'annexe B contient, en détails, les données cristallographiques des différents composés discutés tout au long de la thèse.

## Bibliographie

- [1] O. M. Yaghi; G. Li; H. Li, *Nature (London)*, **1995**, 378, 703.
- [2] H. Li; M. Eddaoudi; M. O'Keeffe; M. Yaghi, *Nature (London)*, **1999**, 402, 276.
- [3] G. Férey; C. Mellot-Draznieks; C. Serre; F. Millange; J. Dutour; S. Surblé; I. Margiolaki, *Science*, **2005**, 309, 2040.
- [4] R. Clément; A. Léaustic, Intercalation-Induced Magnetization in MPS3 Layered Compounds. In *Magnetism: Molecules to Materials II*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2003**.
- [5] T. E. Weller; M. Ellerby; S. S. Saxena; R. P. Smith; N. T. Skipper, *Nat Phys*, **2005**, 1, 39.
- [6] R. Dessapt; M. Gabard; M. Bujoli-Doeuff; P. Deniard; S. Jobic, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, **2011**, 50, 8790.
- [7] V. Coue; R. Dessapt; M. Bujoli-Doeuff; M. Evain; S. Jobic, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 3615.
- [8] T. Devic; M. Evain; Y. Moëlo; E. Canadell; P. Auban-Senzier; M. Fourmigué; P. Batail, *J Am Chem Soc*, **2003**, 125, 3295.
- [9] M. Fourmigué; P. Batail, *Chem Rev*, **2004**, 104, 5379.
- [10] N. Mercier; A.-L. Barres; M. Giffard; I. Rau; F. Kajzar; B. Sahraoui, *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 2100.
- [11] N. Louvain; N. Mercier; J. Luc; B. Sahraoui, *Eur J Inorg Chem*, **2008**, 2008, 3592.
- [12] W. Bi; N. Louvain; N. Mercier; J. Luc; I. Rau; F. Kajzar; B. Sahraoui, *Adv Mater*, **2008**, 20, 1013.
- [13] S. Sourisseau; N. Louvain; W. Bi; N. Mercier; D. Rondeau; F. Boucher; J.-Y. Buzaré; C. Legein, *Chem Mater*, **2007**, 19, 600.
- [14] G. Xu; G. C. Guo; M. S. Wang; Z. J. Zhang; W. T. Chen; J. S. Huang, *Angew Chem Int Edit*, **2007**, 46, 3249.

***Chapitre 1 : Propriétés diélectriques  
et électroniques dans les hybrides  
halométallates de méthylviologène du  
type :  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$  avec  $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$  ;  
 $X,X'=Cl, Br, I$***



## Sommaire

<b>A - Introduction aux ferroélectriques .....</b>	<b>17</b>
A.1 - Rappel historique .....	17
A.2 - Définition .....	18
A.3 - Relation groupes / sous-groupes dans les classes cristallines. ....	19
A.4 - Mécanismes de transitions ferroélectriques et d'inversion de polarisation.....	20
A.4.1 - Transition ordre-désordre.....	20
A.4.2 - Transition displacive .....	23
A.5 - Caractérisation d'un ferroélectrique.....	25
A.5.1 - Transition de phase et paramètre d'ordre .....	25
A.5.2 - Mesures diélectriques principales. ....	27
A.6 - Principaux matériaux ferroélectriques .....	29
<b>B - Etudes des propriétés diélectriques, optiques et électroniques d'halométallates de viologène du type (MV)[M<sup>III</sup>(X,X')<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (V=MV<sup>2+</sup>; M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>; X,X'=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).....</b>	<b>33</b>
B.1 - Origine de l'étude- (MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	33
B.1.1 - Synthèse .....	34
B.1.2 - Description et étude structurale en température .....	34
B.1.3 - Corrélation entre la stéréoactivité de la paire libre 6s <sup>2</sup> du Bi <sup>3+</sup> et le gap de (MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	39
B.1.4 - Transition ferroélectrique et effet pyroélectrique .....	41
B.2 - Système MV <sup>2+</sup> /Bi <sup>3+</sup> /X (X=Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ) -Substitution de Br <sup>-</sup> par Cl <sup>-</sup> ou I <sup>-</sup> .....	45
B.3 - (MV)[SbX <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> (X=Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ) - substitution de Bi <sup>3+</sup> par Sb <sup>3+</sup> .....	48
B.3.1 - Cas de (MV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	49
B.3.2 - Cas de (MV)[SbBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	53
B.4 - Résumé du système MV <sup>2+</sup> /M <sup>III</sup> /X <sup>-</sup> composés (MV)[M <sup>III</sup> X <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> (M <sup>III</sup> =Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , X=Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ) .....	56
B.5 - Système MV <sup>2+</sup> /Bi <sup>3+</sup> /Cl <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup> : Hybrides (MV)[Bi(Cl <sub>5-x</sub> Br <sub>x</sub> )] <sub>∞</sub> avec 0≤x≤5 .....	58
B.6 - Système MV <sup>2+</sup> /Sb <sup>3+</sup> /Cl <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup> : Hybrides (MV)[Sb(Cl <sub>5-x</sub> Br <sub>x</sub> )] <sub>∞</sub> avec 0≤x≤5 .....	62
B.7 - Système MV <sup>2+</sup> /Bi <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> /Cl <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> : Hybrides (MV)[BiI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> et (MV)[SbI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	66
B.7.1 - Description Structurale.....	66
B.7.2 - Mesures diélectriques et ferroélectricité sur (MV)[BiI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	70
B.8 - Système MV <sup>2+</sup> /Sb <sup>3+</sup> /Br <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> : Hybride (MV)[SbBr <sub>3,8</sub> I <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	73
<b>C - Conclusion et perspectives .....</b>	<b>77</b>
C.1 - Conclusion .....	77
C.2 – Perspective : Substitution du méthylviologène par des dérivés.....	80
<b>D - Bibliographie.....</b>	<b>82</b>

## A - Introduction aux ferroélectriques

Une partie de notre travail consiste au développement de nouveaux matériaux ferroélectriques hybrides organique-inorganique. Dans un premier temps nous présenterons, de manière non exhaustive, certaines notions sur la ferroélectricité dans les matériaux diélectriques et les différentes applications associées. Après une brève description des mesures caractéristiques principales, nous présenterons les principaux matériaux ferroélectriques organiques, inorganiques et hybrides organique-inorganique développés jusqu'à maintenant.

### A.1 - Rappel historique

En 1655 Elie Seignette, apothicaire à la Rochelle, synthétisa un médicament aux propriétés curatives multiples. Bien qu'il ait été connu principalement pour ses propriétés diurétiques, ce sel de Rochelle, ou tartrate double de sodium et de potassium, de formule  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1. 1), présente également de fortes propriétés diélectriques.<sup>\*[15,16]</sup>

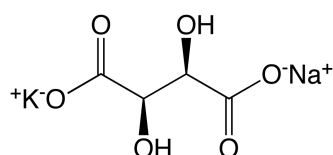


Fig. 1. 1 : Formule du sel de Rochelle ou tartrate double de sodium et de potassium (les molécules d'eau ne sont pas représentées).

En 1818, Sir David Brewster découvre ses propriétés pyroélectriques, se traduisant par une dépendance en température de la polarisation du matériau.

En 1880, ses propriétés piézoélectriques (modulation de la polarisation spontanée sous l'action d'une contrainte mécanique) sont mises en évidence par les frères Curie.

Ce n'est qu'en 1920 que la ferroélectricité est découverte par Valasek sur monocristal.<sup>[17]</sup>

Depuis, de nombreux matériaux à propriétés ferroélectriques et dérivées (piézoélectriques, pyroélectriques...) ont été développés, au profit de nouvelles technologies et applications. On peut notamment citer la conception de mémoires FeRAM (ou *Ferroelectric Random Access Memory*), de transistors ferroélectriques à effet de champ (*Ferroelectric Field Effect*

---

\* Un matériau diélectrique possède des charges localisées en surface qui n'oscillent que très peu autour de leur position d'équilibre. Pour ce type de composé on parle également d'isolant électrique.

*Transistor - FeFET*), de modulateurs électro-optiques, de super-condensateurs, de détecteurs thermiques et piézoélectriques, de multiplicateurs de fréquence...<sup>[15,16,18-22]</sup>

## A.2 - Définition

L'ensemble des matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une température de transition de phase  $T_c$  (dite température de Curie), entre un état paraélectrique (haute température) et un état polaire (basse température). Dans l'état paraélectrique, la polarisation globale du matériau est nulle sous l'application d'un champ électrique. Ce n'est que lors de la transition de phase à  $T_c$  que le matériau acquiert une polarisation non nulle en l'absence d'un champ électrique.

Par définition, à  $T < T_c$ , un matériau est ferroélectrique lorsqu'il possède une polarisation spontanée  $P_s$  qui peut être renversée sous l'action d'un champ électrique.<sup>[16,23]</sup> En pratique, un matériau ferroélectrique est divisé en domaines, dans lesquels la polarisation spontanée est uniforme et unidirectionnelle (Fig. 1. 2 - cadres en pointillés). Cependant, comme les domaines sont répartis aléatoirement dans le solide, le matériau est globalement apolaire (sauf cas d'un cristal mono-domaine). Sous l'action d'un champ électrique  $E$  les domaines, dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ, vont croître au détriment des autres moins favorablement orientés : le matériau se polarise.

Lorsque le champ électrique est suffisamment élevé le matériau est alors saturé avec une valeur maximale de la polarisation spontanée. Dans le cas d'un ferroélectrique, l'application d'un champ électrique de signe opposé s'accompagne d'une réorientation des domaines polaires dans le sens du champ (on parle également de renversement de polarisation). Cette variation de la polarisation  $P_s$  sous l'action d'un champ électrique  $E$  permet de tracer le cycle d'hystérésis caractéristique d'un ferroélectrique (Fig. 1. 2 d'après réf.<sup>[23]</sup>).

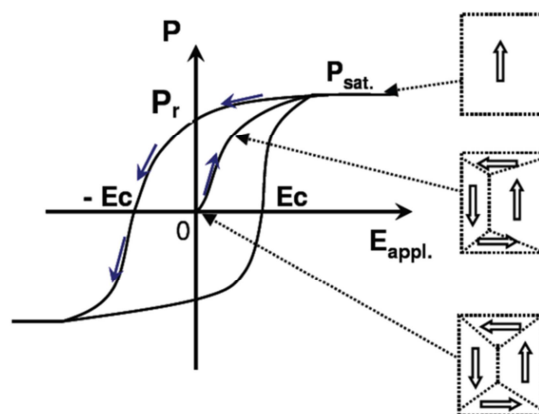


Fig. 1. 2 : Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

Cette mesure permet notamment d'acquérir les deux données caractéristiques d'un ferroélectrique à savoir, la valeur de la polarisation rémanente  $P_r$  (polarisation à champ électrique nul), et la valeur du champ coercitif  $E_c$  (champ seuil nécessaire à l'inversion de la polarisation).

### **A.3 - Relation groupes / sous-groupes dans les classes cristallines.**

L'apparition de  $P_s$  implique une symétrie polaire des cristaux dans leur phase basse température. La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels répartis sur 7 systèmes cristallins. Parmi les 32 classes cristallines possibles 11 d'entre elles sont centrosymétriques. Les cristaux appartenant à ces groupes ont par définition une polarisation nulle.

Sur les 21 groupes non-centrosymétriques restants, 20 permettent un effet piézoélectrique (déformation du réseau et apparition d'une polarisation spontanée sous l'action d'une contrainte mécanique et inversement).

Sur les 20 groupes, seulement 10 possèdent un axe polaire unique. Les cristaux appartenant à ces groupes sont dits polaires dans la mesure où ils possèdent une polarisation spontanée  $P_s$  le long de cet axe. Cette polarisation peut s'expliquer par la présence d'un ensemble d'anions et de cations dont les barycentres respectifs ne coïncident pas, donnant naissance à un moment dipolaire permanent. Etant donné que la polarisation spontanée varie avec la température ces cristaux polaires sont également dits pyroélectriques.

Dans certains cristaux pyroélectriques il est également possible de réorienter la polarisation spontanée sous l'action d'un champ électrique. De tels composés sont dits ferroélectriques.

En conclusion un matériau ferroélectrique appartient à l'une des 10 classes cristallines polaires 1,2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6 et 6mm. Selon la notation Schönflies ces 10 groupes polaires s'écrivent respectivement  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_4$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_3$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_6$ ,  $C_{6v}$ . De plus un cristal ferroélectrique est nécessairement pyroélectrique et piézoélectrique, la réciproque n'étant pas vraie.

Les diverses filiations mentionnées ci-dessus sont représentées dans la figure ci-après.

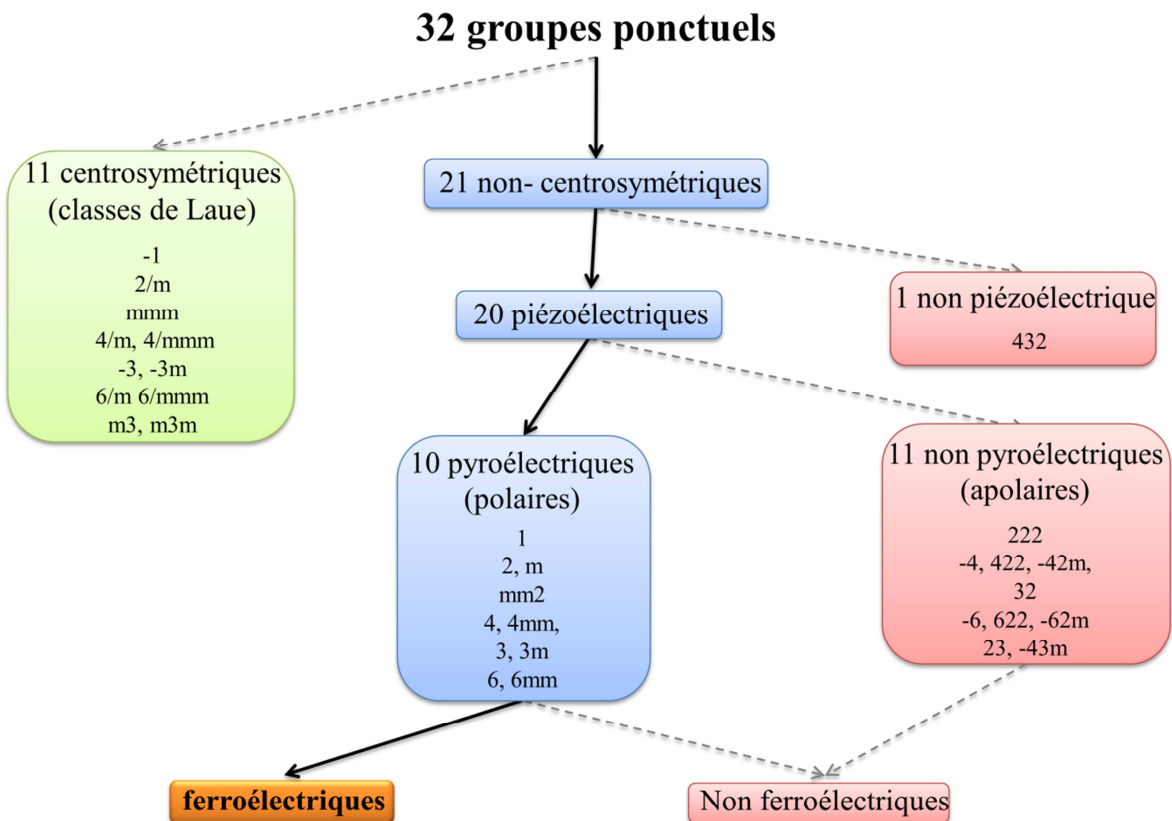


Fig. 1. 3 : Relation groupes/sous-groupes dans les classes cristallines et propriétés électriques associées

## A.4 - Mécanismes de transitions ferroélectriques et d'inversion de polarisation

Lorsqu'un matériau ferroélectrique est refroidi à une température inférieure à  $T_c$ , la transition de phase para à ferroélectrique peut être du type ordre-désordre et/ou displacive.<sup>[16]</sup>

### A.4.1 - Transition ordre-désordre

Une transition ordre-désordre a lieu dans les matériaux dont seulement l'état macroscopique de la phase paraélectrique est apolaire ( $T > T_c$ ).<sup>[16]</sup> A l'échelle de la maille il existe des dipôles permanents qui oscillent autour de différentes positions d'équilibre et ce de manière indépendante les uns par rapport aux autres (désordre orientationnel). Il en résulte une polarisation macroscopique du cristal égale à zéro ( $P_s = 0$ ). Lors de la transition de phase ( $T = T_c$ ) ces dipôles permanents s'orientent de manière concertée et ne se compensent plus

faisant apparaître une polarisation spontanée non nulle ( $P_s \neq 0$ ) dans la phase basse température ( $T < T_c$ ).

Ces dipôles permanents peuvent être associés directement à une molécule neutre de faible poids moléculaire (thiouree<sup>[24,25]</sup>, 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine 1-oxyl (tanane)<sup>[26]</sup>, 1,6-bis(2,4-dinitrophenoxy)hexa-2,4-diyne<sup>[27]</sup>, trichloroacétamide<sup>[28]</sup>, acide 1,1'-cyclohexane diacétique<sup>[29]</sup>), à des cristaux liquides<sup>[30-34]</sup>, des polymères<sup>[32,35]</sup>, des films minces d'oligomères<sup>[36]</sup> ou encore à des ions (cas notamment du nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ <sup>[37]</sup>) (Fig. 1. 4 extraite de la réf.<sup>[38]</sup>).

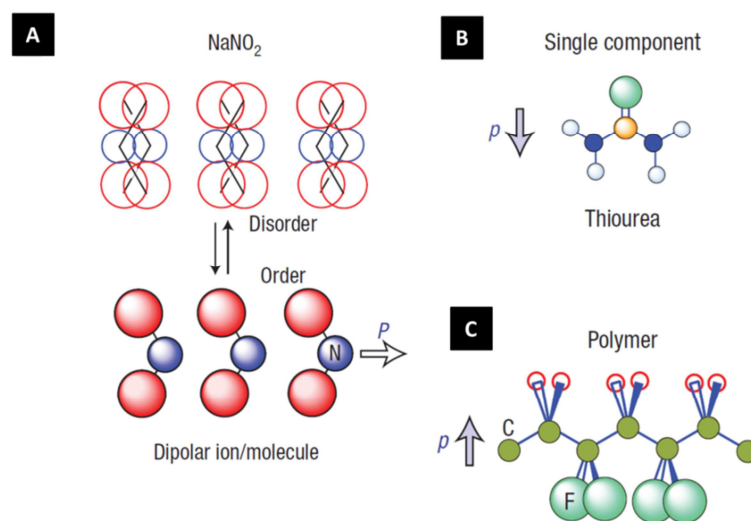


Fig. 1. 4 : Exemples de ferroélectriques du type ordre-désordre : moment dipolaire associé à un ion (i.e.  $\text{NaNO}_2$  [A]), ou à des molécules neutres de faibles (i.e. thiouree [B]) ou forts poids moléculaire (i.e. polyfluorure de vinylidène PVDF [C]).

Dans ce type de matériau à  $T < T_c$  l'inversion de la polarisation spontanée, sous l'action d'un champ électrique, est due à une réorientation des molécules selon la direction du champ.

### ➤ Cas particulier : Transition ordre-désordre par transfert de proton

Les transitions ferroélectriques par transfert de proton sont rencontrées principalement dans les matériaux organiques et hybrides organique-inorganique (i.e. sulfate de triglycine (TGS)<sup>[16,39]</sup>), mais aussi purement inorganiques comme le  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)<sup>[16,40]</sup>, qui est le matériau de référence de cette famille. Dans ce type de transition, c'est la dynamique

d'échange des protons entre les deux sites d'une liaison hydrogène qui gouverne la mise en ordre ferroélectrique du matériau.<sup>[38]</sup>

Dans la phase paraélectrique les protons occupent au moins deux positions d'équilibre de manière dynamique (désordre dynamique). Les deux sites impliqués dans la liaison hydrogène adoptent alors une géométrie apolaire. A l'échelle de la maille, la polarisation résultante est donc nulle. A  $T \leq T_c$  les deux sites portant la liaison hydrogène sont dissymétriques et les protons n'oscillent plus qu'autour d'une seule position d'équilibre. Si la mise en ordre s'effectue de manière concertée (cas d'une chaîne), cela peut induire un réseau polaire et une polarisation spontanée responsable des propriétés ferroélectriques du matériau.

Notons que le renversement de la polarisation spontanée est dû au déplacement ou au transfert collectif des protons dans le solide sous l'action d'un champ électrique.

Parmi les exemples les plus connus de matériaux ferroélectriques du type KDP, on rencontre les complexes acide-base ( $\text{KDP}^{[16,40-42]}$ ,  $\text{TGS}^{[16,39]}$ , acide squarique<sup>[43-46]</sup>, diazabicyclo[2,2,2]octane protoné ( $\text{Hdabco}^+$ )<sup>[47,48]</sup>), dans lesquels une seule entité joue le rôle d'acide et de base (même pKa), et des complexes binaires à transfert de proton (proton oscillant entre plusieurs entités de pKa différent)<sup>[49-51]</sup> (Fig. 1. 5 extraite de la réf.<sup>[38]</sup> (B et C) et adaptée de la réf.<sup>[52]</sup> (A)).

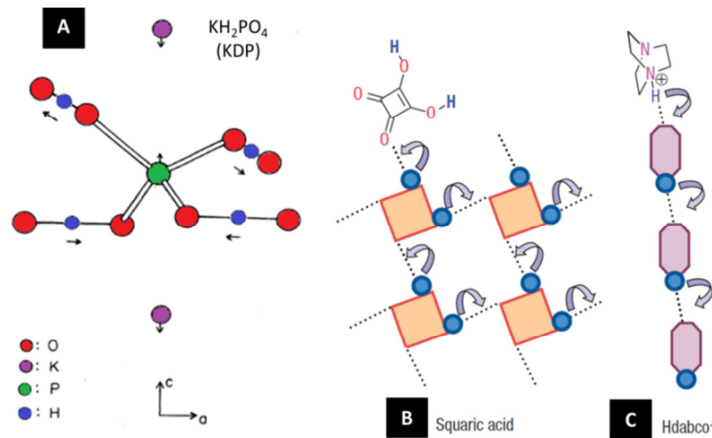


Fig. 1. 5 : Exemples de ferroélectriques inorganiques (KDP [A]) et organiques (acide squarique [B] et  $\text{Hdabco}^+$  [C])

### A.4.2 - Transition displacive

A l'inverse une transition est dite displacive lorsque le matériau, dans sa phase paraélectrique ( $T > T_c$ ), est apolaire à l'état microscopique, ce qui implique qu'à l'échelle de la maille il n'existe aucun dipôle permanent.<sup>[16]</sup> Dans la phase paraélectrique les ions occupent une seule position d'équilibre. Lors de la transition ferroélectrique ( $T \leq T_c$ ), les ions s'écartent de leur position d'équilibre, occupée dans la phase haute température, faisant apparaître une polarisation spontanée.

L'exemple le plus connu de ferroélectrique displacif concerne la famille des oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$  ou dérivés<sup>[53]</sup>, avec notamment le titanate de baryum  $BaTiO_3$ <sup>[54-57]</sup> et le multiferroïque  $BiFeO_3$ .<sup>[23,58-60]</sup> Dans  $BaTiO_3$ , l'apparition d'une polarisation spontanée à  $T \leq T_c$  est due au déplacements des ions oxydes et  $Ti^{4+}$  hors de leur position d'équilibre dans des directions opposées, créant ainsi une distorsion du réseau cristallin et un moment dipolaire permanent dans les différentes phases de plus basse température (Fig. 1. 6).

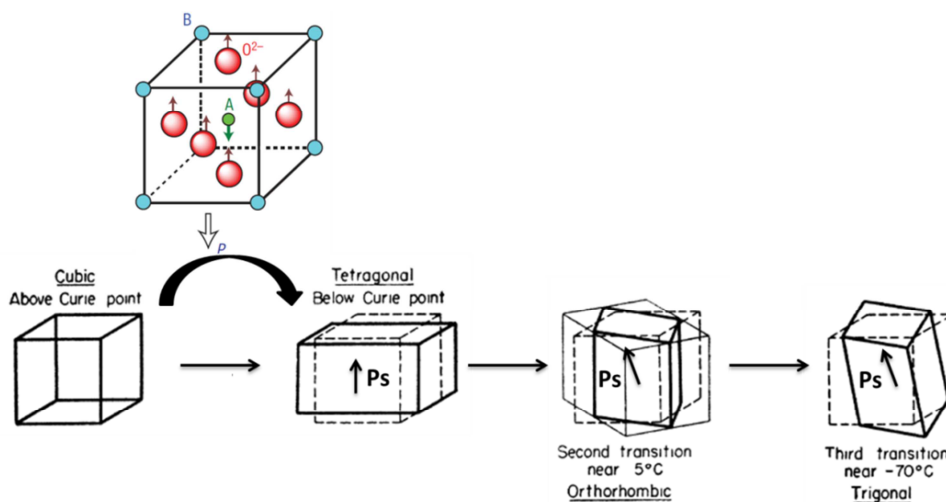


Fig. 1. 6 : Maille élémentaire de  $BaTiO_3$  dans ses 4 phases cristallines.

#### ➤ Systèmes à base de métaux du groupe 14 et 15 : Rôle de la paire libre

Dans le multiferroïque  $BiFeO_3$  ainsi que dans la majorité des pérovskites  $ABO_3$  et dérivés (avec  $A=Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), la distorsion du réseau inorganique par déplacement d'ions, et la polarisabilité ionique, est attribuée à l'activité stéréochimique de la paire libre d'électrons 6s du métal.



Dans la suite du manuscrit on verra l'importance de la paire libre des cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  dans nos systèmes. De ce fait, il est important de bien définir la notion de paire libre car certains « raccourcis » sont souvent utilisés dans la littérature.

Une paire libre est considérée comme stéréo-active lorsqu'elle perd son caractère sphérique.<sup>[61]</sup> Il est communément admis que la géométrie régulière ou déformée des entités octaédriques  $[\text{M}^{\text{a+}}\text{X}_6]^{(6-\text{a})-}$ , est seulement attribuée respectivement à la stéréo-inactivité, ou stéréo-activité de l'orbitale 5s ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ) ou 6s ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ) du métal (notée par la suite  $s^+$ ). La réalité est plus complexe. La déformation anisotrope de la densité électronique autour du métal implique également des orbitales de plus basse symétrie, en particulier les orbitales p du ligand X (notées  $p^-$ ), et une orbitale p vide du cation métallique (notée  $p^+$ ). Il s'agit finalement d'une orbitale hybride, située en haut de la bande de valence, dont la contribution principale est due à l'interaction covalente entre les orbitales  $s^+$  du cation métallique et  $p^-$  des ligands. Une autre contribution, plus faible, est issue de l'interaction entre l'orbitale  $p^+$  du cation métallique et l'orbitale anti-liante du recouvrement  $s^+-p^-$  (Fig. 1. 7).<sup>[61-65]</sup>

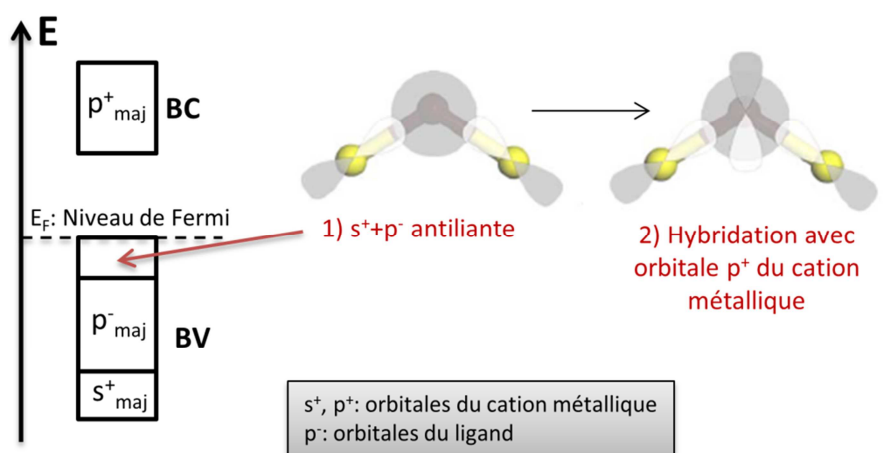


Fig. 1. 7 : représentation schématique de la stéréo-activité de la paire libre.

Néanmoins dans chaque cas la contribution principale de l'orbitale hybride est principalement à caractère 5s ou 6s du cation métallique.<sup>[13,66,67]</sup>

En conséquence, on associera par la suite la déformation de l'octaèdre  $[\text{M}^{\text{a+}}\text{X}_6]^{(6-\text{a})-}$  à la stéréoactivité de la paire libre  $ns^2$  du métal.

## A.5 - Caractérisation d'un ferroélectrique

Dans un matériau ferroélectrique, la température de Curie qui sépare l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) de l'état paraélectrique ( $T > T_c$ ) du matériau peut être déterminée en suivant l'évolution thermique de la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r = f(T)$ . Au voisinage de  $T_c$ , la partie réelle de la constante diélectrique diverge en suivant la loi de Curie-Weiss (Fig. 1. 10).

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_c} \quad , \text{ où } C = \text{constante de Curie et } \epsilon_r = \epsilon'_r + j\epsilon''_r$$

Notons que la courbe de variation des pertes diélectriques ( $\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$ ) diverge également au passage de  $T_c$ .

### A.5.1 - Transition de phase et paramètre d'ordre

D'après la théorie de Landau<sup>[68,69]</sup>, dans les matériaux ferroélectriques, toute transition de phase paraélectrique-ferroélectrique, ne s'accompagnant pas d'une brisure (totale) de symétrie, peut être caractérisée par un paramètre d'ordre qui définit l'état du système au cours d'une transformation physique. Dans les matériaux ferroélectriques, le paramètre d'ordre est la polarisation spontanée  $P_s$ .

Il existe deux types de transition de phase associées à la variation de la polarisation spontanée au voisinage de la température de Curie (transition de para à ferroélectrique).

Une transition est dite du 1<sup>er</sup> ordre lorsqu'au voisinage de  $T_c$  on observe une variation discontinue de la permittivité relative et de la polarisation spontanée (Fig. 1. 8 extraite de la réf.<sup>[16]</sup>).

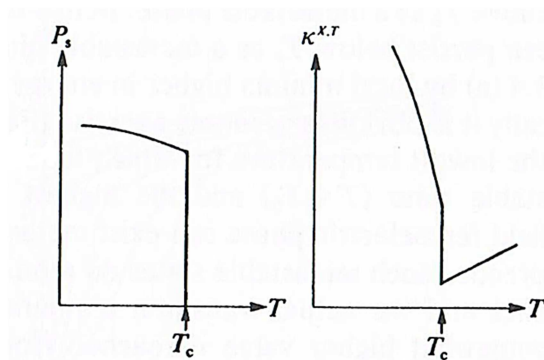


Fig. 1. 8 : Variation discontinue du premier ordre de la polarisation spontanée  $P_s$  (gauche) et de l'inverse de la permittivité  $K^{x,T} \equiv 1/\epsilon'$  (droite) à la température de Curie  $T_c$ .

Une transition est du 2<sup>ème</sup> ordre lorsqu'au voisinage de  $T_c$ , on observe une variation continue de la polarisation spontanée, et que  $1/\epsilon'$  présente une variation linéaire, avec une pente différente d'un facteur 2 entre la partie basse et haute température (Fig. 1. 9 extraite de la réf. [16]).

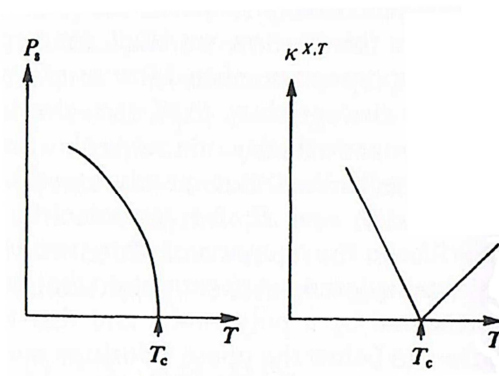


Fig. 1. 9 : Variation continue du second ordre de la polarisation spontanée  $P_s$  (gauche) et de l'inverse de la permittivité  $K^{x,T} \equiv 1/\epsilon'$  (droite) à la température de Curie  $T_c$ .

### A.5.2 - Mesures diélectriques principales.

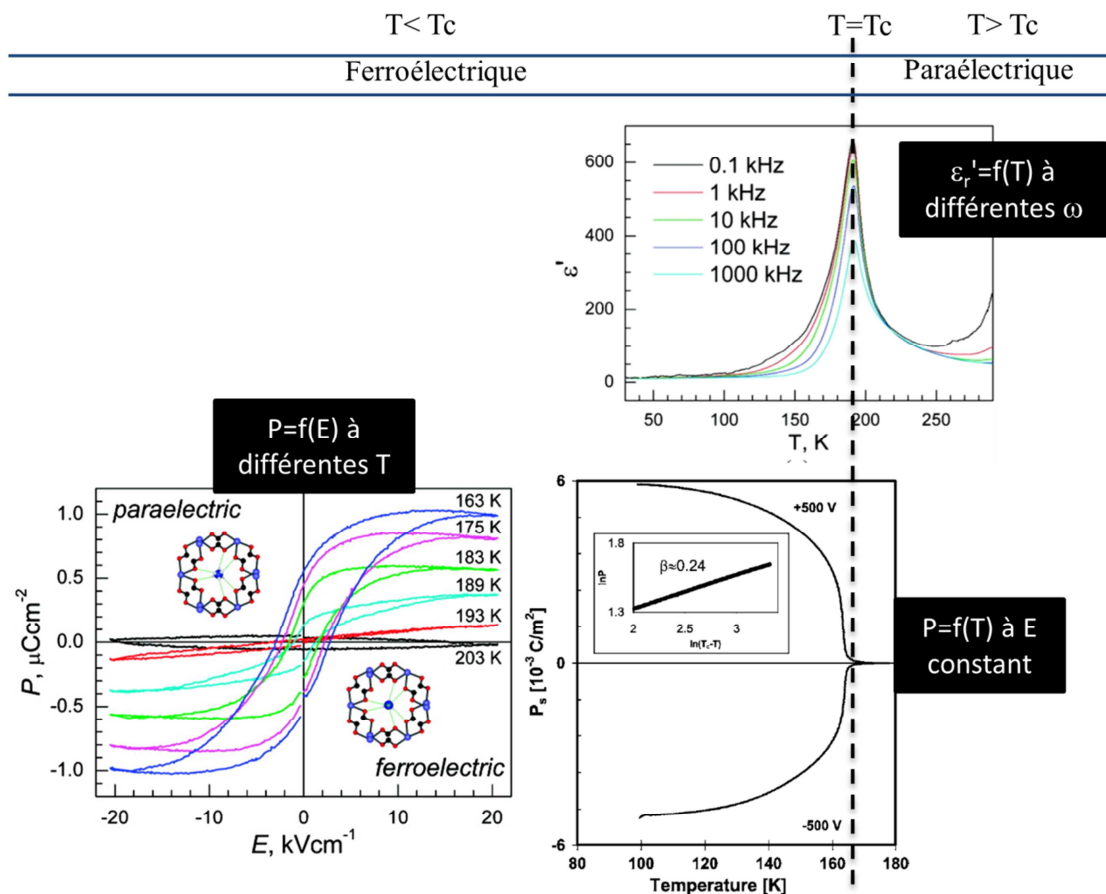


Fig. 1. 10 : Mesures caractéristiques d'un matériau ferroélectrique

Il existe de nombreuses méthodes pour caractériser la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique d'un matériau ainsi que ses propriétés diélectriques. Dans le paragraphe A-2 page 18, nous avons déjà présenté celle qui consiste à mesurer la variation de la polarisation spontanée en fonction du champ électrique appliqué, et à tracer l'hystérésis  $P=f(E)$  à différentes températures (Fig. 1. 10 - courbes  $P=f(E)$  extraites de la réf.<sup>[70]</sup>). Ici nous nous attarderons sur deux autres méthodes employées au cours de cette thèse (courbes  $\epsilon_r'=f(T)$  extraites de la réf.<sup>[70]</sup>, courbe  $P=f(T)$  extraite de la réf.<sup>[71]</sup>). Toutes ces techniques sont complémentaires et permettent d'obtenir les caractéristiques majeures du matériau ( $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$ ,  $T_c$ ). Elles nous renseignent également sur la nature du ferroélectrique (classique, relaxeur), et sur la nature de la transition de phase (1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> ordre). *Tous les détails expérimentaux concernant les mesures de polarisation et de constante diélectrique sont référencés en Annexe A.*

➤ **Tracé des courbes de pyroélectricité  $P=f(T)$  à  $E^+$  et  $E^-$**

D'après la relation groupe sous/sous-groupe, un matériau ferroélectrique est nécessairement pyroélectrique. Dans son état polaire, il est le siège d'une polarisation spontanée qui dépend de la température. Sous l'action d'un champ électrique en refroidissant l'échantillon en dessous de la température de Curie on observe une augmentation de la polarisation spontanée au fur et à mesure que les domaines polaires grossissent (Fig. 1. 11).

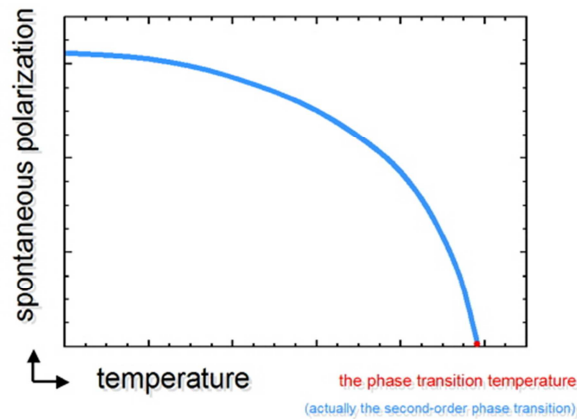


Fig. 1. 11 : Exemple de courbe pyroélectrique  $P=f(T)$

Dans ces conditions, il est possible de montrer que le matériau est ferroélectrique en traçant les courbes pyroélectriques  $P=f(T)$  lorsque l'échantillon est soumis à un champ électrique  $E$ , successivement positif ( $E^+$ ) et négatif ( $E^-$ ), dont la valeur absolue est supérieure ou égale au champ coercitif ( $E \geq E_c$ ). On peut ainsi montrer que la polarisation spontanée peut être renversée sous l'action d'un champ électrique, ce qui correspond à la définition d'un ferroélectrique (Fig. 1. 10).

De plus cette méthode permet de déterminer l'ordre de la transition en fonction de la variation continue ou discontinue de  $P(T)$  au voisinage de  $T_c$ .

➤ **Tracé des courbes  $\epsilon=f(T,f)$**

En fonction de la dépendance en fréquence  $f$  de la constante diélectrique, il est possible de distinguer deux types de ferroélectriques.

Un ferroélectrique est dit « classique » lorsqu'au voisinage de la transition paraélectrique-ferroélectrique on observe aucune dépendance, ni de la température de Curie ni de la partie réelle et imaginaire, de la constante diélectrique (Fig. 1. 10). A l'inverse un ferroélectrique est dit « relaxeur » lorsqu'on observe un décalage de la température de Curie ainsi qu'une variation du maximum de  $\epsilon'_r$  en fonction de la fréquence (Fig. 1. 12).

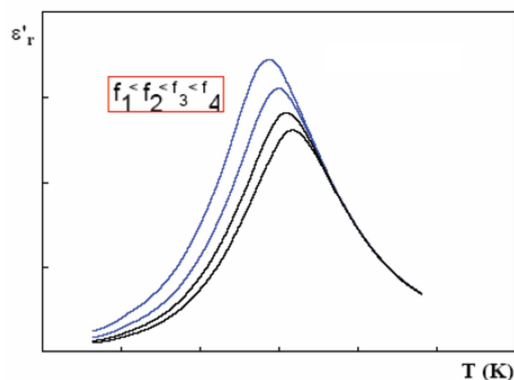


Fig. 1. 12 : Variation  $\epsilon'_r=f(T)$  à différentes fréquences ( $f$ ) dans un ferroélectrique relaxeur

## A.6 - Principaux matériaux ferroélectriques

La découverte du premier ferroélectrique, le sel de Rochelle ou tartrate double de sodium et de potassium, remonte à 1920<sup>[17]</sup> et ce n'est que 15 ans plus tard que la ferroélectricité est à nouveau reportée dans le KDP.<sup>[72,73]</sup> Ajoutons qu'en 1941, Slater fondera la théorie de transition ordre-désordre par déplacement de proton sur ce matériau.<sup>[41]</sup>

Un des tournants majeurs dans l'histoire des ferroélectriques est lié à la découverte, dans les années 1940, des propriétés diélectriques associées à des oxydes mixtes de type pérovskite  $ABO_3$ , et notamment du titanate de baryum  $BaTiO_3$  (hautes  $T_c$ , fortes constantes diélectriques, fortes valeurs de polarisation...)<sup>[54-57]</sup> Contrairement au sel de Rochelle et au KDP, les pérovskites adoptent une structure cristalline très simple (cation A inséré dans le volume défini par 8 octaèdres  $BO_6$  liés par sommets) et de composition chimique très variable comme illustré par des pérovskites et dérivés simples ( $BaTiO_3$ ,  $LiNbO_3$ <sup>[69,74]</sup>), ou des solutions solides du type PZT ( $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ <sup>[69,75]</sup>). Ces composés modèles ont ainsi offert une très grande opportunité quant à l'étude des propriétés ferroélectriques associées à des phases simples. A l'heure actuelle, ces diélectriques inorganiques sont encore étudiés, et mènent à l'obtention de nouveaux matériaux aux caractéristiques et applications variées.<sup>[15,16,19,21,22,69,75]</sup>

En parallèle, dans les années 1950, certains ferroélectriques organiques et hybrides organique-inorganique (dans la lignée du sel de Rochelle) ont été développés (Fig. 1. 13 extraite de la réf. [76]).

1949 to 1960	20 Perovskite compounds	WO <sub>3</sub> to Pb <sub>3</sub> MgNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1956 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> family	1959 LiH <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> family
1949	LiNbO <sub>3</sub> family		1956 Colemanite	1959 (NH <sub>4</sub> )NaSO <sub>4</sub>
1951	LiTiC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O		1956 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> family	1960 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·HgCl <sub>2</sub> family
1952	Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> pyrochlore family		1957 Alums	1960 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O family
1953	PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> tungsten bronze		1957 Dicalcium strontium propionate	1962 SbSI family
1955	G.A.S.H. family		1957 Boracite family	1963 YMnO <sub>3</sub> family
1956	Sn(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> thiourea		1958 (NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>	
1956	TGS family		1958 NaNO <sub>2</sub> family	
			1958 KNO <sub>3</sub>	

Fig. 1. 13 : Période de développement des matériaux ferroélectriques entre 1949 et 1963

Ces derniers présentent plusieurs avantages :

- Ils peuvent être synthétisés en conditions douces et possèdent une meilleure processabilité (faible poids moléculaire, meilleure flexibilité, dépôts sous forme de films minces (spin coating, drop casting)).
- Ils permettent également une modulation des propriétés du matériau, en jouant sur la nature des entités organiques et inorganiques, et sur la nature des interactions à l'interface.
- Enfin, certains matériaux sont exempts d'atomes lourds, comme Pb<sup>2+</sup>, et ne sont, par conséquent, pas toxiques.

Depuis la découverte du sulfate de triglycine (TGS) (qui contrairement au sel de Rochelle et au KDP, est ferroélectrique à température ambiante (T<sub>c</sub>=322K), avec une valeur de polarisation non négligeable (P<sub>s</sub>=2.8 μC.cm<sup>-2</sup>[16]), plusieurs familles de ferroélectriques hybrides ont émergées. Pour la plupart référencés comme *Metal-Organic Complexes* (MOCs) dans la littérature, ces nouveaux composés sont en général constitués de petits cations de type alkyle ammonium ou dérivés, qui favorisent les couplages ferroélectriques à longue distance.[77] Ces hybrides sont également constitués d'anions inorganiques, de nature et de dimensionnalité variée, permettant d'apporter une meilleure polarisabilité au matériau ainsi que de nouvelles propriétés. Une liste des principaux hybrides et leurs caractéristiques diélectriques et structurales est présentée ci-dessous (Tableau 1. 1 extrait de la réf.[78]).

Tableau 1. 1 : Listes des ferroélectriques du type MOCs référencés de 1980 à 2010

Formula	$T_c$ (K)	Order	Sym. change at $T_c$	Aizu notation	$P_s^a$	$C_p$ (K)/ $C_f$ (K) <sup>a</sup>	$\epsilon_{\max}/\text{Freq. (Hz)}^a$	Structure
[C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>11</sub>	166	2	$P2_1/n \rightarrow P2_1$	2/mF2	0.6	139/58	450/100	0D
[C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>11</sub>	155	2	$P2_1/n \rightarrow Pn$	2/mFm	0.26	140/80	420/135	0D
[C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>11</sub>	145	2	$P2_1/n \rightarrow Pn$	2/mFm	0.18	250/137	240/135	0D
[C <sub>3</sub> NH <sub>6</sub> ] <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>11</sub>	118	2	$P2_1/n \rightarrow P2_1$	2/mF2	0.3	3500/-	220/25	0D
[MeNH <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>11</sub>	307	2	$Pcab \rightarrow Pca2_1$	mmmFmm2	1.2	1380/360	5500/1 × 10 <sup>3</sup>	0D
[MeNH <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>11</sub>	312	2	$Pcab \rightarrow Pca2_1$	mmmFmm2	2.0	1150/320	5500/1 × 10 <sup>3</sup>	0D
[Me <sub>3</sub> NH] <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	363	1	$P2_1/c \rightarrow Pc$	2/mFm	2.0		670/1 K × 10 <sup>3</sup>	2D
[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	242	2	$P2_1/c \rightarrow Pc$	2/mFm	0.8	318/—	1000/1 × 10 <sup>3</sup>	2D
[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	164	1	$P2_1/c \rightarrow Pc$	2/mFm	~ 1.0	38/—	110/1 × 10 <sup>3</sup>	2D
[EtNH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	247	2	$Pbca \rightarrow Pbc2_1$	mmmFmm2	37		14/1 × 10 <sup>3</sup>	2D
[Me <sub>4</sub> N]CdBr <sub>3</sub>	156	2	$P6_3/m \rightarrow P6_1$	6/mF6	0.12		7.5–9.5/100 × 10 <sup>3</sup>	1D
[MV]BiBr <sub>5</sub> <sup>a</sup>	243	2	$P2_1/c \rightarrow P2_1$	2/mF2			80–190/5 × 10 <sup>3</sup>	1D
[C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> BiCl <sub>5</sub>	344		$Pnma \rightarrow Pna2_1$	mmmFmm2			8.8–10.5/80 × 10 <sup>3</sup>	1D
[CN <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	383	2	$Pbam \rightarrow Pba2$	mmmFmm2	0.45		2.60–3.50/1 × 10 <sup>3</sup>	1D
[Me <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	165	2	$Pnma \rightarrow Pca2_1$	mmmFmm2	2.3		2 × 10 <sup>4</sup> /10 × 10 <sup>3</sup>	1D
[MeNH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> SnBr <sub>3</sub>	188–230		$Pm\bar{3}m \rightarrow Pmc2_1$				12–22	3D
(NH <sub>4</sub> )Zn(HCOO) <sub>3</sub>	192	2	$P6_322 \rightarrow P6_3$	622F6	1.0	5390/—	620/100	3D
[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Zn(HCOO) <sub>3</sub>	156	2	$R\bar{3}c \rightarrow Cc$	$\bar{3}mFm$			15/1 × 10 <sup>3</sup>	3D
[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Mn(HCOO) <sub>3</sub>	185	2	$R\bar{3}c \rightarrow Cc$	$\bar{3}mFm$			26/1 × 10 <sup>3</sup>	3D
[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Co(HCOO) <sub>3</sub>	165	2	$R\bar{3}c \rightarrow Cc$	$\bar{3}mFm$			50/1 × 10 <sup>3</sup>	3D
[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Fe(HCOO) <sub>3</sub>	160	2	$R\bar{3}c \rightarrow Cc$	$\bar{3}mFm$			45/1 × 10 <sup>3</sup>	3D
[Me <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub>	274–280	2	$Pmcn \rightarrow Pbc2_1 \rightarrow P2_1/c$	mmmFmm2	0.01		40/10 × 10 <sup>3</sup>	0D
[Me <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub>	279–281	2	$Pmcn \rightarrow Pbc2_1 \rightarrow P2_1/c$	mmmFmm2	0.01		80/10 × 10 <sup>3</sup>	0D
[Me <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub>	236–240	2	$Pmcn \rightarrow Pbc2_1 \rightarrow P2_1/c$	mmmFmm2	0.07		80/10 × 10 <sup>3</sup>	0D
[Me <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> ZnI <sub>4</sub>	210–254	2	$Pmcn \rightarrow P2_1/c \rightarrow Pbc2_1$		0.25		5.4/100 × 10 <sup>3</sup>	0D
[MeNH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> AlCl <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	2	$I\bar{4} \rightarrow I\bar{2}$	4F2	0.60	700/380	2500/1 × 10 <sup>3</sup>	0D
[MeNH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> AlBr <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	77	2	$I\bar{4}/mmm \rightarrow I\bar{4}mm$	4/mmmF4mm	0.66	330/—	750	0D
[4-NH <sub>2</sub> PyH] <sub>2</sub> SbCl <sub>4</sub>	271		$C2/c \rightarrow Cc$	2/mFm	0.35	48/—	650/100	0D
[Me <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	534–135		$P\bar{3}c1 \rightarrow P31c$	$\bar{3}mF3m$	0.05		5–6/75 × 10 <sup>3</sup>	0D
[Me <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	540–193		$P\bar{3}c1 \rightarrow P31c$	$\bar{3}mF3m$	0.003			0D
[Me <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	550–151		$P\bar{3}c1 \rightarrow P31c$	$\bar{3}mF3m$	0.012		5–6/75 × 10 <sup>3</sup>	0D
[Me <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	550–205		$P\bar{3}c1 \rightarrow P31c$	$\bar{3}mF3m$	0.001			0D
[H <sub>2</sub> dbcu][Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	133	2	$P2_1/c \rightarrow P2_1$	2/mF2	1.5	1667/1000	20	0D
[H <sub>2</sub> dbcu] <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	235	2	$Pnma \rightarrow Pna2_1$	mmmFmm2	1.04	1700/2140	2400/400	0D

<sup>a</sup> Unit of the  $P_s$  is  $\mu\text{C cm}^{-2}$ ;  $C_p$  and  $C_f$  are Curie–Weiss constants of the paraelectric phase and ferroelectric phase; MV = dimethylviologen

En 1982 le groupe de K. Gesi a développé les premiers hybrides halométallates d'alkyle ammonium du type  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ).<sup>[79,80]</sup> Ces matériaux 1D ont le plus souvent une  $T_c$  inférieure à la température ambiante et présentent, pour certains, une valeur de polarisation similaire à celle obtenue dans le sel de Rochelle (i.e.  $P_s=0.25 \mu\text{C.cm}^{-2}$  dans  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{ZnI}_4]$ ).

Une forte contribution vient du groupe de G. Bator et R. Jakubas. Elle concerne les halobismuthates et haloantimonates d'alkyle phosphonium ( $\text{Me}_4\text{P}^+$ ), d'alkyle ammonium ( $\text{MeNH}_3^+$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$  et  $\text{Me}_3\text{NH}^+$ ) et de dérivés imidazolium, pyridinium, 4-aminopyridinium et pipéridinium simples.<sup>[71,77,81-95]</sup> La plupart de ces ferroélectriques se composent d'anions en couches du type  $[\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_9]^{3-}$  ( $\text{M}^{\text{III}}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )<sup>[81,83,84,88,96]</sup>, de chaînes 1D  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$  (d'octaèdres cis-connectés),  $[\text{SbCl}_4]^{-}$ <sup>[87]</sup>,  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ <sup>[94]</sup>, ou encore de bi-octaèdres  $[\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_{11}]^{5-}$  ( $\text{M}^{\text{III}}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ).<sup>[71,82,85,89-93]</sup> Dans ces matériaux, la transition ferroélectrique, de même que le mécanisme d'inversion de polarisation, est attribuée à la dynamique des cations



organiques et à la stéréoactivité de la paire  $ns^2$  du métal  $M^{III}$ . Notons que les hybrides  $(Me_3NH)_3[Sb_2Cl_9]$  ( $2 \mu C.cm^{-2}$ ), et  $(MeNH_3)_5[Bi_2Br_{11}]$  ( $2 \mu C.cm^{-2}$ ), sont ferroélectriques à température ambiante ( $T_c > 307K$ ) avec des valeurs de polarisation très proches de celle obtenue dans le TGS ( $2.8 \mu C.cm^{-2}$ ).

Au cours de ces cinq dernières années, le groupe de R.G. Xiong a énormément contribué au développement de nouveaux ferroélectriques hybrides (principalement à liaisons hydrogènes) [97-102], et est l'auteur de deux revues sur le sujet.<sup>[78,103]</sup> Parmi ces derniers, on peut citer le complexe  $(DAMP)_3(Cu_4Br_4)_2(H_2O)_3$ <sup>[98]</sup> (DAMP = (S)-1,4-diallyl-2-Methylpiperazine). Cet hybride est ferroélectrique à température ambiante avec une polarisation spontanée de  $6.3 \mu C.cm^{-2}$  qui est nettement supérieure au KDP et au TGS, et de l'ordre de certains manganites (i.e. Ps (YMnO<sub>3</sub>) =  $5.5 \mu C.cm^{-2}$ <sup>[16]</sup>).

Dans le domaine des hybrides ferroélectriques à liaisons hydrogènes, les groupes de P. Czarnecki et de M. Szafranski ont également développé des complexes, respectivement du type  $(C_5H_5NH)[X]$ <sup>[104-106]</sup> ( $X \neq ReO_4^-$ ), et  $(Hdabco)[X]$ <sup>[47,48,107,108]</sup> ( $Hdabco^+ =$  Diazabicyclo[2.2.2]octane protoné (Fig. 1. 5-C p.22), incorporant des anions (X) plus simples ( $BF_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $ClO_4^-$  et  $IO_4^-$ ). En 2002, M. Szafranski a reporté l'hybride  $(Hdabco)[ReO_4]$  comme ferroélectrique à température ambiante ( $T_c = 374K$ ), et dont la polarisation spontanée est de l'ordre de  $16 \mu C.cm^{-2}$ . Cette valeur égale certains ferroélectriques inorganiques, comme  $LiH_3(SeO_3)_2$ <sup>[109]</sup>, et se positionne comme la valeur la plus élevée obtenue jusqu'à ce jour parmi les ferroélectriques hydrosolubles.

Plus récemment, certains groupes se sont intéressés à des matériaux hybrides possédant plusieurs propriétés ferroïques comme la ferroélectricité et le ferromagnétisme. Ces matériaux sont nommés multiferroïques. Les groupes de A.K. Cheetham et Z-M. Wang ont synthétisés une série de composés  $(R)[M^{II}(HCOO)_3]$  ( $R = NH_4^+$ ,  $Me_2NH_2^+$ ;  $M^{II} = Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ )<sup>[70,110,111]</sup>. L'anion polymérique adopte une architecture de type pérovskite dans laquelle s'insère un cation ammonium désordonné. Certains de ces hybrides présentent un comportement multiferroïque, l'ordre ferroélectrique étant principalement attribué à la dynamique des cations ammonium, alors que l'ordre magnétique est apporté par le centre métallique du réseau inorganique ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ).

La valeur record de polarisation électrique a été trouvée en 2010, par le groupe de Kundys, dans le multiferroïque  $(EtNH_3)_2[CuCl_4]$ .<sup>[112]</sup> Ce chlorocuprate d'éthyle ammonium de type

pérovskite, bien que non ferroélectrique à température ambiante ( $T_c=247K$ ), présente une polarisation spontanée de  $37 \mu C.cm^{-2}$  et se place dans la lignée de certains ferroélectriques classiques comme  $BaTiO_3$  ( $P_s=26 \mu C.cm^{-2}$ ),  $PbTiO_3$  ( $P_s>50 \mu C.cm^{-2}$ ), ou encore  $LiNbO_3$  ( $P_s=71 \mu C.cm^{-2}$ ).<sup>[16]</sup>

La voie des ferroélectriques tout organique a également été explorée. Une première catégorie est celle des polymères organiques avec notamment le polyfluorure de vinylidène (PVDF), et de ses dérivés copolymères P(VDF-TrFe) (polyfluorure de vinylidène-trifluoroéthylène), qui sont à l'heure actuelle les seuls ferroélectriques organiques commercialisés.<sup>[113-115]</sup> Des travaux ont également été menés sur les cristaux liquides ferroélectriques aux propriétés (optiques, diélectriques et mécaniques) et applications variées, notamment dans le domaine de l'affichage.<sup>[30-34]</sup>

Une deuxième catégorie de matériaux ferroélectriques, à base d'entités de faible poids moléculaire, a été explorée.<sup>[24-29]</sup> Indiscutablement le leader actuel est le groupe de S. Horiuchi et Y. Tokura qui s'est spécialisé dans les ferroélectriques organiques à liaison hydrogène.<sup>[38,49-51,116-118]</sup>

## **B - Etudes des propriétés diélectriques, optiques et électroniques d'halométallates de viologène du type $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$ ( $V=MV^{2+}$ ; $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$ ; $X,X'=Cl^-, Br^-, I^-$ )**

### **B.1 - Origine de l'étude- $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$**

L'origine de l'étude est basée sur des travaux effectués antérieurement par Wenhua Bi alors qu'il effectuait un post-doctorat au laboratoire. Il a synthétisé et caractérisé, par diffraction des rayons X, un nouveau bromobismuthate de méthylviologène, de formule  $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$ <sup>[119]</sup>, constitué pour la première fois de chaînes 1D  $[BiBr_5]_{\infty}^{2-}$  d'octaèdres réguliers trans-connectés. Des études diélectriques ultérieures ont révélé que ce nouvel hybride halométallate présente une transition para à ferroélectrique ( $T_c=-30^{\circ}C$ ), avec dans sa phase polaire basse température, un comportement pyroélectrique et potentiellement ferroélectrique. Une description complète du matériau est présentée ci-après.

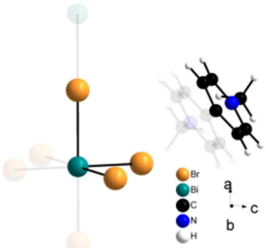
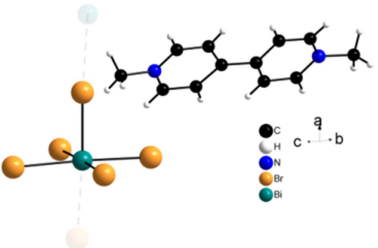
### B.1.1 - Synthèse

Ce sel a été synthétisé en condition solvothermale à partir d'un mélange de  $\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_3$ , de 4,4'-bipyridine et d'acide bromhydrique, le tout en milieu méthanol. A haute température (typiquement 120-150°C), la formation *in-situ* du dication méthylviologène  $\text{MV}^{2+}$ , qui a déjà été reportée dans la littérature<sup>[120]</sup>, peut s'expliquer par la réaction de la 4,4'-bipyridine avec du bromométhane ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) (initialement formé *in-situ* par réaction de  $\text{HBr}$  sur le  $\text{MeOH}$ ).

### B.1.2 - Description et étude structurale en température

Les cristaux rouges de  $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$  (phase  $\beta$  à température ambiante) subissent une transition de phase lorsqu'ils sont refroidis en dessous de  $T_c = -30^\circ\text{C}$  (243K), vers une phase  $\alpha$ . Le processus de changement de phase (étude effectuée par Wenhua Bi) a été suivi par diffraction des rayons X. Les données ont été collectées sur un même monocristal à température ambiante et à  $-40^\circ\text{C}$  (233K). Cette étude a également été menée par thermodiffraction des rayons X sur poudre et valide la réversibilité de la transition de phase (Figure A. 16 p.186 en Annexe A). Chaque structure cristallise dans le système monoclinique : la phase  $\beta$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$  a été affinée dans le groupe d'espace  $\text{P}2_1/c$  et la phase  $\alpha$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$ , dans le groupe d'espace  $\text{P}2_1$ . Un résumé des données cristallographiques ainsi qu'une vue de l'unité asymétrique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1. 2 : Données cristallographiques et unités asymétriques de  $\beta$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$  et  $\alpha$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$

$\beta$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$			$\alpha$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_{\infty}$		
Monoclinique	$\text{P}2_1/c$	293 K	Monoclinique	$\text{P}2_1$	233 K
$a = 5.851(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$		$a = 5.845(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 16.252(3) \text{ \AA}$	$\beta = 100.77(3)^\circ$		$b = 16.248(3) \text{ \AA}$	$\beta = 101.12(3)^\circ$	
$c = 10.372(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		$c = 10.318(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volume = $968.9(3) \text{ \AA}^3$			Volume = $961.5(3) \text{ \AA}^3$		
R(int) = 0.0518			R(int) = 0.0410		
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0408			R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0421		
					

L'unité asymétrique de  $\beta$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> contient 1 atome de bismuth, 3 atomes de brome (2 définissant la moitié du plan équatorial de l'octaèdre BiBr<sub>6</sub> et 1 brome pontant la chaîne), ainsi qu'une moitié de méthylviologène indépendante du type méthyle-pyridinium. Le brome pontant, ainsi que le bismuth, sont situés sur un centre de symétrie (les autres bromes étant en position générale). Les deux moitiés méthyle-pyridinium définissant le méthylviologène sont quant à elles reliées par un centre de symétrie, situé au milieu de la liaison carbone-carbone centrale du MV<sup>2+</sup>.

L'unité asymétrique de  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> contient 1 atome de bismuth et 4 atomes de brome en position générale, définissant le motif élémentaire [BiBr<sub>5</sub>] de géométrie pyramidale à base carrée. L'unité asymétrique contient également une molécule de méthylviologène indépendante.

Chaque structure peut être décrite comme une succession de chaînes 1D [BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> séparées par des méthylviologènes plans, les structures vues suivant l'axe de la chaîne (a) définissant un arrangement en damier (Fig. 1. 14).

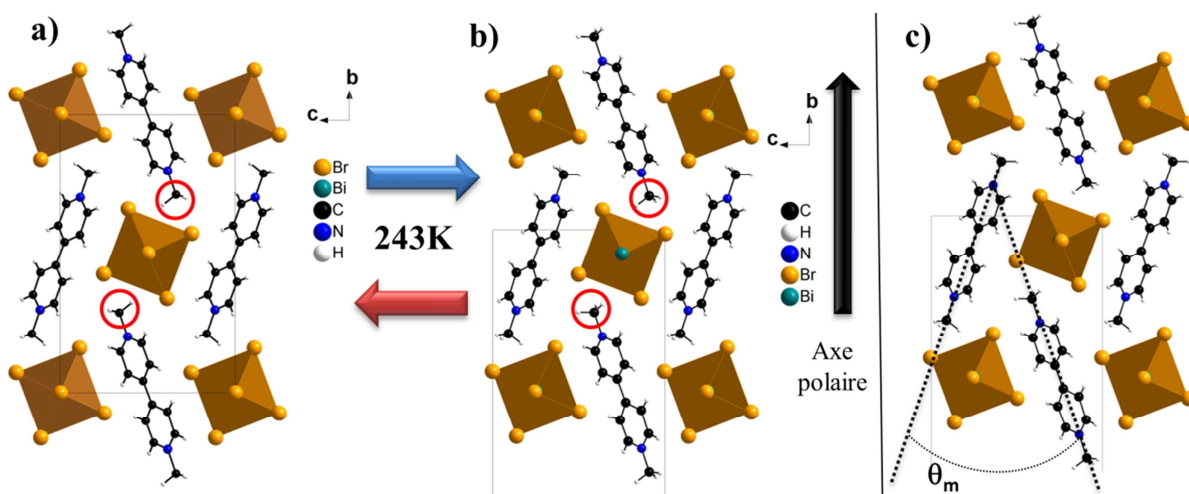


Fig. 1. 14 : Vue générale selon l'axe des chaînes de la phase à température ambiante  $\beta$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et basse température  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (b) – Les cercles rouges mettent en évidence les deux groupements méthyle du dication méthylviologène qui adoptent une conformation décalée (a) et éclipse (b) - (c) Représentation de l'angle entre les axes principaux des viologènes consécutifs ( $\theta_m$ ).

Les réseaux 1D du type [M<sup>III</sup>X<sub>5</sub>]<sub>∞</sub><sup>2-</sup> (M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) sont rares<sup>[121]</sup> et principalement formés de chaînes d'ocatèdres cis-connectés.

Dans (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>, la chaîne [BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub><sup>2-</sup> adopte un mode trans-connecté. A notre connaissance, seul des composés incorporant l'anion bromoantimonate [SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub><sup>2-</sup> ont été

reportés avec un tel mode de connection, la géométrie des octaèdres  $\text{SbBr}_6$  étant fortement déformée.<sup>[122,123]</sup> La structure de  $\beta\text{-(MV)[BiBr}_5\text{]}_\infty$  est donc le premier cas observé de stabilisation d'une chaîne régulière  $[\text{BiBr}_5]^{2-}_\infty$  d'octaèdres réguliers trans-connectés [ $d(\text{Bi-Br}_{\text{axial}})=2* 2.926(1) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Bi-Br}_{\text{equatorial}}) = 2* 2.826(1) \text{ \AA}$  et  $2*2.849(1) \text{ \AA}$ , angles Br-Bi-Br de  $180^\circ$  et de  $87.92(3)^\circ$  à  $92.08(3)^\circ$ ]. Cette particularité structurale doit être en partie liée à la nature du cation méthylviologène. On constate que ce dernier, qui interagit fortement avec les halogénures, semble favoriser la formation de nouveaux réseaux halométallates, comme par exemple les anions 1D  $[\text{PbI}_3]^-_\infty$  et  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}_\infty$ , découverts respectivement dans  $(\text{MV})[\text{PbI}_3]_{2\infty}$ <sup>[124]</sup> et  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$ .<sup>[14]</sup>

A 243K, la transition structurale de la phase  $\beta$  à  $\alpha$  ne s'accompagne pas d'une modification significative des paramètres de maille, avec seulement une diminution de 0.5% de l'axe  $c$  ( $\beta$ :  $10.372(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha$ :  $10.318(2) \text{ \AA}$ ). Les deux structures conservent donc un même arrangement avec un angle entre les axes principaux des viologènes consécutifs ( $\theta_m$ ) presque inchangé [ $\beta\text{-(MV)[BiBr}_5\text{]}_\infty$ :  $\theta_m=39.4^\circ$ ;  $\alpha\text{-(MV)[BiBr}_5\text{]}_\infty$ :  $\theta_m=38.8^\circ$ ] (Fig. 1. 14-c).

Cependant deux changements structuraux sont notables (Fig. 1. 15).

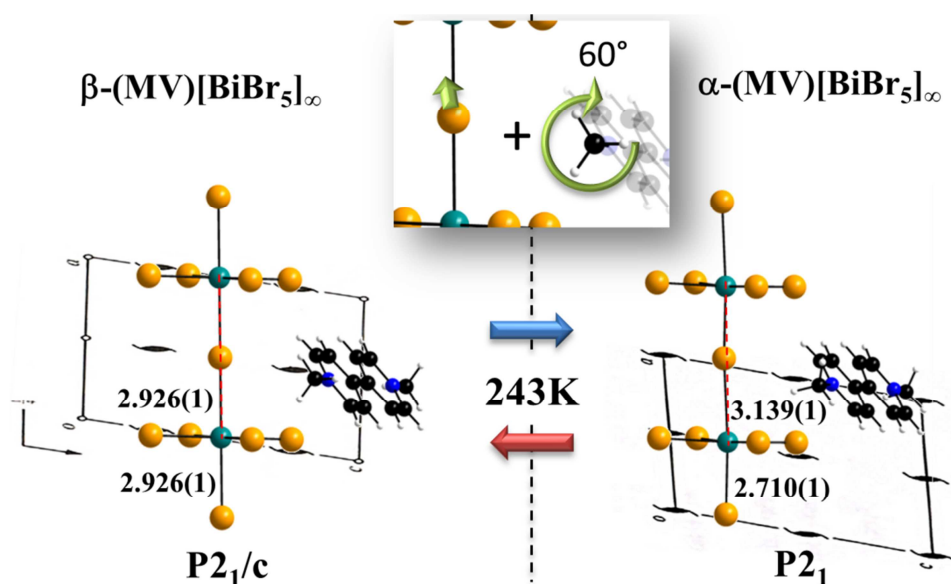


Fig. 1. 15 : Schéma de superposition suivant l'axe  $b$  d'une partie des composés  $\beta\text{-(MV)[BiBr}_5\text{]}_\infty$  (gauche) et  $\alpha\text{-(MV)[BiBr}_5\text{]}_\infty$  (droite) avec leur groupe d'espace respectif. La transition de phase de  $\beta$  à  $\alpha$  s'accompagne de la perte du centre de symétrie et d'une rotation de  $60^\circ$  d'un des méthyles du  $\text{MV}^{2+}$  (flèches vertes dans l'encadré en surbrillance).

- Le premier changement notable concerne le déplacement collectif des bromes pontant selon l'axe de la chaîne, ce qui a pour conséquence de détruire le centre de symétrie (le très léger déplacement des  $\text{Bi}^{3+}$  hors du plan basal de l'octaèdre contribue également à la perte du centre de symétrie mais dans une proportion moindre (Fig. 1. 15)). Il en résulte une alternance de distances  $\text{Bi-Br}_{\text{pontant}}$  courtes [ $d=2.710(1) \text{ \AA}$ ] et longues [ $d=3.139(1) \text{ \AA}$ ] selon l'axe  $a$  et la formation de chaînes polaires. La géométrie autour du  $\text{Bi}^{3+}$  correspond à un octaèdre très distordu, les quatre distances  $\text{Bi-Br}_{\text{équatorial}}$  restant comparables à celles obtenues dans la phase  $\beta$  [ $2.873(3) \text{ \AA}$ ,  $2.838(2) \text{ \AA}$ ,  $2.821(2) \text{ \AA}$  et  $2.818(2) \text{ \AA}$ ], tandis que les angles  $\text{Br-Bi-Br}$  cis et trans varient respectivement de  $85.30(6)^\circ$  à  $92.17(6)^\circ$  et de  $176.01(1)^\circ$  à  $177.38(6)^\circ$ . Ces caractéristiques structurales sont plus en faveur d'une coordinence  $[5+1]$  et d'une géométrie pyramidale à base carrée (représentation du polyèdre  $\text{BiBr}_5$  Fig. 1. 17-b).<sup>[125,126]</sup> De plus les caractéristiques géométriques du polyèdre  $\text{BiBr}_6$  (1 distance faible, 1 forte et 4 distances intermédiaires) correspondent à une des configurations décrites par le modèle de Brown.<sup>[127]</sup> Elle révèle ainsi la stéréo-activité de la paire libre  $6s^2$  du bismuth, qui selon le modèle, s'étend dans la direction opposée à la distance  $\text{Bi-Br}$  la plus courte (Fig. 1. 15). Notons également la déformation angulaire de la chaîne, avec l'apparition d'un angle  $\text{Bi-Br}_{\text{pontant}}\text{-Bi}$  différent de  $180^\circ$  ( $176.01^\circ$  précisément). Cet angle traduit un décalage relatif entre deux entités  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$  consécutives dans le plan (b,c).

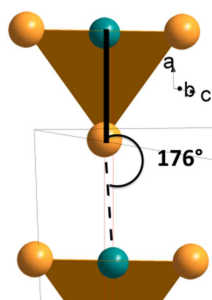


Fig. 1. 16 : Décalage relatif des bromures pontant suivant le plan (b,c) avec l'apparition d'un angle  $\text{Bi-Br}_{\text{pontant}}\text{-Bi}$  différent de  $180^\circ$ .

- Le deuxième changement notable concerne l'orientation des deux groupements méthyles du dication méthylviologène : Dans la phase  $\beta$ - $(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_\infty$ , ils sont reliés par un centre de symétrie et adoptent une conformation décalée. Dans la phase  $\alpha$ , un des deux méthyles a subi une rotation de  $60^\circ$  le menant en position éclipsée par rapport à l'autre.

La structure de  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> est donc formée de chaînes inorganiques polaires légèrement déformées et alignées suivant l'axe *a*. Cependant, les chaînes adjacentes sont reliées par un axe 2<sub>1</sub> colinéaire à l'axe *b* polaire, ce qui implique que le sens de polarité des chaînes (défini par l'orientation des pyramides à base carrée) est approximativement opposé (Fig. 1. 17-b).

Par la suite lorsque deux chaînes consécutives adopteront ce type d'orientation relative on parlera de couplage « anti ». A l'inverse lorsque les chaînes consécutives seront orientées dans le même sens on parlera de couplage « syn ».

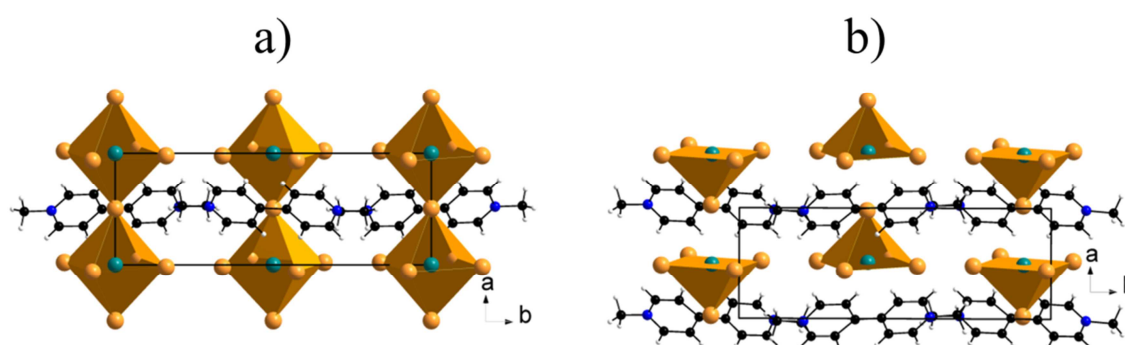


Fig. 1. 17 : Vue suivant l'axe *c* de la structure de  $\beta$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> montrant dans cette dernière l'orientation des chaînes polaires adjacentes(b)

Les méthylviologènes plans séparent deux chaînes polaires de telle sorte que des contacts du type H<sub>pyridinium</sub>...Br et N<sup>+</sup>...Br sont présents, respectivement dans le plan de la molécule et perpendiculairement à celle-ci (Fig. 1. 18). Les distances H...Br sont sensiblement identiques dans les deux phases alors que les N<sup>+</sup>...Br varient légèrement de la phase  $\beta$  à  $\alpha$  (Tableau 1. 3).

Tableau 1. 3 : Données structurales relatives au méthylviologène et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans les composés  $\beta$ - et  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>.

	$\beta$ -(MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>	$\alpha$ -(MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>
<b>Distances de liaisons de MV<sup>2+</sup></b>		
<b>Angle dièdre MV<sup>2+</sup></b>	0.4°	0.8°
<b>Angle C<sub>méthyle</sub>-N<sup>+</sup>-C<sub>aromatique</sub></b>	119.6°	116.1° et 118.2°
<b>d<sub>H...Br</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (H...Br)=3.05 Å	d <sub>1</sub> =2.784(1) Å d <sub>2</sub> =2.862(1) Å	l <sub>1</sub> =2.779(1) Å l' <sub>1</sub> =2.809(1) Å l <sub>2</sub> =2.852(1) Å l' <sub>2</sub> =2.859(1) Å
<b>d<sub>N+...Br</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (N...Br)=3.4 Å	d <sub>3</sub> =3.601(1) Å	l <sub>3</sub> = 3.556(1) Å l' <sub>3</sub> =3.558(1) Å

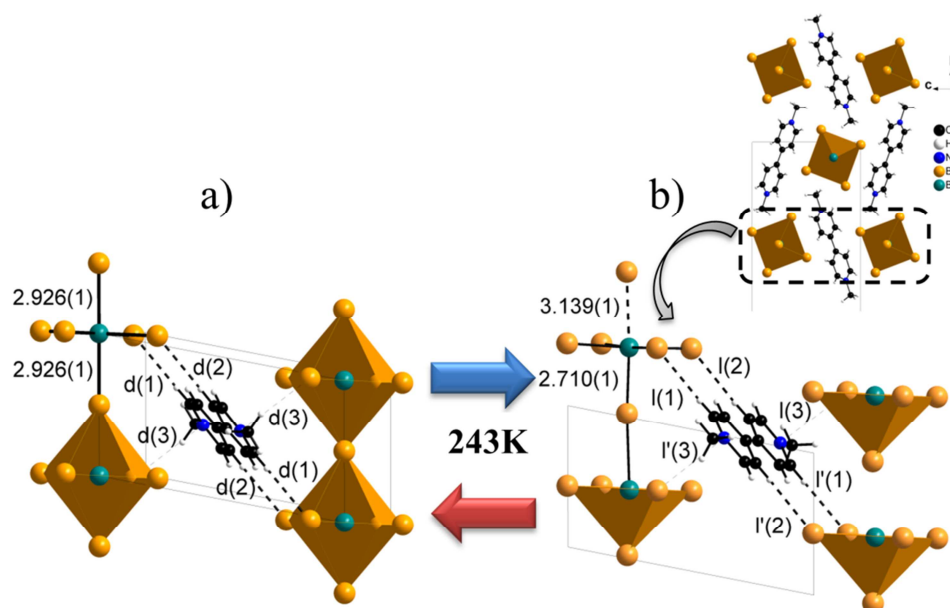


Fig. 1. 18 : Partie des structures de  $\beta$ - et  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> respectivement (a) et (b) montrant les interactions entre un dication viologène et deux chaînes [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>.

Il est connu que le méthylviologène peut interagir avec un anion par le biais de contacts de face du type  $\sigma$ - $\pi$  (X...N<sup>+</sup> ou X...pyridinium) ou de contacts de côté du type  $\pi$ - $\pi$  (X... (C, N<sup>+</sup>)).<sup>[14,124,128-131]</sup> Dans ce chapitre on verra que quel que soit la nature du métal ou de l'halogène, le méthylviologène interagit systématiquement avec le réseau inorganique en adoptant ces types d'interactions.

### B.1.3 - Corrélation entre la stéréoactivité de la paire libre 6s<sup>2</sup> du Bi<sup>3+</sup> et le gap de (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>.

Dans les hybrides organique-inorganique une relation entre le gap, la conductivité et l'activité stéréochimique de la paire libre du Pb<sup>2+</sup> ou Sn<sup>2+</sup>, a déjà été établie dans les composés du type pérovskite (R)[M<sup>II</sup>I<sub>4</sub>]<sub>∞</sub><sup>[132,133]</sup> ou (R)[M<sup>II</sup>I<sub>3</sub>]<sub>∞</sub><sup>[134]</sup>, incorporant différents types de cations (R).

La variation de la conductivité d'un monocristal de (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> en fonction de l'inverse de la température est présentée Fig. 1. 19. Pour une lecture plus simple, l'abscisse est directement représentée en fonction de la température (détails de la méthode de mesure et du tracé des courbes en Annexe A). La conductivité est extraite de la conductance en considérant



que le courant traverse toute l'épaisseur du cristal. Les valeurs de conductivité sont donc à considérer comme minimales.

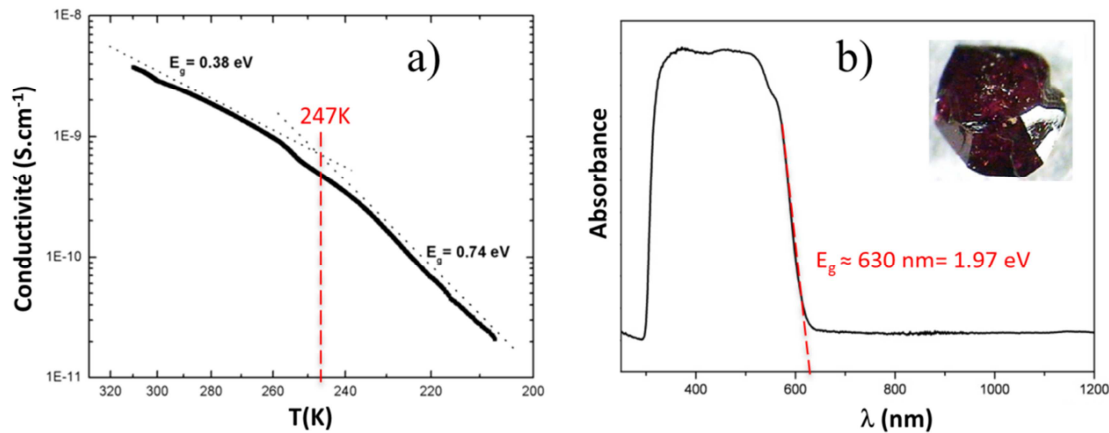


Fig. 1. 19 : Courbe de conductivité  $\log(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température (a) et spectre UV-Visible de  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  (b). A  $T \approx T_c$  on observe une variation du gap électronique dans la courbe  $\sigma=f(T)$ .

$(MV)[BiBr_5]_\infty$  adopte un comportement semi-conducteur, associé à une faible valeur de conductivité à température ambiante (environ  $2 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ). A 247K on observe une rupture de la pente de la courbe  $\sigma=f(T)$  qui s'accompagne d'une nette variation du gap électronique (extrait de la courbe de conductivité), passant de 0.38 eV pour  $T > 247\text{K}$  à 0.74 eV pour  $T < 247\text{K}$ . Cette cassure, à environ 243K, est corrélée avec le changement de phase de  $\beta$  à  $\alpha$  déterminé par diffraction des rayons X. L'augmentation du gap électronique de 0.36 eV semble directement liée à l'activation thermique de la paire libre, et ceci est en accord avec les résultats obtenus dans les pérovskites hybrides à base de  $Pb^{2+}$  et de  $Sn^{2+}$  déjà mentionnées : Dans ces composés, le gap est d'autant plus petit que le réseau inorganique contient des octaèdres  $MX_6$  réguliers, et que l'angle  $M^{III}-X_{\text{pontant}}-M^{III}$  est le plus proche de  $180^\circ$ .<sup>[132-134]</sup> L'augmentation du gap dans la phase  $\alpha$  serait donc corrélée à une plus faible dispersion de bande (située en haut de la bande de valence) suivant la direction de la chaîne.<sup>[13,133]</sup>

En conséquence, lorsqu'on refroidit un échantillon de  $(MV)[BiBr_5]_\infty$ , on observe un léger effet thermo-chrome au passage de  $T_c$ . Ce phénomène se traduit par un changement de couleur progressif des cristaux passant de rouge (phase  $\beta$ ) à orange (phase  $\alpha$ ) et ce de façon réversible (Fig. 1. 20).

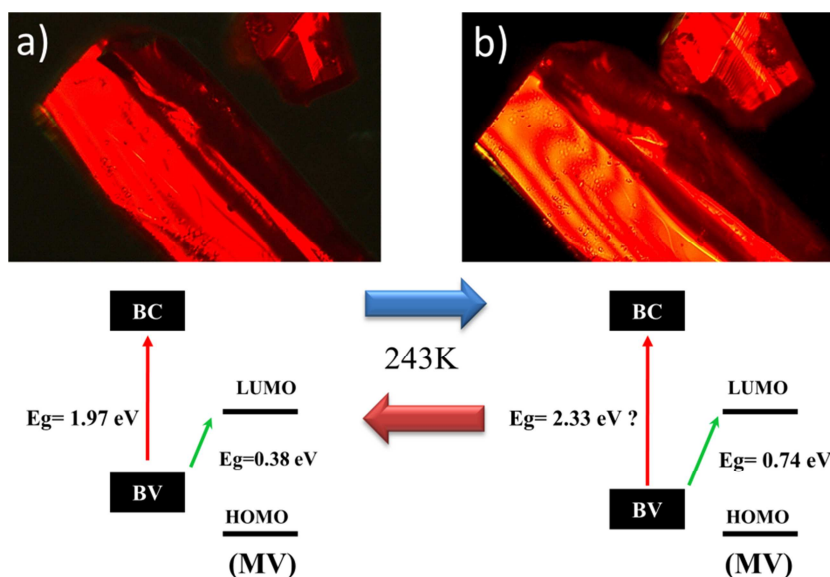


Fig. 1. 20 : Schéma simplifié expliquant les propriétés thermo-chromes de  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  (photos) et la variation des niveaux d'énergies BV-BC en fonction de la température. (a) phase  $\beta$  à 293K – (b) phase  $\alpha$  à 243K.

Notons également que le gap électronique extrait de la courbe  $\sigma=f(T)$ , dans la phase  $\beta$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$ , est nettement plus petit que le gap optique extrait du spectre UV-Visible (environ 2eV), celui-ci étant en accord avec la couleur rouge de l'échantillon (Fig. 1. 19-b et Fig. 1. 20-a). Cette différence peut être attribuée à deux possibilités :

- soit le matériau présente des défauts ce qui a pour conséquence de créer des niveaux d'impuretés dans la bande interdite.
- soit le gap extrait des mesures de conductivité correspond à la différence d'énergie entre la BV du réseau inorganique et la LUMO du méthylviologène (Fig. 1. 20).

#### B.1.4 - Transition ferroélectrique et effet pyroélectrique

A température ambiante, le composé  $\beta$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$  est centrosymétrique de groupe d'espace  $P2_1/c$  (groupe ponctuel  $C_{2h}$ ). A  $T_c = -30^\circ C$  (243K) la transition de phase de  $\beta$ - à  $\alpha$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$  s'accompagne d'une perte du centre de symétrie (Fig. 1. 15), et mène à un groupe polaire  $P2_1$  (groupe ponctuel  $C_2$ ). En conséquence cette dernière phase peut présenter des propriétés pyroélectriques et ferroélectriques. De plus une divergence de la constante diélectrique au voisinage de  $T_c$  est attendue. Les mesures diélectriques ont été effectuées sur monocristal (en collaboration avec Claude Pasquier et Pascale Auban-Senzier du LPS

d'Orsay). La figure suivante montre les variations des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ), et de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ), en fonction de la température à différentes fréquences appliquées.

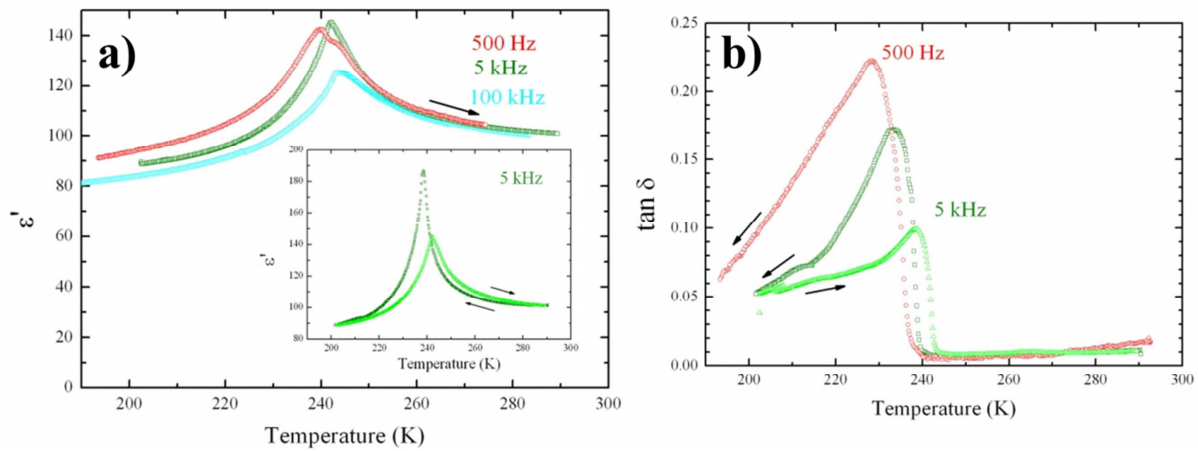


Fig. 1. 21 : Courbes de variation de la constante diélectrique (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la température pour différentes fréquences appliquées. Les flèches indiquent le sens d'évolution de la température (chauffage ou refroidissement)

Au voisinage de  $T_c = -30^\circ\text{C}$  (243K), on observe bien une divergence de la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ), associée à une divergence des pertes diélectriques ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ). Ces signatures sont caractéristiques d'une transition para à ferroélectrique. On remarque aussi une légère variation de la température de Curie, qui augmente avec la fréquence. La constante diélectrique définit également une très faible hystérésis thermique (encadré (a)). Selon toute vraisemblance, il peut s'agir d'un effet d'inhomogénéité de l'échantillon, ou traduit un comportement ferroélectrique de type relaxeur.

La nature de la transition ferroélectrique est de type displacive. En effet la brisure de symétrie (ici perte du centre de symétrie) et l'apparition d'un moment dipolaire permanent est majoritairement due à la partie inorganique et au déplacement collectif des bromes pontant vers l'un des atomes de bismuth.

Des mesures pyroélectriques ont été tentées sur monocristal (Fig. 1. 22). En refroidissant l'échantillon, sous un champ  $E = 4 \text{ kV.cm}^{-1}$ , on observe l'apparition d'une polarisation au passage de  $T_c$ , ce qui est en accord avec la transition  $P_{2_1/c} \rightarrow P_{2_1}$ . La polarisation tend à augmenter graduellement au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à atteindre une valeur d'environ  $4.10^{-4} \mu\text{C.cm}^{-2}$  ( $\equiv 0.4 \text{ nC.cm}^{-2}$ ) à 160K.

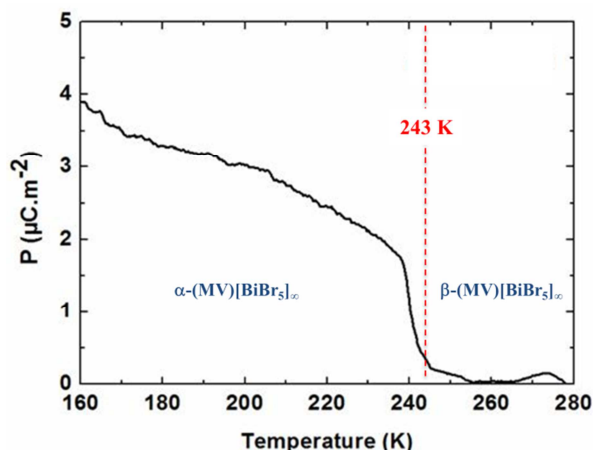


Fig. 1. 22 : Courbe pyroélectrique mesurée sur un monocristal de  $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$  à  $E=4 \text{ kV.cm}^{-1}$ .

Des mesures de polarisation  $P=f(E)$  ont également été effectuées à basse température afin de vérifier le caractère ferroélectrique du matériau. Hormis des effets capacitifs importants (observation d'ellipsoïdes inclinées, Fig. 1. 23), aucune réponse de polarisation n'a été détectée. Une explication se trouve sans doute dans la valeur faible de  $P_s$  attendue. On peut en effet rappeler que, dans la structure  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_{\infty}$ , les chaînes polaires sont couplées *anti*. En conséquence, la résultante polaire globale du matériau, ici dirigée selon l'axe  $2_1$  perpendiculaire à l'axe des chaînes, est presque nulle. La valeur de polarisation spontanée étant directement liée à l'aire sous la courbe  $i_p=AdP/dt$  (Figure A. 5page 167), on comprend qu'il sera difficile de détecter la réponse de polarisation de  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_{\infty}$ . De plus, dans ce cas précis, la difficulté de détection est renforcée par un effet capacitif ( $i_c$ ) très important de l'échantillon.

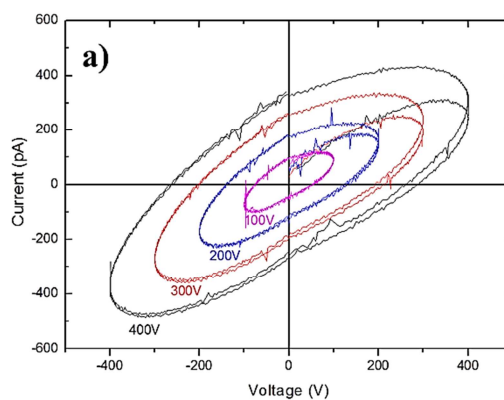
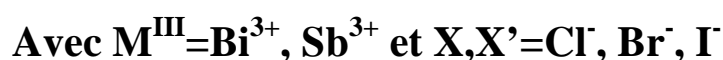
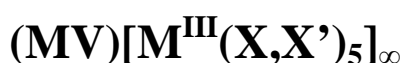


Fig. 1. 23 : Courbes de variation du courant  $i$  en fonction de la tension appliquée à différentes tensions (a). Les mesures ont été effectuées sur monocristal à  $T=125K$ .

➤ En conclusion, dans l'hybride (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>, le dication méthylviologène a permis de stabiliser de nouvelles chaînes [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> d'octaèdres réguliers trans-connectés. La paire électronique 6s<sup>2</sup> du Bi<sup>3+</sup> est stéréochimiquement activée en dessous de T<sub>c</sub> = -30°C, menant à des chaînes [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> polaires et à une structure basse température de groupe C<sub>2</sub> polaire. Au passage de T<sub>c</sub>, la transition displacive est associée à une anomalie de la constante diélectrique (ε') et à une divergence des pertes diélectriques (tan δ) du matériau. D'autre part, un effet pyroélectrique a été observé, avec cependant une valeur de polarisation P<sub>s</sub> proche de zéro, et de nouveaux essais de polarisation sur la phase α-(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> pourrait révéler son caractère ferroélectrique.

On doit noter ici que la plupart des ferroélectriques hybrides organique-inorganique sont du type « TGS-like » ou « NaNO<sub>2</sub>-like » : les transitions para-ferroélectriques sont du type ordre-désordre et sont principalement reliées à la mise en ordre du cation organique dans la phase polaire. D'autres ferroélectriques du type « KDP-like » présentent à la fois une ou plusieurs transitions para-ferroélectriques de type displacive et ordre-désordre.<sup>[135-141]</sup> Finalement à notre connaissance, aucun matériau hybride ne présente un comportement ferroélectrique similaire aux pérovskites, c'est-à-dire dans lequel la transition ferroélectrique est uniquement de type displacive.

Ainsi (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> est le premier matériau hybride à transition displacive qui présente potentiellement des propriétés ferroélectriques. De ce premier composé a débuté une étude beaucoup plus générale s'étendant au système :



Dans un premier temps on s'est attardé à la synthèse des halométallates de méthylviologène (MV)[M<sup>III</sup>X<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (M<sup>III</sup> = Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), à base d'un seul type d'halogène, en jouant simplement sur la nature des produits de départ (typiquement l'halogénure métallique M<sup>III</sup>X<sub>3</sub> et l'halogénure d'acide correspondant HX). Des hybrides possédant en effet la même architecture inorganique, de type [M<sup>III</sup>X<sub>5</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub>, ont été découverts, avec cependant des différences notables entre les structures. En particulier, l'un d'entre eux, (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>, présente l'intérêt d'avoir l'axe polaire dirigé selon l'axe des chaînes. Ces premiers résultats nous ont montrés qu'il était possible de modifier les caractéristiques structurales, et

potentiellement les propriétés diélectriques des matériaux. Dans ce contexte d'ingénierie cristalline, on s'est ensuite orienté vers l'élaboration d'hybrides plus complexes à base d'halogènes mixte de formulation  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$ .

Dans la suite de ce chapitre, on va principalement s'intéresser à la description structurale des hybrides. Nous présenterons l'étude complète du ferroélectrique hybride  $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$ , dont la valeur record de polarisation place cet hybride parmi les meilleurs ferroélectriques inorganiques.

Les différents sels ont été synthétisés en condition solvothermale selon le même mode opératoire que pour  $(MV)[BiBr_3]_{\infty}$  (détails complets en Annexe A). Leurs données cristallographiques sont présentées en Annexe B.

## **B.2 - Système $MV^{2+}/Bi^{3+}/X$ ( $X=Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$ ) -Substitution de $Br^{-}$ par $Cl^{-}$ ou $I^{-}$**

En substituant le brome par du chlore ou de l'iode dans le milieu réactionnel, on a pu obtenir deux nouveaux composés de formule  $(MV)[BiCl_5]_{\infty}$  et  $(MV)[BiI_5]_{\infty}^{\dagger}$ . A température ambiante, les structures de  $(MV)[BiCl_5]_{\infty}$  et  $(MV)[BiI_5]_{\infty}$  cristallisent respectivement dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  et  $P2_1$ . Un résumé des données cristallographiques ainsi qu'une vue de l'unité asymétrique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

---

<sup>†</sup> La structure de la phase  $(MV)[BiI_5]_{\infty}$  a été publiée par un autre groupe pendant notre étude.[142] Y. Chen; Z. Yang; C.-X. Guo; C.-Y. Ni; Z.-G. Ren; H.-X. Li; J.-P. Lang, *Eur J Inorg Chem*, **2010**, 2010, 5326. Néanmoins les données structurales présentées dans ce manuscrit sont issues de nos propres données de diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau 1. 4 : Données cristallographiques et unités asymétriques de (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>

(MV)[BiCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>			(MV)[BiI <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>		
Monoclinique	P2 <sub>1</sub> /c	293 K	Monoclinique	P2 <sub>1</sub>	296 K
a = 5.5376(1) Å	α = 90°		a = 6.471(1) Å	α = 90°	
b = 16.135(1) Å	β = 100.88(0)°		b = 15.386(3) Å	β = 101.18(3)°	
c = 10.078(1) Å	γ = 90°		c = 11.260(2) Å	γ = 90°	
Volume = 884.3(1) Å <sup>3</sup>			Volume = 1100.0(4) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0310			R(int) = 0.0397		
R1 [I > 2σ(I)] = 0.0211			R1 [I > 2σ(I)] = 0.0304		

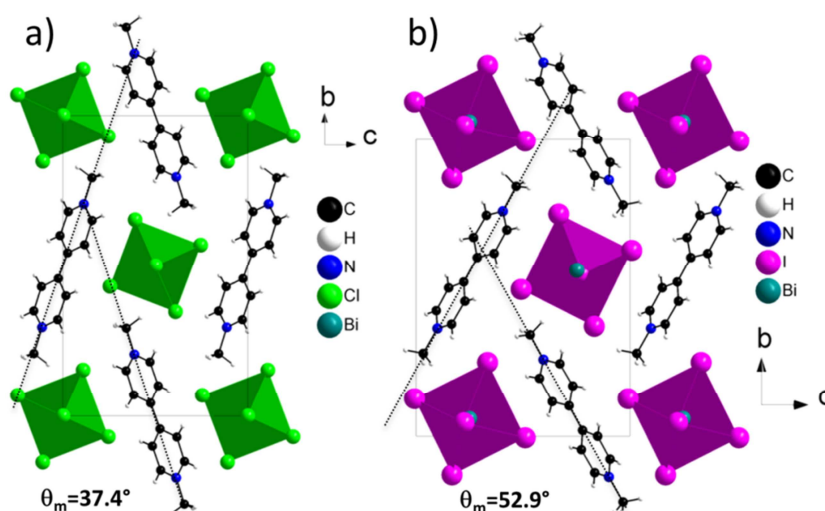


Fig. 1. 24 : Vue générale en damier suivant l'axe *a* de (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et (MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (b) montrant les différents angles de rotation entre viologènes ( $\theta_m$ ).

➤ Le composé (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> est isomorphe de l'homologue bromé β-(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (phase température ambiante). Sa structure est constituée de chaînes régulières (avec des distances Bi-Cl semblables à celles rencontrées dans la littérature<sup>[143]</sup>), qui vues suivant l'axe des chaînes, forment un arrangement en damier (Fig. 1. 24-a). L'angle entre les méthylviologènes plans est presque identique pour les deux structures [(MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> :  $\theta_m = 37.4^\circ$  ; (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> :  $\theta_m = 39.4^\circ$ ]. Comme dans β-(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> la paire libre du métal, dans

le réseau chlorobismuthate, est stéréo-inactive à température ambiante. Afin de vérifier si une éventuelle activation thermique de la paire libre peut se produire à basse température, on a graduellement refroidi un monocristal de  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  jusqu'à 180K et déterminé sa structure. Aucun changement de phase n'a été détecté.

➤  $(MV)[BiI_5]_\infty$  est isomorphe de la phase basse température  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$ , c'est-à-dire qu'il est polaire à température ambiante. Bien sûr, comme dans  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$ , les chaînes polaires  $[BiI_5]^{2-}_\infty$  sont reliées par l'axe  $2_1$  et sont couplées *anti* (Fig. 1. 25-a).

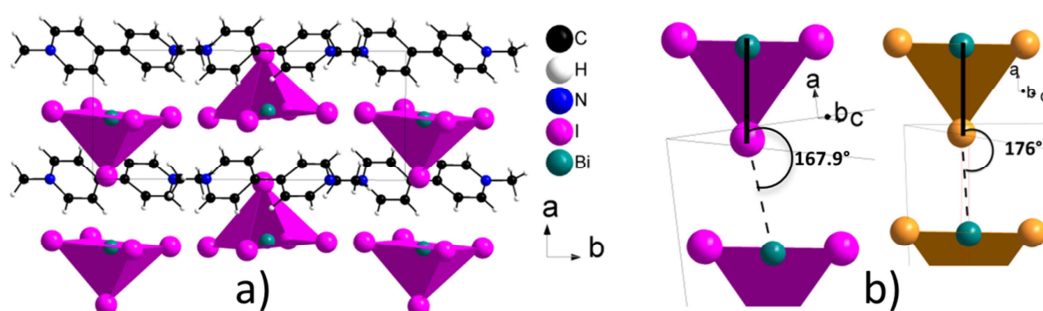


Fig. 1. 25 : Projection suivant  $c$  de la structure  $(MV)[BiI_5]_\infty$  montrant le couplage *anti* des chaînes polaires  $[BiI_5]^{2-}_\infty$  adjacentes (a). Vue montrant la différence d'angle  $M^{III}-X_{\text{pontant}}-M^{III}$  entre  $(MV)[BiI_5]_\infty$  et  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$  (b).

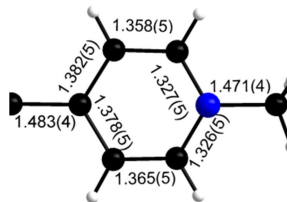
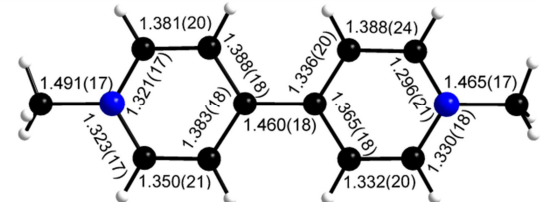
De plus, on constate que la déformation de la chaîne est plus importante que dans l'hybride  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$ . Cela se traduit par un déplacement plus important de l'iode pontant avec l'apparition de distances  $Bi-I_{\text{pontant}}$  courtes et longues plus marquées que dans le cas de  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$  (variation du rapport des distances  $Bi-X_{\text{pontant}}$  de 21% et 14% respectivement pour  $(MV)[BiI_5]_\infty$  et  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$ ). On observe également un décalage relatif plus important des unités  $[BiX_5]^{2-}$  dans le plan (b,c), avec une diminution significative de l'angle  $Bi-I_{\text{pontant}}-Bi$  de  $8^\circ$ , passant de  $176^\circ$  pour  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_\infty$  à  $167.9^\circ$  pour  $(MV)[BiI_5]_\infty$  (Fig. 1. 25-b). Néanmoins cette distorsion plus importante de la chaîne  $[BiI_5]^{2-}_\infty$ , par rapport à la chaîne  $[BiBr_5]^{2-}_\infty$ , ne semble pas pour autant augmenter la résultante polaire du matériau.

En ce qui concerne la partie organique, on constate une légère distorsion du viologène dans  $(MV)[BiI_5]_\infty$  avec un angle dièdre d'environ  $8^\circ$ . Toutefois cette caractéristique ne semble pas modifier fondamentalement la nature des interactions à l'interface organique-inorganique. En effet, comme dans  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  et  $(MV)[BiI_5]_\infty$ , le méthylviologène conserve le même type



d'interactions de côté X...H(Pyridinium), et de face N<sup>+</sup>...X (X=Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), avec les halogénures du réseau inorganique (Fig. 1. 26 et Tableau 1. 5).

Tableau 1. 5 : Données structurales relatives au méthylviologène, au réseau inorganique et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans les composés (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et (MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (b).

	(MV)[BiCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>	(MV)[BiI <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>
<b>Distances de liaisons de MV<sup>2+</sup></b>		
<b>Angle dièdre MV<sup>2+</sup></b>	0.2°	<b>7.8°</b>
<b>Angle C<sub>CH<sub>3</sub></sub>-N<sup>+</sup>-C<sub>DVR.</sub></b>	119.4°	120.8° et 119.9°
<b>Angle rotation entre CH<sub>3</sub></b>	60°	<b>27°</b>
<b>d(Bi-X<sub>équatorial</sub>)</b>	2*2.699(1) Å et 2*2.677(1) Å	3.049(1) Å, 3.081(1) Å, 3.058(1) Å et 3.069(1) Å
<b>Angles X-Bi-X cis</b>	de 88.42(2) à 91.58(2) °	de 88.08(3) à 94.27(4) °
<b>Angles X-Bi-X trans</b>	3*180°	de <b>167.9(1)</b> à 173.48(1) °
<b>d<sub>H...X</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (H...Cl)=2.95 Å Σ r <sub>vdw</sub> (H...I)=3.18 Å	d <sub>1</sub> =2.677(1) Å d <sub>2</sub> =2.715(1) Å	l <sub>1</sub> =3.074(1) Å, l' <sub>1</sub> =3.135(1) Å l <sub>2</sub> =2.940(1) Å, l' <sub>2</sub> =2.970(1) Å
<b>d<sub>N+...X</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (N...Cl)= 3.3 Å Σ r <sub>vdw</sub> (N...I)= 3.53 Å	d <sub>3</sub> =3.468(3) Å	l <sub>3</sub> = 4.067(8) Å, l' <sub>3</sub> =4.023(8) Å

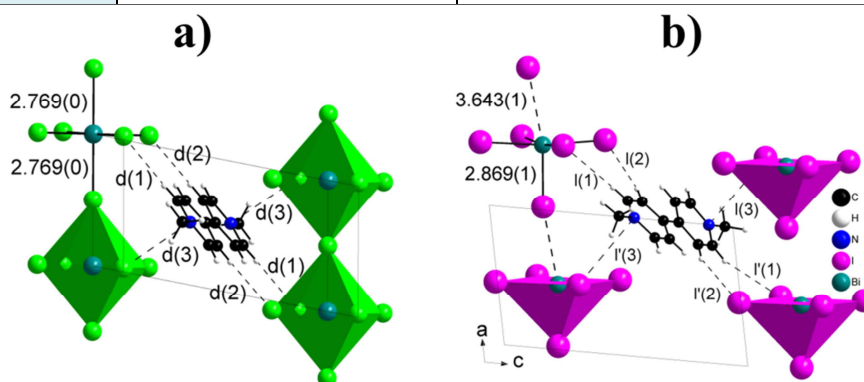


Fig. 1. 26 : Vues partielles des structures de (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et (MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (b) montrant les interactions entre un dication viologène et deux chaînes [BiX<sub>5</sub>]<sub>∞</sub><sup>2-</sup> (X=Cl, I).

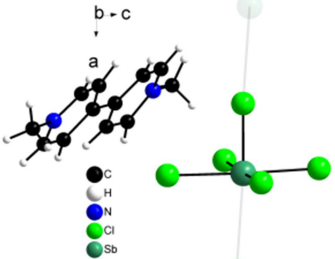
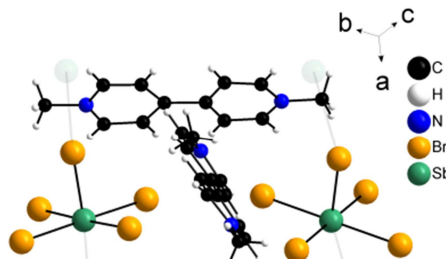
### B.3 - (MV)[SbX<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) - substitution de Bi<sup>3+</sup> par Sb<sup>3+</sup>

En substituant le bismuth (III) par l'antimoine (III), dans le système MV<sup>2+</sup>/M<sup>III</sup>/X (M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), on a synthétisé les hybrides (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>, qui contrairement à leurs homologues au bismuth, sont tous deux polaires à température

ambiante. L'hybride  $(MV)[SbI_5]_\infty$  n'a pu être synthétisé, car le produit systématiquement obtenu est un composé 0D de formule  $(MV)_2[Sb_4I_{16}]$ .

Les structures de  $(MV)[SbCl_5]_\infty$  et  $(MV)[SbBr_5]_\infty$  cristallisent dans le système monoclinique et ont été affinées respectivement dans les groupes d'espace polaires  $Pc$  et  $P2_1$ . Un résumé des données cristallographiques, ainsi qu'une vue de l'unité asymétrique, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1. 6 : Données cristallographiques et unités asymétriques de  $(MV)[SbCl_5]_\infty$  et  $(MV)[SbBr_5]_\infty$

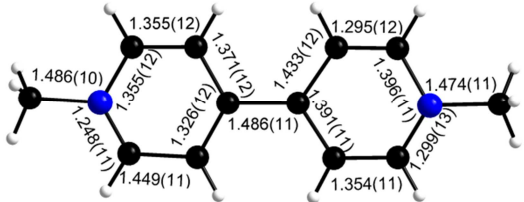
$(MV)[SbCl_5]_\infty$			$(MV)[SbBr_5]_\infty$		
Monoclinique	$Pc$	293 K	Monoclinique	$P2_1$	293 K
$a = 5.676(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$		$a = 6.107(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 16.010(1) \text{ \AA}$	$\beta = 101.23(1)^\circ$		$b = 13.081(1) \text{ \AA}$	$\beta = 94.18(1)^\circ$	
$c = 9.871(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		$c = 23.514(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volume = $879.9(2) \text{ \AA}^3$			Volume = $1873.8(2) \text{ \AA}^3$		
R(int) = 0.0336			R(int) = 0.0375		
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0277			R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0339		
					

### B.3.1 - Cas de $(MV)[SbCl_5]_\infty$

L'unité asymétrique de  $(MV)[SbCl_5]_\infty$  contient 1 atome d'antimoine et 4 atomes de chlore en position générale, qui définissent le motif élémentaire  $[SbCl_5]$  de géométrie pyramidale à base carrée. L'unité asymétrique contient également une molécule de méthylviologène indépendante.

Comme dans les composés  $\alpha$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$  et  $(MV)[BiI_5]_\infty$ , l'hybride est ainsi constitué de chaînes 1D polaires, ici  $[SbCl_5]^{2-}_\infty$ , séparées par les dications méthylviologène, la structure définissant un arrangement en damier lorsqu'elle est vue suivant l'axe  $a$  (Fig. 1. 27-b).

Tableau 1. 7 : Données structurales relatives au méthylviologène, au réseau inorganique et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans les composés (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>.

	(MV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>
Distances de liaisons de MV <sup>2+</sup>	
Angle dièdre MV <sup>2+</sup>	2.8°
Angle C <sub>CH<sub>3</sub></sub> -N <sup>+</sup> -C <sub>pvr.</sub>	116.4° et 118.1°
Angle rotation entre CH <sub>3</sub>	14°
d(Sb-Cl <sub>équatorial</sub> )	2.612(2) Å, 2.615(2) Å, 2.638(2) Å et 2.657(2) Å
Angles Cl-Bi-Cl cis	de 88.56(5) à 91.13(7) °
Angles Cl-Bi-Cl trans	de 175.7(1) à 177.85(8) °
d <sub>H...Cl</sub> Σ r <sub>vdw</sub> (H...Cl) = 2.95 Å	l <sub>1</sub> = 2.670(2) Å, l' <sub>1</sub> = 2.747(2) Å l <sub>2</sub> = 2.733(2) Å, l' <sub>2</sub> = 2.721(2) Å
d <sub>N+...Cl</sub> Σ r <sub>vdw</sub> (N...Cl) = 3.3 Å	l <sub>3</sub> = 3.499(6) Å, l' <sub>3</sub> = 3.477(7) Å

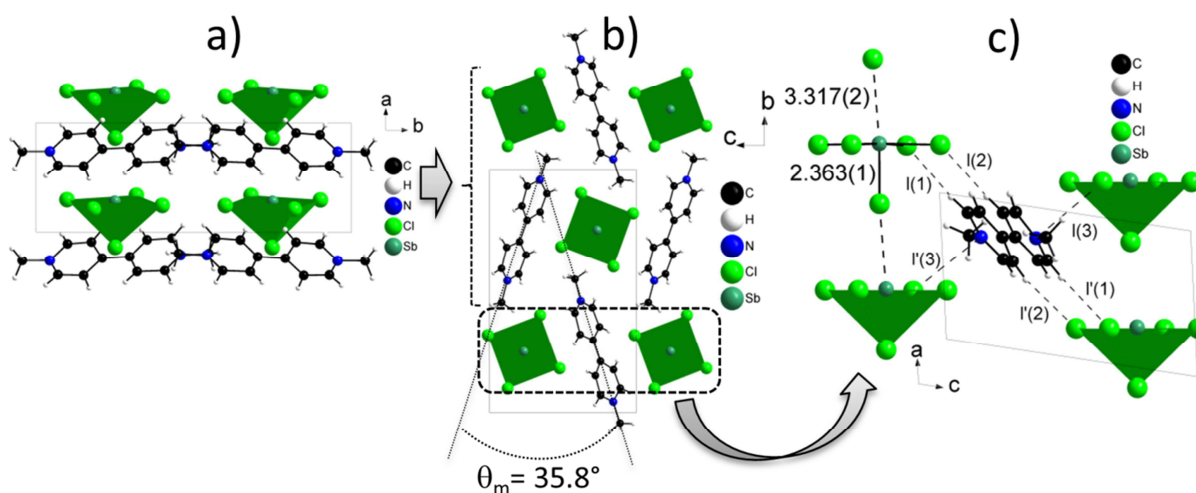


Fig. 1. 27 : Projection suivant *c* de (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> montrant l'orientation des chaînes inorganiques (a) –Vue générale en damier de la structure suivant *a* et des angles entre viologène ( $\theta_m$ ) (b) - Vue des interactions Cl...H(pyridinium) et N<sup>+</sup>...Cl (c).

Néanmoins, ici les chaînes polaires sont déduites l'une de l'autre par un plan de glissement parallèle aux chaînes et perpendiculaire à l'axe *b* (Fig. 1. 27-b). Il en résulte que les moments dipolaires associés à chaque chaîne sont maintenant dirigés dans le même sens (couplage *syn* Fig. 1. 27-a). Il s'agit donc d'un arrangement structural différent de celui observé dans  $\alpha$ -

$(MV)[BiBr_5]_\infty$ , et qui est favorable à l'apparition d'une polarisation non négligeable. Cet hybride se présente donc comme un meilleur candidat ferroélectrique. Nous n'avons cependant pas pu faire de mesures diélectriques car ce composé n'est pas obtenu en phase pure, et la taille des cristaux est insuffisante [ $(MV)[SbCl_5]_\infty$  cristallise systématiquement avec l'hybride  $(MV)[Sb_2Cl_8]_\infty$  dont on discutera dans le chapitre 3].

➤ **Comparaison avec  $\alpha$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$**

Nous avons essayé de comprendre pourquoi deux composés,  $\alpha$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$  et  $(MV)[SbCl_5]_\infty$ , qui présentent une architecture presque isotype, adoptent des polarités très différentes. Finalement, il était difficile de trouver une explication car les deux composés présentent globalement les mêmes caractéristiques. Seuls quelques points communs et de légères différences ont pu être observés.

Points communs :

- Dans le plan  $(a,c)$  on constate que les deux structures adoptent un arrangement très similaire avec des chaînes  $[M^{III}X_5]^{2-}_\infty$  polaires orientées dans le même sens suivant l'axe  $a$ , et séparées par les dications méthylviologène suivant  $c$  via des contacts courts  $N^+ \dots X$  (cf. encadrés en pointillés noirs Fig. 1. 28).
- Hormis la position de l'halogène pontant (qui a été omis pour plus de clarté sur le schéma) la position relative des charges positives ( $N^+$ ,  $M^{III}$ ) et des charges négatives ( $X^-$  équatoriaux) est similaire dans les deux structures (Fig. 1. 28, bas).
- L'angle  $\theta_m$  entre les axes des viologènes adjacents est presque identique avec  $\theta_m=35.8^\circ$  pour  $(MV)[SbCl_5]_\infty$  et  $\theta_m=38.8^\circ$  pour  $\alpha$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$ .

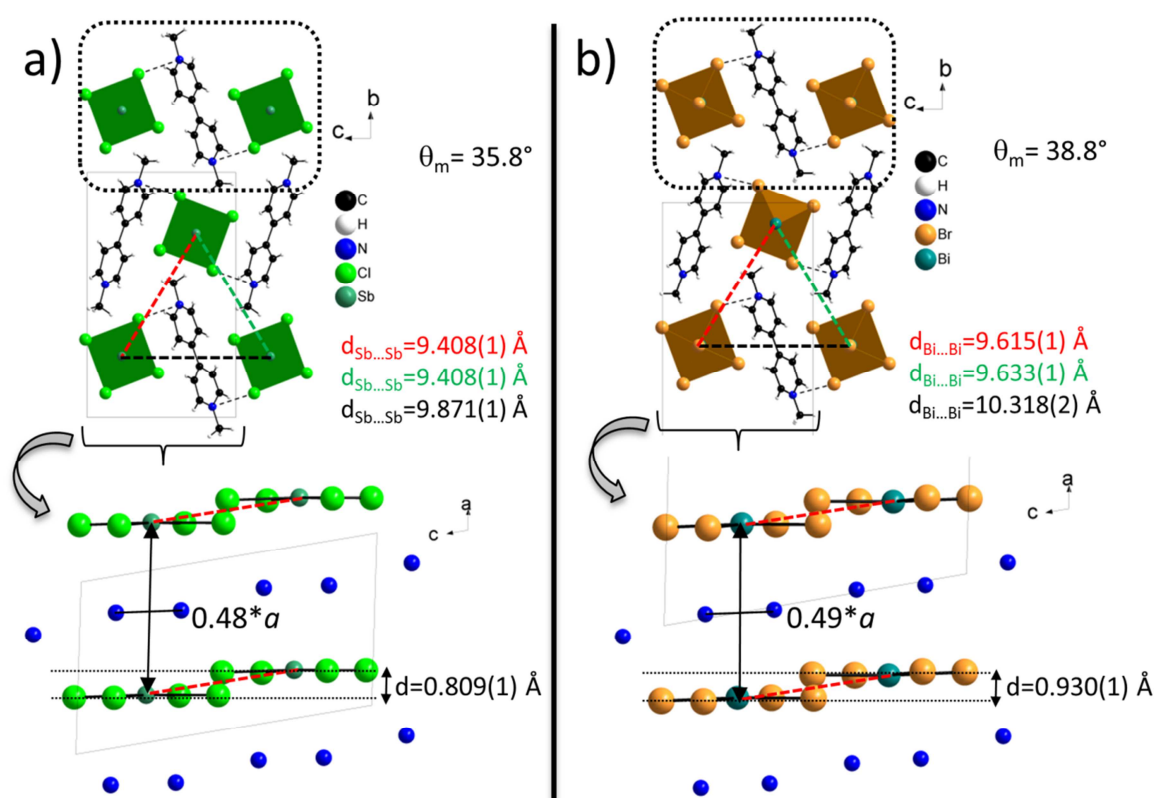


Fig. 1. 28 : Comparaison structurale de (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et α-(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (b). Les halogènes pontant ont été omis pour plus de clarté dans les figures du bas.

Différences :

- L'activité stéréochimique de la paire libre  $ns^2$  de  $Sb^{3+}$  est plus importante que celle de  $Bi^{3+}$  dans la chaîne  $\alpha$ -[BiBr<sub>5</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub>. Elle se traduit par une variation plus importante du rapport des distances  $M-X_{\text{pontant}}$  dans le composé à l'antimoine ( $Sb-Cl_{\text{pontant}}=29\%$ ) que dans celui au bismuth ( $Bi-Br_{\text{pontant}}=14\%$ ). Toutefois le décalage de deux unités  $[M^{III}X_5]^{2-}$  consécutives, traduit par l'angle  $M^{III}-X_{\text{pontant}}-M^{III}$ , est comparable dans les deux chaînes (angle  $Sb-Cl-Sb = 175.7^\circ$  ; angle  $Bi-Br-Bi=176^\circ$  - Fig. 1. 29).

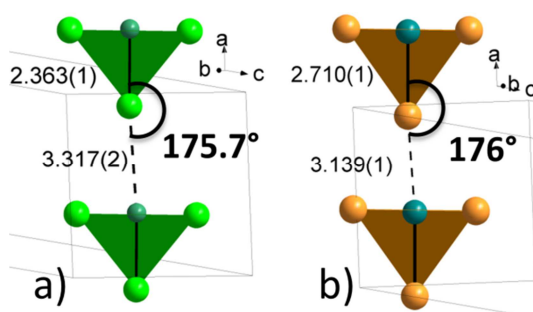


Fig. 1. 29 : Vue partielle des chaînes  $[\text{SbCl}_5]^{2-}_\infty$  (a) et  $\alpha\text{-}[\text{BiBr}_5]^{2-}_\infty$  (b) montrant les distances courtes et longues  $\text{M}^{\text{III}}\text{-X}_{\text{pontant}}$  ainsi que les angles  $\text{M}^{\text{III}}\text{-X}_{\text{pontant}}\text{-M}^{\text{III}}$  ( $\text{M}^{\text{III}}=\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  ;  $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ).

### B.3.2 - Cas de $(\text{MV})[\text{SbBr}_5]_\infty$

La structure de  $(\text{MV})[\text{SbBr}_5]_\infty$  est tout aussi originale. Elle peut être vue comme une surstructure de  $\alpha\text{-}(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_\infty$  avec un doublement du paramètre  $c$  et du contenu de l'unité asymétrique (Fig. 1. 30-b petite maille du type  $\alpha\text{-}(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_\infty$  schématisée en pointillés rouges). Cette dernière est constituée de deux molécules de viologène indépendantes (notées ici 1b et 2b) et de deux motifs  $[\text{SbBr}_5]^{2-}$  indépendants polaires définis par 2\*1 atome de bismuth et 2\*4 atomes de brome en position générale. Dans l'unité asymétrique les deux anions  $[\text{SbBr}_5]^{2-}$  sont quasiment orientés dans le même sens suivant  $a$  ce qui indique que les composantes polaires des deux chaînes inorganiques indépendantes (notées ici 1a et 2a) s'additionnent. Dans la maille, les deux autres chaînes 1D sont générées par un axe  $2_1$  qui leur est perpendiculaire impliquant que les quatre chaînes  $[\text{SbBr}_5]^{2-}_\infty$  présentes dans la maille sont successivement couplées *syn/anti/syn* suivant l'axe  $c$  (Fig. 1. 30-a). En quelque sorte, la structure  $(\text{MV})[\text{SbBr}_5]_\infty$  semble être une combinaison des structures de  $(\text{MV})[\text{SbCl}_5]_\infty$  (chaînes polaires couplées *syn*) et de  $\alpha\text{-}(\text{MV})[\text{BiBr}_5]_\infty$  (chaînes polaires couplées *anti*).

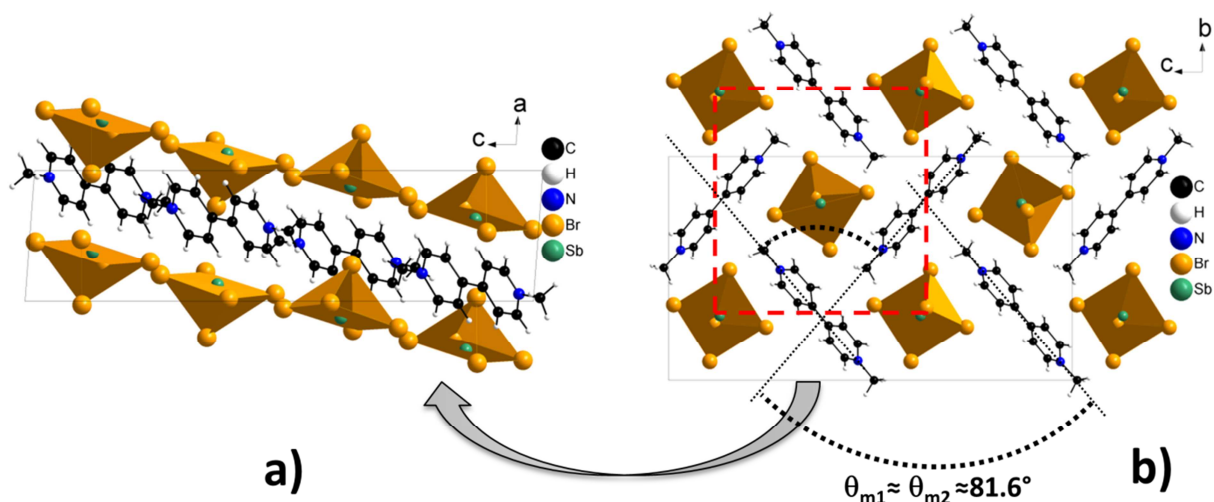


Fig. 1. 30 : (MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> - Vue projetée suivant *b* de (MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> montrant l'orientation relative des chaînes inorganiques adjacentes (a) – Vue générale en damier de la structure suivant *a* et des angles entre viologène ( $\theta_m$ ) (b) (les pointillés rouges schématisent la maille de type  $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>).

Tableau 1. 8 : Données structurales relatives au méthylviologène, au réseau inorganique et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans le composé (MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>.

	(MV)[SbBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub>	
	Système 1a+1b	Système 2a+2b
Angle dièdre MV <sup>2+</sup>	1.2°	1.1°
Angle C <sub>CH<sub>3</sub></sub> -N <sup>+</sup> -C <sub>DVR.</sub>	119.6° et 120.1°	119.4° et 121.8°
Angle rotation entre CH <sub>3</sub>	12°	20°
d(Sb-Br <sub>équatorial</sub> )	2.769(2) Å, 2.776(2) Å, 2.785 (2) Å et 2.793(2) Å	2.770(2) Å, 2*2.774(2) Å, et 2.803(3) Å
Angles Br-Sb-Br cis	de 89.31(7) à 91.08(7) °	de 88.63(13) à 90.96(7) °
Angles Br-Sb-Br trans	de 159.34(5) à 179.68(8) °	de 158.85(5) à 179.23(10) °
d <sub>H...Br</sub> Σ r <sub>vdw</sub> (H...Br)= 3.05 Å	l <sub>1</sub> =2.911(2) Å, l' <sub>1</sub> =2.865(2) Å, l'' <sub>1</sub> =2.942(2) Å, l''' <sub>1</sub> =2.866(2) Å	
d <sub>N+...Br</sub> Σ r <sub>vdw</sub> (N...Br)= 3.4 Å	l <sub>2</sub> = 3.776(1) Å, l' <sub>2</sub> =3.793(1) Å l <sub>3</sub> = 3.781(1) Å, l' <sub>3</sub> =3.912(1) Å, l'' <sub>3</sub> =3.794(1) Å	
d <sub>H(CH<sub>3</sub>)...Br</sub>	m <sub>1</sub> =2.693(2) Å, m' <sub>1</sub> =2.703(2) Å, m'' <sub>1</sub> =2.839(2) Å	

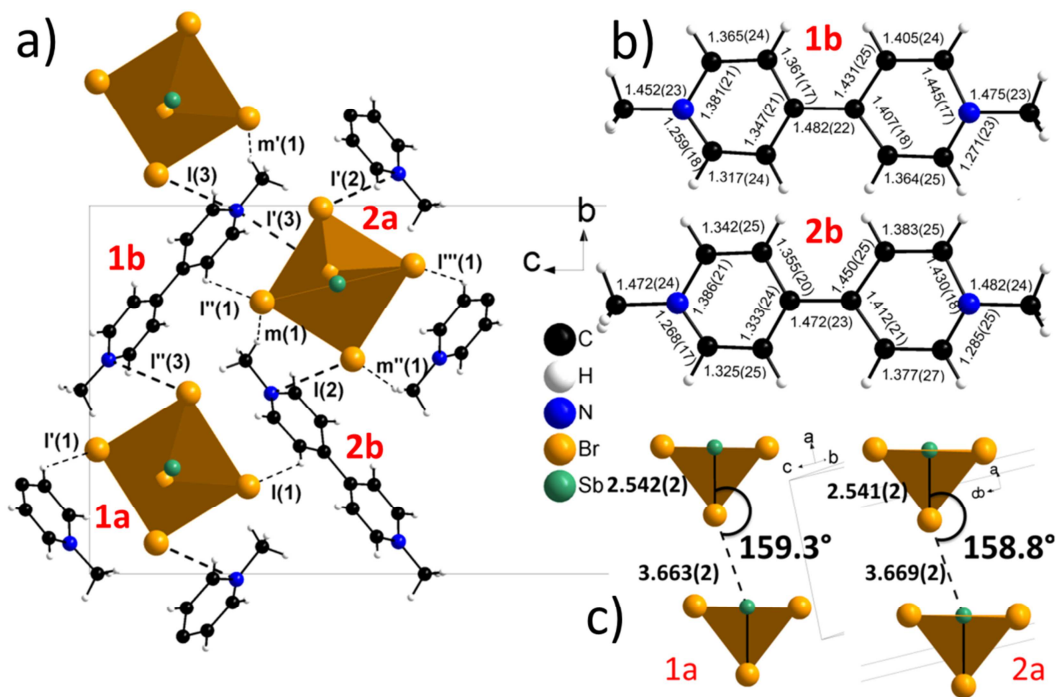


Fig. 1. 31 : Vue partielle suivant  $a$  de  $(MV)[SbBr_5]_\infty$  montrant les principales interactions à l'interface organique-inorganique(a) – Vue des deux méthylviologènes indépendants (b) ainsi que l'angle de distorsion Sb-Br-Sb et les distances Sb-Br<sub>pontant</sub> des deux chaînes indépendantes (c).

Néanmoins  $(MV)[SbBr_5]_\infty$  présente des différences notables par rapport aux autres structures :

- L'angle  $\theta_m$  entre les viologènes est proche de  $90^\circ$  ( $\theta_{m1} \approx \theta_{m2} \approx 81.6^\circ$  Fig. 1. 30-b). La structure  $(MV)[SbBr_5]_\infty$  se rapproche donc d'une forme quadratique (dans la maille de type  $\alpha$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$  on a bien  $a \neq b \approx c/2$  avec  $a = 6.11 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.08 \text{ \AA}$ ,  $c/2 = 11.75 \text{ \AA}$  et l'angle  $\beta = 94.18^\circ$  qui tend vers  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ). Il en résulte une modification notable des contacts  $N^+ \dots Br_{eq}$  puisque ces derniers ont maintenant lieu entre les azotes des pyridiniums et les bromures équatoriaux des deux chaînes, que le méthylviologène sépare suivant  $b$ , alors que dans  $(MV)[SbCl_5]_\infty$  et  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  les  $MV^{2+}$  interagissent via des contacts  $N^+ \dots X$  avec les halogénures des deux chaînes, qui séparent le dication suivant  $c$ . On note également l'apparition d'un contact supplémentaire  $N^+ \dots Br_{pontant}$  uniquement situé sur la chaîne 2a [ $I'(3) = 3.911(1) \text{ \AA}$  avec  $\sum r_{vdw}(N \dots Br) = 3.49 \text{ \AA}$  Fig. 1. 31-a].

- La géométrie des deux chaînes indépendantes  $[SbBr_5]^{2-}_\infty$  est très différente des chaînes  $[SbCl_5]^{2-}_\infty$  et  $\alpha$ - $[BiBr_5]^{2-}_\infty$  avec un décalage important des deux unités  $[SbBr_5]^{2-}$  consécutives dans le plan (b,c) et un angle moyen  $M^{III}-X_{pontant}-M^{III}$  de  $159^\circ$  pour  $(MV)[SbBr_5]_\infty$  contre presque  $180^\circ$  dans les deux autres structures.



Au bilan ce nouvel hybride adopte une structure très originale. Néanmoins dans le contexte de la ferroélectricité, ce matériau semble peu intéressant car sa composante polaire globale est très faible.

#### **B.4 - Résumé du système $MV^{2+}/M^{III}/X^-$ composés $(MV)[M^{III}X_5]_\infty$ ( $M^{III} = Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $X = Cl^-, Br^-, I^-$ )**

L'étude du système  $MV^{2+}/M^{III}/X^-$  ( $M^{III} = Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ;  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ) a permis d'obtenir de nouveaux hybrides de formulation  $(MV)[M^{III}X_5]_\infty$  aux caractéristiques structurales variées (Fig. 1. 32).

➤ Dans ce système, on a pu observer que la formation de chaînes polaires est *à priori* gouvernée par l'activité stéréochimique de la paire libre  $ns^2$  du métal. Comme illustré par les composés  $(MV)[BiX_5]_\infty$  ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ), la stéréoactivité de la paire libre dépend de la nature de l'halogène et est d'autant plus favorisée que la taille et la polarisabilité de l'halogène augmente ( $Cl < Br < I$ ), ou encore que le caractère covalent de la liaison  $M^{III}-X$  augmente. Ainsi, des chaînes polaires sont rencontrées dans  $(MV)[BiI_5]_\infty$  à température ambiante, dans  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  à  $T < -30^\circ C$ , alors que des chaînes centrosymétriques sont présentes dans  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  jusqu'à 180K. D'autre part, dans le système  $(MV)[SbX_5]_\infty$  ( $X = Cl^-, Br^-$ ) on constate clairement que la nature du métal est également un facteur clé dans la stabilisation de réseaux inorganiques et de matériaux polaires. Comme attendu, la stéréoactivité de la paire libre  $5s^2$  de  $Sb^{3+}$  est plus marquée que celle ( $6s^2$ ) de  $Bi^{3+}$ , avec la stabilisation des deux composés  $(MV)[SbX_5]_\infty$  ( $X = Cl^-, Br^-$ ) polaires à température ambiante.

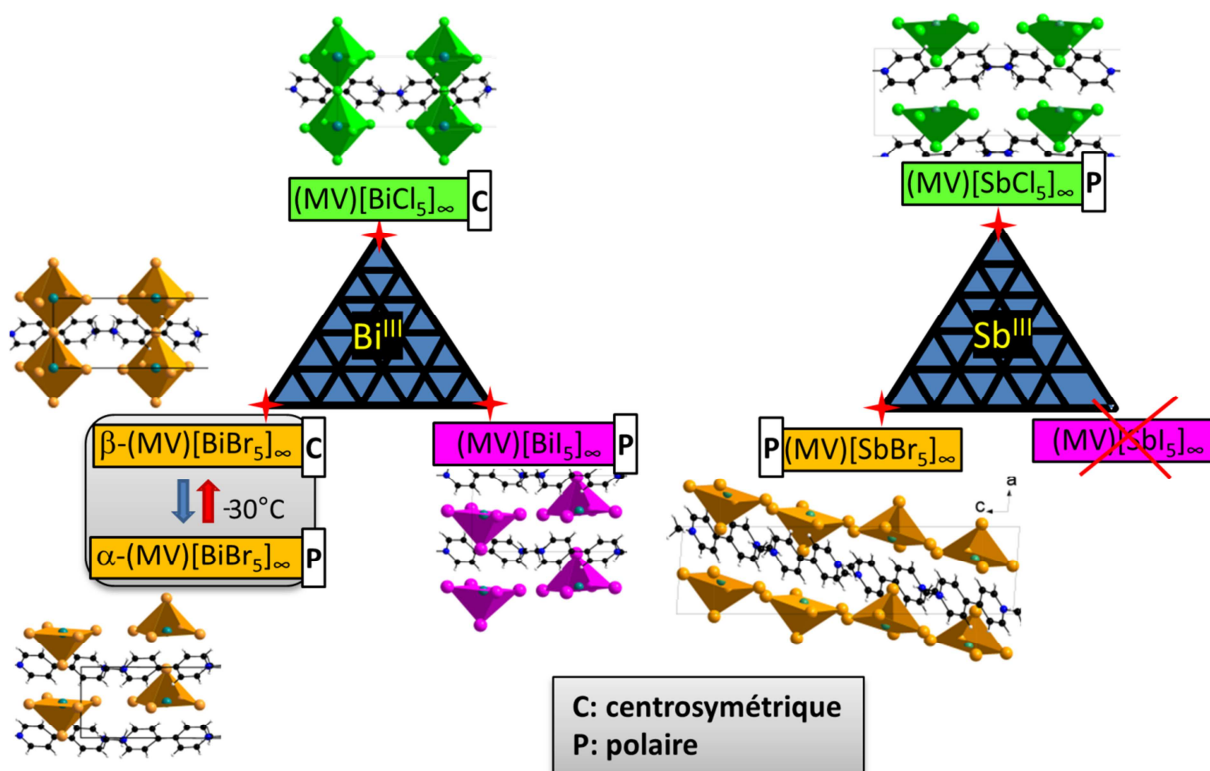


Fig. 1. 32 : Schéma bilan des composés obtenus dans le système  $(MV)[M^{III}X_5]_{\infty}$  ( $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$  ;  $X=Cl, Br, I$ )

- Deux types de composés polaires ont été référencés en fonction de l'arrangement relatif des chaînes polaires adjacentes dans la structure :
  - Dans les hybrides  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$ ,  $(MV)[BiI_5]_{\infty}$  et  $\alpha-(MV)[BiBr_5]_{\infty}$  les chaînes adjacentes sont orientées dans un sens opposé (couplage *anti*), la résultante polaire globale du matériau étant relativement faible.
  - Dans l'hybride  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$  les chaînes polaires sont toutes orientées dans le même sens (couplage *syn*). Leurs composantes polaires s'ajoutent avec pour conséquence un moment dipolaire global du matériau nettement plus important.
- Ainsi, la diversité des arrangements structuraux obtenus pour ces composés de formulation  $(MV)[M^{III}X_5]_{\infty}$ , avec notamment l'hybride  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$  qui se présente comme un bon candidat ferroélectrique, nous a poussé à explorer le système  $MV^{2+}/M^{III}/X/X'$  incluant un mélange d'halogène ( $X, X'$ ). Notons que cette stratégie est bien connue en chimie des matériaux puisqu'elle permet d'acquérir de nouveaux composés aux propriétés parfois radicalement différentes en substituant seulement une entité par une autre en quantité variable.<sup>[75]</sup>

## B.5 - Système $MV^{2+}/Bi^{3+}/Cl^-/Br^-$ : Hybrides $(MV)[Bi(Cl_{5-x}Br_x)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 5$

La synthèse de ces phases contenant du  $Cl^-$  et  $Br^-$  a été menée en condition solvothermale, comme pour  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  et  $(MV)[BiCl_5]_\infty$ . L'introduction d'un mélange HCl/HBr en quantité variable nous a conduit à l'obtention de deux nouveaux composés de formule  $(MV)[BiCl_{3,3}Br_{1,7}]_\infty$  et  $(MV)[BiCl_{1,3}Br_{3,7}]_\infty$  (détails en Annexe A). Ces deux nouveaux hybrides cristallisent dans le système monoclinique et leurs structures ont été résolues dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Un résumé des données cristallographiques ainsi qu'une vue de leur unité asymétrique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. 9 : Données cristallographiques et unités asymétriques de  $(MV)[BiCl_{3,3}Br_{1,7}]_\infty$  et  $(MV)[BiCl_{1,3}Br_{3,7}]_\infty$

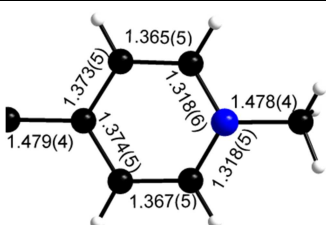
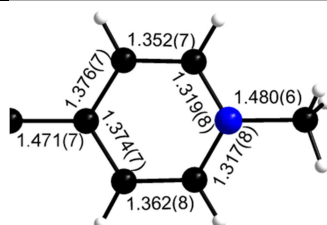
$(MV)[BiCl_{3,3}Br_{1,7}]_\infty$			$(MV)[BiCl_{1,3}Br_{3,7}]_\infty$		
Monoclinique	$P2_1/c$	293 K	Monoclinique	$P2_1/c$	293 K
$a = 5.603(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$		$a = 5.748(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 16.214(2) \text{ \AA}$	$\beta = 100.84(1)^\circ$		$b = 16.225(2) \text{ \AA}$	$\beta = 100.79(1)^\circ$	
$c = 10.201(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		$c = 10.315(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volume = $910.2(1) \text{ \AA}^3$			Volume = $944.9(2) \text{ \AA}^3$		
R(int) = 0.0413			R(int) = 0.0440		
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0263			R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0313		

Lors de l'affinement, un traitement du désordre a été effectué. Dans un premier temps, les positions atomiques ont été assignées à des atomes de chlore et de brome, menant à des distances  $Bi^{III}-X$  loin de celles attendues (trouvées dans  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  et  $(MV)[BiBr_5]_\infty$ ), et à des valeurs anormales d'agitation thermique anisotrope équivalente  $U_{eq}$ . Etant donné que les distances  $Bi^{III}-X$  étaient comprises entre celles obtenues dans  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  (2.688 Å en moyenne) et  $\beta$ - $(MV)[BiBr_5]_\infty$  (2.837 Å en moyenne), et qu'aucun pic résiduel de Fourier Différence a été observé près des positions affinées, les atomes de brome et de chlore ont donc été positionnés sur un même site, d'où l'appellation BrCl. Ainsi en fixant une même coordonnée atomique xyz et un même  $U_{eq}$  pour les deux types d'atomes, l'affinement de leur

taux d'occupation (s.o.f), avec (s.o.f.(Br) + s.o.f.(Cl)= s.o.f(site), a finalement conduit aux formules (MV)[BiCl<sub>3.3</sub>Br<sub>1.7</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[BiCl<sub>1.3</sub>Br<sub>3.7</sub>]<sub>∞</sub>.

Ces deux structures sont isomorphes de (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> et β-(MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> avec comme caractéristiques principales un angle  $\theta_m$  entre viologène comparable [(MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> :  $\theta_m=37.4^\circ$  ; (MV)[BiCl<sub>3.3</sub>Br<sub>1.7</sub>]<sub>∞</sub> :  $\theta_m=37.4^\circ$  ; (MV)[BiCl<sub>1.3</sub>Br<sub>3.7</sub>]<sub>∞</sub> :  $\theta_m=38.5^\circ$  (MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> :  $\theta_m=38.8^\circ$ ] et un angle M<sup>III</sup>-X<sub>pontant</sub>-M<sup>III</sup> égal à 180 commun aux quatre structures (Fig. 1. 33).

Tableau 1. 10 : Données structurales relatives au méthylviologène, au réseau inorganique et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans les composés (MV)[BiCl<sub>3.3</sub>Br<sub>1.7</sub>]<sub>∞</sub> (a) et (MV)[BiCl<sub>1.3</sub>Br<sub>3.7</sub>]<sub>∞</sub> (b).

	(MV)[BiCl <sub>3.3</sub> Br <sub>1.7</sub> ] <sub>∞</sub>	(MV)[BiCl <sub>1.3</sub> Br <sub>3.7</sub> ] <sub>∞</sub>
<b>Distance de liaisons MV<sup>2+</sup></b>		
<b>Angle dièdre MV<sup>2+</sup></b>	0.6°	1°
<b>Angle C<sub>CH3</sub>-N<sup>+</sup>-C<sub>pvr.</sub></b>	119.1°	120°
<b>Angle rotation entre CH<sub>3</sub></b>	60°	60°
<b>d(Bi-X<sub>équatorial</sub>)</b>	d <sub>Bi-BrCl</sub> : 2*2.733(6) Å et 2*2.788(5) Å	d <sub>Bi-BrCl</sub> : 2*2.795(1) Å et 2*2.827(1) Å
<b>Angles BrCl-Bi-BrCl cis</b>	BrCl-Bi-BrCl : de 88.2(1) à 91.7(1) °	de 88.1(2) à 91.8(1) °
<b>Angles BrCl-Bi-BrCl trans</b>	5*180°	5*180°
<b>d<sub>H...BrCl</sub></b> Σ Γ <sub>vdw</sub> (H...BrCl)= 3 Å	d <sub>H...BrCl</sub> d <sub>1</sub> =2.694(1) Å, d <sub>2</sub> =2.751(1) Å	d <sub>H...BrCl</sub> d <sub>1</sub> =2.752(1) Å, d <sub>2</sub> =2.818(1) Å
<b>d<sub>N+...BrCl</sub></b> Σ Γ <sub>vdw</sub> (N...BrCl)= 3.35 Å	d <sub>N+...BrCl</sub> : d <sub>3</sub> =3.506(3) Å	d <sub>N+...BrCl</sub> : d <sub>3</sub> =3.561(4) Å

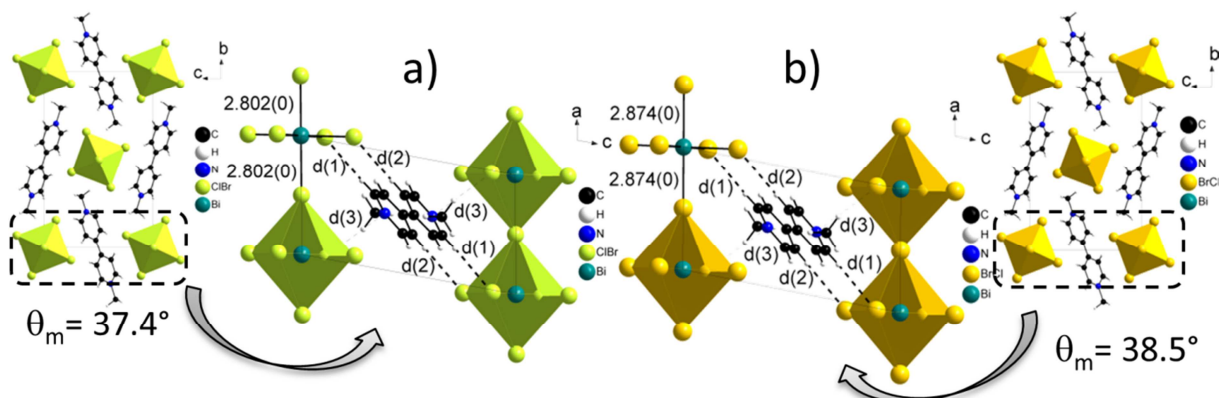


Fig. 1. 33 : Vue des méthylviologènes et d'une partie des structures de (MV)[BiCl<sub>3.3</sub>Br<sub>1.7</sub>]<sub>∞</sub> (a) et (MV)[BiCl<sub>1.3</sub>Br<sub>3.7</sub>]<sub>∞</sub> (b) montrant les interactions entre un dication viologène et deux chaînes [Bi(Cl,Br)<sub>5</sub>]<sub>2-∞</sub>.

• Ces deux composés intermédiaires correspondent bien à deux compositions particulières de la solution solide  $(MV)[BiCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$ , dont la gamme de composition est bornée par les composés  $(MV)[BiCl_5]_{\infty}$  et  $\beta-(MV)[BiBr_5]_{\infty}$ , et évolue continument de l'un à l'autre en substituant un atome de chlore par un atome de brome et vice-versa. Dans ce contexte, on peut vérifier « par le calcul » la composition des sels intermédiaires grâce aux volumes de maille.

L'évolution du volume de maille en fonction du taux de brome substitué au chlore est définie par l'équation :

$$V_x [\text{\AA}^3] = \text{volume}_{(MV)[BiCl_5]_{\infty}} + x * (\text{volume occupé par un brome} - \text{volume occupé par un chlore})$$

$$V_x [\text{\AA}^3] = 884.4 + x * (968.9/5 - 884.4/5) \rightarrow V_x = 884.4 + 16.9 * x$$

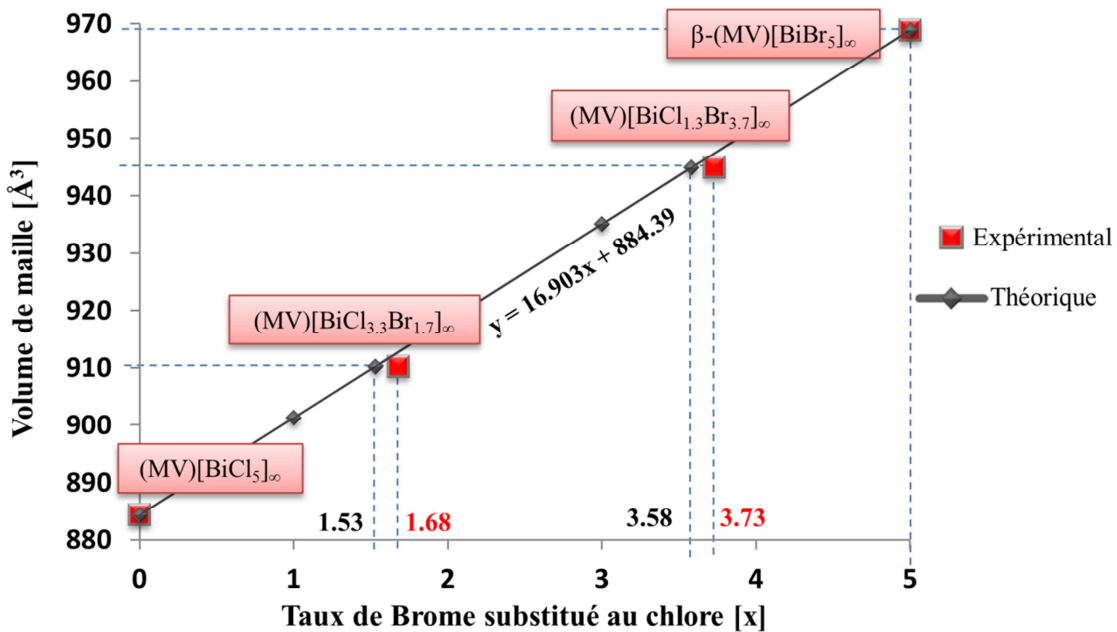


Fig. 1. 34 : Hybrides  $(MV)[BiCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$  - Relation volume de maille= f(composition x)

On constate donc que les compositions intermédiaires  $(MV)[BiCl_{3.3}Br_{1.7}]_{\infty}$  et  $(MV)[BiCl_{1.3}Br_{3.7}]_{\infty}$ , obtenues par affinement des structures (données RX monocristal), sont très proches des compositions théoriques  $(MV)[BiCl_{3.5}Br_{1.5}]_{\infty}$  et  $(MV)[BiCl_{1.4}Br_{3.6}]_{\infty}$  obtenues grâce aux volumes de maille et de la relation linéaire précédente (Fig. 1. 34). Ce résultat valide donc l'appartenance des quatre composés ( $x=0, 1.7, 3.7$  et  $5$ ) à une solution solide de substitution du type  $(MV)[BiCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$  avec  $0 \leq x \leq 5$ .

- La composition homogène des cristaux a également été prouvée par diffraction des rayons X sur poudre et par spectroscopie UV-visible (Fig. 1. 35). Les diagrammes de diffraction expérimentaux (pointillés bleus) et théoriques (ligne pleine) se superposent parfaitement pour les quatre composés ( $x=0, 1.7, 3.3$  et  $5$ ), ce qui valide la pureté des différentes phases. On constate bien un décalage progressif et uniforme des pics de Bragg vers les plus bas angles ( $2\theta$ ) ce qui est en accord avec une augmentation homogène du volume de maille.
- L'augmentation du taux de brome dans le solide ce caractérise également par une évolution de la couleur des cristaux, de jaune  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  à rouge  $(\beta-(MV)[BiBr_5]_\infty)$ , associé à un déplacement bathochrome du maximum d'absorption (Fig. 1. 36).

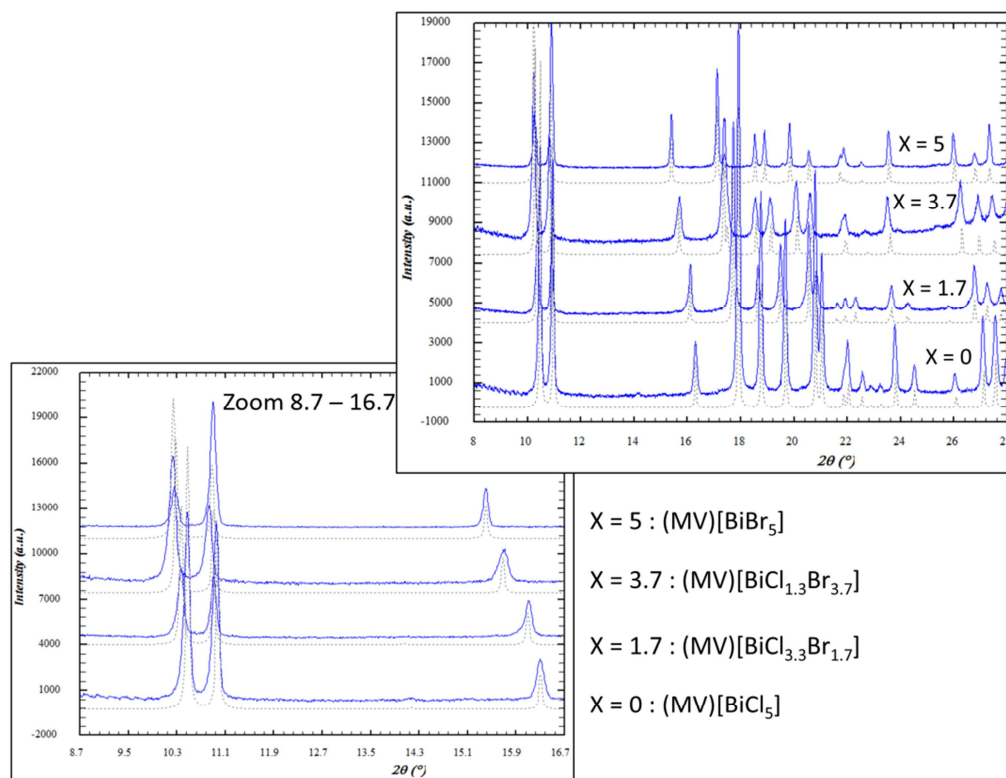


Fig. 1. 35 : Evolution des diffractogrammes des hybrides du système  $(MV)[BiCl_{5-x}Br_x]_\infty$  à mesure que la composition en brome ( $x$ ) augmente – diagrammes théoriques en trait plein et expérimental en trait pointillé.

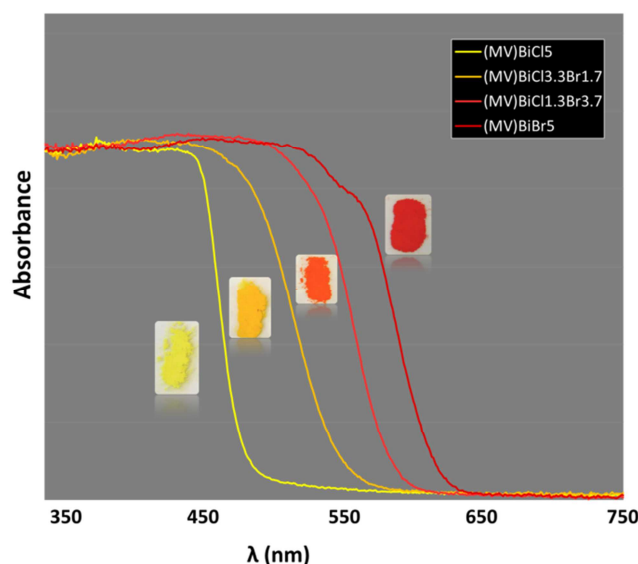


Fig. 1. 36 : Evolution des spectres UV-Visible des hybrides  $(MV)[BiCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$  ( $x=0, 1.7, 3.5, 5$ ).

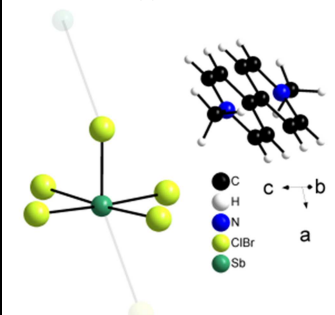
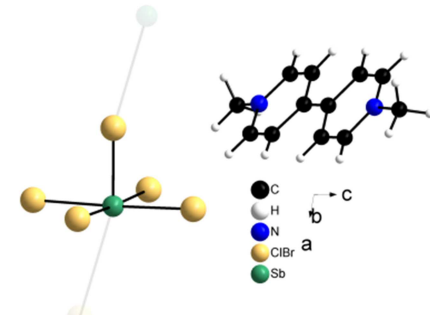
- Les deux composés intermédiaires  $(MV)[BiCl_{3.3}Br_{1.7}]_{\infty}$  et  $(MV)[BiCl_{1.3}Br_{3.7}]_{\infty}$  ont été testés en température afin d'étudier l'influence du taux de substitution en brome (et inversement en chlore) sur la température  $T_c$  de transition de phase. On rappelle que la température de changement de phase para à ferro de  $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$  est d'environ  $T_c=243K$  ( $-30^{\circ}C$ ), alors que  $(MV)[BiCl_5]_{\infty}$  reste centrosymétrique jusqu'à  $180K$ . Les deux nouveaux échantillons ont donc été analysés dans l'intervalle de température  $180K-243K$ . L'étude sur monocristal n'a révélée aucune transition de phase à basse température.

### B.6 - Système $MV^{2+}/Sb^{3+}/Cl^{-}/Br^{-}$ : Hybrides $(MV)[Sb(Cl_{5-x}Br_x)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 5$

Dans le système  $MV^{2+}/Sb^{3+}/Cl^{-}/Br^{-}$ , la synthèse solvothermale à partir des réactifs  $SbCl_3$ ,  $HCl$  et  $HBr$  (détails en Annexe A) a conduit à deux nouveaux composés  $(MV)[SbCl_{3.8}Br_{1.2}]_{\infty}$  et  $(MV)[SbCl_{2.4}Br_{2.6}]_{\infty}$ . Ils cristallisent dans le système monoclinique et leurs structures ont été résolues dans le groupe d'espace  $Pc$ . Un résumé des données cristallographiques ainsi qu'une vue de leur unité asymétrique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1. 11 : Données cristallographiques et unités asymétriques de (MV)[SbCl<sub>3,8</sub>Br<sub>1,2</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[SbCl<sub>2,4</sub>Br<sub>2,6</sub>]<sub>∞</sub>

(MV)[SbCl <sub>3,8</sub> Br <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub>			(MV)[SbCl <sub>2,4</sub> Br <sub>2,6</sub> ] <sub>∞</sub>		
Monoclinique	Pc	293 K	Monoclinique	Pc	293 K
a = 5.852 (1) Å	α = 90°		a = 5.956(1) Å	α = 90°	
b = 12.920(2) Å	β = 101.05(1)°		b = 13.084(2) Å	β = 101.33(1)°	
c = 11.851(2) Å	γ = 90°		c = 11.804(2) Å	γ = 90°	
Volume = 879.5(3) Å <sup>3</sup>			Volume = 901.9(3) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0304			R(int) = 0.0311		
R1 [I > 2σ(I)] = 0.0255			R1 [I > 2σ(I)] = 0.0302		

Les unités asymétriques contiennent un atome d'antimoine et 4 atomes d'halogènes en position indépendante ainsi qu'une molécule de méthylviologène indépendante. Selon la même méthode d'affinement des deux structures précédentes (MV)[BiCl<sub>3,3</sub>Br<sub>1,7</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[BiCl<sub>1,3</sub>Br<sub>3,7</sub>]<sub>∞</sub>, l'affinement a conduit à la formulation (MV)[SbCl<sub>3,8</sub>Br<sub>1,2</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[SbCl<sub>2,4</sub>Br<sub>2,6</sub>]<sub>∞</sub>.

Tableau 1. 12 : Données structurales relatives au méthylviologène, au réseau inorganique et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans (MV)[SbCl<sub>3,8</sub>Br<sub>1,2</sub>]<sub>∞</sub> (a) et (MV)[SbCl<sub>2,4</sub>Br<sub>2,6</sub>]<sub>∞</sub> (b).

	(MV)[SbCl <sub>3,8</sub> Br <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub>	(MV)[SbCl <sub>2,4</sub> Br <sub>2,6</sub> ] <sub>∞</sub>
<b>Angle dièdre MV<sup>2+</sup></b>	1.7°	1.6°
<b>Angle C<sub>CH3</sub>-N<sup>+</sup>-C<sub>pvr.</sub></b>	118.8° et 119.4°	120.3° et 117.3°
<b>Angle rotation entre CH<sub>3</sub></b>	11°	6°
<b>d(Sb-BrCl<sub>pontant</sub>)</b>	2.406(1) Å, 3.551(1) Å	2.461(1) Å, 3.594(1) Å
<b>d(Sb-BrCl<sub>équatorial</sub>)</b>	2.639(1) Å, 2.656(1) Å, 2.674(1) Å, 2.778(1) Å	2.688(2) Å, 2.707(2) Å, 2.731(1) Å, 2.802(1) Å
<b>Angles BrCl-Sb-BrCl cis</b>	de 87.34(3) à 90.65(4)°	de 97.94(4) à 90.88(5)°
<b>Angles BrCl-Sb-BrCl trans</b>	de 158.18(3) à 176.60(5)°	de 158.93(4) à 177.85(6)°
<b>d<sub>H...BrCl</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (H...BrCl) = 3 Å	l <sub>1</sub> =2.862(1) Å, l' <sub>1</sub> =2.809(1) Å	l <sub>1</sub> =2.871(2) Å, l' <sub>1</sub> =2.809(2) Å
<b>d<sub>N+...BrCl</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (N...BrCl) = 3.35 Å	l <sub>3</sub> =2.889(1) Å, l' <sub>3</sub> =3.6650(4) Å, l'' <sub>3</sub> =3.690(4) Å	l <sub>3</sub> =3.936(7) Å, l' <sub>3</sub> =3.670(7) Å, l'' <sub>3</sub> =3.730(8) Å
<b>d<sub>CH3...ClBr</sub></b>	m <sub>1</sub> = 2.753(1) Å, m' <sub>1</sub> =2.593(1) Å	m <sub>1</sub> = 2.651(1) Å, m' <sub>1</sub> =2.929(1) Å



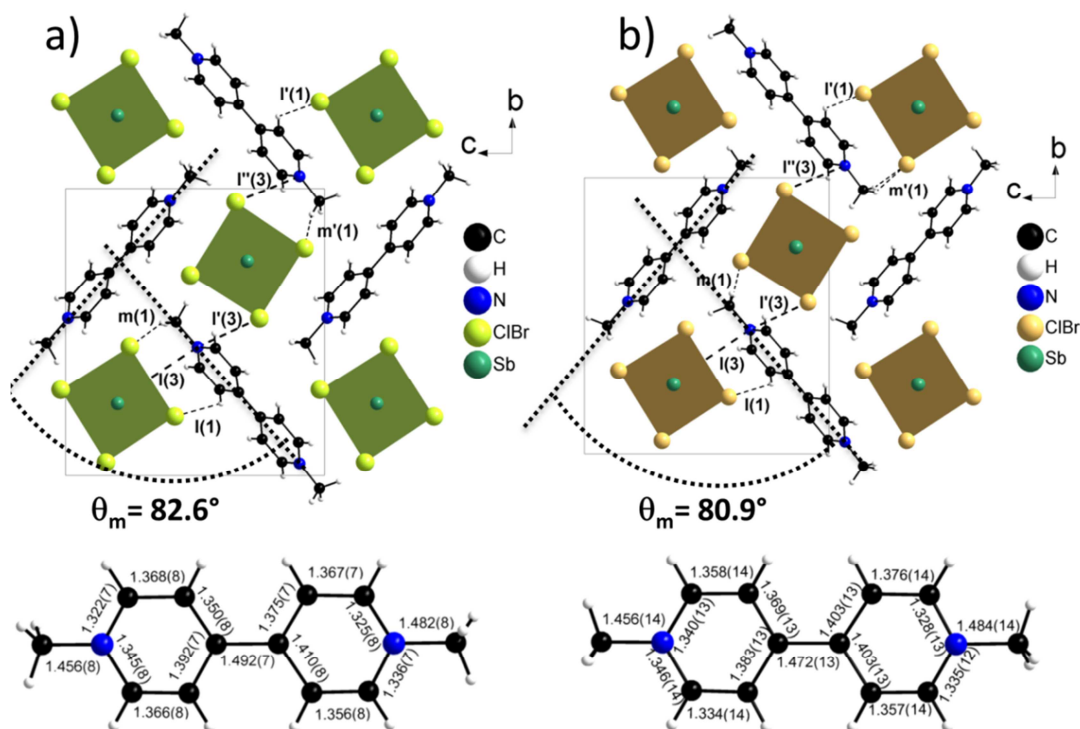


Fig. 1. 37 : Vue des méthylviologènes et d'une partie des structures de  $(MV)[SbCl_{3.8}Br_{1.2}]_{\infty}$  (a) et  $(MV)[SbCl_{2.4}Br_{2.6}]_{\infty}$  (b) montrant les interactions à l'interface organique-inorganique.

- On doit rappeler ici que les deux hybrides  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$  et  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$  n'ont pas la même structure cristalline (voir respectivement section B.3.1 p.49 et B.3.2 p.54). Néanmoins les deux composés intermédiaires possèdent des caractéristiques structurales communes à la fois à l'hybride  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$  et à  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$  :
  - Comme dans  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$  les chaînes vues suivant l'axe  $a$  adoptent un environnement presque quadratique [ $(MV)[SbCl_{3.8}Br_{1.2}]_{\infty}$  :  $\theta_m=82.6^\circ$  ;  $(MV)[SbCl_{2.4}Br_{2.6}]_{\infty}$  :  $\theta_m=80.9^\circ$ ], avec le même type d'interactions  $N^+ \dots BrCl$  et  $BrCl \dots H(\text{pyridinium})$  à l'interface organique- inorganique (Fig. 1. 37 et Tableau 1. 12). De plus, les chaînes  $[SbCl_{3.8}Br_{1.2}]_{\infty}^{2-}$  et  $[SbCl_{2.4}Br_{2.6}]_{\infty}^{2-}$ , de façon similaire aux deux chaînes  $[SbBr_5]_{\infty}^{2-}$ , sont constituées d'unités  $[Sb(Cl,Br)_5]^{2-}$  avec un angle  $Sb-X-Sb$  ( $X=Cl, Br$  ou  $BrCl$ ) d'environ  $158-159^\circ$  (Fig. 1. 38). On constate aussi l'apparition de distances courtes et longues  $Sb-X_{\text{pontant}}$  beaucoup plus marquées, en accord avec une augmentation continue du taux de  $Br^-$  dans le composé (Fig. 1. 38).

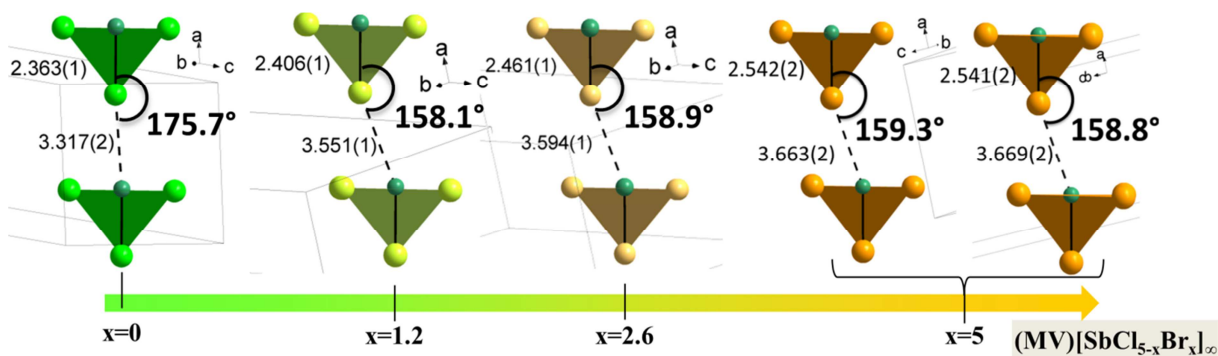


Fig. 1. 38 : évolution des distances  $Sb-X_{\text{pontant}}$  et de l'angle  $Sb-X_{\text{pontant}}-Sb$  ( $X=Cl, Br^-$ ) dans les chaînes  $[SbCl_{5-x}Br_x]_{\infty}^{2-}$  ( $x=0, 1.2, 2.6, 5$ ).

- Comme  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$  les hybrides  $(MV)[SbCl_{3.8}Br_{1.2}]_{\infty}$  et  $(MV)[SbCl_{2.4}Br_{2.6}]_{\infty}$  cristallisent dans le même d'espace (Pc). Cela implique que les chaînes polaires adjacentes sont reliées par un plan de glissement et sont donc toutes orientées dans le même sens (couplage *syn*).

En conclusion l'arrangement structural des deux phases intermédiaires  $(MV)[SbCl_{3.8}Br_{1.2}]_{\infty}$  et  $(MV)[SbCl_{2.4}Br_{2.6}]_{\infty}$  est très proche de  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$ , car les deux paramètres pertinents  $\theta_m$  et l'angle  $M^{III}-X_{\text{pontant}}-M^{III}$  sont équivalents. Ceci est conforté par l'analyse des volumes de mailles des trois phases qui sont approximativement liées par une relation linéaire en fonction du rapport  $Cl^-/Br^-$  (Fig. 1. 39).

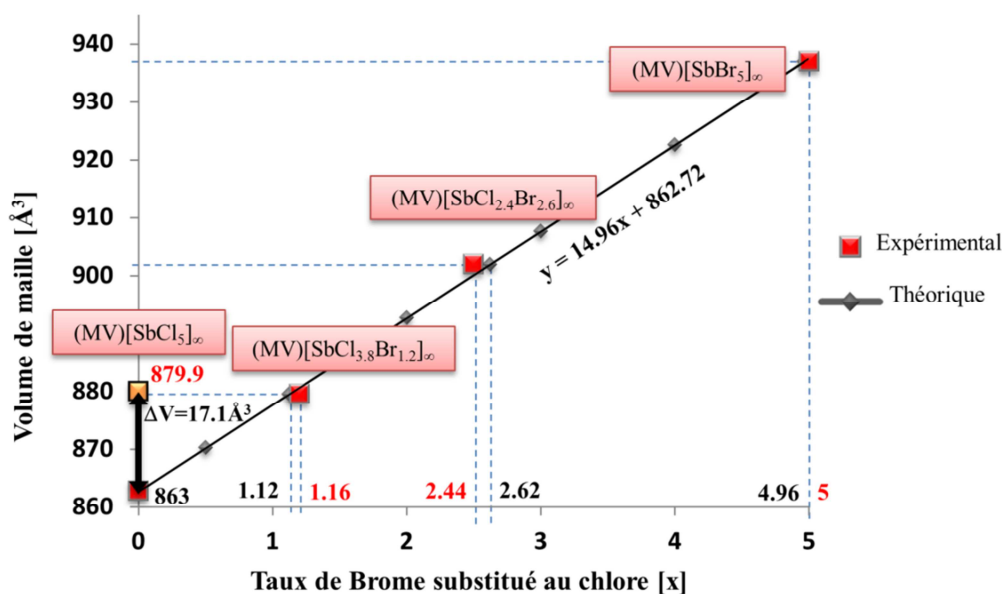


Fig. 1. 39 : Système  $(MV)[SbCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$  - Relation volume de maille= f(composition x)

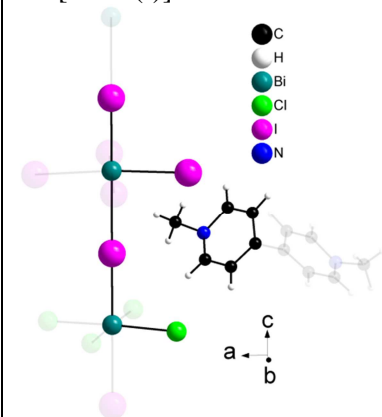
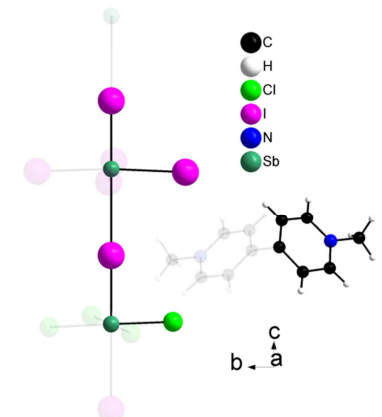
Seul le volume de maille de  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$  ne coïncide pas avec l'hypothèse d'une solution solide avec en particulier une brusque augmentation du volume d'environ  $17 \text{ \AA}^3$  ( $V_{\text{observé}}=879.9 \text{ \AA}^3 - V_{\text{attendu}}=863 \text{ \AA}^3$ ). Cette variation de volume traduit une diminution de la compacité relative du matériau par rapport aux trois autres composés. Elle est sans doute liée au fait que dans  $(MV)[SbCl_5]_{\infty}$ , les unités  $[SbCl_5]^{2-}$  adjacentes ne sont pas décalées (angle  $M^{III}-X_{\text{pontant}}-M^{III}$  proche de  $180^\circ$  - Fig. 1. 38).

## **B.7 - Système $MV^{2+}/Bi^{3+}, Sb^{3+}/Cl^-/I^-$ : Hybrides $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$ et $(MV)[SbI_3Cl_2]_{\infty}$**

### **B.7.1 - Description Structurale**

Dans le système  $MV^{2+}/Bi^{3+}, Sb^{3+}/Cl^-/I^-$ , on a synthétisé deux nouveaux hybrides de formule  $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$  et  $(MV)[SbI_3Cl_2]_{\infty}$ . Ces deux sels ont été obtenus en condition solvothermale sous forme d'octaèdres noirs en partant de HCl et HI dans le milieu réactionnel. La phase n'est pas obtenue pure, mais on a constaté que le rapport entre la quantité de cristaux noirs et les autres phases augmente à mesure que le ratio  $I^-/Cl^-$  augmente (le pourcentage relatif  $Bi/Cl/I$ , obtenu par dosage par EDX/MEB montrent néanmoins que tous les cristaux noirs de  $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$  ont la même formulation – détails en Annexe A). A température ambiante ils cristallisent dans le système quadratique et leurs structures ont été résolues dans le groupe d'espace polaire  $P4nc$  ( $C_{4v}$ ). Un résumé des données cristallographiques ainsi qu'une vue de leur unité asymétrique sont rassemblés dans le tableau ci-après. Contrairement aux composés précédents du système  $MV^{2+} / Bi^{3+}, Sb^{3+} / Cl^-, Br^-$ , dans les hybrides  $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$  et  $(MV)[SbI_3Cl_2]_{\infty}$ , les positions atomiques ont été affinées en accord avec les critères adéquats de distances de liaison  $M^{III}-X$  et d'agitation thermique  $U_{eq}$ .

Tableau 1. 13 : Données cristallographiques et unités asymétriques de (MV)[BiI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[SbI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>

(MV)[BiI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub>			(MV)[SbI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub>		
Tétragonal	P4nc	293 K	Monoclinique	Pc	293 K
a = 12.527(2) Å	α = 90°		a = 12.508(1) Å	α = 90°	
b = 12.527(2) Å	β = 90°		b = 12.508(1) Å	β = 90°	
c = 12.651(1) Å	γ = 90°		c = 12.581(1) Å	γ = 90°	
Volume = 1985.5(3) Å <sup>3</sup>			Volume = 1968.6(3) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0438			R(int) = 0.0360		
R1 [I > 2σ (I)] = 0.0348			R1 [I > 2σ (I)] = 0.0313		
					

Les deux composés sont des isotypes structuraux. L'unité asymétrique contient deux cations métalliques M<sup>III</sup>, deux atomes d'iode en position spéciale le long de l'axe *c*, ainsi qu'un autre atome d'iode et un atome de chlore en position générale. L'unité asymétrique contient également une demi-molécule de viologène indépendante de type méthyle-pyridinium.

Les hybrides (MV)[BiI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[SbI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> ont un arrangement structural global comparable aux autres composés déjà étudiés (MV)[M<sup>III</sup>(X,X')<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>: Les chaînes 1D [M<sup>III</sup>I<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub><sup>2-</sup> (M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>) d'octaèdres trans-connectés sont séparées par des méthylviologène et forment un arrangement en damier lorsque la structure est vue suivant l'axe des chaînes (Fig. 1. 40-a).

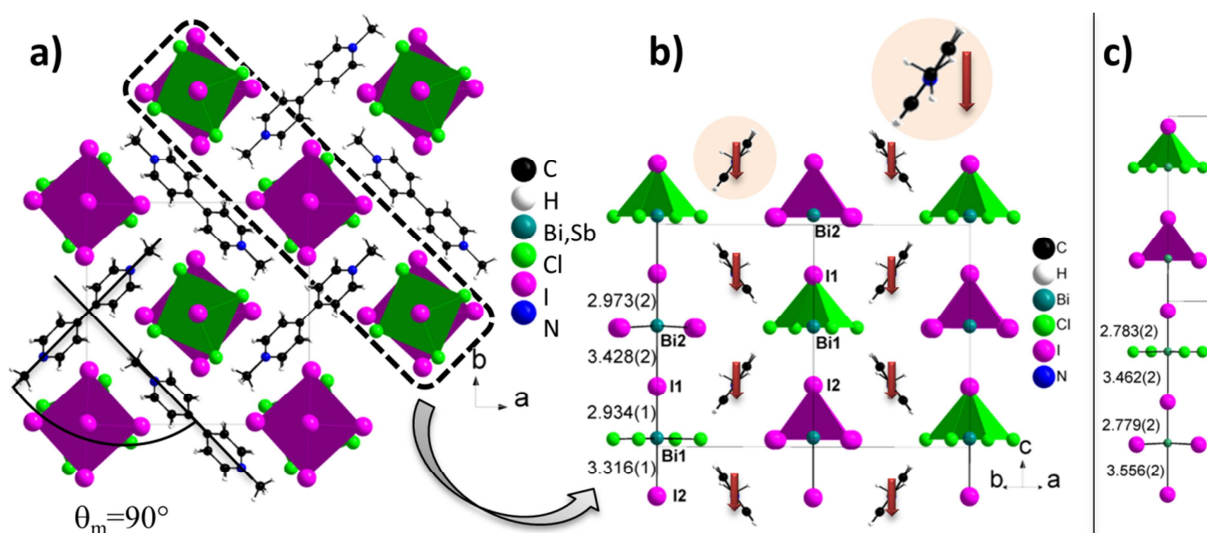


Fig. 1. 40 : (a) Vue générale de  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  selon l'axe des chaînes - (b) Vue d'une partie de la structure montrant les distances de liaison Bi-I<sub>pontant</sub> de la chaîne d'octaèdres BiI<sub>6</sub> et BiCl<sub>4</sub>I<sub>2</sub> trans-connectés (les flèches rouges indiquent un même sens d'orientation des groupements méthyles) - (c) Vue de la chaîne  $[SbI_3Cl_2]^{2-}_\infty$  et des distances Sb-I<sub>pontant</sub>.

➤ Dans une chaîne on note la présence alternée de deux types d'octaèdres liés par des iodes pontant, l'un tout iode  $M^{III}(2)I_6$  l'autre  $M^{III}(1)Cl_4I_2$  formé d'un mélange d'halogènes (Fig. 1. 40-b). Chaque octaèdre situé sur l'axe 4 est déformé et peut être représenté par une pyramide à base carrée orientée de manière opposée à la distance  $M^{III}-I_{pontant}$  la plus grande, et formée par les cinq autres liaisons les plus courtes de l'octaèdre (Tableau 1. 14). Cette caractéristique structurale implique que les unités  $[M^{III}I_5]^{2-}$  et  $[M^{III}Cl_4I]^{2-}$  consécutives ne sont pas décalées, avec un angle  $M^{III}-X_{pontant}-M^{III}$  de  $180^\circ$  dans les deux structures de  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  et  $(MV)[SbI_3Cl_2]_\infty$ .

Tableau 1. 14 : Données structurales relatives au méthylviologène, au réseau inorganique et aux distances d'interactions à l'interface organique-inorganique dans les composés  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  (a) et  $(MV)[SbI_3Cl_2]_\infty$  (b).

	$(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$	$(MV)[SbI_3Cl_2]_\infty$
<b>Distances liaisons MV<sup>2+</sup></b>		
<b>Angle dièdre MV<sup>2+</sup></b>	72°	70°
<b>Angle C<sub>CH3</sub>-N<sup>+</sup>-C<sub>pvr.</sub></b>	112.6°	116.7°
<b>Angle rotation entre CH<sub>3</sub></b>	7°	56°
<b>d(M<sup>III</sup>-I<sub>pontant</sub>)</b>	Bi(2)I <sub>6</sub> : 2.973(2) Å, 3.428(2) Å Bi(1)I <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> : 2.934(1) Å, 3.316(1) Å	Sb(2)I <sub>6</sub> : 2.779(2) Å, 3.556(2) Å Sb(1)I <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> : 2.783(2) Å, 3.462(2) Å
<b>d(M<sup>III</sup>-X<sub>équatorial</sub>)</b>	Bi(1)-Cl <sub>eq</sub> : 2.682(1) Å Bi(2)-I <sub>eq</sub> : 3.040(1) Å	Sb(1)-Cl <sub>eq</sub> : 2.621(1) Å Sb(2)-I <sub>eq</sub> : 3.002(1) Å

<b>Angles X-M<sup>III</sup>-X cis</b>	de 87.73(4) à 91.23(8)°	de 89.91(1) à 92.15(3)°
<b>Angles X-M<sup>III</sup>-X trans</b>	de 175.45° à 180°	de 175.7° à 180°
<b>d<sub>H...X</sub></b> Σ r <sub>vdw</sub> (H...Cl) = 2.95 Å	H <sub>1</sub> ...Cl : 2.820(2) Å H <sub>2</sub> ...Cl : 2.955(2) Å H <sub>3</sub> ...Cl : 2.801(2) Å H <sub>4</sub> ...Cl : 2.856(2) Å	H <sub>1</sub> ...Cl : 2.934(2) Å H <sub>2</sub> ...Cl : 2.761(2) Å H <sub>4</sub> ...Cl : 2.837(2) Å H <sub>5</sub> ...Cl : 2.889(2) Å
<b>d<sub>CH<sub>3</sub>...X</sub></b>	2.801(3) Å	2.802(2) Å

La géométrie du polyèdre est également en accord avec une des configurations décrite dans le modèle de Brown<sup>[127]</sup> et révèle une stéréoactivité de la paire libre ns<sup>2</sup> des cations Bi<sup>3+</sup> et Sb<sup>3+</sup>.

➤ Cette alternance de distances M<sup>III</sup>-I<sub>pointant</sub> courtes et longues mène à des chaînes [M<sup>III</sup>I<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> (M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>) polaires, dont le sens de polarité est orienté suivant l'axe *c*. Les chaînes adjacentes sont reliées par un plan de glissement parallèle à l'axe des chaînes. Il en résulte que la polarité de chaque chaîne est orientée dans le même sens suivant *c* (couplage *syn*). Notons également que les groupements méthyles de chaque viologène sont sensiblement orientés dans le même sens. Une des liaisons C-H est colinéaire à l'axe *c* et est orientée dans le sens opposé à l'axe polaire des chaînes (cf. flèches rouges Fig. 1. 40-b).

➤ A notre connaissance, dans le contexte des hybrides organique-inorganique, c'est la première fois que l'on observe une ségrégation d'halogènes menant à un composé défini.<sup>[144-148]</sup> Cette ségrégation est ici principalement gouvernée par la nature des interactions entre le méthylviologène et les halogènes du réseau inorganique : exceptionnellement dans cette famille de composé (MV)[M<sup>III</sup>(X,X')<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>, le méthylviologène adopte une conformation décalée (angle dièdre = 72°(Bi), 70°(Sb)), de telle sorte que tous les hydrogènes des pyridinium interagissent par des contacts de côté avec les Cl<sup>-</sup> [cinq liaisons (<3.0 Å) pour chaque Cl<sup>-</sup> : 4 Cl...H(C<sub>pyridinium</sub>) et une Cl...H(CH<sub>3</sub>)], et que les pyridinium interagissent de face avec les faces triangulaires définies par trois I de l'octaèdre M<sup>III</sup>(2)I<sub>6</sub> (distance la plus courte I...plan<sub>pyridinium</sub> = 3.736(1) Å). Ces interactions spécifiques sont sans doute à l'origine de l'arrangement structural original qui conduit à un système tétragonal (angle θ<sub>m</sub>=90°). Il en résulte que l'octaèdre M<sup>III</sup>(2)I<sub>6</sub> semble encapsulé entre huit méthyle-pyridinium, alors que l'octaèdre M<sup>III</sup>(1)Cl<sub>4</sub>I<sub>2</sub> et ses huit méthyle-pyridinium adoptent plutôt une forme de type biscalixarène (Fig. 1. 41).

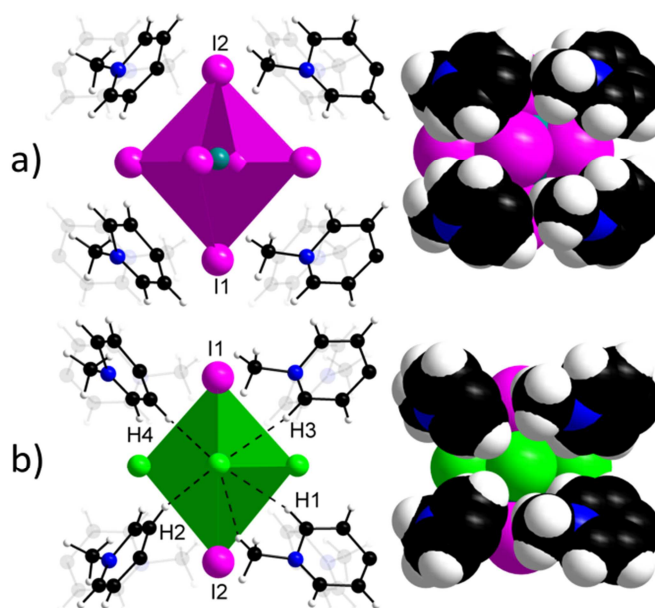


Fig. 1. 41 : (gauche) vue en ball & stick et (droite) vue compacte des octaèdres  $\text{Bi}(2)\text{I}_6$  (a) et  $\text{Bi}(1)\text{Cl}_4\text{I}_2$  (b) entourés par huit moitiés de méthylviologène, montrant les interactions de côté  $\text{H}\dots\text{Cl}$  et de face  $\text{I}_{\text{eq}}\dots\text{plan}_{\text{pyridinium}}$  entre les  $\text{MV}^{2+}$  et les chlorures et iodures équatoriaux.

### B.7.2 - Mesures diélectriques et ferroélectricité sur $(\text{MV})[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$

Comparé à  $(\text{MV})[\text{SbCl}_5]_{\infty}$ , où les chaînes sont aussi couplées *syn*,  $(\text{MV})[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$  et  $(\text{MV})[\text{SbI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$  s'obtiennent plus facilement avec des tailles et des qualités de cristaux bien meilleures. Ils étaient donc des matériaux de choix pour une étude de leurs propriétés diélectriques et potentiellement ferroélectriques.

La meilleure qualité des cristaux (octaèdres noirs) a été obtenue pour  $(\text{MV})[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$ , nous les avons donc testés en ferroélectricité.<sup>[149]</sup> Les mesures diélectriques (constante diélectrique et cycle de polarisation  $P=f(E)$ ) ont été effectuées sur un échantillon monocristallin où le champ électrique est appliqué à travers des contacts à la laque d'argent, situés aux extrémités de l'axe polaire du cristal (axe perpendiculaire à la base carrée de l'octaèdre)<sup>‡</sup> (Fig. 1. 42).

<sup>‡</sup> L'indexation des faces cristallines a été effectuée et vérifiée sur plusieurs cristaux à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD.

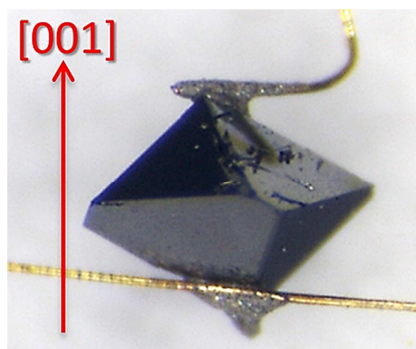


Fig. 1. 42 : Vue d'un cristal de  $(MV)[Bi_3Cl_2]_{\infty}$  dont les contacts à la laque d'argent sont situés aux extrémités de l'axe polaire du cristal. Le champ électrique imposé dans le cristal est ainsi dirigé directement suivant l'axe des chaînes.

Le matériau étant déjà polaire à température ambiante, on a d'abord cherché à déterminer la température de transition de phase de l'échantillon ( $T_c$ ). Les mesures de variation de la constante diélectrique, en fonction de la température ( $\epsilon=f(T)$ ), ont été effectuées à différentes fréquences sur l'intervalle 300K-400K. La figure suivante montre une augmentation faible et monotone de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ), et des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ), lorsqu'on chauffe l'échantillon.

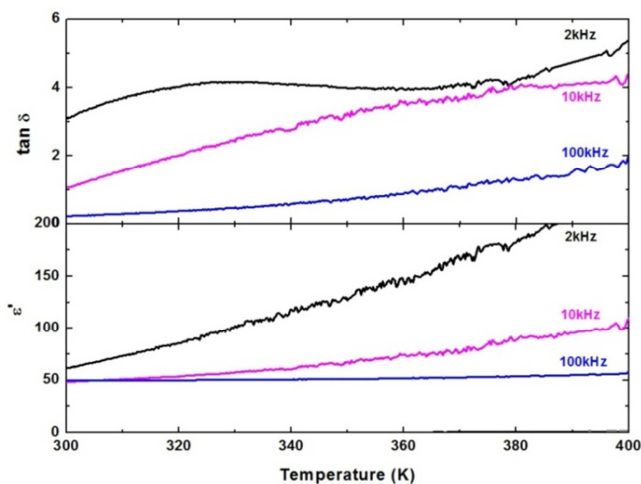


Fig. 1. 43 : Courbes de variation des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) et de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température sur un échantillon de  $(MV)[Bi_3Cl_2]_{\infty}$  dans l'intervalle 300K-400K.

Ces résultats montrent que jusqu'à 400K (127°C) on observe aucune anomalie diélectrique traduisant une transition de phase. Néanmoins il est possible qu'une transition ferro-paraélectrique puisse avoir lieu à plus haute température dans l'intervalle 400K-553K (280°C), 553K étant la température critique de décomposition du matériau (courbe ATG-



DSC, Figure A. 19 p.188 en Annexe A). Dans cette hypothèse, la transition de phase serait sans doute associée à un déplacement des iodés pontant le long de l'axe  $c$ , menant à des distances Bi-I<sub>pontant</sub> régulières. Il en résulterait l'apparition d'un plan miroir contenant les atomes de bismuth et les halogènes équatoriaux. La phase paraélectrique ainsi obtenue appartiendrait au groupe de symétrie  $4/mmm$  ( $D_{4h}$ ).

Les mesures de polarisation  $P=f(E)$  ont été effectuées sur le même monocristal à différentes températures proches de l'ambiante, avec un champ toujours appliqué dans le sens des chaînes  $[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]^{2-\infty}$ . A température ambiante (292K), on obtient une large hystérésis de polarisation avec une valeur de polarisation spontanée et rémanente  $P_s=P_r \approx 80 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  et un champ coercitif  $E_c$  d'environ  $0.1-0.2 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Fig. 1. 44).

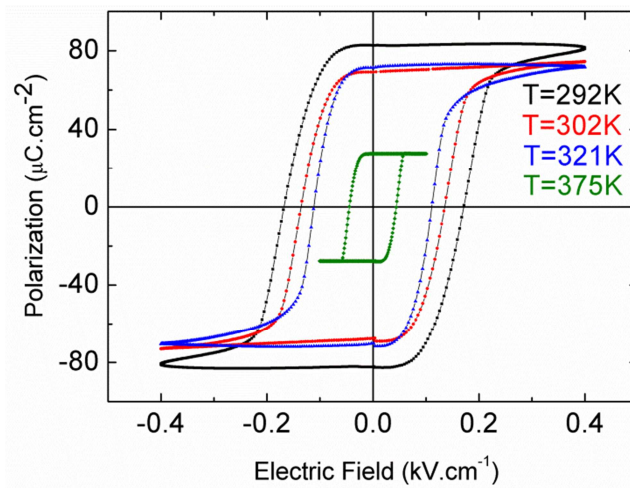


Fig. 1. 44 : Cycles de polarisation mesurés sur un monocristal de  $(\text{MV})[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_\infty$ , avec un champ électrique appliqué selon l'axe des chaînes et sur des contacts électriques fraîchement déposés, à des températures fixes de 292, 302, 321 et 375 K .

Cette valeur de polarisation  $P_s$  est similaire aux plus hautes valeurs obtenues dans des matériaux purement inorganiques de type « pérovskite » comme  $\text{LiNbO}_3$ <sup>[16]</sup>, ou encore le multiferroïque le plus connu  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>[58,59]</sup> Lorsqu'on chauffe l'échantillon, on observe une diminution de la valeur de polarisation spontanée ainsi qu'une diminution du champ coercitif. En l'absence de transition diélectrique, ces courbes de polarisation montrent que le matériau ferroélectrique est stable jusqu'à 400K. Cependant, cette valeur élevée de polarisation n'est obtenue qu'à partir de contacts électriques fraîchement déposés sur l'échantillon. Après plusieurs cycles de polarisation successifs, tandis que le champ coercitif reste inchangé, la polarisation spontanée se stabilise à  $P_s \approx 10-20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

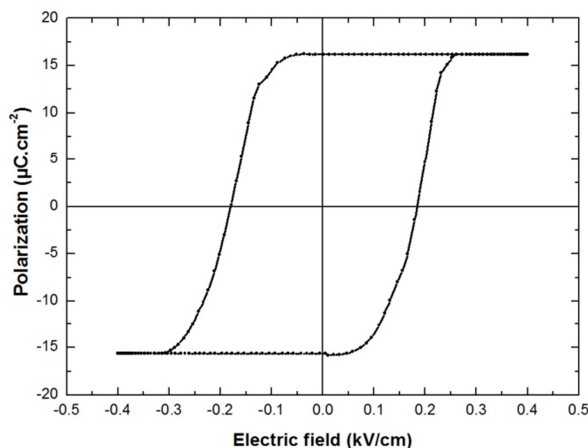


Fig. 1. 45 : Hystérésis typique observée sur  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  après cinq cycles de polarisation successifs à  $T=292K$ . A cette température le champ coercitif reste inchangé alors que la valeur de polarisation est beaucoup faible que la valeur obtenue Fig. 1. 44.

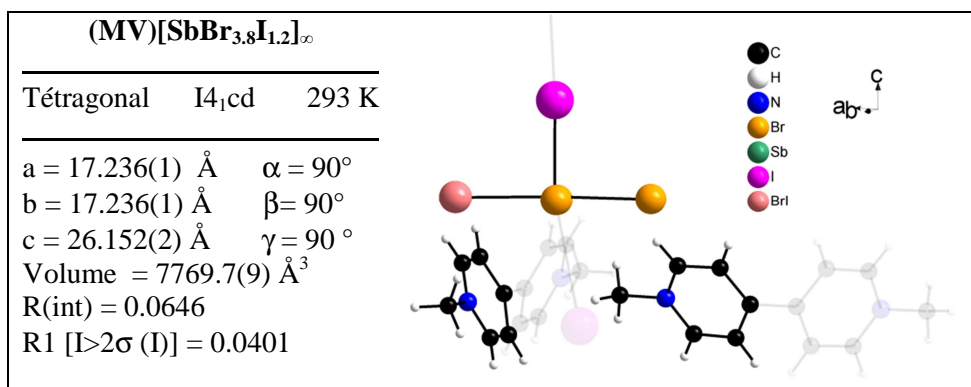
L'évolution rapide de la polarisation après plusieurs cycles a été observée systématiquement sur plusieurs échantillons. Il semble que cet effet de dégradation soit relié à d'importantes contraintes mécaniques (effet piézoélectrique inverse), à l'interface entre l'échantillon ferroélectrique et les contacts à la laque d'argent, ce qui a pour conséquence de détériorer rapidement les contacts électriques.<sup>[69]</sup>

Néanmoins la valeur  $P_s \approx 10-20 \mu C.cm^{-2}$  reste élevée pour un ferroélectrique hybride organique-inorganique. Ainsi  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  représente un des meilleurs ferroélectriques hybrides et peut être comparé, par exemple, à  $(EtNH_3)_2[CuCl_4]$ <sup>[112]</sup> et  $[CoCl_3(H-MPPA)]$ <sup>[97]</sup> qui présentent aussi des hystérésis bien définies ( $P_r \approx P_s$ ), associées à des valeurs de  $P_s$  de  $37 \mu C.cm^{-2}$  (qui était jusqu'à maintenant la valeur record de polarisation à basse température (247K)) et  $6.8 \mu C.cm^{-2}$  respectivement (à température ambiante).

### B.8 - Système $MV^{2+}/Sb^{3+}/Br^-/I^-$ : Hybride $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_\infty$

Dans le système  $MV^{2+}/Sb^{3+}/Br^-/I^-$  on a mis en évidence un nouveau composé de formule  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_\infty$ . Cet hybride a été obtenu par méthode solvothermale à partir d'un mélange de  $SbBr_3$  et d' $HBr/HI$  en quantité variable.

L'hybride  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_\infty$  cristallise dans le système quadratique et sa structure a été résolue dans le groupe d'espace  $I4_{1cd}$ , dont le groupe polaire  $C_{4v}$  est identique à  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  et  $(MV)[SbI_3Cl_2]_\infty$ . Un résumé des données cristallographiques ainsi qu'une vue de l'unité asymétrique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1. 15 : Données cristallographiques et unité asymétrique de  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_{\infty}$ 

L'unité asymétrique contient un atome d'antimoine, 1.2 atome d'iode et 3.8 atomes de brome en position générale, ainsi que deux moitiés de méthylviologène indépendantes (méthylepyridinium). Au début de l'affinement, le critère d'agitation thermique des atomes était cohérent avec quatre atomes de brome et un atome d'iode, respectivement dans le plan équatorial et au sommet de la pyramide à base carrée (facteur de reliabilité  $R_1=4.25\%$ ). Cependant, une distance  $Sb-Br_{eq}=2.853(1) \text{ \AA}$  est supérieure aux autres distances  $Sb-Br_{eq}$ , de même qu'à la distance moyenne  $\langle Sb-Br_{eq} \rangle = 2.780(1) \text{ \AA}$  du composé. Un atome de brome et d'iode ont donc été placés sur une même position, et affinés en fixant les mêmes coordonnées atomiques (d'où l'appellation BrI de l'atome), et la même valeur d'agitation thermique pour les deux atomes. L'affinement a finalement conduit à la formule  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_{\infty}$ . Cette formule peut être retrouvée en considérant le volume de maille. En effet, en se basant sur le volume occupé par 5 bromes et par 5 iodures dans des structures comparables,  $\beta$ - $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$  et  $(MV)[BiI_5]_{\infty}$ , on a pu estimer la variation de volume d'un brome substitué par un iode à environ  $26.22 \text{ \AA}^3$ . Dès lors, la différence de volume de maille (par unité formulaire) entre le composé étudié et  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$  correspond à 1.23 atomes d'iode substitué au brome, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale. Les valeurs EDX/MEB obtenues sur un échantillon de  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_{\infty}$  confortent également ce résultat (détails en Annexe A).

➤ Vue suivant l'axe  $c$ , la structure de  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_{\infty}$  adopte un arrangement en damier similaire à l'ensemble des hydrides décrits jusqu'à maintenant, mais plus particulièrement à celui rencontré dans les phases quadratiques  $(MV)[M^{III}I_3Cl_2]_{\infty}$  ( $M^{III}=Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ) (Fig. 1. 46-b). Ici la chaîne se compose d'un seul type d'octaèdre qui adopte une géométrie très déformée comparable à celle rencontrée dans  $(MV)[SbBr_5]_{\infty}$ , avec la présence de contacts courts et longs  $Sb-I_{pontant}$  respectivement de  $2.771(1) \text{ \AA}$  et  $3.848(1) \text{ \AA}$ . L'angle  $Sb-$

$I_{\text{pontant-Sb}}$  de  $166.6^\circ$  (Fig. 1. 46-a), qui traduit le décalage de deux unités consécutives, est comparable aux angles observés dans  $(MV)[SbBr_5]_\infty$ .

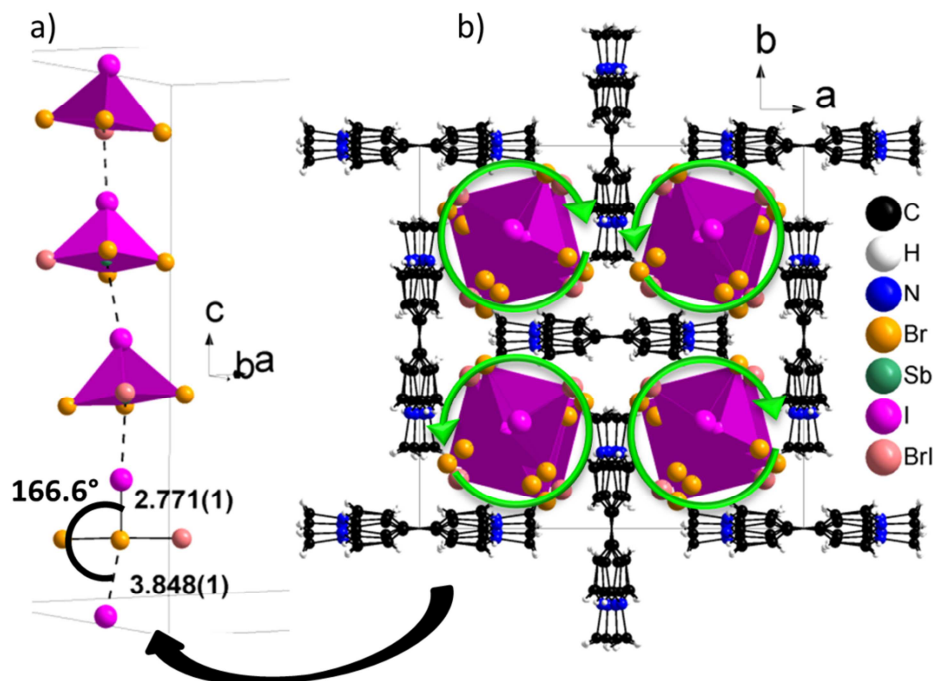


Fig. 1. 46 : (a) Vue partielle de la chaîne  $[SbBr_{3.8}I_{1.2}]^{2-}_\infty$  et vue générale suivant l'axe des chaînes (axe  $4_1$ ) de  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_\infty$  (b) - Dans la maille chaque hélice voisine adopte une chiralité opposée représentée par le sens des flèches vertes

- Dans une chaîne, les octaèdres sont reliés par l'axe  $4_1$  du cristal (axe polaire). Cette opération de rotation et de translation suivant  $c$  mène à la formation d'une hélice infinie polaire  $[SbBr_{3.8}I_{1.2}]^{2-}_\infty$ , d'octaèdres  $[SbBr_{3.8}I_{0.2}I_2]^{3-}$  liés par sommet (iode pontant). Dans la maille, les hélices sont reliées entre elles par des plans de glissement  $c$  et  $d$  ce qui implique que chaque hélice adopte une chiralité opposée à celle de sa voisine (représentée par le sens des flèches vertes Fig. 1. 46-b). Néanmoins la polarité de chaque hélice (ou chaîne) reste orienté dans le même sens (couplage *syn*), comme dans  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  et  $(MV)[SbI_3Cl_2]_\infty$ .
- Chaque octaèdre  $[SbBr_{3.8}I_{0.2}I_2]^{3-}$  est entouré par huit moitiés de méthylviologène. On retrouve les deux types d'arrangements relatifs octaèdre/ $MV^{2+}$  rencontrés dans le composé  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  (Fig. 1. 47).

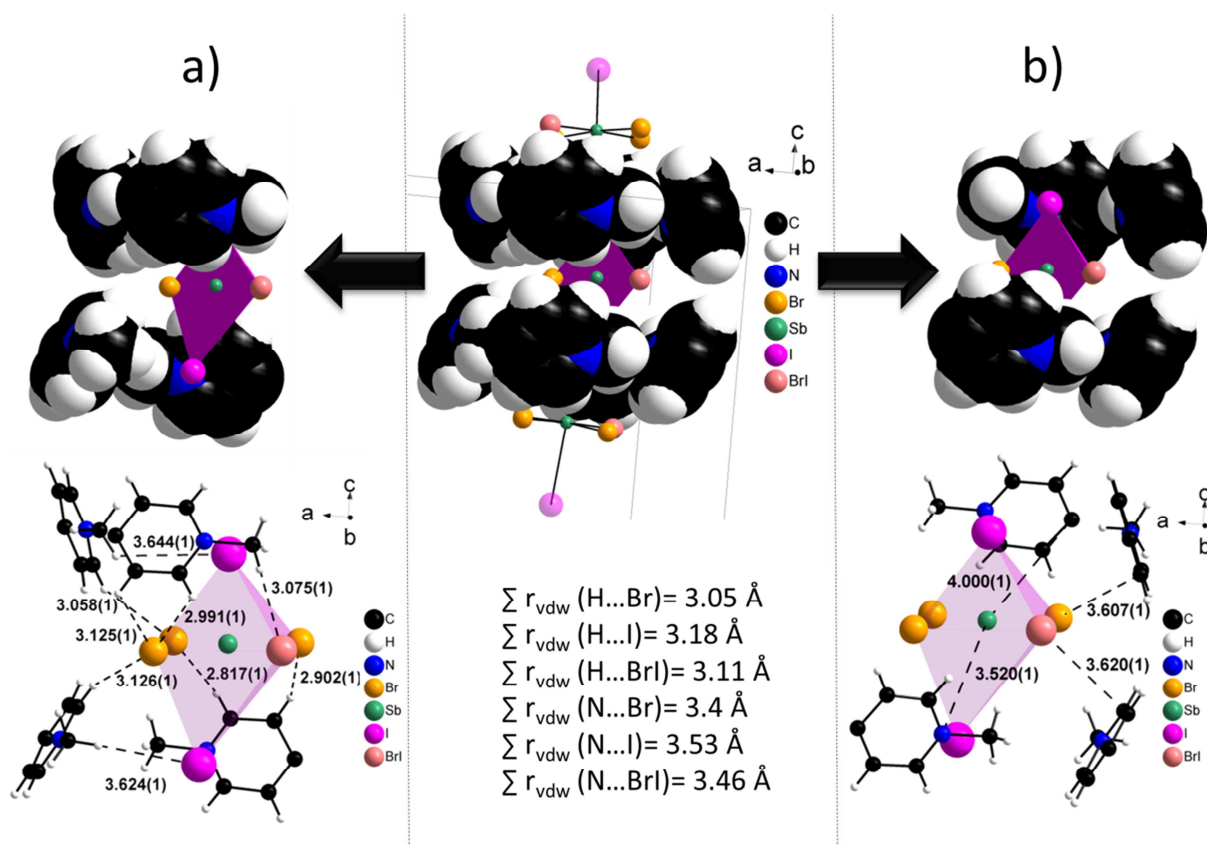


Fig. 1. 47 : (Au centre) vue semi-compacte d'un octaèdre  $[SbBr_{3,8}I_{1,2}]^{3-}$  entourés par huit moitiés de méthylviologène. Quatre sont en interaction du type  $X...H(\text{pyridinium et } CH_3)$  (a) et quatre autres sont en interaction de face du type « plan  $X_3$  triangulaire »...plan<sub>pyridinium</sub> ( $X=Br, I, BrI$ ) (b).

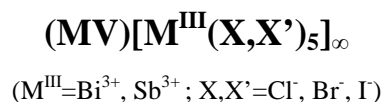
En effet le méthylviologène, qui adopte une conformation décalée [angles dièdres=  $44^\circ$  et  $54^\circ$ ] interagit avec l'anion inorganique par l'intermédiaire de contacts du type  $X...H(\text{pyridinium})$  et  $X...H(CH_3)$  ( $X=Br, I, BrI$  - Fig. 1. 47-a), et par des contacts de face du type « plan  $X_3$  triangulaire »...plan des pyridiniums (Fig. 1. 47-b).

$(MV)[SbBr_{3,8}I_{1,2}]_\infty$  apparaît donc comme un composé intéressant de par sa symétrie polaire  $C_{4v}$  comparable au ferroélectrique  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  publié récemment.<sup>[149]</sup> La taille et la qualité des cristaux restent néanmoins insuffisantes pour des mesures diélectriques. Une optimisation de la méthode de synthèse et de la technique de cristallisation est en cours.

## C - Conclusion et perspectives

### C.1 - Conclusion

Au cours de ce chapitre on s'est intéressé à la synthèse et à l'étude des propriétés diélectriques (constante diélectrique, pyroélectricité et ferroélectricité) d'une nouvelle famille d'halométallate de méthylviologène ( $MV^{2+}$ ) du type :



Le dication méthylviologène, qui est un fort accepteur d'électron, a permis de stabiliser des chaînes 1D d'octaèdres  $[M^{III}(X,X')_6]^{3-}$  trans-connectés.

Le premier hydride  $(MV)[BiBr_5]_{\infty}$  synthétisé est apolaire à température ambiante. A  $-30^{\circ}C$  ( $T_c=243K$ ) l'activation de la paire libre du bismuth conduit à la formation de chaînes polaires et à une structure polaire à basse température. Cette transition displacive s'accompagne d'une transition pyroélectrique ( $P_s=f(T)$ ) et ferroélectrique ( $\epsilon'=f(T)$ ) à  $T_c$ . Le composé est à priori ferroélectrique, cependant les chaînes polaires étant couplées en *anti* perpendiculairement à l'axe polaire ( $2_1$ ), il en résulte une faible valeur de polarisation rémanente.

D'autres composés appartenant au même système ont ensuite été synthétisés en jouant sur la nature du centre métallique ( $M^{III}$ ) et de l'halogène ( $X$ ) incluant des mixtes d'halogène. L'objectif était d'obtenir des sels polaires à température ambiante dans lesquels les chaînes polaires seraient couplées *syn*, structures où le moment dipolaire est maximum, avec en conséquence une valeur de polarisation rémanente maximum. Le bilan des composés obtenus est donné en Fig. 1. 48.

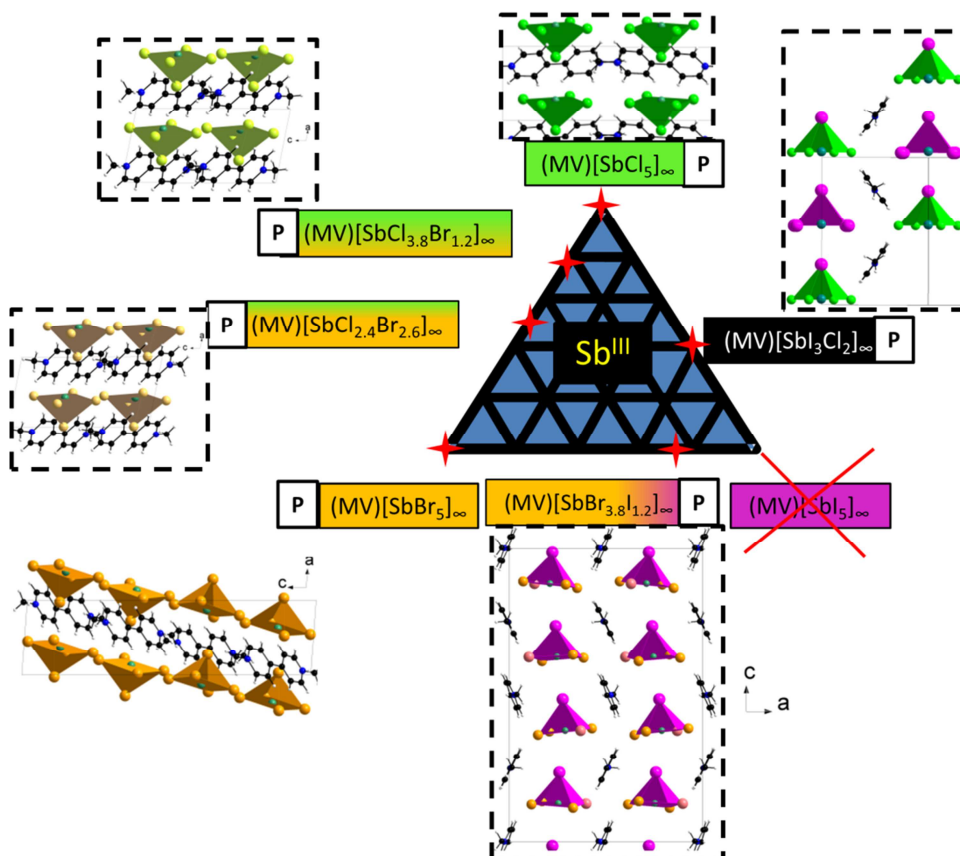
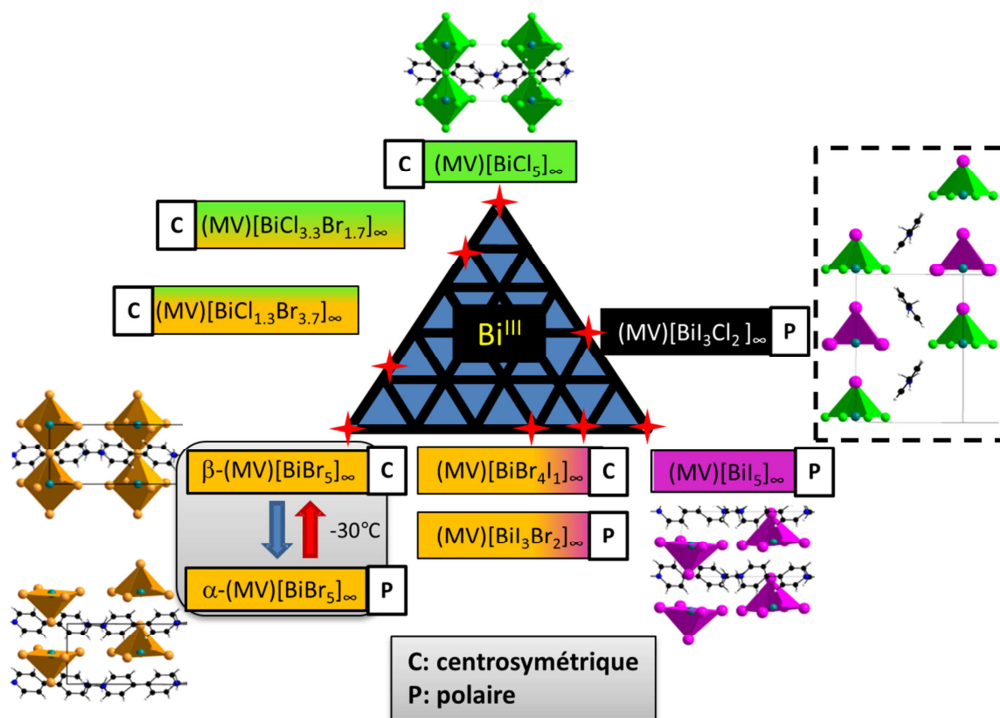


Fig. 1. 48 : Schéma bilan complet des hybrides  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$  ( $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$ ;  $X,X'=Cl, Br, I$ ) obtenus au cours de cette étude. Ceux dans lesquels les chaînes polaires sont toutes orientées dans le même sens sont entourés en pointillés noirs.

On constate que la modification de la nature de l'halogène ou du métal entraîne des changements structuraux importants, en particulier au niveau de la configuration de la chaîne (angle  $M^{III}-X_{\text{pontant}}-M^{III}$  de  $160^\circ$  à  $180^\circ$ ), de la disposition relative des viologènes (angle  $\theta_m$  de  $36^\circ$  à  $90^\circ$ ), mais aussi des interactions à l'interface viologènes/ chaîne inorganique (Fig. 1. 48). Sur les douze nouveaux sels obtenus, la grande majorité (8) cristallise dans les groupes polaires  $C_2$ ,  $C_s$  ou  $C_{4v}$  à température ambiante, et sont donc potentiellement ferroélectriques.

Deux composés de symétrie  $C_2$  ont été obtenus : l'hybride  $(MV)[BiI_5]_\infty$ , qui est isomorphe de la phase polaire  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  basse température (phase  $\alpha$ ), et l'hybride  $(MV)[SbBr_5]_\infty$ , qui adopte un arrangement original de chaînes polaires couplées successivement *syn/anti/syn* dans la maille. Ces deux composés présentent néanmoins peu d'intérêt puisque la résultante polaire globale du matériau reste faible.

A l'inverse six nouveaux sels présentent des conditions optimales pour être ferroélectriques à température ambiante, puisque les chaînes polaires sont toutes couplées *syn* (composés de symétrie  $C_s$  et  $C_{4v}$  entourés en pointillés noirs Fig. 1. 48). C'est le cas des hybrides  $(MV)[SbCl_{5-x}Br_x]_\infty$  ( $x=0, 1.2$  et  $2.56$ ) de symétrie monoclinique  $C_s$  et des hybrides  $(MV)[M^{III}I_3Cl_2]_\infty$  ( $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$ ) et  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_\infty$  de symétrie quadratique  $C_{4v}$ .

En parallèle, d'autres sels appartenant au système  $MV^{2+}/Bi^{3+}/Br^-/I^-$  ont été obtenus, mais ont été difficilement caractérisés en raison d'une qualité médiocre des échantillons et de l'obtention d'un mélange de phases. C'est notamment le cas de  $(MV)[BiBr_4I]_\infty$  ( $P2_1/c$ ) et de  $(MV)[BiI_3Br_2]_\infty$  ( $P4nc$ ), ce dernier composé étant sans doute isomorphe de  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$ .

Les propriétés ferroélectriques de  $(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  ont été démontrées. Les mesures ont permis de tracer les cycles d'hystérésis  $P=f(E)$  à différentes températures caractéristiques d'un matériau ferroélectrique. La polarisation spontanée, de l'ordre de  $70-80 \mu C.cm^{-2}$  associée à un champ coercitif  $E_c$  d'environ  $0.1-0.2 kV.cm^{-1}$  apparaît comme la valeur la plus importante atteinte à ce jour dans le cas de ferroélectriques hybrides organique-inorganique.<sup>[149]</sup>

$(MV)[BiI_3Cl_2]_\infty$  peut donc être considéré comme le premier d'une série de composés de la nouvelle famille de ferroélectriques  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_\infty$ . Les caractéristiques diélectriques des autres sels de symétrie  $4mm$  à savoir l'isotype  $(MV)[SbI_3Cl_2]_\infty$  ( $P4nc$ ) et le composé  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_\infty$  ( $I4_1cd$ ) et de ceux de symétrie  $C_s$  seront étudiés prochainement.



## C.2 – Perspective : Substitution du méthylviologène par des dérivés

Dans la continuité de ces travaux, on s'est également intéressé à la synthèse de nouveaux halométallates de viologène dans lesquels on a remplacé le méthylviologène par des dérivés. Cette étude a pour objectif d'étudier l'influence de la nature du viologène sur les éventuelles propriétés ferroélectriques des matériaux. De plus, la modulation de la partie organique serait un atout non négligeable quant à l'obtention de ferroélectriques hybrides nettement plus solubles et déposables sous forme de films minces (spin coating, drop casting).

De manière rationnelle, on a choisi d'utiliser le dication aminoviologène ( $\text{AmV}^{2+}$ ), ou 1,1'-diamino-4,4'-bipyridinium, dans lequel les groupements méthyles  $\text{CH}_3$  du  $\text{MV}^{2+}$  sont remplacés par des groupements amines  $\text{NH}_2$  (la synthèse est décrite dans le chapitre 2). Ce dication occupe sensiblement le même volume que  $\text{MV}^{2+}$  et possède *à priori* une meilleure polarisabilité en raison des doublets non liants supplémentaires sur les azotes. Bien que sa densité électronique soit légèrement modifiée, on pouvait s'attendre à ce que l' $\text{AmV}^{2+}$  permette de stabiliser des chaînes halométallates 1D d'octaèdres trans-connectés, et d'obtenir ainsi des composés du type  $(\text{V})[\text{M}^{\text{III}}(\text{X},\text{X}')_5]_{\infty}$  ( $\text{V}^{2+}$ =viologène,  $\text{M}^{\text{III}}$ = $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ;  $\text{X},\text{X}'$ = $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ).

Dans les mêmes conditions de synthèse solvothermale, on a pu obtenir le composé  $(\text{AmV})[\text{SbCl}_5]_{\infty}$  qui cristallise dans le groupe polaire  $\text{P2}_1$  ( $\text{C}_2$ ) à température ambiante (données cristallographiques complètes en Annexe B). Ce sel adopte un arrangement en damier semblable à  $(\text{MV})[\text{SbCl}_5]_{\infty}$ , avec des chaînes polaires  $[\text{SbCl}_5]^{2-}_{\infty}$  entourées de dications viologène<sup>§</sup> (Fig. 1. 49-a). Cependant, le simple fait d'avoir remplacé les  $\text{CH}_3$  par des  $\text{NH}_2$  modifie complètement l'architecture de la chaîne, avec maintenant la présence d'un angle  $\text{Sb-Cl}_{\text{pontant}}\text{-Sb}$  de  $159.6^\circ$  comparable aux chaînes  $[\text{SbCl}_{5-x}\text{Br}_x]^{2-}_{\infty}$  ( $x=1.2, 2.5, 5$ ). La nature des interactions entre les chaînes et à l'interface organique-inorganique [présence de fort contacts  $\text{Cl}\dots\text{H}(\text{NH}_2)$ - Fig. 1. 49-c] est également modifiée. Dans  $(\text{MV})[\text{SbCl}_5]_{\infty}$  alors que les chaînes polaires se couplent *syn*, elles sont maintenant opposées dans  $(\text{AmV})[\text{SbCl}_5]_{\infty}$  (couplage *anti*- Fig. 1. 49-b).

<sup>§</sup> Dans la structure de  $(\text{AmV})[\text{SbCl}_5]_{\infty}$ , le chlorure pontant est désordonné. Pour plus de clarté on a choisi de ne représenter que l'atome de chlore occupant une seule des deux positions.

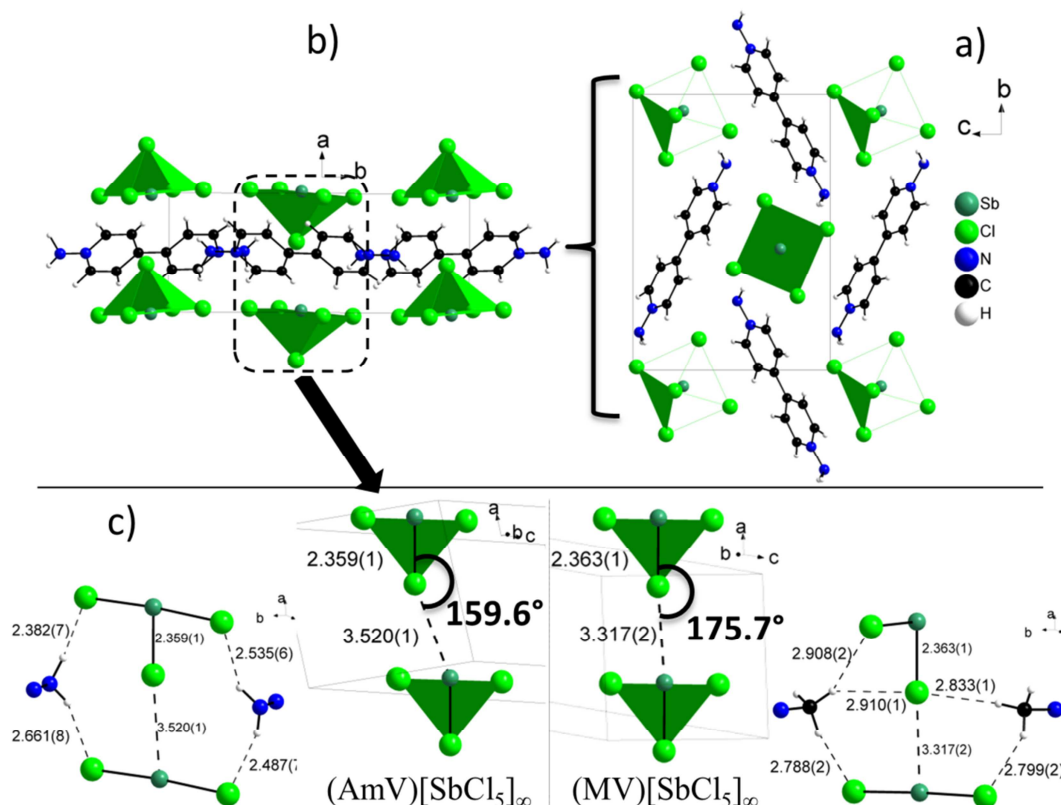


Fig. 1. 49 : Vue en damier suivant *a* de (AmV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (a) et projection suivant *c* montrant l'orientation opposée des chaînes adjacentes [SbCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> dans la maille (b)– Comparaison de l'angle Sb-Cl<sub>pontant</sub>-Sb des chaînes et des contacts respectifs Cl...H(NH<sub>2</sub>) et Cl...H(CH<sub>3</sub>) dans (AmV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (c).

Ce premier exemple de composé de la famille (V)[M<sup>III</sup>X<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>, incorporant un viologène différent du méthylviologène, offre ainsi de nouvelles perspectives pour le développement de cette nouvelle famille de ferroélectriques.

## D - Bibliographie

- [13] S. Sourisseau; N. Louvain; W. Bi; N. Mercier; D. Rondeau; F. Boucher; J.-Y. Buzaré; C. Legein, *Chem Mater*, **2007**, *19*, 600.
- [14] G. Xu; G. C. Guo; M. S. Wang; Z. J. Zhang; W. T. Chen; J. S. Huang, *Angew Chem Int Edit*, **2007**, *46*, 3249.
- [15] G. H. Haertling, *J Am Ceram Soc*, **1999**, *82*, 797.
- [16] M. E. Lines; A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford Univ.Press, New York, **1977**.
- [17] J. Valasek, *Physical Review*, **1921**, *17*, 475.
- [18] J. F. Scott; C. A. Paz de Araujo, *Science*, **1989**, *246*, 1400.
- [19] M. Dawber; K. M. Rabe; J. F. Scott, *Rev Mod Phys*, **2005**, *77*, 1083.
- [20] H. N. Lee; H. M. Christen; M. F. Chisholm; C. M. Rouleau; D. H. Lowndes, *Nature*, **2005**, *433*, 395.
- [21] G. Godeffroy, *Ferroélectricité*. Techniques de l'ingénieur, **1996**.
- [22] I. Coondoo, *Ferroelectrics*. InTech, **2010**.
- [23] D. Lebeugle. "Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ ." Chimie des matériaux, Université Paris XI Orsay, C.E.A Saclay, 2007.
- [24] G. J. Goldsmith; J. G. White, *Ferroelectric Behavior of Thiourea*. AIP, **1959**.
- [25] A. L. Solomon, *Physical Review*, **1956**, *104*, 1191.
- [26] D. Bordeaux; J. Bornarel; A. Capiomont; J. Lajzerowicz-Bonneteau; J. Lajzerowicz; J. F. Legrand, *Phys Rev Lett*, **1973**, *31*, 314.
- [27] G. F. Lipscomb; A. F. Garito; T. S. Wei, *Ferroelectrics*, **1980**, *23*, 161.
- [28] Y. Kamishina; Y. Akishige; M. Hashimoto, *J Phys Soc Jpn*, **1991**, *60*, 2147.
- [29] J. Kroupa; P. Vaněk; R. Krupková; Z. Zikmund, *Ferroelectrics*, **1997**, *202*, 229.
- [30] R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1977**, *40*, 33.
- [31] R. P. Lemieux, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 845.
- [32] K. Noda; K. Ishida; A. Kubono; T. Horiuchi; H. Yamada; K. Matsushige, *J Appl Phys*, **2003**, *93*, 2866.
- [33] P. J. Collings, *Journal of the Franklin Institute*, **2005**, *342*, 599.

- 
- [34] Y. Boussoualem. "*Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux liquides photoferroélectriques.*" Université des Sciences et Technologies Lille, 2010.
- [35] T. Furukawa; M. Date; E. Fukada, *Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field.* AIP, **1980**.
- [36] K. Noda; K. Ishida; A. Kubono; T. Horiuchi; H. Yamada; K. Matsushige, *Remanent polarization of evaporated films of vinylidene fluoride oligomers.* AIP, **2003**.
- [37] S. Sawada; S. Nomura; S. i. Fujii; I. Yoshida, *Phys Rev Lett*, **1958**, *1*, 320.
- [38] S. Horiuchi; Y. Tokura, *Nat Mater*, **2008**, *7*, 357.
- [39] S. Hoshino; T. Mitsui; F. Jona; R. Pepinsky, *Physical Review*, **1957**, *107*, 1255.
- [40] M. Ichikawa; K. Motida; N. Yamada, *Phys Rev B*, **1987**, *36*, 874.
- [41] J. C. Slater, *J Chem Phys*, **1941**, *9*, 16.
- [42] H. Sugimoto; S. Ikeda, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, *8*, 603.
- [43] E. J. Samuelsen; D. Semmingsen, *J Phys Chem Solids*, **1977**, *38*, 1275.
- [44] G. A. Samara; D. Semmingsen, *Effects of pressure on the dielectric properties and phase transitions of the 2-D antiferroelectric squaric acid: (H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> and D<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).* AIP, **1979**.
- [45] Y. Moritomo; Y. Tokura; H. Takahashi; N. Momacri, *Phys Rev Lett*, **1991**, *67*, 2041.
- [46] N. Dalal; A. Klymachyov; A. Bussmann-Holder, *Phys Rev Lett*, **1998**, *81*, 5924.
- [47] M. Szafranacuteski; A. Katrusiak; G. J. McIntyre, *Phys Rev Lett*, **2002**, *89*, 215507.
- [48] A. Katrusiak; M. Szafranacuteski, *Phys Rev Lett*, **1999**, *82*, 576.
- [49] S. Horiuchi; R. Kumai; Y. Tokunaga; Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13382.
- [50] S. Horiuchi; R. Kumai; Y. Tokura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3497.
- [51] R. Kumai; S. Horiuchi; Y. Okimoto; Y. Tokura, *J Chem Phys*, **2006**, *125*.
- [52] C. L. Wang; Z. K. Qin; D. L. Lin, *Phys Rev B*, **1989**, *40*, 680.
- [53] R. E. Cohen, *Nature*, **1992**, *358*, 136.
- [54] A. von Hippel; R. G. Breckenridge; F. G. Chesley; L. Tisza, *Industrial & Engineering Chemistry*, **1946**, *38*, 1097.
- [55] B. Matthias; A. von Hippel, *Physical Review*, **1948**, *73*, 1378.
- [56] A. von Hippel, *Rev Mod Phys*, **1950**, *22*, 221.
- [57] A. von hippel, *NDRC Reports*, **1944**, *14*, 300.
- [58] J. Wang; J. B. Neaton; H. Zheng; V. Nagarajan; S. B. Ogale; B. Liu; D. Viehland; V. Vaithyanathan; D. G. Schlom; U. V. Waghmare; N. A. Spaldin; K. M. Rabe; M. Wuttig; R. Ramesh, *Science*, **2003**, *299*, 1719.

- [59] D. Lebeugle; D. Colson; A. Forget; M. Viret, *Very large spontaneous electric polarization in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields*. AIP, **2007**.
- [60] P. Maksymovych; J. Seidel; Y. H. Chu; P. Wu; A. P. Baddorf; L.-Q. Chen; S. V. Kalinin; R. Ramesh, *Nano Lett*, **2011**, *11*, 1906.
- [61] J. Yang; M. Dolg, *Phys Chem Chem Phys*, **2007**, *9*, 2094.
- [62] R. A. Wheeler; P. N. V. P. Kumar, *J Am Chem Soc*, **1992**, *114*, 4776.
- [63] A. Walsh; G. W. Watson, *J Solid State Chem*, **2005**, *178*, 1422.
- [64] A. Walsh; G. W. Watson, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 18868.
- [65] U. V. Waghmare; N. A. Spaldin; H. C. Kandpal; R. Seshadri, *Phys Rev B*, **2003**, *67*, 125111.
- [66] D. J. Payne; R. G. Egdell; A. Walsh; G. W. Watson; J. Guo; P. A. Glans; T. Learmonth; K. E. Smith, *Phys Rev Lett*, **2006**, *96*, 157403.
- [67] N. Louvain; N. Mercier; F. Boucher, *Inorg. Chem.*, **2008**, *48*, 879.
- [68] M. Heritier, *Mécanique statistique et transitions de phase*. Cours de DEA-Physique des Solides, Orsay, **1997**.
- [69] K. M. Rabe; C. L. Ahn, *Physics of Ferroelectrics - A Modern Perspective*. Springer, **2007**.
- [70] G.-C. Xu; X.-M. Ma; L. Zhang; Z.-M. Wang; S. Gao, *J Am Chem Soc*, **2010**, *132*, 9588.
- [71] R. Jakubas; A. Piecha; A. Pietraszko; G. Bator, *Phys Rev B*, **2005**, *72*, 104107.
- [72] G. Busch; P. Scherrer, *Naturwissenschaften*, **1935**, *23*, 737.
- [73] G. Busch, *Helv. Phys. Acta*, **1939**, *11*, 169.
- [74] B. T. Matthias; J. P. Remeika, *Physical Review*, **1949**, *76*, 1886.
- [75] E. S. Gomez, *Piezoelectric Ceramics*. Sclyo, **2010**.
- [76] L. E. Cross; R. E. Newnham, History of Ferroelectrics. In *Ceramics and civilization III: High-technology ceramics - Past, present and future*, Society, T. A. C., Ed. Inc.: Westerville, Ohio, **1987**.
- [77] B. Bednarska-Bolek; J. Zaleski; G. Bator; R. Jakubas, *J Phys Chem Solids*, **2000**, *61*, 1249.
- [78] T. Hang; W. Zhang; H.-Y. Ye; R.-G. Xiong, *Chem Soc Rev*, **2011**, *40*, 3577.
- [79] K. Gesi, *J Phys Soc Jpn*, **1982**, *51*, 203.
- [80] K. Gesi; R. Perret; eacute, *J Phys Soc Jpn*, **1988**, *57*, 3698.
- [81] R. Jakubas; U. Krzewska; G. Bator; L. Sobczyk, *Ferroelectrics*, **1988**, *77*, 129.
- [82] R. Jakubas, *Solid State Commun*, **1989**, *69*, 267.
- [83] G. Bator; R. Jakubas, *physica status solidi (a)*, **1995**, *147*, 591.

- [84] J. Zaleski; et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2000**, *12*, 7509.
- [85] J. Józko; R. Jakubas; G. Bator; A. Pietraszko, *Ferroelectric properties of (C5H5NH)5Bi2Br11*. AIP, **2001**.
- [86] A. Pietraszko; et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2001**, *13*, 6471.
- [87] R. Jakubas; Z. Ciunik; G. Bator, *Phys Rev B*, **2003**, *67*, 024103.
- [88] M. Wojtaś; R. Jakubas, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2004**, *16*, 7521.
- [89] A. Piecha; et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2005**, *17*, L411.
- [90] P. Szklarz; M. Galstrokaogonzka; P. Zielinacuteski; G. Bator, *Phys Rev B*, **2006**, *74*, 184111.
- [91] A. Piecha; R. Jakubas, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2007**, *19*, 406225.
- [92] A. Piecha; et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2008**, *20*, 325224.
- [93] A. Piecha; R. Jakubas, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2009**, *21*, 015904.
- [94] G. Xu; Y. Li; W.-W. Zhou; G.-J. Wang; X.-F. Long; L.-Z. Cai; M.-S. Wang; G.-C. Guo; J.-S. Huang; G. Bator; R. Jakubas, *J Mater Chem*, **2009**, *19*, 2179.
- [95] J. Baran; M. S-acuteledz-acute; R. Jakubas; G. Bator, *Phys Rev B*, **1997**, *55*, 169.
- [96] R. Jakubas; Z. Czaplą; Z. Galewski; L. Sobczyk, *Ferroelectrics Lett*, **1986**, *5*, 143.
- [97] H.-Y. Ye; D.-W. Fu; Y. Zhang; W. Zhang; R.-G. Xiong; S. D. Huang, *J Am Chem Soc*, **2008**, *131*, 42.
- [98] W. Zhang; R.-G. Xiong; S. D. Huang, *J Am Chem Soc*, **2008**, *130*, 10468.
- [99] W. Zhang; L.-Z. Chen; R.-G. Xiong; T. Nakamura; S. D. Huang, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 12544.
- [100] W. Zhang; H.-Y. Ye; H.-L. Cai; J.-Z. Ge; R.-G. Xiong; S. D. Huang, *J Am Chem Soc*, **2010**, *132*, 7300.
- [101] Q. Ye; Y.-M. Song; G.-X. Wang; K. Chen; D.-W. Fu; P. W. Hong Chan; J.-S. Zhu; S. D. Huang; R.-G. Xiong, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 6554.
- [102] D.-W. Fu; W. Zhang; H.-L. Cai; Y. Zhang; J.-Z. Ge; R.-G. Xiong; S. D. Huang, *J Am Chem Soc*, **2011**, *133*, 12780.
- [103] W. Zhang; H.-Y. Ye; R.-G. Xiong, *Coordin Chem Rev*, **2009**, *253*, 2980.
- [104] P. Czarnecki; et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1994**, *6*, 4955.
- [105] P. Czarnecki; W. Nawrocik; Z. Paja-cedillak; J. Wa-cedillasicki, *Phys Rev B*, **1994**, *49*, 1511.
- [106] Z. Pajak; P. Czarnecki; J. Wasicki; W. Nawrocik, *J Chem Phys*, **1998**, *109*, 6420.
- [107] M. Szafranski; A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15709.

- [108] M. Szafranski; A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 6779.
- [109] R. Pepinsky; K. Vedam, *Physical Review*, **1959**, *114*, 1217.
- [110] P. Jain; N. S. Dalal; B. H. Toby; H. W. Kroto; A. K. Cheetham, *J Am Chem Soc*, **2008**, *130*, 10450.
- [111] P. Jain; V. Ramachandran; R. J. Clark; H. D. Zhou; B. H. Toby; N. S. Dalal; H. W. Kroto; A. K. Cheetham, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 13625.
- [112] B. Kundys; A. Lappas; M. Viret; V. Kapustianyk; V. Rudyk; S. Semak; C. Simon; I. Bakaimi, *Phys Rev B*, **2010**, *81*, 224434.
- [113] G. M. Sessler, *Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride*. ASA, **1981**.
- [114] Z. Hu; M. Tian; B. Nysten; A. M. Jonas, *Nat Mater*, **2009**, *8*, 62.
- [115] B. Neese; B. Chu; S.-G. Lu; Y. Wang; E. Furman; Q. M. Zhang, *Science*, **2008**, *321*, 821.
- [116] S. Horiuchi; F. Ishii; R. Kumai; Y. Okimoto; H. Tachibana; N. Nagaosa; Y. Tokura, *Nat Mater*, **2005**, *4*, 163.
- [117] S. Horiuchi; R. Kumai; Y. Tokura, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2007**, 2321.
- [118] S. Horiuchi; Y. Tokunaga; G. Giovannetti; S. Picozzi; H. Itoh; R. Shimano; R. Kumai; Y. Tokura, *Nature (London, U. K.)*, **2010**, *463*, 789.
- [119] W. H. Bi; N. Leblanc; N. Mercier; P. Auban-Senzier; C. Pasquier, *Chem Mater*, **2009**, *21*, 4099.
- [120] J.-J. Hou; C.-H. Guo; X.-M. Zhang, *Inorg Chim Acta*, **2006**, *359*, 3991.
- [121] N. Mercier; N. Louvain; W. Bi, *Crystengcomm*, **2009**, *11*, 720.
- [122] I. I. Ozturk; S. K. Hadjikakou; N. Hadjiliadis; N. Kourkoumelis; M. Kubicki; A. J. Tasiopoulos; H. Scleiman; M. M. Barsan; I. S. Butler; J. Balzarini, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2233.
- [123] J. M. Carola; D. D. Freedman; K. L. McLaughlin; P. C. Reim; W. J. Schmidt; R. G. Haas; W. J. Broome; E. A. DeCarlo; S. L. Lawton, *Cryst. Struct. Commun.*, **1976**, *5*, 393.
- [124] Z. Tang; A. M. Guloy, *J Am Chem Soc*, **1999**, *121*, 452.
- [125] B. M. Gimarc, *J Am Chem Soc*, **1978**, *100*, 2346.
- [126] B. M. Gimarc; J. F. Liebman; M. Kohn, *J Am Chem Soc*, **1978**, *100*, 2334.
- [127] I. D. Brown, *J Solid State Chem*, **1974**, *11*, 214.
- [128] Z.-F. Ju; Q.-X. Yao; W. Wu; J. Zhang, *Dalton T*, **2008**, 355.
- [129] Q. Zhang; T. Wu; X. Bu; T. Tran; P. Feng, *Chem Mater*, **2008**, *20*, 4170.
- [130] H. Yoshikawa; S. Nishikiori, *Dalton Trans.*, **2005**, 3056.

- 
- [131] N. Leblanc; W. Bi; N. Mercier; P. Auban-Senzier; C. Pasquier, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5824.
- [132] Y. Takahashi; R. Obara; K. Nakagawa; M. Nakano; J.-y. Tokita; T. Inabe, *Chem Mater*, **2007**, *19*, 6312.
- [133] J. L. Knutson; J. D. Martin; D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4699.
- [134] I. Borriello; G. Cantele; D. Ninno, *Phys Rev B*, **2008**, *77*, 235214.
- [135] Z. Czapla; O. Czupinski; Z. Ciunik, *Solid State Commun*, **1986**, *58*, 383.
- [136] N. Onoda-Yamamuro; R. Ikeda; O. Yamamuro; T. Matsuo, *Solid State Commun*, **1997**, *101*, 647.
- [137] K. Gesi, *J Phys Soc Jpn*, **1999**, *68*, 3095.
- [138] K. Gesi, *J Phys Soc Jpn*, **1996**, *65*, 703.
- [139] N. Onoda-Yamamuro; T. Matsuo; H. Suga, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **1991**, *23*, 987.
- [140] I. Swainson; L. Chi; J. Her; L. Cranswick; P. Stephens; B. Winkler; D. Wilson; V. Milman, *Acta Crystallographica Section B*, **2010**, *66*, 422
- [141] M. Yashima; T. Komatsu, *Chem Commun*, **2009**, 1070.
- [142] Y. Chen; Z. Yang; C.-X. Guo; C.-Y. Ni; Z.-G. Ren; H.-X. Li; J.-P. Lang, *Eur J Inorg Chem*, **2010**, *2010*, 5326.
- [143] R. Blachnik; B. Jaschinski; H. Reuter; G. Kastner, *Z Kristallogr*, **1997**, *212*, 874.
- [144] Y. Suzuki; H. Kubo, *J Phys Soc Jpn*, **1983**, *52*, 1420.
- [145] G. Staulo; C. Bellitto, *J Mater Chem*, **1991**, *1*, 915.
- [146] N. Kitazawa, *Jpn J Appl Phys*, **1997**, *36*, 2272.
- [147] N. Kitazawa, *Materials Science and Engineering B*, **1997**, *49*, 233.
- [148] S. Sourisseau; N. Louvain; W. Bi; N. Mercier; D. Rondeau; J.-Y. Buzaré; C. Legein, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6148.
- [149] N. Leblanc; N. Mercier; L. Zorina; S. Simonov; P. Auban-Senzier; C. Pasquier, *J Am Chem Soc*, **2011**, *133*, 14924.





*Chapitre 2 : Etude des propriétés de transfert de charge photo-induit dans les halométallates de viologène du*

*type :  $(V)_{n+1}[M^{III}_{2n}X_{8n+2}]$  avec*

*$V^{2+}$ =méthylviologène et dérivés ;  $M^{III}=Bi^{3+}, Sb^{3+}$  ;  $X=Cl, Br, I,$   
 $n=1,2,3,\infty$*

# Sommaire

<b>A - Introduction .....</b>	<b>92</b>
A.1 - Rappels .....	92
A.1.1 - Transfert de charge photo-induit (TCPI) dans les systèmes donneur-accepteur neutres.....	92
A.1.2 - Recombinaison de charge .....	93
A.2 - Complexes de méthylviologène à transfert de charge.....	94
A.2.1 - Le viologène : Définition, propriétés redox et applications .....	94
A.2.2 - Transfert de charge photo-induit et photochromisme dans les complexes de méthylviologène. ....	96
A.2.3 - Transfert de charge photo-induit et état de charges séparées stable .....	98
A.2.4 - Paramètres influençant les processus de séparation photo-induite et de recombinaison des charges dans les complexes [D, MV <sup>2+</sup> ] .....	98
<b>B - Origine de l'étude .....</b>	<b>100</b>
B.1 - Photochromisme dans le chlorobismuthate de méthylviologène (MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	100
B.2 - Cas de (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] .....	102
B.3 - (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] et (MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> : Deux composés, une même famille.....	103
B.4 - Objectifs de l'étude .....	106
<b>C - Influence de la taille de l'oligomère (n) sur les propriétés de TCPI dans la série (MV)<sub>n+1</sub>[Bi<sub>2n</sub>Cl<sub>8n+2</sub>].</b>	<b>107</b>
C.1 - Synthèse .....	108
C.2 - Données cristallographiques .....	108
C.3 - Description structurale .....	110
C.3.1 - Etape de déshydratation de (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] 1.7 H <sub>2</sub> O [1a] .....	110
C.3.2 - Etape de déshydratation de (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] 1.7 H <sub>2</sub> O [2a] .....	111
C.3.3 - Nature des contacts N <sup>+</sup> ...Cl dans [1b], [2b] et (MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	112
C.3.4 - Nature des polyèdres dans [1b], [2b] et (MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	113
C.4 - Propriétés optiques.....	114
C.4 - Conclusion .....	116
C.5 - Cas de (MV)[BiCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	117
C.6 - Propriétés de conductivité de l'hybride (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b].....	121
<b>D - Substitution de Bi<sup>3+</sup> par Sb<sup>3+</sup> : Etude du composé (MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>.....</b>	<b>123</b>
D.1 - Synthèse.....	123
D.2 - Propriétés optiques.....	123
D.3 - Description Structurale et discussion.....	124
<b>E - Influence de la nature du viologène.....</b>	<b>126</b>
E.1 - Synthèse et propriétés redox des dérivés du viologène. ....	127
E.1.1 - Synthèse.....	127

---

E.1.2 - Propriétés Redox .....	130
E.2 - Synthèse des hybrides .....	131
E.3 - Propriétés optiques.....	132
E.4 - Description structurale et discussion.....	135
E.4.1 - (AmMeV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> vs (MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	137
E.4.2 - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] vs (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ].....	138
E.4.3 - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (MeMoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ].....	140
<b>F - Influence de l'halogène.....</b>	<b>144</b>
F.1 - Synthèse .....	144
F.2 - Données cristallographiques .....	144
F.3 - Propriétés optiques.....	146
F.4 - Description structurale et discussion.....	147
F.4.1 - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] vs (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] .....	147
F.4.2 - (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b] vs (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25.6</sub> I <sub>0.4</sub> ] [2bI <sub>0.4</sub> ] .....	148
<b>G - Conclusion .....</b>	<b>150</b>
<b>H - Bibliographie .....</b>	<b>152</b>

## A - Introduction

### A.1 - Rappels

#### A.1.1 - Transfert de charge photo-induit (TCPI) dans les systèmes donneur-accepteur neutres.

Les processus de transfert de charge photo-induit sont à l'origine d'une grande variété de réactions chimiques.<sup>[150-153]</sup> Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses théories et modèles ont été développés afin d'expliquer les différents mécanismes mis en jeu dans de telles réactions (un rappel historique détaillé est présenté dans une thèse antérieure<sup>[154]</sup>). Nous présentons un bref rappel des différentes notions abordées dans ce chapitre.

Les propriétés de transfert de charge photo-induit ont principalement été étudiées dans les complexes neutres du type donneur-accepteur<sup>[155,156]</sup> (étape de formation du complexe - Fig. 2. 1). Dans ces systèmes la réaction de transfert de charge peut être vue comme le déplacement photo-induit d'un électron d'un site du donneur D vers un site de l'accepteur A<sup>[154,157]</sup> :

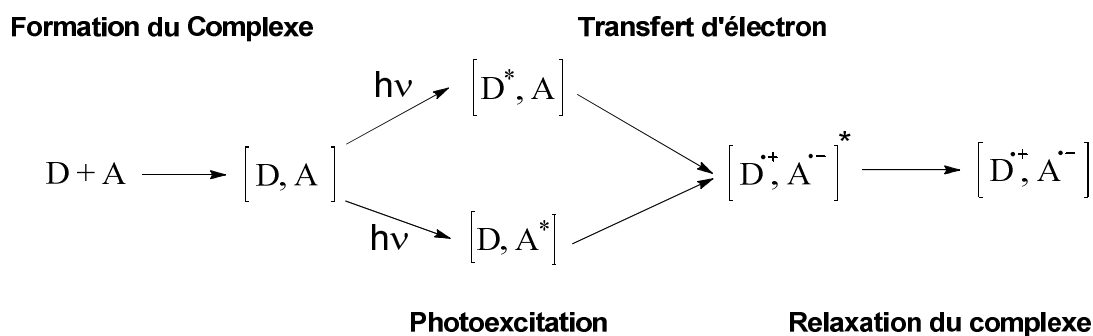


Fig. 2. 1 : Schéma de transfert de charge photo-induit dans un complexe donneur-accepteur

Lors d'une réaction de transfert de charge photo-induit, l'une des deux entités absorbe un photon et se trouve alors dans un état excité (étape de photoexcitation). Il s'opère ensuite un transfert d'électron du donneur à l'état excité vers l'accepteur (ou du donneur vers l'accepteur à l'état excité), puis relaxation du complexe dans son état fondamental en l'absence du stimulus.

Le grand avantage des réactions photo-induites est que le donneur ou l'accepteur, dans son état excité, devient respectivement meilleur réducteur et meilleur oxydant<sup>[154,158]</sup> (Fig. 2. 2).

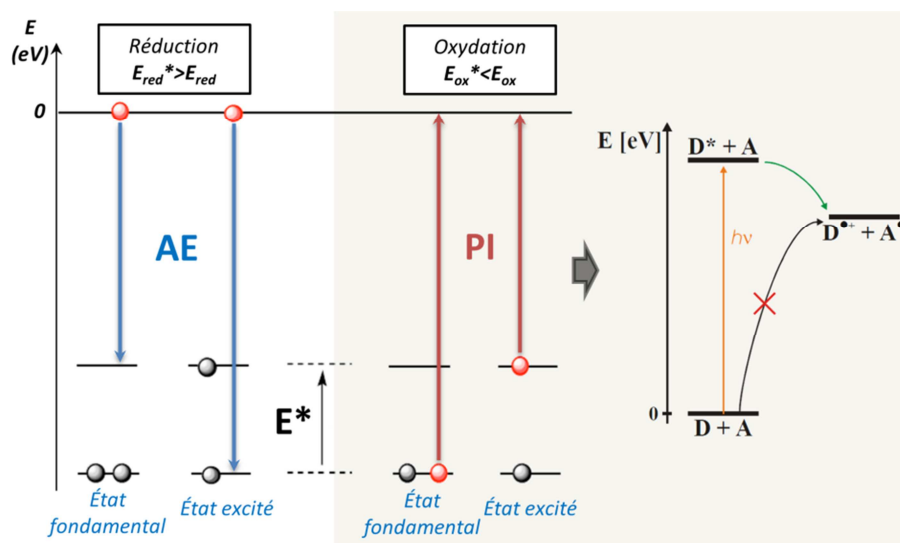


Fig. 2. 2 : Différence d’Affinité Electronique (AE) et de Potentiel d’Ionisation (PI) d’une molécule à l’état fondamental et excité – E\* correspond à l’énergie d’excitation de la molécule

Dans ce cas, en termes de mécanisme de transfert de charge photo-induit, la formation d’un complexe [D<sup>•+</sup>, A<sup>•-</sup>] est beaucoup plus favorable en passant par un état excité que ce soit celui du donneur D\* ou de l’accepteur A\* (Fig. 2. 2 - schéma de droite appliqué à D\*) qu’en passant directement d’un état fondamental à un autre.

### A.1.2 - Recombinaison de charge

Une fois la paire d’ions jumelés [D<sup>•+</sup>, A<sup>•-</sup>] formée les charges peuvent se recombiner de plusieurs manières différentes. En voici un schéma simplifié extrait d’une thèse antérieure<sup>[154]</sup>:

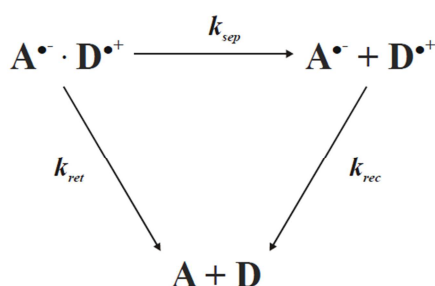


Fig. 2. 3 : Schéma simplifié des différents mécanismes de recombinaison des charges

$k_{ret}$  est la constante de vitesse retour entre la paire d'ions jumelés [ $D^+$ ,  $A^{\cdot-}$ ] et l'état fondamental neutre ;  $k_{sep}$  est la constante de vitesse de séparation de la paire d'ions jumelés en ions libres, et  $k_{rec}$  est la constante de vitesse de recombinaison des ions libres (cité d'après la réf. [154]).

Après ces quelques rappels sur les propriétés de transfert de charge photo-induit et de recombinaison de charge associées aux complexes donneur-accepteur neutres, intéressons-nous maintenant à un système donneur-accepteur ionique à base d'un accepteur d'électron particulier : le viologène et notamment le méthylviologène.

## A.2 - Complexes de méthylviologène à transfert de charge.

### A.2.1 - Le viologène : Définition, propriétés redox et applications

Rappelons ici que le viologène est issu de la diquaternisation symétrique ou dissymétrique de la 4,4'-bipyridine. Connu en tant que fort accepteur d'électron, le plus connu étant le méthylviologène ( $AE=1.2 \text{ eV}$  [159]), ce dication ( $V^{2+}$ ) est associé à deux vagues de réduction successives et réversibles, menant respectivement à l'intermédiaire radical cation et à sa forme neutre de type quinone ( $V^0$ ) (Fig. 2. 4). [160]

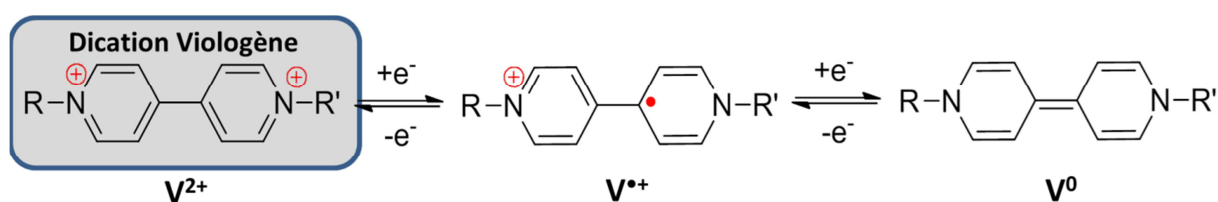


Fig. 2. 4 : Les trois états redox successifs du viologène sous forme de dication  $V^{2+}$ , radical cation  $V^{\bullet+}$  et neutre  $V^0$ .

De par son fort caractère accepteur d'électron le viologène, et notamment le méthylviologène, a été utilisé dans de nombreux systèmes électro-actifs aux propriétés et applications variées. D'abord utilisé comme indicateur redox et pour ses propriétés phytotoxiques (herbicide) [161] le méthylviologène, ou paraquat, a été utilisé comme catalyseur dans la production de dihydrogène à partir de l'eau. [160] Egalement utilisé comme médiateur d'électron dans les cellules solaires, comme support en électrochimie préparatoire, ou dans les systèmes à

reconnaissance moléculaire<sup>[162]</sup>, le méthylviologène (et dérivés) a également connu un bel essor dans la conception de dispositifs technologiques électrochromes.<sup>[163-166]</sup>

Son utilisation principale dans les systèmes donneur-accepteur a ainsi permis d'obtenir de nombreux sels à transfert de charge.<sup>[14,124,128,142,167-182]</sup> Il faut cependant noter que la plupart des réactions de transfert de charge étudiées traitent de systèmes en solution.<sup>[160,167,180,181,183-194]</sup>

Néanmoins afin de minimiser la complexité de ces systèmes en solution, des études ont été menées sur des systèmes à l'état solide et en particulier sur ceux dont l'anion inorganique se comporte comme un réseau « hôte » susceptible d'accueillir un dication viologène « invité ».

Ainsi, le méthylviologène a principalement été étudié lorsqu'il est encapsulé dans des complexes « hôte / invité » du type Zéolites-X,Y<sup>[158,195-202]</sup>, Polycyanopolycadmates<sup>[130,203-206]</sup>, piégé entre deux couches Zirconophosphonates<sup>[207,208]</sup>, ou encore adsorbé à la surface de matrices solides de type cellulose ou gel de silice.<sup>[209-213]</sup>

La plupart de ces complexes incorporent également des molécules neutres « invité » (de type arène) qui interagissent avec le méthylviologène pour former des complexes à transfert de charge. Ainsi dans la majorité des cas les propriétés de transfert de charge associées au méthylviologène ont été étudiées dans les systèmes triades du type donneur (hôte)-MV<sup>2+</sup>-donneur (invité) (Fig. 2. 5).

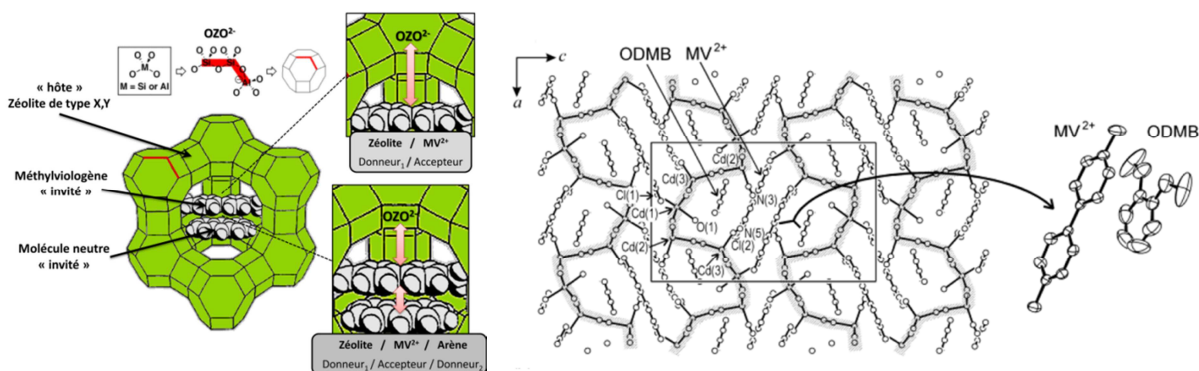


Fig. 2. 5 : Schéma d'encapsulation du méthylviologène et de molécules neutres (Arène) dans des complexes « hôte/invités » de type Zéolites-X,Y (gauche) et Polycyanopolycadmates (droite).



Notons cependant que le transfert de charge se limite dans la plupart des cas au complexe donneur<sub>(invité)</sub>-MV<sup>2+</sup>, les interactions donneur<sub>(hôte)</sub>-MV<sup>2+</sup> étant généralement traitées comme perturbations électrostatiques du complexe principal.<sup>[206]</sup>

### A.2.2 - Transfert de charge photo-induit et photochromisme dans les complexes de méthylviologène.

L'association du donneur avec le méthylviologène s'accompagne d'un changement de couleur notable et réversible lorsque les échantillons sont soumis à un rayonnement UV. Il a été montré que ce phénomène de photochromisme<sup>\*\*</sup> provient d'un transfert de charge photo-induit (**TCPI**) du donneur d'électron (**D**) vers l'accepteur méthylviologène (**MV<sup>2+</sup>**) (Fig. 2. 6).

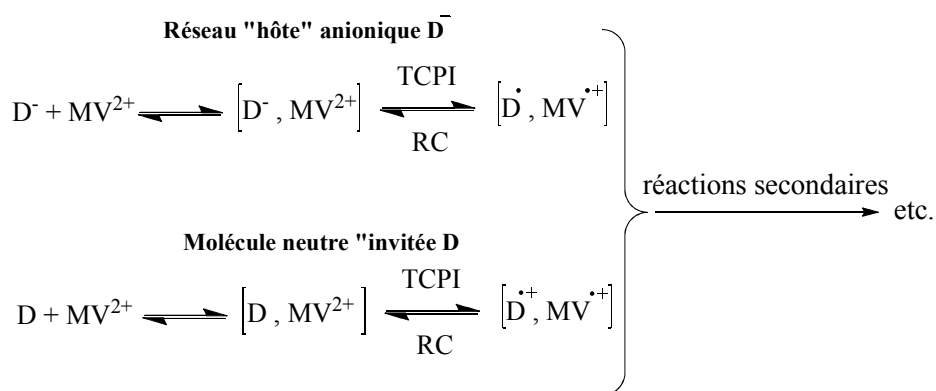


Fig. 2. 6 : Schéma de formation des complexes à transfert de charge photo-induit entre un donneur D et l'accepteur méthylviologène MV<sup>2+</sup> - Réversibilité du processus par recombinaison de charges (RC).

Il a été montré que le changement de couleur est dû à l'apparition du radical cation méthylviologène (MV<sup>•+</sup>) dans le solide et à la présence d'une bande large dans le visible centrée sur 600 nm caractéristique de la transition SOMO→LUMO du MV<sup>•+</sup>. Deux bandes supplémentaires dans l'UV, centrées sur 310 nm et 390 nm caractéristiques des transitions respectivement HOMO→SOMO et SOMO→LUMO<sup>+1</sup> du MV<sup>•+</sup><sup>[215]</sup>, ont également été mises en évidence (Fig. 2. 7).

<sup>\*\*</sup> Un composé est dit photochrome lorsqu'il résulte d'une réaction photochimique réversible, photo-induite dans au moins un sens (le domaine d'irradiation étant compris entre l'UV et le proche IR), entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents.<sup>[214]</sup> Y. Hirshberg, *Compt. rend.*, **1950**, *231*, 903.

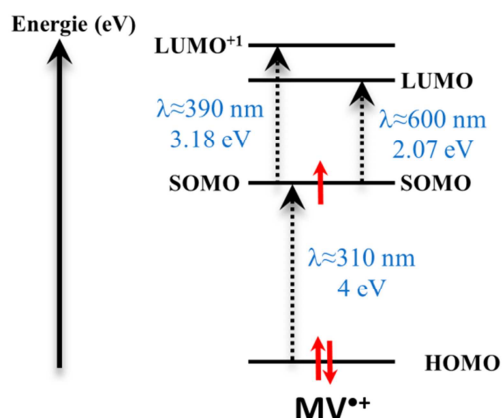


Fig. 2. 7 : Schéma des niveaux d'énergie du radical cation méthylviologène

### Mécanisme de transfert de charge photo-induit dans les complexes de méthylviologène :

La plupart des propriétés de transfert de charge photo-induit des complexes  $[D, MV^{2+}]$  ont été étudiées en irradiant l'échantillon avec une source UV dans l'intervalle 260-290 nm, ce qui correspond au domaine d'absorption du  $MV^{2+}$ .<sup>[198]</sup>

Il a donc été proposé le mécanisme de transfert de charge photo-induit suivant :

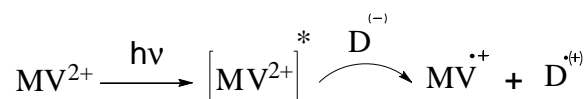


Fig. 2. 8 : Mécanisme de transfert de charge photo-induit centré sur le méthylviologène.

Ce mécanisme du type  $[D, A^*]$  (Fig. 2. 1) implique dans un premier temps une transition photochimique centrée sur le cœur viologène (transition  $\pi$ - $\pi^*$ ). Une fois dans son état excité, le  $(MV^{2+})^*$  arrache un électron au donneur générant ainsi le radical cation  $MV^{\bullet+}$  ainsi que le donneur dans sa forme radicalaire  $D^\bullet$  ou radical cation  $D^{\bullet+}$  (dépendant de la charge initiale du donneur).<sup>[158,205,207]</sup>

Un mécanisme rationnel expliquant la décoloration de l'échantillon a aussi été proposé. Il met en évidence une étape de ré-oxydation des  $MV^{\bullet+}$  par réaction soit avec des molécules de dioxygène ou d'eau co-adsorbées à la surface de l'échantillon, soit par recombinaison des charges entre  $MV^{\bullet+}$  et  $D^{\bullet+}$ .<sup>[158]</sup>

### A.2.3 - Transfert de charge photo-induit et état de charges séparées stable.

Le transfert de charge photo-induit entre le donneur d'électron (réseau « hôte » et/ou molécule neutre « invité ») et le dication méthylviologène mène, dans la plupart des cas, à un état de charges séparées relativement stable. En effet la recombinaison des charges assurant un retour à l'état initial  $[D, MV^{2+}]$  du complexe (Fig. 2. 6) et donc sa décoloration s'effectue beaucoup plus lentement à l'état solide qu'en solution<sup>††</sup>.

La stabilisation d'un état de charges séparées ayant une durée de vie relativement longue est un phénomène très recherché puisqu'il permet de générer des réactions secondaires à la base de nombreuses propriétés. Elles sont notamment à l'origine des matériaux électrochromes<sup>[164,166,216,217]</sup>, ou ayant des applications dans le domaine du photovoltaïque ou du stockage d'énergie.<sup>[160,178,218-220]</sup> Une des conditions les plus importante pour obtenir cet état de charges séparées stable réside dans la capacité, suite à l'activation photochimique du complexe  $[D, MV^{2+}]$ , à diminuer voire bloquer le processus de recombinaison de charge (RC) (noté Back Electron Transfer (BET) en anglais) au profit d'éventuelles réactions secondaires.<sup>[221,222]</sup>

C'est dans ce contexte que de nombreuses études ont été menées sur les complexes  $[D, MV^{2+}]$  afin de déterminer les paramètres qui permettent de favoriser la séparation photo-induite des charges entre le donneur et l'accepteur d'électron ainsi que les paramètres qui en contrôlent la cinétique de recombinaison.

Les caractéristiques principales extraites des différents travaux sont présentées ci-dessous.

### A.2.4 - Paramètres influençant les processus de séparation photo-induite et de recombinaison des charges dans les complexes $[D, MV^{2+}]$ .

➤ Un paramètre important pour l'observation d'un transfert de charge direct ou photo-induit est lié à la présence d'interactions  $N^+_{(\text{viologène})} \dots X_{(\text{élément du donneur})}$  directes et fortes entre un donneur d'électron et le méthylviologène (accepteur). Notons que la distance et la nature des contacts, principalement du type  $\sigma\text{-}\pi$ <sup>[168]</sup> ou  $\pi\text{-}\pi$ <sup>[130]</sup> (cas des molécules neutres « invité »

---

<sup>††</sup> En solution le temps de recombinaison de charge est de l'ordre d'une picoseconde alors que dans le solide il est de l'ordre minimum de la microseconde à plusieurs semaines. L'explication vient notamment des effets stériques et électrostatiques, induits par le réseau inorganique, qui ont tendance à stabiliser les espèces instables comme le  $MV^{2+}$ .<sup>[196]</sup> K. B. Yoon, *Chem Rev*, **1993**, 93, 321.

de type arène), dépendent beaucoup de l'environnement du complexe. L'insertion notamment de molécules d'eau ou de cation alcalins, à l'interface entre le donneur et l'accepteur réduit considérablement l'efficacité du transfert de charge en raison d'une augmentation de la gêne stérique et de la distance donneur-accepteur.<sup>[196,198]</sup> D'autres facteurs influençant cette efficacité ont également été considérés, comme la présence de lacunes et d'impuretés dans le solide.<sup>[223]</sup>

➤ L'efficacité du transfert de charge (photo-induit) dépend également des caractéristiques électroniques et structurales intrinsèques au donneur et au méthylviologène. Par exemple le processus de transfert de charge est d'autant plus important que le méthylviologène adopte une conformation plane (optimisation géométrique idéale du  $MV^{\bullet+}$ ).<sup>[224,225]</sup>

➤ Dans les complexes  $[D_{\text{Arène}}; MV^{2+}]$ , la nature du processus de transfert de charge (direct ou photo-induit) dépend du potentiel d'ionisation du donneur<sup>[206]</sup> : un donneur ayant un potentiel d'ionisation élevé conduira à des complexes à transfert de charge photo-induit. A l'inverse, des donneurs à faibles potentiels d'ionisation conduiront à des complexes à transfert de charge direct, souvent marqués par une bande de transfert de charge dans le visible (d'où la coloration des complexes dans leur état fondamental).

➤ En parallèle l'augmentation de la densité électronique du donneur, dans les zéolithes par exemple<sup>[196]</sup>, renforce également son caractère polaire. Elle permet notamment un renforcement des interactions électrostatiques entre le radical cation du méthylviologène  $MV^{\bullet+}$  et le radical  $D^{\bullet}$ . Adsorbé sur une surface polaire le  $MV^{\bullet+}$  est ainsi stabilisé dans le solide augmentant ainsi sa durée de vie.

➤ A l'état solide la diffusion d'espèces oxydantes, comme le dioxygène de l'air, reste un facteur important quant à la stabilité du radical cation viologène  $V^{\bullet+}$ . Contrairement aux composés en couches qui sont suffisamment poreux pour laisser diffuser  $O_2$  dans le solide<sup>[207]</sup> les matériaux plus compacts restreignent d'avantage cette diffusion augmentant ainsi la durée du vie des radicaux cations.<sup>[211]</sup>

## B - Origine de l'étude

### B.1 - Photochromisme dans le chlorobismuthate de méthylviologène (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>

Plus récemment un phénomène de transfert de charge photo-induit a été découvert dans un nouveau chlorobismuthate de méthylviologène.

G.C Guo *et al.* ont en effet publié en 2007 la structure et les propriétés optiques de l'hybride (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>, présentant des propriétés photochromes remarquables.<sup>[14]</sup> Sa structure cristalline est constituée de cations MV<sup>2+</sup> séparés par deux chaînes 1D [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub>. La chaîne [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> peut être décrite comme un ensemble infini de sous unités [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (chacune constituée de deux octaèdres [BiCl<sub>6</sub>] liés par arrête cf. bi-octaèdre encadré en rouge Fig. 2. 9) connectées entre-elles par sommet, d'où la formulation [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Cl<sub>4/2</sub>]<sup>4/2-</sup><sub>∞</sub> ≡ [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub>. Les viologènes plans sont tous parallèles entre eux et interagissent avec l'anion inorganique à travers des contacts faibles N<sup>+</sup>...Cl<sub>équatorial</sub>, de l'ordre de 3.44 Å (N<sup>+</sup> étant l'azote des pyridiniums et les chlorures équatoriaux de chaque entité [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Cl<sub>4/2</sub>]).

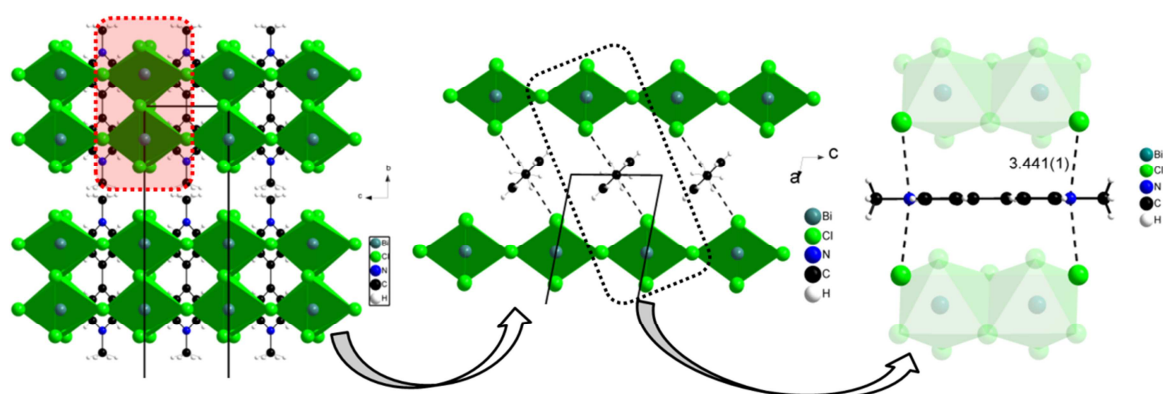


Fig. 2. 9 : Vue projetée suivant *a* (gauche) et partielle suivant *b* (milieu) de la structure (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>. Vue partielle de l'hybride montrant les interactions N<sup>+</sup>...Cl à l'interface organique-inorganique (droite).

Sous irradiation UV ( $\lambda_{\text{irradiation}} > 350 \text{ nm}$ ), le composé présente un changement de couleur net, les cristaux passant de jaune à noir. Le processus est réversible par chauffage des cristaux noirs à 130°C en présence de dioxygène (Fig. 2. 10).

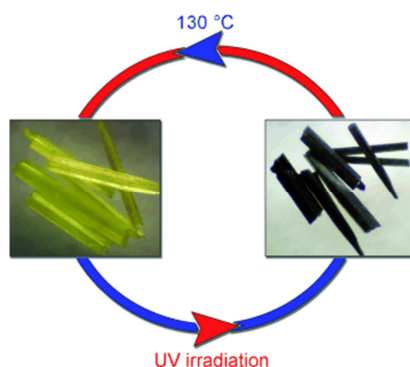


Fig. 2. 10 : Transition photochromique de  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  sous irradiation UV. Processus réversible par chauffage.

Comme dans les autres systèmes mentionnés précédemment, ce processus provient d'un transfert de charge photo-induit, ici de l'anion chlorométallate  $[Bi_2Cl_8]^{2-}$  vers le méthylviologène  $MV^{2+}$ , pour donner le radical cation  $MV^{\bullet+}$  responsable de la couleur noire de l'échantillon irradié.<sup>[215]</sup> Un diagramme schématique est représenté ci-dessous dans lequel les niveaux d'énergie du réseau inorganique et du méthylviologène sont adaptés de l'étude des propriétés de transfert de charge dans le composé  $(MV)[(PbI_3)_2]_\infty$ .<sup>[176]</sup>

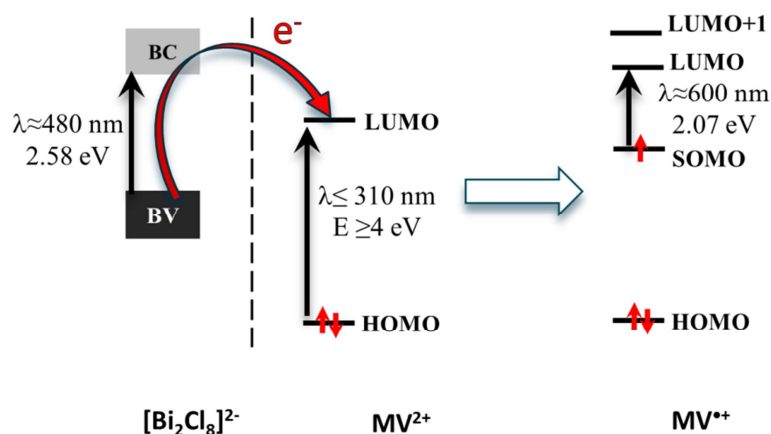


Fig. 2. 11 : Diagramme schématique du processus de transfert de charge photo-induit dans  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  et des transitions optiques associées.

Dans  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  le processus de transfert de charge est différent de celui présenté précédemment. L'énergie d'excitation ( $\lambda > 350$  nm) est suffisante pour exciter l'anion  $[Bi_2Cl_8]^{2-}$  (transition BV-BC) mais n'est pas suffisante pour exciter le  $MV^{2+}$  (transition

HOMO→LUMO à  $\lambda \leq 310$  nm). On est donc dans le cas d'un complexe  $[D^{2-*}; A^{2+}]$  où le transfert d'électron a lieu entre le donneur à l'état excité et l'accepteur à l'état fondamental.

La production de  $MV^{*+}$  a également été mise en évidence par l'apparition d'un signal RPE de valeur caractéristique  $g=2.003$ <sup>[14,178,198,205]</sup> et par l'apparition de bandes caractéristiques en Infra-Rouge (notamment celle à  $1640\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[183,226-228]</sup>

Il est intéressant de noter que ce processus de transfert de charge photo-induit mène à un état de charges séparées stable puisque les cristaux irradiés restent colorés pendant plusieurs mois. Cela indique que l'exciton (ou paire électron-trou) ne se recombine pas.

## B.2 - Cas de $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$

A la recherche de nouveaux hybrides ferroélectriques halométallates de méthylviologène nous avons très vite découvert le chlorobismuthate de méthylviologène de formule  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ . Cet hybride adopte un arrangement moléculaire comparable à  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ . Il se compose d'entités  $MV^{2+}$  séparées par deux clusters  $[Bi_4Cl_{18}]^{6-}$ . L'anion inorganique  $[Bi_4Cl_{18}]^{6-}$ , comparé à  $[Bi_2Cl_8]^{2-}_{\infty}$ , est constitué de seulement deux sous-unités  $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$  liées par sommet suivant une seule direction de l'espace (Fig. 2. 12).

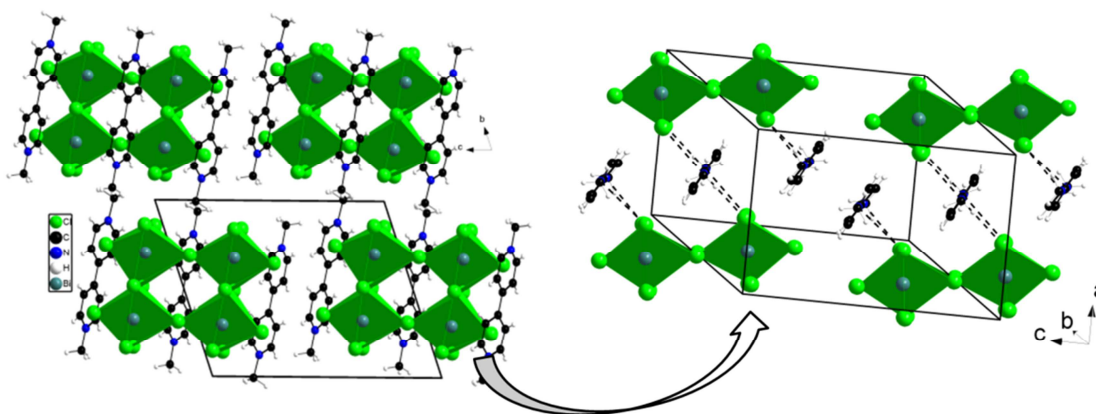


Fig. 2. 12 : Vue générale suivant a (gauche) et vue perpendiculaire dans le plan des clusters (droite) de  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ .

De plus, les deux méthylviologènes indépendants présentent des interactions  $N^+ \dots Cl_{\text{équatorial}}$  de même nature et comparables à celles rencontrées dans  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$  (Fig. 2. 13).

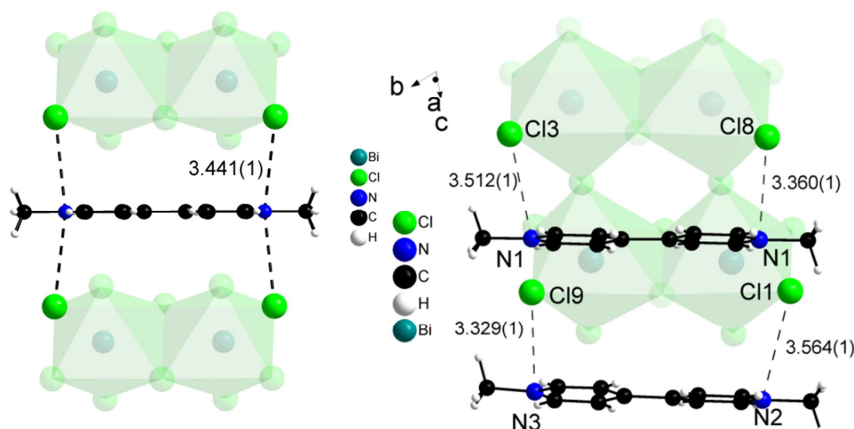


Fig. 2. 13 : Vue partielle de  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  (gauche) et  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  (droite) montrant les interactions  $N^+ \dots Cl_{\text{équatorial}}$  à l'interface organique-inorganique

### B.3 - $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ et $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ : Deux composés, une même famille.

Les deux composés appartiennent à une même famille :  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  peut être considéré comme un composé fils dérivant du composé mère  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  en adoptant le concept de réduction dimensionnelle.<sup>[229]</sup>

#### Définition du concept :

Ce concept s'applique aux composés ioniques et permet d'établir une relation formelle entre différents sels adoptant des architectures similaires mais de dimensions différentes. Il permet de décrire la façon dont le réseau inorganique Métal-Anion (M-X) d'un composé « mère »  $MX_x$  peut être successivement décondensé sous l'action d'un agent ionique  $A_nX$ . La structure « fille » résultante, du type  $A_{na}MX_{x+n}$ , possède ainsi un réseau  $MX_{x+n}$  de dimension inférieure à celle du composé « mère »  $MX_x$  (Fig. 2. 14 d'après la référence<sup>[229]</sup>).

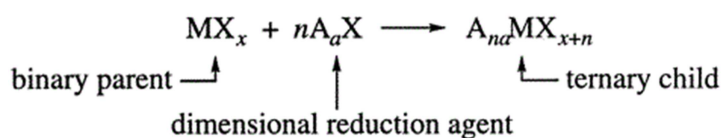


Fig. 2. 14 : « Décondensation » par étape d'une structure « mère » par ajout d'un agent de réduction dimensionnelle



Application du concept aux composé (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> menant à (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]:

Dans le cas de (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] et de (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>, le concept de réduction dimensionnelle adopte le formalisme suivant :



Ou :



Comme mentionné précédemment l'anion du composé « mère » (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> peut être décrit comme un ensemble « n » infini de sous-unités [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> liées entre-elles par sommet. Ainsi l'anion [Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>6-</sup> (n=2) du composé « fille » (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] dérive du composé « mère » (n=∞) par l'insertion d'une unité (MV)Cl<sub>2</sub> tous les deux sous-unités [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> (Fig. 2. 15).

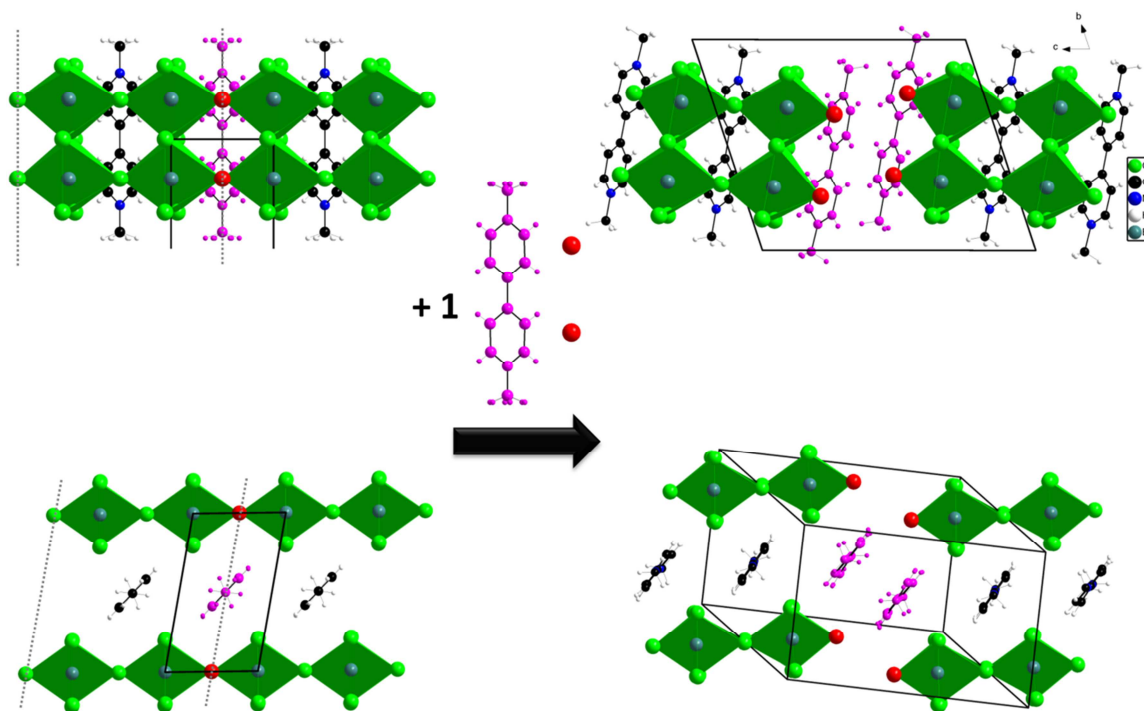


Fig. 2. 15 : Concept de réduction dimensionnelle appliqué au composé mère (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> (gauche) et conduisant au composé fils (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] (droite).

D'une manière générale l'ensemble des structures « filles » possibles, dérivant de l'hybride (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> « mère » par insertion d'un (MV)Cl<sub>2</sub> tous les n sous-unités [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>, ont pour formule (MV)<sub>n+1</sub>[Bi<sub>2n</sub>Cl<sub>8n+2</sub>] (Fig. 2. 16).

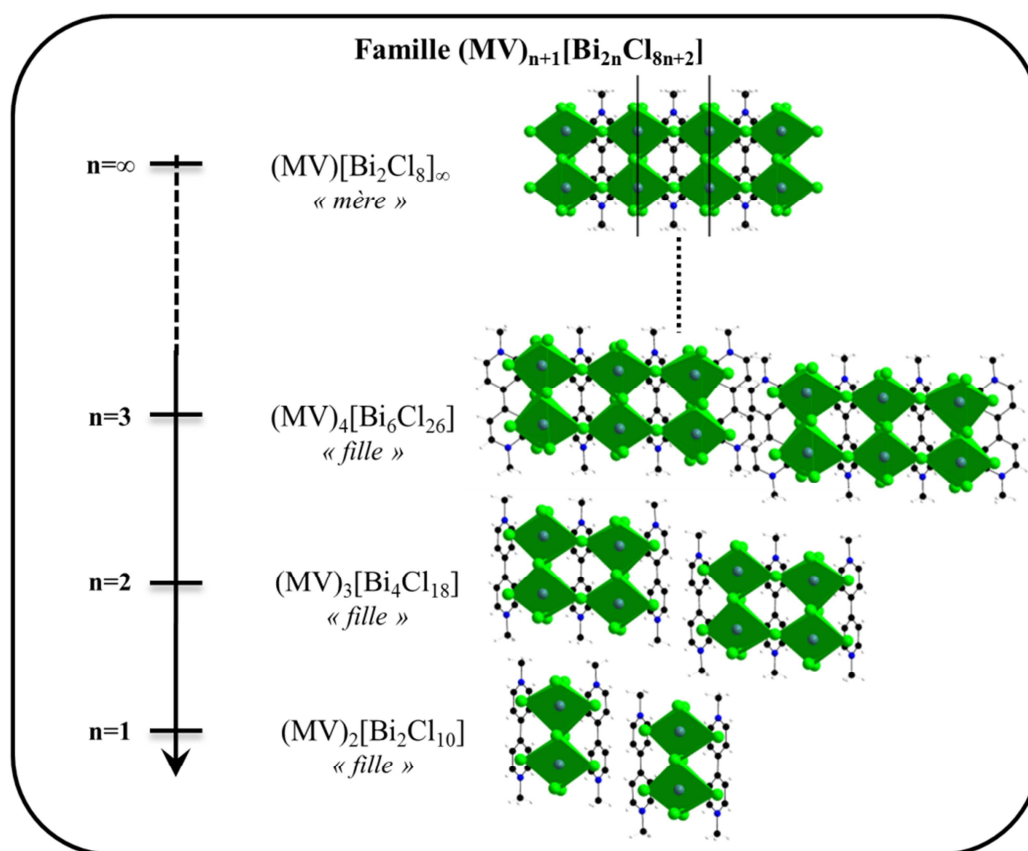


Fig. 2. 16 : Famille de composés  $(MV)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$  où  $(n)$  correspond à la taille de l'oligomère ( $n=1,2,3,\infty$ ). Les structures filles  $n=1,2$  et  $3$  dérivent du composé mère  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  selon le concept de réduction dimensionnelle.

En conclusion les hybrides  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  ( $n=2$ ) et  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  ( $n=\infty$ ) appartiennent à une même famille de composé. Ils sont constitués d'un réseau inorganique bâti à partir de la même sous unité  $[Bi_2Cl_{10}]$  et ils présentent tous deux des interactions  $N^+ \dots Cl_{\text{équatorial}}$  comparables. Néanmoins leurs propriétés de changement de couleur photo-induit sont très différentes. L'échantillon de  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  ( $n=2$ ), après plusieurs heures d'irradiation ( $\lambda=366$  nm), n'a subi qu'un très faible changement de couleur (une étude plus détaillée sera présentée ultérieurement).

Selon toute vraisemblance il apparaît que l'anion chlorobismuthate et notamment sa taille (la taille de l'oligomère étant la différence notable entre les deux hybrides) joue un rôle important dans les propriétés optiques des matériaux.

Sur la base du concept de réduction dimensionnelle, qui a parfois permis d'obtenir une série de composés « fils » à partir d'un composé « mère »<sup>[230-232]</sup>, il semblait donc possible de synthétiser de nouveaux sels appartenant au système chlorobismuthates de méthylviologène  $(MV)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$ , afin notamment d'étudier l'influence de la taille de l'oligomère (n) sur les propriétés de transfert de charge photo-induit des différents hybrides.

#### B.4 - Objectifs de l'étude

L'étude des propriétés de transfert de charge photo-induit s'est étendue au système halométallate de viologène du type :



( $V^{2+}$  = méthylviologène et dérivés ;  $M^{III} = Bi^{3+}, Sb^{3+}$  ;  $X = Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$ ,  $n = 1, 2, 3, \infty$ ).

L'objectif a consisté en la synthèse et à la caractérisation de nouveaux hybrides afin de déterminer les paramètres clés qui influencent le processus de transfert de charge photo-induit (et de recombinaison des charges) entre l'anion halométallate  $[M_{2n}X_{8n+2}]^{(2n+2)-}$  et le dication viologène  $(V)^{(2n+2)+}$ .

L'ensemble des paramètres que l'on s'est proposé de modifier, sur la base du photochrome modèle  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ , sont résumés ci-dessous.

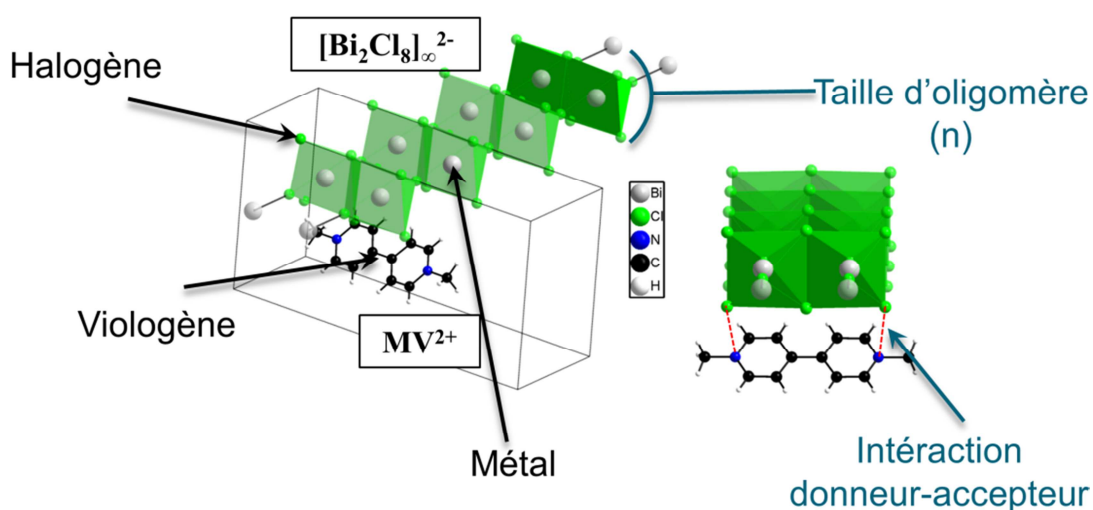


Fig. 2. 17 : Représentation des principaux paramètres possibles influençant le processus de transfert de charge photo-induit dans l'hybride  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ .

Ils concernent la nature du métal, de l'halogène, du viologène ainsi que la taille de l'oligomère. Ces trois premiers paramètres sont plus facilement contrôlables puisqu'ils dépendent directement des réactifs de départ mis en jeu dans la synthèse des hybrides (réaction entre un halogénure métallique et le sel de viologène correspondant). Il sera néanmoins plus difficile de contrôler la taille de l'anion lors de l'étape de synthèse. De plus, comme mentionné précédemment, un autre paramètre important difficile à prédire concerne la nature des interactions à l'interface entre le donneur halométallate et le dication viologène.

De nouveaux hybrides halométallate de viologène ont ainsi été synthétisés en jouant sur la stœchiométrie entre les réactifs de départ et en remplaçant le  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Sb}^{3+}$ , le  $\text{Cl}^-$  par  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  et le méthylviologène par des dérivés de même encombrement stérique, mais possédant des propriétés redox différentes (la synthèse et les propriétés redox de ces dérivés sont détaillées en section E).

### C - Influence de la taille de l'oligomère (n) sur les propriétés de TCPI dans la série $(\text{MV})_{n+1}[\text{Bi}_{2n}\text{Cl}_{8n+2}]$ .

Afin d'obtenir d'autres composés fils de formule  $(\text{MV})_{n+1}[\text{Bi}_{2n}\text{Cl}_{8n+2}]$  <sup>[233]</sup> nous avons tenté de nombreuses synthèses en modifiant à la fois, la stœchiométrie des réactifs et à la fois, les conditions de synthèse. Un seul nouveau composé de formule  $(\text{MV})_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]$  a été découvert. Ce sel, de taille d'oligomère  $n=3$ , complète la série avec  $(\text{MV})_3[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$  ( $n=2$ ) déjà obtenu (Fig. 2. 12 page 102 et Fig. 2. 13 page 103) et  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$  ( $n=\infty$ ) déjà publié<sup>[14]</sup> (Fig. 2. 9 page 100). Une vue de  $(\text{MV})_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]$  ( $n=3$ ) est présentée ci-dessous.

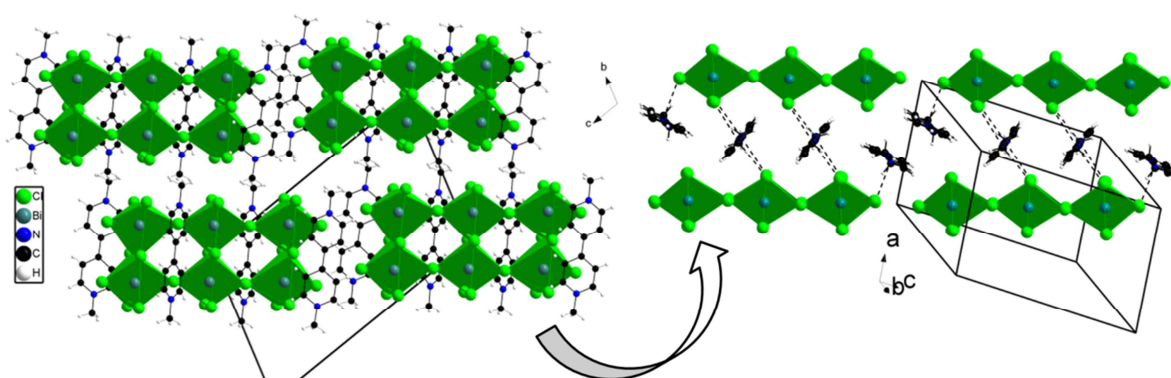


Fig. 2. 18 : Vue générale suivant  $a$  (gauche) et vue partielle selon l'axe des viologène (droite) de la structure  $(\text{MV})_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]$  ( $n=3$ )

A ce stade il semble important de mentionner que les composés (n=2) et (n=3) ont, dans un premier temps, été synthétisés sous leur forme hydratée respectivement  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$  et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$ . Ce n'est que lors d'une étape de déshydratation que les phases  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  (n=2) et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  (n=3) ont été obtenues.

Nous nous intéresserons donc, dans un premier temps, à l'étape de déshydratation des composés  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$  (n=2) **[1a]**,  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$  (n=3) **[2a]** menant respectivement à  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  **[1b]** et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  **[2b]**. Ensuite, les structures et propriétés optiques de  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  (n=2) **[1b]** et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  (n=3) **[2b]** seront discutées.

## C.1 - Synthèse

Les cristaux **[1a]** et **[2a]** ont été synthétisés en condition solvothermale ( $T=150^\circ C$ ) à partir d'un mélange de  $Bi^{III}Cl_3$ , de 4,4'-Bipyridine et d'HCl concentré, le tout partiellement dissout dans MeOH.

Se différenciant par leur ratio Bi/MV (respectivement 1.33 et 1.5), les deux sels ont été obtenus en jouant directement sur la stœchiométrie des produits de départ et principalement sur le ratio  $BiCl_3/4,4'$ -Bipyridine (détails en Annexe A).

A haute température, la formation des cristaux suit le même processus de méthylation *in situ* déjà mentionné dans la synthèse des halométallates de méthylviologène du type  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]$  (cf. Chapitre 1).

## C.2 - Données cristallographiques

Tableau 2. 1 : Données cristallographiques de  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$  **[1a]** et  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  **[1b]**.

<b>[1a] - <math>(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O</math></b>			<b>[1b] - <math>(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]</math></b>		
Triclinique	P-1	293 K	Triclinique	P-1	293 K
a = 9.2783(4) Å	$\alpha = 72.478(8)^\circ$		a = 9.2588(7) Å	$\alpha = 72.336(5)^\circ$	
b = 12.5784(11) Å	$\beta = 89.874(7)^\circ$		b = 12.5306(9) Å	$\beta = 89.811(6)^\circ$	
c = 14.6518(11) Å	$\gamma = 71.994(5)^\circ$		c = 14.5781(4) Å	$\gamma = 71.266(6)^\circ$	
Volume = 1542.95(19) Å <sup>3</sup>			Volume = 1517.87(16) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0576			R(int) = 0.0766		
R1 [I > 2σ (I)] = 0.0337			R1 [I > 2σ (I)] = 0.0356		

Tableau 2. 2 : Données cristallographiques de (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>], 1.7 H<sub>2</sub>O [**2a**] et (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>] [**2b**].

<b>[2a] - (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>], 1.7 H<sub>2</sub>O</b>			<b>[2b] - (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]</b>		
Triclinique	P-1	293 K	Triclinique	P-1	293 K
a = 9.3993(5) Å	α = 99.774(8)°		a = 9.3871(8) Å	α = 103.06(1)°	
b = 12.6132(13) Å	β = 103.196(7)°		b = 12.5062(11) Å	β = 96.16(1)°	
c = 19.8496(18) Å	γ = 108.088(6)°		c = 19.070(3) Å	γ = 108.00(1)°	
Volume = 2103.0(3) Å <sup>3</sup>			Volume = 2035.7(4) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0570			R(int) = 0.0697		
R1 [I > 2σ(I)] = 0.0388			R1 [I > 2σ(I)] = 0.0381		

Les structures de [**1a**], [**1b**], [**2a**] et [**2b**] ont été obtenues à 293K. Un résumé des données cristallographiques est rassemblé dans les deux tableaux précédents.

Les données cristallographiques de [**1a**] et [**1b**] (il en est de même pour [**2a**] et [**2b**]) sont issues d'un même cristal et les composés déshydratés, [**1b**] et [**2b**], ont été obtenues en chauffant les cristaux de [**1a**] et [**2a**] dans une étuve à 100°C pendant 2h.

Pour chaque composé, la résolution structurale a été effectuée dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1.

Dans [**1a**] et [**1b**] l'unité asymétrique contient deux atomes de bismuth et neuf atomes de chlore en position générale (formant ainsi un demi-cluster [Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>6-</sup>) ainsi qu'une molécule et demi indépendantes de méthylviologène (un MV<sup>2+</sup> et une moitié de type méthylepyridinium).

Dans [**2a**] et [**2b**] l'unité asymétrique contient trois atomes de bismuth et treize atomes de chlore en position générale (formant ainsi un demi-cluster [Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]<sup>8-</sup>) ainsi que deux molécules de méthylviologène indépendantes.

Dans [**1a**] et [**2a**] l'unité asymétrique incorpore également deux molécules d'eau (les hydrogènes n'ont pas pu être localisés par Fourier Différence). Dans chaque composé, le taux d'occupation (*s.o.f*) des deux atomes O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>, après plusieurs tentatives d'affinement, a finalement été fixé à 0.425 en accord avec les valeurs obtenues par ATG (voir Annexe A) et conduit à des facteurs d'agitation thermique U<sub>eq</sub> sensiblement identiques et acceptables pour des molécules d'eau libres ([U<sub>eq</sub>(Å<sup>2</sup>)/ *s.o.f*] ; [**1a**] : O<sub>1</sub> (0.151/0.425), O<sub>2</sub> (0.186/0.425) ; [**2a**] : O<sub>1</sub> (0.129/0.425), O<sub>2</sub> (0.154/0.425)).

### C.3 - Description structurale

#### C.3.1 - Etape de déshydratation de $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$ [**1a**]

Le composé  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$  [**1a**] perd ses molécules d'eau situées dans l'espace libre défini par quatre oligomères  $[Bi_4Cl_{18}]^{6-}$  adjacents et donne  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  [**1b**] (Fig. 2. 19).

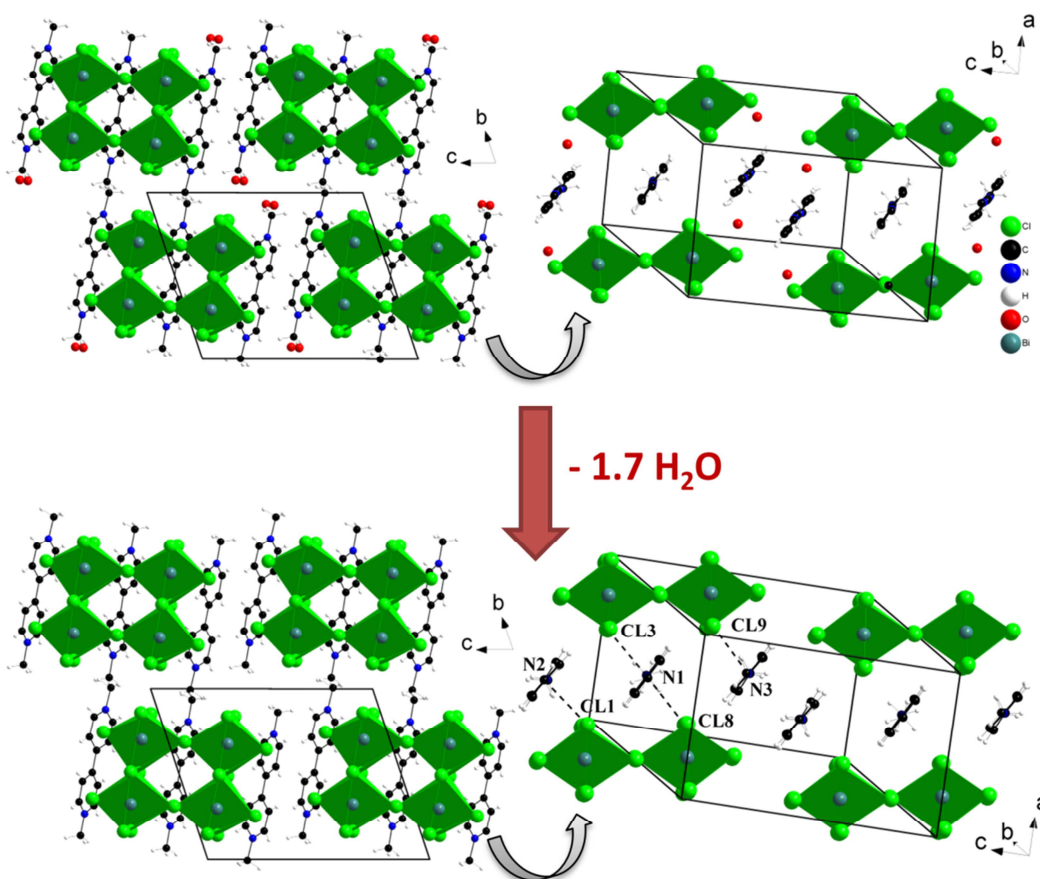


Fig. 2. 19 : Etape de déshydratation de  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1.7 H_2O$  [**1a**] (haut) menant à  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  [**1b**] (bas).

Le processus de déshydratation n'implique pas de changement structural supplémentaire puisqu'on conserve le même type d'interactions à l'interface organique-inorganique et notamment les même types de contacts  $N^+ \dots Cl_{\text{équatorial}}$  (Fig. 2. 13 page 103).

### C.3.2 - Etape de déshydratation de $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$ [2a]

La déshydratation du composé  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$  [2a] s'accompagne d'une importante réorganisation structurale. Comme pour [1a], les molécules d'eau dans [2a] sont situées dans l'espace libre défini par quatre oligomères  $[Bi_6Cl_{26}]^{8-}$  vus suivant l'axe  $a$  (Fig. 2. 20).

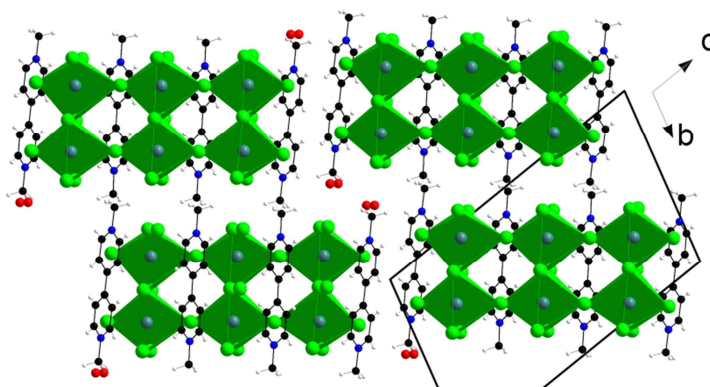


Fig. 2. 20 : Projection suivant l'axe  $a$  de la structure  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$  [2a].

La figure suivante montre une partie des structures de [2a] (haut) et [2b] (bas) vues suivant l'axe des viologènes.

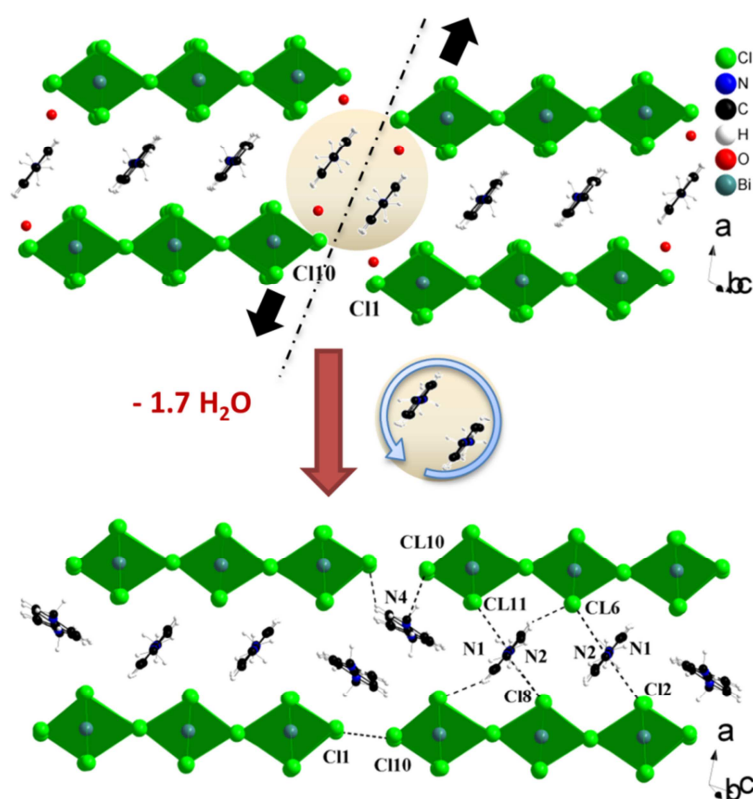


Fig. 2. 21 : Partie des structures de [2a] (haut) et [2b] (bas) montrant les différents réarrangements structuraux suite au processus de déshydratation et notamment la rotation à  $90^\circ$  des dimères de méthylviologène situés dans l'espace du plan de clivage (ligne pointillée).



Dans la phase hydratée **[2a]** les dications plans, parallèles entre eux, sont séparés par des clusters  $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]^{8-}$ , l'alternance cluster/viologène/cluster selon *a* définissant un « bloc ». Ici on peut définir des dimères de viologène dans l'espace inter-blocs (représenté par un cercle de couleur écru voir Fig. 2. 21). De plus les oligomères  $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]^{8-}$  consécutifs selon la direction *c* sont positionnés de telle sorte qu'aucun contacts court Cl...Cl entre les chlores terminaux n'est observé. ( $d(\text{Cl}_1\dots\text{Cl}_{10})=4.382(3)$  Å).

Après déshydratation, les dimères de méthylviologène ont subi une remarquable rotation de 90°, tandis que les blocs consécutifs ont glissé l'un par rapport à l'autre suivant un plan de clivage qui les sépare (ligne pointillée Fig. 2. 21, haut).

Il en résulte la formation d'un pont entre les deux blocs à travers des contacts Cl...Cl de Van Der Waals [ $d(\text{Cl}\dots\text{Cl})=3.574(1)$  Å avec  $r_{\text{vdw}}(\text{Cl})=1.75$  Å] - Fig. 2. 21].

### C.3.3 - Nature des contacts $\text{N}^+\dots\text{Cl}$ dans **[1b]**, **[2b]** et $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$ .

Les deux caractéristiques structurales précédentes semblent corrélées puisque la nouvelle position du méthylviologène permet l'obtention de contacts courts  $\text{N}^+\dots\text{Cl}_{\text{terminal}}$  [ $d(\text{N}_4\dots\text{Cl}_{10})=3.366(7)$  Å avec  $\sum r_{\text{vdw}}(\text{N}\dots\text{Cl})=3.30$  Å], ce qui diminue en même temps la densité électronique de l'atome de chlore correspondant. On retrouve néanmoins des contacts  $\text{N}^+\dots\text{Cl}_{\text{équatorial}}$  comparables à ceux observés dans  $(\text{MV})_3[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$  et  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$ , comme résumé Fig. 2. 22.

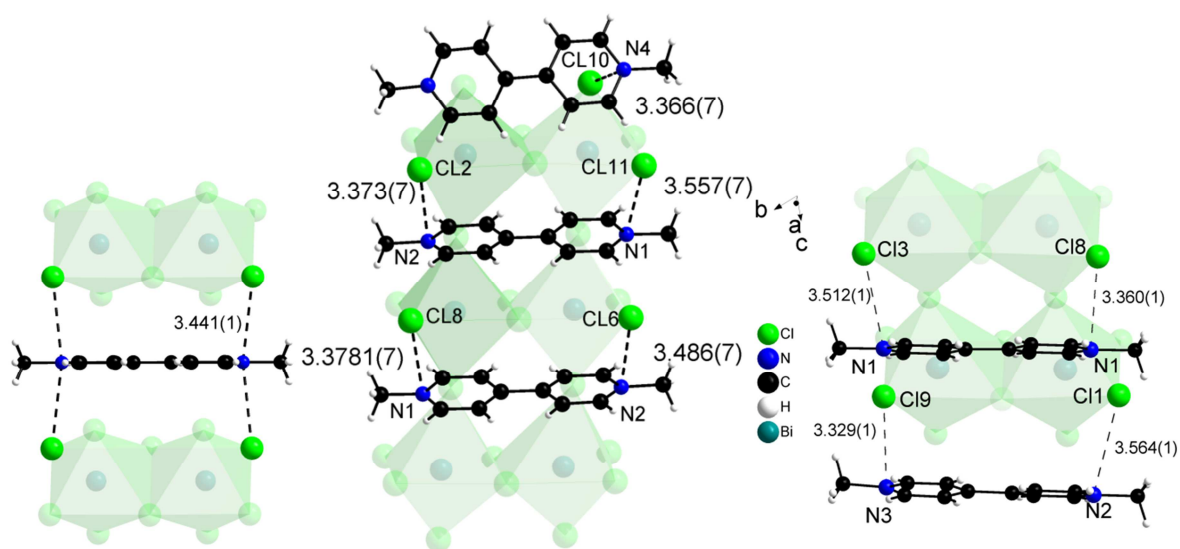


Fig. 2. 22 : Vue partielle de  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$  (gauche),  $(\text{MV})_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]$  (milieu) et  $(\text{MV})_3[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$  (droite) montrant les interactions  $\text{N}^+\dots\text{Cl}$  à l'interface organique-inorganique

Finalement notons la présence, dans les trois composés, de contacts latéraux de type liaisons hydrogène, dans l'intervalle 2.60-2.80 Å, entre les hydrogènes du cycle aromatique, et l'ensemble des chlorures voisins (équatoriaux pour (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>, équatoriaux, et terminaux pour **[1b]** et **[2b]** -  $\sum r_{vdw} H..Cl = 2.95$  Å).

De plus, dans chaque structure, les méthylviologène plans sont piégés de la même manière entre deux réseaux inorganiques (les MV<sup>2+</sup> les plus distordus sont ceux du dimère situé dans l'espace inter-blocs: angle dièdre de 5.31° **[1b]** et 9.57° **[2b]**, les autres MV<sup>2+</sup> restant sensiblement plan: 2.45° **[1b]** et 4.07° **[2b]**).

### C.3.4 - Nature des polyèdres dans **[1b]**, **[2b]** et (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>.

Les octaèdres [BiCl<sub>6</sub>] sont légèrement distordus dans toutes les structures avec des distances courtes Bi-Cl quand Cl est un chlorure terminal (Fig. 2. 23). Ces distances Bi-Cl sont en accord avec celles observées dans d'autres halogénobismuthates (III). [14,77,234]

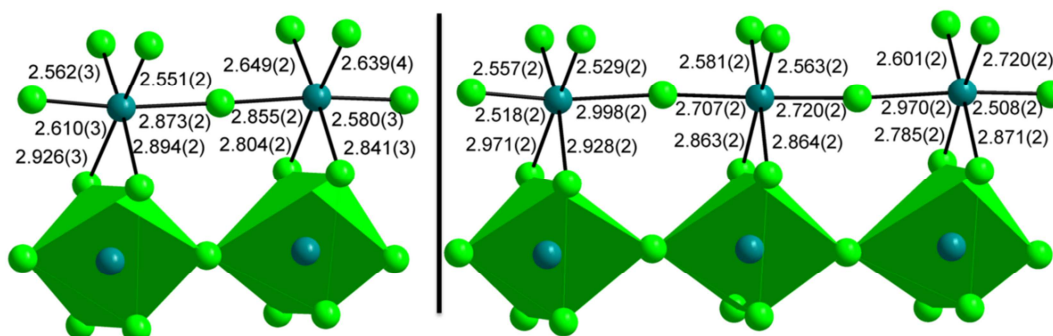


Fig. 2. 23 : Structures de **[1b]** (gauche) et **[2b]** (droite) : Distances de liaisons dans les clusters respectivement [Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>6-</sup> et [Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]<sup>8-</sup>.

Cependant, alors que les distances Bi-Cl<sub>pont</sub> sont régulières dans (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> (2.768(1) Å - Fig. 2. 24) et dans **[1b]** (2.873(2) et 2.855(2) Å - Fig. 2. 23), elles sont légèrement différentes dans **[2b]** (2.998(2) Å, 2.707(2) Å, 2.720(2) Å et 2.970(2) Å - Fig. 2. 23).

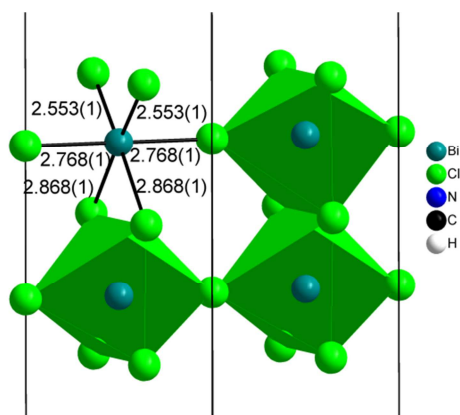


Fig. 2. 24 : Structure de  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  - Distances de liaison dans la chaîne 1D inorganique.

Une autre différence notable entre les deux structures est liée à la présence de contacts courts  $Cl_{terminal} \dots Cl_{terminal}$  entre deux clusters consécutifs dans le composé **[2b]**. Néanmoins, cette caractéristique ne semble pas être un facteur clé, car l'échantillon de **[2a]** (structure avant irradiation, sans contacts  $Cl_{terminal} \dots Cl_{terminal}$ ) subit aussi un changement de couleur photo-induit.

#### C.4 - Propriétés optiques

Les spectres UV-Visible des échantillons cristallins **[1b]** et **[2b]** fraîchement déshydratés ont été collectés. Les échantillons ont ensuite été irradiés (en moyenne sur une nuit et en présence d'air) avec une source UV de longueur d'onde maximale d'excitation  $\lambda=366$  nm. Les spectres UV-Visible des échantillons **[1b]**, **[2b]** après irradiation ont ensuite été collectés sans aucune modification du support<sup>††</sup> (Fig. 2. 25).

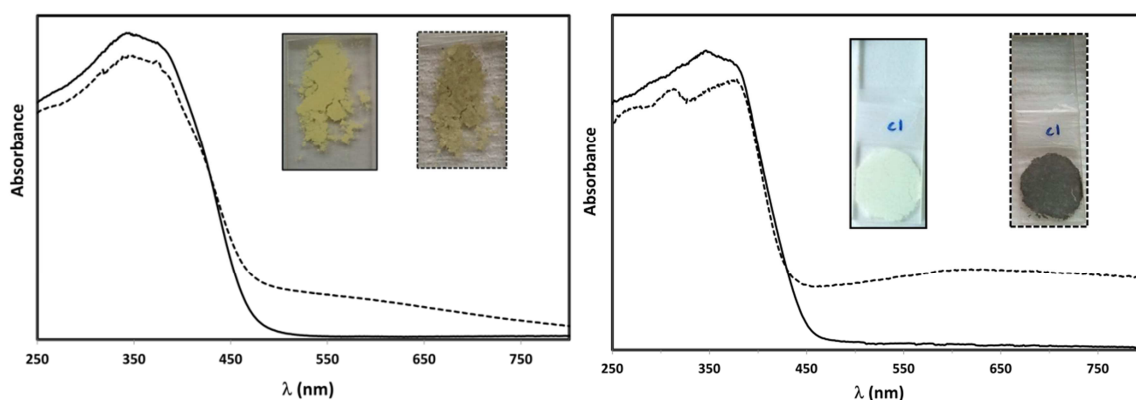


Fig. 2. 25 : Spectre UV-Visible de **[1b]** (gauche) et **[2b]** (droite) avant (ligne pleine) et après irradiation (ligne pointillée)

<sup>††</sup> Dans ce chapitre l'ensemble des échantillons étudiés ont été irradiés selon le même mode opératoire.

Avant irradiation, les cristaux de  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  [**1b**] et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [**2b**] sont de couleur jaunâtre, ce qui est en accord avec un spectre d'absorption qui s'étend jusqu'à environ 450 nm (pied de la bande). On retrouve sensiblement le même spectre dans le composé « mère »  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ .<sup>[14]</sup>

La résolution de cette bande large étant mauvaise dans les deux composés, elle ne permet pas de clairement identifier les différentes sous-bandes associées aux méthylviologène, à l'anion chlorométallate et aux éventuelles bandes de transfert de charge. Néanmoins il est connu qu'en solution, comme à l'état solide, la transition interne  $\pi-\pi^*$  du méthylviologène ( $MV^{2+}$ ) est observée dans l'intervalle 260-290 nm.<sup>[158,167]</sup> Il est également connu que la couleur des cristaux dans les complexes, à base d'anions halométallates, est principalement due à la partie inorganique. Ainsi dans [**1b**] et [**2b**] (Fig. 2. 25), la bande centrée vers 380 nm (pied de bande à 450 nm) peut donc *à priori* être attribuée à la transition BV-BC de l'anion chlorobismuthate.

Après irradiation, les cristaux de [**2b**] ont subi un changement de couleur assez net passant de jaunâtre à gris foncé (cf. photos Fig. 2. 25), alors que dans [**1b**] le changement de couleur est moins contrasté (passage de jaune à marron très clair cf. photos Fig. 2. 25). Les cristaux de [**2b**] restent colorés pendant plusieurs semaines. Cependant la réversibilité du processus de décoloration, par chauffage à 130°C en présence d'air, n'est que partielle. Elle implique vraisemblablement une étape d'oxydation du  $MV^{*+}$  par  $O_2$  comme décrit dans la littérature.<sup>[14,178,205]</sup>

Pour [**2b**] on observe une modification notable du spectre après irradiation. En effet on note l'apparition d'une bande large centrée sur 600 nm. On note également une diminution de la bande de « transfert de charge » à 350 nm, tandis qu'une bande vers 310 nm apparaît. Comme observé dans  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ , la bande à 600 nm correspond typiquement à la signature du radical cation  $MV^{*+}$  et à la transition SOMO→LUMO, tandis que la bande à 310 nm peut être également assignée à la transition HOMO→SOMO du  $MV^{*+}$ .<sup>[215]</sup> Ainsi, comme pour  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ , ces caractéristiques sont en faveur d'un mécanisme impliquant la photo-réduction du  $MV^{2+}$  en  $MV^{*+}$ .

Des mesures complémentaires de RPE ont été effectuées sur [**2b**], avant et après irradiation, afin de valider la présence du  $MV^{*+}$  dans le cristal (collaboration avec Allain Mari du LCC de Toulouse). Alors que sur un échantillon non irradié aucun signal n'apparaît (étude à basse température), l'irradiation *in-situ* de l'échantillon fait apparaître un faible signal ( $g=2.029$  - cf.

Annexe A). Cependant cette valeur est assez loin de la valeur  $g=2.003$ , assignée au  $MV^{•+}$ <sup>[14,178,198,205]</sup>, et a été retrouvée sur plusieurs échantillons.

## C.4 - Conclusion

En tenant compte de l'ensemble des caractéristiques des trois composés nous pouvons émettre l'hypothèse que la taille de l'oligomère ( $n$ ) a une influence directe sur les propriétés de TCPI dans le système chlorobismuthate de méthylviologène  $(MV)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$ . Il semble que plus la taille de l'oligomère (ou anion) chlorobismuthate augmente plus, après irradiation UV, le changement de couleur est efficace et marqué par une coloration de plus en plus noire des cristaux (Fig. 2. 26).

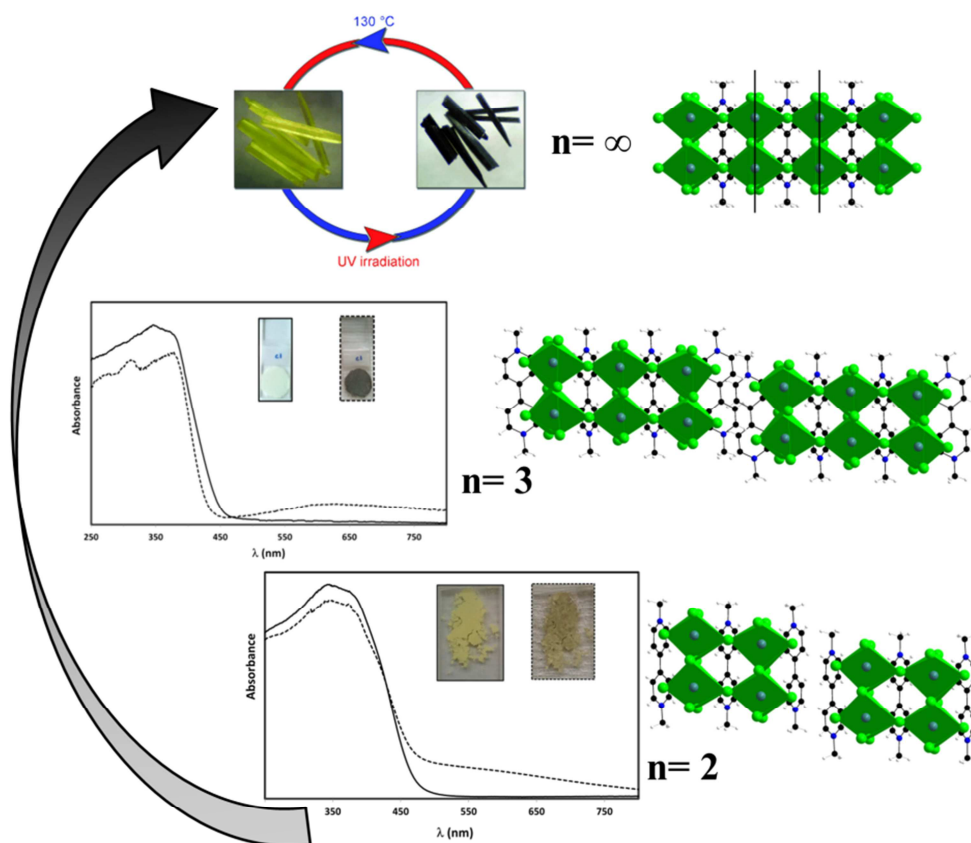


Fig. 2. 26 : Bilan sur le « photochromisme » des composés  $(MV)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$  ( $n=2,3, \infty$ ) – Influence de la taille de l'oligomère ( $n$ ).

Rappelons que le changement de couleur photo-induit des composés  $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$  ( $n=2$ ) **[1b]**  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  ( $n=3$ ) **[2b]** et  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  résulte, suite à transfert de charge photo-induit, de la formation d'un état de charge séparé stable et de la présence de  $MV^{*+}$  dans le cristal.

Dans les Zirconophosphonates de viologène ( $V^{2+}$ ), incorporant des chlorures libres  $Cl^-$ , le radical cation  $V^{*+}$  est issu d'un transfert de charge photo-induit avec le entre  $Cl^-$  et  $V^{2+}$ .<sup>[207]</sup> Dans ce composé le  $V^{*+}$  est d'autant plus stable que le  $Cl^\bullet$  formé est stabilisé dans le solide.

Ici il semble que les clusters  $[Bi_4Cl_{18}]^{6-}$  ( $n=2$ )  $[Bi_6Cl_{26}]^{8-}$  ( $n=3$ ) et la chaîne infinie  $[Bi_2Cl_8]^{2-}_\infty$  ( $n=\infty$ ) sont d'autant plus stables (comme espèces électro-déficientes  $[Bi_4Cl_{18}]^{5-}$   $[Bi_6Cl_{26}]^{5-}$  et  $[Bi_2Cl_8]_\infty^-$ ) que la taille de l'anion est grand.

### C.5 - Cas de $(MV)[BiCl_5]_\infty$

Dans le chapitre 1, qui concerne des composés 1D du type  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_\infty$  ( $V^{2+}=MV$ ;  $M^{III}=Bi, Sb$ ;  $X,X'=Cl^-, Br^-, I^-$ ), nous avons déjà présenté le chlorobismuthate de méthylviologène  $(MV)[BiCl_5]_\infty$ . Dans cet hybride le réseau inorganique  $[BiCl_5]^{2-}_\infty$  peut être décrit comme une chaîne infinie 1D d'octaèdres  $BiCl_6$  trans-connectés ; il peut également être décrit comme étant le réseau « fils » dérivé du réseau « mère »  $[Bi_2Cl_8]^{2-}_\infty$  selon le concept de réduction dimensionnelle. En effet l'anion  $[BiCl_5]^{2-}_\infty$  dérive du réseau « mère »  $[Bi_2Cl_8]^{2-}_\infty$  par l'insertion de  $n=\infty$  unités  $(MV)Cl_2$  provoquant la décondensation de la chaîne 1D via les chlorures partagés par arrête (Fig. 2. 27).

La réaction associée peut s'écrire :



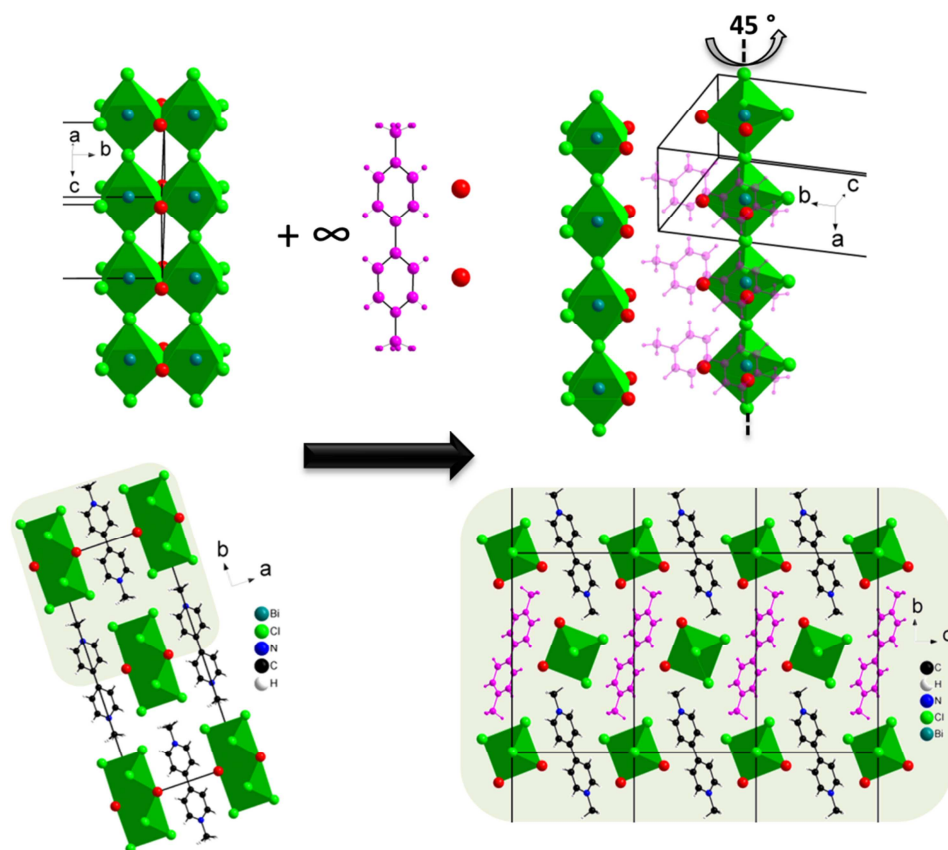


Fig. 2. 27 : Concept de réduction dimensionnelle appliqué à l'hybride  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  (gauche) et menant au composé  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  (droite).

Notons également qu'en raison de la gêne stérique des  $MV^{2+}$ , l'une des deux chaînes  $[BiCl_5]^{2-}_\infty$  obtenue subit une rotation de  $45^\circ$  par rapport à la première (Fig. 2. 27).

Le chlorobismuthate de méthylviologène  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  est donc intéressant car, comme **[1b]** et **[2b]**, il possède des caractéristiques structurales comparables à  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  (Fig. 2. 28), en particulier le caractère 1D du réseau inorganique, d'octaèdres liés par sommet.

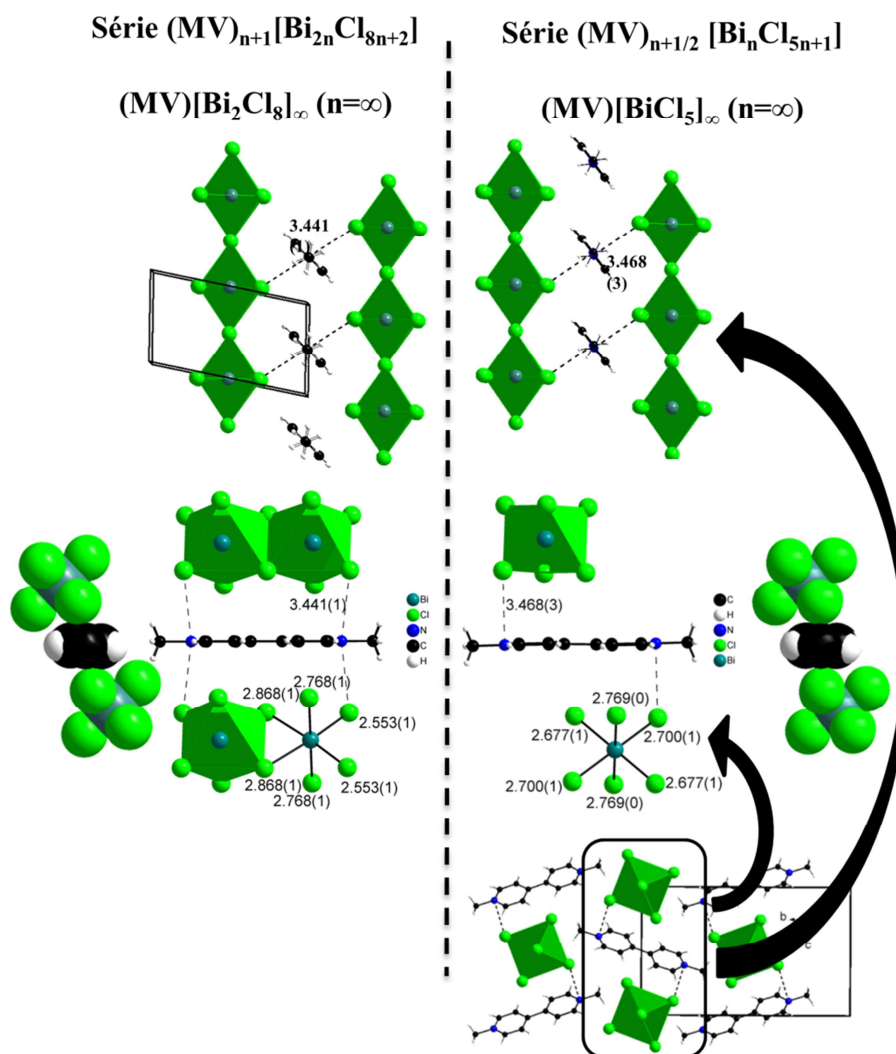


Fig. 2. 28 : Comparaison structurales entre  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  (gauche) et  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  (droite)

De plus, ils possèdent le même type d'interaction à l'interface organique-inorganique avec des distances  $N^+ \dots Cl$  comparables [ $d_{N^+ \dots Cl}(Bi_2Cl_8) = 3.441(1) \text{ \AA}$  ;  $d_{N^+ \dots Cl}(BiCl_5) = 3.468(3) \text{ \AA}$ ] (Fig. 2. 28).

Leurs spectres UV-Visible avant irradiation sont similaires avec sensiblement le même gap BV-BC (Fig. 2. 29).



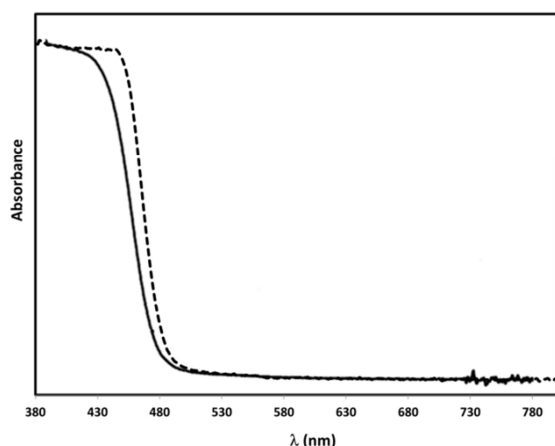


Fig. 2. 29 : Spectres UV-Visible de  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  (ligne pleine) et  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  (ligne pointillée) – Les gaps optiques des deux composés (pied de bande) sont sensiblement identiques.

Leurs propriétés sous irradiation UV ( $\lambda=366$  nm) sont par contre très différentes :  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  subit un très net changement de couleur (de jaune à noir cf. Fig. 2. 10 page 101) alors que  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  ne subit aucun changement de couleur. Ce résultat montre que la dimensionnalité du réseau chlorobismuthate, même si elle semble liée aux propriétés de TCPI dans la série  $[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]^{(2n+2)-}$  ( $n=2,3,\infty$ ), n'est pas un paramètre clé.

On émettait précédemment l'hypothèse que la stabilisation de l'anion déficient en électron est d'autant plus importante que cet anion est gros (taille de l'oligomère). On peut également le traduire en terme de rapport donneur/accepteur ou ici Cl/MV : Ainsi l'anion déficient serait d'autant plus facile à stabiliser que le rapport Cl/MV est important (Cl/MV=8 pour  $(Bi_2Cl_8)$  ; 6.5 pour **[2b]** ; 6 pour **[1b]** et 5 pour  $(MV)[BiCl_5]_\infty$ ). On constate alors clairement que l'hybride  $(MV)[BiCl_5]_\infty$  se trouve dans la situation la moins favorable à un changement de couleur photo-induit alors  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  est celui dans lequel le changement de couleur est le plus net (Fig. 2. 30).

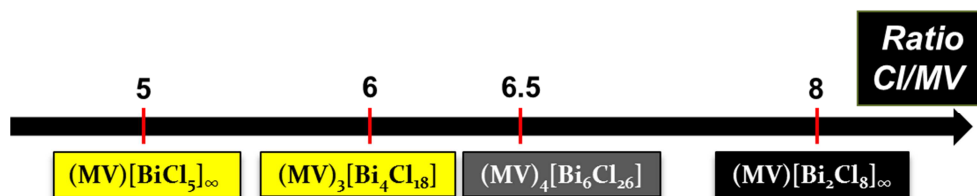


Fig. 2. 30 : propriétés de changement de couleur photo-induit des chlorobismuthates de méthylviologène en fonction du ratio Cl/MV.

➤ Ainsi en conclusion, dans le système anion chlorobismuthate/ cation méthylviologène la stabilisation d'un état de charges séparées, suite à un transfert de charge photo-induit entre l'anion chlorobismuthate et le méthylviologène, est observée sous certaines conditions :

- Les structures présentent des interactions courtes du type  $N^+ \dots Cl$  entre le donneur chlorobismuthate et l'accepteur viologène.
- Le rapport entre le donneur (formalisé à  $Cl^-$ ) et l'accepteur ( $MV^{2+}$ ) doit être le plus élevé possible.

### C.6 - Propriétés de conductivité de l'hybride $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$ [2b].

Le fait que la couleur noire de l'échantillon  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [2b] soit stable pendant plusieurs semaines, indique que les paires électrons-trous formées entre la bande de valence (BV) et le méthylviologène restent piégées dans le solide et ne se recombinent pas pendant cette période. Il semblait donc intéressant de mesurer et comparer la conductivité  $\sigma$  du matériau avant et après irradiation.

La variation de conductivité de  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [2b] avant et après irradiation, représentée en fonction de l'inverse de la température (Fig. 2. 31), a été mesurée sur monocristaux en collaboration avec Claude Pasquier et Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay (détails de préparation des échantillons et principe de mesure en Annexe A.)

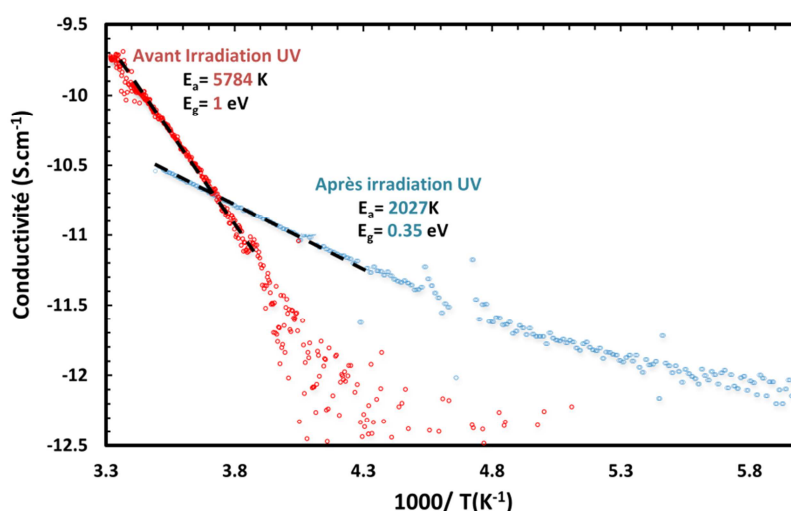


Fig. 2. 31 : Courbes de conductivité sur monocristal  $\log(\sigma)=f(1000/T)$  de  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [2b] avant (rouge) et après irradiation (bleu). Les gaps électroniques sont extraits des tangentes de  $\ln(\sigma)=f(1/T)$  (lignes pointillées noires).

Les conductivités sont extraites en partant du principe que le courant traverse l'épaisseur entière du cristal. Ainsi les valeurs mesurées doivent être considérées comme valeurs minimum de conductivité.

On constate tout d'abord que la conductivité de chaque cristal à température ambiante est assez faible. Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus sur d'autres hybrides halobismuthates.<sup>[235]</sup> De plus la variation de  $\sigma$  en fonction de la température indique un comportement semi-conducteur des matériaux. La faible conductivité de **[2b]** irradié indique également que les trous dans la partie inorganique et les électrons du  $MV^{*+}$ , issus du TCPI, restent localisés dans la structure. Le gap électronique, calculé à partir des courbes  $\log(\sigma) = f(1000/T)$ , est plus faible dans la phase irradiée (0.35 eV), que dans la phase non-irradiée (1eV). Il est intéressant de noter que ce dernier gap est plus petit que le gap optique extrait par spectroscopie UV-Visible ( $\approx 2.76$  eV / 450 nm à température ambiante). Ce dernier est en accord avec la couleur du cristal et peut être associé à la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction du réseau inorganique.<sup>[13,176]</sup> A l'inverse, le gap électronique extrait des courbes de conductivité peut s'expliquer par la différence d'énergie entre la LUMO du méthylviologène et le haut de la bande de valence du réseau inorganique (Fig. 2. 32).

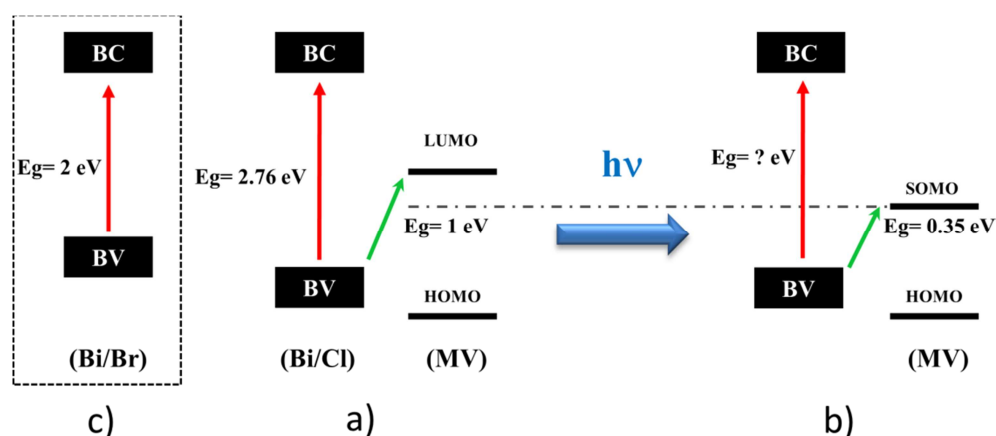


Fig. 2. 32 : Schéma simplifié des niveaux d'énergie de  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  **[2b]** avant (a) et après irradiation UV (b). Schéma de comparaison des gaps BV-BC entre un anion chlorobismuthate (a) et un anion bromobismuthate (c).

Dans le cas de  $(MV)[BiBr_5]_\infty$  (cf. chapitre 1) le gap électronique extrait des mesures électriques est de 0.4eV.<sup>[119]</sup> La valeur plus élevée (1eV) du gap électronique de **[2b]** est en accord avec une énergie plus basse du haut de la bande de valence dans le cas de chlorométallates que dans le cas de bromométallates (Fig. 2. 32 - c).<sup>[198]</sup>

Dans l'hypothèse d'un transfert d'électron photo-induit du cluster inorganique vers le méthylviologène, générant ainsi des radicaux  $MV^{*+}$  et des anions inorganiques électro-déficients, on peut s'attendre à ce que la SOMO du  $MV^{*+}$  diminue.<sup>[215]</sup> Ceci pourrait expliquer la diminution du gap électronique (0.35 eV) associé à **[2b]** irradié.

## D - Substitution de $Bi^{3+}$ par $Sb^{3+}$ : Etude du composé $(MV)[Sb_2Cl_8]_{\infty}$ .

Nous avons cherché à substituer le  $Bi^{3+}$  par  $Sb^{3+}$  dans  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$  afin d'étudier l'influence du métal sur les propriétés de l'hybride de référence.

### D.1 - Synthèse

Le composé  $(MV)[Sb_2Cl_8]_{\infty}$  a été synthétisé par diffusion lente liquide-gaz selon le mode opératoire décrit en section E.2 (détails en Annexe A). La phase  $(MV)[Sb_2Cl_8]_{\infty}$  avait auparavant été obtenue et sa structure reportée par un autre groupe.<sup>[236]</sup>

### D.2 - Propriétés optiques

Les spectres d'absorption de  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$  et  $(MV)[Sb_2Cl_8]_{\infty}$  sont très semblables avec une même couleur d'échantillon (jaune) et un même gap BV-BC (480 nm/ 2.58 eV). Cependant, comparé à son homologue  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$ , on ne constate aucun changement de couleur du composé à l'antimoine après irradiation ( $\lambda=366$  nm).

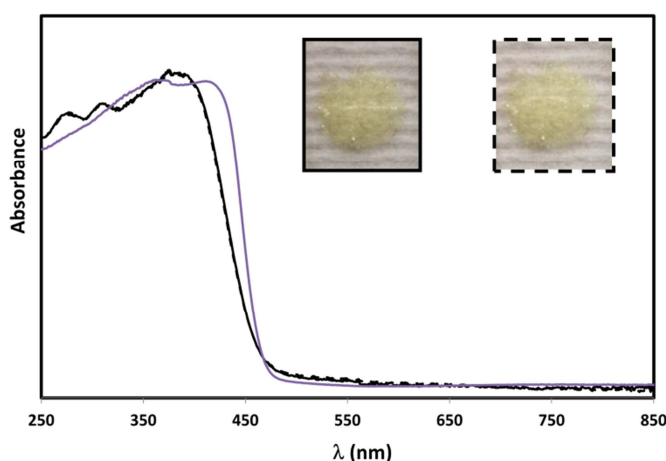


Fig. 2. 33 : Spectre UV-Visible de  $(MV)[Sb_2Cl_8]_{\infty}$  avant (ligne pleine noire) et après irradiation (ligne pointillée) et spectre de  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$  avant irradiation (ligne pleine violette).

### D.3 - Description Structurale et discussion

Tableau 2. 3 : Données cristallographiques de (MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>

(MV)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub>		
Triclinique	P-1	293 K
a = 5.6935(5) Å    α = 65.702(7) °		
b = 9.3611(4) Å    β = 89.362(6) °		
c = 11.7186(8) Å    γ = 78.691(6) °		
Volume = 560.97(7) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0317		
R1 [I > 2σ (I)] = 0.0350		

La résolution structurale de (MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> a été effectuée dans le groupe d'espace P-1 et l'affinement final est en accord avec les données cristallographiques issues de la littérature.<sup>[236]</sup> L'unité asymétrique du composé contient un atome d'antimoine et quatre atomes de chlore en position générale (définissant une moitié de sous-unité [Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>) ainsi qu'un demi-viologène indépendant du type méthyle-pyridinium.

Les deux composés présentent un arrangement structural similaire. Les cations viologènes plans séparent deux chaînes inorganiques [M<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> (Fig. 2. 34-a). De plus, comme observé dans (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>, des contacts courts N<sup>+</sup>...Cl, entre les viologènes et les chlorures équatoriaux, sont également présents (Tableau 2. 4 et Fig. 2. 34).

Tableau 2. 4 : Paramètres communs à (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> et (MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>

	(MV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub>	(MV)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub>
Contacts N <sup>+</sup> ...Cl ∑r <sub>vdw</sub> (N...Cl) = 3.3 Å	d <sub>N1...Cl2</sub> = 3.441 (1) Å	d <sub>N1...Cl2</sub> = 3.412(4) Å d <sub>N1...Cl3</sub> = 3.503(4) Å
Angle dièdre	0°	1°

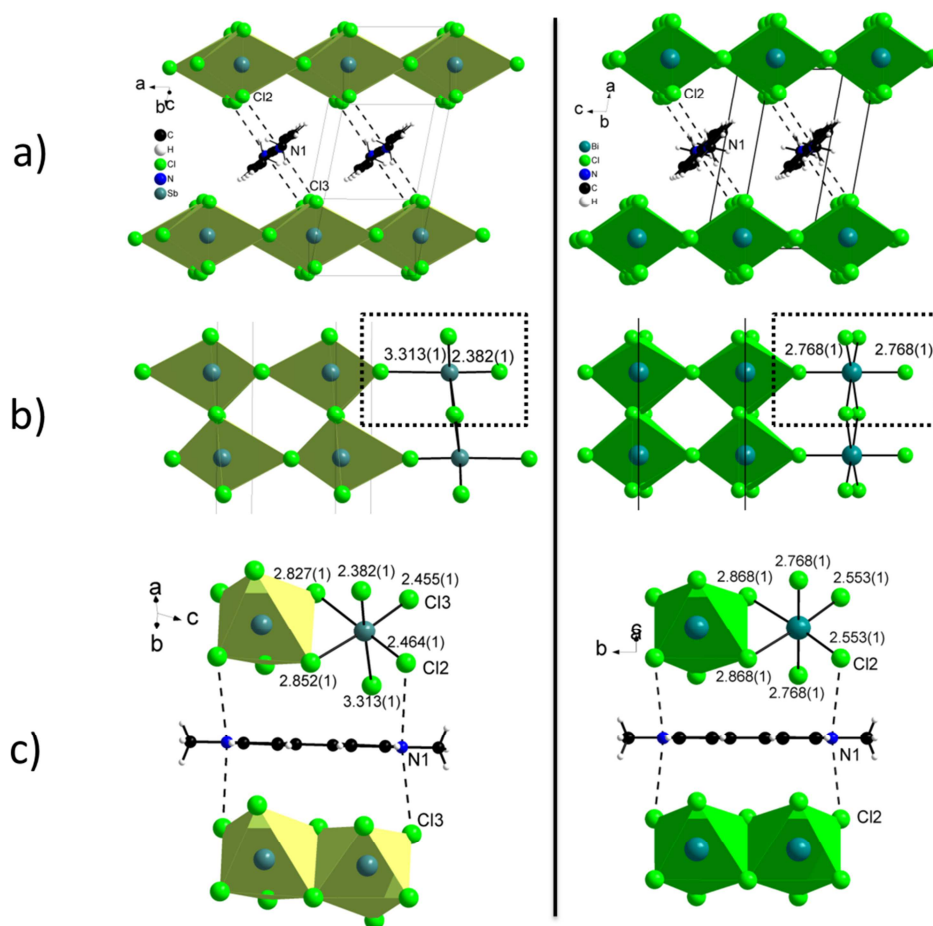


Fig. 2. 34 : Comparaison structurale entre  $(MV)[Sb_2Cl_8]_\infty$  (gauche) et  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$  (droite) – Vue projetée de la structure suivant l’axe des viologènes (a) ; Vue des chaînes  $[M^{III}_2Cl_8]^{2-}_\infty$  et du polyèdre  $[M^{III}]Cl_6$  (encadré en pointillés noirs) (b) ; Vue partielle des composés détaillant les distances  $M^{III}-Cl$  des octaèdres  $[BiCl_6]$  et  $[SbCl_6]$  et montrant les interactions  $N^+ \dots Cl$  entre l’azote des pyridiniums et les chlorures équatoriaux (c).

La principale différence concerne le réseau inorganique, et plus particulièrement la nature du polyèdre  $[M^{III}]Cl_6$ . Dans  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ , l’octaèdre  $BiCl_6$  est régulier avec un seul type de liaison  $Bi-Cl_{pontant}$  ( $d = 2.768(1) \text{ \AA}$ ), alors que dans  $(MV)[Sb_2Cl_8]_\infty$ , l’octaèdre  $SbCl_6$  est très distordu avec une alternance de liaisons  $Sb-Cl_{pontant}$  courtes et longues, respectivement  $d=2.382(1) \text{ \AA}$  et  $d=3.313(1) \text{ \AA}$ , selon l’axe de la chaîne (Fig. 2. 34).

Cette distorsion de l’octaèdre est attribuée à la forte stéréoactivité de la paire libre  $5s^2$  de l’antimoine. On peut également noter que la caractéristique géométrique du polyèdre  $SbCl_6$  (1 liaison forte, 1 faible et 4 liaisons intermédiaires) correspond à une des configurations décrite dans le modèle de Brown<sup>[127]</sup>, indiquant que l’orbitale de la paire libre s’étend à l’opposé de la liaison courte  $Sb-Cl$ . Cette tendance des métaux du groupe 15 les plus légers à posséder une paire libre  $ns^2$  stéréoactive est bien connue.<sup>[62,237,238]</sup>

En conclusion nous avons obtenus le composé  $(MV)[Sb_2Cl_8]_\infty$  dont la structure est quasiment isomorphe du photochrome  $(MV)[Bi_2Cl_8]_\infty$ , et qui possède un gap optique identique. La principale différence vient de la stéréoactivité de la paire libre  $5s^2$  de  $Sb^{3+}$ , qui a pour conséquence de distordre l'octaèdre  $SbCl_6$ , avec l'apparition de distances Sb-Cl courtes et longues suivant l'axe de la chaîne. Le fait que ce chloroantimonate de méthylviologène ne présente aucun changement de couleur sous irradiation, et donc ne permette pas la stabilisation d'un état de charges séparées après irradiation, montre clairement que la nature des métaux du groupe 15 est un paramètre clé dans le processus de TCPI de ces hybrides halométallates de viologène.

## E - Influence de la nature du viologène

Au cours de ces dernières années, la plupart des études des propriétés de transfert de charge (photo-induit) ont été menées sur des systèmes donneur-accepteur « modèles » du type  $[D ; MV^{2+}]$  (D=réseau hôte anionique ou donneur aromatique neutre). A l'état solide, différents type de donneur ont été associés au méthylviologène, permettant ainsi de déterminer l'influence du donneur (potentiel d'ionisation, basicité, polarité, gêne stérique..) sur les propriétés de transfert de charge (photo-induit) associées.

Néanmoins, aucune étude ne traite de l'influence de l'accepteur sur les propriétés de transfert de charge (photo-induit) dans les complexes  $[D ; V^{2+}]$ , incorporant cette fois-ci un même donneur.

Dans le contexte de notre étude, qui consiste à sonder les différents paramètres influençant les propriétés de transfert de charge photo-induit dans les chlorométallates de viologène  $(V)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$ , il était intéressant de substituer le  $MV^{2+}$  afin d'apprécier l'influence de la force de l'accepteur sur les propriétés des composés.

Pour ce faire nous avons synthétisés différents dérivés du viologène (symétriques et dissymétriques) possédant des caractéristiques similaires (même volume stérique, même charge) et qui diffèrent donc principalement par leurs propriétés redox.

## E.1 - Synthèse et propriétés redox des dérivés du viologène.

### E.1.1 - Synthèse

L'ensemble des viologènes synthétisés ont été directement obtenus par réaction de diquaternisation de la 4,4'-bipyridine, au moyen d'un agent alkylant ou dérivé, selon un mécanisme de type  $S_N2$ . Cet agent est schématisé par le réactif  $RX$  (ou  $R'X$ ), où  $R$ ,  $R'$  sont les substituants et  $X$  le nucléofuge (qui deviendra par la suite le contre ion du viologène). Dans le cas de viologènes dissymétriques, deux étapes de substitution sont nécessaires étant donné que le viologène a deux groupements ( $R$  et  $R'$ ) différents. Lors de la première étape la présence d'un solvant peu polaire (typiquement le dichlorométhane) permet de faire précipiter le viologène sous sa forme mono-cationique. Une fois traité, il est engagé dans une deuxième réaction  $S_N2$  pour former le viologène dissymétrique correspondant. (Fig. 2. 35).

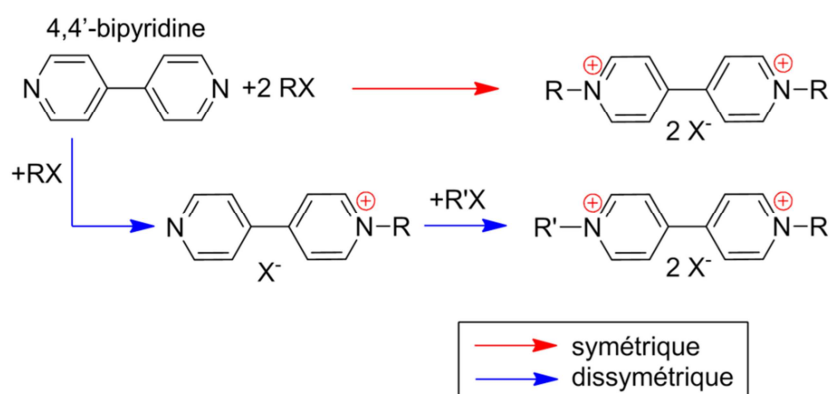


Fig. 2. 35 : Schéma de synthèse des différents viologènes symétriques et dissymétriques obtenus au cours de cette étude

En termes de nomenclature, les dications viologènes symétriques prennent officiellement l'appellation 1-1'-disubstituant( $R$ )-4,4'-bipyridinium alors que les dications dissymétriques se nomment 1-substituant( $R$ )-1'-substituant- $(R')$ -4,4'-bipyridinium (certaines variantes existent en remplaçant les positions 1,1' de l'azote par  $N$ ,  $N'$ ). Néanmoins, dans un souci de clarté on a adapté la nomenclature courante, utilisée depuis 1933 par Michaelis<sup>[161]</sup>, à tous nos viologènes. Elle consiste à les nommer directement à partir de la nature du groupement  $R$  ou  $R'$  et à les formuler :  $R(R')V^{2+}$  avec  $R, R'$  la nature du substituant. Ainsi le dication le plus connu, le 1,1'-diméthyle-4,4'-bipyridinium, est couramment nommé méthylviologène et s'écrit sous la forme  $MV^{2+}$  (avec  $R=M$ =méthyle).

Dans le manuscrit on retrouvera ainsi les viologènes suivants :



Groupements R (R')	Nomenclature et formulation
R=NH <sub>2</sub> (amine)	Aminoviologène (AmV <sup>2+</sup> )
R=OCH <sub>3</sub> (méthoxy)	Méthoxyviologène (MoV <sup>2+</sup> )
R=CH <sub>2</sub> CN (cyanométhyle)	Cyanométhylviologène (CMV <sup>2+</sup> )
R=NH <sub>2</sub> , R'=CH <sub>3</sub>	Aminométhylviologène (AmMeV <sup>2+</sup> )
R=CH <sub>3</sub> , R'=OCH <sub>3</sub>	Méthylméthoxyviologène (MeMoV <sup>2+</sup> )

Les schémas de synthèse des différents viologènes synthétisés sont présentés à la page suivante.

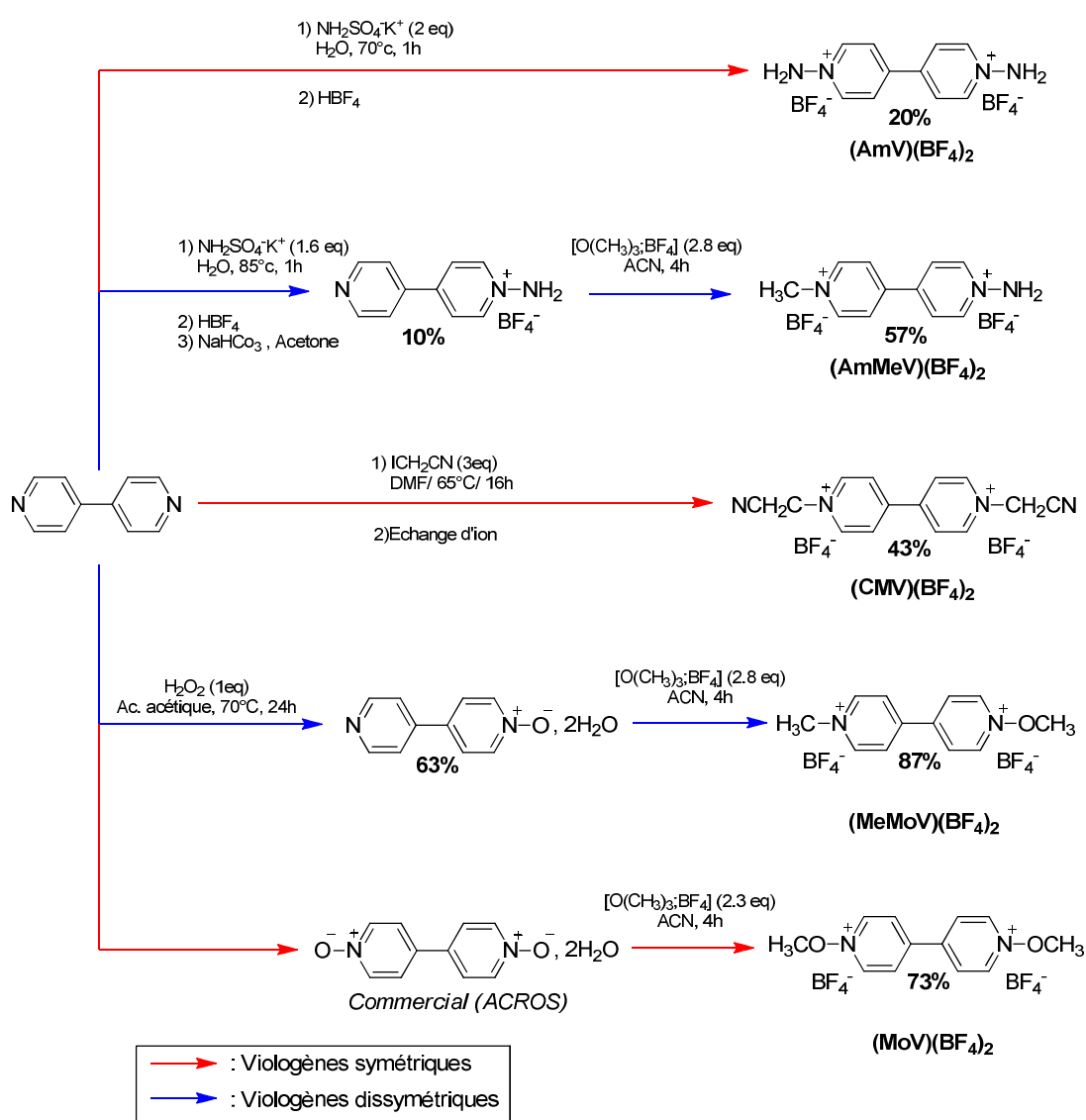


Fig. 2. 36 : Schéma réactionnel des différents viologènes symétriques (rouge) et dissymétriques (bleu) synthétisés.

### **Synthèse de l'AmV<sup>2+</sup> :**

L'aminoviologène AmV<sup>2+</sup> est obtenu préalablement par réaction de la 4,4'-bipyridine avec de l'hydroxylamine-o-sulfonate (2eq) en milieu aqueux. L'intermédiaire zwitterionique formé de type « ylide » (N<sup>+</sup>-NH<sup>-</sup>)<sup>[160]</sup> est ensuite protoné en milieu acide concentré (typiquement HBF<sub>4</sub>) pour donner le dérivé aminé correspondant.

### **Synthèse de l'AmMeV<sup>2+</sup> :**

L'aminométhylviologène AmMeV<sup>2+</sup> est obtenu dans l'acétonitrile par réaction du 1-(amino)-4-(4'-pyridine) pyridinium « (hAmV)BF<sub>4</sub> »<sup>§§</sup> avec du triméthylloxonium bis-tétrafluoroborate. Le dérivé (hAmV<sup>+</sup>) est préalablement obtenu, selon la même méthode employée pour la synthèse de l'AmV<sup>2+</sup>, en jouant sur la stœchiométrie des réactifs de départ.

### **Synthèse du CMV<sup>2+</sup> :**

Le cyanométhylviologène est obtenu dans le DMF par réaction de la 4,4'-bipyridine avec de l'iodoacétonitrile en excès. Un échange d'ion mène ensuite au sel de bis-tétrafluoroborate correspondant.

### **Synthèse du MeMoV<sup>2+</sup> :**

Le méthylméthoxyviologène MeMoV<sup>2+</sup> est obtenu par réaction de la 4,4'-bipyridine-N-oxyde avec du triméthylloxonium bis-tétrafluoroborate en léger excès. La 4,4'-bipyridine-N-oxyde est préalablement obtenue par mono-oxydation de la 4,4'-bipyridine au peroxyde d'hydrogène.

### **Synthèse du MoV<sup>2+</sup> :**

Le méthoxyviologène est obtenu selon le même mode opératoire décrit précédemment à la différence que la méthylation s'effectue sur la 4,4'-bipyridine-N,N'-dioxyde qui est un produit commercial.

---

<sup>§§</sup> Pour plus de simplicité quant à la formulation du composé, on a choisi arbitrairement d'utiliser la notation « h minuscule » devant le substituant (i.e hAmV<sup>+</sup>) pour désigner la forme h<sub>é</sub>mi substituée (ou mono substituée) de la 4,4'-bipyridine. Le monocation ainsi obtenu possède l'appellation hémiviologène (i.e hAmV<sup>+</sup>=hémiaminoviologène).

## E.1.2 - Propriétés Redox

L'ensemble des potentiels redox associés aux viologènes symétriques et dissymétriques synthétisés ont été déterminés par voltamétrie cyclique (détails en Annexe A). Il est important de mentionner que les potentiels redox de certains dérivés ont déjà été déterminés auparavant par d'autres groupes ( $MV^{2+}$ <sup>[161]</sup>,  $CMV^{2+}$ <sup>[239]</sup>,  $MoV^{2+}$ <sup>[239]</sup>). Néanmoins, en toute rigueur, il était préférable de (re)déterminer les valeurs des différents couples redox avec le même dispositif et dans les mêmes conditions de mesure. Un tableau récapitulatif des potentiels redox est présenté ci-dessous (mesures électrochimiques effectuées par Lionel Sanguinet, Maître de Conférences au laboratoire MOLTECH Anjou).

Tableau 2. 5 : Valeur des potentiels de première ( $E_{red}^1$ ) et deuxième réduction ( $E_{red}^2$ ) des viologènes symétriques et dissymétriques utilisés dans cette étude.

$R-N^+ \text{---} \text{---} N^+-R' \xrightarrow{E_{red}^1} R-N^{\bullet} \text{---} \text{---} N^+-R' \xrightarrow{E_{red}^2} R-N \text{---} \text{---} N^+-R'$		E (mV/ ECS)	
$RV^{2+}$		$E_{red}^1$	$E_{red}^2$
<chem>Nc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1N</chem> « Aminoviologène » (AmV) <sup>2+</sup>		-626	-884
<chem>Cc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1N</chem> « Aminométhylviologène » (AmMeV) <sup>2+</sup>		-564	-879
<chem>Cc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1C</chem> « Méthylviologène » (MV) <sup>2+</sup>		-487	-863
<chem>Cc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1OC</chem> « Méthyleméthoxyviologène » (MeMoV) <sup>2+</sup>		-282*	-1001**
<chem>COc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1OC</chem> « Méthoxyviologène » (MoV) <sup>2+</sup>	<chem>Cc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1</chem> hMV <sup>2+</sup>	-253*	-636*
<chem>N#CCc1ccc[n+]1-c1ccc[n+]1C#N</chem> « Cyanométhylviologène » (CMV) <sup>2+</sup>		-242	-544

- accepteur ↑  
↓ accepteur +

\*La réduction des viologènes possédant un ou deux groupements méthoxy (respectivement dans  $MeMoV^{2+}$  et  $MoV^{2+}$ ) est irréversible. Il est connu qu'en solution la réduction de la liaison  $N^+-OCH_3$  d'un hétérocycle s'accompagne d'une coupure hétérolytique de la liaison N-O, et de la formation du radical méthoxy et de l'hétérocycle neutre en solution.<sup>[240]</sup>

\*\*Le potentiel de deuxième vague de réduction du  $\text{MeMoV}^{2+}$  correspond à celui obtenu pour  $\text{hMV}^+$  (Tableau 2. 5 - surbrillance en gris). Cela implique effectivement que la première réduction du  $\text{MeMoV}^{2+}$  s'accompagne du clivage de la liaison N-O avec départ du radical méthoxy et formation de  $\text{hMV}^+$ .

## E.2 - Synthèse des hybrides.

L'ensemble des hybrides obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant en fonction de la nature du viologène ( $\text{V}^{2+} \neq \text{MV}^{2+}$ ) et de la taille de l'oligomère chlorobismuthate (n).

Nous ne présenterons que les cas les plus intéressants.

Tableau 2. 6 : Liste des hybrides  $(\text{V})_{n+1}[\text{Bi}_{2n}\text{Cl}_{8n+2}]$  référencés par viologène et par taille d'oligomère (n)

$\text{V}^{2+}$	$[\text{Bi}_{2n}\text{Cl}_{8n+2}]^{(2n+2)-}$	$[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ (n=1)	$[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}_{\infty}$ (n= $\infty$ )
$\text{AmV}^{2+}$		$(\text{AmV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$	
$\text{AmMeV}^{2+}$			$(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_{\infty}$
$\text{MeMoV}^{2+}$		$(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$	
$\text{MoV}^{2+}$		$(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$	
$\text{CMV}^{2+}$		$(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$	

Les sels  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  **[4]** et  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  **[5]** ont été obtenus par diffusion lente liquide-gaz. Dans un pilulier on dissout le sel de viologène  $\text{MeMoV}(\text{BF}_4)_2$  ou  $\text{MoV}(\text{BF}_4)_2$ , l'halogénure métallique ( $\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ) et l'halogénure d'acide HX correspondant ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) dans un minimum d'eau (solution saturée). Le pilulier est ensuite inséré dans un bocal hermétique rempli d'acétone (détails en Annexe A). Les plaquettes jaunâtres de  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  et  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  se forment après quelques heures de diffusion.

Les sels  $(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_{\infty}$  **[3]** et  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  **[6]** sont obtenus par diffusion lente liquide-liquide dans un fritté muni de trois compartiments. Dans les compartiments opposés sont dissout respectivement le sel de viologène ( $\text{AmMeV}(\text{BF}_4)_2$  ou  $\text{CMV}(\text{BF}_4)_2$ ) et l'halogénure métallique correspondant ( $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ), le compartiment central étant uniquement rempli de solvant (détails en Annexe A). Après plusieurs semaines, des aiguilles respectivement jaunâtres (**[3]**) et marron-clair (**[6]**) ont été obtenues.

### E.3 - Propriétés optiques

L'irradiation des échantillons cristallins [3] à [6] par la lumière du soleil ou par une source UV \*\*\* ( $\lambda=366\text{nm}$ ) provoque un changement de couleur important uniquement sur les composés  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] (de jaunâtre à noir) et  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [5] (de jaunâtre à gris foncé) (Fig. 2. 37).

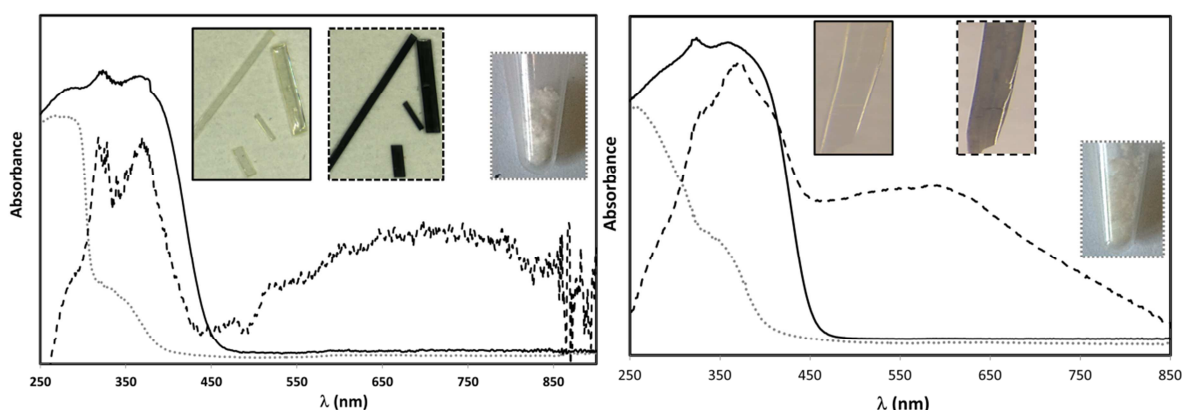


Fig. 2. 37 : Spectres UV-Visible de  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] (gauche) et  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [5] (droite) avant (ligne pleine) et après irradiation UV (ligne pointillée noir) - En pointillés gris :spectre UV-Visible de  $\text{MoV}(\text{BF}_4)_2$  (gauche) et  $\text{MeMoV}(\text{BF}_4)_2$  (droite).

Les cristaux de [4] et [5] irradiés restent colorés pendant plusieurs semaines. Cependant, alors que la réversibilité du processus par chauffage des échantillons est partielle pour  $(\text{MV})_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]$  [2b]  $n=3$  et  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$  [14]  $n=\infty$ , le chauffage des échantillons [4] et [5] ne provoque aucun changement de couleur. Pour [4] on a toutefois constaté que l'effet thermique provoque le clivage du cristal selon le plan des plaquettes (Fig. 2. 38).

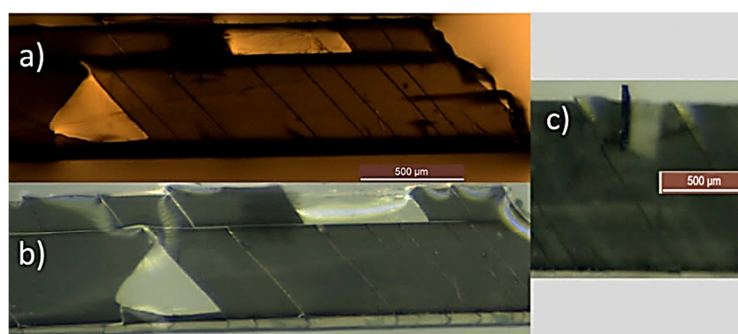


Fig. 2. 38 : Clivage de la couche irradiée par chauffage à  $120^\circ\text{C}$  des cristaux de  $(\text{MoV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] – Echantillon vu au microscope optique en transmission (a) et en réflexion (b). Vue d'une partie clivée de l'échantillon irradié (c).

\*\*\* Notons que les échantillons ont été irradiés pendant une nuit mais que la couleur de certains était est déjà atteinte au bout de deux heures d'irradiation.

Clairement les parties clivées correspondent au volume du cristal ayant subi le changement de couleur. Ce résultat montre que le processus de TCPI, d'une part, provoque une modification structurale à l'origine du clivage. Certains travaux montrent que la non réversibilité du processus de transfert de charge photo-induit peut être due en partie à des réactions secondaires impliquant la décomposition du donneur<sup>[180]</sup>, ou à un piégeage irréversible du donneur ( $X^-$ ) par abstraction de proton<sup>[198,207]</sup> (Fig. 2. 39 extraite de la réf.<sup>[207]</sup>).



Fig. 2. 39 : Schéma d'abstraction de proton suite à un transfert de charge photo-induit entre un radical halogène ( $X^\bullet$ ) et l'hydrogène d'un viologène (les entités étant piégées dans une matrice zirconophosphonates).

Dans  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4], on peut donc émettre l'hypothèse que le radical une fois formé (formalisé à  $\text{Cl}^\bullet$ ) arrache un proton au groupement méthoxy, menant au couple  $\text{HCl}/\text{OCH}_2^\bullet$ .

D'autre part, ce phénomène de clivage montre que le processus de TCPI n'a lieu qu'en surface (épaisseur estimée à 20-40 $\mu\text{m}$ ). Cela peut provenir du fait que l'irradiation et la coloration en noire progressive du matériau empêche une pénétration en profondeur du rayonnement UV (effet Mie<sup>[177]</sup>).

Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans d'autres matériaux photochromes à base de viologène<sup>[170,205]</sup>, et montre que si l'on se réfère à l'ensemble du cristal, seul un faible pourcentage de  $\text{V}^{2+}$  est converti en  $\text{V}^{+\bullet}$  après irradiation.

Bien qu'il ne soit pas très visible à l'œil nu, le léger changement de couleur du composé  $(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$  [3] sous irradiation est mis en évidence par une modification notable de son spectre d'absorption (Fig. 2. 40). Enfin le composé  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [6] ne subit aucun changement de couleur photo-induit ni aucune modification de son spectre d'absorption après irradiation. Sur ce dernier, le pied de bande s'étend à l'ensemble du visible et est en accord avec une coloration plus marquée de l'échantillon (marron claire) comparé à [3], [4] et [5] qui sont jaunes-jaunâtres (Fig. 2. 40).

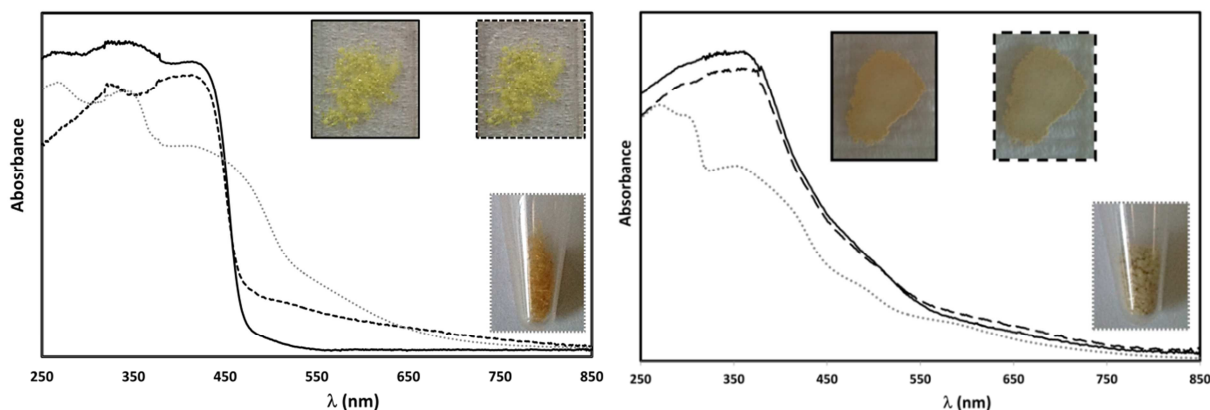


Fig. 2. 40 : Spectres UV-Visible de  $(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$  [3] (gauche) et  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [6] (droite) avant (ligne pleine) et après irradiation UV (ligne pointillée noire- En pointillés gris :Spectre UV-Visible de  $\text{AmMeV}(\text{BF}_4)_2$  (gauche) et  $\text{CMV}(\text{BF}_4)_2$  (droite).

Pour l'ensemble des composés [3], [4] et [5], on constate une diminution notable de l'absorption vers 260-290 nm et 350 nm après irradiation. La zone vers 260-290 nm, comparée aux spectres du  $\text{MV}^{2+}$ <sup>[158,167]</sup> et ceux des différents réactifs viologène de départ (représentés en pointillés gris sur les spectres), correspond *a priori* au domaine de transition  $\pi$ - $\pi^*$  du dication viologène  $\text{V}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}}=275, 280$  et  $265$  nm respectivement pour [3], [4] et [5]). Cette caractéristique montre que la population électronique du  $\text{V}^{2+}$  diminue après irradiation, ce qui serait en accord avec la formation du radical cation  $\text{V}^{•+}$ .

De manière inversement proportionnelle, la diminution de cette bande s'accompagne de l'apparition d'une bande large dans le visible centrée sur 700 nm pour [4] et 600 nm pour [3] et [5]. Comme pour  $\text{MV}^{•+}$ , il s'agit selon toute vraisemblance de la transition SOMO→LUMO des radicaux cations  $\text{MoV}^{•+}$ ,  $\text{MeMoV}^{•+}$  et  $\text{AmMeV}^{•+}$ , respectivement présents dans les composés [4], [5] et [3].

Dans  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] des mesures complémentaires en RPE *in situ* ont été effectuées. A 5K et sous irradiation UV un signal RPE apparaît à  $g=2.003$  et correspond à la valeur caractéristique du radical  $\text{V}^{•+}$  (spectre en Annexe A).<sup>[14,178,198,205]</sup>

## E.4 - Description structurale et discussion

Tableau 2. 7 : Données cristallographiques de (AmMeV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> [3], (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4], (MeMoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [5] et (CMV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [6].

[3] – (AmMeV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub>			[4] - (MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ]		
Monoclinique	C2/m	293 K	Triclinique	P-1	293 K
a = 9.5370(1) Å    α = 90 °			a = 8.9820(1)Å    α = 101.270(1) °		
b = 21.6330(1) Å    β= 101.056(1) °			b = 9.0870(1) Å    β= 110.410(1) °		
c = 5.5500(1) Å    γ = 90°			c = 12.5350(1) Å    γ = 95.290(1) °		
Volume = 1123.8(2) Å <sup>3</sup>			Volume = 925.941(16) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0552			R(int) = 0.0960		
R1 [I>2σ (I)] = 0.0289			R1 [I>2σ (I)] = 0.0562		
[5] – (MeMoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ]			[6] - (CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ]		
Triclinique	P-1	293 K	Monoclinique	P2 <sub>1</sub> /n	293 K
a = 7.801(1) Å    α = 71.250(1) °			a = 13.333(1)Å    α = 90 °		
b = 10.490(1) Å    β= 72.550(1) °			b = 9.250(1) Å    β= 103.52(1) °		
c = 12.691(1) Å    γ = 85.430(1) °			c = 16.105(1) Å    γ = 90 °		
Volume = 938.02(2) Å <sup>3</sup>			Volume = 1931.2(3) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0903			R(int) = 0.0917		
R1 [I>2σ (I)] = 0.0532			R1 [I>2σ (I)] = 0.0546		

Les structures de [3], [4], [5] et [6] ont été obtenues à 293K. Un résumé des données cristallographiques est rassemblé dans le tableau ci-dessus.

Les résolutions structurales ont été effectuées dans le groupe d'espace C2/m pour [3], P2<sub>1</sub>/n pour [6] et P-1 pour [4] et [5].

L'unité asymétrique du composé [3] contient un atome de bismuth en position spéciale (axe 2) et trois atomes de chlore indépendants dont deux en position spéciale (l'un sur un plan miroir et l'autre confondu avec l'axe 2). Ces atomes forment un quart de la sous-unité [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> de la chaîne 1D. L'unité asymétrique contient également un quart de molécule viologène du type moitié de « méthyle »-pyridinium. Il en résulte que dans l'espace indépendant, le viologène est désordonné avec deux positions atomiques C(méthyle) et N(amine) *a priori* différentes (Fig. 2. 41).



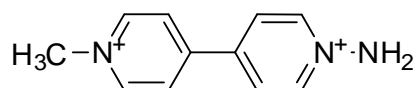


Fig. 2. 41 : Dication Aminométhylviologène ( $\text{AmMeV}^{2+}$ )

Les positions du carbone et de l'azote de  $\text{C}(\text{H}_3)$  et  $\text{N}(\text{H}_2)$  ont d'abord été affinées séparément avec un taux d'occupation fixé à 0.25 pour chaque entité (C et N sont confondus avec un axe 2). La distance aberrante  $\text{N}^+-\text{C}$  de l'ordre de 1.7 Å associée à une forte agitation thermique de l'atome nous a finalement conduit à affiner C et N sur une même position (0.5, y, 0.5) avec un même paramètre d'agitation thermique  $U_{\text{eq}}=0.086$  et un taux d'occupation fixé à 0.25 pour les deux atomes.

L'unité asymétrique des composés [4], [5] et [6] contient un atome de bismuth et cinq atomes de chlore en position générale (définissant un demi-cluster  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ ) ainsi qu'une molécule de viologène indépendante.

Le composé  $(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_{\infty}$  [3] adopte une structure isotype de l'hybride photochrome  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_{\infty}^{[14]}$  dont l'anion  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}_{\infty}$  correspond au terme ultime  $n=\infty$  de la série  $[\text{Bi}_{2n}\text{Cl}_{8n+2}]^{(2n+2)-}$ .

Il est intéressant de noter que les composés [4] à [6] sont constitués de l'anion  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ , qui correspond au premier membre  $n=1$  de la série mentionnée précédemment.

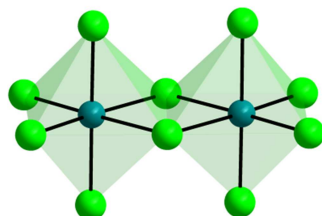


Fig. 2. 42 : Vue d'un cluster  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  formé de deux octaèdres  $[\text{BiCl}_6]$  liés par arête

Certains composés possèdent des tailles d'oligomères et/ou des architectures comparables, ce qui nous a permis d'observer l'influence de la nature du viologène sur leurs propriétés de TCPI :

- Dans un premier temps, on s'est donc proposé de comparer les sels  $(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_{\infty}$  [3] et  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_{\infty}$  de taille d'oligomère identique  $n=\infty$ .
- Dans un deuxième temps on comparera le sel  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] ( $n=1$ ) avec les composés  $(\text{MV})_3[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$  [1b] ( $n=2$ ) et  $(\text{MV})_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}]$  [2b] ( $n=3$ ). Bien qu'il n'existe pas de composé  $(\text{MV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  pour établir une comparaison directe avec

(MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>], la comparaison avec **[1b]** et **[2b]** est possible car les anions [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>, [Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>6-</sup> et [Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]<sup>8-</sup> appartiennent à la même série [Bi<sub>2n</sub>Cl<sub>8n+2</sub>]<sup>(2n+2)-</sup>.

- Enfin on comparera les sels (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>], (MeMoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>], et (CMV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] qui, à cluster et à propriété redox du viologène comparable, présentent néanmoins des propriétés optiques différentes après irradiation.

#### E.4.1 - (AmMeV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> vs (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>

Dans l'ensemble les caractéristiques structurales de (AmMeV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> **[3]** et (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> sont identiques (Fig. 2. 43).

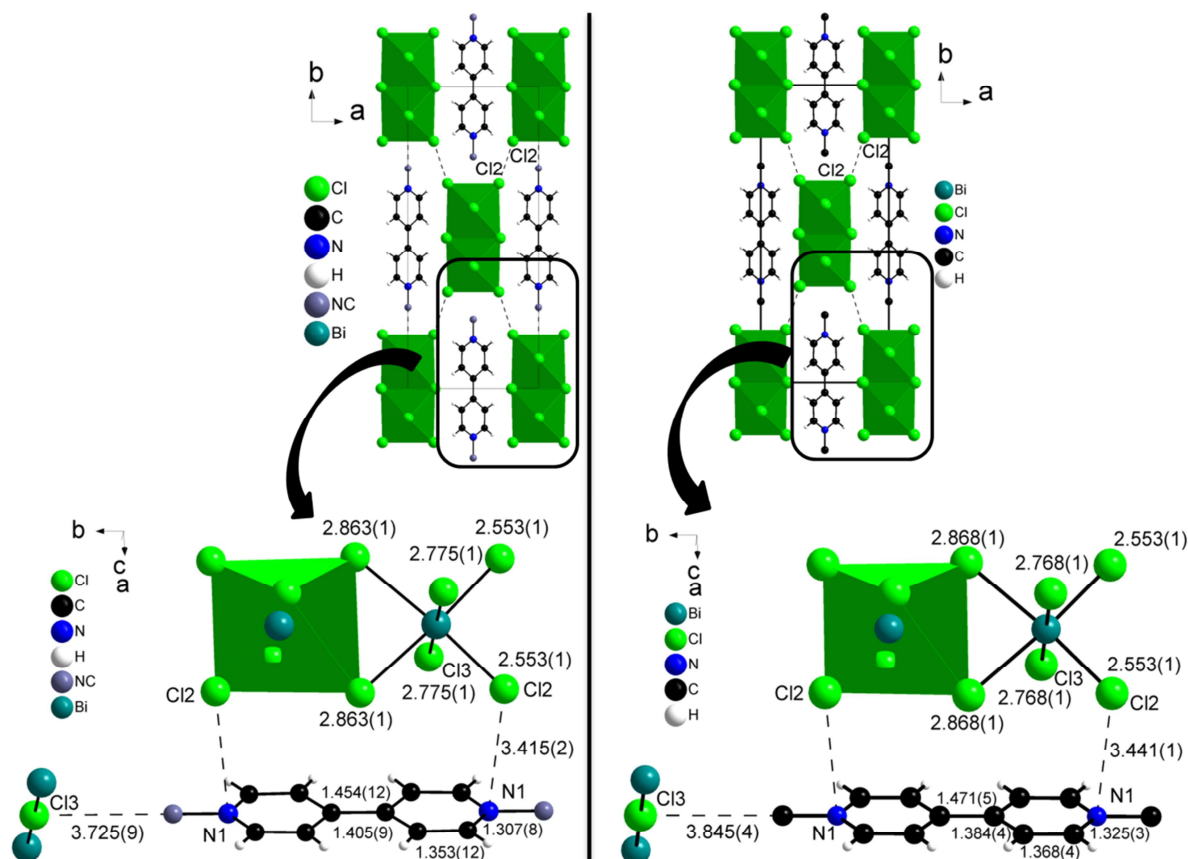


Fig. 2. 43 : Comparaison structurales entre (AmMeV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> (gauche) et (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> (droite)

Dans **[3]** on note cependant une modification notable des distances de liaisons intrinsèques au cœur AmMeV<sup>2+</sup> (Fig. 2. 43) et un rapprochement des chaînes [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> adjacentes suivant l'axe *b* [*d*<sub>Cl<sub>2</sub>...Cl<sub>2</sub></sub> = 3.346(2) Å dans **[3]** et 3.450(1) Å pour (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>]. Ce rapprochement

semble corrélé dans [3] avec la présence d'un contact NC...Cl plus court entre le chlorure pontant de la chaîne et les groupements NH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> (noté NC) [(AmMeV<sup>2+</sup>) : d=3.725(9) Å et (MV<sup>2+</sup>) : d=3.845(4) Å avec  $\sum_{rdw} (N-H...Cl) = 3.95$  Å].

Néanmoins, ces modifications n'affectent ni la structure de l'anion chlorobismuthate (angles de liaison Cl-Bi-Cl et distances Bi-Cl très proches de celles observées dans d'autres halogénobismuthates (III) <sup>[14,77,234]</sup>), ni la géométrie des contacts N<sup>+</sup>...Cl, paramètre essentiel aux propriétés de transfert de charge [d<sub>N+...Cl</sub> = 3.415(2) Å pour [3] et 3.441(1) Å pour (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>].

Il apparaît donc que les deux structures présentent des caractéristiques très proches, à l'exception de contacts NH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>...Cl plus courts dans [3] que les contacts CH<sub>3</sub>...Cl dans (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>. Leurs propriétés optiques sont par contre très différentes sous irradiation, l'un subissant un TCPI, l'autre non. Il semble donc que la nature du viologène ait une grande influence sur les propriétés de TCPI: ici pour l'AmMeV<sup>2+</sup>, qui est moins bon accepteur d'électron (E<sup>1</sup><sub>red</sub> = -0.564 V/ECS) que MV<sup>2+</sup> (E<sup>1</sup><sub>red</sub> = -0.487 V/ECS – Valeurs Tableau 2. 5), le radical cation AmMeV<sup>•+</sup> sera moins stabilisé que MV<sup>•+</sup> dans le solide.

#### E.4.2 - (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] vs (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] vs (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]

Contrairement à l'AmMeV<sup>2+</sup>, le viologène MoV<sup>2+</sup> est un meilleur accepteur que MV<sup>2+</sup>. Dans le système Bi<sup>3+</sup>/Cl<sup>-</sup>/MoV<sup>2+</sup>, un seul composé a été obtenu : (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4]. Il contient l'anion [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>, terme n=1 de la série [Bi<sub>2n</sub>Cl<sub>8n+2</sub>]<sup>(2n+2)-</sup>, permettant une comparaison de [4] avec les composés (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] [1b] (n=2) et (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>] [2b] (n=3). On constate que [4] présente des caractéristiques structurales similaires à [1b] et [2b]. Par exemple les interactions entre un viologène et l'unité bi-octaédrique nécessaire au TCPI sont comparables (Fig. 2. 44 et Tableau 2. 8).

Tableau 2. 8 : Paramètres communs au (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4], (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] [1b] et (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>] [2b]

	Contact courts N <sup>+</sup> ...Cl <sub>équatorial</sub>	d <sub>Bi-Cl</sub>	Angle dièdre (V <sup>2+</sup> )
(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4]	d <sub>N1...Cl2</sub> = 3.467(9) Å d <sub>N2...Cl4</sub> = 3.446(9) Å	Fig. 2. 44 p. 139	11.04°

$(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ [1b]	$d_{N3...Cl9} = 3.329(1) \text{ \AA}$ $d_{N1...Cl8} = 3.360(1) \text{ \AA}$ $d_{N1...Cl3} = 3.512(1) \text{ \AA}$ $d_{N2...Cl1} = 3.564(1) \text{ \AA}$	Fig. 2. 23 p. 113	$2.45^\circ$ $5.31^\circ$
$(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$ [2b]	$d_{N4...Cl10} = 3.366(7) \text{ \AA}$ $d_{N2...Cl2} = 3.373(7) \text{ \AA}$ $d_{N1...Cl8} = 3.381(7) \text{ \AA}$ $d_{N2...Cl4} = 3.486(7) \text{ \AA}$ $d_{N1...Cl11} = 3.557(7) \text{ \AA}$	Fig. 2. 23 p. 113	$4.07^\circ$ $9.57^\circ$

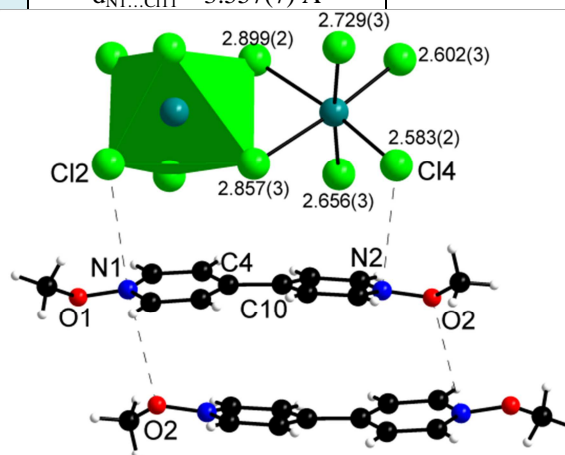


Fig. 2. 44 : Vue d'une partie de la structure du  $(MoV)_2[Bi_2Cl_{10}]$  [4] – présence d'un dimère  $(MoV)_2^{4+}$  dans le solide et de contacts courts  $N^+...Cl$ .

Par contre dans [4] on observe la formation de dimères entre viologènes adjacents liés par des interactions  $N...O$  entre un oxygène du groupement méthoxy et l'azote du pyridinium (Fig. 2. 44). Il en résulte une importante distorsion de l'entité  $MoV^{2+}$  avec notamment un écartement des oxygènes hors du plan défini par les cœurs pyridiniums ainsi qu'un angle de courbure entre les deux cœurs pyridinium (Tableau 2. 9).

Tableau 2. 9 : Caractéristiques de courbures du  $MoV^{2+}$  dans  $(MoV)_2[Bi_2Cl_{10}]$

	Angle de courbure entre pyridiniums [ligne]/[ligne]	Angle de courbure $N^+-O$ /pyridinium [ligne]/[plan]	Distance $N^+...O$ intra-dimère
$(MoV)_2[Bi_2Cl_{10}]$ [4]	$[N_1-C_4]/[N_2-C_{10}] = 6.4^\circ$	$[N_1-O_1]/[N_1-C_4] = 7.6^\circ$ $[N_2-O_2]/[N_2-C_{10}] = 5.2^\circ$	$N_1...O_2 = 3.279(12) \text{ \AA}$

Ces paramètres sont moins favorables à la stabilisation du radical  $MoV^{+}$  que dans le cas d'un viologène plan.<sup>[225]</sup> De plus, d'après notre étude précédente, la taille de l'anion et le faible ratio  $Cl/MoV=5$  dans [4] (le plus faible de la série  $(V)_{n+1}[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]$ ) ne sont pas des paramètres favorables à l'apparition de propriétés « photochromes » (Fig. 2. 45).

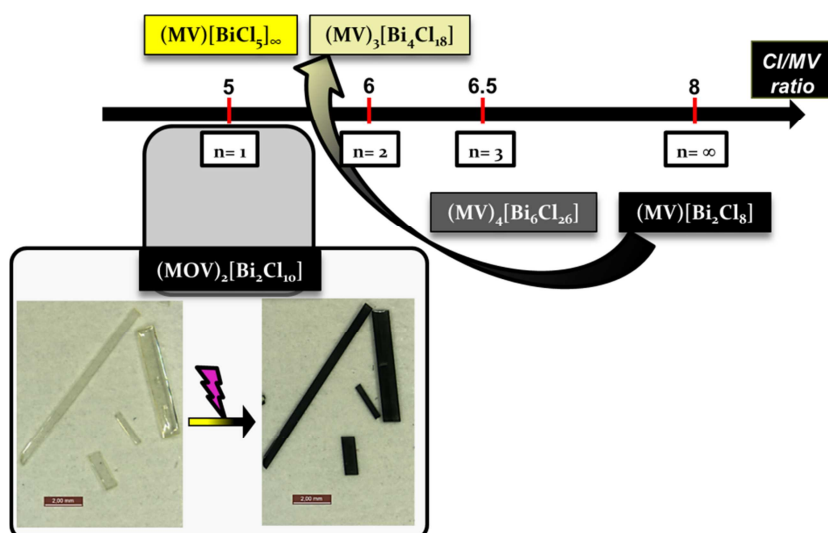


Fig. 2. 45 : Propriétés de TCPI en fonction du rapport Cl/V pour quelques chlorobismuthates de viologène

Pourtant l'hybride  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] présente des propriétés aussi remarquables que pour  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$ .<sup>[14]</sup> Notons également, de manière qualitative, que la cinétique de changement de couleur sous irradiation pour [4] est plus élevée que pour [1b] et [2b] et sensiblement identique à celle de  $(\text{MV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$ .

Il semble donc que la nature du viologène  $\text{MoV}^{2+}$ , meilleur accepteur d'électron que  $\text{MV}^{2+}$  ( $E_{\text{red}}^1 \text{MoV}^{2+} = -0.253 \text{ V/ECS}$  ;  $E_{\text{red}}^1 \text{MV}^{2+} = -0.487 \text{ V/ECS}$  - Tableau 2. 5 page 130), ait une influence sur les propriétés de ces sels chlorobismuthates.

#### E.4.3 - $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ vs $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ vs $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$

Ici on se propose de regarder en détails les structures cristallines des composés  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4],  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [5] et  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [6]. Ces trois hybrides possèdent une même entité  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  et des viologènes, certes différents, mais qui possèdent un caractère redox proche (Tableau 2. 10). Et pourtant, rappelons-le, leurs propriétés de changement de couleur photo-induit sont très différentes : sous irradiation UV [4] passe de jaunâtre à noir, [5] passe de jaunâtre à gris foncé, alors que [6] ne subit aucun changement de couleur.

Tableau 2. 10 : Paramètres communs aux hybrides (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4], (MeMoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [5] et (CMV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [6]

	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4]	(MeMoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [5]	(CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [6]
Potentiel redox (E <sub>red</sub> <sup>1</sup> - V/ECS)	-0.253	-0.282	-0.242
Contacts N <sup>+</sup> ...X ∑r <sub>vdw</sub> (N...Cl) = 3.3 Å ∑r <sub>vdw</sub> (N...N) = 3.1 Å	d <sub>N1...Cl2</sub> = 3.467(9) Å d <sub>N2...Cl4</sub> = 3.446(9) Å	d <sub>N1...Cl5</sub> = 3.689(10) Å d <sub>N2...Cl3</sub> = 3.694(11) Å	d <sub>N2...Cl2</sub> = 3.433(6) Å d <sub>N1...N3</sub> = 3.118(9) Å
Angle de courbure entre pyridiniums : [ligne]/[ligne]	[N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ]/[N <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> ] = 6.4°	[N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> ]/[N <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ] = 4.9°	[N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> ]/[N <sub>2</sub> -C <sub>13</sub> ] = 15.9°
Angle de courbure N <sup>+</sup> -X/pyridinium (plan défini par 3 points) [ligne]/[plan]	[N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> ]/[N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ] = 7.6° [N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ]/[N <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> ] = 5.2°	[N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> ]/[N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ] = 4.4°	[N <sub>2</sub> -C <sub>13</sub> ]/[N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> ] = 3.8° [N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> ]/[N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ] = 4.3°
Distance N <sup>+</sup> ...X intra-dimère	N <sub>1</sub> ...O <sub>2</sub> = 3.279(12) Å	N <sub>1</sub> ...O <sub>2</sub> = 3.651 (16)	N <sub>1</sub> ...N <sub>2</sub> = 5.313(7) Å
Angle dièdre entre pyridinium	11°	3.5°	11°

Les différences principales se trouvent au niveau de la nature des interactions à l'interface entre le donneur [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> et les dications MoV<sup>2+</sup>, MeMoV<sup>2+</sup> et CMV<sup>2+</sup> (Fig. 2. 46).

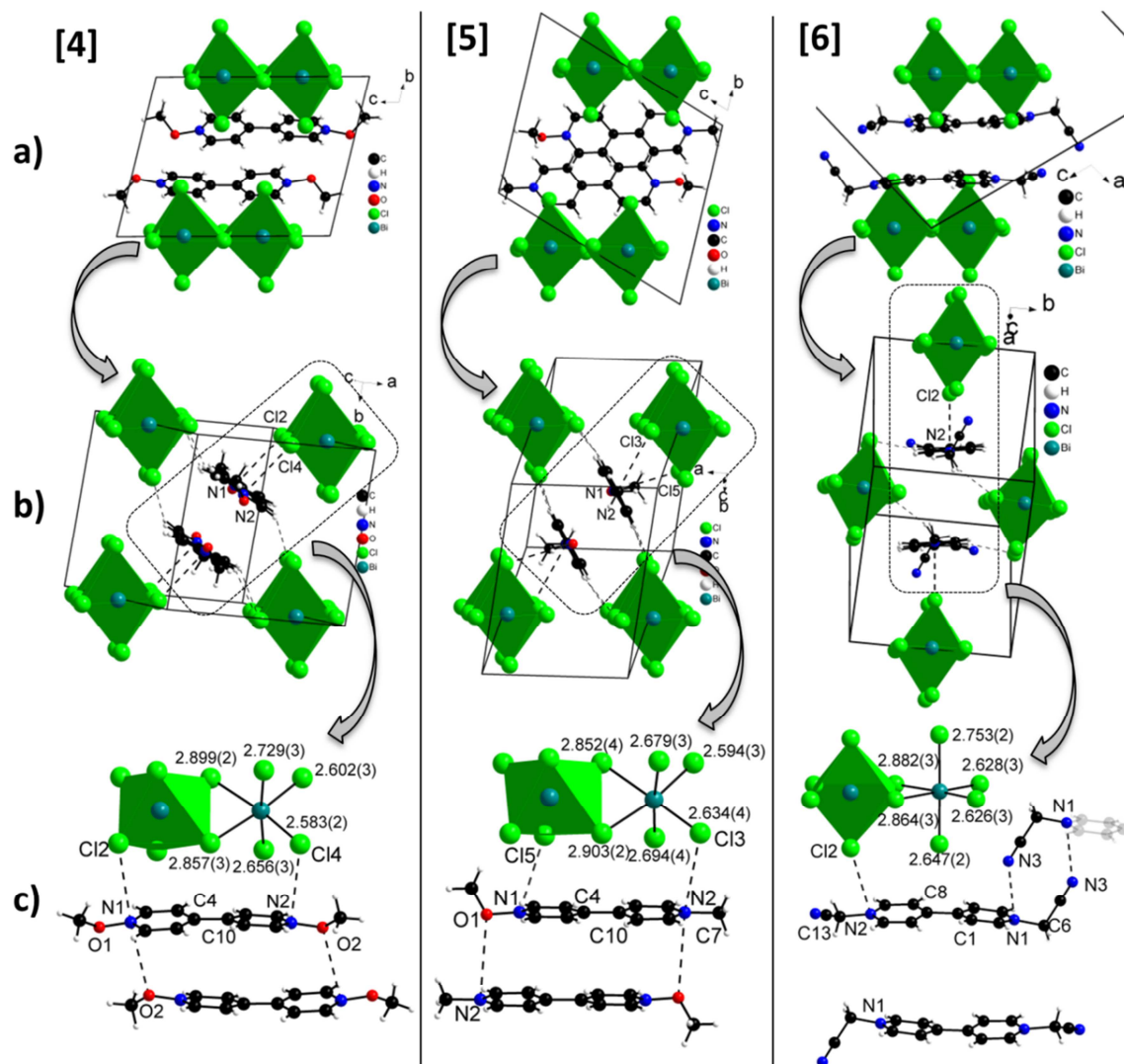


Fig. 2. 46 : Comparaisons structurales entre le  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4],  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [5] et  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [6] : (a) vues générales des composés suivant  $a$  – (b) projections des structures selon l’axe des chaînes – (c) vues partielles des hybrides montrant les distances de liaisons Bi-Cl et les interactions dans le solide.

Dans le  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4], le viologène interagit avec l’entité anionique uniquement à travers des contacts  $\text{N}^+ \dots \text{Cl}$  entre l’azote des pyridiniums et les chlores équatoriaux du cluster. Ce type d’interaction est également présent dans la plupart des chlorométallates de viologène étudiés.

Dans le composé  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [5], l’azote portant le groupement « méthoxy » interagit avec un chlore apical ( $d_{\text{N1} \dots \text{Cl}_5}$ ) tandis que l’azote portant le groupement « méthyle » interagit avec un chlore équatorial ( $d_{\text{N2} \dots \text{Cl}_3}$ ). Notons également que les distances d’interactions sont plus longues que dans le cas du  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] (Tableau 2. 10). Le composé  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [6] adopte un arrangement moléculaire encore différent. Contrairement à [4]

et [5] où les deux cycles pyridinium interagissent avec le cluster  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  par l'intermédiaire de deux contacts  $\text{N}^+\dots\text{Cl}$ , dans [6], un seul pyridinium sur deux adopte ce type d'interaction (contact court  $\text{N}^+\dots\text{Cl}_{\text{apical}}$  ( $d_{\text{N}2\dots\text{Cl}2}$ ). Le second pyridinium interagit avec un viologène voisin par l'intermédiaire de contacts courts  $\text{N}^+\dots\text{N}$ ,  $\text{N}^+$  étant l'azote du pyridinium et N l'azote du groupement cyanométhyle ( $d_{\text{N}1\dots\text{N}3}=3.118(9)$  Å). De part ce dernier contact, on peut considérer que les  $\text{CMV}^{2+}$  forment un deuxième type de dimère dans le solide.

Il est possible de comparer les trois structures vues selon l'axe des viologènes grâce au montage de la Fig. 2. 47 et des vues partielles 4b, 5b et 6b de la Fig. 2. 46. On constate alors que dans [5] et [6] l'apparition progressive de contacts  $\text{N}^+\dots\text{Cl}_{\text{apical}}$  au détriment des contacts  $\text{N}^+\dots\text{Cl}_{\text{équatorial}}$  peut s'expliquer par le décalage progressif des clusters  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  consécutifs suivant l'axe a (5b) et l'axe b (6b) associé à la rotation des viologènes par rapport aux clusters environnants (Fig. 2. 47). Dans [6] ce décalage modifie complètement l'environnement autour du viologène avec maintenant trois clusters  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  entourant un seul  $\text{CMV}^{2+}$  au lieu de quatre clusters entourant respectivement deux  $\text{MoV}^{2+}$  ([4]) et deux  $\text{MeMoV}^{2+}$  ([5]).

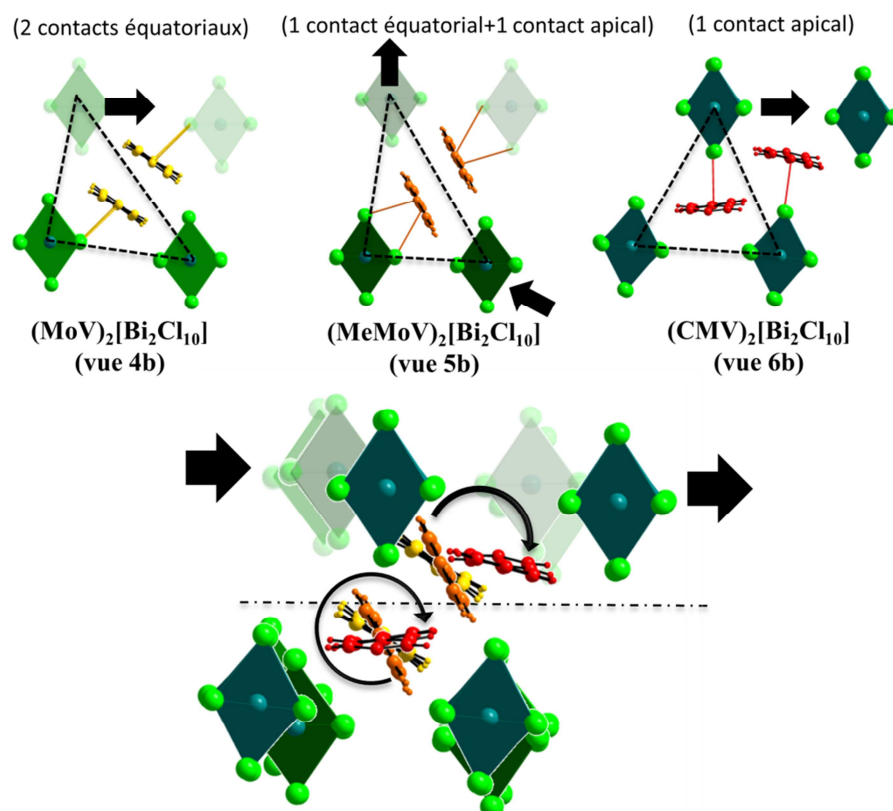


Fig. 2. 47 : Schéma de rotation des viologènes (flèches noires) en fonction du décalage relatif des clusters  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  selon le plan de clivage (ligne pointillée) dans les composés  $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [4] (vert clair),  $(\text{MeMoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [5] (vert foncé) et  $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  [6] (bleu turquoise) – En jaune, orange et rouge sont représentés les cœurs 4,4'-bipyridinium respectifs du  $\text{MoV}^{2+}$ ,  $\text{MeMoV}^{2+}$  et  $\text{CMV}^{2+}$  (dessins superposés issus des données de diffraction RX).



A ce stade il est intéressant de faire un parallèle entre les propriétés de changement de couleur photo-induit des composés [4] [5] et [6] avec les différents types d'interactions  $N^+...Cl$  présentes dans les solides. On constate ainsi que lorsque les contacts  $N^+...Cl$  mettent uniquement en jeu des chlorures équatoriaux (cas du  $(MoV)_2[Bi_2Cl_{10}]$  [4]) le changement de couleur photo-induit est optimal. A l'inverse dans les hybrides  $(MeMoV)_2[Bi_2Cl_{10}]$  [5] et  $(CMV)_2[Bi_2Cl_{10}]$  [6], l'apparition croissante d'interactions  $N^+...Cl_{apical}$  avec des chlorures apicaux, au détriment des contacts  $N^+...Cl_{équatorial}$ , entraîne une diminution voire une annulation de leurs propriétés respectives.

## F - Influence de l'halogène

La substitution de  $Cl^-$  par  $Br^-$  ou  $I^-$  dans le système halobismuthate de viologène nous a permis d'obtenir de nombreux composés. Néanmoins seuls quelques hybrides possèdent un anion de la série  $[Bi_{2n}X_{8n+2}]^{(2n+2)-}$ . C'est le cas notamment de  $(MoV)_2[Bi_2Br_{10}]$  [4<sub>Br</sub>] et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$  [2bI<sub>0.4</sub>].

De la même manière que [2b] le composé  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$  [2bI<sub>0.4</sub>] ( $n=3$ ) a dans un premier temps été synthétisé sous sa forme hydratée  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}] \cdot 1.5 H_2O$  [2aI<sub>0.4</sub>]. Ce n'est que lors d'une étape de déshydratation que la phase [2bI<sub>0.4</sub>] a été obtenue.

### F.1 - Synthèse

Tout comme  $(MoV)_2[Bi_2Cl_{10}]$  [4], le sel  $(MoV)_2[Bi_2Br_{10}]$  [4<sub>Br</sub>] a été synthétisé par diffusion lente-liquide gaz. Les réactifs  $Bi^{III}Cl_3$  et  $HCl$  ont cependant été remplacés par  $Bi^{III}Br_3$  et  $HBr$  (détails en Annexe A).

Les sels  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$  [2aI<sub>0.4</sub>] ont été obtenus par synthèse solvothermale selon le même mode opératoire décrit précédemment. La principale différence réside dans l'ajout d'une faible quantité d'acide iodhydrique supplémentaire au milieu réactionnel (détails en Annexe A).

### F.2 - Données cristallographiques

Les structures de [4<sub>Br</sub>], [2aI<sub>0.4</sub>] et [2bI<sub>0.4</sub>] ont été enregistrées à 293K. Les paramètres structuraux et d'affinement sont rassemblés dans les tableaux suivant.

Tableau 2. 11 : Données cristallographiques de (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] [4<sub>Br</sub>]

<b>[4<sub>Br</sub>] - (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]</b>		
Triclinique	P-1	293 K
a = 9.259(2) Å	α = 101.803(7) °	
b = 9.402(1) Å	β = 110.516(12) °	
c = 12.710(2) Å	γ = 95.043(8) °	
Volume = 999.1(2) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0672		
R1 [I > 2σ (I)] = 0.0453		

Tableau 2. 12 : Données cristallographiques de (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>], 1.5 H<sub>2</sub>O [2aI<sub>0.4</sub>] et (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>24.6</sub>I<sub>0.4</sub>] [2bI<sub>0.4</sub>].

<b>[2aI<sub>0.4</sub>] - (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>], 1.5 H<sub>2</sub>O</b>			<b>[2bI<sub>0.4</sub>] - (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>]</b>		
Triclinique	P-1	293 K	Triclinique	P-1	293 K
a = 9.386(1) Å	α = 99.518(8) °		a = 9.3912(9) Å	α = 103.027(7) °	
b = 12.602(1) Å	β = 103.518(10) °		b = 12.5094(9) Å	β = 96.320(9) °	
c = 19.868(2) Å	γ = 108.027(7) °		c = 19.094(2) Å	γ = 108.018(8) °	
Volume = 2100.0 (4) Å <sup>3</sup>			Volume = 2038.7(4) Å <sup>3</sup>		
R(int) = 0.0808			R(int) = 0.0962		
R1 [I > 2σ (I)] = 0.0454			R1 [I > 2σ (I)] = 0.0574		

Les données cristallographiques de [2aI<sub>0.4</sub>] et [2bI<sub>0.4</sub>] ont été collectées sur un même cristal et la structure [2bI<sub>0.4</sub>] du composé déshydraté a été obtenue en chauffant le cristal de [2aI<sub>0.4</sub>] dans une étuve à 100°C pendant 2h.

Pour chaque composé, la résolution structurale a été effectuée dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1.

L'unité asymétrique du composé [4] contient un atome de bismuth et cinq atomes de brome en position générale (définissant un demi-cluster [Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>) ainsi qu'une molécule de viologène indépendante.

Dans [2aI<sub>0.4</sub>] et [2bI<sub>0.4</sub>] l'unité asymétrique contient deux molécules de viologène indépendantes et contient également trois atomes de bismuth et treize atomes de chlore en position générale (formant ainsi un demi-cluster [Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]<sup>8-</sup>). Cependant un désordre statistique, dû à la présence d'iode, fait apparaître deux pics de Fourier Différence sur une

des positions des atomes de chlore (les détails de l'affinement du taux d'occupation de Cl ( $s.o.f = 0.81$  et  $0.79$ ) et I ( $s.o.f = 0.19$  et  $0.21$ ) respectivement dans **[2aI<sub>0.4</sub>]** et **[2bI<sub>0.4</sub>]** figurent dans une publication récente de nos travaux<sup>[233]</sup>). L'affinement a finalement conduit à la formulation  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$ .

L'unité asymétrique de **[2aI<sub>0.4</sub>]** contient en plus deux atomes d'oxygène en position générale définissant les molécules d'eau (les hydrogènes n'ont pas pu être localisés). Le taux d'occupation ( $s.o.f$ ) des deux atomes O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>, après plusieurs tentatives d'affinement, a finalement été fixé à  $0.38$  en accord avec les valeurs obtenues par ATG (voir Annexe A). Notons que les facteurs d'agitation thermique  $U_{eq}$  des deux molécules d'eau sont sensiblement identiques et sont acceptables pour des molécules d'eau libres ( $[U_{eq}(Å^2)/ s.o.f]$  O<sub>1</sub> ( $0.112/0.38$ ), O<sub>2</sub> ( $0.159/0.38$ )).

### F.3 - Propriétés optiques

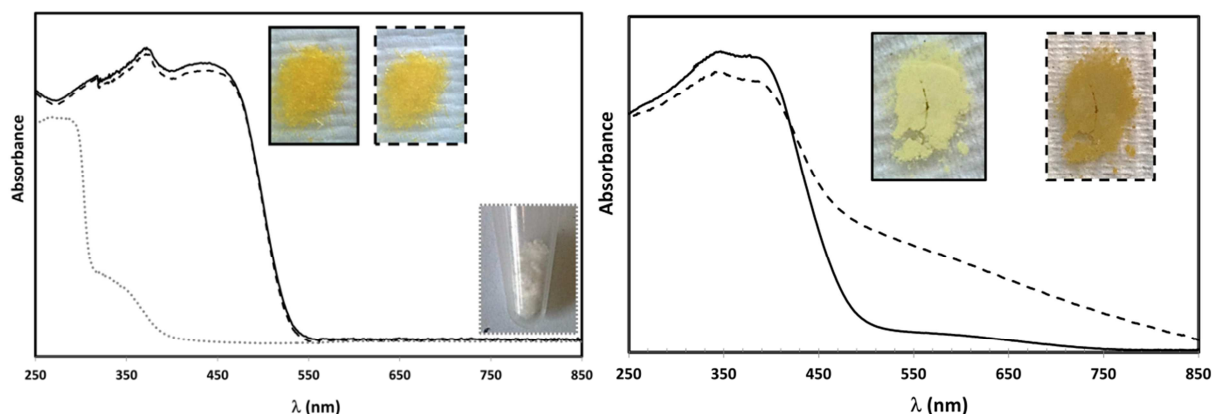


Fig. 2. 48 : Spectres UV-Visible de  $(MoV)_2[Bi_2Br_{10}][4_{Br}]$  (gauche) et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}][2bI_{0.4}]$  (droite) avant (ligne pleine) et après irradiation UV (ligne pointillée noire) - En pointillés gris : spectre UV-Visible du  $MoV(BF_4)_2$  (gauche).

Comparé aux spectres des échantillons « tout chlore »  $(MoV)_2[Bi_2Cl_{10}][4]$  (Fig. 2. 37 p.132) et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}][2b]$  (Fig. 2. 25 p.114), on constate que la substitution complète de Cl<sup>-</sup> par Br<sup>-</sup> dans **[4<sub>Br</sub>]**, ou partielle du chlore par de l'iode dans **[2bI<sub>0.4</sub>]** a deux principaux effets sur leurs propriétés optiques. Le premier concerne la couleur différente des échantillons avant irradiation : les cristaux de **[4<sub>Br</sub>]** et **[2bI<sub>0.4</sub>]** sont jaunes foncé, au lieu de jaunâtre (**[4]**, **[2b]**). Cela se traduit par un décalage de la bande d'absorption principale (pied de la bande) vers 550 nm (**[4<sub>Br</sub>]**) et 525 nm (**[2bI<sub>0.4</sub>]**) contre 450 nm pour **[4]** et **[2b]**. Dans **[2bI<sub>0.4</sub>]** on note une

deuxième bande supplémentaire centrée vers 600 nm. Selon toute vraisemblance il peut s'agir d'une bande de transfert de charge de I<sup>-</sup> vers MV<sup>2+</sup>.

Le deuxième effet concerne la modification notable des propriétés de TCPI. Sous irradiation à 366 nm aucun changement de couleur n'est observé pour [4Br] ([4] passant de jaunâtre à noir). A l'inverse [2bI<sub>0,4</sub>] subit un changement de couleur de jaune à marron (dans [2b] l'échantillon passe de jaune à noir) ce qui se traduit sur le spectre UV-Visible par l'apparition d'un bande centrée sur 600 nm (comme dans [2b] irradié) correspondant typiquement à la transition SOMO-> LUMO du MV<sup>•+</sup>.

## F.4 - Description structurale et discussion

### F.4.1 - (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] vs (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]

Les composés [4] et [4Br] sont isomorphes, et cela se traduit par des paramètres structuraux communs sensiblement identiques. (cf. Fig. 2. 49 et Tableau 2. 13).

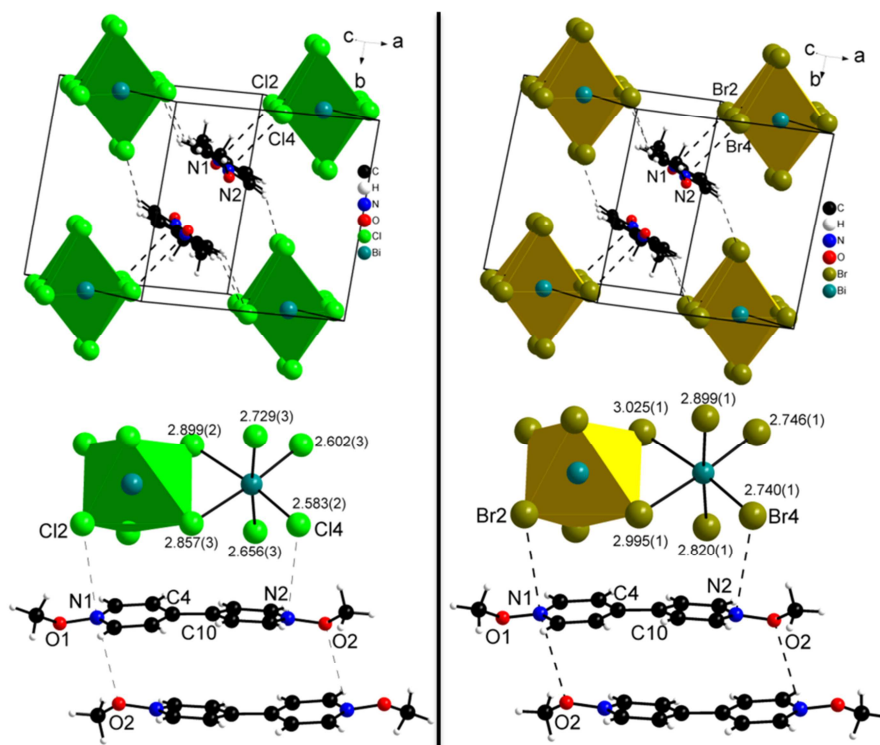


Fig. 2. 49 : Comparaison structurale entre le (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4] (gauche) et le (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4Br] (droite)

Tableau 2. 13 : Paramètres communs entre (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4] et (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [4<sub>Br</sub>]

	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4]	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] [4 <sub>Br</sub> ]
Contacts N <sup>+</sup> ...X $\sum r_{vdw}(N...Cl) = 3.3 \text{ \AA}$ $\sum r_{vdw}(N...Br) = 3.4 \text{ \AA}$	$d_{N1...Cl2} = 3.467(9) \text{ \AA}$ $d_{N2...Cl4} = 3.446(9) \text{ \AA}$	$d_{N2...Br2} = 3.591(8) \text{ \AA}$ $d_{N2...Br4} = 3.581(8) \text{ \AA}$
Angle de courbure entre pyridiniums : [ligne]/[ligne]	$[N_1-C_4]/[N_2-C_{10}] = 6.4^\circ$	$[N_1-C_4]/[N_2-C_{10}] = 6.4^\circ$
Angle de courbure N <sup>+</sup> -O/pyridinium [ligne]/[plan]	$[N_1-O_1]/[N_1-C_4] = 7.6^\circ$ $[N_2-O_2]/[N_2-C_{10}] = 5.2^\circ$	$[N_1-O_1]/[N_1-C_4] = 5.2^\circ$ $[N_2-O_2]/[N_2-C_{10}] = 5.7^\circ$
Distance N <sup>+</sup> ...O intra-dimère	$N_1...O_2 = 3.279(12) \text{ \AA}$	$N_1...O_2 = 3.327(11) \text{ \AA}$
Angle dièdre entre pyridinium	11°	9°

Ces deux composés ont des propriétés de TCPI radicalement différentes, ce qui permet d'affirmer que la nature de l'halogène influence drastiquement les propriétés de changement de couleur photo-induit. Ce constat montre clairement que, dans le système halométallate de viologène, la présence de Cl<sup>-</sup> est nécessaire au processus de type TCPI.

Cette condition peut être *à priori* corrélée au fait que les ions chlorures donnent des radicaux Cl<sup>•</sup> plus stables que Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>, en raison d'un temps de vie plus élevé<sup>[241]</sup>, et que le potentiel d'ionisation du donneur (ici Cl) est suffisamment élevé (et supérieur à Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>) pour favoriser des processus de TCPI.<sup>[185,206]</sup>

#### F.4.2 - (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>] [2b] vs (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>] [2bI<sub>0.4</sub>]

Comme (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>], 1.7 H<sub>2</sub>O [2a] la déshydratation du (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>], 1.5 H<sub>2</sub>O [2aI<sub>0.4</sub>] (étuve à 100°C pendant 2h) provoque une rotation de 90° des dimères de MV<sup>2+</sup> piégés entre deux blocs [Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>]<sup>8-</sup> consécutifs ( Fig. 2. 21 p.111). Dans [2aI<sub>0.4</sub>] on observe également une étape de substitution concertée des atomes de chlore et d'iode dans le solide avec une migration des iodes en position terminale du cluster vers une position équatoriale (Fig. 2. 50). Cette migration est *à priori* gouvernée par le glissement des blocs [Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>]<sup>8-</sup> qui provoque une contraction de l'espace inter-bloc et l'apparition de contacts halogène...halogène (terminaux), de type Cl...Cl [d=3.593(3) Å].

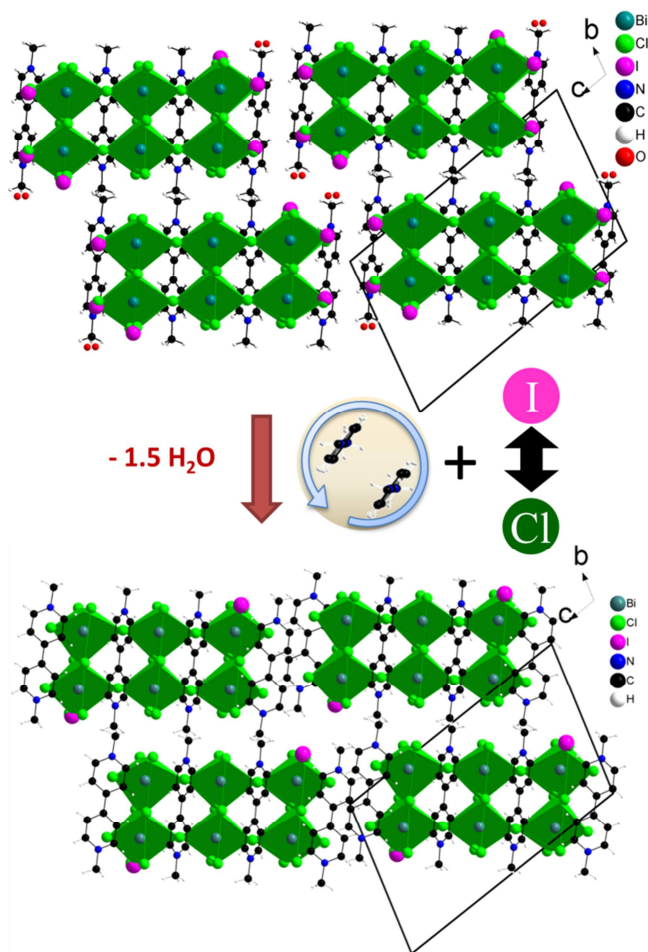


Fig. 2. 50 : Etape de déshydratation de  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}] \cdot 1.5 H_2O$  [**2aI<sub>0.4</sub>**] (haut) menant à  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$  [**2bI<sub>0.4</sub>**] (bas).

Les deux composés  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$  [**2bI<sub>0.4</sub>**] et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [**2b**] ont donc des caractéristiques structurales sensiblement identiques (Tableau 2. 14), avec cependant des propriétés de TCPI différentes : la faible quantité d'iode dans le solide (1.5% dans [**2bI<sub>0.4</sub>**]) diminue le processus de TCPI. Ceci semble en accord avec les résultats précédents qui montrent que les halogènes, autres que  $Cl^-$ , défavorisent ce type de processus.

Tableau 2. 14 : Paramètres communs entre  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [**2b**] et  $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$  [**2bI<sub>0.4</sub>**]

	Contacts $N^+ \dots Cl$ $\sum r_{vdw}(N \dots Cl) = 3.3 \text{ \AA}$	Contacts $Cl \dots Cl$ $\sum r_{vdw}(Cl \dots Cl) = 3.5 \text{ \AA}$	Angles dièdres
$(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$ [ <b>2b</b> ]	$d_{N4 \dots Cl10} = 3.366(4) \text{ \AA}$ $d_{N2 \dots Cl2} = 3.373(4) \text{ \AA}$ $d_{N1 \dots Cl8} = 3.381(4) \text{ \AA}$	$d_{Cl11 \dots Cl10} = 3.574(1) \text{ \AA}$	$9.57^\circ$ zone de clivage $4.07^\circ$ milieu de couche
$(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}]$ [ <b>2bI<sub>0.4</sub></b> ]	$d_{N4 \dots Cl10} = 3.346(7) \text{ \AA}$ $d_{N2 \dots Cl2} = 3.377(6) \text{ \AA}$ $d_{N1 \dots Cl8} = 3.387(6) \text{ \AA}$	$d_{Cl11 \dots Cl10} = 3.574(1) \text{ \AA}$	$9.88^\circ$ zone de clivage $3.05^\circ$ milieu de couche

## G - Conclusion

Cette étude fait suite à la publication d'un nouvel hybride chlorobismuthate de méthylviologène (MV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> (n=∞)<sup>[14]</sup> aux propriétés photochromes remarquables. Dans ce composé, l'origine du photochromisme est due à un transfert de charge photo-induit entre le donneur chlorobismuthate et l'accepteur viologène et mène à un état de charges séparées stable.

Afin de déterminer les principaux facteurs influençant un tel processus, nous avons synthétisé de nouveaux hybrides halométallates de viologène dont la plupart d'inscrivent dans la même série (V)<sub>n+1</sub>[M<sup>III</sup><sub>2n</sub>X<sub>8n+2</sub>] (V=méthylviologène et dérivés ; M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ; X=Cl, Br, I ; n=1,∞).

En faisant varier séparément certains paramètres (taille de l'anion, nature du métal, de l'halogène, du viologène) on a pu ainsi montrer que le changement de couleur photo-induit n'est possible qu'en présence de bismuth et de chlore, et plus précisément de l'anion chlorobismuthate de la série [Bi<sub>2n</sub>Cl<sub>8n+2</sub>], interagissant via des contacts courts du type N<sup>+</sup>...Cl<sub>équatorial</sub>.

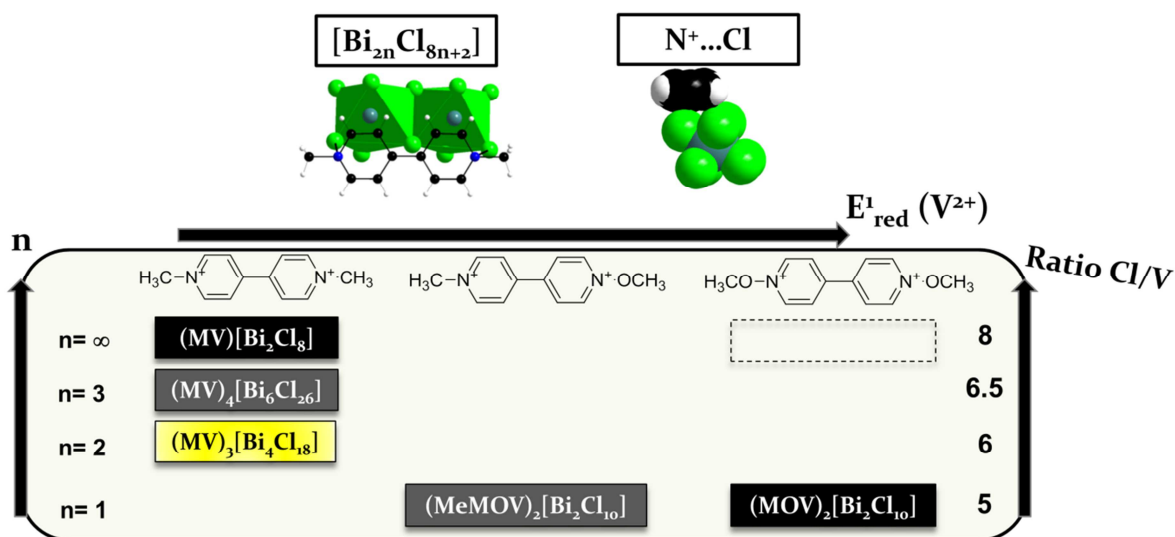


Fig. 2. 51 : Schéma récapitulatif des paramètres influençant les propriétés de TCPI des hybrides du système (V)<sub>n+1</sub>[Bi<sub>2n</sub>Cl<sub>8n+2</sub>] (V=MV<sup>2+</sup>, MeMoV<sup>2+</sup>, MoV<sup>2+</sup> ; n=1,2,3,∞)

Concernant le dication viologène on a pu observer que le changement de couleur photo-induit (dû à la présence du radical cation V<sup>•+</sup> dans le solide) est d'autant plus marqué que le viologène est un meilleur accepteur d'électron. La valeur élevée du potentiel redox associé au

couple  $V^{2+}/V^{\bullet+}$  ( $E_{red}^1$ ) semble en être le facteur clé et se traduit par une meilleure stabilisation du  $V^{\bullet+}$  dans le solide ainsi qu'à un meilleur rendement de photoconversion des  $V^{2+}$  en  $V^{\bullet+}$ .

Cette efficacité est également renforcée lorsque l'oligomère  $[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]^{(2n+2)-}$  est de plus en plus gros. Par analogie au complexes donneur<sub>zéolithe</sub>- $MV^{2+}$ -donneur<sub>arène</sub> la condensation progressive de l'anion renforce la densité électronique sur le donneur à l'interface avec l'accepteur (formalisé au ratio Cl/V) favorisant ainsi un meilleur transfert de charge.

Ces résultats permettent ainsi de mieux comprendre les propriétés de TCPI associées aux chlorobismuthates de viologène. Ils offrent une nouvelle perspective quant à la synthèse rationnelle de nouveaux matériaux « photochromes » en particulier en jouant sur la nature du viologène et l'obtention de chlorobismuthates de viologène incorporant des anions inorganiques condensés (rapport Cl/V maximum).

Il serait également intéressant de visualiser les différentes orbitales moléculaires (par calcul théorique), mises en jeu dans les interactions  $N^+...Cl$ , afin de déterminer la nature du recouvrement orbitaire et l'orientation des orbitales frontières entre l'anion chlorobismuthate et les orbitales p vides de l'azote (importance de l'angle  $N^+...Cl-Bi$  ?)

Enfin il sera intéressant de caractériser le donneur après irradiation afin de comprendre d'avantage les raisons de la réversibilité (partielle) ou la non-réversibilité du changement de couleur photo-induit dans les chlorobismuthates de viologène.



## H - Bibliographie

- [13] S. Sourisseau; N. Louvain; W. Bi; N. Mercier; D. Rondeau; F. Boucher; J.-Y. Buzaré; C. Legein, *Chem Mater*, **2007**, *19*, 600.
- [14] G. Xu; G. C. Guo; M. S. Wang; Z. J. Zhang; W. T. Chen; J. S. Huang, *Angew Chem Int Edit*, **2007**, *46*, 3249.
- [62] R. A. Wheeler; P. N. V. P. Kumar, *J Am Chem Soc*, **1992**, *114*, 4776.
- [77] B. Bednarska-Bolek; J. Zaleski; G. Bator; R. Jakubas, *J Phys Chem Solids*, **2000**, *61*, 1249.
- [119] W. H. Bi; N. Leblanc; N. Mercier; P. Auban-Senzier; C. Pasquier, *Chem Mater*, **2009**, *21*, 4099.
- [124] Z. Tang; A. M. Guloy, *J Am Chem Soc*, **1999**, *121*, 452.
- [127] I. D. Brown, *J Solid State Chem*, **1974**, *11*, 214.
- [128] Z.-F. Ju; Q.-X. Yao; W. Wu; J. Zhang, *Dalton T*, **2008**, 355.
- [130] H. Yoshikawa; S. Nishikiori, *Dalton Trans.*, **2005**, 3056.
- [142] Y. Chen; Z. Yang; C.-X. Guo; C.-Y. Ni; Z.-G. Ren; H.-X. Li; J.-P. Lang, *Eur J Inorg Chem*, **2010**, *2010*, 5326.
- [150] A. J. Bard; M. A. Fox, *Accounts Chem Res*, **1995**, *28*, 141.
- [151] M. R. Wasielewski, *Chem Rev*, **1992**, *92*, 435.
- [152] V. Ramamurthy; N. J. Turro, *Chem Rev*, **1993**, *93*, 585.
- [153] C. D. Lindstrom; X. Y. Zhu, *Chem Rev*, **2006**, *106*, 4281.
- [154] P. A. Muller. "Facteurs influençant le transfert d'électron photo-induit." Université de Fribourg, Fribourg, 2001.
- [155] L. J. Andrews, *Chem Rev*, **1954**, *54*, 713.
- [156] K. Morokuma, *Accounts Chem Res*, **1977**, *10*, 294.
- [157] S. M. Hubig; J. K. Kochi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 17578.
- [158] M. Alvaro; H. García; S. García; F. Márquez; J. C. Scaiano, *J Phys Chem B*, **1997**, *101*, 3043.
- [159] B. G. White, *Transactions of the Faraday Society*, **1969**, *65*, 2000.
- [160] P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis, and Application of the Salts of 4,4'-Bipyridine*. Wiley ed.; **1998**.
- [161] L. Michaelis; E. S. Hill, *The Journal of General Physiology*, **1933**, *16*, 859.

- [162] A. Trabolsi; N. Khashab; A. C. Fahrenbach; D. C. Friedman; M. T. Colvin; K. K. Cotí; D. Benítez; E. Tkatchouk; J.-C. Olsen; M. E. Belowich; R. Carmielli; H. A. Khatib; W. A. Goddard; M. R. Wasielewski; J. F. Stoddart, *Nat Chem*, **2010**, *2*, 42.
- [163] R. J. Mortimer, *Chem Soc Rev*, **1997**, *26*, 147.
- [164] R. J. Mortimer, *Electrochim Acta*, **1999**, *44*, 2971.
- [165] J.-H. Ryu; J.-H. Lee; S.-J. Han; K.-D. Suh, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *315*, 31.
- [166] J. Deng; C. Zhou; N. Song, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6865.
- [167] A. Nakahara; J. H. Wang, *J Phys Chem-Us*, **1963**, *67*, 496.
- [168] C. K. Prout; J. D. Wright, *Angew Chem Int Edit*, **1968**, *7*, 659.
- [169] A. J. Macfarlane; R. J. P. Williams, *Journal of the Chemical Society A*, **1969**, 1517.
- [170] C. K. Prout; P. Murray-Rust, *Journal of the Chemical Society A*, **1969**, 1520.
- [171] A. T. Poulos; C. K. Kelly; R. Simone, *J Phys Chem-Us*, **1981**, *85*, 823.
- [172] M. B. Inoue; M. Inoue; L. Machi; F. Brown; Q. Fernando, *Inorg Chim Acta*, **1995**, *230*, 145.
- [173] B. Scott; R. Willett; A. Saccani; F. Sandrolini; B. L. Ramakrishna, *Inorg Chim Acta*, **1996**, *248*, 73.
- [174] Z. Tang; A. P. Litvinchuk; H.-G. Lee; A. M. Guloy, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4752.
- [175] H. Place; B. Scott; R. D. Willett, *Inorg Chim Acta*, **2001**, *319*, 43.
- [176] J. Fujisawa; T. Ishihara, *Phys Rev B*, **2004**, *70*, 113203.
- [177] A. S. Abouelwafa; V. Mereacre; T. S. Balaban; C. E. Anson; A. K. Powell, *Crystengcomm*, **2010**, *12*, 94.
- [178] M.-S. Wang; G. Xu; Z.-J. Zhang; G.-C. Guo, *Chem Commun*, **2010**, *46*, 361.
- [179] Y. Chen; Z. Yang; C.-X. Guo; C.-Y. Ni; H.-X. Li; Z.-G. Ren; J.-P. Lang, *Crystengcomm*, **2011**, *13*, 243.
- [180] T. M. Bockman; S. M. Hubig; J. K. Kochi, *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, *62*, 2210.
- [181] P. M. S. Monk; N. M. Hodgkinson, *Electrochim Acta*, **1998**, *43*, 245.
- [182] H. Kamogawa; H. Suzuki, *B Chem Soc Jpn*, **1987**, *60*, 794.
- [183] S. A. Suchyta. "interpreting the unusually long transient signal in photo-excited methylviologen in water." Senior Honors Thesis, Ohio State University, 2010.
- [184] T. W. Ebbesen; G. Levey; L. K. Patterson, *Nature*, **1982**, *298*, 545.
- [185] T. W. Ebbesen; L. E. Manring; K. S. Peters, *J Am Chem Soc*, **1984**, *106*, 7400.

- [186] G. Jones; V. Malba, *Chem Phys Lett*, **1985**, *119*, 105.
- [187] S. J. Atherton; S. M. Hubig; T. J. Callan; J. A. Duncanson; P. T. Snowden; M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3137.
- [188] A. Hoermann; W. Jarzeba; P. F. Barbara, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 2006.
- [189] W. Jarzeba; K. Thakur; A. Hoermann; P. F. Barbara, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 2016.
- [190] W. Jarzeba; S. Pommeret; J.-C. Mialocq, *Chem Phys Lett*, **2001**, *333*, 419.
- [191] J. Peon; X. Tan; J. D. Hoerner; C. Xia; Y. F. Luk; B. Kohler, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, *105*, 5768.
- [192] S. Pommeret; J.-C. Mialocq; B. Tokarczyk; W. Jarzeba, *Res Chem Intermediat*, **2001**, *27*, 795.
- [193] J. Petersson; M. Eklund; J. Davidsson; L. Hammarström, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, *114*, 14329.
- [194] P. M. S. Monk; N. M. Hodgkinson; R. D. Partridge, *Dyes Pigments*, **1999**, *43*, 241.
- [195] R. S. Mulliken, *J Am Chem Soc*, **1950**, *72*, 600.
- [196] K. B. Yoon, *Chem Rev*, **1993**, *93*, 321.
- [197] H. J. D. McManus; C. Finel; L. Kevan, *Radiat Phys Chem*, **1995**, *45*, 761.
- [198] Y. S. Park; S. Y. Um; K. B. Yoon, *J Am Chem Soc*, **1999**, *121*, 3193.
- [199] H. García; H. D. Roth, *Chem Rev*, **2002**, *102*, 3947.
- [200] E. L. Clennan, *Coordin Chem Rev*, **2004**, *248*, 477.
- [201] K. B. Yoon; J. K. Kochi, *J Am Chem Soc*, **1988**, *110*, 6586.
- [202] W. S. Szulbinski, *Inorg Chim Acta*, **1998**, *269*, 253.
- [203] H. Yoshikawa; S. Nishikiori, *Chem. Lett.*, **2000**, 142.
- [204] H. Yoshikawa; S.-i. Nishikiori; K. Suwinska; R. Luboradzki; J. Lipkowski, *Chem Commun*, **2001**, 1398.
- [205] H. Yoshikawa; S. Nishikiori; T. Watanabe; T. Ishida; G. Watanabe; M. Murakami; K. Suwinska; T. Luboradzki; J. Lipkowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1907.
- [206] H. Yoshikawa; S. Nishikiori; T. Ishida, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 9261.
- [207] L. A. Vermeulen; J. L. Snover; L. S. Sapochak; M. E. Thompson, *J Am Chem Soc*, **1993**, *115*, 11767.
- [208] L. A. Vermeulen; M. E. Thompson, *Chem Mater*, **1994**, *6*, 77.
- [209] M. Kaneko; A. Yamada, *Photochem Photobiol*, **1981**, *33*, 793.
- [210] B. Xiang; L. Kevan, *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 5120.

- [211] S. Dai; M. E. Sigman; E. L. Burch, *Chem Mater*, **1995**, 7, 2054.
- [212] Y. Mao; N. E. Breen; J. K. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 9909.
- [213] Y. Kotani; A. Matsuda; M. Tatsumisago; T. Minami, *J Mater Chem*, **2000**, 10, 2765.
- [214] Y. Hirshberg, *Compt. rend.*, **1950**, 231, 903.
- [215] E. M. Kosower; J. L. Cotter, *J Am Chem Soc*, **1964**, 86, 5524.
- [216] L. C. Cao; Y. C. Wang, *Prog Chem*, **2008**, 20, 1353.
- [217] L. C. Cao; M. Mou; Y. C. Wang, *J Mater Chem*, **2009**, 19, 3412.
- [218] Y. Pellegrin; F. Odobel, *Coordin Chem Rev*, **2010**, *In Press*, *Corrected Proof*.
- [219] M. Gratzel, *Nature (London, U. K.)*, **2001**, 414, 338.
- [220] M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2004**, 164, 3.
- [221] S. Sankararaman; K. B. Yoon; T. Yabe; J. K. Kochi, *J Am Chem Soc*, **1991**, 113, 1419.
- [222] M. Graetzel, *Accounts Chem Res*, **1981**, 14, 376.
- [223] R. Jakubiak; A. H. Francis, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 362.
- [224] M. Alvaro; G. A. Facey; H. García; S. García; J. C. Scaiano, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 18173.
- [225] T. Ishida; M. Murakami; G. Watanabe; H. Yoshikawa; S. Nishikiori, *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, **2003**, 2, 14.
- [226] M. Ito; H. Sasaki; M. Takahashi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91, 3932.
- [227] S. H. R. Brienne; R. P. Cooney; G. A. Bowmaker, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 1355.
- [228] B. Hennessy; S. Megelski; C. Marcolli; V. Shklover; C. Bärlocher; G. Calzaferri, *The Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 3340.
- [229] E. G. Tulsky; J. R. Long, *Chem Mater*, **2001**, 13, 1149.
- [230] M. G. Kanatzidis; Y. Park, *Chem Mater*, **1990**, 2, 99.
- [231] E. A. Axtell; J. H. Liao; Z. Pikramenou; Y. Park; M. G. Kanatzidis, *J Am Chem Soc*, **1993**, 115, 12191.
- [232] Y.-J. Lu; J. A. Ibers, *Comments on Inorganic Chemistry*, **1993**, 14, 229.
- [233] N. Leblanc; W. H. Bi; N. Mercier; P. Auban-Senzier; C. Pasquier, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5824.
- [234] M. Wojtas; G. Bator; R. Jakubas; J. Zaleski; B. Kosturek; J. Baran, *J Solid State Chem*, **2003**, 173, 425.

- [235] G. V. Gridunova; E. A. Ziger; V. M. Koshkin; Y. T. Struchkov; V. Shklover, *Zh. Neorg. Khim.*, **1988**, 33, 1718.
- [236] B. Jaschinski; R. Blachnik; H. Reuter, *Z. Naturforsch. B*, **1998**, 53, 565.
- [237] M. Atanasov; D. Reinen, *J Am Chem Soc*, **2002**, 124, 6693.
- [238] P. Pyykko, *Chem Rev*, **1988**, 88, 563.
- [239] C. L. Bird; A. T. Kuhn, *Chem Soc Rev*, **1981**, 10, 49.
- [240] E. D. Lorange; W. H. Kramer; I. R. Gould, *J Am Chem Soc*, **2002**, 124, 15225.
- [241] T. W. Ebbesen; G. Ferraudi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1983**, 87, 3717.

## *Conclusion générale*

Au cours de ces trois années de thèse l'objectif a consisté à la synthèse (organique et inorganique) et à la caractérisation (par diffraction des rayons X, analyse thermique, mesures physiques) d'hybrides organique-inorganique de type halobismuthates et haloantimonates de viologène, ce dernier étant un dication bien connu en tant que fort accepteur d'électron.

Au cours du **chapitre 1**, on s'est intéressé à la synthèse et à l'étude des propriétés diélectriques (constante diélectrique, pyroélectricité et ferroélectricité) d'une nouvelle famille de composés  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$  ( $MV$ =méthylviologène ;  $M^{III}=\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$  ;  $X, X'=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ), dans laquelle le viologène ( $MV^{2+}$ ) stabilise des chaînes 1D  $[M^{III}(X,X')_5]^{2-}_{\infty}$  originales d'octaèdres trans-connectés. En premier résultat, nous avons obtenu, par méthode solvothermale, le composé  $(MV)[\text{BiBr}_5]_{\infty}$  dont la structure, basée sur un arrangement en damier de chaînes 1D bromobismuthates séparées par des dication  $MV^{2+}$ , est centrosymétrique à température ambiante (phase  $\beta$  paraélectrique) et devient polaire en dessous de  $-30^{\circ}\text{C}$  [(phase  $\alpha$  de groupe  $P2_1 (C_2)$ ]. Cependant, la polarité des chaînes polaires adjacentes est presque opposée, l'axe  $2_1$  du système monoclinique étant perpendiculaire à l'axe des chaînes, ce qui implique une valeur de polarisation rémanente ( $Pr$ ) très faible dans la phase basse température. D'autres hybrides ont été synthétisés en jouant sur la nature du cation métallique ( $M^{III}$ ) et sur la nature de l'halogène ( $X^-$ ), incluant des mixtes d'halogène ( $X^-, X'$ ). L'objectif était d'obtenir des sels polaires à température ambiante, de structure type  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$ , dans lesquels les chaînes polaires sont toutes orientées dans le même sens, augmentant ainsi la résultante polaire globale du matériau et de surcroît sa réponse diélectrique. La substitution de  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Sb}^{3+}$  et/ou  $\text{Cl}^-$  par  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$  dans les réactifs de départ a permis, entre autres, d'obtenir des sels effectivement polaires à température ambiante du type  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$ , qui cristallisent dans les groupes  $C_2, C_s$  et  $C_4$ . Sur les douze composés polaires obtenus, six présentent des conditions optimales pour être ferroélectriques, avec des chaînes polaires orientées dans le même sens (groupes  $C_s$  et  $C_4$ ). Un de ces hybrides, de formule  $(MV)[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$ , (groupe d'espace  $P4nc, (C_4)$ ) a été démontré comme ferroélectrique. Les mesures ont permis de tracer les cycles d'hystérésis  $P=f(E)$  à différentes températures caractéristique d'un matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente ( $Pr$ ), de l'ordre de  $70\text{-}80 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  apparaît comme la valeur la plus importante atteinte à ce jour dans le cas de ferroélectriques hybrides organique-inorganique.  $(MV)[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$  peut donc être

considéré comme le premier d'une série de composés de la nouvelle famille de ferroélectriques  $(MV)[M^{III}(X,X')_5]_{\infty}$ . Les caractéristiques diélectriques des autres sels de symétrie 4mm, à savoir l'isotype  $(MV)[SbI_3Cl_2]_{\infty}$  (P4nc) et le composé  $(MV)[SbBr_{3.8}I_{1.2}]_{\infty}$  (I4<sub>1</sub>cd), et de ceux de symétrie C<sub>s</sub> seront prochainement étudiées. Il sera finalement intéressant d'observer s'il est possible, en variant de manière rationnelle la nature du métal, de l'halogène, et à plus long terme, en variant la nature du viologène (V<sup>2+</sup>), de concevoir des matériaux ferroélectriques hybrides (cristallins ou sous forme de films minces) aux paramètres caractéristiques modulables (polarisation rémanente (Pr), champ coercitif (Ec), constante diélectrique (ε')...).

Au cours du **chapitre 2** on s'est intéressé à une autre famille de composés du type  $(V)_{n+1}[M^{III}_{2n}X_{8n+2}]$  (V<sup>2+</sup>=méthylviologène et dérivés ; M<sup>III</sup>=Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> ; n=1,2,3,∞). Cette étude fait suite à la publication d'un nouvel hybride chlorobismuthate de méthylviologène  $(MV)[Bi_2Cl_8]_{\infty}$  (n=∞) aux propriétés photochromes remarquables. Dans ce composé le photochromisme est dû à un transfert de charge photo-induit (TCPI), de l'anion chlorobismuthate (donneur) vers le dication viologène (accepteur), et mène à un état de charge séparé stable. Afin de déterminer les différents paramètres clés qui peuvent influencer un tel processus de TCPI, nous avons synthétisé d'autres composés d'architecture comparable puisqu'ils sont bâtis à partir d'une même « brique »  $(V)_2[Bi_2X_{10}]$ . Il a ainsi été possible de comparer qualitativement les sels deux à deux afin d'établir une relation entre la structure des matériaux et leurs propriétés optiques. En faisant varier la nature du métal, de l'halogène, la taille de l'anion, modifiant également les interactions à l'interface donneur/accepteur, on a pu montrer que le processus de transfert de charge photo-induit n'est possible qu'en présence d'un anion exclusivement constitué de bismuth et de chlore, typiquement un anion de la série  $[Bi_{2n}Cl_{8n+2}]^{(2n+2)-}$ . De plus, certains paramètres favorisent le processus de TCPI, à savoir la présence de contacts courts N<sup>+</sup>...Cl<sub>équatorial</sub>, entre l'azote des pyridiniums et les chlorures équatoriaux du réseau inorganique, ou encore un rapport élevé entre le donneur et l'accepteur (formalisé au ratio Cl/MV<sup>2+</sup>). On a également noté que le changement de couleur photo-induit est d'autant plus marqué que le dication viologène (V<sup>2+</sup>) est un meilleur accepteur d'électron. La valeur élevée du potentiel redox V<sup>2+</sup>/V<sup>•+</sup> (E<sup>1</sup><sub>red</sub>) permet à priori une meilleure stabilisation du radical viologène (V<sup>•+</sup>) dans le solide, entité qui est responsable de la coloration en noir du matériau après irradiation, ainsi qu'à un meilleur rendement de photoconversion.

# Annexe A : Partie Expérimentale

## Sommaire

<b>A.1</b>	<b>Appareillages .....</b>	<b>161</b>
A.1.1	Diffraction des rayons X sur Monocristal .....	161
A.1.2	Diffraction des rayons X sur poudre.....	161
A.1.3	Analyses Thermiques .....	161
A.1.4	Préparation et irradiation des échantillons.....	161
A.1.5	Analyses Spectroscopiques .....	162
A.1.6	Caractérisation électrochimique .....	162
A.1.7	Mesures Diélectriques .....	163
<b>A.2</b>	<b>Synthèse des précurseurs « viologène ».....</b>	<b>169</b>
A.2.1	Viologènes Symétriques.....	169
A.2.1.a	Aminoviologène – AmV <sup>2+</sup> .....	169
A.2.1.b	Méthoxyviologène – MoV <sup>2+</sup> .....	172
A.2.1.c	Cyanométhylviologène - CMV <sup>2+</sup> .....	173
A.2.2	Viologènes Dissymétriques.....	175
A.2.2.a	Méthylméthoxyviologène – MeMoV <sup>2+</sup> .....	175
A.2.2.b	Aminométhylviologène – AmMeV <sup>2+</sup> .....	176
<b>A.3</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>178</b>
<b>A.4</b>	<b>Synthèse Solvothermale.....</b>	<b>179</b>
A.4.1	Mode opératoire .....	179
A.4.2	Caractérisation.....	182
A.4.2.1	(MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ], 1,7 H <sub>2</sub> O [1a] et (MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] [1b].....	182
A.4.2.2	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ], 1.7 H <sub>2</sub> O [2a] et (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b].....	183
A.4.2.3	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ], 1,5 H <sub>2</sub> O [2aI <sub>0,4</sub> ] et (MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ] [2bI <sub>0,4</sub> ].....	184
A.4.2.4	Solution Solide (MV)[BiCl <sub>5-x</sub> Br <sub>x</sub> ] <sub>∞</sub> 0 ≤ x ≤ 5.....	185
A.4.2.5	(MV)[BiI <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	187
A.4.2.6	(MV)[BiI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	187
A.4.2.7	Solution Solide (MV)[SbCl <sub>5-x</sub> Br <sub>x</sub> ] <sub>∞</sub> 0 ≤ x ≤ 5 .....	190
A.4.2.8	(MV)[SbBr <sub>3,8</sub> I <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	191
A.4.2.9	(AmV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	191
<b>A.5</b>	<b>Synthèse par diffusion lente liquide-gaz.....</b>	<b>192</b>
A.5.1	Mode opératoire .....	192



A.5.2	Caractérisation .....	194
A.5.2.1	(MOV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4].....	194
A.5.2.2	(MOV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] [4 <sub>Br</sub> ].....	195
A.5.2.3	(MeMOV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [5] .....	195
A.5.2.4	(MV)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	196
<b>A.6</b>	<b>Synthèse par diffusion lente liquide-liquide. ....</b>	<b>197</b>
A.6.1	Mode opératoire.....	197
A.6.2	Caractérisation .....	198
A.6.2.1	(CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [6].....	198

## **A.1 Appareillages**

### **A.1.1 Diffraction des rayons X sur Monocristal**

L'ensemble des structures cristallines présentées dans l'exposé de ces travaux ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Kappa-CCD Bruker-Nonius équipé d'un tube avec une anticathode au molybdène, et un monochromateur de graphite (radiation Mo  $k_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les données ont été corrigées de l'absorption à l'aide des programmes SADABS ou (Bruker). La résolution structurale a été réalisée à l'aide de la suite logicielle WingX implémentant les programmes SHELXL97 et PLATON. De manière générale, la résolution est réalisée par les méthodes directes ou de Patterson suivant les cas, ceci permettant de localiser les atomes les plus lourds, et les autres atomes étant localisés par Fourier-Différence. Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des facteurs de déplacement atomique anisotropes et les hydrogènes ont tous été placés de manière contrainte (commande HFIX sous SHELXL97).

### **A.1.2 Diffraction des rayons X sur poudre**

Les diagrammes de diffraction sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (radiation Cu  $K_{1;2}$ ) équipé d'un détecteur linéaire "ultra-rapide" Vantec et d'une chambre en température TTK-450 Anton-Paar.

### **A.1.3 Analyses Thermiques**

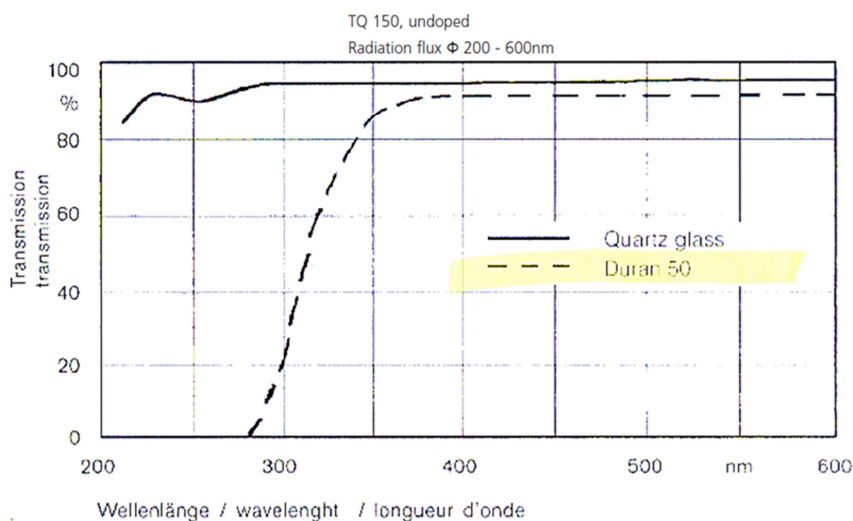
Les analyses thermiques ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique) et DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont été réalisées à l'aide des appareils TA-TGA-2050 et TA-DSC-2010, sous atmosphère d'azote, et en utilisant communément des rampes de consigne de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### **A.1.4 Préparation et irradiation des échantillons.**

Tous les échantillons soumis à une irradiation Uv-Visible ont été préparés de la manière suivante :

Une faible quantité du composé (cristaux ou poudre) est déposée et coincée entre deux lames de quartz que l'on fixe entre-elles avec du parafilm<sup>®</sup>. Les lames sont ensuite positionnées à 20cm d'une lampe TQ150 Heraeus (150W) placée dans un tube Duran-50. Le domaine de

longueur d'onde d'irradiation effectif est compris entre 300 et 600 nm (flux max à 366 nm). Les échantillons ont été irradiés en moyenne sur une nuit.



### A.1.5 Analyses Spectroscopiques

#### UV-Visible :

L'ensemble des spectres UV-Visible ont été collectés sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 muni d'une sphère d'intégration PELA-1050. Les spectres, mesurés sur des échantillons (cristaux ou poudres cristallines) coincés entre deux lames de quartz, ont été mesurés en réflectance sur un intervalle de 250-1200 nm. L'absorbance est donnée en Unité Arbitraire.

#### RMN :

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker 300 ou 500 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS utilisé comme référence. Les abréviations s, se, d correspondent respectivement à singulet, singulet élargi et doublet.

### A.1.6 Caractérisation électrochimique

Les potentiels de réduction des différents viologènes ont été déterminés par voltamétrie cyclique et sont donnés en V vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Les mesures ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes munie d'une milli-électrode de travail en platine, d'un fil de platine agissant comme contre-électrode et d'un fil d'Argent utilisé comme quasi électrode de référence. Les mesures électrochimiques ont été déterminées dans du DMF anhydre (avec une concentration en viologène de 10<sup>-4</sup> M), en présence de TBAP (à 0.1 M) comme électrolyte support, sous atmosphère inerte et sans présence d'eau (H<sub>2</sub>O < 1 ppm, O<sub>2</sub> < 1 ppm). Les voltammogrammes

ont été enregistrés sur un potentiostat Biologic SP150 incluant une compensation de la chute ohmique. L'erreur sur la valeur des potentiels a été estimée à environ  $\pm 5\text{mV}$  après plusieurs mesures.

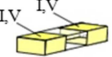
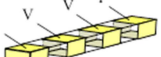
### A.1.7 Mesures Diélectriques

L'ensemble des mesures a été effectué sur monocristaux ou sur pastilles (poudre cristalline compressée sous 14 bars de pression).

#### ➤ Principe de mesure et préparation des échantillons.

Le principe consiste à mesurer la réponse diélectrique (conductivité, constante diélectrique, pyroélectricité, ferroélectricité...) du matériau à travers une section de l'échantillon définie entre deux électrodes d'or ou d'argent. Dans la mesure du possible on préférera l'or à l'argent en raison d'une meilleure dilatation thermique de l'or et de sa meilleure stabilité chimique face au matériau.

Les mesures sont effectuées dans le sens de la longueur du cristal (mesure longitudinale) ou perpendiculairement (mesure transverse), les électrodes possédant 2 ou 4 contacts selon le type d'échantillon (isolant, *(semi)*-conducteur) et/ou le type de mesure :

Mesure	2 Points	4 Points
Longitudinale		

L'application des électrodes s'effectue selon le schéma suivant :

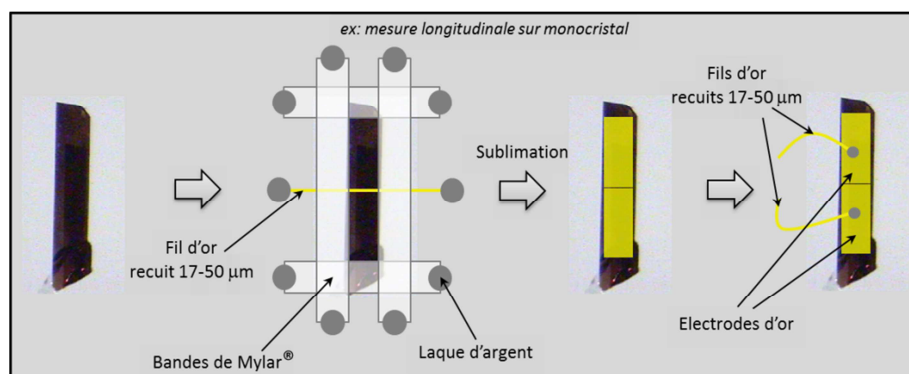


Figure A. 1 : Schéma d'application des électrodes

Etant donné que le dépôt d'or s'effectue par sublimation il est nécessaire de préparer l'échantillon de telle sorte qu'il puisse être maintenu à la verticale tout en offrant une surface

de sublimation fixe. Pour ce faire, on élabore un « masque » à l'aide de bande de Mylar<sup>®</sup> que l'on fixe à une lame de verre avec de la laque d'argent. Dans le cas d'une mesure de résistivité, une fine section de l'échantillon est ajoutée en recouvrant le matériau avec du fil d'or de 17 à 50  $\mu\text{m}$ . Le dépôt d'or, de l'ordre de 50 nm d'épaisseur, est ensuite effectué au moyen d'un évaporateur de type effet Joule, et de marque Alcatel. Les électrodes sont ensuite reliées à une source de tension à l'aide de fils d'or (de 17 à 50  $\mu\text{m}$ ) fixés sur une broche avec de la laque d'argent.

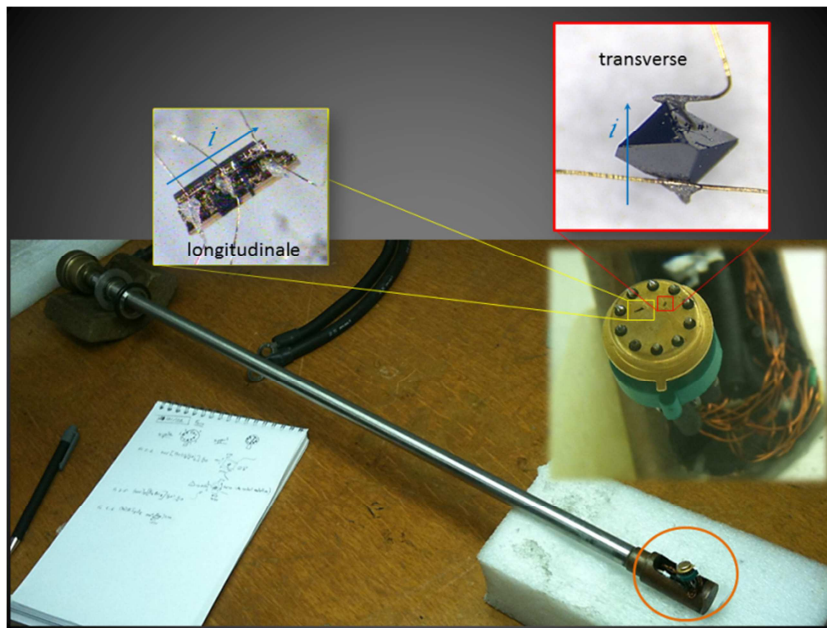


Figure A. 2 : Dispositif expérimental de mesure électrique sur monocristal et sous vide

La broche est ensuite insérée dans une « canne » (Figure A. 2). Ce dispositif permet de placer les échantillons sous vide afin, d'une part, d'éviter tout phénomène électrique parasite (arcs électriques, claquages) qui pourraient être dus à la présence d'eau à la surface de l'échantillon et d'autre part, lors de mesures en température, d'obtenir des vitesses de refroidissement plus lentes, protégeant ainsi l'échantillon d'un éventuel choc thermique.

### ➤ Mesure de constante diélectrique

#### *Principe de mesure*

L'ensemble des constantes diélectriques associées aux matériaux a été obtenu au moyen d'un analyseur d'impédance ( $Z$ ) RLC bridge HIOKI 3532-50. Dans tous les cas il s'agit d'une mesure transverse à 4 points (2 fils d'or sur chaque électrode). Le schéma des composants ainsi que le circuit équivalent associé (en parallèle) sont représentés ci-dessous :

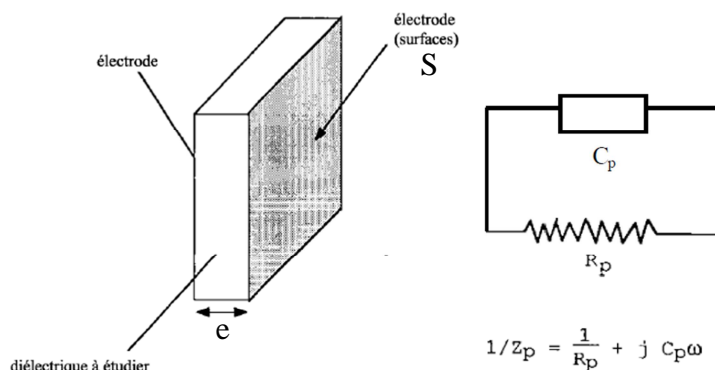


Figure A. 3 : Schéma d'un diélectrique et du circuit équivalent (en parallèle)

Calcul de la constante diélectrique à partir de l'impédance complexe :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + jC_p\omega \quad \text{avec} \quad C_p = \epsilon * C_o = (\epsilon' + j\epsilon'')\epsilon_0 \frac{S}{e}$$

$$Y(T, \omega) = \frac{1}{Z} = G + jB \quad \text{avec} \quad G = \frac{1}{R_p} + \frac{S\epsilon_0}{e} |\epsilon''| \omega \quad \text{et} \quad B = \frac{S\epsilon_0}{e} \epsilon' \omega$$

Donc  $\epsilon' = \frac{B}{\omega \epsilon_0 S} \frac{e}{S}$  et  $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$  avec  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$

Un signal à la fréquence  $\omega$  est envoyé sur un diélectrique de surface  $S$  et d'épaisseur  $e$ . L'appareil mesure simultanément la tension  $V = V_0 e^{i\omega t}$  et le courant  $I = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$  traversant l'échantillon permettant ainsi à l'appareil de calculer l'impédance complexe  $Z = V/I$ . Les valeurs  $G$ ,  $B$ ,  $C_p$  et  $R_p$ , sont ensuite affichées après avoir été calculées grâce aux formules précédentes. On en déduit les valeurs  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  du matériau de même que ses pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ).

➤ **Mesure de conductivité  $\sigma = f(T)$  et calcul du gap électronique associé.**

L'ensemble des courbes de conductivité ont été obtenues sur monocristaux, en mesure transverse ou longitudinale et en adoptant une configuration à 2 points. S'agissant pour notre étude de matériau isolant ou semi-conducteur le principe consiste à mesurer, à l'aide d'un Keithley 6487, la variation du courant ( $i$ ) en fonction de la température ( $T$ ) aux bornes d'un échantillon soumis à une tension fixe ( $V_{\text{fixe}}$ ). La courbe de variation de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de la température est ensuite obtenue après les étapes suivantes :

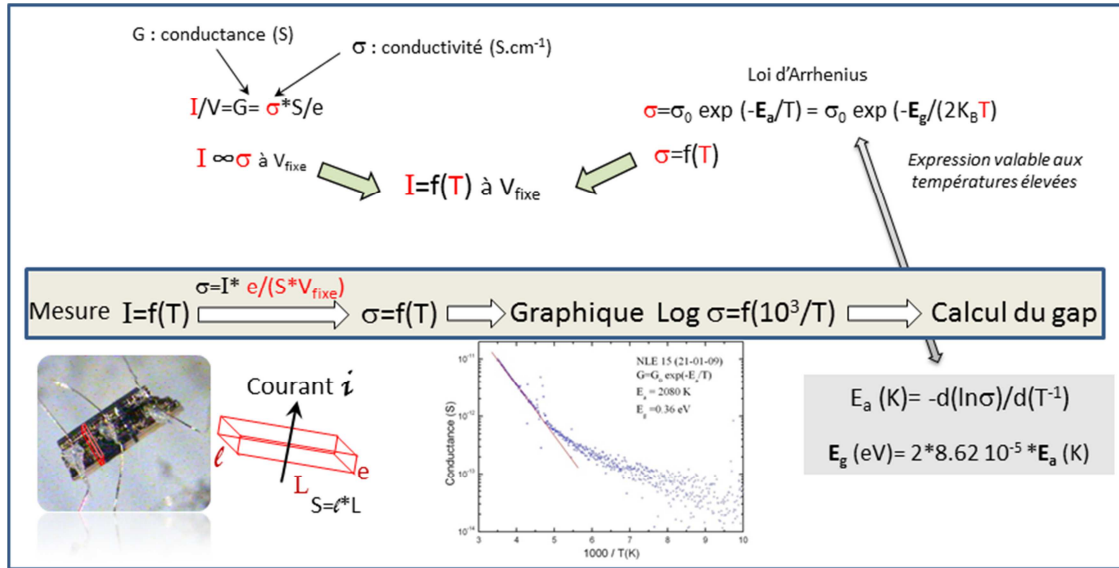


Figure A. 4 : Etapes successives permettant de tracer la courbe de conductivité  $\log \sigma = f(10^3/T)$ , et d'extraire le gap électronique

Notons néanmoins que la conductivité du matériau a été calculée avec l'hypothèse que le courant traverse l'échantillon sur toute son épaisseur. En effet, étant donné que l'échantillon est anisotrope, l'application du courant en surface ne donne aucune garantie que le courant pénètre en profondeur.

Le gap électronique est ensuite extrait de la courbe  $\sigma=f(T)$ , obéissant à la loi d'Arrhenius, en déterminant le coefficient directeur de la droite  $\ln(\sigma)=f(T^{-1})$ .

➤ **Mesure de polarisation et extraction du cycle d'hystérésis ferroélectrique  $P=f(E)$**

Les mesures de polarisation ont été effectuées sur monocristal, en mesure longitudinale, et en adoptent une configuration à 2 points. La méthode permettant de tracer le cycle d'hystérésis de polarisation  $\mathbf{P}$  en fonction du champ électrique  $\mathbf{E}$  appliqué est basée sur la méthode de Bauer<sup>[242]</sup> et a été adaptée par Dickens et *al.* pour la caractérisation de certains polymères ferroélectriques.<sup>[243]</sup>

Cette méthode ne s'applique qu'à des composés polaires. Elle consiste dans un premier temps à mesurer la variation du courant de déplacement  $\mathbf{i}_D$  aux bornes de l'axe polaire d'un échantillon soumis à une tension  $\mathbf{V}$  sinusoïdale. Dans le cas d'un ferroélectrique idéal l'expression du courant de déplacement est sous la forme :

$$i_D = i_R + i_C + i_P = \frac{V}{R} + C \frac{dV}{dt} + A \frac{dP}{dt}$$

avec  $V=V_0 \sin(2\pi ft)$  la tension appliquée de fréquence  $f$ ,  $R$  et  $C$  respectivement la résistance et la capacité de l'échantillon,  $A$  la surface de contact,  $P$  la polarisation ferroélectrique et  $t$  le temps. Les trois composantes du courant de résistance  $i_R$ , capacitif  $i_C$  et de polarisation  $i_P$  sont décomposées sur la figure ci-dessous (d'après réf.<sup>[243]</sup>).

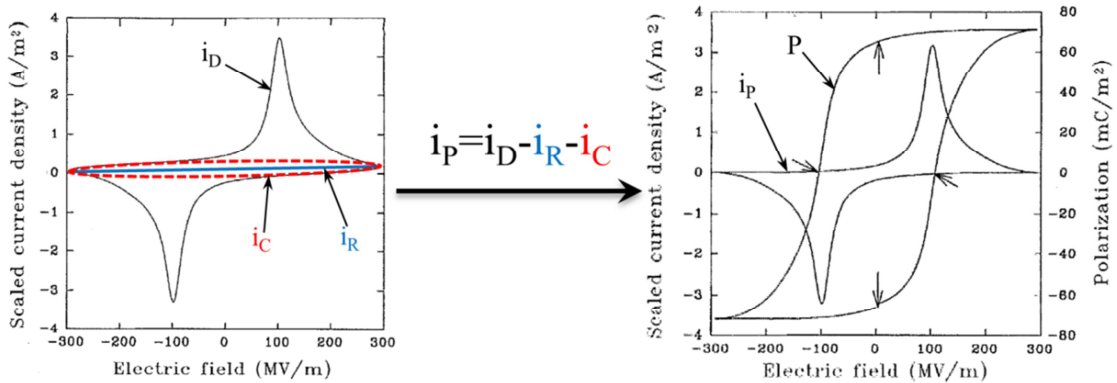


Figure A. 5 : Tracé des courbes  $i_P = f(E)$  et  $P=f(E)$  après élimination des composantes résistives  $i_R$  et capacitives  $i_C$ .

Il s'agit d'extraire le courant de polarisation  $i_P$  du courant total  $i_D$  en éliminant « manuellement » les composantes de courant résistif  $i_R$  et capacitif  $i_C$ . Etant donné que la tension appliquée est sinusoïdale, il est plus facile de séparer les différentes composantes.

En considérant que  $R$  est indépendant de  $V$ , la composante  $i_R=V/R$  peut être calculée pour chaque valeur de  $V$  en déterminant le coefficient directeur  $1/R$  de la droite passant par les points  $(V^+_{max}, i^+_{max})$  et  $(V^-_{max}, i^-_{max})$  (en bleu Figure A. 5).

Dans l'hypothèse où le courant total n'est dû qu'à un effet capacitif,  $i_C=CdV/dt$  adopte la forme d'une ellipse d'équation :  $(\frac{V}{V_0})^2 + (\frac{i_C}{2\pi f C V_0})^2 = 1$  avec  $V=V_0 \sin(2\pi ft)$  (ellipse en rouge-Figure A. 5). Les paramètres  $V_0$  et  $f$  étant connus, il est possible de déterminer  $C$  et calculer  $i_C$  pour chaque valeur de  $V$  et de le soustraire au courant de déplacement  $i_D$ . Une autre méthode consiste à imposer une tension sinusoïdale de très faible fréquence (de l'ordre de quelques mHz) de sorte que le temps nécessaire à la charge et décharge du condensateur soit négligeable devant l'intervalle de mesure du courant  $i_D$ .<sup>[244]</sup>

Après soustraction des valeurs  $i_R(V)$  et  $i_C(V)$  aux valeurs du courant total  $i_D(V)$  il est ainsi possible de tracer la courbe de variation du courant de polarisation ferroélectrique  $i_P$  en



fonction du champ  $\mathbf{E}(t)$  appliqué (avec  $E=V/L$  [ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ],  $L$  étant l'épaisseur de l'échantillon). L'intégration de  $\mathbf{i}_P$  par rapport au temps permet ensuite de tracer le cycle d'hystérésis ferroélectrique  $P=f(E)$  caractéristique d'un matériau ferroélectrique (Figure A. 5).

Afin de valider le caractère purement ferroélectrique du matériau, on trace plusieurs cycles  $P=f(E)$  à différentes températures. Au fur et à mesure que la température se rapproche de  $T_c$  on doit observer une diminution du champ coercitif  $\mathbf{E}_c$  associé à un rétrécissement de l'hystérésis. A  $T \ll T_c$  on doit observer l'effet inverse soit une augmentation du champ coercitif associé à un élargissement de l'hystérésis.

➤ **Mesure de pyroélectricité et tracé de la courbe  $P=f(T)$**

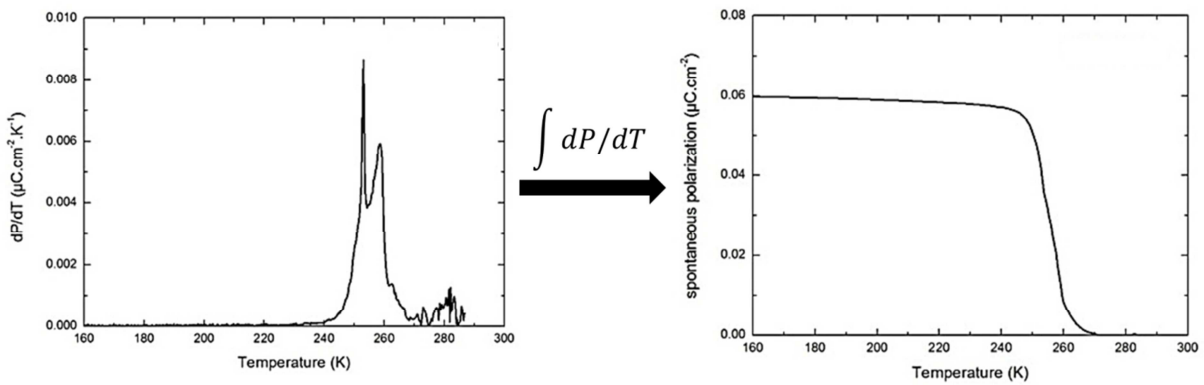


Figure A. 6 : Tracé de la courbe  $P=f(T)$

Les mesures pyroélectriques ont été effectuées sur monocristal, en imposant une tension selon l'axe polaire de l'échantillon (mesure longitudinale en 2 points). La méthode consiste, dans un premier temps, à lentement refroidir un échantillon soumis à une tension  $\mathbf{V}$  continue (le sens du champ  $E=V/l$ , en [ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ], est donc imposé). Il s'agit ensuite de réchauffer rapidement l'échantillon, et de mesurer simultanément, à tension nulle, le courant de polarisation  $\mathbf{i}=dP/dt$ , la température  $\mathbf{T}$ , et le temps  $\mathbf{t}$ . L'expression du courant peut ensuite se décomposer de la manière suivante :

$$i(t) = \frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dT} * \frac{dT}{dt}$$

En connaissant  $\mathbf{T}$  et  $\mathbf{t}$ , il est possible de calculer  $dP/dT= i/(dT/dt)$ . L'intégration de  $dP/dT$  permet de tracer la courbe  $P=f(T)$  caractéristique, de variation de la polarisation  $\mathbf{P}$  en fonction de la température (Figure A. 6).

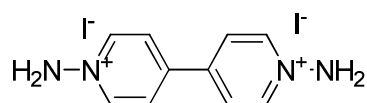
## A.2 Synthèse des précurseurs « viologène »

### A.2.1 Viologènes Symétriques

#### A.2.1.a Aminoviologène – AmV<sup>2+</sup>

En accord avec la littérature<sup>[245]</sup>, On dissout dans un ballon 3.9 g de 4-4'-bipyridine ( $2,49 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 15 mL d'eau distillée à 70°C, sous agitation. On ajoute ensuite, goutte à goutte pendant 15 minutes, une solution d'acide hydroxylamino-O-sulfonique (5.67 g ;  $5 \cdot 10^{-2}$  mol, dans 10 mL d'eau distillée) préalablement neutralisé par 10 mL d'une solution aqueuse de KOH 5M, à 0°C. Après l'ajout complet on laisse refroidir le mélange pendant 45 minutes puis on ajoute une solution de carbonate de potassium (3.45g dans 5 mL d'eau distillée). Le précipité formé (sulfate de potassium) est complété par l'addition de 150 mL de méthanol et filtré sur fritté n°4. Au filtrat jaune « fluo » on ajoute progressivement l'halogénure d'acide correspondant afin de précipiter le sel attendu :

✚ Diodure de 1,1'-diamino-4,4'-bipyridinium (*AmV*)I<sub>2</sub> :



Mw= 442.04

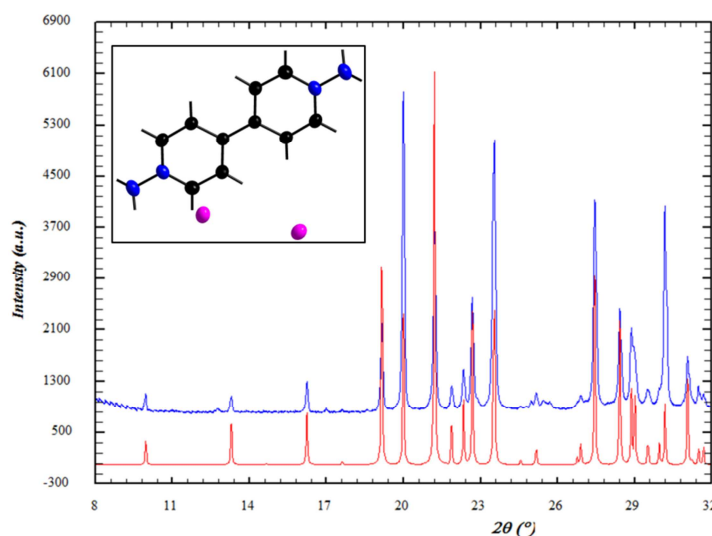
On ajoute de l'acide iodhydrique (57%, d=1,7) jusqu'à l'obtention d'un précipité scintillant couleur or (pH=5). Le précipité est filtré sur fritté n°4, rincé à l'acétone puis séché sous vide. On obtient 3.46 g (31%) de (*AmV*)I<sub>2</sub> sous la forme de paillettes d'or. (mp=210°C)

#### Résumé des données cristallographiques de (*AmV*)I<sub>2</sub> :

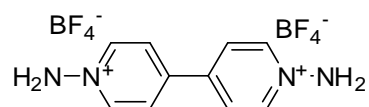
Identification code	sad
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	442.04
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/a
Unit cell dimensions	a = 7.73700(10) Å    alpha = 90 deg. b = 10.06200(10) Å    beta = 102.60 deg. c = 9.09440(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	690.937(14) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.125 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.533 mm <sup>-1</sup>
F(000)	412
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm

Theta range for data collection 3.37 to 34.05 deg.  
Limiting indices  $-9 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -14 \leq l \leq 14$   
Reflections collected / unique 16003 / 2791 [R(int) = 0.0501]  
Completeness to theta = 34.05 98.9 %  
Absorption correction Semi-empirical from equivalents  
Max. and min. transmission 0.898 and 0.305  
Refinement method Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>  
Data / restraints / parameters 2791 / 0 / 81  
Goodness-of-fit on F<sup>2</sup> 1.077  
Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0337, wR2 = 0.0679  
R indices (all data) R1 = 0.0637, wR2 = 0.0792  
Largest diff. peak and hole 1.238 and -1.017 e.Å<sup>-3</sup>

Diffractogramme sur poudre de (AMV)I<sub>2</sub> : Théorique (rouge) et expérimental (bleu) :



✚ Bis(tétrafluoroborate) de 1,1'-diamino-4,4'-bipyridinium (AmV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :



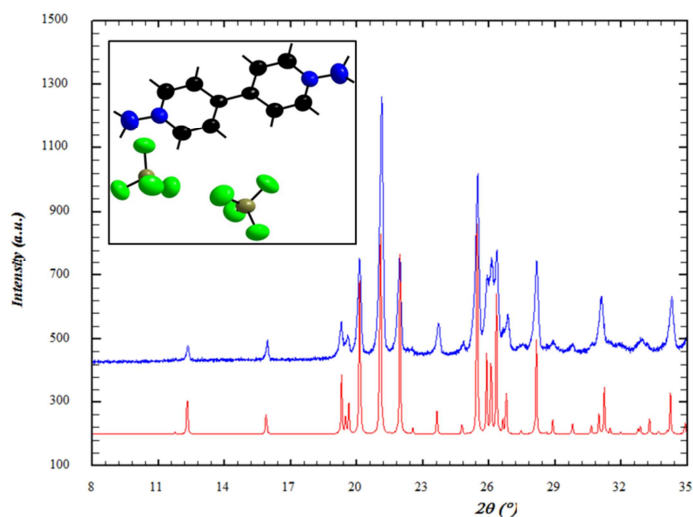
Mw=361.84

L'ajout de 5 mL d'acide fluoroborique permet l'obtention d'un précipité. Celui-ci est rincé à l'acétone, séché sous vide puis recristallisé dans le méthanol. On obtient 1,84 g (20%) de (AmV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous la forme de cristaux marron.

Résumé des données cristallographiques de  $(AmV)(BF_4)_2$  :

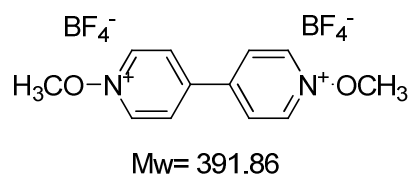
Identification code	sad
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	361.86
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 5.7279(10) Å    alpha = 90.000(10) deg. b = 8.8315(11) Å    beta = 91.896(13) deg. c = 14.376(2) Å    gamma = 90.000(13) deg.
Volume	726.8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.653 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.172 mm <sup>-1</sup>
F(000)	364
Crystal size	0.307 x 0.24 x 0.211 mm
Theta range for data collection	4.44 to 28.09 deg.
Limiting indices	-7<=h<=7, -10<=k<=11, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	14103 / 1741 [R(int) = 0.0634]
Completeness to theta = 28.09	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.898 and 0.305
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1741 / 0 / 117
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1299
R indices (all data)	R1 = 0.1368, wR2 = 0.1588
Largest diff. peak and hole	0.239 and -0.205 e.Å <sup>-3</sup>

Diffractogramme sur poudre de  $(AMV)(BF_4)_2$  : Théorique (rouge) et expérimental (bleu) :



### A.2.1.b Méthoxyviologène – MoV<sup>2+</sup>

✚ Bis(tétrafluoroborate) de 1-1'-diméthoxy-4,4'-bipyridinium (**MoV**)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :



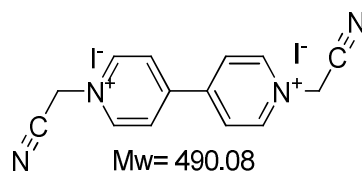
En accord avec la littérature<sup>[246]</sup>, 847 mg de triméthylxonium tétrafluoroborate ( $5.7 \cdot 10^{-3}$  mol) et 511 mg de 1,1'-dioxyde de 4,4'-bipyridine ( $2.49 \cdot 10^{-3}$  mol) sont dissout dans 10 mL d'acétonitrile et la solution mise sous agitation pendant 4 heures. Le précipité blanc obtenu est filtré, rincé à l'acétonitrile puis séché sous vide. On obtient 714 mg, (73%) de MoV(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous forme d'une poudre blanche cristalline.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ= 9.80 (d, J= 7.2 Hz, 4H, *ortho*-N<sup>+</sup>), 8.89 (d, J= 7.2 Hz, 4H, *mé*ta-N<sup>+</sup>), 4.54 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

---

### A.2.1.c Cyanométhylviologène - CMV<sup>2+</sup>

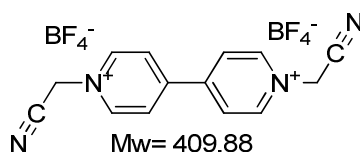
✚ Diodure de 1-1'-bis(cyanométhyle)-4,4'-bipyridinium (CMV)I<sub>2</sub> :



En accord avec la littérature<sup>[246]</sup>, sous atmosphère d'Argon on mélange 781 mg de 4,4'-bipyridine ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol) et 1,1 mL de 2-iodoacetonitrile ( $15 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 50 mL de DMF anhydre. La solution est chauffée à 65°C pendant 16h puis laissée refroidir à température ambiante. On ajoute ensuite 200 mL d'acétone et on agite le mélange pendant une nuit. Le précipité rouge formé est ensuite filtré, rincé à l'acétone puis séché sous vide. On obtient (1.218 g, 50%) de (CMV)I<sub>2</sub> sous la forme d'une poudre rouge.

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>):  $\delta$ = 9.45 (d, J= 7 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>), 8.83 (d, J= 7 Hz, 4H, *mé*ta-N<sup>+</sup>), 6.02 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CN).

✚ Bis(tétrafluoroborate) de 1-1'-bis(cyanométhyle)-4,4'-bipyridinium (CMV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :



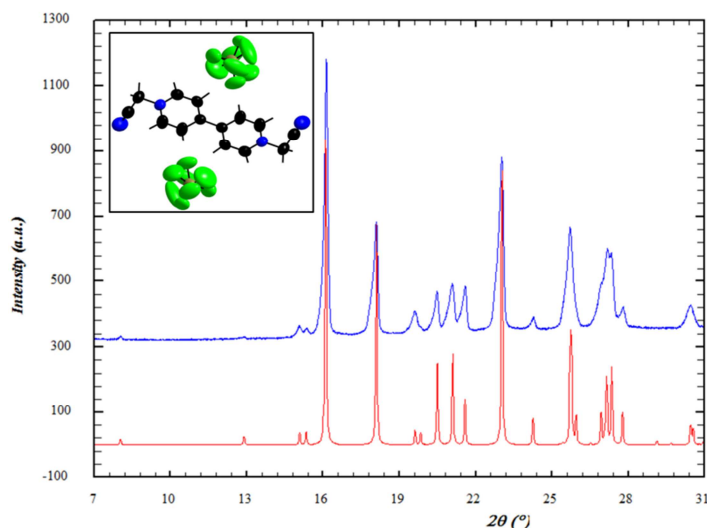
Sous agitation on dissout 490 mg de (CMV)I<sub>2</sub> ( $10^{-3}$  mole) dans 80 mL d'eau distillée. On ajoute ensuite une solution d'AgBF<sub>4</sub> ( $2.1 \cdot 10^{-3}$  mole, 409 mg, dissout dans 10 mL d'eau distillée). Le précipité de AgI formé est ensuite filtré et rincé à l'eau distillée. Le filtrat est ensuite évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit brut est ensuite repris dans un minimum d'acétone, filtré sur fritté n°4, rincé à l'Et<sub>2</sub>O et enfin séché sous vide. On obtient (355 mg, 86%) de (CMV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous la forme d'une poudre cristalline rosâtre.

**Résumé des données cristallographiques de (CMV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for sad.

Identification code	sad	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	409.90	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 5.8824(5) Å	alpha = 87.477(7) deg.
	b = 7.0921(8) Å	beta = 75.929(7) deg.
	c = 11.3425(8) Å	gamma = 75.363(8) deg.
Volume	444.02(7) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	1, 1.533 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.151 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	206	
Crystal size	0.354 x 0.277 x 0.077 mm	
Theta range for data collection	3.47 to 29.99 deg.	
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -15<=l<=15	
Reflections collected / unique	13708 / 2522 [R(int) = 0.0584]	
Completeness to theta = 29.99	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.898 and 0.305	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2522 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.046	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0781, wR2 = 0.1850	
R indices (all data)	R1 = 0.1706, wR2 = 0.2296	
Largest diff. peak and hole	0.218 and -0.233 e.Å <sup>-3</sup>	

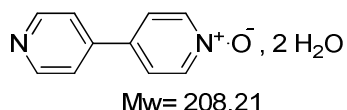
**Diffractogramme sur poudre de (CMV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : Théorique (rouge) et expérimental (bleu)**



## A.2.2 Viologènes Dissymétriques

### A.2.2.a Méthylméthoxyviologène – MeMoV<sup>2+</sup>

4,4'-bipyridine N-oxyde dihydratée – (*hNoV*), 2H<sub>2</sub>O



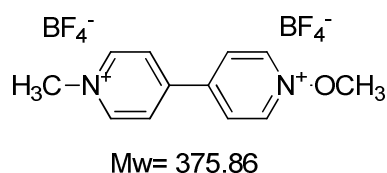
En combinant plusieurs procédures issues de la littérature<sup>[247,248]</sup> on dissout 3.4 g de 4,4'-bipyridine ( $2.1 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 25 mL d'acide acétique glacial à 70°C. On ajoute ensuite au goutte à goutte 2.18 g de peroxyde d'hydrogène ( $2.1 \cdot 10^{-2}$  mol). Le mélange est laissé sous agitation 24h à 70°C puis refroidi à température ambiante. On ajoute ensuite 37 g de NaHCO<sub>3</sub> (0.44 mol) puis on évapore le filtrat à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les différents produits issus de la 4,4-bipyridine sont ensuite extraits au chloroforme (4\*200 mL). La solution rosâtre obtenue est ensuite concentrée et déposée sur une colonne de chromatographie (SiO<sub>2</sub>, 20\*5 cm). Une première élution à l'acétone permet l'extraction de la 4,4-bipyridine résiduelle. Une seconde élution à l'acétone/méthanol (en proportion de 4 :1 à 3 :1) permet l'obtention du produit intermédiaire, la 4,4'-bipyridine N-oxyde dihydratée, sous forme d'une poudre cristalline blanche. (2.27 g, 63% sur la base de la 4,4'-bipyridine.)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$ = 8.48 (d, 2H, J=6.3 Hz, *ortho*-N), 8.27 (d, 2H, J=7.5 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>), 7.76 (d, 2H, J= 7.5 Hz, *mé*ta-N), 7.56 (d, 2H, J= 6.3 Hz, *mé*ta-N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>).

Anal. Elém.: Calc. C, 57.68; H, 5.81; N, 13.45; O, 23.05 - Mesuré. C, 57.57; H, 5.71; N, 13.50; O, 22.30



✚ Bis(tétrafluoroborate) de 1-méthoxy-1'-méthyle-4,4'-bipyridinium – (*MeMoV*)(*BF*<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

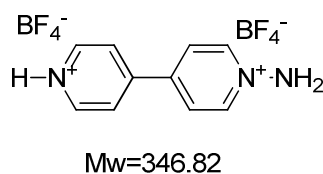


En accord avec la littérature<sup>[246]</sup>, 2.037 g de triméthylxonium tétrafluoroborate ( $13.7 \cdot 10^{-3}$  mol) et 1.014 g de 4,4'-bipyridine N-oxyde dihydratée ( $4.9 \cdot 10^{-3}$  mol) sont dissout dans 10 mL d'acétonitrile et la solution jaune mise sous agitation pendant 4 heures. On ajoute ensuite 100 mL d'Et<sub>2</sub>O. Le précipité blanc obtenu est filtré, rincé à l'acétonitrile puis séché sous vide. On obtient 1.6 g, (87%) de (*MeMoV*)(*BF*<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous forme d'une poudre blanche.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ= 9.80 (d, 2H, J= 7.5 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>), 9.29 (d, 2H, J=7 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>-O), 8.89 (d, 2H, J= 7.5 Hz, *mé*ta-N<sup>+</sup>), 8.77 (d, 2H, J=7.2 Hz, *mé*ta-N<sup>+</sup>-O), 4.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

#### A.2.2.b Aminométhylviologène – *AmMeV*<sup>2+</sup>

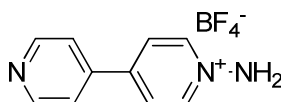
✚ Bis(tétrafluoroborate) de 1-amino-4,4'-bipyridinium – (*H-AmV*)(*BF*<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



En accord avec la littérature<sup>[245]</sup>, on dissout dans un ballon 15.62 g de 4-4'-bipyridine (0.1 mol) dans 15 mL d'eau distillée à 85°C, sous agitation. On ajoute ensuite, goutte à goutte pendant 15 minutes, une solution d'acide hydroxylamino-O-sulfonique (18.22 g ; 0.16 mol, dans 10 mL d'eau distillée) préalablement neutralisé par 32 mL d'une solution aqueuse de KOH 5M, à 0°C. Après l'ajout complet on laisse refroidir le mélange pendant 45 minutes puis on ajoute une solution de carbonate de potassium (14g dans 30 mL d'eau distillée). Le précipité formé (sulfate de potassium) est complété par l'addition de 250 mL de méthanol et filtré sur fritté n°4. Au filtrat jaune « fluo » (pH=8-9) on ajoute progressivement 40 mL de HBF<sub>4</sub> 8M. La poudre blanche formée (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est filtrée sur fritté n°3. Le filtrat jaune foncé est ensuite placé au frigo (-4°C) tout une nuit. Les cristaux marron de (*AmV*)(*BF*<sub>4</sub>)<sub>2</sub> formés sont filtrés (m=13.34g) et le filtrat orange foncé est évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur

rotatif. Le solide jaune est ensuite recristallisé dans du méthanol à 80°C. Les cristaux formés sont ensuite filtrés sur fritté n°4, rincés à l'éthanol et séchés sous vide. On obtient 5.87g (17%) de (H-AmV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous forme d'aiguilles jaunes. [Analyse élémentaire – théorique : N (12.16), C (34.63), H (3.20) / expérimental : N (12.26), C (37.21) , H (3.22)].

✚ Tétrafluoroborate de 1-(amino)-4-(4'-pyridine) pyridinium - (**hAmV**)BF<sub>4</sub>

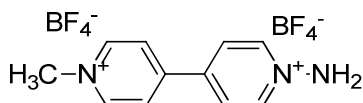


Mw=259.01

Dans un ballon on dissout 1g de (H-AmV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $2.9 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 10 mL d'eau distillée. A l'ajout progressif de 300 mg de NaHCO<sub>3</sub> ( $3.6 \cdot 10^{-3}$  mol) on observe un fort dégagement gazeux. La solution (pH=7-8) est ensuite évaporée à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le précipité obtenu est repris dans 30 mL d'acétone. Le solide résiduel est filtré sur papier et le filtrat évaporé à sec. On obtient 433 mg de (hAmV)BF<sub>4</sub> (58%) sous forme d'une poudre marron.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ= 8.85 (d, 2H, J= 4.5 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>), 8.82 (d, 2H, J= 3.5Hz, *mé*ta-N<sup>+</sup>), 8.62 (m, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.43 (d, 2H, J= 4.5 Hz, *ortho*-N), 7.98 (d, 2H, J= 3.5 Hz, *mé*ta-N)

✚ Bis(tétrafluoroborate) de 1-amino-1'-methyl-4,4'-bipyridinium – (**AmMeV**)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



Mw=360.85

En accord avec la littérature<sup>[246]</sup>, 350mg de triméthylxonium tétrafluoroborate ( $2.4 \cdot 10^{-3}$  mol) et 520mg de (hAmV)BF<sub>4</sub> ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) sont mélangés dans 10 mL d'acétonitrile et la solution jaune mise sous agitation pendant 4 heures. Le précipité jaune obtenu est filtré, rincé à l'éthanol puis recristallisé dans le méthanol. On obtient 411mg, (57%) de (AmMeV)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous forme d'aiguilles jaunes. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ= 9.22 (d, 2H, J= 6 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 8.98 (d, 2H, J= 6 Hz, *ortho*-N<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>), 8.86 (m, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.65 (d, 2H, J= 6 Hz, *mé*ta-N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 8.60 (d, 2H, J=6 Hz, *mé*ta-N<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>), 4.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A.3 Références bibliographiques

- [242] F. Bauer, *Ferroelectrics*, **1983**, 49, 231.
- [243] B. Dickens; E. Balizer; A. S. DeReggi; S. C. Roth, *J Appl Phys*, **1992**, 72, 4258.
- [244] M. Wegener, *Polarization-electric field hysteresis of ferroelectric PVDF films: Comparison of different measurement regimes*. AIP, **2008**.
- [245] J. E. Downes, *British Patent*, **1968**, (1,108,174).
- [246] D. Wang; W. E. Crowe; R. M. Strongin; M. Sibrian-Vazquez, *Chem Commun*, **2009**, 1876.
- [247] L. A. S. R. Fielden, *J Heterocyclic Chem*, **1974**, 11, 299.
- [248] H. Brunner; R. Störiko; F. Rominger, *Eur J Inorg Chem*, **1998**, 771.

## **A.4 Synthèse Solvothermale**

### **A.4.1 Mode opératoire**

Les synthèses solvothermales sont réalisées à l'aide de bombe en Téflon<sup>®</sup> de volume interne 25 mL, dans laquelle sont mélangés l'ensemble des réactifs et solvants. La bombe est ensuite sellée dans un autoclave en acier PARR et introduite dans une étuve programmable pour suivre un cycle de montée/palier/descente en température. Les solvants, réactifs et acides utilisés ne nécessitent aucune préparation préalable hormis l'acide iodhydrique qui est conservé à 4°C afin de prévenir toute oxydation.

**Synthèse solvothermale - Tableau récapitulatifs des expériences.**

	<b>MX<sub>3</sub></b>	<b>4,4'-bipyridine</b>	<b>Solvants (10mL)</b>	<b>HX</b>	<b>Programme</b>	<b>Rendement</b>
<b>(MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>], 1,7 H<sub>2</sub>O</b>	BiCl <sub>3</sub> 6 10 <sup>-4</sup> mol 193.1 mg	6 10 <sup>-4</sup> mol 95.6 mg	MeOH	HCl: 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.7 ml	150°C 13h 150°C 6h ↘ 10h	303 mg 98%
<b>(MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>], 1,7 H<sub>2</sub>O</b>	BiCl <sub>3</sub> 6 10 <sup>-4</sup> mol 193.1 mg	3 10 <sup>-4</sup> mol 41.87 mg		HCl: 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.7 ml	150°C 13h 150°C 6h ↘ 10h	221mg 75%
<b>(MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25,6</sub>I<sub>0,4</sub>], 1,5 H<sub>2</sub>O</b>	BiCl <sub>3</sub> 6 10 <sup>-4</sup> mol 193.1 mg	4 10 <sup>-4</sup> mol 63.7 mg		HCl: 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.7 ml HI: 5.3 10 <sup>-4</sup> mol ≈ 0.07 ml	150°C 13h 150°C 6h ↘ 10h	253 mg 85 %
<b>(MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>24,6</sub>I<sub>1,4</sub>], 1,3 H<sub>2</sub>O</b>	BiCl <sub>3</sub> 6 10 <sup>-4</sup> mol 193.1 mg	4 10 <sup>-4</sup> mol 63.7 mg		HCl: 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.7 ml HI: 1.1 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.14 ml	150°C 13h 150°C 2h ↘ 10h	267mg 87%
<b>(MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub></b>	BiCl <sub>3</sub> 5 10 <sup>-4</sup> mol 157.7 mg	5 10 <sup>-4</sup> mol 79.7 mg		HCl: 1.4 10 <sup>-4</sup> mol ≈ 1.2 ml	120°C 18h 120°C 3h ↘ 40h	Non mesuré
<b>(MV)[BiCl<sub>3,3</sub>Br<sub>1,7</sub>]<sub>∞</sub></b>	BiCl <sub>3</sub> 4.7 10 <sup>-4</sup> mol 150 mg	4.7 10 <sup>-4</sup> mol 74 mg		HCl: 1.3 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.1 ml HBr: 1.5 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.17 ml	120°C 30h 120°C 1h ↘ 12h	264 mg 88%
<b>(MV)[BiCl<sub>1,3</sub>Br<sub>3,7</sub>]<sub>∞</sub></b>	BiCl <sub>3</sub> 4.7 10 <sup>-4</sup> mol 150 mg	4.7 10 <sup>-4</sup> mol 74 mg		HCl: 1.3 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.1 ml HBr: 4 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.43 ml	120°C 30h 120°C 1h ↘ 12h	267 mg 77%
<b>(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub></b>	BiBr <sub>3</sub> 5 10 <sup>-4</sup> mol 224 mg	5 10 <sup>-4</sup> mol 79.7 mg		HBr: 1.2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.3 ml	160°C 24h 160°C 4h ↘ 48h	287 mg 72%
<b>(MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub></b>	BiI <sub>3</sub> 5 10 <sup>-4</sup> mol 295 mg	5 10 <sup>-4</sup> mol 79.7 mg		HI: 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.4 ml	160°C 24h 160°C 4h ↘ 48h	386 mg 75%
<b>(MV)[Bi<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub></b>	BiCl <sub>3</sub> 4 10 <sup>-4</sup> mol 126.1 mg	4 10 <sup>-4</sup> mol 63.7 mg		HCl: 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.7 ml HI: 7.6 10 <sup>-4</sup> mol ≈ 0.1 ml	150°C 13h 150°C 2h ↘ 10h	Mélange de phase : Cristaux majoritaires à 90%

	<b>MX<sub>3</sub></b>	<b>4,4'-bipyridine</b>	<b>Solvants (10mL)</b>	<b>HX</b>	<b>Programme</b>	<b>Rendement</b>
<b>(MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbCl <sub>3</sub> 3.8 10 <sup>-4</sup> mol 86 mg	2 10 <sup>-4</sup> mol 32 mg	MeOH	HCl: 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 0.85 ml	130°C 14h 130°C 1h / 9h	Non mesuré
<b>(MV)[SbCl<sub>3,8</sub>Br<sub>1,2</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbCl <sub>3</sub> 5.3 10 <sup>-4</sup> mol 120 mg	5.3 10 <sup>-4</sup> mol 82 mg		HCl: 3.3 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.28 ml HBr: 4 10 <sup>-4</sup> mol ≈ 0.04 ml	120°C 16h 120°C 2h / 6h	255 mg 89%
<b>(MV)[SbCl<sub>2,4</sub>Br<sub>2,6</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbCl <sub>3</sub> 5.3 10 <sup>-4</sup> mol 120 mg	5.3 10 <sup>-4</sup> mol 82 mg		HCl: 3.3 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.28 ml HBr: 1.6 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.17 ml	120°C 16h 120°C 2h / 6h	299 mg 94%
<b>(MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbBr <sub>3</sub> 5 10 <sup>-4</sup> mol 181 mg	5 10 <sup>-4</sup> mol 79.7 mg		HBr: 1.2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.3 ml	160°C 24h 160°C 4h / 48h	258 mg 73%
<b>(MV)[SbBr<sub>3,8</sub>I<sub>1,2</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbBr <sub>3</sub> 3.3 10 <sup>-4</sup> mol 120 mg	3.3 10 <sup>-4</sup> mol 52 mg		HBr: 3.2 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.34 ml HI: 3.3 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.46 ml	120°C 16h 120°C 2h / 6h	Non mesuré
<b>(MV)[SbI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbCl <sub>3</sub> 8.8 10 <sup>-4</sup> mol 200 mg	4.7 10 <sup>-4</sup> mol 73 mg		HCl: 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.7 ml HI: 1.9 10 <sup>-3</sup> mol ≈ 0.26 ml	150°C 52h 150°C 6h / 10h	Mélange de phase : Cristaux présents à 33%

	<b>MX<sub>3</sub></b>	<b>Viologène</b>	<b>Solvants (10mL)</b>	<b>HX</b>	<b>Programme</b>	<b>Rendement</b>
<b>(AmV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbCl <sub>3</sub> 2 10 <sup>-4</sup> mol 45.6	(AmV)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2 10 <sup>-4</sup> mol 72.4 mg		HCl: 1.2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1 ml	150°C 13h 150°C 2h / 10h	Non mesuré

## A.4.2 Caractérisation

### A.4.2.1 $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}] \cdot 1,7 H_2O$ [1a] et $(MV)_3[Bi_4Cl_{18}]$ [1b]

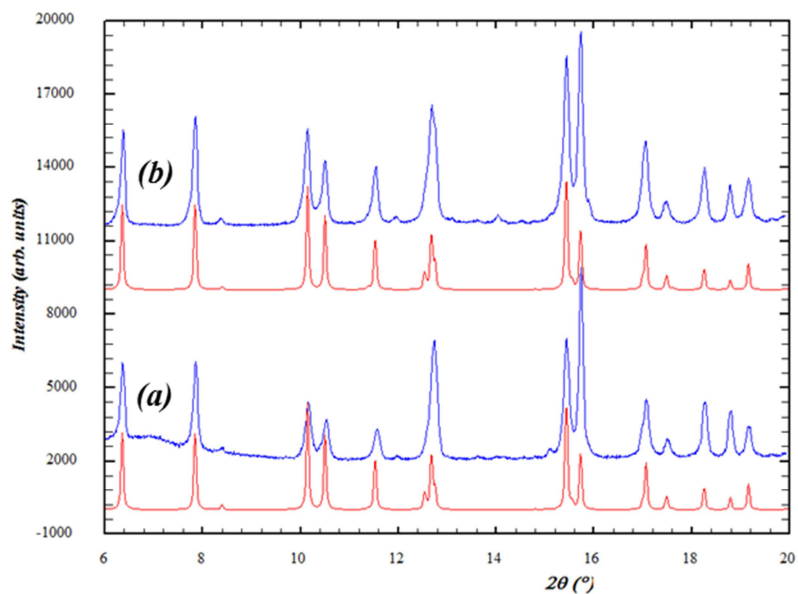


Figure A. 7 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre avant (a) et post-déshydratation (b). Diagramme théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

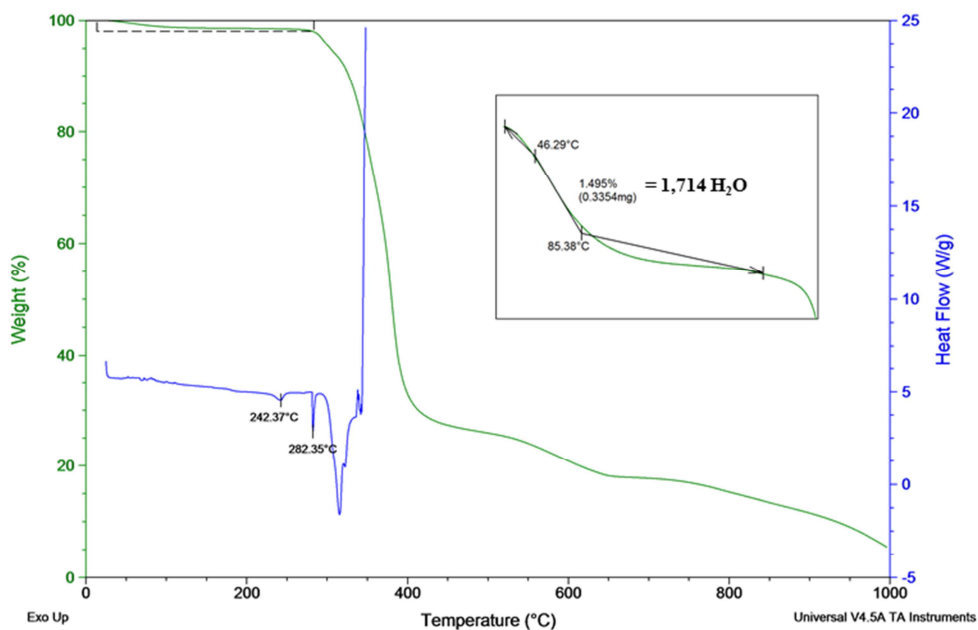


Figure A. 8 : Diagramme ATG (vert) et DSC (en bleu)

### A.4.2.2 $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}] \cdot 1.7 H_2O$ [2a] et $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$ [2b]

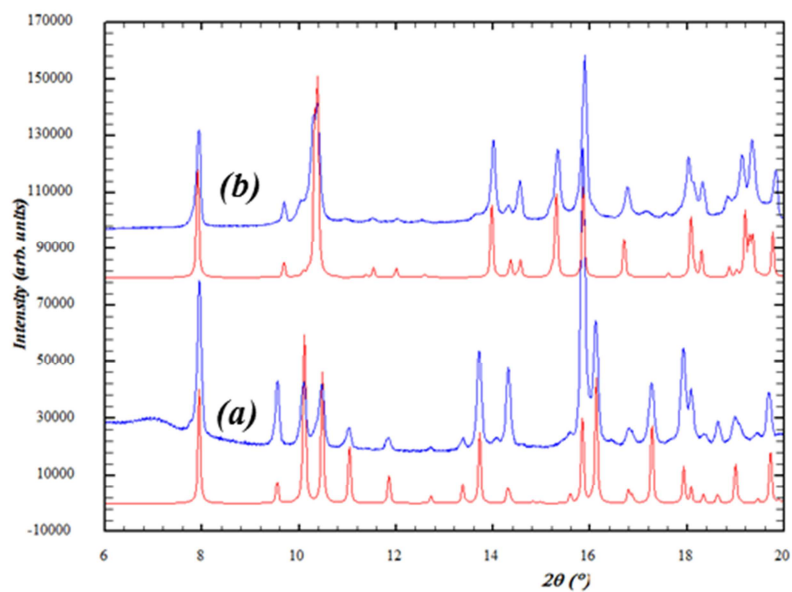


Figure A. 9 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre avant (a) et post-déshydratation (b). Diagramme théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

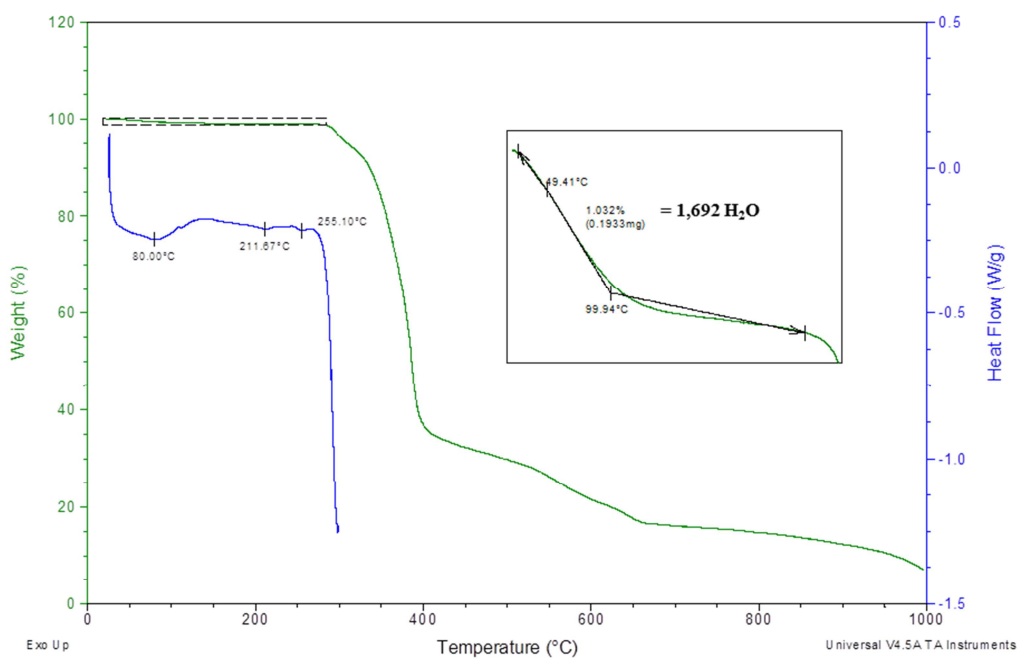


Figure A. 10 : Diagramme ATG (vert) et DSC (en bleu)



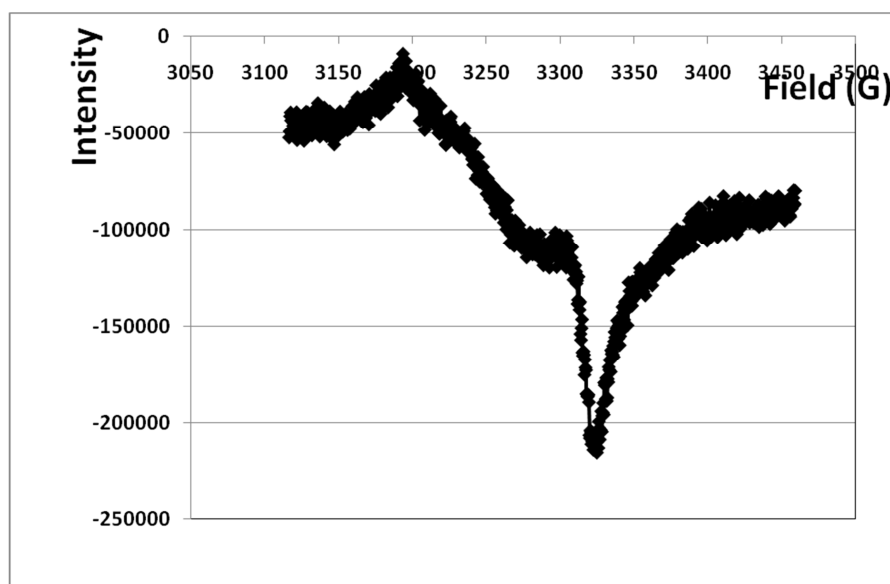


Figure A. 11 : Spectre RPE *in situ* d'un échantillon de  $(MV)_4[Bi_6Cl_{26}]$  [2b] après une heure d'irradiation ( $g=2.03$ )

#### A.4.2.3 $(MV)_4[Bi_6Cl_{25,6}I_{0,4}]$ , $1,5 H_2O$ [2aI<sub>0,4</sub>] et $(MV)_4[Bi_6Cl_{25,6}I_{0,4}]$ [2bI<sub>0,4</sub>]

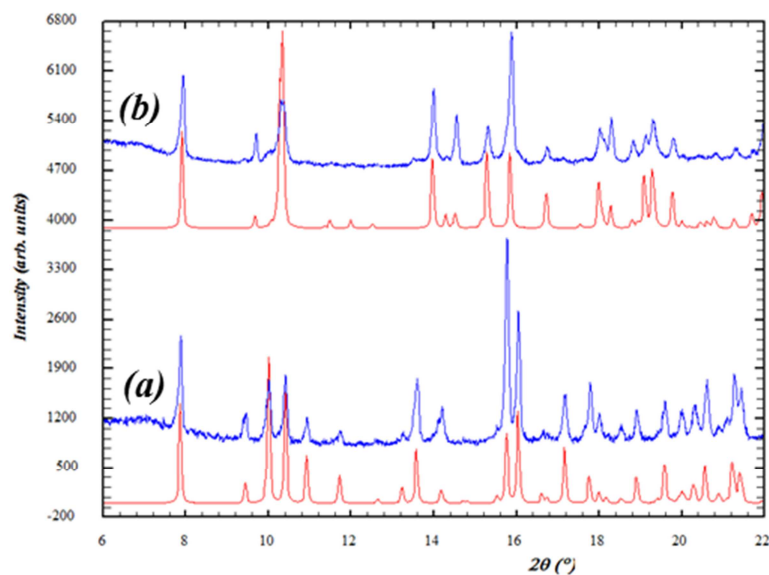


Figure A. 12 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre avant (a) et post-déshydratation (b). Diagramme théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

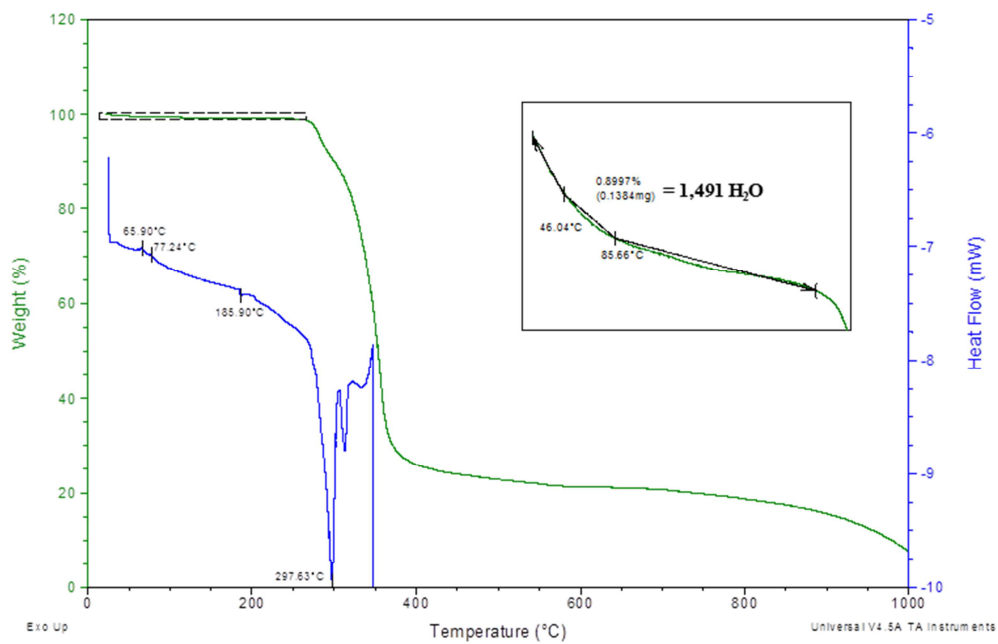
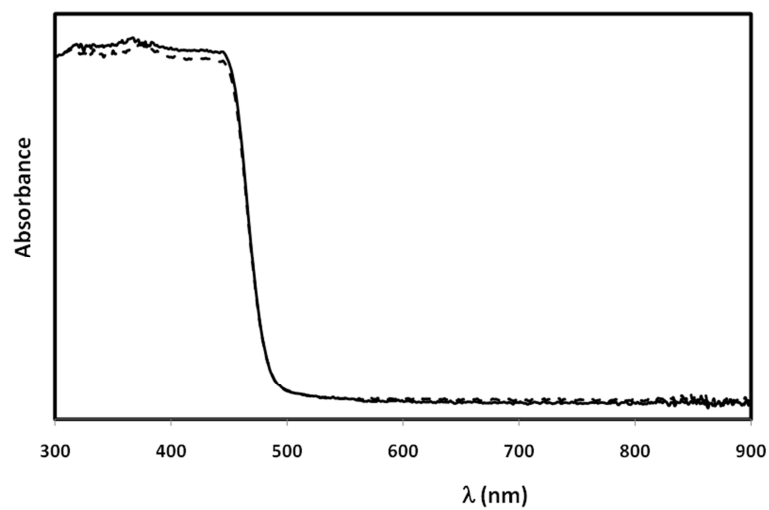


Figure A. 13 : Diagramme ATG (vert) et DSC (en bleu)

#### A.4.2.4 Solution Solide (MV)[BiCl<sub>5-x</sub>Br<sub>x</sub>]<sub>∞</sub> 0 ≤ x ≤ 5

Figure A. 14 : Spectre UV-Visible avant (ligne pleine) et après irradiation UV (ligne pointillée) de (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>

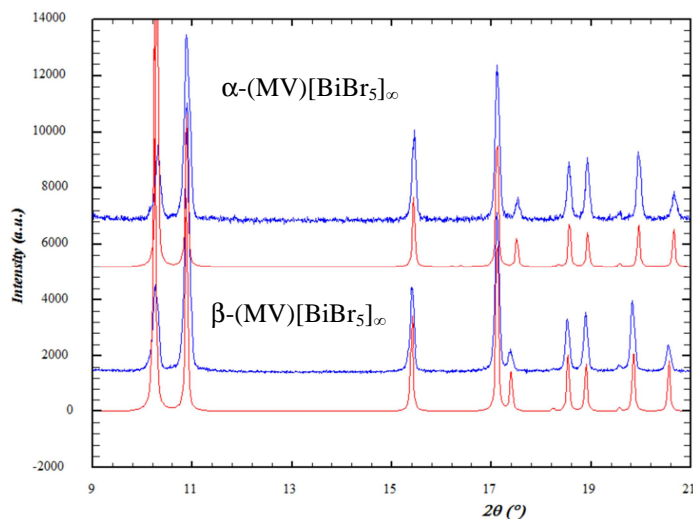


Figure A. 15 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu) de  $(\text{MV})\text{[BiBr}_5\text{]}_\infty$  à basse température (haut) et température ambiante (bas).

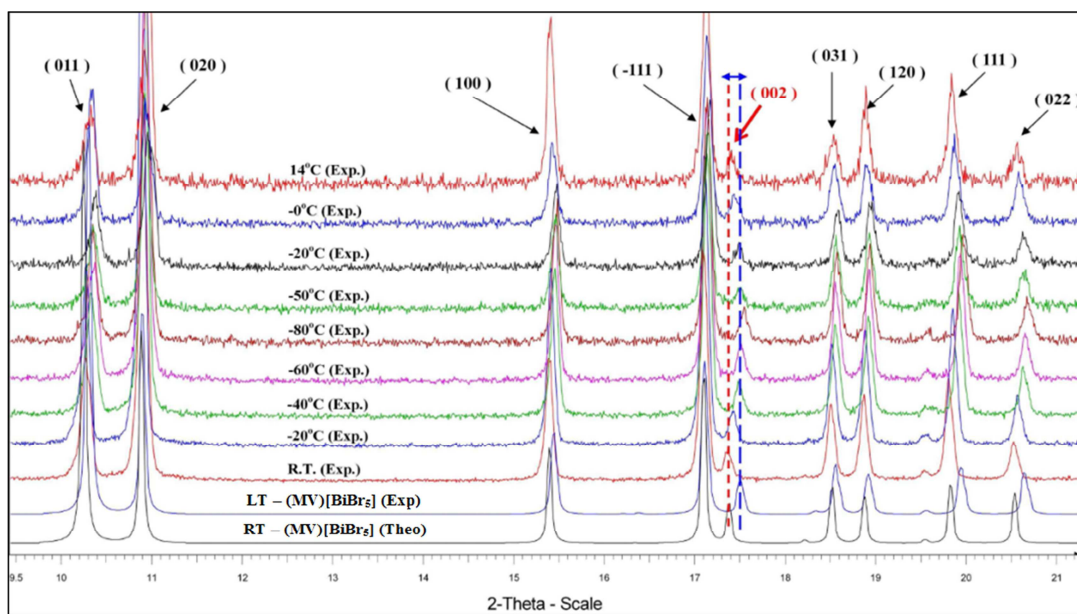


Figure A. 16 : Thermodiffraction des rayons X sur poudre – Diagrammes théoriques (Theo) et expérimentaux (Exp).

#### A.4.2.5 $(MV)[BiI_5]_{\infty}$

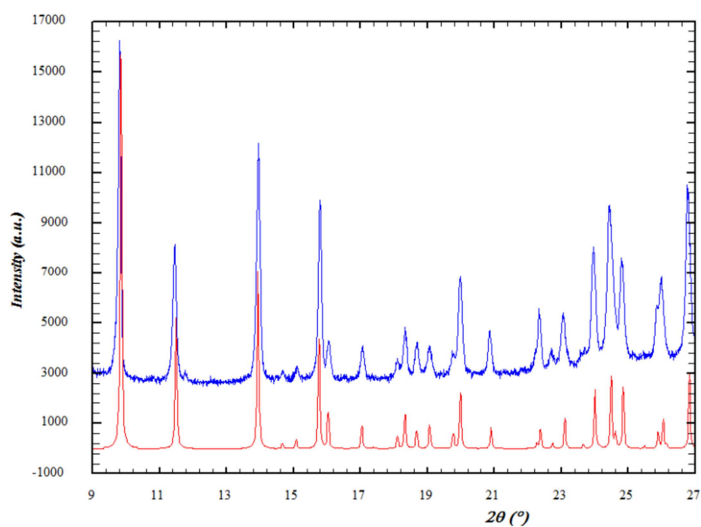


Figure A. 17 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

#### A.4.2.6 $(MV)[BiI_3Cl_2]_{\infty}$

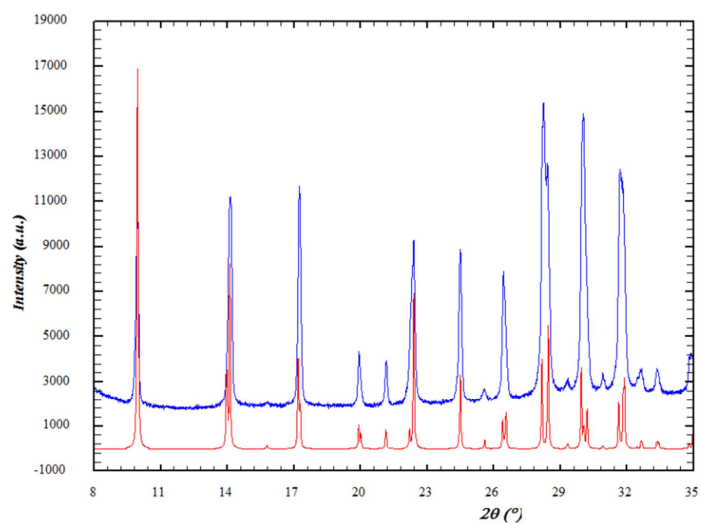


Figure A. 18 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

#### Analyse EDX :

% atomique théorique : Bi (16.67), I (50.00), Cl (33.33)

% atomique expérimental : Bi (16.76), I (50.04), Cl (33.21)

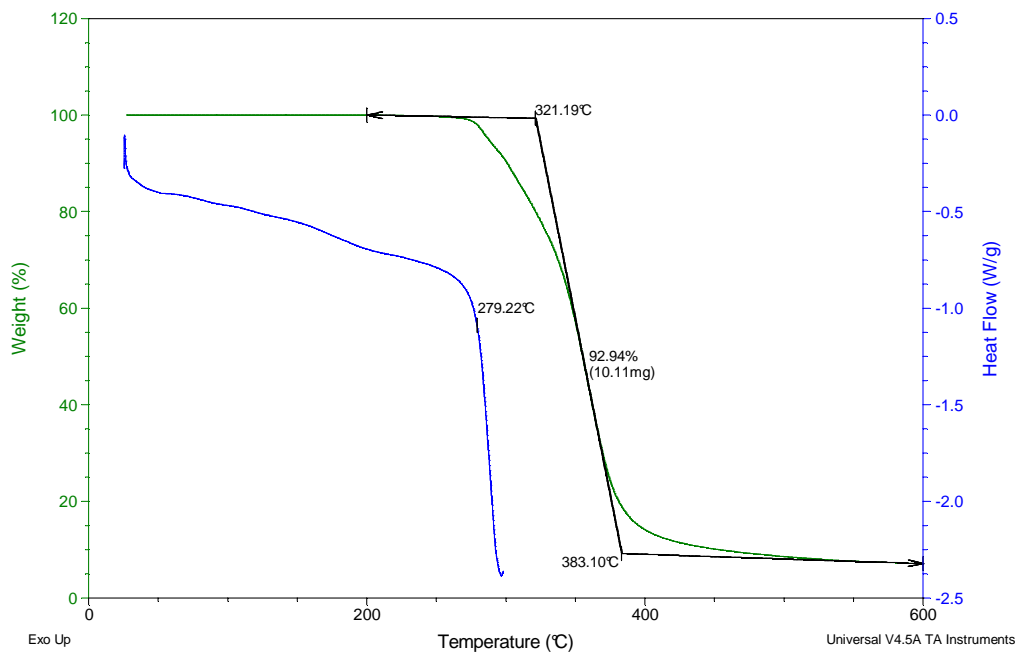


Figure A. 19 : Diagramme ATG (vert) et DSC (en bleu)

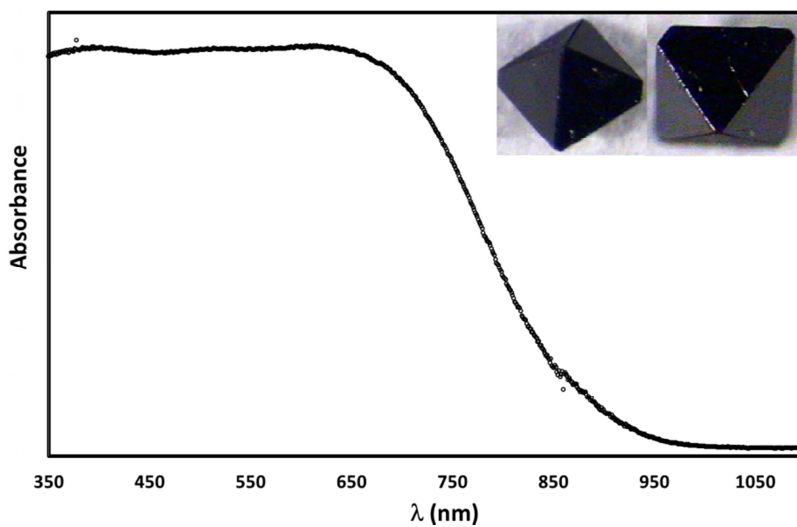


Figure A. 20 : Spectre UV-Visible de (MV)[Bi<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>– Photos de monocristaux.

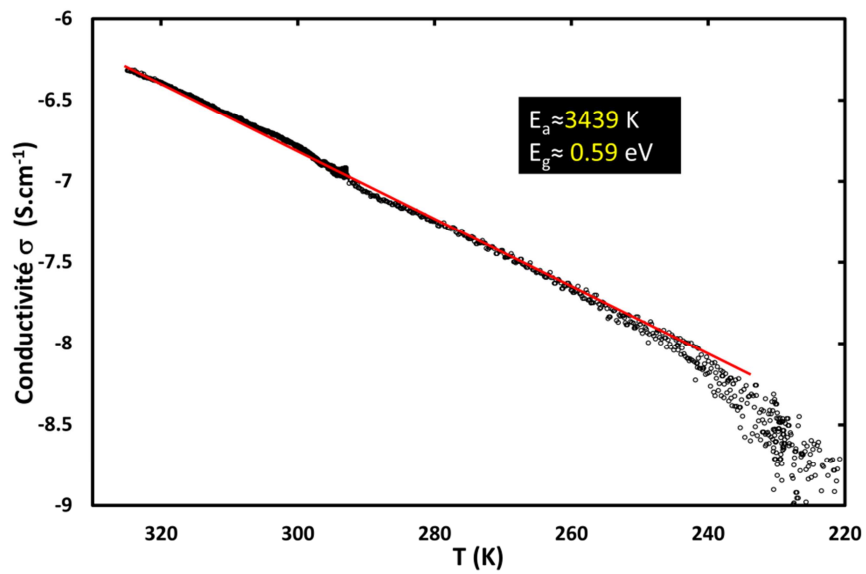


Figure A. 21 : Courbe de conductivité  $\log \sigma=f(T)$  mesurée sur un monocristal  $(MV)Bi_3Cl_2$ .

### A.4.2.7 Solution Solide $(MV)[SbCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$ $0 \leq x \leq 5$

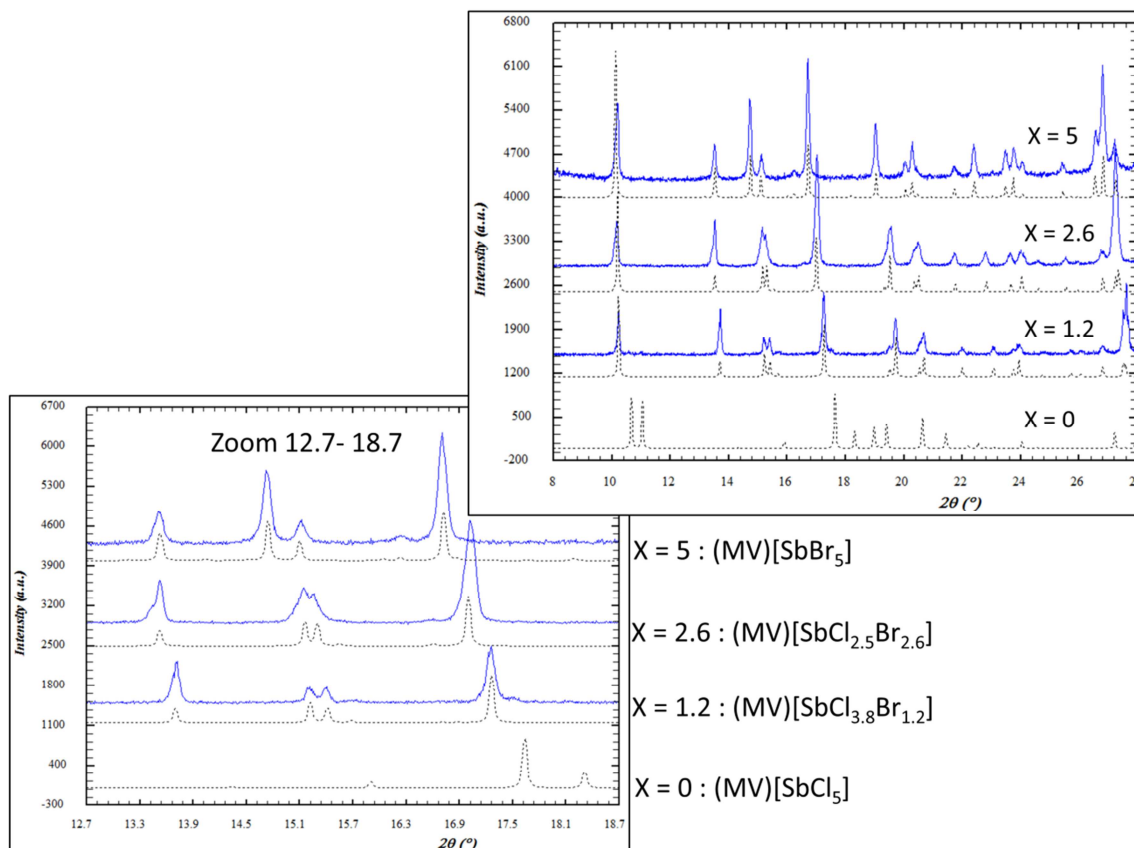


Figure A. 22 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du système  $(MV)[SbCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$   $0 \leq x \leq 5$ . Diagrammes théoriques en pointillés et expérimentaux en trait plein bleu.

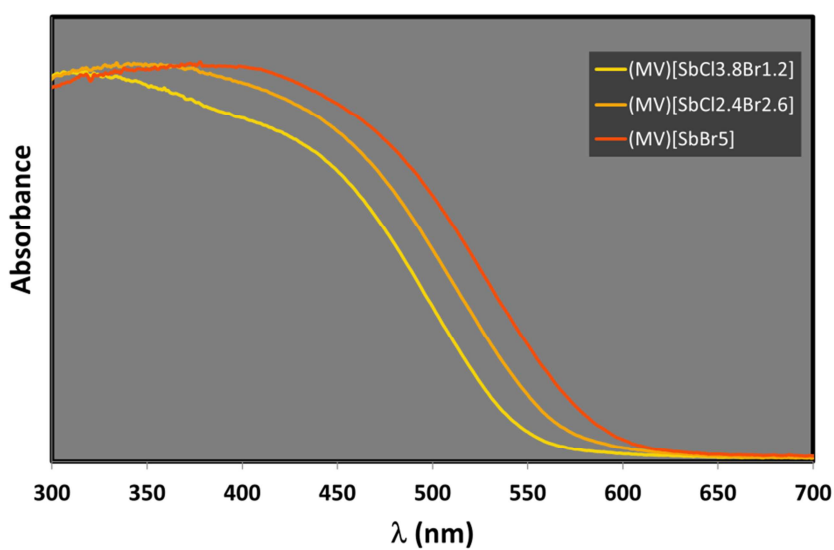


Figure A. 23 : Spectre UV-Visible du système  $(MV)[SbCl_{5-x}Br_x]_{\infty}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ).

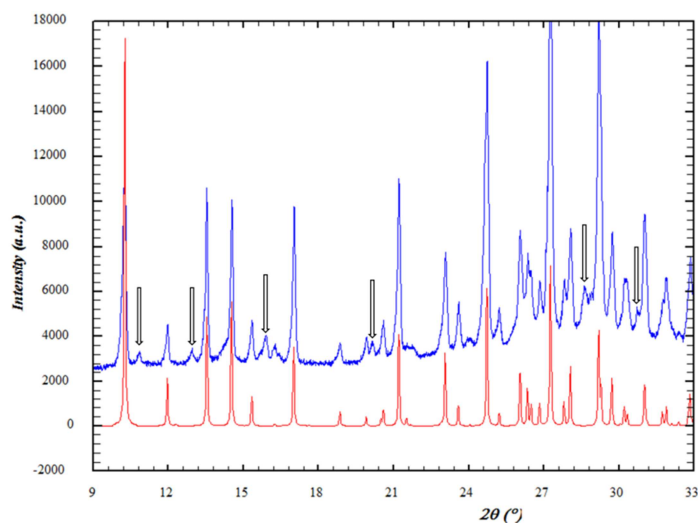
**A.4.2.8**      **(MV)[SbBr<sub>3.8</sub>I<sub>1.2</sub>]<sub>∞</sub>**

Figure A. 24 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu). Les flèches indiquent des impuretés présentes en minorité.

**Analyse EDX :**

% atomique théorique : Sb (16.67), Br (63.33), I (20.00)

% atomique expérimental : Sb (16.33), I (64.74), Cl (18.33)

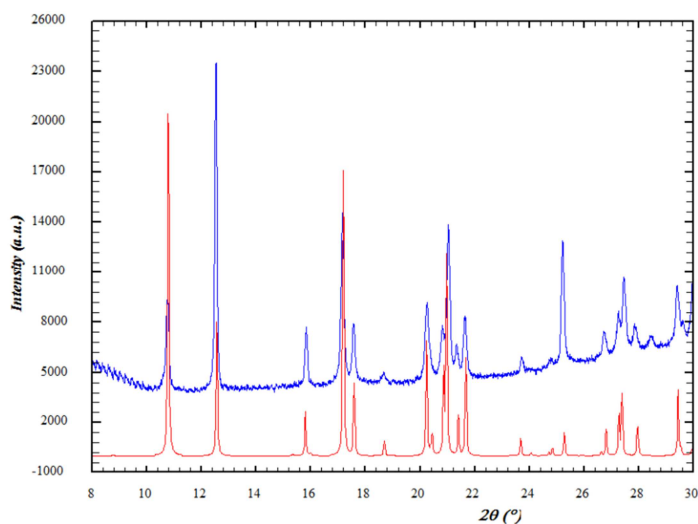
**A.4.2.9**      **(AmV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>**

Figure A. 25 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).



## A.5 Synthèse par diffusion lente liquide-gaz

### A.5.1 Mode opératoire

#### Mode opératoire :

La technique utilisée au laboratoire nécessite un équipement spécial (cf. image). Dans la majorité des cas, on mélange dans un « pilulier » (A) le sel de viologène ( $V^{2+}; 2X^-$ ), l'halogénure de métal ( $MX_3$  ou  $MX_2$ ) et de l'eau distillée. La mixture est ensuite totalement dissoute par ajout de l'halogénure d'acide correspondant (HX). Le « pilulier » est ensuite couvert de papier aluminium percé d'un ou plusieurs trous, puis inséré dans un pot de confiture rempli d'acétone (B). Le pot de confiture est ensuite fermé à l'aide du couvercle et rendu hermétique à l'aide de parafilm®.



En quelques heures, du fait de l'insolubilité des sels dans l'acétone, des cristaux de taille millimétrique se forment. Ils sont ensuite filtrés, rincés à l'acétone et séchés sous vide.

Les rendements présentés sont calculés sur la base de la quantité initiale en sel d'halogénure métallique.

**Synthèse par diffusion lente liquide-gaz - Tableau récapitulatifs des expériences.**

	<b>MX<sub>3</sub></b>	<b>V<sup>2+</sup></b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>HX</b>	<b>Rendement</b>
<b>(MOV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]</b>	BiCl <sub>3</sub> 10 <sup>-4</sup> mol 31.5 mg	MOV(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> mol 39.2 mg	H <sub>2</sub> O (1mL)	Acétone	HCl 2 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.8 ml	37 mg 61%
<b>(MOV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]</b>	BiBr <sub>3</sub> 10 <sup>-4</sup> mol 44.8 mg	MOV(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> mol 39.2 mg			HBr 2.5 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 2.9 ml	42 mg 51%
<b>(MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub></b>	SbCl <sub>3</sub> 2 10 <sup>-4</sup> mol 45.6 mg	(MV)Cl <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> mol 25.7 mg			HCl 4 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 3.5 ml	40 mg 56 %
<b>(MeMOV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]</b>	BiCl <sub>3</sub> 1.3 10 <sup>-4</sup> mol 42 mg	MeMOV(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> mol 38 mg	H <sub>2</sub> O (2mL)		HCl 1.6 10 <sup>-2</sup> mol ≈ 1.4 ml	51 mg 65%

## A.5.2 Caractérisation

### A.5.2.1 $(\text{MOV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ [4]

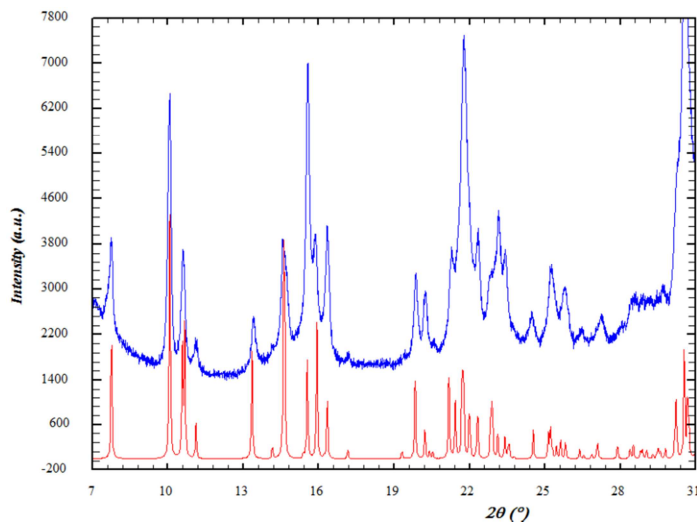


Figure A. 26 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

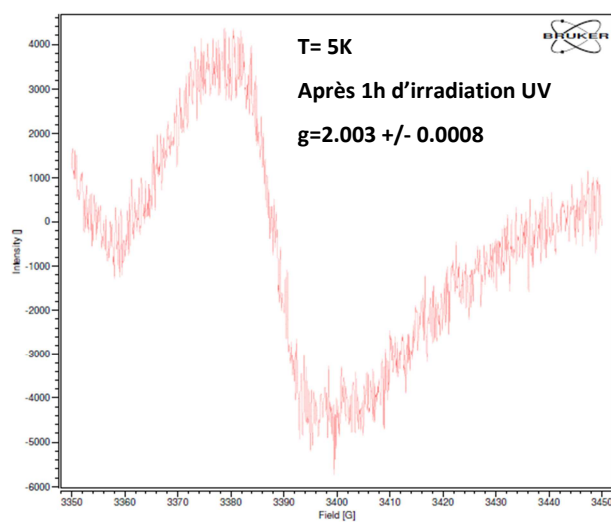


Figure A. 27 : Spectre RPE in-situ de  $(\text{MOV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$  sous irradiation. A 5K aucun signal n'est détecté avant irradiation. Sous irradiation UV un signal RPE apparaît graduellement à  $g=2.003$  jusqu'à ce stabiliser au bout de 45minutes.

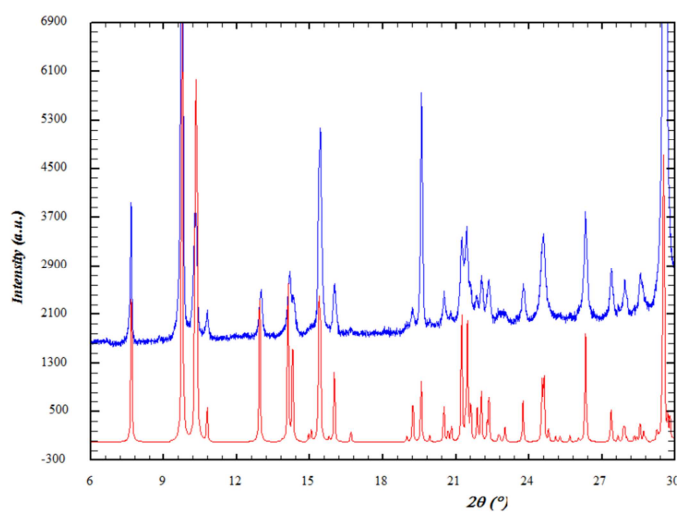
**A.5.2.2**      **(MOV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]**      **[4<sub>Br</sub>]**

Figure A. 28 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

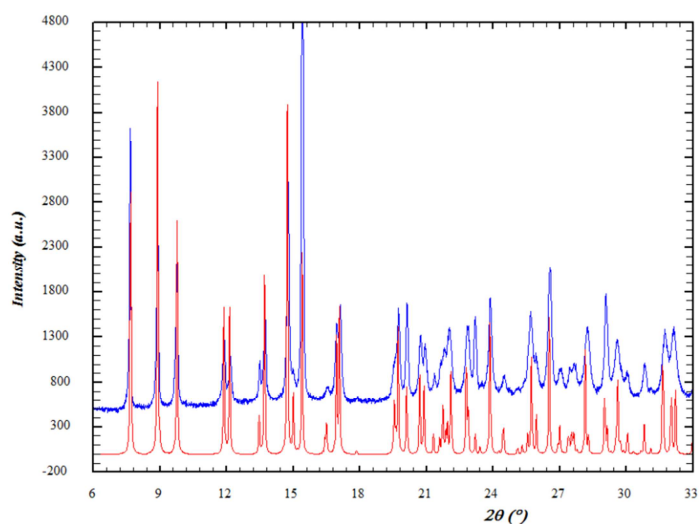
**A.5.2.3**      **(MeMOV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]**      **[5]**

Figure A. 29 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

A.5.2.4 (MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>

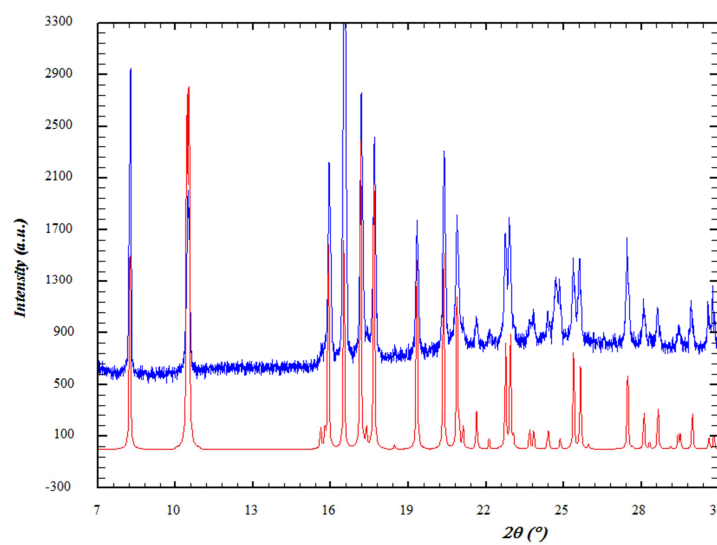


Figure A. 30 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

## A.6 Synthèse par diffusion lente liquide-liquide.

### A.6.1 Mode opératoire

Les synthèses par diffusion lente liquide-liquide sont réalisées à l'aide d'un verre fritté à trois compartiments (*cf. figure*).



Les compartiments opposés sont remplis respectivement avec les solutions d'halogénure métallique et de viologène correspondants, le compartiment central étant uniquement rempli de solvant. Les compartiments sont ensuite bouchés hermétiquement. Au bout de quelques heures (à plusieurs semaines) on observe la formation de cristaux de petite taille. Ces derniers sont filtrés sur papier filtre, rincés à l'éthanol puis séchés sous vide.

N.B: Les faibles quantités de produit obtenues par expérience ne permettent pas de calculer de rendement.

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3		Durée de l'expérience
$(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$	$(\text{CMV})(\text{BF}_4)_2$ 41 mg, $10^{-4}$ mol $\text{H}_2\text{O}$ (10 mL)	ACN (10 mL)	$\text{BiCl}_3$ 31.5 mg $10^{-4}$ mol HCl ( $6.5 \cdot 10^{-4}$ mol)	ACN (10 mL)	1 nuit
$(\text{AmMeV})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_\infty$	$(\text{AmMeV})(\text{BF}_4)_2$ 36 mg, $10^{-4}$ mol		$\text{BiCl}_3$ 31.5 mg $10^{-4}$ mol		2 semaines

## A.6.2 Caractérisation

### A.6.2.1 $(\text{CMV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ [6]

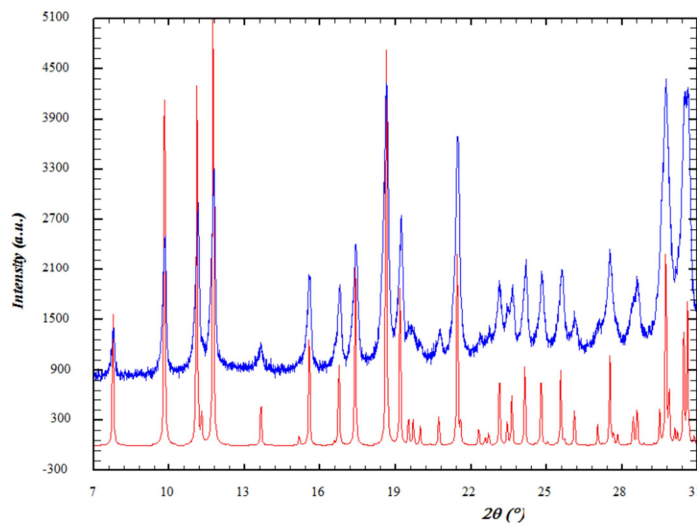


Figure A. 31 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, théorique (en rouge) et expérimental (en bleu).

---

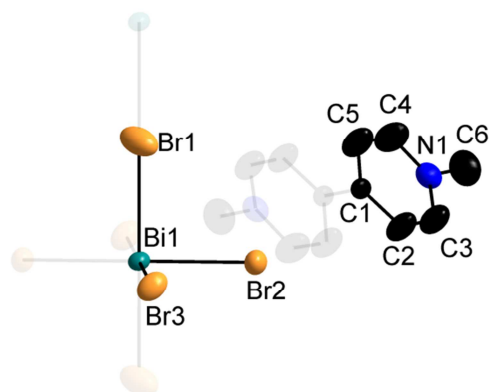
# Annexe B : Données Cristallographiques

## Liste des Composés

B.1	$\beta$ -(MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	200
B.2	$\alpha$ -(MV)[BiBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	203
B.3	(MV)[BiCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	206
B.4	(MV)[BiI <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	210
B.5	(MV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	213
B.6	(MV)[SbBr <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	217
B.7	(MV)[BiCl <sub>3,3</sub> Br <sub>1,7</sub> ] <sub>∞</sub> .....	223
B.8	(MV)[BiCl <sub>1,3</sub> Br <sub>3,7</sub> ] <sub>∞</sub> .....	227
B.9	(MV)[SbCl <sub>3,8</sub> Br <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	231
B.10	(MV)[SbCl <sub>2,4</sub> Br <sub>2,6</sub> ] <sub>∞</sub> .....	234
B.11	(MV)[BiI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	238
B.12	(MV)[SbI <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	242
B.13	(MV)[SbBr <sub>3,8</sub> I <sub>1,2</sub> ] <sub>∞</sub> .....	245
B.14	(AmV)[SbCl <sub>5</sub> ] <sub>∞</sub> .....	248
B.15	(MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ], 1,7 H <sub>2</sub> O [1a].....	252
B.16	(MV) <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] [1b].....	257
B.17	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ], 1.7H <sub>2</sub> O [2a].....	262
B.18	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> ] [2b].....	269
B.19	(MV)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....	276
B.20	(AmMeV)[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> [3].....	279
B.21	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [4].....	282
B.22	(MeMoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [5].....	286
B.23	(CMV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] [6].....	289
B.24	(MoV) <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] [4 <sub>Br</sub> ].....	293
B.25	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ], 1.5 H <sub>2</sub> O [2aI <sub>0,4</sub> ].....	297
B.26	(MV) <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25,6</sub> I <sub>0,4</sub> ] [2bI <sub>0,4</sub> ].....	304



## B.1 $\beta$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Br <sub>5</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	794.78
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 5.8511(12) Å    alpha = 90 deg. b = 16.252(3) Å    beta = 100.77(3) deg. c = 10.372(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	968.9(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.724 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.400 mm <sup>-1</sup>
F(000)	716
Crystal size	0.14 x 0.08 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.76 to 28.28 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 21, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	14818 / 2391 [R(int) = 0.0518]
Completeness to theta = 28.28	99.4 %
Absorption correction	Sadabs
Max. and min. transmission	0.6976 and 0.1720
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2391 / 0 / 96
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.154
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0408, wR <sub>2</sub> = 0.0789
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0618, wR <sub>2</sub> = 0.0860
Extinction coefficient	0.0054(3)
Largest diff. peak and hole	1.565 and -1.640 e.Å <sup>-3</sup>

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\alpha$ -(MV)BiBr<sub>5</sub> U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	5000	5000	5000	74(1)
Bi(1)	0	5000	5000	28(1)
Br(2)	658(2)	4272(1)	7516(1)	43(1)
Br(3)	213(2)	6609(1)	6108(1)	48(1)
C(1)	4948(13)	5422(5)	9744(6)	30(2)
N(1)	4825(12)	7019(4)	8853(7)	39(2)
C(2)	6290(20)	5677(7)	8874(10)	60(3)
C(4)	3430(20)	6784(6)	9652(11)	56(3)
C(5)	3460(20)	6010(6)	10112(10)	56(3)
C(6)	4740(20)	7880(7)	8379(11)	64(3)
C(3)	6200(20)	6476(7)	8444(11)	63(3)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for  $\alpha$ -(MV)BiBr<sub>5</sub>

Br(1)-Bi(1)#1	2.9256(6)
Br(1)-Bi(1)	2.9256(6)
Bi(1)-Br(2)	2.8259(10)
Bi(1)-Br(2)#2	2.8259(10)
Bi(1)-Br(3)#2	2.8493(10)
Bi(1)-Br(3)	2.8493(10)
C(1)-C(2)	1.366(12)
C(1)-C(5)	1.391(11)
C(1)-C(1)#4	1.469(16)
N(1)-C(3)	1.317(12)
N(1)-C(4)	1.323(12)
N(1)-C(6)	1.481(12)
C(2)-C(3)	1.371(14)
C(4)-C(5)	1.345(13)
Bi(1)#1-Br(1)-Bi(1)	180.0
Br(2)-Bi(1)-Br(2)#2	180.0
Br(2)-Bi(1)-Br(3)#2	88.65(3)
Br(2)#2-Bi(1)-Br(3)#2	91.35(3)
Br(2)-Bi(1)-Br(3)	91.35(3)
Br(2)#2-Bi(1)-Br(3)	88.65(3)
Br(3)#2-Bi(1)-Br(3)	180.0
Br(2)-Bi(1)-Br(1)#3	87.92(3)
Br(2)#2-Bi(1)-Br(1)#3	92.08(3)
Br(3)#2-Bi(1)-Br(1)#3	91.82(2)
Br(3)-Bi(1)-Br(1)#3	88.18(2)
Br(2)-Bi(1)-Br(1)	92.08(3)
Br(2)#2-Bi(1)-Br(1)	87.92(3)
Br(3)#2-Bi(1)-Br(1)	88.18(2)
Br(3)-Bi(1)-Br(1)	91.82(2)
C(2)-C(1)-C(5)	116.0(8)
C(2)-C(1)-C(1)#4	122.2(9)
C(5)-C(1)-C(1)#4	121.9(9)
C(3)-N(1)-C(4)	119.6(8)
C(3)-N(1)-C(6)	120.7(9)
C(4)-N(1)-C(6)	119.6(8)
C(1)-C(2)-C(3)	120.7(9)
N(1)-C(4)-C(5)	121.5(9)
C(4)-C(5)-C(1)	120.9(9)
N(1)-C(3)-C(2)	121.2(9)

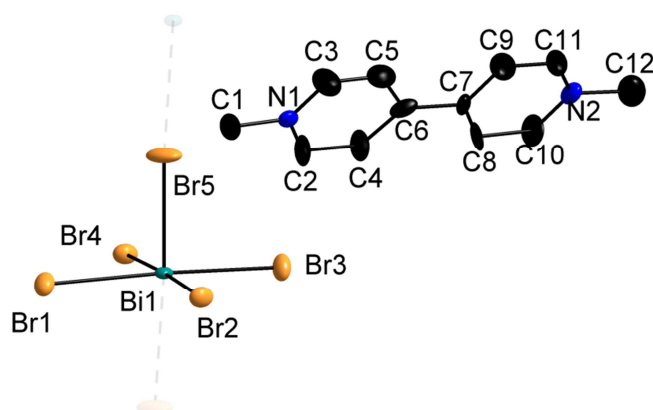
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x+1,y,z #2 -x,-y+1,-z+1 #3 x-1,y,z #4 -x+1,-y+1,-z+2

Table 3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\alpha$ -  
 (MV)BiBr<sub>5</sub>  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	48(1)	62(1)	107(1)	21(1)	1(1)	-2(1)
Bi(1)	24(1)	32(1)	29(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
Br(2)	41(1)	56(1)	32(1)	4(1)	9(1)	4(1)
Br(3)	57(1)	41(1)	50(1)	-14(1)	21(1)	-14(1)
C(1)	31(4)	36(4)	23(4)	-4(3)	7(3)	7(4)
N(1)	38(4)	33(4)	43(4)	-1(3)	0(3)	-2(3)
C(2)	74(7)	53(7)	66(6)	14(5)	43(6)	22(6)
C(4)	71(7)	31(5)	73(7)	-10(5)	34(6)	5(5)
C(5)	76(7)	38(5)	65(6)	2(5)	40(6)	17(5)
C(6)	72(7)	45(6)	70(7)	8(5)	3(6)	-12(6)
C(3)	70(7)	62(7)	69(7)	22(6)	40(6)	15(6)

## B.2 $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Br <sub>5</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	794.78
Temperature	233(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21
Unit cell dimensions	a = 5.8450(12) Å    alpha = 90 deg. b = 16.248(3) Å    beta = 101.12(3) deg. c = 10.318(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	961.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.745 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.549 mm <sup>-1</sup>
F(000)	716
Crystal size	0.14 x 0.08 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.01 to 30.05 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -22 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	12832 / 5089 [R(int) = 0.0410]
Completeness to theta = 30.05	94.0 %
Absorption correction	Sadabs
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5089 / 1 / 184
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.116
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0756
R indices (all data)	R1 = 0.0749, wR2 = 0.0846
Absolute structure parameter	0.50(2)
Largest diff. peak and hole	1.316 and -1.907 e.Å <sup>-3</sup>

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\beta$ -(MV)BiBr<sub>5</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	10230(30)	6220(10)	9092(19)	44(5)
C(2)	8810(30)	7595(11)	9052(17)	39(5)
C(3)	11590(30)	7317(13)	7867(19)	44(5)
C(4)	8720(30)	8438(10)	8630(16)	33(4)
C(5)	11560(30)	8082(12)	7402(17)	36(5)
C(6)	10090(20)	8723(14)	7726(18)	24(5)
C(7)	9940(20)	9574(13)	7230(20)	21(4)
C(8)	8500(30)	10098(9)	7650(20)	36(5)
C(9)	11340(30)	9801(14)	6379(19)	49(6)
C(10)	8460(30)	10898(10)	7203(15)	33(4)
C(11)	11210(30)	10580(13)	5956(19)	40(5)
C(12)	9630(30)	11995(12)	5892(18)	49(5)
N(1)	10250(19)	7063(8)	8648(12)	23(3)
N(2)	9840(20)	11120(8)	6364(14)	29(3)
Br(1)	5213(3)	2504(1)	8625(2)	32(1)
Br(2)	4323(2)	3375(1)	4973(2)	28(1)
Br(3)	4762(3)	5712(1)	6372(2)	32(1)
Br(4)	5663(2)	4849(1)	10027(2)	29(1)
Br(5)	9763(3)	4098(3)	7594(2)	43(1)
Bi(1)	5100(1)	4125(1)	7503(1)	16(1)

Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for  $\beta$ -(MV)BiBr<sub>5</sub>.

C(1)-N(1)	1.45(2)
C(2)-N(1)	1.330(19)
C(2)-C(4)	1.43(2)
C(3)-N(1)	1.293(18)
C(3)-C(5)	1.33(2)
C(4)-C(6)	1.42(2)
C(5)-C(6)	1.43(2)
C(6)-C(7)	1.471(12)
C(7)-C(8)	1.33(2)
C(7)-C(9)	1.36(2)
C(8)-C(10)	1.38(2)
C(9)-C(11)	1.34(3)
C(10)-N(2)	1.344(17)
C(11)-N(2)	1.31(2)
C(12)-N(2)	1.50(2)
Br(1)-Bi(1)	2.873(3)
Br(2)-Bi(1)	2.838(2)
Br(3)-Bi(1)	2.821(2)
Br(4)-Bi(1)	2.818(2)
Br(5)-Bi(1)	2.7096(14)
Br(5)-Bi(1)#1	3.1389(14)
Bi(1)-Br(5)#2	3.1389(14)
N(1)-C(2)-C(4)	120.8(14)
N(1)-C(3)-C(5)	123.7(16)
C(6)-C(4)-C(2)	121.2(15)
C(3)-C(5)-C(6)	124.3(15)
C(4)-C(6)-C(5)	110.9(18)
C(4)-C(6)-C(7)	122.0(11)
C(5)-C(6)-C(7)	127.2(13)
C(8)-C(7)-C(9)	122.3(19)
C(8)-C(7)-C(6)	119.4(11)
C(9)-C(7)-C(6)	118.2(15)
C(7)-C(8)-C(10)	117.9(14)
C(11)-C(9)-C(7)	117.6(18)
N(2)-C(10)-C(8)	119.7(13)
N(2)-C(11)-C(9)	122.0(15)
C(3)-N(1)-C(2)	119.0(16)
C(3)-N(1)-C(1)	122.8(14)
C(2)-N(1)-C(1)	118.2(13)
C(11)-N(2)-C(10)	120.5(15)

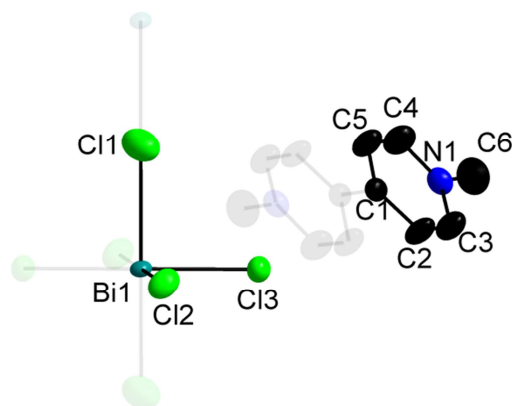
C(11)-N(2)-C(12)	123.4(14)
C(10)-N(2)-C(12)	116.1(13)
Bi(1)-Br(5)-Bi(1)#1	176.01(12)
Br(5)-Bi(1)-Br(4)	92.15(7)
Br(5)-Bi(1)-Br(3)	91.07(11)
Br(4)-Bi(1)-Br(3)	89.27(7)
Br(5)-Bi(1)-Br(2)	90.35(7)
Br(4)-Bi(1)-Br(2)	177.38(6)
Br(3)-Bi(1)-Br(2)	91.49(6)
Br(5)-Bi(1)-Br(1)	91.52(11)
Br(4)-Bi(1)-Br(1)	91.20(6)
Br(3)-Bi(1)-Br(1)	177.35(6)
Br(2)-Bi(1)-Br(1)	87.92(7)
Br(5)-Bi(1)-Br(5)#2	176.01(12)
Br(4)-Bi(1)-Br(5)#2	85.30(6)
Br(3)-Bi(1)-Br(5)#2	91.97(9)
Br(2)-Bi(1)-Br(5)#2	92.17(6)
Br(1)-Bi(1)-Br(5)#2	85.48(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x+1,y,z      #2 x-1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\beta$ -  
 (MV)BiBr<sub>5</sub>  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	42(10)	7(8)	77(15)	15(8)	-1(9)	-8(7)
C(2)	54(10)	29(10)	40(11)	19(9)	23(9)	14(8)
C(3)	43(10)	34(13)	62(14)	-1(10)	27(10)	3(8)
C(4)	55(10)	16(8)	36(12)	4(7)	25(9)	15(7)
C(5)	30(8)	51(13)	30(10)	-6(9)	16(7)	3(8)
C(6)	18(9)	37(10)	15(9)	-16(8)	1(6)	10(6)
C(7)	25(10)	19(8)	16(8)	6(7)	-4(6)	0(5)
C(8)	44(8)	11(7)	62(13)	24(8)	31(9)	14(6)
C(9)	38(10)	72(16)	47(14)	22(11)	31(10)	17(10)
C(10)	55(10)	13(9)	37(11)	-5(7)	21(9)	17(7)
C(11)	35(9)	41(12)	51(13)	20(10)	28(9)	16(8)
C(12)	58(12)	42(14)	41(12)	-2(10)	-2(9)	-11(9)
N(1)	17(6)	29(8)	19(7)	2(5)	-4(5)	-4(5)
N(2)	26(6)	17(7)	40(9)	3(6)	-4(6)	3(5)
Br(1)	32(1)	33(1)	32(1)	10(1)	11(1)	10(1)
Br(2)	25(1)	39(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
Br(3)	40(1)	25(1)	35(1)	10(1)	13(1)	9(1)
Br(4)	23(1)	40(1)	23(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
Br(5)	13(1)	42(1)	72(1)	-16(1)	8(1)	0(1)
Bi(1)	8(1)	23(1)	17(1)	1(1)	2(1)	-1(1)

## B.3 (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C12 H14 Bi Cl5 N2	
Formula weight	572.48	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 5.5376(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 16.1358(6) Å	beta = 100.887(2) deg.
	c = 10.0789(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	884.38(6) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 2.150 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	10.714 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	536	
Crystal size	0.45 x 0.13 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	3.26 to 29.95 deg.	
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 19, -12 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected / unique	16174 / 2307 [R(int) = 0.0310]	
Completeness to theta = 28.00	98.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.526 and 0.215	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2307 / 0 / 95	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.132	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0338 [1702 Fo]	
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0380	
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.819 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for MV(BiCl<sub>5</sub>).  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.4929(6)	0.04318(19)	0.4744(3)	0.0291(7)
C(2)	0.6327(7)	0.0702(2)	0.3834(4)	0.0449(9)
C(3)	0.6204(7)	0.1509(2)	0.3422(4)	0.0480(9)
C(4)	0.3318(7)	0.1800(2)	0.4711(4)	0.0469(9)
C(5)	0.3372(7)	0.1005(2)	0.5159(4)	0.0432(9)
C(6)	0.4645(8)	0.2921(2)	0.3429(4)	0.0569(11)
N(1)	0.4744(5)	0.20507(15)	0.3869(3)	0.0353(6)
Cl(1)	0.5000	0.0000	0.0000	0.0660(4)
Cl(2)	0.02802(17)	0.15327(5)	0.10923(9)	0.0453(2)
Cl(3)	0.07118(15)	-0.06905(5)	0.24579(8)	0.03977(18)
Bi(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.02248(5)
H(2)	0.7357	0.0334	0.3500	0.054
H(3)	0.7167	0.1683	0.2812	0.058
H(4)	0.2257	0.2177	0.5001	0.056
H(5)	0.2354	0.0845	0.5749	0.052
H(6A)	0.5800	0.3007	0.2841	0.085
H(6B)	0.5054	0.3275	0.4204	0.085
H(6C)	0.3017	0.3048	0.2953	0.085

Table 3. Anisotropic displacement parameters for MV(BiCl<sub>5</sub>).  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0299(16)	0.0317(16)	0.0250(18)	-0.0046(11)	0.0034(15)	
0.0017(14)						
C(2)	0.051(2)	0.0399(19)	0.052(2)	0.0064(17)	0.0316(18)	
0.0144(17)						
C(3)	0.053(2)	0.045(2)	0.053(2)	0.0106(17)	0.0272(19)	
0.0072(18)						
C(4)	0.056(2)	0.0351(19)	0.055(2)	-0.0057(16)	0.025(2)	
0.0084(16)						
C(5)	0.052(2)	0.0360(18)	0.049(2)	0.0019(15)	0.0287(18)	
0.0096(16)						
C(6)	0.072(3)	0.0318(19)	0.065(3)	0.0107(18)	0.008(2)	-
0.0013(19)						
N(1)	0.0377(15)	0.0288(14)	0.0371(15)	0.0017(12)	0.0012(12)	
0.0018(12)						
Cl(1)	0.0539(8)	0.0553(8)	0.0850(10)	0.0142(8)	0.0039(8)	-
0.0016(8)						
Cl(2)	0.0536(5)	0.0378(4)	0.0481(5)	-0.0120(4)	0.0191(4)	-
0.0121(4)						
Cl(3)	0.0381(4)	0.0510(5)	0.0305(4)	0.0030(4)	0.0073(3)	
0.0026(4)						
Bi(1)	0.01556(7)	0.02758(8)	0.02513(8)	-0.00200(8)	0.00596(5)	-
0.00152(8)						



Table 4. Bond lengths [Å] for MV(BiCl<sub>5</sub>).

---

C(1)-C(2)	1.378(4)
C(1)-C(5)	1.382(4)
C(1)-C(1)#1	1.483(6)
C(2)-C(3)	1.364(5)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-N(1)	1.327(4)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-N(1)	1.327(4)
C(4)-C(5)	1.359(5)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.470(4)
C(6)-H(6A)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
Cl(1)-Bi(1)#2	2.7688
Cl(1)-Bi(1)	2.7688
Cl(2)-Bi(1)	2.6997(8)
Cl(3)-Bi(1)	2.6767(8)
Bi(1)-Cl(3)#3	2.6767(8)
Bi(1)-Cl(2)#3	2.6997(8)
Bi(1)-Cl(1)#4	2.7688

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1,-y,-z+1    #2 x+1,y,z    #3 -x,-y,-z  
 #4 x-1,y,z

Table 5. Bond angles [deg] for MV(BiCl<sub>5</sub>).

---

C(2)-C(1)-C(5)	116.8(3)
C(2)-C(1)-C(1)#1	121.9(3)
C(5)-C(1)-C(1)#1	121.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(3)
C(3)-C(2)-H(2)	119.9
C(1)-C(2)-H(2)	119.9
N(1)-C(3)-C(2)	121.6(3)
N(1)-C(3)-H(3)	119.2
C(2)-C(3)-H(3)	119.2
N(1)-C(4)-C(5)	121.5(3)
N(1)-C(4)-H(4)	119.3
C(5)-C(4)-H(4)	119.3
C(4)-C(5)-C(1)	120.5(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(1)-C(5)-H(5)	119.8
N(1)-C(6)-H(6A)	109.5
N(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
N(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(3)-N(1)-C(4)	119.4(3)
C(3)-N(1)-C(6)	121.1(3)
C(4)-N(1)-C(6)	119.5(3)
Bi(1)#2-Cl(1)-Bi(1)	180.0
Cl(3)#3-Bi(1)-Cl(3)	180.00(3)
Cl(3)#3-Bi(1)-Cl(2)	89.04(3)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(2)	90.96(3)
Cl(3)#3-Bi(1)-Cl(2)#3	90.96(3)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(2)#3	89.04(3)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(2)#3	180.00(4)
Cl(3)#3-Bi(1)-Cl(1)	88.421(18)

---

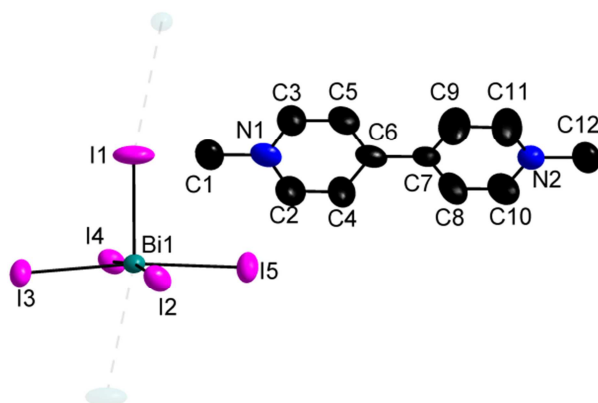
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	91.579(18)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	91.120(19)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(1)	88.880(19)
Cl(3)#3-Bi(1)-Cl(1)#4	91.579(18)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)#4	88.421(18)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)#4	88.880(19)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(1)#4	91.120(19)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(1)#4	180.0

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z+1    #2 x+1,y,z    #3 -x,-y,-z  
#4 x-1,y,z

## B.4 (MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi I <sub>5</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	1029.73
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21 1
Unit cell dimensions	a = 6.4719(13) Å    alpha = 90 deg. b = 15.386(3) Å    beta = 101.18(3) deg. c = 11.260(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1100.0(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 3.109 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	15.025 mm <sup>-1</sup>
F(000)	896
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.38 to 28.28 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -20 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	30401 / 5441 [R(int) = 0.0397]
Completeness to theta = 28.28	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.740 and 0.424
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5441 / 1 / 185
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.993
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0304, wR <sub>2</sub> = 0.0502
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0499, wR <sub>2</sub> = 0.0567
Absolute structure parameter	0.447(5)
Extinction coefficient	0.00109(8)
Largest diff. peak and hole	0.948 and -0.993 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	40(20)	2795(8)	322(13)	72(4)
C(2)	1480(20)	4229(10)	932(12)	75(4)
C(3)	-1412(19)	3775(10)	1649(11)	67(3)
C(4)	1491(19)	4997(10)	1513(12)	76(4)
C(5)	-1439(18)	4546(9)	2273(10)	63(3)
C(6)	27(14)	5196(9)	2218(11)	47(3)
C(7)	11(13)	6024(8)	2849(11)	43(2)
C(8)	1286(19)	6700(9)	2676(11)	67(4)
C(9)	-1250(20)	6163(11)	3639(14)	100(6)
C(10)	1280(20)	7444(10)	3281(13)	77(4)
C(11)	-1230(30)	6953(11)	4236(14)	101(6)
C(12)	-40(20)	8419(9)	4673(12)	70(4)
N(1)	27(13)	3633(7)	985(8)	51(2)
N(2)	-8(13)	7585(7)	4049(8)	51(2)
I(1)	248(1)	450(1)	2227(1)	81(1)
I(2)	5469(1)	-54(1)	5096(1)	52(1)
I(3)	5218(1)	-1296(1)	1671(1)	51(1)
I(4)	4541(1)	1267(1)	-86(1)	49(1)
I(5)	4808(1)	2489(1)	3334(1)	56(1)
Bi(1)	4735(1)	592(1)	2487(1)	34(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

C(1)-N(1)	1.491(16)
C(2)-N(1)	1.321(16)
C(2)-C(4)	1.349(18)
C(3)-N(1)	1.321(13)
C(3)-C(5)	1.380(18)
C(4)-C(6)	1.383(15)
C(5)-C(6)	1.388(16)
C(6)-C(7)	1.459(11)
C(7)-C(9)	1.338(17)
C(7)-C(8)	1.366(17)
C(8)-C(10)	1.333(19)
C(9)-C(11)	1.39(2)
C(10)-N(2)	1.328(15)
C(11)-N(2)	1.296(17)
C(12)-N(2)	1.465(16)
I(1)-Bi(1)	2.8694(9)
I(2)-Bi(1)	3.0495(10)
I(3)-Bi(1)	3.0812(11)
I(4)-Bi(1)	3.0577(9)
I(5)-Bi(1)	3.0688(12)
N(1)-C(2)-C(4)	121.6(11)
N(1)-C(3)-C(5)	120.6(12)
C(2)-C(4)-C(6)	122.1(12)
C(3)-C(5)-C(6)	121.4(11)
C(5)-C(6)-C(4)	114.6(13)
C(5)-C(6)-C(7)	122.5(9)
C(4)-C(6)-C(7)	122.9(9)
C(9)-C(7)-C(8)	115.9(13)
C(9)-C(7)-C(6)	121.8(10)
C(8)-C(7)-C(6)	122.3(9)
C(10)-C(8)-C(7)	121.3(11)
C(7)-C(9)-C(11)	120.8(12)
C(8)-C(10)-N(2)	122.6(12)

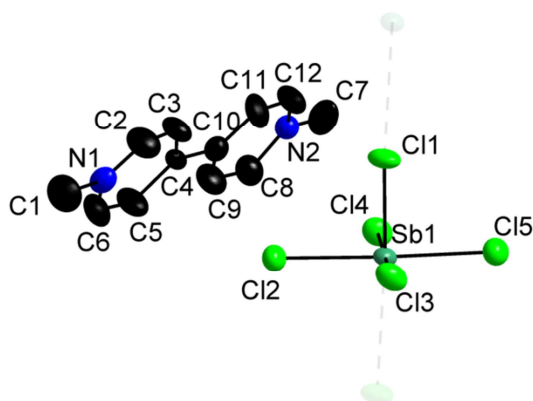
N(2)-C(11)-C(9)	121.9(12)
C(2)-N(1)-C(3)	119.7(12)
C(2)-N(1)-C(1)	120.4(10)
C(3)-N(1)-C(1)	119.9(11)
C(11)-N(2)-C(10)	117.5(12)
C(11)-N(2)-C(12)	121.0(11)
C(10)-N(2)-C(12)	121.6(11)
I(1)-Bi(1)-I(2)	92.24(4)
I(1)-Bi(1)-I(4)	94.27(4)
I(2)-Bi(1)-I(4)	173.48(2)
I(1)-Bi(1)-I(5)	93.35(3)
I(2)-Bi(1)-I(5)	91.17(2)
I(4)-Bi(1)-I(5)	88.08(3)
I(1)-Bi(1)-I(3)	93.29(3)
I(2)-Bi(1)-I(3)	88.54(3)
I(4)-Bi(1)-I(3)	91.46(2)
I(5)-Bi(1)-I(3)	173.37(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	71(8)	64(11)	79(11)	-5(7)	7(7)	12(7)
C(2)	69(8)	91(11)	79(9)	-19(8)	43(7)	-11(7)
C(3)	72(8)	62(9)	75(8)	0(7)	35(6)	-10(6)
C(4)	74(8)	81(10)	88(9)	-27(8)	53(7)	-18(7)
C(5)	61(7)	67(9)	70(8)	11(7)	35(6)	1(6)
C(6)	39(5)	68(8)	37(5)	21(7)	16(4)	7(4)
C(7)	32(5)	59(7)	43(5)	6(7)	16(4)	-1(4)
C(8)	78(8)	59(9)	78(9)	5(7)	51(7)	1(6)
C(9)	113(11)	91(12)	124(12)	-26(10)	92(10)	-51(9)
C(10)	76(8)	55(8)	112(11)	12(9)	48(8)	-3(6)
C(11)	119(12)	102(13)	105(11)	-36(11)	83(10)	-36(10)
C(12)	73(8)	55(10)	80(10)	3(7)	8(7)	14(6)
N(1)	43(5)	60(7)	50(5)	20(5)	7(4)	13(4)
N(2)	44(5)	52(6)	55(5)	3(5)	7(4)	3(4)
I(1)	27(1)	112(1)	103(1)	22(1)	9(1)	-4(1)
I(2)	54(1)	64(1)	39(1)	3(1)	10(1)	13(1)
I(3)	60(1)	41(1)	57(1)	-12(1)	22(1)	-11(1)
I(4)	47(1)	60(1)	41(1)	6(1)	12(1)	11(1)
I(5)	72(1)	42(1)	58(1)	-12(1)	25(1)	-10(1)
Bi(1)	27(1)	38(1)	36(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)

## B.5 (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>
Formula weight	485.25
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 c 1
Unit cell dimensions	a = 5.6765(10) Å    alpha = 90 deg. b = 16.0105(10) Å    beta = 101.230(1) deg. c = 9.8713(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	879.96(19) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.831 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.317 mm <sup>-1</sup>
F(000)	472
Crystal size	0.38 x 0.175 x 0.052 mm
Theta range for data collection	3.82 to 32.00 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -23 ≤ k ≤ 23, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	22107 / 5862 [R(int) = 0.0336]
Completeness to theta = 32.00	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.886 and 0.421
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5862 / 2 / 184
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0277, wR <sub>2</sub> = 0.0516
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0532, wR <sub>2</sub> = 0.0579
Absolute structure parameter	0.42(2)
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.332 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7377(15)	-441(5)	1109(10)	64(2)
C(2)	6082(16)	692(5)	2433(10)	53(2)
C(3)	6033(16)	1507(4)	2794(11)	44(2)
C(4)	7614(11)	2095(5)	2440(8)	28(1)
C(5)	9097(14)	1755(5)	1555(9)	55(2)
C(6)	8928(15)	995(5)	1098(10)	54(2)
C(7)	8046(14)	5479(5)	4180(10)	68(2)
C(8)	9457(15)	4310(5)	3012(9)	46(2)
C(9)	9297(15)	3519(5)	2513(10)	49(2)
C(10)	7749(12)	2970(5)	2950(9)	34(1)
C(11)	6381(14)	3205(5)	3828(7)	48(2)
C(12)	6468(14)	4084(5)	4182(10)	51(2)
N(1)	7390(11)	434(4)	1574(8)	40(1)
N(2)	7884(10)	4582(4)	3786(8)	37(1)
C1(1)	8608(2)	2509(1)	7570(2)	50(1)
C1(2)	12079(3)	1811(1)	5224(2)	46(1)
C1(3)	12946(3)	978(1)	8765(2)	53(1)
C1(4)	12431(3)	4000(1)	6553(2)	48(1)
C1(5)	13354(3)	3181(1)	10118(2)	48(1)
Sb(1)	12803(1)	2499(1)	7673(1)	30(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

C(1)-N(1)	1.474(9)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-N(1)	1.299(10)
C(2)-C(3)	1.354(10)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.392(11)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.434(9)
C(4)-C(10)	1.485(4)
C(5)-C(6)	1.296(10)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.396(9)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-N(2)	1.486(9)
C(7)-H(7A)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600
C(8)-N(2)	1.354(9)
C(8)-C(9)	1.356(12)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.370(10)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.326(9)
C(11)-C(12)	1.448(10)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-N(2)	1.248(9)
C(12)-H(12)	0.9300
C1(1)-Sb(1)	2.3636(9)
C1(2)-Sb(1)	2.615(2)
C1(3)-Sb(1)	2.657(2)
C1(4)-Sb(1)	2.638(2)
C1(5)-Sb(1)	2.612(2)

---

N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	121.5(7)
N(1)-C(2)-H(2)	119.3
C(3)-C(2)-H(2)	119.3
C(2)-C(3)-C(4)	122.6(7)
C(2)-C(3)-H(3)	118.7
C(4)-C(3)-H(3)	118.7
C(3)-C(4)-C(5)	112.3(7)
C(3)-C(4)-C(10)	123.1(5)
C(5)-C(4)-C(10)	124.5(5)
C(6)-C(5)-C(4)	123.8(7)
C(6)-C(5)-H(5)	118.1
C(4)-C(5)-H(5)	118.1
C(5)-C(6)-N(1)	119.7(7)
C(5)-C(6)-H(6)	120.1
N(1)-C(6)-H(6)	120.1
N(2)-C(7)-H(7A)	109.5
N(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
N(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	120.0(7)
N(2)-C(8)-H(8)	120.0
C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(8)-C(9)-C(10)	119.1(7)
C(8)-C(9)-H(9)	120.4
C(10)-C(9)-H(9)	120.4
C(11)-C(10)-C(9)	121.1(8)
C(11)-C(10)-C(4)	119.4(5)
C(9)-C(10)-C(4)	119.5(5)
C(10)-C(11)-C(12)	115.9(6)
C(10)-C(11)-H(11)	122.1
C(12)-C(11)-H(11)	122.1
N(2)-C(12)-C(11)	122.6(7)
N(2)-C(12)-H(12)	118.7
C(11)-C(12)-H(12)	118.7
C(2)-N(1)-C(6)	119.3(7)
C(2)-N(1)-C(1)	122.5(6)
C(6)-N(1)-C(1)	118.1(6)
C(12)-N(2)-C(8)	120.5(7)
C(12)-N(2)-C(7)	123.1(6)
C(8)-N(2)-C(7)	116.4(6)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(5)	88.59(5)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(2)	89.27(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(2)	177.85(8)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(4)	88.74(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(4)	89.51(7)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(4)	90.62(7)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(3)	88.56(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(3)	91.13(7)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(3)	88.63(8)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(3)	177.20(9)

---

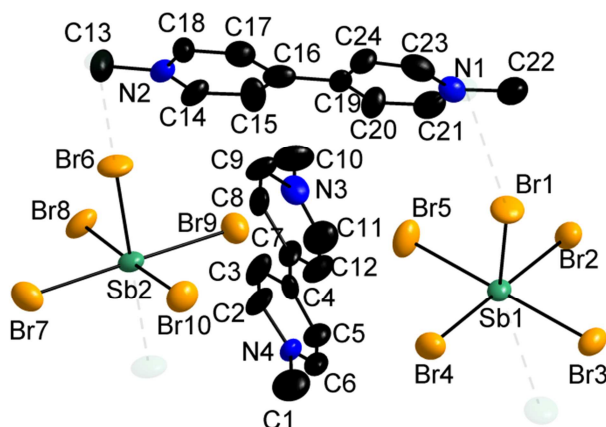
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	83(5)	35(4)	77(6)	1(4)	27(5)	-11(3)
C(2)	58(5)	39(4)	71(6)	5(4)	34(4)	-14(3)
C(3)	43(3)	36(3)	60(5)	-6(4)	28(3)	-2(3)
C(4)	29(3)	32(3)	24(3)	5(2)	8(2)	8(2)
C(5)	48(4)	52(5)	75(6)	-17(4)	35(4)	-18(3)
C(6)	67(4)	51(4)	50(4)	-9(3)	28(4)	-3(3)
C(7)	81(5)	37(4)	75(6)	-25(3)	-15(4)	18(3)
C(8)	57(4)	39(4)	47(4)	2(3)	16(3)	-5(3)
C(9)	57(4)	46(4)	54(5)	5(4)	32(4)	-12(3)
C(10)	37(3)	30(3)	35(3)	2(2)	4(2)	-4(2)
C(11)	70(5)	43(4)	37(4)	-3(3)	29(3)	-16(3)
C(12)	51(4)	44(4)	65(5)	-18(3)	27(3)	-3(3)
N(1)	41(2)	30(3)	46(4)	-1(2)	0(2)	1(2)
N(2)	37(2)	38(3)	37(3)	-3(2)	5(2)	1(2)
C1(1)	25(1)	52(1)	75(1)	-10(1)	16(1)	-1(1)
C1(2)	43(1)	62(1)	35(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C1(3)	57(1)	51(1)	54(1)	10(1)	22(1)	14(1)
C1(4)	55(1)	45(1)	47(1)	13(1)	16(1)	9(1)
C1(5)	47(1)	60(1)	38(1)	1(1)	11(1)	0(1)
Sb(1)	23(1)	37(1)	31(1)	3(1)	9(1)	3(1)

## B.6 (MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>
Formula weight	707.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21 1
Unit cell dimensions	a = 6.1077(5) Å    alpha = 90 deg. b = 13.0817(10) Å    beta = 94.180(7) deg. c = 23.5141(17) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1873.8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.508 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	12.127 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1304
Crystal size	0.52 x 0.42 x 0.27 mm
Theta range for data collection	1.74 to 26.37 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	22989 / 7360 [R(int) = 0.0375]
Completeness to theta = 26.37	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.1383 and 0.0615
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7360 / 1 / 367
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0567
R indices (all data)	R1 = 0.0811, wR2 = 0.0695
Absolute structure parameter	0.48(3)
Extinction coefficient	0.00324(8)
Largest diff. peak and hole	0.827 and -0.796 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-4630(30)	-2(16)	4912(8)	64(6)
C(2)	-5960(20)	1629(14)	5318(6)	46(4)
C(3)	-5760(20)	2419(16)	5682(6)	45(4)
C(4)	-3920(30)	2450(14)	6040(5)	35(4)
C(5)	-2320(20)	1764(14)	6006(6)	39(4)
C(6)	-2680(20)	999(16)	5642(6)	51(5)
C(7)	-3610(20)	3312(14)	6440(6)	40(4)
C(8)	-5170(30)	4138(15)	6488(6)	48(4)
C(9)	-4920(20)	4924(15)	6881(6)	43(4)
C(10)	-2550(30)	5794(13)	7630(7)	58(5)
C(11)	-1400(30)	4245(16)	7202(7)	61(5)
C(12)	-1710(30)	3469(16)	6809(7)	56(5)
C(13)	-2430(30)	10729(13)	7377(7)	52(5)
C(14)	-80(20)	9872(14)	8125(6)	36(3)
C(15)	180(30)	9072(15)	8523(6)	46(4)
C(16)	-1430(20)	8290(14)	8578(6)	38(4)
C(17)	-3320(20)	8451(16)	8210(6)	44(5)
C(18)	-3670(30)	9227(14)	7827(6)	43(4)
C(19)	-1090(20)	7427(13)	8983(5)	31(4)
C(20)	810(20)	7385(15)	9323(6)	39(4)
C(21)	1010(20)	6579(14)	9692(6)	43(4)
C(22)	-260(30)	5004(15)	10125(7)	59(6)
C(23)	-2270(20)	5964(16)	9388(6)	45(4)
C(24)	-2690(20)	6731(13)	9034(6)	35(3)
N(1)	-550(20)	5817(12)	9706(6)	38(3)
N(2)	-2110(20)	9853(13)	7769(6)	40(4)
N(3)	-2930(20)	4910(14)	7241(6)	44(4)
N(4)	-4390(20)	865(11)	5311(5)	35(3)
Br(1)	-282(1)	2542(4)	8874(1)	59(1)
Br(2)	4527(3)	3369(2)	9882(1)	52(1)
Br(3)	4735(3)	829(1)	8983(1)	48(1)
Br(4)	3003(3)	2371(2)	7596(1)	53(1)
Br(5)	2742(3)	4911(1)	8494(1)	57(1)
Br(6)	-2776(1)	8222(4)	6373(1)	59(1)
Br(7)	539(3)	8366(2)	5092(1)	55(1)
Br(8)	2216(3)	9907(1)	6490(1)	51(1)
Br(9)	2012(3)	7380(2)	7380(1)	53(1)
Br(10)	160(3)	5831(1)	6005(1)	54(1)
Sb(1)	3748(2)	2875(1)	8740(1)	33(1)
Sb(2)	1248(2)	7878(1)	6238(1)	34(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

---

C(1)-N(4)	1.47(2)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.34(2)
C(2)-N(4)	1.387(19)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.36(2)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.33(2)
C(4)-C(7)	1.472(12)
C(5)-C(6)	1.33(2)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(4)	1.267(18)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.45(2)
C(7)-C(12)	1.41(2)
C(8)-C(9)	1.38(2)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-N(3)	1.428(17)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-N(3)	1.48(2)
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-N(3)	1.28(2)
C(11)-C(12)	1.38(3)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-N(2)	1.47(2)
C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-C(15)	1.41(2)
C(14)-N(2)	1.445(17)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.43(2)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.41(2)
C(16)-C(19)	1.482(13)
C(17)-C(18)	1.36(2)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-N(2)	1.27(2)
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.36(2)
C(19)-C(24)	1.35(2)
C(20)-C(21)	1.36(2)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-N(1)	1.38(2)
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-N(1)	1.45(2)
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-N(1)	1.257(19)
C(23)-C(24)	1.32(2)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
Br(1)-Sb(1)	2.5421(18)
Br(2)-Sb(1)	2.769(2)
Br(3)-Sb(1)	2.793(2)
Br(4)-Sb(1)	2.776(2)
Br(5)-Sb(1)	2.785(3)
Br(6)-Sb(2)	2.5409(18)
Br(7)-Sb(2)	2.774(2)
Br(8)-Sb(2)	2.774(2)
Br(9)-Sb(2)	2.770(2)

---

---

Br(10)-Sb(2)	2.803(3)
N(4)-C(1)-H(1A)	109.5
N(4)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(4)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
C(3)-C(2)-N(4)	122.1(13)
C(3)-C(2)-H(2)	118.9
N(4)-C(2)-H(2)	118.9
C(4)-C(3)-C(2)	116.8(16)
C(4)-C(3)-H(3)	121.6
C(2)-C(3)-H(3)	121.6
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(16)
C(3)-C(4)-C(7)	118.7(13)
C(5)-C(4)-C(7)	119.7(11)
C(6)-C(5)-C(4)	117.4(14)
C(6)-C(5)-H(5)	121.3
C(4)-C(5)-H(5)	121.3
N(4)-C(6)-C(5)	126.2(17)
N(4)-C(6)-H(6)	116.9
C(5)-C(6)-H(6)	116.9
C(8)-C(7)-C(12)	111.1(16)
C(8)-C(7)-C(4)	124.6(10)
C(12)-C(7)-C(4)	124.3(12)
C(7)-C(8)-C(9)	124.2(13)
C(7)-C(8)-H(8)	117.9
C(9)-C(8)-H(8)	117.9
C(8)-C(9)-N(3)	115.8(16)
C(8)-C(9)-H(9)	122.1
N(3)-C(9)-H(9)	122.1
N(3)-C(10)-H(10A)	109.5
N(3)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(3)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(3)-C(11)-C(12)	119.0(16)
N(3)-C(11)-H(11)	120.5
C(12)-C(11)-H(11)	120.5
C(11)-C(12)-C(7)	125.7(18)
C(11)-C(12)-H(12)	117.1
C(7)-C(12)-H(12)	117.1
N(2)-C(13)-H(13A)	109.5
N(2)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
N(2)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(15)-C(14)-N(2)	115.0(15)
C(15)-C(14)-H(14)	122.5
N(2)-C(14)-H(14)	122.5
C(16)-C(15)-C(14)	123.3(14)
C(16)-C(15)-H(15)	118.3
C(14)-C(15)-H(15)	118.3
C(15)-C(16)-C(17)	112.1(16)
C(15)-C(16)-C(19)	122.6(10)
C(17)-C(16)-C(19)	125.4(11)
C(18)-C(17)-C(16)	126.8(17)
C(18)-C(17)-H(17)	116.6
C(16)-C(17)-H(17)	116.6
N(2)-C(18)-C(17)	117.9(15)
N(2)-C(18)-H(18)	121.0
C(17)-C(18)-H(18)	121.0
C(20)-C(19)-C(24)	120.9(15)
C(20)-C(19)-C(16)	118.8(12)
C(24)-C(19)-C(16)	120.2(10)
C(19)-C(20)-C(21)	115.9(16)
C(19)-C(20)-H(20)	122.1

---

---

C(21)-C(20)-H(20)	122.1
C(20)-C(21)-N(1)	122.9(13)
C(20)-C(21)-H(21)	118.5
N(1)-C(21)-H(21)	118.5
N(1)-C(22)-H(22A)	109.5
N(1)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(1)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(1)-C(23)-C(24)	127.4(17)
N(1)-C(23)-H(23)	116.3
C(24)-C(23)-H(23)	116.3
C(23)-C(24)-C(19)	117.5(13)
C(23)-C(24)-H(24)	121.2
C(19)-C(24)-H(24)	121.2
C(23)-N(1)-C(21)	115.0(17)
C(23)-N(1)-C(22)	124.8(15)
C(21)-N(1)-C(22)	119.7(14)
C(18)-N(2)-C(14)	124.5(16)
C(18)-N(2)-C(13)	120.1(14)
C(14)-N(2)-C(13)	114.7(14)
C(11)-N(3)-C(9)	123.9(18)
C(11)-N(3)-C(10)	119.3(14)
C(9)-N(3)-C(10)	116.4(15)
C(6)-N(4)-C(2)	115.7(16)
C(6)-N(4)-C(1)	122.5(15)
C(2)-N(4)-C(1)	121.7(14)
Br(1)-Sb(1)-Br(2)	91.08(7)
Br(1)-Sb(1)-Br(4)	89.31(7)
Br(2)-Sb(1)-Br(4)	179.49(11)
Br(1)-Sb(1)-Br(5)	89.33(12)
Br(2)-Sb(1)-Br(5)	89.87(8)
Br(4)-Sb(1)-Br(5)	90.47(8)
Br(1)-Sb(1)-Br(3)	90.40(13)
Br(2)-Sb(1)-Br(3)	90.32(7)
Br(4)-Sb(1)-Br(3)	89.34(8)
Br(5)-Sb(1)-Br(3)	179.68(8)
Br(6)-Sb(2)-Br(7)	89.81(7)
Br(6)-Sb(2)-Br(9)	90.96(7)
Br(7)-Sb(2)-Br(9)	179.23(10)
Br(6)-Sb(2)-Br(8)	89.82(13)
Br(7)-Sb(2)-Br(8)	90.15(8)
Br(9)-Sb(2)-Br(8)	89.97(8)
Br(6)-Sb(2)-Br(10)	88.63(13)
Br(7)-Sb(2)-Br(10)	90.71(8)
Br(9)-Sb(2)-Br(10)	89.19(8)
Br(8)-Sb(2)-Br(10)	178.22(9)

---

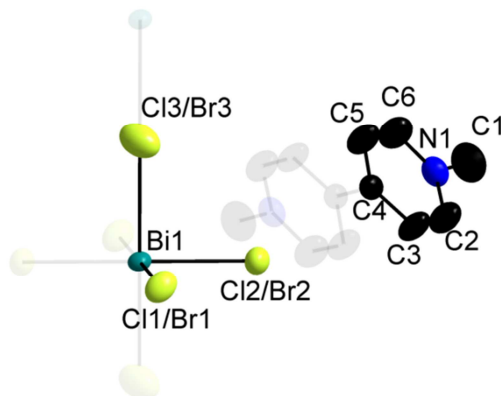
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(7)	73(13)	84(12)	-10(10)	-6(7)	-10(7)
C(2)	21(6)	54(10)	61(9)	6(8)	-18(6)	12(6)
C(3)	46(8)	30(7)	54(8)	-3(7)	-22(6)	4(6)
C(4)	53(8)	33(9)	18(6)	5(7)	2(5)	5(8)
C(5)	23(6)	42(8)	53(9)	0(7)	0(5)	0(5)
C(6)	38(8)	62(11)	54(9)	20(8)	12(7)	20(7)
C(7)	12(5)	53(11)	53(8)	19(9)	-4(5)	-1(7)
C(8)	53(8)	62(11)	29(7)	14(7)	-8(6)	18(7)
C(9)	38(7)	38(7)	53(8)	-19(6)	-7(6)	12(5)
C(10)	47(8)	46(11)	82(12)	-35(9)	9(7)	-10(7)
C(11)	53(10)	64(12)	64(10)	-15(9)	-13(8)	-5(8)
C(12)	40(9)	52(11)	76(11)	3(9)	-1(8)	14(7)
C(13)	37(7)	51(11)	66(11)	26(8)	0(7)	-6(7)
C(14)	25(6)	24(7)	58(8)	-7(6)	-10(5)	-3(5)
C(15)	62(9)	39(9)	34(7)	-5(7)	-14(6)	-13(7)
C(16)	22(6)	42(10)	50(8)	-21(8)	0(6)	-11(8)
C(17)	33(8)	48(10)	50(8)	-7(8)	3(6)	-8(7)
C(18)	39(7)	49(10)	40(8)	13(7)	5(6)	8(7)
C(19)	44(8)	25(9)	24(6)	-10(6)	-1(5)	6(7)
C(20)	28(7)	35(8)	51(8)	5(7)	-16(6)	-12(6)
C(21)	30(7)	42(9)	55(9)	-18(7)	-10(6)	-9(6)
C(22)	48(9)	73(14)	56(11)	0(9)	0(7)	15(8)
C(23)	37(7)	51(10)	47(8)	-19(7)	7(6)	-25(7)
C(24)	17(6)	35(8)	51(8)	-2(7)	-7(5)	-6(5)
N(1)	34(6)	40(8)	40(6)	-5(6)	2(5)	-11(5)
N(2)	37(6)	47(9)	36(6)	-1(6)	-1(5)	14(6)
N(3)	27(6)	58(10)	48(7)	3(7)	-4(5)	-15(6)
N(4)	38(6)	29(7)	39(6)	4(6)	4(5)	10(5)
Br(1)	23(1)	79(1)	76(1)	7(1)	10(1)	-8(1)
Br(2)	45(1)	64(2)	47(1)	5(1)	-3(1)	14(1)
Br(3)	35(1)	40(1)	67(1)	4(1)	0(1)	1(1)
Br(4)	47(1)	66(2)	46(1)	-5(1)	1(1)	6(1)
Br(5)	61(1)	34(1)	70(1)	6(1)	-20(1)	-7(1)
Br(6)	25(1)	79(1)	72(1)	-7(1)	9(1)	9(1)
Br(7)	50(1)	71(2)	44(1)	-7(1)	2(1)	-13(1)
Br(8)	42(1)	36(1)	71(1)	-10(1)	-14(1)	10(1)
Br(9)	43(1)	67(2)	47(1)	6(1)	-4(1)	-5(1)
Br(10)	51(1)	42(1)	68(1)	-5(1)	-5(1)	-6(1)
Sb(1)	22(1)	35(1)	42(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
Sb(2)	23(1)	37(1)	41(1)	-5(1)	1(1)	3(1)

## B.7 (MV)[BiCl<sub>3.3</sub>Br<sub>1.7</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Br <sub>1.68</sub> Cl <sub>3.32</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	647.07
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 5.6033(4) Å    alpha = 90 deg. b = 16.214(2) Å    beta = 100.843(6) deg. c = 10.2011(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	910.24(14) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.361 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.847 mm <sup>-1</sup>
F(000)	660
Crystal size	0.3 x 0.18 x 0.11 mm
Theta range for data collection	3.91 to 33.00 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -23 ≤ k ≤ 24, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	22088 / 3410 [R(int) = 0.0413]
Completeness to theta = 33.00	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.229 and 0.105
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3410 / 0 / 98
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.104
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0381
R indices (all data)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0425
Largest diff. peak and hole	0.533 and -1.058 e.Å <sup>-3</sup>



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5346(8)	2905(2)	6559(4)	67(1)
C(2)	3809(7)	1500(2)	6558(4)	60(1)
C(3)	3699(7)	696(2)	6149(4)	55(1)
C(4)	5068(6)	430(2)	5247(2)	35(1)
C(5)	6585(7)	999(2)	4836(4)	53(1)
C(6)	6632(8)	1794(2)	5280(4)	56(1)
N(1)	5238(5)	2036(2)	6114(3)	43(1)
Cl(1)	9769(1)	1575(1)	8884(1)	51(1)
Cl(2)	9298(1)	-711(1)	7527(1)	46(1)
Cl(3)	5000	0	10000	77(1)
Br(3)	5000	0	10000	77(1)
Bi(1)	10000	0	10000	28(1)
Br(1)	9769(1)	1575(1)	8884(1)	51(1)
Br(2)	9298(1)	-711(1)	7527(1)	46(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

C(1)-N(1)	1.479(4)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-N(1)	1.318(4)
C(2)-C(3)	1.367(5)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.374(4)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.372(4)
C(4)-C(4)#1	1.480(6)
C(5)-C(6)	1.365(5)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.318(4)
C(6)-H(6)	0.9300
Cl(1)-Bi(1)	2.7883(5)
Cl(2)-Bi(1)	2.7339(6)
Cl(3)-Bi(1)#2	2.8016(2)
Cl(3)-Bi(1)	2.8016(2)
Bi(1)-Br(2)#3	2.7339(6)
Bi(1)-Cl(2)#3	2.7339(6)
Bi(1)-Br(1)#3	2.7883(5)
Bi(1)-Cl(1)#3	2.7883(5)
Bi(1)-Cl(3)#4	2.8017(2)
Bi(1)-Br(3)#4	2.8017(2)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	121.3(3)
N(1)-C(2)-H(2)	119.4
C(3)-C(2)-H(2)	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(3)
C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(4)-C(3)-H(3)	119.8
C(5)-C(4)-C(3)	116.7(3)

C(5)-C(4)-C(4)#1	121.6(3)
C(3)-C(4)-C(4)#1	121.6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(3)
C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(4)-C(5)-H(5)	119.8
N(1)-C(6)-C(5)	121.3(3)
N(1)-C(6)-H(6)	119.4
C(5)-C(6)-H(6)	119.4
C(6)-N(1)-C(2)	119.8(3)
C(6)-N(1)-C(1)	119.2(3)
C(2)-N(1)-C(1)	121.0(3)
Bi(1)#2-Cl(3)-Bi(1)	180.0
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(2)#3	0.00(2)
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(2)	180.0
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(2)	180.0
Br(2)#3-Bi(1)-Br(1)#3	91.271(18)
Cl(2)#3-Bi(1)-Br(1)#3	91.271(18)
Cl(2)-Bi(1)-Br(1)#3	88.729(18)
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(1)#3	91.271(18)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(1)#3	91.271(18)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)#3	88.729(18)
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(1)#3	0.00(3)
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(1)	88.729(18)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(1)	88.729(18)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	91.271(18)
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(1)	180.0
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(1)	180.0
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	91.695(13)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	91.695(13)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)#4	88.305(13)
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	91.734(11)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	91.734(11)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)#4	88.266(11)
Br(2)#3-Bi(1)-Br(3)#4	91.695(13)
Cl(2)#3-Bi(1)-Br(3)#4	91.695(13)
Cl(2)-Bi(1)-Br(3)#4	88.305(13)
Br(1)#3-Bi(1)-Br(3)#4	91.734(11)
Cl(1)#3-Bi(1)-Br(3)#4	91.734(11)
Cl(1)-Bi(1)-Br(3)#4	88.266(11)
Cl(3)#4-Bi(1)-Br(3)#4	0.0
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(3)	88.305(13)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(3)	88.305(13)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	91.695(13)
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(3)	88.266(11)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(3)	88.266(11)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	91.734(11)
Cl(3)#4-Bi(1)-Cl(3)	180.0
Br(3)#4-Bi(1)-Cl(3)	180.0

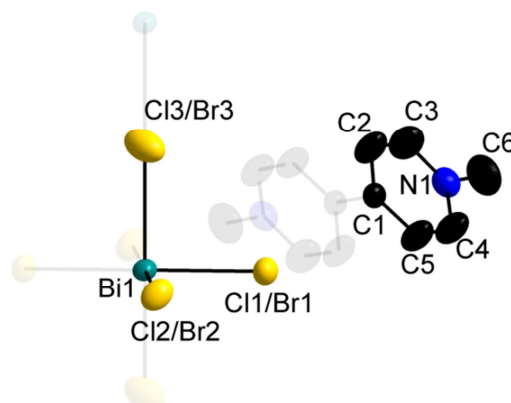
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1,-y,-z+1    #2 x-1,y,z    #3 -x+2,-y,-z+2  
#4 x+1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	83(3)	35(2)	78(3)	-14(2)	4(2)	5(2)
C(2)	69(3)	53(2)	68(2)	-19(2)	36(2)	-11(2)
C(3)	66(2)	47(2)	62(2)	-10(2)	39(2)	-16(2)
C(4)	38(2)	37(1)	30(2)	4(1)	6(1)	-5(1)
C(5)	69(2)	38(2)	63(2)	-3(2)	36(2)	-14(2)
C(6)	72(3)	38(2)	65(2)	5(2)	30(2)	-12(2)
N(1)	47(2)	34(1)	43(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	60(1)	44(1)	52(1)	13(1)	19(1)	15(1)
Cl(2)	45(1)	59(1)	35(1)	-2(1)	9(1)	-2(1)
Cl(3)	61(1)	62(1)	104(1)	-18(1)	3(1)	3(1)
Br(3)	61(1)	62(1)	104(1)	-18(1)	3(1)	3(1)
Bi(1)	23(1)	31(1)	31(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Br(1)	60(1)	44(1)	52(1)	13(1)	19(1)	15(1)
Br(2)	45(1)	59(1)	35(1)	-2(1)	9(1)	-2(1)

## B.8 (MV)[BiCl<sub>1.3</sub>Br<sub>3.7</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Br <sub>3.73</sub> Cl <sub>1.27</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	738.46
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 5.7480(3) Å    alpha = 90 deg. b = 16.225(2) Å    beta = 100.794(8) deg. c = 10.3150(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	944.97(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.595 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	17.406 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Crystal size	0.28 x 0.08 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.82 to 30.04 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 8, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	15245 / 2715 [R(int) = 0.0440]
Completeness to theta = 30.04	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.296 and 0.091
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2715 / 0 / 98
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.159
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0456
R indices (all data)	R1 = 0.0565, wR2 = 0.0508
Largest diff. peak and hole	0.720 and -0.897 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5052(7)	426(3)	5247(4)	34(1)
C(2)	6549(10)	1000(3)	4863(5)	58(1)
C(3)	6578(10)	1783(3)	5310(5)	62(2)
C(4)	3805(10)	1489(4)	6549(6)	67(2)
C(5)	3695(10)	690(3)	6129(5)	61(2)
C(6)	5284(11)	2891(3)	6585(6)	70(2)
N(1)	5204(7)	2026(2)	6129(4)	45(1)
Cl(1)	-680(1)	-726(1)	7500(1)	46(1)
Cl(2)	-220(1)	1596(1)	8884(1)	51(1)
Cl(3)	5000	0	10000	79(1)
Br(1)	-680(1)	-726(1)	7500(1)	46(1)
Br(2)	-220(1)	1596(1)	8884(1)	51(1)
Br(3)	5000	0	10000	79(1)
Bi(1)	0	0	10000	31(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

C(1)-C(5)	1.372(6)
C(1)-C(2)	1.375(6)
C(1)-C(1)#1	1.471(8)
C(2)-C(3)	1.352(7)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-N(1)	1.319(6)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-N(1)	1.312(6)
C(4)-C(5)	1.365(7)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.479(6)
C(6)-H(6A)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
Cl(1)-Bi(1)	2.7956(6)
Cl(2)-Bi(1)	2.8273(6)
Cl(3)-Bi(1)#2	2.87400(15)
Cl(3)-Bi(1)	2.87400(15)
Bi(1)-Br(1)#3	2.7956(6)
Bi(1)-Cl(1)#3	2.7956(6)
Bi(1)-Br(2)#3	2.8273(6)
Bi(1)-Cl(2)#3	2.8273(6)
Bi(1)-Br(3)#4	2.87400(14)
Bi(1)-Cl(3)#4	2.87400(14)
C(5)-C(1)-C(2)	116.3(4)
C(5)-C(1)-C(1)#1	122.1(5)
C(2)-C(1)-C(1)#1	121.5(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(5)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8
C(1)-C(2)-H(2)	119.8
N(1)-C(3)-C(2)	121.9(5)
N(1)-C(3)-H(3)	119.1
C(2)-C(3)-H(3)	119.1
N(1)-C(4)-C(5)	121.3(5)
N(1)-C(4)-H(4)	119.4

---

C(5)-C(4)-H(4)	119.4
C(4)-C(5)-C(1)	120.6(5)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(1)-C(5)-H(5)	119.7
N(1)-C(6)-H(6A)	109.5
N(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
N(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(4)-N(1)-C(3)	119.4(4)
C(4)-N(1)-C(6)	120.6(4)
C(3)-N(1)-C(6)	120.0(4)
Bi(1)#2-Cl(3)-Bi(1)	180.0
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(1)#3	0.00(2)
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(1)	180.0
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(1)	180.0
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(2)	88.709(19)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(2)	88.709(19)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	91.291(19)
Br(1)#3-Bi(1)-Br(2)#3	91.291(19)
Cl(1)#3-Bi(1)-Br(2)#3	91.291(19)
Cl(1)-Bi(1)-Br(2)#3	88.708(19)
Cl(2)-Bi(1)-Br(2)#3	180.0
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(2)#3	91.291(19)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(2)#3	91.291(19)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)#3	88.708(19)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(2)#3	180.0
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(2)#3	0.00(3)
Br(1)#3-Bi(1)-Br(3)#4	88.112(13)
Cl(1)#3-Bi(1)-Br(3)#4	88.112(13)
Cl(1)-Bi(1)-Br(3)#4	91.888(13)
Cl(2)-Bi(1)-Br(3)#4	91.810(12)
Br(2)#3-Bi(1)-Br(3)#4	88.190(12)
Cl(2)#3-Bi(1)-Br(3)#4	88.190(12)
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	88.112(13)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	88.112(13)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)#4	91.888(13)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)#4	91.810(12)
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	88.190(12)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(3)#4	88.190(12)
Br(3)#4-Bi(1)-Cl(3)#4	0.0
Br(1)#3-Bi(1)-Cl(3)	91.888(13)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(3)	91.888(13)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	88.112(13)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	88.190(12)
Br(2)#3-Bi(1)-Cl(3)	91.810(12)
Cl(2)#3-Bi(1)-Cl(3)	91.810(12)
Br(3)#4-Bi(1)-Cl(3)	180.0
Cl(3)#4-Bi(1)-Cl(3)	180.0

---

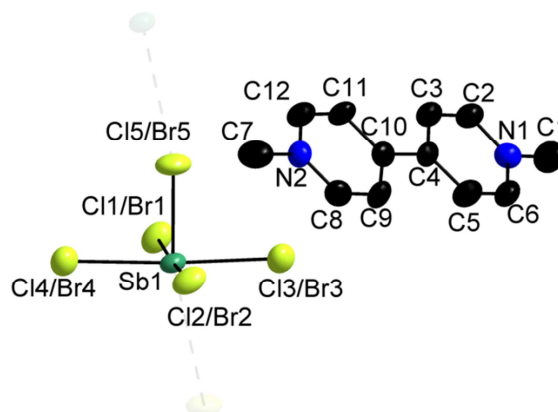
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z+1    #2 x+1,y,z    #3 -x,-y,-z+2  
 #4 x-1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	38(2)	35(2)	29(2)	2(2)	7(2)	-4(2)
C(2)	76(4)	44(3)	63(3)	-1(2)	40(3)	-13(3)
C(3)	79(4)	40(3)	73(4)	3(3)	33(3)	-13(3)
C(4)	74(4)	59(4)	79(4)	-23(3)	44(3)	-11(3)
C(5)	74(4)	49(3)	70(3)	-13(3)	42(3)	-19(3)
C(6)	85(4)	38(3)	80(4)	-12(3)	-1(3)	3(3)
N(1)	47(2)	36(2)	48(2)	-1(2)	2(2)	2(2)
Cl(1)	45(1)	59(1)	36(1)	-3(1)	9(1)	-3(1)
Cl(2)	61(1)	44(1)	53(1)	14(1)	20(1)	15(1)
Cl(3)	54(1)	66(1)	111(1)	-21(1)	2(1)	3(1)
Br(1)	45(1)	59(1)	36(1)	-3(1)	9(1)	-3(1)
Br(2)	61(1)	44(1)	53(1)	14(1)	20(1)	15(1)
Br(3)	54(1)	66(1)	111(1)	-21(1)	2(1)	3(1)
Bi(1)	28(1)	34(1)	33(1)	2(1)	8(1)	2(1)

## B.9 (MV)[SbCl<sub>3.8</sub>Br<sub>1.2</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>1.16</sub> Cl <sub>3.84</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>
Formula weight	536.96
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P c
Unit cell dimensions	a = 5.8526(10) Å    alpha = 90 deg. b = 12.920(2) Å    beta = 101.050(10) deg. c = 11.851(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	879.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.027 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.784 mm <sup>-1</sup>
F(000)	508
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	4.48 to 27.56 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	13399 / 3903 [R(int) = 0.0304]
Completeness to theta = 27.56	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.898 and 0.305
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3903 / 2 / 189
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0255, wR <sub>2</sub> = 0.0474
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0424, wR <sub>2</sub> = 0.0523
Absolute structure parameter	0.03(2)
Largest diff. peak and hole	0.369 and -0.419 e.Å <sup>-3</sup>



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1689(12)	-450(5)	201(6)	69(2)
C(2)	138(9)	484(4)	1648(5)	45(1)
C(3)	178(9)	1280(4)	2410(5)	43(1)
C(4)	1864(8)	2049(4)	2478(4)	35(1)
C(5)	3404(9)	1980(4)	1767(5)	49(1)
C(6)	3312(9)	1171(4)	1015(5)	50(1)
C(7)	2284(11)	5362(4)	5733(7)	60(2)
C(8)	3707(9)	4455(4)	4214(5)	46(1)
C(9)	3660(8)	3668(3)	3439(4)	42(1)
C(10)	1970(9)	2915(4)	3319(4)	37(1)
C(11)	347(8)	3007(4)	4052(5)	41(1)
C(12)	492(9)	3786(4)	4829(5)	47(1)
N(1)	1734(8)	432(4)	970(4)	42(1)
N(2)	2170(8)	4498(4)	4901(4)	42(1)
Cl(1)	6111(1)	477(1)	8436(1)	56(1)
Cl(2)	7779(2)	4511(1)	7519(1)	56(1)
Cl(3)	6625(2)	2073(1)	5784(1)	61(1)
Cl(4)	7316(2)	3010(1)	10186(1)	58(1)
Cl(5)	2981(2)	2846(1)	7693(1)	65(1)
Br(1)	6111(1)	477(1)	8436(1)	56(1)
Br(2)	7779(2)	4511(1)	7519(1)	56(1)
Br(3)	6625(2)	2073(1)	5784(1)	61(1)
Br(4)	7316(2)	3010(1)	10186(1)	58(1)
Br(5)	2981(2)	2846(1)	7693(1)	65(1)
Sb(1)	7101(1)	2523(1)	7990(1)	37(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

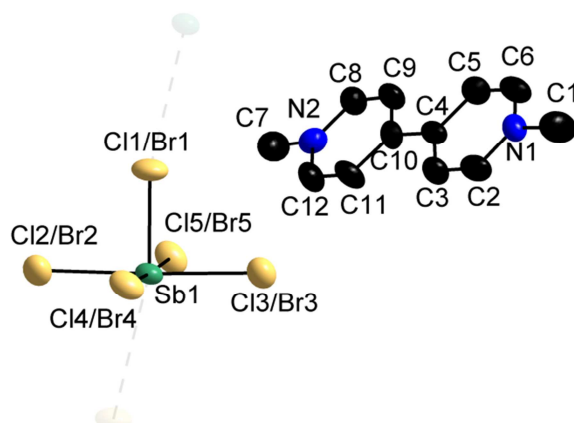
C(1)-N(1)	1.456(7)
C(2)-N(1)	1.345(7)
C(2)-C(3)	1.366(7)
C(3)-C(4)	1.392(7)
C(4)-C(5)	1.350(7)
C(4)-C(10)	1.491(5)
C(5)-C(6)	1.368(8)
C(6)-N(1)	1.323(7)
C(7)-N(2)	1.483(7)
C(8)-N(2)	1.325(7)
C(8)-C(9)	1.366(7)
C(9)-C(10)	1.376(7)
C(10)-C(11)	1.409(7)
C(11)-C(12)	1.357(7)
C(12)-N(2)	1.336(7)
Cl(1)-Sb(1)	2.7781(9)
Cl(2)-Sb(1)	2.6744(10)
Cl(3)-Sb(1)	2.6396(14)
Cl(4)-Sb(1)	2.6569(14)
Cl(5)-Sb(1)	2.4055(10)
N(1)-C(2)-C(3)	120.4(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(5)
C(5)-C(4)-C(3)	117.9(5)
C(5)-C(4)-C(10)	121.3(4)
C(3)-C(4)-C(10)	120.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(5)

N(1)-C(6)-C(5)	121.2(5)
N(2)-C(8)-C(9)	121.0(5)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(4)
C(9)-C(10)-C(11)	115.6(5)
C(9)-C(10)-C(4)	122.5(4)
C(11)-C(10)-C(4)	121.9(4)
C(12)-C(11)-C(10)	121.3(5)
N(2)-C(12)-C(11)	120.2(5)
C(6)-N(1)-C(2)	120.0(5)
C(6)-N(1)-C(1)	121.2(6)
C(2)-N(1)-C(1)	118.8(5)
C(8)-N(2)-C(12)	120.6(5)
C(8)-N(2)-C(7)	119.4(5)
C(12)-N(2)-C(7)	119.9(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(3)	88.90(4)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(4)	87.73(4)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)	176.60(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(2)	89.27(4)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(2)	89.80(4)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(2)	89.75(4)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(1)	87.34(3)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(1)	89.61(4)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(1)	90.65(4)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(1)	176.56(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	66(4)	74(4)	69(5)	-32(4)	20(4)	-2(4)
C(2)	40(3)	49(3)	51(4)	0(3)	15(3)	-3(2)
C(3)	41(2)	46(3)	44(3)	5(2)	15(2)	-6(2)
C(4)	41(2)	36(3)	30(3)	11(2)	12(2)	4(2)
C(5)	49(3)	45(3)	57(3)	11(3)	22(2)	-6(2)
C(6)	46(3)	64(3)	45(3)	-4(3)	19(2)	3(3)
C(7)	51(3)	47(3)	81(5)	-9(3)	12(3)	2(3)
C(8)	44(3)	47(3)	46(3)	5(3)	9(2)	-14(2)
C(9)	49(3)	43(3)	40(3)	1(2)	22(2)	-6(2)
C(10)	42(2)	37(2)	32(3)	12(2)	7(2)	-2(2)
C(11)	38(2)	39(3)	52(3)	-3(2)	21(2)	-9(2)
C(12)	41(3)	49(3)	54(3)	3(3)	19(2)	-5(2)
N(1)	41(2)	38(2)	46(3)	3(2)	6(2)	0(2)
N(2)	46(3)	44(3)	37(3)	-3(2)	10(2)	3(2)
Cl(1)	66(1)	43(1)	66(1)	0(1)	29(1)	1(1)
Cl(2)	54(1)	45(1)	75(1)	3(1)	29(1)	9(1)
Cl(3)	56(1)	79(1)	50(1)	3(1)	17(1)	-11(1)
Cl(4)	58(1)	69(1)	49(1)	2(1)	17(1)	-6(1)
Cl(5)	31(1)	83(1)	82(1)	10(1)	13(1)	10(1)
Br(1)	66(1)	43(1)	66(1)	0(1)	29(1)	1(1)
Br(2)	54(1)	45(1)	75(1)	3(1)	29(1)	9(1)
Br(3)	56(1)	79(1)	50(1)	3(1)	17(1)	-11(1)
Br(4)	58(1)	69(1)	49(1)	2(1)	17(1)	-6(1)
Br(5)	31(1)	83(1)	82(1)	10(1)	13(1)	10(1)
Sb(1)	27(1)	42(1)	44(1)	3(1)	11(1)	4(1)

**B.10****(MV)[SbCl<sub>2.4</sub>Br<sub>2.6</sub>]<sub>∞</sub>**

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2.56</sub> Cl <sub>2.44</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>
Formula weight	599.07
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P c
Unit cell dimensions	a = 5.9560(10) Å    alpha = 90 deg. b = 13.084(2) Å    beta = 101.330(10) deg. c = 11.804(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	901.9(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.205 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.559 mm <sup>-1</sup>
F(000)	564
Crystal size	0.35 x 0.15 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.82 to 27.52 deg.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	11171 / 3518 [R(int) = 0.0311]
Completeness to theta = 27.52	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.600 and 0.305
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3518 / 2 / 194
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0302, wR <sub>2</sub> = 0.0477
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0579, wR <sub>2</sub> = 0.0561
Absolute structure parameter	0.48(2)
Largest diff. peak and hole	0.595 and -0.626 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9436(18)	4646(8)	9070(11)	69(3)
C(2)	10832(15)	5546(8)	7575(9)	50(3)
C(3)	10753(15)	6335(7)	6798(7)	46(2)
C(4)	9092(13)	7109(8)	6682(8)	40(2)
C(5)	7493(14)	6998(8)	7402(8)	46(2)
C(6)	7642(15)	6215(7)	8167(9)	53(3)
C(7)	8895(16)	10455(8)	3607(9)	65(3)
C(8)	7334(16)	9498(8)	5053(8)	51(3)
C(9)	7334(16)	8719(7)	5782(8)	46(2)
C(10)	8985(13)	7965(7)	5864(6)	39(2)
C(11)	10513(14)	8031(8)	5139(8)	50(2)
C(12)	10433(16)	8833(7)	4402(9)	52(3)
N(1)	9265(13)	5502(6)	8233(6)	43(2)
N(2)	8860(13)	9572(7)	4354(7)	47(2)
Cl(1)	28(2)	7174(1)	1055(1)	66(1)
Cl(2)	3755(2)	7950(2)	-891(1)	62(1)
Cl(3)	4442(2)	6976(1)	3606(1)	60(1)
Cl(4)	4863(2)	5479(1)	862(1)	57(1)
Cl(5)	3305(2)	9525(1)	1831(1)	57(1)
Br(1)	28(2)	7174(1)	1055(1)	66(1)
Br(2)	3755(2)	7950(2)	-891(1)	62(1)
Br(3)	4442(2)	6976(1)	3606(1)	60(1)
Br(4)	4863(2)	5479(1)	862(1)	57(1)
Br(5)	3305(2)	9525(1)	1831(1)	57(1)
Sb(1)	4179(1)	7480(1)	1359(1)	39(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

C(1)-N(1)	1.483(11)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-N(1)	1.328(11)
C(2)-C(3)	1.374(12)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.403(11)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.403(11)
C(4)-C(10)	1.472(8)
C(5)-C(6)	1.357(12)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.335(11)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-N(2)	1.456(11)
C(7)-H(7A)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600
C(8)-C(9)	1.334(12)
C(8)-N(2)	1.346(12)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.383(12)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.369(10)
C(11)-C(12)	1.359(12)

---

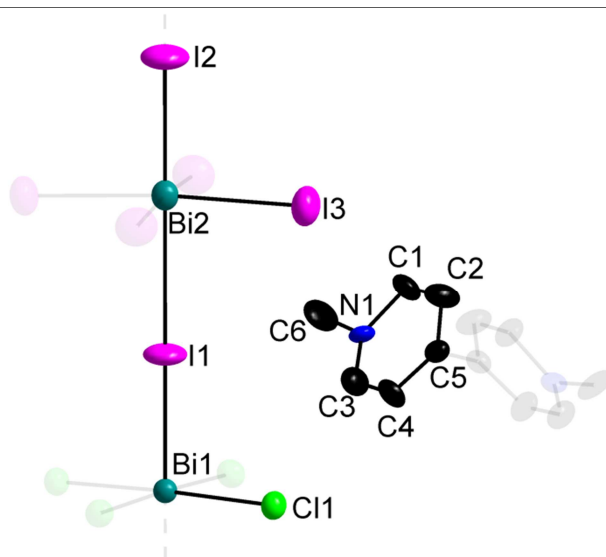
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-N(2)	1.340(11)
C(12)-H(12)	0.9300
Cl(1)-Sb(1)	2.4607(11)
Cl(2)-Sb(1)	2.6888(17)
Cl(3)-Sb(1)	2.7073(17)
Cl(4)-Sb(1)	2.7312(14)
Cl(5)-Sb(1)	2.8023(13)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	119.1(9)
N(1)-C(2)-H(2)	120.4
C(3)-C(2)-H(2)	120.4
C(2)-C(3)-C(4)	122.5(8)
C(2)-C(3)-H(3)	118.7
C(4)-C(3)-H(3)	118.7
C(5)-C(4)-C(3)	114.5(9)
C(5)-C(4)-C(10)	121.9(7)
C(3)-C(4)-C(10)	123.5(6)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(9)
C(6)-C(5)-H(5)	119.4
C(4)-C(5)-H(5)	119.4
C(5)-C(6)-N(1)	121.2(9)
C(5)-C(6)-H(6)	119.4
N(1)-C(6)-H(6)	119.4
N(2)-C(7)-H(7A)	109.5
N(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
N(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(9)-C(8)-N(2)	122.4(10)
C(9)-C(8)-H(8)	118.8
N(2)-C(8)-H(8)	118.8
C(8)-C(9)-C(10)	120.1(8)
C(8)-C(9)-H(9)	120.0
C(10)-C(9)-H(9)	120.0
C(9)-C(10)-C(11)	117.5(9)
C(9)-C(10)-C(4)	121.9(6)
C(11)-C(10)-C(4)	120.6(7)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(9)
C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.8
N(2)-C(12)-C(11)	121.4(9)
N(2)-C(12)-H(12)	119.3
C(11)-C(12)-H(12)	119.3
C(2)-N(1)-C(6)	121.3(9)
C(2)-N(1)-C(1)	117.3(9)
C(6)-N(1)-C(1)	121.4(8)
C(12)-N(2)-C(8)	118.2(9)
C(12)-N(2)-C(7)	120.4(9)
C(8)-N(2)-C(7)	121.3(9)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(2)	89.79(5)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(3)	88.06(5)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(3)	177.78(7)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(4)	90.01(5)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(4)	89.77(5)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)	89.67(5)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(5)	87.94(4)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(5)	89.60(5)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(5)	90.88(5)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(5)	177.85(6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	61(6)	60(8)	87(9)	26(7)	19(6)	10(6)
C(2)	43(5)	49(7)	61(6)	-15(5)	19(5)	9(4)
C(3)	47(5)	48(6)	46(5)	-1(5)	19(4)	9(4)
C(4)	35(4)	45(5)	42(4)	-14(4)	14(3)	0(4)
C(5)	47(4)	42(6)	52(5)	1(4)	14(4)	9(4)
C(6)	44(5)	58(7)	64(6)	-9(5)	24(5)	-1(5)
C(7)	58(6)	71(8)	65(7)	20(6)	12(6)	-10(6)
C(8)	49(5)	60(8)	46(6)	6(5)	14(5)	3(5)
C(9)	42(4)	55(6)	47(5)	-4(5)	20(4)	7(4)
C(10)	52(4)	35(5)	32(4)	-5(4)	14(3)	0(4)
C(11)	49(4)	49(6)	62(5)	-1(5)	33(4)	10(4)
C(12)	56(5)	59(7)	47(5)	8(5)	24(4)	2(5)
N(1)	48(4)	44(5)	38(4)	-2(4)	12(3)	-9(4)
N(2)	41(4)	49(5)	48(4)	3(4)	3(3)	5(4)
Cl(1)	32(1)	85(1)	82(1)	-8(1)	12(1)	-10(1)
Cl(2)	57(1)	80(1)	52(1)	-5(1)	18(1)	11(1)
Cl(3)	59(1)	69(1)	54(1)	-2(1)	19(1)	6(1)
Cl(4)	56(1)	45(1)	76(1)	-2(1)	30(1)	-6(1)
Cl(5)	69(1)	42(1)	68(1)	-4(1)	30(1)	-2(1)
Br(1)	32(1)	85(1)	82(1)	-8(1)	12(1)	-10(1)
Br(2)	57(1)	80(1)	52(1)	-5(1)	18(1)	11(1)
Br(3)	59(1)	69(1)	54(1)	-2(1)	19(1)	6(1)
Br(4)	56(1)	45(1)	76(1)	-2(1)	30(1)	-6(1)
Br(5)	69(1)	42(1)	68(1)	-4(1)	30(1)	-2(1)
Sb(1)	30(1)	43(1)	48(1)	-4(1)	13(1)	-4(1)

**B.11****(MV)[BiI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>**

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Cl <sub>2</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
Formula weight	846.83	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Tetragonal, P 4 n c	
Unit cell dimensions	a = 12.5278(17) Å	alpha = 90.000 deg.
	b = 12.5278(17) Å	beta = 90.000 deg.
	c = 12.6511(7) Å	gamma = 90.000 deg.
Volume	1985.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 2.833 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	13.806 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1504	
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm	
Theta range for data collection	3.64 to 36.00 deg.	
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected / unique	26088 / 4044 [R(int) = 0.0438]	
Completeness to theta = 36.00	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.331 and 0.243	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4044 / 1 / 99	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sub>2</sub> = 0.0731	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0789, wR <sub>2</sub> = 0.0840	
Absolute structure parameter	0.464(8)	
Largest diff. peak and hole	1.267 and -1.613 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3816(10)	1953(11)	8603(8)	43(3)
C(2)	4545(12)	1171(10)	8619(8)	44(3)
C(3)	3043(10)	1250(11)	7100(8)	43(3)
C(4)	3801(10)	430(10)	7069(8)	37(3)
C(5)	4579(15)	420(14)	7807(7)	28(1)
C(6)	2217(14)	2813(15)	7915(10)	58(2)
Bi(2)	10000	0	10414(1)	38(1)
Cl(1)	9191(1)	-1982(1)	5339(3)	36(1)
I(1)	10000	0	7704(1)	69(1)
I(2)	10000	0	12763(1)	85(1)
I(3)	7577(1)	105(1)	10318(1)	68(1)
N(1)	3052(10)	1958(10)	7775(5)	30(1)
Bi(1)	10000	0	5385(1)	28(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

C(1)-C(2)	1.340(18)
C(1)-N(1)	1.419(13)
C(1)-H(1)	0.9300
C(2)-C(5)	1.393(17)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-N(1)	1.231(15)
C(3)-C(4)	1.401(17)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.350(18)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(5)#1	1.489(9)
C(6)-N(1)	1.507(8)
C(6)-H(6A)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
Bi(2)-I(2)	2.9726(14)
Bi(2)-I(3)#2	3.0405(5)
Bi(2)-I(3)	3.0405(6)
Bi(2)-I(3)#3	3.0405(6)
Bi(2)-I(3)#4	3.0405(5)
Bi(2)-I(1)	3.4283(18)
Cl(1)-Bi(1)	2.6821(10)
I(1)-Bi(1)	2.9340(12)
I(2)-Bi(1)#5	3.3161(15)
Bi(1)-Cl(1)#3	2.6820(10)
Bi(1)-Cl(1)#4	2.6821(10)
Bi(1)-Cl(1)#2	2.6820(10)
Bi(1)-I(2)#6	3.3161(15)
C(2)-C(1)-N(1)	118.3(10)
C(2)-C(1)-H(1)	120.9
N(1)-C(1)-H(1)	120.9
C(1)-C(2)-C(5)	120.3(10)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9
C(5)-C(2)-H(2)	119.9
N(1)-C(3)-C(4)	122.8(10)
N(1)-C(3)-H(3)	118.6
C(4)-C(3)-H(3)	118.6
C(5)-C(4)-C(3)	118.5(9)
C(5)-C(4)-H(4)	120.8



C(3)-C(4)-H(4)	120.8
C(4)-C(5)-C(2)	118.8(5)
C(4)-C(5)-C(5)#1	121.1(16)
C(2)-C(5)-C(5)#1	119.9(15)
N(1)-C(6)-H(6A)	109.5
N(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
N(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
I(2)-Bi(2)-I(3)#2	92.27(4)
I(2)-Bi(2)-I(3)	92.27(4)
I(3)#2-Bi(2)-I(3)	89.910(3)
I(2)-Bi(2)-I(3)#3	92.27(4)
I(3)#2-Bi(2)-I(3)#3	89.910(3)
I(3)-Bi(2)-I(3)#3	175.45(8)
I(2)-Bi(2)-I(3)#4	92.27(4)
I(3)#2-Bi(2)-I(3)#4	175.45(8)
I(3)-Bi(2)-I(3)#4	89.910(3)
I(3)#3-Bi(2)-I(3)#4	89.910(3)
I(2)-Bi(2)-I(1)	180.0
I(3)#2-Bi(2)-I(1)	87.73(4)
I(3)-Bi(2)-I(1)	87.73(4)
I(3)#3-Bi(2)-I(1)	87.73(4)
I(3)#4-Bi(2)-I(1)	87.73(4)
Bi(1)-I(1)-Bi(2)	180.0
Bi(2)-I(2)-Bi(1)#5	180.0
C(3)-N(1)-C(1)	121.0(5)
C(3)-N(1)-C(6)	125.9(12)
C(1)-N(1)-C(6)	112.6(10)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(1)	177.54(15)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(1)#4	89.974(4)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(1)#4	89.974(4)
Cl(1)#3-Bi(1)-Cl(1)#2	89.974(4)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(1)#2	89.974(4)
Cl(1)#4-Bi(1)-Cl(1)#2	177.54(15)
Cl(1)#3-Bi(1)-I(1)	91.23(8)
Cl(1)-Bi(1)-I(1)	91.23(8)
Cl(1)#4-Bi(1)-I(1)	91.23(8)
Cl(1)#2-Bi(1)-I(1)	91.23(8)
Cl(1)#3-Bi(1)-I(2)#6	88.77(8)
Cl(1)-Bi(1)-I(2)#6	88.77(8)
Cl(1)#4-Bi(1)-I(2)#6	88.77(8)
Cl(1)#2-Bi(1)-I(2)#6	88.77(8)
I(1)-Bi(1)-I(2)#6	180.0

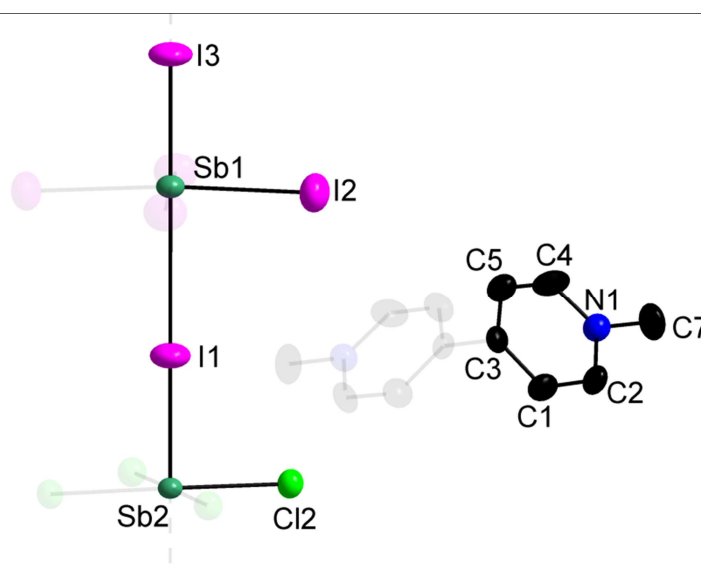
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1,-y,z    #2 y+1,-x+1,z    #3 -x+2,-y,z  
#4 -y+1,x-1,z    #5 x,y,z+1    #6 x,y,z-1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C(1)	41(6)	50(8)	37(5)	-9(5)	-14(4)	-9(5)
C(2)	58(8)	44(8)	31(4)	-4(4)	-11(4)	12(5)
C(3)	34(6)	56(8)	40(5)	0(4)	-9(5)	11(5)
C(4)	39(6)	31(5)	41(4)	-9(4)	-13(4)	-11(4)
C(5)	32(9)	25(9)	26(3)	-1(2)	5(2)	-5(1)
C(6)	48(6)	81(9)	44(5)	4(5)	-25(4)	27(3)
Bi(2)	35(1)	35(1)	44(1)	0	0	0
Cl(1)	39(1)	30(1)	39(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
I(1)	93(1)	93(1)	22(1)	0	0	0
I(2)	114(1)	114(1)	28(1)	0	0	0
I(3)	40(1)	87(1)	76(1)	-3(1)	-4(1)	-3(1)
N(1)	34(6)	40(7)	17(2)	-8(2)	6(2)	-1(1)
Bi(1)	28(1)	28(1)	29(1)	0	0	0

## B.12 (MV)[SbI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>
Formula weight	759.64
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, P 4 n c
Unit cell dimensions	a = 12.5089(9) Å    alpha = 90.000 deg. b = 12.5089(9) Å    beta = 90.000 deg. c = 12.5810(12) Å    gamma = 90.000 deg.
Volume	1968.6(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.563 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.370 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1376
Crystal size	0.234 x 0.23 x 0.092 mm
Theta range for data collection	3.98 to 32.99 deg.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	21434 / 3156 [R(int) = 0.0360]
Completeness to theta = 32.99	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.557 and 0.325
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3156 / 1 / 96
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sub>2</sub> = 0.0662
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0670, wR <sub>2</sub> = 0.0810
Absolute structure parameter	0.44(7)
Largest diff. peak and hole	1.154 and -0.971 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8824(7)	4564(8)	3934(8)	41(3)
C(2)	8013(7)	3781(6)	3957(7)	39(2)
C(3)	9585(11)	4576(12)	4726(7)	31(1)
C(4)	8806(8)	3061(9)	5476(8)	50(3)
C(5)	9569(8)	3793(7)	5488(8)	42(3)
C(7)	7183(13)	2233(15)	4724(15)	62(2)
C1(1)	9214(1)	8058(1)	7227(2)	37(1)
I(1)	10000	10000	9453(1)	62(1)
I(3)	7396(1)	5100(1)	7190(1)	67(1)
I(2)	5000	5000	9489(1)	70(1)
N(1)	8043(10)	3041(10)	4728(9)	38(1)
Sb(1)	10000	10000	7241(1)	26(1)
Sb(2)	5000	5000	7279(1)	34(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

C(1)-C(3)	1.378(14)
C(1)-C(2)	1.411(14)
C(1)-H(1)	0.9300
C(2)-N(1)	1.341(15)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(5)	1.371(15)
C(3)-C(3)#1	1.484(9)
C(4)-C(5)	1.322(15)
C(4)-N(1)	1.341(15)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300
C(7)-N(1)	1.476(7)
C(7)-H(7A)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600
C1(1)-Sb(1)	2.6211(10)
I(1)-Sb(1)	2.7830(18)
I(3)-Sb(2)	3.0021(4)
I(2)-Sb(2)	2.7793(18)
Sb(1)-C1(1)#2	2.6211(10)
Sb(1)-C1(1)#3	2.6211(10)
Sb(1)-C1(1)#4	2.6211(10)
Sb(2)-I(3)#5	3.0021(4)
Sb(2)-I(3)#6	3.0021(4)
Sb(2)-I(3)#7	3.0021(4)
C(3)-C(1)-C(2)	119.3(8)
C(3)-C(1)-H(1)	120.3
C(2)-C(1)-H(1)	120.3
N(1)-C(2)-C(1)	118.2(7)
N(1)-C(2)-H(2)	120.9
C(1)-C(2)-H(2)	120.9
C(5)-C(3)-C(1)	119.2(4)
C(5)-C(3)-C(3)#1	121.4(12)
C(1)-C(3)-C(3)#1	119.4(13)
C(5)-C(4)-N(1)	122.3(9)
C(5)-C(4)-H(4)	118.9
N(1)-C(4)-H(4)	118.9
C(4)-C(5)-C(3)	119.9(8)
C(4)-C(5)-H(5)	120.1

C(3)-C(5)-H(5)	120.1
N(1)-C(7)-H(7A)	109.5
N(1)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
N(1)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(4)-N(1)-C(2)	121.0(4)
C(4)-N(1)-C(7)	122.2(14)
C(2)-N(1)-C(7)	116.7(13)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(1)#2	179.23(13)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(1)#3	89.997(2)
Cl(1)#2-Sb(1)-Cl(1)#3	89.997(2)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(1)#4	89.997(2)
Cl(1)#2-Sb(1)-Cl(1)#4	89.997(2)
Cl(1)#3-Sb(1)-Cl(1)#4	179.23(13)
Cl(1)-Sb(1)-I(1)	90.38(6)
Cl(1)#2-Sb(1)-I(1)	90.38(6)
Cl(1)#3-Sb(1)-I(1)	90.38(6)
Cl(1)#4-Sb(1)-I(1)	90.38(6)
I(2)-Sb(2)-I(3)	92.15(3)
I(2)-Sb(2)-I(3)#5	92.15(3)
I(3)-Sb(2)-I(3)#5	175.69(6)
I(2)-Sb(2)-I(3)#6	92.15(3)
I(3)-Sb(2)-I(3)#6	89.919(2)
I(3)#5-Sb(2)-I(3)#6	89.919(2)
I(2)-Sb(2)-I(3)#7	92.15(3)
I(3)-Sb(2)-I(3)#7	89.919(2)
I(3)#5-Sb(2)-I(3)#7	89.919(2)
I(3)#6-Sb(2)-I(3)#7	175.69(6)

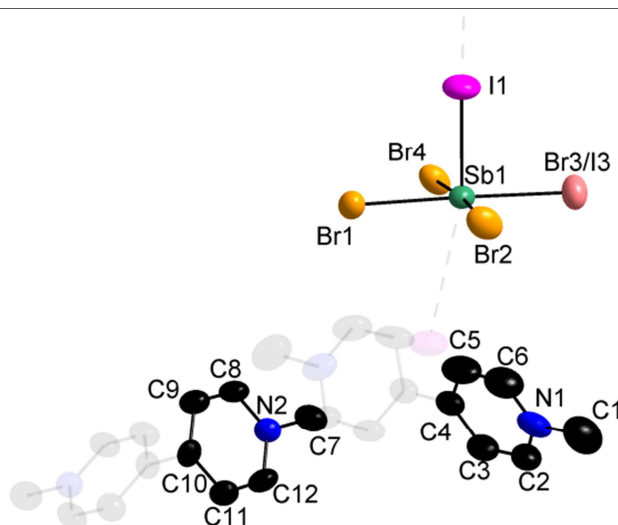
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+1,z    #2 -x+2,-y+2,z    #3 -y+2,x,z  
 #4 y,-x+2,z    #5 -x+1,-y+1,z    #6 y,-x+1,z  
 #7 -y+1,x,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	41(7)	44(6)	38(5)	10(4)	-6(3)	9(4)
C(2)	31(4)	44(6)	42(5)	5(3)	-10(3)	-12(3)
C(3)	22(6)	38(7)	34(2)	-1(3)	4(3)	5(1)
C(4)	63(8)	53(6)	34(4)	12(4)	-9(4)	17(4)
C(5)	42(6)	43(7)	40(5)	9(3)	-9(4)	-8(3)
C(7)	37(6)	80(10)	70(5)	19(6)	2(4)	-26(3)
Cl(1)	38(1)	32(1)	40(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
I(1)	77(1)	77(1)	30(1)	0	0	0
I(3)	42(1)	89(1)	71(1)	0(1)	2(1)	4(1)
I(2)	92(1)	92(1)	26(1)	0	0	0
N(1)	36(9)	40(9)	37(2)	0(3)	-2(3)	-1(1)
Sb(1)	29(1)	29(1)	21(1)	0	0	0
Sb(2)	39(1)	39(1)	25(1)	0	0	0

## B.13 (MV)[SbBr<sub>3.8</sub>I<sub>1.2</sub>]<sub>∞</sub>



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>3.83</sub> I <sub>1.17</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>
Formula weight	762.44
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, I 41 c d
Unit cell dimensions	a = 17.2366(10) Å    alpha = 90 deg. b = 17.2366(10) Å    beta = 90 deg. c = 26.152(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	7769.7(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	16, 2.607 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	11.152 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5552
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.08 mm
Theta range for data collection	4.05 to 32.02 deg.
Limiting indices	-25 ≤ h ≤ 25, -23 ≤ k ≤ 16, -38 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	37013 / 6124 [R(int) = 0.0646]
Completeness to theta = 32.02	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.432 and 0.225
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6124 / 1 / 185
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0401, wR <sub>2</sub> = 0.0607
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1088, wR <sub>2</sub> = 0.0778
Absolute structure parameter	0.100(12)
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.722 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	12866(6)	390(6)	2531(5)	88(3)
C(2)	11609(5)	467(4)	2103(3)	55(2)
C(3)	10813(5)	358(4)	2083(3)	55(2)
C(4)	10432(4)	53(4)	2503(3)	51(2)
C(5)	10878(7)	-154(5)	2928(4)	74(3)
C(6)	11652(6)	-42(6)	2911(4)	74(3)
C(7)	10140(5)	2120(4)	2536(3)	61(2)
C(8)	10400(4)	3387(4)	2917(3)	50(2)
C(9)	10362(4)	4184(4)	2920(3)	51(2)
C(10)	10031(3)	4570(4)	2510(3)	40(2)
C(11)	9755(4)	4131(4)	2110(3)	48(2)
C(12)	9793(4)	3343(4)	2129(3)	53(2)
N(1)	11991(4)	257(4)	2514(3)	58(2)
N(2)	10108(3)	2986(3)	2530(2)	41(1)
Br(3)	13294(1)	-721(1)	1386(1)	69(1)
Br(1)	13849(1)	-2921(1)	1279(1)	55(1)
Br(4)	11698(1)	-3513(1)	1162(1)	58(1)
I(2)	11017(1)	-1305(1)	1307(1)	66(1)
Sb(1)	12466(1)	-2105(1)	1313(1)	41(1)
I(1)	12404(1)	-2232(1)	2369(1)	78(1)
Br(2)	11017(1)	-1305(1)	1307(1)	66(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

C(1)-N(1)	1.525(12)
C(2)-N(1)	1.311(10)
C(2)-C(3)	1.385(11)
C(3)-C(4)	1.384(11)
C(4)-C(5)	1.398(11)
C(4)-C(4)#1	1.500(15)
C(5)-C(6)	1.349(12)
C(6)-N(1)	1.298(12)
C(7)-N(2)	1.494(9)
C(8)-N(2)	1.325(9)
C(8)-C(9)	1.377(10)
C(9)-C(10)	1.384(9)
C(10)-C(11)	1.377(10)
C(10)-C(10)#2	1.488(12)
C(11)-C(12)	1.361(10)
C(12)-N(2)	1.331(9)
Br(3)-Sb(1)	2.7869(9)
Br(1)-Sb(1)	2.7693(8)
Br(4)-Sb(1)	2.7933(9)
I(2)-Sb(1)	2.8530(8)
Sb(1)-I(1)	2.7704(8)
N(1)-C(2)-C(3)	119.5(8)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(8)
C(3)-C(4)-C(5)	117.8(8)
C(3)-C(4)-C(4)#1	121.2(6)
C(5)-C(4)-C(4)#1	121.0(6)
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(9)
N(1)-C(6)-C(5)	122.0(9)
N(2)-C(8)-C(9)	120.5(7)
C(8)-C(9)-C(10)	119.6(7)
C(11)-C(10)-C(9)	117.9(6)

C(11)-C(10)-C(10)#2	121.6(5)
C(9)-C(10)-C(10)#2	120.5(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(7)
N(2)-C(12)-C(11)	120.7(7)
C(6)-N(1)-C(2)	122.5(9)
C(6)-N(1)-C(1)	118.9(8)
C(2)-N(1)-C(1)	118.6(9)
C(8)-N(2)-C(12)	121.0(6)
C(8)-N(2)-C(7)	119.9(6)
C(12)-N(2)-C(7)	119.0(7)
Br(1)-Sb(1)-I(1)	91.44(3)
Br(1)-Sb(1)-Br(3)	89.75(3)
I(1)-Sb(1)-Br(3)	91.13(3)
Br(1)-Sb(1)-Br(4)	87.85(3)
I(1)-Sb(1)-Br(4)	93.12(3)
Br(3)-Sb(1)-Br(4)	175.17(3)
Br(1)-Sb(1)-I(2)	177.29(3)
I(1)-Sb(1)-I(2)	90.58(3)
Br(3)-Sb(1)-I(2)	92.01(3)
Br(4)-Sb(1)-I(2)	90.24(3)

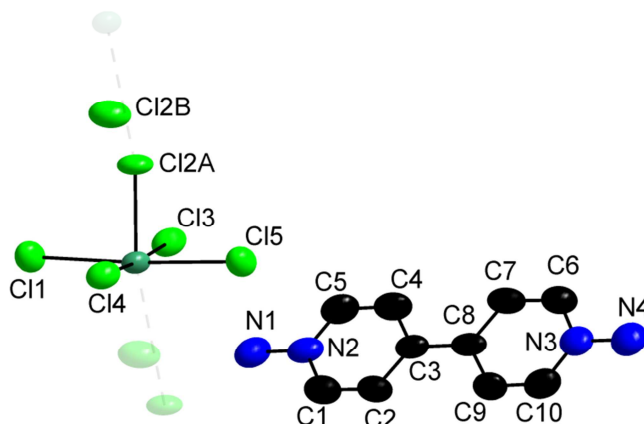
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+2,-y,z      #2 -x+2,-y+1,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	76(7)	93(7)	94(8)	-12(6)	-24(6)	17(5)
C(2)	67(5)	60(5)	39(5)	5(4)	-11(4)	-2(4)
C(3)	76(6)	52(5)	38(5)	6(4)	-11(4)	6(4)
C(4)	75(5)	38(4)	40(5)	-3(3)	0(4)	0(3)
C(5)	114(8)	68(6)	40(6)	13(4)	-10(6)	15(6)
C(6)	84(8)	83(7)	54(7)	3(5)	-20(6)	20(5)
C(7)	87(6)	48(5)	50(5)	7(4)	-2(4)	4(4)
C(8)	66(5)	51(5)	34(4)	2(4)	-10(4)	3(3)
C(9)	62(5)	51(5)	39(5)	-3(4)	-7(4)	5(4)
C(10)	23(4)	47(4)	51(5)	-3(3)	-3(3)	2(3)
C(11)	49(4)	46(4)	48(5)	4(4)	-9(3)	9(3)
C(12)	61(5)	57(5)	41(5)	-5(4)	-16(4)	0(4)
N(1)	70(5)	56(4)	48(4)	-17(3)	-10(4)	17(3)
N(2)	42(3)	39(3)	43(4)	2(3)	-1(3)	7(2)
Br(3)	82(1)	50(1)	75(1)	-11(1)	17(1)	-19(1)
Br(1)	50(1)	57(1)	57(1)	8(1)	4(1)	6(1)
Br(4)	62(1)	48(1)	63(1)	-11(1)	19(1)	-10(1)
I(2)	58(1)	67(1)	72(1)	-10(1)	-5(1)	18(1)
Sb(1)	49(1)	41(1)	35(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
I(1)	97(1)	100(1)	38(1)	1(1)	0(1)	1(1)
Br(2)	58(1)	67(1)	72(1)	-10(1)	-5(1)	18(1)



## B.14 $(AmV)[SbCl_5]_{\infty}$



Empirical formula	C10 H12 Cl5 N4 Sb1
Formula weight	487.24
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 5.79020(10) Å    alpha = 90 deg. b = 14.07050(10) Å    beta = 105.2080(10) deg. c = 10.43510(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	820.385(17) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.972 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.489 mm <sup>-1</sup>
F(000)	472
Crystal size	0.395 x 0.26 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.02 to 33.05 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -21 ≤ k ≤ 21, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	19313 / 5331 [R(int) = 0.0502]
Completeness to theta = 33.05	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.560
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5331 / 2 / 236
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.096
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0568
R indices (all data)	R1 = 0.0511, wR2 = 0.0649
Absolute structure parameter	0.39(3)
Largest diff. peak and hole	1.382 and -0.813 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	9829(1)	9414(1)	7453(1)	42(1)
C1(5)	9673(2)	7688(1)	8326(1)	57(1)
C1(4)	10297(2)	10125(1)	9814(1)	56(1)
C1(1)	10291(2)	11141(1)	6660(1)	60(1)
C1(3)	9671(2)	8682(1)	5088(1)	58(1)
C1(2A)	14018(2)	9250(2)	7892(1)	59(1)
N(2)	4916(6)	6652(4)	5947(4)	56(1)
N(1)	4838(8)	7508(5)	5283(6)	74(2)
N(4)	5139(9)	1389(5)	9679(6)	78(2)
N(3)	5081(6)	2239(4)	9018(4)	57(1)
C(3)	4972(6)	4916(5)	7150(5)	47(1)
C(8)	5023(6)	3991(5)	7799(5)	48(1)
C(9)	3485(9)	3766(5)	8596(6)	61(1)
C(5)	6356(9)	5973(5)	5721(6)	68(2)
C(10)	3554(9)	2909(5)	9187(6)	67(2)
C(2)	3479(8)	5641(4)	7342(5)	57(1)
C(7)	6602(8)	3263(5)	7697(6)	62(2)
C(4)	6427(9)	5108(6)	6327(6)	69(2)
C(1)	3481(9)	6488(5)	6734(6)	66(2)
C(6)	6586(9)	2404(5)	8288(6)	66(2)
C1(2B)	15934(11)	9528(15)	7099(7)	77(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

Sb(1)-C1(2B)#1	2.194(6)
Sb(1)-C1(2A)	2.3589(10)
Sb(1)-C1(5)	2.603(2)
Sb(1)-C1(1)	2.604(2)
Sb(1)-C1(4)	2.6071(14)
Sb(1)-C1(3)	2.6528(15)
C1(2A)-C1(2B)	1.597(8)
N(2)-C(5)	1.330(7)
N(2)-C(1)	1.333(7)
N(2)-N(1)	1.384(7)
N(1)-H(4)	0.89(6)
N(1)-H(5)	0.96(2)
N(4)-N(3)	1.377(8)
N(4)-H(2)	0.87(7)
N(4)-H(3)	1.00(7)
N(3)-C(6)	1.320(7)
N(3)-C(10)	1.335(7)
C(3)-C(4)	1.378(7)
C(3)-C(2)	1.385(7)
C(3)-C(8)	1.465(5)
C(8)-C(7)	1.395(7)
C(8)-C(9)	1.404(7)
C(9)-C(10)	1.350(9)
C(9)-H(1)	0.75(5)
C(5)-C(4)	1.367(9)
C(5)-H(6)	0.93(6)
C(10)-H(8)	0.93(6)
C(2)-C(1)	1.349(8)
C(2)-H(7)	1.00(6)
C(7)-C(6)	1.358(8)
C(7)-H(12)	0.98(4)
C(4)-H(9)	0.97(6)

---

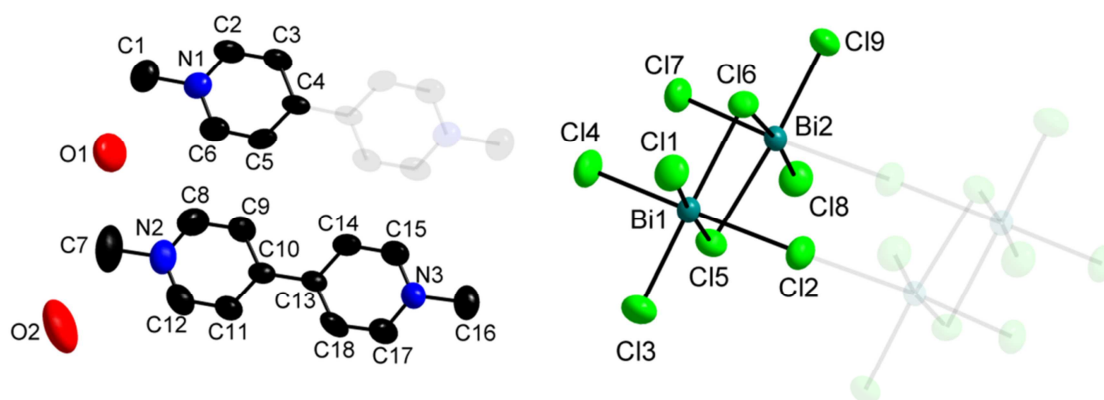
C(1)-H(10)	0.92(6)
C(6)-H(11)	1.00(5)
Cl(2B)-Sb(1)#2	2.194(6)
Cl(2B)#1-Sb(1)-Cl(2A)	177.9(5)
Cl(2B)#1-Sb(1)-Cl(5)	89.9(5)
Cl(2A)-Sb(1)-Cl(5)	88.23(7)
Cl(2B)#1-Sb(1)-Cl(1)	93.7(5)
Cl(2A)-Sb(1)-Cl(1)	88.11(7)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(1)	176.15(4)
Cl(2B)#1-Sb(1)-Cl(4)	88.7(3)
Cl(2A)-Sb(1)-Cl(4)	90.41(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(4)	91.80(4)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(4)	87.02(6)
Cl(2B)#1-Sb(1)-Cl(3)	95.1(3)
Cl(2A)-Sb(1)-Cl(3)	85.73(5)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(3)	88.16(6)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(3)	92.77(4)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(3)	176.14(4)
Cl(2B)-Cl(2A)-Sb(1)	134.0(3)
C(5)-N(2)-C(1)	120.4(6)
C(5)-N(2)-N(1)	118.4(5)
C(1)-N(2)-N(1)	121.1(5)
N(2)-N(1)-H(4)	104(5)
N(2)-N(1)-H(5)	110(4)
H(4)-N(1)-H(5)	126(7)
N(3)-N(4)-H(2)	107(5)
N(3)-N(4)-H(3)	118(4)
H(2)-N(4)-H(3)	106(7)
C(6)-N(3)-C(10)	120.8(6)
C(6)-N(3)-N(4)	120.6(5)
C(10)-N(3)-N(4)	118.5(5)
C(4)-C(3)-C(2)	116.9(6)
C(4)-C(3)-C(8)	121.4(5)
C(2)-C(3)-C(8)	121.7(4)
C(7)-C(8)-C(9)	114.2(6)
C(7)-C(8)-C(3)	123.4(4)
C(9)-C(8)-C(3)	122.4(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.6(5)
C(10)-C(9)-H(1)	121(5)
C(8)-C(9)-H(1)	118(5)
N(2)-C(5)-C(4)	120.2(5)
N(2)-C(5)-H(6)	121(4)
C(4)-C(5)-H(6)	119(4)
N(3)-C(10)-C(9)	120.7(5)
N(3)-C(10)-H(8)	107(4)
C(9)-C(10)-H(8)	132(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.3(5)
C(1)-C(2)-H(7)	113(4)
C(3)-C(2)-H(7)	126(4)
C(6)-C(7)-C(8)	122.4(5)
C(6)-C(7)-H(12)	119(3)
C(8)-C(7)-H(12)	118(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(6)
C(5)-C(4)-H(9)	118(4)
C(3)-C(4)-H(9)	121(4)
N(2)-C(1)-C(2)	121.3(5)
N(2)-C(1)-H(10)	113(3)
C(2)-C(1)-H(10)	125(3)
N(3)-C(6)-C(7)	120.2(5)
N(3)-C(6)-H(11)	117(3)
C(7)-C(6)-H(11)	123(3)
Cl(2A)-Cl(2B)-Sb(1)#2	135.9(6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 x-1,y,z      #2 x+1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
sb(1)	32(1)	54(1)	42(1)	8(1)	14(1)	1(1)
C1(5)	62(1)	59(1)	58(1)	13(1)	28(1)	7(1)
C1(4)	47(1)	75(1)	47(1)	9(1)	15(1)	-3(1)
C1(1)	67(1)	60(1)	61(1)	17(1)	31(1)	7(1)
C1(3)	50(1)	78(1)	47(1)	9(1)	13(1)	-7(1)
C1(2A)	26(1)	81(2)	69(1)	-1(1)	11(1)	3(1)
N(2)	40(2)	82(4)	45(2)	-7(2)	10(2)	-6(2)
N(1)	57(2)	88(4)	76(4)	21(3)	18(2)	-7(2)
N(4)	65(3)	82(4)	83(4)	-2(3)	13(3)	-11(2)
N(3)	49(2)	71(4)	48(3)	-7(2)	4(2)	-7(2)
C(3)	37(2)	68(4)	36(2)	-13(3)	14(2)	-3(2)
C(8)	34(2)	74(4)	37(2)	-24(3)	11(2)	-2(2)
C(9)	58(3)	69(4)	68(4)	-13(3)	38(2)	5(2)
C(5)	62(3)	92(5)	62(3)	-2(3)	39(3)	-4(3)
C(10)	60(3)	84(5)	64(4)	-12(3)	29(3)	-8(3)
C(2)	50(2)	74(4)	52(3)	-6(3)	24(2)	8(2)
C(7)	49(2)	88(5)	56(3)	-9(3)	27(2)	7(2)
C(4)	58(3)	88(5)	73(4)	-15(4)	40(3)	3(3)
C(1)	58(3)	82(5)	64(3)	-10(3)	27(2)	7(3)
C(6)	53(3)	79(5)	72(4)	-3(3)	25(2)	7(2)
C1(2B)	50(3)	109(11)	71(5)	1(7)	16(3)	11(5)

**B.15****(MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>], 1,7 H<sub>2</sub>O****[1a]**

Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>1.7</sub>
Formula weight	2060.03
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.2783(4) Å    alpha = 72.478(8) deg. b = 12.5784(11) Å    beta = 89.874(7) deg. c = 14.6518(11) Å    gamma = 71.994(5) deg.
Volume	1542.95(19) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.222 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	12.186 mm <sup>-1</sup>
F(000)	954
Crystal size	0.113 x 0.09 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.33 to 29.99 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	55262 / 8766 [R(int) = 0.0576]
Completeness to theta = 29.99	97.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.505 and 0.275
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8766 / 0 / 310
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0472
R indices (all data)	R1 = 0.0766, wR2 = 0.0555
Extinction coefficient	0.0000(5)
Largest diff. peak and hole	1.062 and -1.071 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C1(1)	2873(1)	1656(1)	3334(1)	63(1)
C1(2)	695(1)	3135(1)	729(1)	60(1)
C1(3)	-1189(2)	1683(1)	2964(1)	74(1)
C1(4)	-398(2)	3534(2)	4271(1)	76(1)
C1(5)	-2599(1)	5100(1)	1767(1)	48(1)
C1(6)	1440(1)	5119(1)	2146(1)	47(1)
C1(7)	-2005(2)	7453(1)	2772(1)	60(1)
C1(8)	-3945(1)	8536(1)	365(1)	59(1)
C1(9)	-39(2)	8600(1)	776(1)	61(1)
O(1)	8819(15)	688(11)	5343(9)	151(6)
O(2)	1770(20)	755(14)	5698(11)	186(7)
N(1)	6154(5)	1948(4)	1181(3)	55(1)
N(2)	4670(7)	2660(4)	4889(3)	68(1)
N(3)	2514(5)	8710(4)	2346(3)	55(1)
C(1)	6616(7)	652(5)	1684(5)	77(2)
C(2)	7054(6)	2408(6)	612(4)	75(2)
C(3)	6636(6)	3591(6)	145(4)	69(2)
C(4)	5242(5)	4355(4)	245(3)	44(1)
C(5)	4345(7)	3845(5)	832(5)	85(2)
C(6)	4794(7)	2665(6)	1277(5)	87(2)
C(7)	5108(9)	1357(6)	5424(5)	109(3)
C(8)	5609(8)	3082(7)	4336(5)	89(2)
C(9)	5209(6)	4263(6)	3847(4)	75(2)
C(10)	3824(5)	5054(5)	3904(3)	45(1)
C(11)	2885(7)	4563(6)	4496(4)	68(2)
C(12)	3317(8)	3385(6)	4969(4)	75(2)
C(13)	3377(5)	6319(5)	3379(3)	44(1)
C(14)	4284(7)	6792(6)	2756(5)	93(2)
C(15)	3826(8)	7962(6)	2261(6)	98(2)
C(16)	2050(7)	9984(5)	1773(4)	78(2)
C(17)	1603(7)	8293(6)	2936(4)	76(2)
C(18)	2008(6)	7117(6)	3448(4)	74(2)
Bi(1)	169(1)	3284(1)	2595(1)	36(1)
Bi(2)	-1341(1)	7030(1)	1156(1)	35(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

C1(1)-Bi(1)	2.6760(13)
C1(2)-Bi(1)	2.8279(12)
C1(2)-Bi(2)#1	2.8794(12)
C1(3)-Bi(1)	2.6162(14)
C1(4)-Bi(1)	2.6003(13)
C1(5)-Bi(1)	2.8291(12)
C1(5)-Bi(2)	2.9146(12)
C1(6)-Bi(1)	2.8135(12)
C1(6)-Bi(2)	2.9362(12)
C1(7)-Bi(2)	2.6108(12)
C1(8)-Bi(2)	2.5753(12)
C1(9)-Bi(2)	2.5459(12)
N(1)-C(2)	1.316(7)
N(1)-C(6)	1.340(7)
N(1)-C(1)	1.494(7)
N(2)-C(8)	1.312(8)
N(2)-C(12)	1.334(7)
N(2)-C(7)	1.510(7)
N(3)-C(17)	1.317(6)

N(3)-C(15)	1.320(7)
N(3)-C(16)	1.492(6)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.365(8)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.390(6)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.356(7)
C(4)-C(4)#2	1.484(10)
C(5)-C(6)	1.356(8)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-H(7A)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600
C(8)-C(9)	1.370(8)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.380(7)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.379(7)
C(10)-C(13)	1.467(7)
C(11)-C(12)	1.361(8)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.368(7)
C(13)-C(18)	1.380(7)
C(14)-C(15)	1.359(8)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9600
C(16)-H(16B)	0.9600
C(16)-H(16C)	0.9600
C(17)-C(18)	1.372(8)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
Bi(2)-Cl(2)#1	2.8794(12)
Bi(1)-Cl(2)-Bi(2)#1	178.02(5)
Bi(1)-Cl(5)-Bi(2)	97.17(3)
Bi(1)-Cl(6)-Bi(2)	97.02(3)
C(2)-N(1)-C(6)	118.5(5)
C(2)-N(1)-C(1)	120.8(5)
C(6)-N(1)-C(1)	120.7(5)
C(8)-N(2)-C(12)	119.7(6)
C(8)-N(2)-C(7)	120.3(6)
C(12)-N(2)-C(7)	120.0(6)
C(17)-N(3)-C(15)	118.0(5)
C(17)-N(3)-C(16)	120.6(5)
C(15)-N(3)-C(16)	121.3(5)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	121.1(5)
N(1)-C(2)-H(2)	119.4
C(3)-C(2)-H(2)	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(5)
C(2)-C(3)-H(3)	119.3
C(4)-C(3)-H(3)	119.3
C(5)-C(4)-C(3)	115.6(5)
C(5)-C(4)-C(4)#2	121.6(5)
C(3)-C(4)-C(4)#2	122.9(5)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(5)
C(6)-C(5)-H(5)	119.4
C(4)-C(5)-H(5)	119.4
N(1)-C(6)-C(5)	122.1(5)
N(1)-C(6)-H(6)	118.9

C(5)-C(6)-H(6)	118.9
N(2)-C(7)-H(7A)	109.5
N(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
N(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	120.3(6)
N(2)-C(8)-H(8)	119.8
C(9)-C(8)-H(8)	119.8
C(8)-C(9)-C(10)	122.5(6)
C(8)-C(9)-H(9)	118.8
C(10)-C(9)-H(9)	118.8
C(11)-C(10)-C(9)	114.8(5)
C(11)-C(10)-C(13)	122.2(5)
C(9)-C(10)-C(13)	123.0(5)
C(12)-C(11)-C(10)	121.2(6)
C(12)-C(11)-H(11)	119.4
C(10)-C(11)-H(11)	119.4
N(2)-C(12)-C(11)	121.5(6)
N(2)-C(12)-H(12)	119.2
C(11)-C(12)-H(12)	119.2
C(14)-C(13)-C(18)	114.8(5)
C(14)-C(13)-C(10)	121.9(5)
C(18)-C(13)-C(10)	123.3(5)
C(15)-C(14)-C(13)	120.7(5)
C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(13)-C(14)-H(14)	119.7
N(3)-C(15)-C(14)	123.4(6)
N(3)-C(15)-H(15)	118.3
C(14)-C(15)-H(15)	118.3
N(3)-C(16)-H(16A)	109.5
N(3)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(3)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
N(3)-C(17)-C(18)	120.9(5)
N(3)-C(17)-H(17)	119.6
C(18)-C(17)-H(17)	119.6
C(17)-C(18)-C(13)	122.2(5)
C(17)-C(18)-H(18)	118.9
C(13)-C(18)-H(18)	118.9
Cl(4)-Bi(1)-Cl(3)	89.03(5)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(1)	91.04(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	91.69(5)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(6)	90.96(4)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(6)	176.21(4)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(6)	92.10(4)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(2)	177.07(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(2)	92.40(4)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	91.47(4)
Cl(6)-Bi(1)-Cl(2)	87.44(4)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(5)	89.79(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(5)	91.59(4)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(5)	176.63(4)
Cl(6)-Bi(1)-Cl(5)	84.62(3)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(5)	87.62(4)
Cl(9)-Bi(2)-Cl(8)	92.67(5)
Cl(9)-Bi(2)-Cl(7)	88.82(4)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(7)	88.72(4)
Cl(9)-Bi(2)-Cl(2)#1	85.88(4)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(2)#1	87.09(4)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(2)#1	173.08(4)
Cl(9)-Bi(2)-Cl(5)	174.03(4)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)	92.52(4)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)	88.33(4)
Cl(2)#1-Bi(2)-Cl(5)	97.35(4)
Cl(9)-Bi(2)-Cl(6)	93.80(4)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(6)	173.41(4)

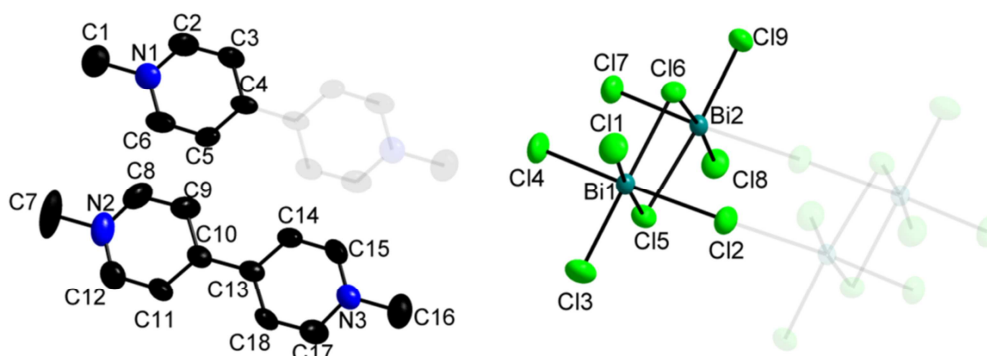


Cl(7)-Bi(2)-Cl(6)	90.19(4)
Cl(2)#1-Bi(2)-Cl(6)	94.59(4)
Cl(5)-Bi(2)-Cl(6)	80.96(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x,-y+1,-z    #2 -x+1,-y+1,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	57(1)	55(1)	59(1)	-7(1)	-11(1)	-4(1)
Cl(2)	61(1)	77(1)	50(1)	-33(1)	15(1)	-22(1)
Cl(3)	86(1)	78(1)	76(1)	-25(1)	11(1)	-52(1)
Cl(4)	84(1)	113(1)	52(1)	-46(1)	28(1)	-41(1)
Cl(5)	38(1)	48(1)	60(1)	-18(1)	7(1)	-15(1)
Cl(6)	39(1)	53(1)	52(1)	-20(1)	2(1)	-15(1)
Cl(7)	69(1)	72(1)	47(1)	-27(1)	18(1)	-25(1)
Cl(8)	45(1)	56(1)	63(1)	-16(1)	-2(1)	-1(1)
Cl(9)	74(1)	69(1)	59(1)	-22(1)	17(1)	-47(1)
O(1)	159(12)	109(10)	100(10)	32(8)	23(9)	11(9)
O(2)	252(18)	155(14)	120(13)	25(11)	22(12)	-91(14)
N(1)	53(3)	61(3)	59(3)	-28(3)	2(2)	-21(2)
N(2)	89(4)	61(3)	50(3)	-12(3)	-16(3)	-22(3)
N(3)	65(3)	52(3)	53(3)	-20(2)	6(2)	-26(2)
C(1)	80(4)	64(4)	87(5)	-26(4)	-2(4)	-22(3)
C(2)	42(3)	85(5)	75(4)	-9(4)	20(3)	-5(3)
C(3)	40(3)	77(4)	71(4)	-5(4)	21(3)	-9(3)
C(4)	35(3)	67(3)	45(3)	-30(3)	13(2)	-25(3)
C(5)	70(4)	58(4)	147(7)	-51(4)	67(4)	-31(3)
C(6)	80(4)	70(5)	132(6)	-46(5)	58(4)	-40(4)
C(7)	160(7)	70(5)	78(5)	3(4)	-38(5)	-35(5)
C(8)	72(4)	84(5)	80(5)	-12(4)	11(4)	3(4)
C(9)	58(4)	70(4)	72(4)	-2(4)	17(3)	-8(3)
C(10)	41(3)	62(3)	40(3)	-24(3)	7(2)	-19(3)
C(11)	67(4)	69(4)	71(4)	-21(4)	27(3)	-26(3)
C(12)	86(5)	79(5)	71(4)	-19(4)	16(4)	-48(4)
C(13)	44(3)	59(3)	35(3)	-19(3)	9(2)	-20(3)
C(14)	81(4)	64(4)	144(7)	-39(5)	74(5)	-30(4)
C(15)	95(5)	66(5)	149(7)	-40(5)	77(5)	-43(4)
C(16)	103(5)	59(4)	74(4)	-16(4)	0(4)	-34(4)
C(17)	57(4)	78(5)	65(4)	0(4)	16(3)	-5(3)
C(18)	51(3)	85(5)	56(4)	10(3)	18(3)	-12(3)
Bi(1)	39(1)	37(1)	33(1)	-12(1)	6(1)	-12(1)
Bi(2)	35(1)	35(1)	33(1)	-10(1)	7(1)	-12(1)

**B.16****(MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]****[1b]**

Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> N <sub>6</sub>
Formula weight	2032.83
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.2588(7) Å    alpha = 72.336(5) deg. b = 12.5306(9) Å    beta = 89.811(6) deg. c = 14.5781(4) Å    gamma = 71.266(6) deg.
Volume	1517.87(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.224 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	12.383 mm <sup>-1</sup>
F(000)	938
Crystal size	0.323 x 0.096 x 0.066 mm
Theta range for data collection	2.34 to 30.02 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	61586 / 8813 [R(int) = 0.0766]
Completeness to theta = 30.02	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.441 and 0.235
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8813 / 0 / 292
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.150
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0853
R indices (all data)	R1 = 0.0820, wR2 = 0.1257
Largest diff. peak and hole	1.635 and -2.014 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2887(3)	1627(2)	3366(2)	58(1)
Cl(2)	683(3)	3134(2)	724(2)	52(1)
Cl(3)	-1187(3)	1629(3)	3043(2)	67(1)
Cl(4)	-384(3)	3557(3)	4284(2)	66(1)
Cl(5)	-2591(2)	5076(2)	1778(2)	42(1)
Cl(6)	1441(2)	5110(2)	2156(2)	41(1)
Cl(7)	-2025(3)	7449(2)	2788(2)	56(1)
Cl(8)	-3934(3)	8531(2)	362(2)	53(1)
Cl(9)	-22(3)	8595(2)	796(2)	55(1)
N(1)	6148(9)	1947(7)	1186(6)	49(2)
N(2)	4727(12)	2682(8)	4872(6)	59(2)
N(3)	2476(9)	8757(8)	2342(5)	48(2)
C(1)	6628(14)	645(10)	1702(9)	67(3)
C(2)	7037(12)	2417(11)	620(9)	69(3)
C(3)	6615(12)	3590(11)	136(9)	70(3)
C(4)	5242(9)	4354(8)	247(6)	41(2)
C(5)	4322(13)	3865(10)	804(10)	74(4)
C(6)	4793(14)	2686(11)	1273(11)	80(4)
C(7)	5211(18)	1391(10)	5398(9)	96(5)
C(8)	5699(14)	3121(11)	4331(9)	76(3)
C(9)	5291(12)	4293(11)	3839(8)	70(3)
C(10)	3851(10)	5078(9)	3898(6)	41(2)
C(11)	2874(12)	4555(10)	4473(7)	55(2)
C(12)	3348(13)	3359(11)	4953(8)	63(3)
C(13)	3365(10)	6376(8)	3356(6)	40(2)
C(14)	4236(13)	6876(10)	2706(10)	78(4)
C(15)	3789(15)	8031(11)	2238(10)	82(4)
C(16)	1946(15)	10024(10)	1780(8)	70(3)
C(17)	1558(12)	8353(11)	2972(7)	69(3)
C(18)	1991(11)	7181(10)	3470(7)	60(3)
Bi(1)	172(1)	3249(1)	2630(1)	31(1)
Bi(2)	-1334(1)	7018(1)	1170(1)	30(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

Cl(1)-Bi(1)	2.649(2)
Cl(2)-Bi(1)	2.855(2)
Cl(2)-Bi(2)#1	2.873(2)
Cl(3)-Bi(1)	2.638(2)
Cl(4)-Bi(1)	2.580(2)
Cl(5)-Bi(1)	2.803(2)
Cl(5)-Bi(2)	2.927(2)
Cl(6)-Bi(1)	2.841(2)
Cl(6)-Bi(2)	2.894(2)
Cl(7)-Bi(2)	2.610(2)
Cl(8)-Bi(2)	2.552(2)
Cl(9)-Bi(2)	2.562(2)
N(1)-C(2)	1.310(13)
N(1)-C(6)	1.332(13)
N(1)-C(1)	1.489(13)
N(2)-C(12)	1.315(14)
N(2)-C(8)	1.335(15)
N(2)-C(7)	1.480(13)
N(3)-C(15)	1.304(14)
N(3)-C(17)	1.346(12)

N(3)-C(16)	1.464(13)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.348(16)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.367(13)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.338(13)
C(4)-C(4)#2	1.473(19)
C(5)-C(6)	1.347(17)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-H(7A)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600
C(8)-C(9)	1.349(16)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.400(14)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.411(12)
C(10)-C(13)	1.491(13)
C(11)-C(12)	1.368(15)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.379(13)
C(13)-C(18)	1.393(13)
C(14)-C(15)	1.322(16)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9600
C(16)-H(16B)	0.9600
C(16)-H(16C)	0.9600
C(17)-C(18)	1.349(15)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
Bi(2)-Cl(2)#1	2.873(2)
Bi(1)-Cl(2)-Bi(2)#1	177.59(9)
Bi(1)-Cl(5)-Bi(2)	97.13(6)
Bi(1)-Cl(6)-Bi(2)	97.04(6)
C(2)-N(1)-C(6)	116.9(10)
C(2)-N(1)-C(1)	121.5(9)
C(6)-N(1)-C(1)	121.6(9)
C(12)-N(2)-C(8)	122.2(10)
C(12)-N(2)-C(7)	118.6(11)
C(8)-N(2)-C(7)	119.2(11)
C(15)-N(3)-C(17)	120.4(10)
C(15)-N(3)-C(16)	121.7(9)
C(17)-N(3)-C(16)	117.9(9)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	122.4(10)
N(1)-C(2)-H(2)	118.8
C(3)-C(2)-H(2)	118.8
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(10)
C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(4)-C(3)-H(3)	119.7
C(5)-C(4)-C(3)	116.6(10)
C(5)-C(4)-C(4)#2	121.1(10)
C(3)-C(4)-C(4)#2	122.3(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(10)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7
N(1)-C(6)-C(5)	122.8(10)
N(1)-C(6)-H(6)	118.6
C(5)-C(6)-H(6)	118.6

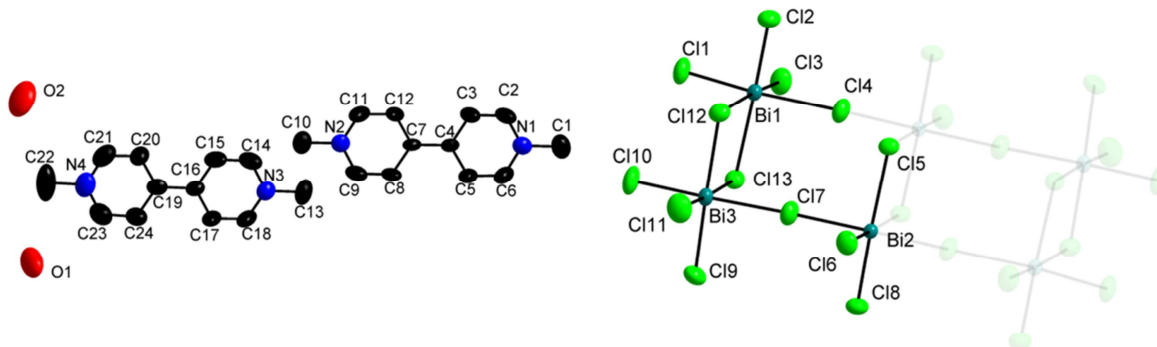
N(2)-C(7)-H(7A)	109.5
N(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
N(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	120.7(11)
N(2)-C(8)-H(8)	119.7
C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(8)-C(9)-C(10)	120.8(11)
C(8)-C(9)-H(9)	119.6
C(10)-C(9)-H(9)	119.6
C(9)-C(10)-C(11)	115.7(10)
C(9)-C(10)-C(13)	121.9(9)
C(11)-C(10)-C(13)	122.4(8)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(10)
C(12)-C(11)-H(11)	119.5
C(10)-C(11)-H(11)	119.5
N(2)-C(12)-C(11)	119.7(10)
N(2)-C(12)-H(12)	120.2
C(11)-C(12)-H(12)	120.2
C(14)-C(13)-C(18)	114.6(9)
C(14)-C(13)-C(10)	122.9(8)
C(18)-C(13)-C(10)	122.5(8)
C(15)-C(14)-C(13)	121.9(10)
C(15)-C(14)-H(14)	119.0
C(13)-C(14)-H(14)	119.0
N(3)-C(15)-C(14)	121.9(10)
N(3)-C(15)-H(15)	119.0
C(14)-C(15)-H(15)	119.0
N(3)-C(16)-H(16A)	109.5
N(3)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(3)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
N(3)-C(17)-C(18)	119.1(10)
N(3)-C(17)-H(17)	120.4
C(18)-C(17)-H(17)	120.4
C(17)-C(18)-C(13)	122.0(9)
C(17)-C(18)-H(18)	119.0
C(13)-C(18)-H(18)	119.0
C1(4)-Bi(1)-C1(3)	89.41(9)
C1(4)-Bi(1)-C1(1)	91.56(9)
C1(3)-Bi(1)-C1(1)	91.95(9)
C1(4)-Bi(1)-C1(5)	89.85(8)
C1(3)-Bi(1)-C1(5)	91.93(8)
C1(1)-Bi(1)-C1(5)	175.89(7)
C1(4)-Bi(1)-C1(6)	89.79(8)
C1(3)-Bi(1)-C1(6)	176.24(8)
C1(1)-Bi(1)-C1(6)	91.75(7)
C1(5)-Bi(1)-C1(6)	84.39(6)
C1(4)-Bi(1)-C1(2)	174.89(9)
C1(3)-Bi(1)-C1(2)	94.02(8)
C1(1)-Bi(1)-C1(2)	92.10(8)
C1(5)-Bi(1)-C1(2)	86.25(7)
C1(6)-Bi(1)-C1(2)	86.54(6)
C1(8)-Bi(2)-C1(9)	92.99(9)
C1(8)-Bi(2)-C1(7)	88.90(8)
C1(9)-Bi(2)-C1(7)	88.75(8)
C1(8)-Bi(2)-C1(2)#1	86.46(7)
C1(9)-Bi(2)-C1(2)#1	85.84(7)
C1(7)-Bi(2)-C1(2)#1	172.67(8)
C1(8)-Bi(2)-C1(6)	173.64(7)
C1(9)-Bi(2)-C1(6)	93.33(8)
C1(7)-Bi(2)-C1(6)	90.49(7)
C1(2)#1-Bi(2)-C1(6)	94.75(7)
C1(8)-Bi(2)-C1(5)	92.37(8)
C1(9)-Bi(2)-C1(5)	173.89(7)
C1(7)-Bi(2)-C1(5)	88.43(7)

C1(2)#1-Bi(2)-C1(5) 97.41(6)  
 C1(6)-Bi(2)-C1(5) 81.28(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1(1)	49(1)	51(2)	55(1)	-7(1)	-9(1)	-1(1)
C1(2)	56(1)	65(2)	43(1)	-27(1)	13(1)	-19(1)
C1(3)	74(2)	68(2)	81(2)	-33(2)	17(1)	-45(2)
C1(4)	75(2)	98(2)	43(1)	-38(2)	25(1)	-37(2)
C1(5)	34(1)	43(1)	51(1)	-16(1)	7(1)	-13(1)
C1(6)	34(1)	45(1)	45(1)	-16(1)	1(1)	-13(1)
C1(7)	67(2)	66(2)	43(1)	-26(1)	18(1)	-25(1)
C1(8)	39(1)	52(1)	53(1)	-14(1)	-3(1)	1(1)
C1(9)	69(2)	61(2)	51(1)	-19(1)	15(1)	-43(1)
N(1)	50(5)	55(5)	51(5)	-22(4)	1(4)	-25(4)
N(2)	83(6)	49(5)	39(4)	-6(4)	-15(4)	-23(5)
N(3)	57(5)	53(5)	42(4)	-17(4)	8(4)	-26(4)
C(1)	75(7)	60(8)	69(7)	-22(6)	-5(6)	-24(6)
C(2)	39(5)	76(9)	69(7)	-9(6)	10(5)	-2(6)
C(3)	40(5)	65(8)	77(8)	1(6)	24(5)	-3(5)
C(4)	29(4)	60(6)	48(5)	-31(5)	12(4)	-21(4)
C(5)	65(7)	42(6)	127(11)	-39(7)	57(7)	-23(6)
C(6)	69(7)	69(9)	128(12)	-53(9)	61(8)	-37(7)
C(7)	145(13)	44(7)	79(9)	13(6)	-52(9)	-34(8)
C(8)	65(7)	57(8)	73(8)	-8(6)	1(6)	11(6)
C(9)	47(6)	72(8)	65(7)	-9(6)	14(5)	1(6)
C(10)	44(5)	54(6)	34(4)	-21(4)	7(4)	-23(4)
C(11)	60(6)	57(7)	57(6)	-21(5)	26(5)	-29(5)
C(12)	64(7)	61(7)	70(7)	-19(6)	13(5)	-33(6)
C(13)	38(4)	56(6)	36(4)	-22(4)	7(3)	-20(4)
C(14)	72(7)	49(7)	121(11)	-35(7)	63(7)	-25(6)
C(15)	89(9)	52(7)	120(11)	-29(7)	67(8)	-41(7)
C(16)	99(9)	52(7)	63(7)	-17(6)	-1(6)	-33(7)
C(17)	56(6)	75(8)	44(6)	2(5)	10(5)	0(6)
C(18)	45(5)	59(7)	51(6)	7(5)	21(4)	-9(5)
Bi(1)	34(1)	31(1)	29(1)	-11(1)	6(1)	-10(1)
Bi(2)	31(1)	30(1)	28(1)	-9(1)	6(1)	-10(1)

**B.17****(MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>], 1.7H<sub>2</sub>O****[2a]**

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>1.7</sub>
Formula weight	2947.87
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.3993(5) Å    alpha = 99.774(8) deg. b = 12.6132(13) Å    beta = 103.196(7) deg. c = 19.8496(18) Å    gamma = 108.088(6) deg.
Volume	2103.0(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.331 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.373 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1356
Crystal size	0.18 x 0.094 x 0.07 mm
Theta range for data collection	2.42 to 31.01 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected / unique	55725 / 13325 [R(int) = 0.0570]
Completeness to theta = 31.01	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.392 and 0.241
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13325 / 0 / 420
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0583
R indices (all data)	R1 = 0.1073, wR2 = 0.0726
Extinction coefficient	0.00002(3)
Largest diff. peak and hole	1.560 and -1.051 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C1(1)	10565(2)	10870(2)	8383(1)	62(1)
C1(2)	10919(2)	10259(1)	6600(1)	57(1)
C1(3)	7347(2)	10633(1)	6898(1)	59(1)
C1(4)	6988(2)	7802(1)	5763(1)	59(1)
C1(5)	3129(1)	5171(1)	5162(1)	39(1)
C1(6)	3755(2)	7695(1)	4236(1)	51(1)
C1(7)	3457(2)	4878(1)	3145(1)	57(1)
C1(8)	7317(2)	7331(1)	3909(1)	50(1)
C1(9)	3881(2)	4460(1)	1213(1)	60(1)
C1(10)	95(2)	1948(2)	513(1)	70(1)
C1(11)	97(2)	4712(2)	1469(1)	72(1)
C1(12)	-508(2)	2169(1)	2355(1)	46(1)
C1(13)	3244(2)	1870(1)	2099(1)	44(1)
O(1)	8507(16)	14027(12)	-299(7)	129(5)
O(2)	1450(20)	13756(14)	-553(8)	154(6)
N(1)	1349(6)	4320(4)	7160(3)	51(1)
N(2)	2182(6)	8774(4)	5436(3)	47(1)
N(3)	4191(7)	8148(5)	1951(3)	54(1)
N(4)	4831(9)	12437(6)	94(3)	70(2)
C(1)	1184(9)	3353(6)	7510(4)	73(2)
C(2)	119(7)	4409(7)	6731(4)	71(2)
C(3)	265(7)	5288(6)	6403(4)	66(2)
C(4)	1707(6)	6108(5)	6496(3)	38(1)
C(5)	2970(7)	5981(6)	6934(4)	69(2)
C(6)	2757(8)	5087(6)	7259(4)	71(2)
C(7)	1882(6)	7051(5)	6140(3)	38(1)
C(8)	3312(6)	7899(6)	6251(3)	58(2)
C(9)	3436(7)	8740(6)	5900(4)	62(2)
C(10)	2352(8)	9712(6)	5067(4)	64(2)
C(11)	803(8)	7990(6)	5333(4)	76(2)
C(12)	619(7)	7113(5)	5663(4)	69(2)
C(13)	4056(9)	7266(6)	2353(4)	74(2)
C(14)	2920(8)	8190(7)	1508(4)	73(2)
C(15)	3032(7)	9005(7)	1134(4)	68(2)
C(16)	4440(7)	9818(5)	1211(3)	43(1)
C(17)	5708(8)	9754(6)	1666(4)	84(3)
C(18)	5541(8)	8921(6)	2026(4)	82(2)
C(19)	4565(7)	10714(6)	810(3)	46(2)
C(20)	3275(8)	10840(6)	385(4)	64(2)
C(21)	3443(10)	11695(7)	39(4)	77(2)
C(22)	4939(12)	13372(7)	-307(5)	128(4)
C(23)	6072(10)	12354(7)	496(5)	86(2)
C(24)	6001(8)	11519(6)	868(4)	72(2)
Bi(1)	8899(1)	9353(1)	7190(1)	32(1)
Bi(2)	5258(1)	6348(1)	4484(1)	26(1)
Bi(3)	1694(1)	3373(1)	1751(1)	34(1)



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

---

Cl(1)-Bi(1)	2.5741(15)
Cl(2)-Bi(1)	2.5309(14)
Cl(3)-Bi(1)	2.5427(14)
Cl(4)-Bi(2)	2.6713(15)
Cl(4)-Bi(1)	2.9479(15)
Cl(5)-Bi(2)	2.8426(13)
Cl(5)-Bi(2)#1	2.8696(13)
Cl(6)-Bi(2)	2.5654(13)
Cl(7)-Bi(2)	2.7739(14)
Cl(7)-Bi(3)	2.8584(15)
Cl(8)-Bi(2)	2.5655(13)
Cl(9)-Bi(3)	2.6457(15)
Cl(10)-Bi(3)	2.5815(16)
Cl(11)-Bi(3)	2.6336(16)
Cl(12)-Bi(3)	2.7981(14)
Cl(12)-Bi(1)#1	2.9247(14)
Cl(13)-Bi(3)	2.8088(14)
Cl(13)-Bi(1)#1	2.9219(14)
N(1)-C(2)	1.318(8)
N(1)-C(6)	1.322(8)
N(1)-C(1)	1.489(8)
N(2)-C(11)	1.310(7)
N(2)-C(9)	1.336(7)
N(2)-C(10)	1.481(7)
N(3)-C(18)	1.296(8)
N(3)-C(14)	1.334(8)
N(3)-C(13)	1.467(8)
N(4)-C(23)	1.300(9)
N(4)-C(21)	1.316(9)
N(4)-C(22)	1.521(9)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.367(9)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.374(7)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.372(8)
C(4)-C(7)	1.470(8)
C(5)-C(6)	1.377(9)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(12)	1.372(8)
C(7)-C(8)	1.376(7)
C(8)-C(9)	1.356(8)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.364(9)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-C(15)	1.359(9)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.355(8)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.355(8)
C(16)-C(19)	1.480(8)
C(17)-C(18)	1.358(9)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.380(8)
C(19)-C(24)	1.381(8)

C(20)-C(21)	1.361(9)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-C(24)	1.377(10)
C(23)-H(24)	0.9300
C(24)-H(23)	0.9300
Bi(1)-Cl(13)#1	2.9219(14)
Bi(1)-Cl(12)#1	2.9247(14)
Bi(2)-Cl(5)#1	2.8696(13)
Bi(2)-Cl(4)-Bi(1)	178.46(7)
Bi(2)-Cl(5)-Bi(2)#1	95.19(4)
Bi(2)-Cl(7)-Bi(3)	178.09(6)
Bi(3)-Cl(12)-Bi(1)#1	96.88(4)
Bi(3)-Cl(13)-Bi(1)#1	96.71(4)
C(2)-N(1)-C(6)	119.0(6)
C(2)-N(1)-C(1)	121.2(6)
C(6)-N(1)-C(1)	119.7(6)
C(11)-N(2)-C(9)	119.0(6)
C(11)-N(2)-C(10)	120.8(6)
C(9)-N(2)-C(10)	120.1(6)
C(18)-N(3)-C(14)	118.2(6)
C(18)-N(3)-C(13)	121.1(6)
C(14)-N(3)-C(13)	120.7(6)
C(23)-N(4)-C(21)	118.7(7)
C(23)-N(4)-C(22)	121.9(8)
C(21)-N(4)-C(22)	119.4(8)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	121.5(6)
N(1)-C(2)-H(2)	119.3
C(3)-C(2)-H(2)	119.3
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(6)
C(2)-C(3)-H(3)	119.3
C(4)-C(3)-H(3)	119.3
C(5)-C(4)-C(3)	115.9(6)
C(5)-C(4)-C(7)	122.2(5)
C(3)-C(4)-C(7)	121.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(6)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(6)-C(5)-H(5)	119.8
N(1)-C(6)-C(5)	121.8(6)
N(1)-C(6)-H(6)	119.1
C(5)-C(6)-H(6)	119.1
C(12)-C(7)-C(8)	116.5(6)
C(12)-C(7)-C(4)	121.3(5)
C(8)-C(7)-C(4)	122.2(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.6(6)
C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(7)-C(8)-H(8)	119.7
N(2)-C(9)-C(8)	121.4(6)
N(2)-C(9)-H(9)	119.3
C(8)-C(9)-H(9)	119.3
N(2)-C(10)-H(10A)	109.5
N(2)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(2)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(2)-C(11)-C(12)	121.9(6)
N(2)-C(11)-H(11)	119.1
C(12)-C(11)-H(11)	119.1
C(11)-C(12)-C(7)	120.6(6)
C(11)-C(12)-H(12)	119.7

C(7)-C(12)-H(12)	119.7
N(3)-C(13)-H(13A)	109.5
N(3)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
N(3)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
N(3)-C(14)-C(15)	121.2(7)
N(3)-C(14)-H(14)	119.4
C(15)-C(14)-H(14)	119.4
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(6)
C(16)-C(15)-H(15)	119.6
C(14)-C(15)-H(15)	119.6
C(17)-C(16)-C(15)	116.5(7)
C(17)-C(16)-C(19)	122.5(6)
C(15)-C(16)-C(19)	121.1(6)
C(16)-C(17)-C(18)	120.6(7)
C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(18)-C(17)-H(17)	119.7
N(3)-C(18)-C(17)	122.6(6)
N(3)-C(18)-H(18)	118.7
C(17)-C(18)-H(18)	118.7
C(20)-C(19)-C(24)	115.5(7)
C(20)-C(19)-C(16)	123.1(6)
C(24)-C(19)-C(16)	121.3(6)
C(21)-C(20)-C(19)	121.1(7)
C(21)-C(20)-H(20)	119.4
C(19)-C(20)-H(20)	119.4
N(4)-C(21)-C(20)	121.9(7)
N(4)-C(21)-H(21)	119.0
C(20)-C(21)-H(21)	119.0
N(4)-C(22)-H(22A)	109.5
N(4)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(4)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(4)-C(23)-C(24)	122.9(8)
N(4)-C(23)-H(24)	118.5
C(24)-C(23)-H(24)	118.5
C(23)-C(24)-C(19)	119.8(7)
C(23)-C(24)-H(23)	120.1
C(19)-C(24)-H(23)	120.1
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	93.41(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	89.85(6)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	89.59(5)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(13)#1	173.52(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(13)#1	93.06(5)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(13)#1	90.55(5)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(12)#1	92.53(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(12)#1	173.73(5)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(12)#1	88.43(5)
Cl(13)#1-Bi(1)-Cl(12)#1	81.01(4)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(4)	87.15(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)	86.01(5)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)	174.52(6)
Cl(13)#1-Bi(1)-Cl(4)	92.95(4)
Cl(12)#1-Bi(1)-Cl(4)	96.29(4)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(6)	92.28(5)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(4)	90.67(5)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(4)	90.53(5)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(7)	88.74(5)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(7)	88.43(5)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(7)	178.79(5)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)	175.60(4)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)	92.03(4)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)	88.42(5)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)	92.24(4)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)#1	90.86(4)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)#1	176.42(4)

---

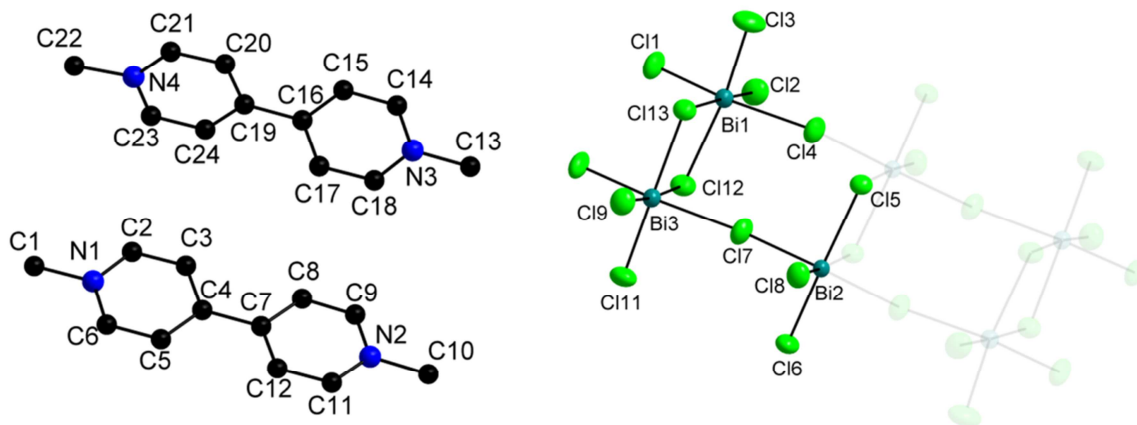
Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)#1	87.70(5)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)#1	93.37(4)
Cl(5)-Bi(2)-Cl(5)#1	84.81(4)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(11)	89.57(6)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(9)	90.89(6)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(9)	92.25(6)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(12)	89.92(5)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(12)	90.74(5)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)	176.91(5)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(13)	90.62(5)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(13)	175.99(5)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(13)	91.75(5)
Cl(12)-Bi(3)-Cl(13)	85.26(4)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(7)	177.87(6)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(7)	92.04(5)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(7)	90.44(5)
Cl(12)-Bi(3)-Cl(7)	88.66(5)
Cl(13)-Bi(3)-Cl(7)	87.68(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1(1)	56(1)	64(1)	42(1)	-9(1)	-4(1)	14(1)
C1(2)	48(1)	59(1)	59(1)	18(1)	25(1)	6(1)
C1(3)	60(1)	58(1)	60(1)	10(1)	5(1)	35(1)
C1(4)	52(1)	56(1)	44(1)	-7(1)	0(1)	8(1)
C1(5)	33(1)	40(1)	49(1)	14(1)	18(1)	16(1)
C1(6)	58(1)	52(1)	54(1)	15(1)	13(1)	35(1)
C1(7)	56(1)	53(1)	44(1)	-4(1)	3(1)	11(1)
C1(8)	46(1)	51(1)	56(1)	19(1)	26(1)	10(1)
C1(9)	67(1)	65(1)	50(1)	21(1)	29(1)	16(1)
C1(10)	60(1)	76(1)	43(1)	-15(1)	-8(1)	16(1)
C1(11)	81(1)	76(1)	73(1)	19(1)	18(1)	50(1)
C1(12)	37(1)	48(1)	56(1)	16(1)	16(1)	15(1)
C1(13)	39(1)	46(1)	45(1)	9(1)	15(1)	15(1)
O(1)	139(12)	134(12)	85(10)	69(9)	4(9)	11(10)
O(2)	208(17)	167(15)	86(12)	59(11)	6(11)	83(13)
N(1)	49(3)	51(3)	53(4)	7(3)	21(3)	20(3)
N(2)	50(3)	46(3)	47(4)	4(3)	20(3)	22(3)
N(3)	60(4)	50(3)	52(4)	8(3)	15(3)	25(3)
N(4)	101(5)	75(5)	48(4)	19(3)	33(4)	42(4)
C(1)	89(6)	65(5)	79(6)	27(4)	42(5)	30(4)
C(2)	37(4)	93(6)	74(6)	39(5)	11(4)	5(4)
C(3)	36(4)	88(5)	66(5)	38(4)	7(3)	9(4)
C(4)	29(3)	41(3)	41(4)	0(3)	8(3)	15(3)
C(5)	35(4)	63(5)	99(6)	30(4)	0(4)	13(3)
C(6)	49(4)	59(5)	92(6)	19(4)	-6(4)	22(4)
C(7)	24(3)	42(3)	39(4)	-2(3)	4(2)	12(3)
C(8)	26(3)	80(5)	56(5)	27(4)	2(3)	7(3)
C(9)	36(4)	84(5)	55(5)	21(4)	9(3)	7(3)
C(10)	81(5)	59(4)	63(5)	18(4)	28(4)	33(4)
C(11)	42(4)	56(5)	104(7)	13(4)	-14(4)	13(4)
C(12)	31(3)	42(4)	116(7)	22(4)	1(4)	3(3)
C(13)	106(6)	62(5)	62(5)	25(4)	18(4)	40(4)
C(14)	45(4)	103(6)	59(5)	31(5)	11(4)	8(4)
C(15)	42(4)	109(6)	49(5)	36(4)	5(3)	21(4)
C(16)	40(3)	52(4)	30(3)	2(3)	4(3)	17(3)
C(17)	39(4)	66(5)	123(7)	38(5)	-13(4)	9(4)
C(18)	48(4)	69(5)	112(7)	32(5)	-12(4)	20(4)
C(19)	45(4)	57(4)	31(4)	-3(3)	13(3)	19(3)
C(20)	56(4)	64(5)	60(5)	19(4)	-4(4)	18(4)
C(21)	83(6)	91(6)	63(6)	16(5)	13(5)	51(5)
C(22)	225(11)	92(7)	126(9)	61(6)	100(8)	85(8)
C(23)	73(6)	99(7)	84(7)	39(5)	29(5)	16(5)
C(24)	51(4)	89(6)	68(5)	32(4)	9(4)	14(4)
Bi(1)	30(1)	34(1)	29(1)	7(1)	4(1)	9(1)
Bi(2)	26(1)	25(1)	25(1)	5(1)	6(1)	7(1)
Bi(3)	34(1)	34(1)	28(1)	5(1)	4(1)	10(1)

**B.18****(MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]****[2b]**

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Bi <sub>6</sub> Cl <sub>26</sub> N <sub>8</sub>
Formula weight	2920.67
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.3871(8) Å    alpha = 103.068(10) deg. b = 12.5062(11) Å    beta = 96.160(10) deg. c = 19.070(3) Å    gamma = 108.004(10) deg.
Volume	2035.7(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.386 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.812 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1344
Crystal size	0.18 x 0.094 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.78 to 30.07 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	70592 / 11888 [R(int) = 0.0697]
Completeness to theta = 30.07	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.898 and 0.305
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11888 / 0 / 401
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.033
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0732
R indices (all data)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.0888
Largest diff. peak and hole	1.755 and -1.054 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi(2)	15449(1)	16347(1)	14466(1)	31(1)
Bi(3)	12550(1)	13326(1)	11621(1)	37(1)
Cl(1)	9913(2)	9083(2)	11552(1)	64(1)
Cl(2)	9421(2)	9716(2)	13366(1)	64(1)
Cl(3)	12981(2)	9206(2)	12888(1)	75(1)
Cl(4)	13224(2)	12098(2)	14208(1)	58(1)
Cl(5)	16942(2)	14839(1)	14876(1)	42(1)
Cl(6)	14047(2)	17699(2)	14136(1)	57(1)
Cl(7)	14112(2)	14838(2)	13118(1)	64(1)
Cl(8)	17760(2)	17301(2)	13937(1)	54(1)
Cl(9)	14928(2)	14222(2)	10979(1)	62(1)
Cl(10)	11142(2)	11923(2)	10402(1)	66(1)
Cl(11)	11213(2)	14783(2)	11384(1)	68(1)
Cl(12)	10218(2)	12229(2)	12279(1)	52(1)
Cl(13)	13872(2)	11648(1)	11914(1)	47(1)
N(1)	9161(7)	15637(5)	12743(3)	52(1)
N(2)	7855(7)	11236(5)	14551(3)	50(1)
N(3)	5716(6)	7996(6)	11848(4)	58(2)
N(4)	7757(6)	12208(6)	9905(4)	60(2)
C(1)	9434(11)	16586(7)	12374(5)	80(3)
C(2)	7767(8)	14850(7)	12640(5)	62(2)
C(3)	7490(7)	13987(6)	12982(4)	56(2)
C(4)	8641(7)	13894(6)	13446(3)	40(1)
C(5)	10073(8)	14716(8)	13535(4)	65(2)
C(6)	10311(9)	15587(8)	13189(5)	69(2)
C(7)	8370(7)	12956(5)	13829(3)	42(2)
C(8)	6924(7)	12170(7)	13766(4)	53(2)
C(9)	6698(8)	11342(7)	14132(4)	56(2)
C(10)	7613(10)	10326(7)	14951(5)	70(2)
C(11)	9253(9)	11963(7)	14606(5)	74(3)
C(12)	9541(8)	12824(7)	14250(5)	67(2)
C(13)	5281(10)	7146(8)	12266(5)	79(3)
C(14)	5720(8)	7661(7)	11122(4)	58(2)
C(15)	6086(8)	8463(7)	10738(4)	56(2)
C(16)	6475(7)	9659(6)	11071(4)	46(2)
C(17)	6478(9)	9981(7)	11813(4)	60(2)
C(18)	6103(8)	9131(7)	12180(4)	62(2)
C(19)	6878(7)	10536(6)	10665(4)	45(2)
C(20)	7132(8)	10258(7)	9951(4)	57(2)
C(21)	7576(9)	11092(8)	9592(5)	68(2)
C(22)	8338(11)	13119(9)	9530(6)	97(3)
C(23)	7503(10)	12504(8)	10593(5)	72(2)
C(24)	7061(9)	11691(6)	10970(4)	60(2)
Bi(1)	11519(1)	10576(1)	12715(1)	35(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

---

Bi(2)-Cl(8)	2.5627(17)
Bi(2)-Cl(6)	2.5811(16)
Bi(2)-Cl(4)#1	2.7066(17)
Bi(2)-Cl(7)	2.7198(18)
Bi(2)-Cl(5)#1	2.8628(16)
Bi(2)-Cl(5)	2.8636(15)
Bi(3)-Cl(10)	2.5079(18)
Bi(3)-Cl(11)	2.6009(18)
Bi(3)-Cl(9)	2.7204(18)
Bi(3)-Cl(12)	2.7852(18)
Bi(3)-Cl(13)	2.8713(16)
Bi(3)-Cl(7)	2.9704(18)
Cl(1)-Bi(1)	2.5185(18)
Cl(2)-Bi(1)	2.5292(17)
Cl(3)-Bi(1)	2.5575(18)
Cl(4)-Bi(2)#1	2.7066(17)
Cl(4)-Bi(1)	2.9975(17)
Cl(5)-Bi(2)#1	2.8628(15)
Cl(12)-Bi(1)	2.9283(17)
Cl(13)-Bi(1)	2.9709(16)
N(1)-C(6)	1.327(10)
N(1)-C(2)	1.335(9)
N(1)-C(1)	1.483(10)
N(2)-C(11)	1.323(10)
N(2)-C(9)	1.337(9)
N(2)-C(10)	1.482(9)
N(3)-C(18)	1.332(9)
N(3)-C(14)	1.353(9)
N(3)-C(13)	1.454(10)
N(4)-C(21)	1.338(10)
N(4)-C(23)	1.348(10)
N(4)-C(22)	1.475(10)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.357(10)
C(2)-H(6)	0.9300
C(3)-C(4)	1.372(9)
C(3)-H(5)	0.9300
C(4)-C(5)	1.383(10)
C(4)-C(7)	1.488(10)
C(5)-C(6)	1.371(11)
C(5)-H(3)	0.9300
C(6)-H(2)	0.9300
C(7)-C(12)	1.365(9)
C(7)-C(8)	1.382(9)
C(8)-C(9)	1.352(10)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.373(11)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-C(15)	1.353(10)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.399(9)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.380(9)
C(16)-C(19)	1.463(9)
C(17)-C(18)	1.379(11)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300



C(19)-C(24)	1.379(9)
C(19)-C(20)	1.392(9)
C(20)-C(21)	1.358(10)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-C(24)	1.363(11)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
Cl(8)-Bi(2)-Cl(6)	92.52(6)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(4)#1	89.89(6)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(4)#1	90.43(6)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(7)	89.36(6)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(7)	88.08(6)
Cl(4)#1-Bi(2)-Cl(7)	178.30(7)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)#1	173.98(5)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)#1	93.39(6)
Cl(4)#1-Bi(2)-Cl(5)#1	88.92(5)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)#1	91.99(6)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)	89.40(5)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)	177.85(5)
Cl(4)#1-Bi(2)-Cl(5)	88.61(5)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)	92.91(6)
Cl(5)#1-Bi(2)-Cl(5)	84.67(4)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(11)	90.21(7)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(9)	89.29(7)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(9)	93.79(7)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(12)	89.63(7)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(12)	91.69(6)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)	174.42(5)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(13)	89.48(6)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(13)	176.62(6)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(13)	89.57(5)
Cl(12)-Bi(3)-Cl(13)	84.95(5)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(7)	175.51(7)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(7)	92.24(6)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(7)	94.30(6)
Cl(12)-Bi(3)-Cl(7)	86.54(6)
Cl(13)-Bi(3)-Cl(7)	87.85(5)
Bi(2)#1-Cl(4)-Bi(1)	172.57(8)
Bi(2)#1-Cl(5)-Bi(2)	95.33(4)
Bi(2)-Cl(7)-Bi(3)	175.57(8)
Bi(3)-Cl(12)-Bi(1)	98.48(5)
Bi(3)-Cl(13)-Bi(1)	95.60(4)
C(6)-N(1)-C(2)	120.0(7)
C(6)-N(1)-C(1)	119.4(7)
C(2)-N(1)-C(1)	120.5(7)
C(11)-N(2)-C(9)	118.7(7)
C(11)-N(2)-C(10)	119.4(7)
C(9)-N(2)-C(10)	121.9(7)
C(18)-N(3)-C(14)	118.7(7)
C(18)-N(3)-C(13)	119.8(7)
C(14)-N(3)-C(13)	121.5(7)
C(21)-N(4)-C(23)	118.9(7)
C(21)-N(4)-C(22)	120.8(8)
C(23)-N(4)-C(22)	120.1(8)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	121.3(7)
N(1)-C(2)-H(6)	119.3
C(3)-C(2)-H(6)	119.3
C(2)-C(3)-C(4)	120.9(7)
C(2)-C(3)-H(5)	119.5

C(4)-C(3)-H(5)	119.5
C(3)-C(4)-C(5)	116.2(7)
C(3)-C(4)-C(7)	122.1(6)
C(5)-C(4)-C(7)	121.7(6)
C(6)-C(5)-C(4)	121.4(7)
C(6)-C(5)-H(3)	119.3
C(4)-C(5)-H(3)	119.3
N(1)-C(6)-C(5)	120.1(7)
N(1)-C(6)-H(2)	120.0
C(5)-C(6)-H(2)	120.0
C(12)-C(7)-C(8)	117.0(7)
C(12)-C(7)-C(4)	121.5(6)
C(8)-C(7)-C(4)	121.5(6)
C(9)-C(8)-C(7)	120.5(7)
C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(7)-C(8)-H(8)	119.7
N(2)-C(9)-C(8)	121.7(7)
N(2)-C(9)-H(9)	119.1
C(8)-C(9)-H(9)	119.1
N(2)-C(10)-H(10A)	109.5
N(2)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(2)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(2)-C(11)-C(12)	121.9(7)
N(2)-C(11)-H(11)	119.1
C(12)-C(11)-H(11)	119.1
C(7)-C(12)-C(11)	120.1(7)
C(7)-C(12)-H(12)	119.9
C(11)-C(12)-H(12)	119.9
N(3)-C(13)-H(13A)	109.5
N(3)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
N(3)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(15)-C(14)-N(3)	120.7(7)
C(15)-C(14)-H(14)	119.7
N(3)-C(14)-H(14)	119.7
C(14)-C(15)-C(16)	121.8(7)
C(14)-C(15)-H(15)	119.1
C(16)-C(15)-H(15)	119.1
C(17)-C(16)-C(15)	116.6(7)
C(17)-C(16)-C(19)	121.0(6)
C(15)-C(16)-C(19)	122.4(6)
C(18)-C(17)-C(16)	119.4(7)
C(18)-C(17)-H(17)	120.3
C(16)-C(17)-H(17)	120.3
N(3)-C(18)-C(17)	122.8(7)
N(3)-C(18)-H(18)	118.6
C(17)-C(18)-H(18)	118.6
C(24)-C(19)-C(20)	116.0(7)
C(24)-C(19)-C(16)	122.0(6)
C(20)-C(19)-C(16)	121.9(6)
C(21)-C(20)-C(19)	121.3(7)
C(21)-C(20)-H(20)	119.3
C(19)-C(20)-H(20)	119.3
N(4)-C(21)-C(20)	121.3(7)
N(4)-C(21)-H(21)	119.4
C(20)-C(21)-H(21)	119.4
N(4)-C(22)-H(22A)	109.5
N(4)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(4)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(4)-C(23)-C(24)	121.4(8)
N(4)-C(23)-H(23)	119.3
C(24)-C(23)-H(23)	119.3

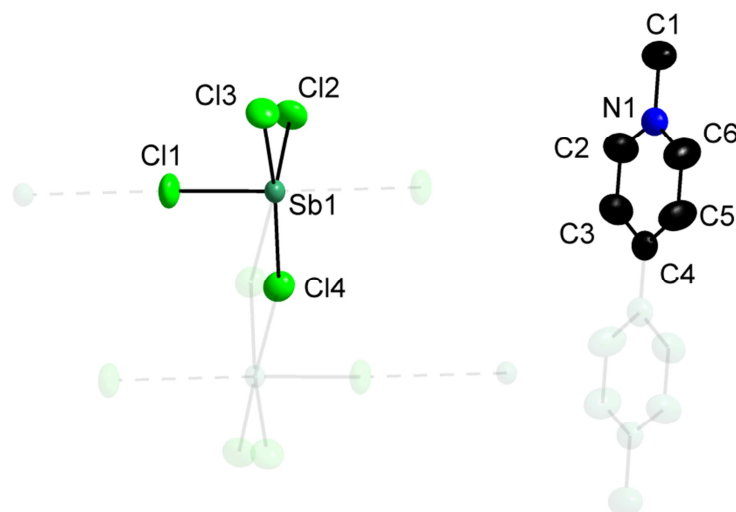
C(23)-C(24)-C(19)	121.1(7)
C(23)-C(24)-H(24)	119.5
C(19)-C(24)-H(24)	119.5
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	87.27(7)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	89.57(7)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	95.22(7)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(12)	87.33(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(12)	96.16(6)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(12)	168.04(6)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(13)	91.87(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(13)	176.79(6)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(13)	87.86(6)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(13)	80.71(5)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)	171.81(7)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(4)	85.65(6)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)	86.98(7)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(4)	97.51(5)
Cl(13)-Bi(1)-Cl(4)	95.41(5)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+3,-y+3,-z+3

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(2)	32(1)	29(1)	29(1)	6(1)	2(1)	9(1)
Bi(3)	41(1)	36(1)	33(1)	7(1)	4(1)	14(1)
C1(1)	51(1)	71(1)	47(1)	-9(1)	-4(1)	14(1)
C1(2)	58(1)	61(1)	69(1)	22(1)	28(1)	11(1)
C1(3)	56(1)	62(1)	118(2)	33(1)	8(1)	32(1)
C1(4)	51(1)	59(1)	47(1)	-3(1)	-1(1)	10(1)
C1(5)	36(1)	42(1)	51(1)	14(1)	11(1)	16(1)
C1(6)	63(1)	54(1)	61(1)	14(1)	1(1)	34(1)
C1(7)	62(1)	58(1)	49(1)	-7(1)	-3(1)	11(1)
C1(8)	47(1)	57(1)	52(1)	19(1)	15(1)	7(1)
C1(9)	56(1)	68(1)	60(1)	16(1)	18(1)	16(1)
C1(10)	60(1)	76(1)	45(1)	-15(1)	-12(1)	32(1)
C1(11)	87(1)	60(1)	74(1)	27(1)	17(1)	45(1)
C1(12)	46(1)	53(1)	65(1)	19(1)	16(1)	23(1)
C1(13)	40(1)	49(1)	55(1)	16(1)	12(1)	18(1)
N(1)	54(4)	54(4)	51(4)	10(3)	18(3)	21(3)
N(2)	52(4)	44(3)	50(3)	1(3)	10(3)	17(3)
N(3)	47(3)	66(4)	67(4)	26(4)	9(3)	24(3)
N(4)	41(3)	68(4)	74(5)	27(4)	9(3)	17(3)
C(1)	94(7)	61(5)	105(7)	36(5)	45(6)	34(5)
C(2)	45(4)	56(5)	80(6)	17(4)	2(4)	16(4)
C(3)	32(3)	42(4)	86(6)	19(4)	-4(3)	6(3)
C(4)	39(3)	40(3)	40(3)	1(3)	7(3)	18(3)
C(5)	39(4)	84(6)	66(5)	25(5)	-2(4)	11(4)
C(6)	49(4)	72(6)	66(5)	20(5)	6(4)	-5(4)
C(7)	34(3)	39(3)	45(4)	-6(3)	3(3)	17(3)
C(8)	37(4)	65(5)	58(4)	23(4)	7(3)	15(3)
C(9)	41(4)	66(5)	64(5)	19(4)	16(3)	19(4)
C(10)	97(6)	57(5)	71(5)	24(4)	25(5)	39(5)
C(11)	54(5)	58(5)	96(7)	14(5)	-24(4)	16(4)
C(12)	40(4)	51(5)	100(7)	23(5)	-16(4)	9(3)
C(13)	84(6)	86(7)	85(6)	45(5)	21(5)	36(5)
C(14)	65(5)	53(4)	53(4)	9(4)	8(4)	22(4)
C(15)	58(4)	60(5)	45(4)	8(4)	4(3)	21(4)
C(16)	30(3)	52(4)	49(4)	0(3)	1(3)	17(3)
C(17)	70(5)	52(5)	52(4)	5(4)	11(4)	23(4)
C(18)	64(5)	71(6)	50(4)	6(4)	8(4)	33(4)
C(19)	32(3)	48(4)	53(4)	10(3)	7(3)	16(3)
C(20)	59(4)	62(5)	51(4)	11(4)	17(4)	24(4)
C(21)	67(5)	85(6)	66(5)	28(5)	27(4)	36(5)
C(22)	84(7)	99(8)	123(9)	72(7)	28(6)	18(6)
C(23)	76(6)	60(5)	77(6)	14(5)	15(5)	20(5)
C(24)	74(5)	49(4)	49(4)	5(4)	6(4)	20(4)
Bi(1)	34(1)	35(1)	35(1)	9(1)	4(1)	10(1)

**B.19****(MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>**

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>
Formula weight	713.40
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 5.6935(5) Å    alpha = 66.702(7) deg. b = 9.3611(4) Å    beta = 89.362(6) deg. c = 11.7186(8) Å    gamma = 78.691(6) deg.
Volume	560.97(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.112 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.360 mm <sup>-1</sup>
F(000)	338
Crystal size	0.35 x 0.15 x 0.09 mm
Theta range for data collection	3.59 to 35.00 deg.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	24452 / 4904 [R(int) = 0.0317]
Completeness to theta = 35.00	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6189 and 0.2253
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4904 / 0 / 110
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.202
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0875
R indices (all data)	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0912
Largest diff. peak and hole	1.410 and -1.003 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	15140(10)	7380(6)	396(4)	59(1)
C(2)	13839(9)	5543(6)	2300(4)	56(1)
C(3)	13793(9)	4874(6)	3563(4)	52(1)
C(4)	15015(7)	5350(4)	4309(3)	37(1)
C(5)	16250(10)	6540(6)	3705(4)	60(1)
C(6)	16287(10)	7152(6)	2443(5)	62(1)
Cl(1)	5975(2)	989(1)	3054(1)	51(1)
Cl(2)	10622(2)	-211(1)	1513(1)	52(1)
Cl(3)	9500(2)	3641(1)	1472(1)	53(1)
Cl(4)	9432(2)	2150(1)	4951(1)	46(1)
N(1)	15115(6)	6656(4)	1757(3)	41(1)
Sb(1)	10177(1)	927(1)	3093(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

C(1)-N(1)	1.467(5)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-N(1)	1.334(5)
C(2)-C(3)	1.363(6)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.374(5)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.381(5)
C(4)-C(4)#1	1.489(7)
C(5)-C(6)	1.360(7)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.317(6)
C(6)-H(6)	0.9300
Cl(1)-Sb(1)	2.3821(9)
Cl(2)-Sb(1)	2.4640(10)
Cl(3)-Sb(1)	2.4552(10)
Cl(4)-Sb(1)	2.8271(10)
Cl(4)-Sb(1)#2	2.8524(10)
Sb(1)-Cl(4)#2	2.8524(10)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	120.7(4)
N(1)-C(2)-H(2)	119.7
C(3)-C(2)-H(2)	119.7
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(4)
C(2)-C(3)-H(3)	119.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.5
C(3)-C(4)-C(5)	116.3(4)
C(3)-C(4)-C(4)#1	122.2(4)
C(5)-C(4)-C(4)#1	121.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(4)-C(5)-H(5)	119.6
N(1)-C(6)-C(5)	121.4(4)

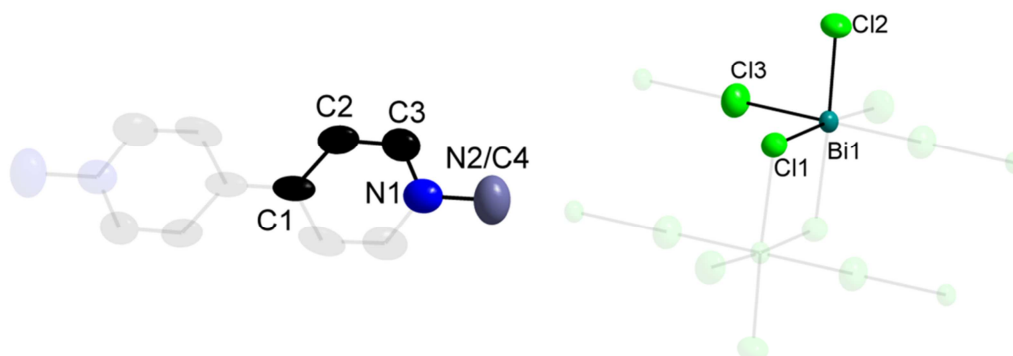
N(1)-C(6)-H(6)	119.3
C(5)-C(6)-H(6)	119.3
Sb(1)-Cl(4)-Sb(1)#2	93.13(3)
C(6)-N(1)-C(2)	119.9(4)
C(6)-N(1)-C(1)	119.7(4)
C(2)-N(1)-C(1)	120.4(4)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(3)	90.76(4)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(2)	90.54(4)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(2)	91.30(4)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(4)	86.50(4)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)	90.29(4)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(4)	176.66(4)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(4)#2	85.00(4)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)#2	175.03(4)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(4)#2	91.33(3)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(4)#2	86.87(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+3,-y+1,-z+1    #2 -x+2,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	65(3)	57(3)	45(2)	-13(2)	3(2)	-5(2)
C(2)	67(3)	66(3)	50(2)	-30(2)	9(2)	-34(2)
C(3)	62(3)	58(2)	51(2)	-28(2)	11(2)	-33(2)
C(4)	37(2)	31(1)	46(2)	-18(1)	3(1)	-9(1)
C(5)	77(3)	56(2)	49(2)	-11(2)	-9(2)	-41(2)
C(6)	74(3)	55(2)	54(2)	-7(2)	-3(2)	-38(2)
Cl(1)	25(1)	65(1)	64(1)	-26(1)	2(1)	-14(1)
Cl(2)	60(1)	60(1)	46(1)	-34(1)	9(1)	-11(1)
Cl(3)	61(1)	37(1)	50(1)	-3(1)	6(1)	-13(1)
Cl(4)	52(1)	37(1)	53(1)	-22(1)	-1(1)	-8(1)
N(1)	39(2)	40(2)	43(2)	-15(1)	3(1)	-3(1)
Sb(1)	23(1)	31(1)	28(1)	-12(1)	3(1)	-8(1)

## B.20 (AmMeV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> [3]



Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>3</sub>
Formula weight	883.79
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 2/m 1
Unit cell dimensions	a = 9.5370(1) Å    alpha = 90 deg. b = 21.6330(1) Å    beta = 101.056(1) deg. c = 5.5500(1) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1123.8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.612 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	16.589 mm <sup>-1</sup>
F(000)	794
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.08 mm
Theta range for data collection	4.06 to 30.00 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -30 ≤ k ≤ 29, -7 ≤ l ≤ 7
Reflections collected / unique	9817 / 1639 [R(int) = 0.0552]
Completeness to theta = 30.00	97.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.302 and 0.158
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1639 / 0 / 59
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0435
R indices (all data)	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0473
Largest diff. peak and hole	0.886 and -0.951 e.Å <sup>-3</sup>



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2067(2)	0	571(3)	45(1)
Cl(2)	1967(1)	1793(1)	650(3)	66(1)
Cl(3)	0	976(1)	-5000	72(1)
C(1)	5000	9664(4)	5000	47(2)
N(1)	5000	8383(3)	5000	57(2)
C(2)	5890(6)	9306(4)	3808(11)	70(2)
C(3)	5858(6)	8681(4)	3833(11)	72(2)
N(2)	5000	7698(4)	5000	86(3)
C(4)	5000	7698(4)	5000	86(3)
Bi(1)	0	975(1)	0	32(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

Cl(1)-Bi(1)#1	2.8633(10)
Cl(1)-Bi(1)	2.8633(10)
Cl(2)-Bi(1)	2.5531(13)
Cl(3)-Bi(1)#2	2.7750(5)
Cl(3)-Bi(1)	2.7750(5)
C(1)-C(2)#3	1.405(7)
C(1)-C(2)	1.405(7)
C(1)-C(1)#4	1.453(15)
N(1)-C(3)	1.307(7)
N(1)-C(3)#3	1.307(7)
N(1)-N(2)	1.482(11)
N(1)-C(4)	1.482(11)
C(2)-C(3)	1.352(10)
Bi(1)-Cl(2)#5	2.5531(13)
Bi(1)-Cl(3)#6	2.7750(5)
Bi(1)-Cl(1)#1	2.8633(10)
Bi(1)#1-Cl(1)-Bi(1)	94.92(4)
Bi(1)#2-Cl(3)-Bi(1)	179.93(11)
C(2)#3-C(1)-C(2)	113.1(8)
C(2)#3-C(1)-C(1)#4	123.4(4)
C(2)-C(1)-C(1)#4	123.4(4)
C(3)-N(1)-C(3)#3	120.7(8)
C(3)-N(1)-N(2)	119.6(4)
C(3)#3-N(1)-N(2)	119.6(4)
C(3)-N(1)-C(4)	119.6(4)
C(3)#3-N(1)-C(4)	119.6(4)
N(2)-N(1)-C(4)	0.000(1)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(5)
N(1)-C(3)-C(2)	121.1(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(2)#5	92.29(7)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)#6	89.96(5)
Cl(2)#5-Bi(1)-Cl(3)#6	89.99(5)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	89.99(5)
Cl(2)#5-Bi(1)-Cl(3)	89.96(5)
Cl(3)#6-Bi(1)-Cl(3)	179.93(11)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)#1	176.17(4)
Cl(2)#5-Bi(1)-Cl(1)#1	91.33(4)
Cl(3)#6-Bi(1)-Cl(1)#1	88.80(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)#1	91.25(5)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	91.33(4)
Cl(2)#5-Bi(1)-Cl(1)	176.17(4)

---

Cl(3)#6-Bi(1)-Cl(1)	91.25(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	88.80(5)
Cl(1)#1-Bi(1)-Cl(1)	85.08(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z    #2 x,y,z-1    #3 -x+1,y,-z+1  
 #4 -x+1,-y+2,-z+1    #5 -x,y,-z    #6 x,y,z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for sad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

---

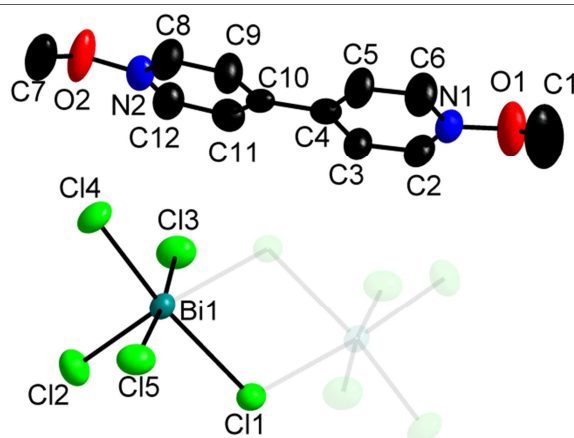
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	36(1)	51(1)	49(1)	0	7(1)	0
Cl(2)	61(1)	62(1)	72(1)	2(1)	9(1)	-23(1)
Cl(3)	78(1)	86(2)	53(1)	0	16(1)	0
C(1)	21(3)	89(6)	29(3)	0	3(2)	0
N(1)	41(3)	75(6)	53(3)	0	5(3)	0
C(2)	52(3)	94(5)	76(4)	26(4)	42(3)	22(3)
C(3)	65(4)	83(5)	77(4)	15(4)	35(3)	26(4)
N(2)	82(5)	62(6)	111(7)	0	12(5)	0
C(4)	82(5)	62(6)	111(7)	0	12(5)	0
Bi(1)	38(1)	33(1)	25(1)	0	9(1)	0

---

## B.21

 $(\text{MoV})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ 

[4]



Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	604.48
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.982(1) Å    alpha = 101.270(1) deg. b = 9.087(1) Å    beta = 110.410(1) deg. c = 12.535(1) Å    gamma = 95.290(1) deg.
Volume	925.941(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.168 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	10.247 mm <sup>-1</sup>
F(000)	568
Crystal size	0.3 x 0.08 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.50 to 30.06 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	21266 / 5384 [R(int) = 0.0960]
Completeness to theta = 30.06	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.488 and 0.379
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5384 / 0 / 201
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0562, wR <sub>2</sub> = 0.1010
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1050, wR <sub>2</sub> = 0.1172
Largest diff. peak and hole	1.935 and -1.203 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7660(20)	2600(20)	10274(14)	132(7)
C(2)	8625(11)	3792(12)	8084(9)	52(2)
C(3)	8093(11)	3728(11)	6910(8)	47(2)
C(4)	6500(10)	3218(9)	6195(8)	39(2)
C(5)	5480(11)	2713(12)	6727(8)	55(3)
C(6)	6044(12)	2831(14)	7910(10)	69(3)
C(7)	2977(19)	2451(15)	668(11)	91(4)
C(8)	3714(12)	2608(12)	3060(9)	60(3)
C(9)	4339(11)	2549(13)	4226(9)	57(3)
C(10)	5883(9)	3197(9)	4943(7)	33(2)
C(11)	6812(11)	3906(11)	4444(9)	48(2)
C(12)	6190(11)	3981(11)	3301(9)	51(2)
N(1)	7586(9)	3347(9)	8549(7)	47(2)
N(2)	4667(9)	3355(8)	2655(7)	47(2)
O(1)	8197(11)	3654(10)	9761(7)	88(3)
O(2)	4110(10)	3611(9)	1545(6)	80(3)
Cl(1)	7969(2)	278(3)	5049(2)	43(1)
Cl(2)	10359(3)	-310(3)	1572(2)	55(1)
Cl(3)	10043(3)	2960(3)	3617(3)	60(1)
Cl(4)	6278(3)	279(3)	1738(2)	56(1)
Cl(5)	7944(3)	-3090(3)	2426(2)	55(1)
Bi(1)	9060(1)	-26(1)	3144(1)	34(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

C(1)-O(1)	1.392(14)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-N(1)	1.333(11)
C(2)-C(3)	1.366(13)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.374(12)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.401(12)
C(4)-C(10)	1.466(12)
C(5)-C(6)	1.368(14)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-N(1)	1.319(12)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-O(2)	1.387(14)
C(7)-H(7A)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600
C(8)-N(2)	1.335(11)
C(8)-C(9)	1.385(13)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.361(12)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.387(11)
C(11)-C(12)	1.363(13)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-N(2)	1.324(11)
C(12)-H(12)	0.9300
N(1)-O(1)	1.382(10)
N(2)-O(2)	1.380(10)

Cl(1)-Bi(1)	2.857(2)
Cl(1)-Bi(1)#1	2.899(2)
Cl(2)-Bi(1)	2.602(2)
Cl(3)-Bi(1)	2.656(2)
Cl(4)-Bi(1)	2.583(2)
Cl(5)-Bi(1)	2.729(2)
Bi(1)-Cl(1)#1	2.899(2)
O(1)-C(1)-H(1A)	109.5
O(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
O(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	119.7(8)
N(1)-C(2)-H(2)	120.2
C(3)-C(2)-H(2)	120.2
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(9)
C(2)-C(3)-H(3)	119.3
C(4)-C(3)-H(3)	119.3
C(3)-C(4)-C(5)	116.3(9)
C(3)-C(4)-C(10)	122.4(8)
C(5)-C(4)-C(10)	121.3(8)
C(6)-C(5)-C(4)	120.8(9)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(4)-C(5)-H(5)	119.6
N(1)-C(6)-C(5)	119.7(10)
N(1)-C(6)-H(6)	120.2
C(5)-C(6)-H(6)	120.2
O(2)-C(7)-H(7A)	109.5
O(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
O(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	117.9(8)
N(2)-C(8)-H(8)	121.1
C(9)-C(8)-H(8)	121.1
C(10)-C(9)-C(8)	121.9(8)
C(10)-C(9)-H(9)	119.1
C(8)-C(9)-H(9)	119.1
C(9)-C(10)-C(11)	116.6(8)
C(9)-C(10)-C(4)	121.4(8)
C(11)-C(10)-C(4)	121.8(7)
C(12)-C(11)-C(10)	121.4(8)
C(12)-C(11)-H(11)	119.3
C(10)-C(11)-H(11)	119.3
N(2)-C(12)-C(11)	119.0(8)
N(2)-C(12)-H(12)	120.5
C(11)-C(12)-H(12)	120.5
C(6)-N(1)-C(2)	122.1(9)
C(6)-N(1)-O(1)	122.4(8)
C(2)-N(1)-O(1)	114.9(8)
C(12)-N(2)-C(8)	123.1(8)
C(12)-N(2)-O(2)	114.6(8)
C(8)-N(2)-O(2)	122.3(8)
N(1)-O(1)-C(1)	117.5(10)
N(2)-O(2)-C(7)	116.2(8)
Bi(1)-Cl(1)-Bi(1)#1	98.21(6)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(2)	95.03(9)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(3)	89.47(8)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	87.28(8)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(5)	86.80(8)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(5)	88.74(8)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(5)	174.29(9)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(1)	91.16(8)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	173.80(7)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	92.32(8)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(1)	92.08(7)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(1)#1	172.89(7)

---

C1(2)-Bi(1)-C1(1)#1	92.02(7)
C1(3)-Bi(1)-C1(1)#1	89.96(8)
C1(5)-Bi(1)-C1(1)#1	94.27(7)
C1(1)-Bi(1)-C1(1)#1	81.79(6)

---

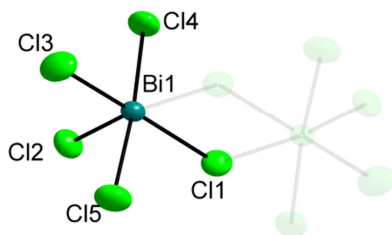
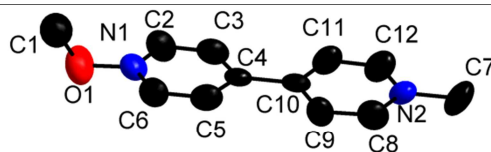
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+2,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

---

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	190(20)	126(14)	89(11)	53(10)	61(13)	-15(13)
C(2)	29(5)	70(7)	50(6)	18(5)	7(4)	1(4)
C(3)	32(5)	63(6)	43(5)	14(5)	12(4)	0(4)
C(4)	33(4)	31(4)	52(5)	8(4)	16(4)	3(4)
C(5)	33(5)	71(7)	44(5)	12(5)	1(4)	-20(5)
C(6)	40(6)	97(9)	54(7)	15(6)	7(5)	-17(6)
C(7)	122(12)	76(9)	52(7)	14(6)	5(8)	15(8)
C(8)	35(5)	76(7)	54(6)	21(5)	5(5)	-18(5)
C(9)	42(5)	81(8)	45(6)	21(5)	17(5)	-12(5)
C(10)	23(4)	25(4)	42(5)	2(3)	8(3)	-1(3)
C(11)	32(5)	48(6)	56(6)	4(5)	16(4)	-9(4)
C(12)	43(5)	54(6)	52(6)	16(5)	15(5)	-11(5)
N(1)	42(4)	54(5)	41(4)	15(4)	10(4)	1(4)
N(2)	47(5)	40(4)	40(4)	4(3)	8(4)	-8(4)
O(1)	92(6)	99(7)	42(4)	6(4)	7(4)	-31(5)
O(2)	92(6)	82(6)	41(4)	29(4)	-2(4)	-22(5)
C1(1)	32(1)	49(1)	46(1)	13(1)	14(1)	7(1)
C1(2)	56(1)	60(2)	50(1)	7(1)	27(1)	-2(1)
C1(3)	48(1)	42(1)	81(2)	11(1)	18(1)	-2(1)
C1(4)	37(1)	60(2)	59(2)	20(1)	0(1)	8(1)
C1(5)	43(1)	46(1)	80(2)	19(1)	29(1)	2(1)
Bi(1)	27(1)	38(1)	34(1)	11(1)	8(1)	0(1)

---

**B.22****(MeMoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]****[5]**

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	588.50	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 7.801(1) Å	alpha = 71.250(1) deg.
	b = 10.490(1) Å	beta = 72.550(1) deg.
	c = 12.691(1) Å	gamma = 85.430(1) deg.
Volume	938.020(17) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 2.084 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	10.108 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	552	
Crystal size	0.3 x 0.1 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	3.50 to 30.02 deg.	
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	25367 / 5390 [R(int) = 0.0903]	
Completeness to theta = 30.02	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.603 and 0.305	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5390 / 0 / 192	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0532, wR <sub>2</sub> = 0.1086	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0961, wR <sub>2</sub> = 0.1321	
Largest diff. peak and hole	2.459 and -1.793 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	2380(3)	258(3)	4869(3)	53(1)
Cl(4)	1370(5)	-1176(3)	2503(3)	68(1)
Cl(2)	3501(4)	2165(3)	1562(3)	58(1)
Cl(5)	-183(4)	3438(3)	3538(3)	69(1)
Cl(3)	-1320(5)	1889(4)	1622(3)	77(1)
N(2)	7042(12)	8681(9)	1622(8)	51(2)
C(4)	6290(12)	6320(9)	5156(9)	40(2)
C(10)	6551(12)	7146(9)	3910(9)	41(2)
N(1)	5792(12)	4829(9)	7404(9)	55(2)
O(1)	5419(13)	4021(11)	8560(8)	86(3)
C(9)	7616(15)	6696(11)	3018(10)	55(3)
C(11)	5731(15)	8373(12)	3615(10)	57(3)
C(3)	5124(14)	6704(11)	6068(11)	56(3)
C(6)	6930(15)	4368(11)	6601(11)	57(3)
C(5)	7169(16)	5121(11)	5468(12)	58(3)
C(8)	7842(17)	7492(12)	1898(12)	65(3)
C(2)	4888(15)	5981(12)	7182(11)	60(3)
C(12)	5986(17)	9100(13)	2472(12)	65(3)
C(7)	7280(20)	9488(16)	416(11)	82(4)
C(1)	6900(20)	3974(15)	9032(13)	84(4)
Bi(1)	560(1)	1077(1)	3123(1)	37(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

Cl(1)-Bi(1)	2.852(3)
Cl(1)-Bi(1)#1	2.904(3)
Cl(4)-Bi(1)	2.694(3)
Cl(2)-Bi(1)	2.594(3)
Cl(5)-Bi(1)	2.679(3)
Cl(3)-Bi(1)	2.634(3)
N(2)-C(12)	1.322(14)
N(2)-C(8)	1.339(14)
N(2)-C(7)	1.455(15)
C(4)-C(5)	1.383(14)
C(4)-C(3)	1.393(14)
C(4)-C(10)	1.499(14)
C(10)-C(11)	1.382(14)
C(10)-C(9)	1.382(14)
N(1)-C(6)	1.329(14)
N(1)-C(2)	1.342(14)
N(1)-O(1)	1.393(13)
O(1)-C(1)	1.445(16)
C(9)-C(8)	1.364(17)
C(11)-C(12)	1.366(17)
C(3)-C(2)	1.335(16)
C(6)-C(5)	1.364(17)
Bi(1)-Cl(1)#1	2.904(3)
Bi(1)-Cl(1)-Bi(1)#1	100.12(7)
C(12)-N(2)-C(8)	118.7(11)
C(12)-N(2)-C(7)	120.1(10)
C(8)-N(2)-C(7)	121.2(11)
C(5)-C(4)-C(3)	116.0(11)
C(5)-C(4)-C(10)	122.1(9)

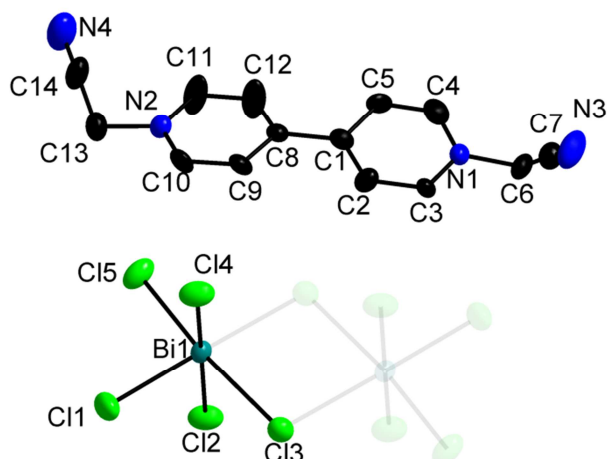


C(3)-C(4)-C(10)	121.9(9)
C(11)-C(10)-C(9)	117.9(10)
C(11)-C(10)-C(4)	121.3(9)
C(9)-C(10)-C(4)	120.8(9)
C(6)-N(1)-C(2)	124.9(11)
C(6)-N(1)-O(1)	117.8(10)
C(2)-N(1)-O(1)	117.1(10)
N(1)-O(1)-C(1)	112.7(9)
C(8)-C(9)-C(10)	118.8(10)
C(12)-C(11)-C(10)	120.0(10)
C(2)-C(3)-C(4)	122.5(11)
N(1)-C(6)-C(5)	117.0(10)
C(6)-C(5)-C(4)	122.1(11)
N(2)-C(8)-C(9)	122.7(11)
C(3)-C(2)-N(1)	117.4(11)
N(2)-C(12)-C(11)	121.9(11)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	92.32(11)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(5)	88.55(9)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(5)	87.11(11)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(4)	88.07(10)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)	89.26(10)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(4)	174.94(11)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	90.78(9)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	175.73(9)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(1)	90.03(9)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(1)	93.78(9)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)#1	170.66(9)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)#1	97.01(10)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(1)#1	91.44(9)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(1)#1	92.50(9)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(1)#1	79.88(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	36(1)	62(2)	64(2)	-28(1)	-9(1)	-2(1)
Cl(4)	96(2)	38(1)	79(2)	-29(2)	-31(2)	10(1)
Cl(2)	49(1)	54(2)	60(2)	-16(1)	1(1)	-8(1)
Cl(5)	66(2)	55(2)	95(2)	-46(2)	-14(2)	12(1)
Cl(3)	73(2)	81(2)	103(3)	-42(2)	-56(2)	23(2)
N(2)	63(6)	50(5)	54(6)	-23(4)	-29(5)	5(4)
C(4)	39(5)	32(4)	56(6)	-21(4)	-18(4)	0(4)
C(10)	38(5)	33(4)	61(6)	-25(5)	-18(4)	3(4)
N(1)	52(5)	52(5)	56(6)	-12(5)	-10(4)	-11(4)
O(1)	71(6)	98(7)	64(6)	1(5)	-8(5)	-20(5)
C(9)	62(7)	42(6)	55(7)	-18(5)	-11(5)	16(5)
C(11)	61(7)	64(7)	54(7)	-35(6)	-17(5)	22(5)
C(3)	48(6)	49(6)	72(8)	-30(6)	-9(5)	4(5)
C(6)	56(6)	47(6)	70(8)	-17(6)	-25(6)	14(5)
C(5)	59(7)	53(6)	75(8)	-33(6)	-24(6)	14(5)
C(8)	71(8)	54(7)	71(9)	-28(7)	-15(6)	12(6)
C(2)	48(6)	55(7)	63(8)	-19(6)	1(5)	5(5)
C(12)	69(8)	71(8)	68(8)	-32(7)	-35(6)	27(6)
C(7)	109(11)	97(11)	57(8)	-32(8)	-46(8)	22(9)
C(1)	85(10)	83(10)	80(10)	-18(8)	-26(8)	-6(8)
Bi(1)	35(1)	34(1)	43(1)	-16(1)	-8(1)	2(1)

**B.23****(CMV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]****[6]**

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Bi Cl <sub>5</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	622.51
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 2 <sub>1</sub> /n 1
Unit cell dimensions	a = 13.333(1) Å    alpha = 90 deg. b = 9.250(1) Å    beta = 103.520(10) deg. c = 16.105(1) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1931.2(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.141 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	9.825 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1168
Crystal size	0.42 x 0.07 x 0.01 mm
Theta range for data collection	3.41 to 32.00 deg.
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected / unique	28882 / 6617 [R(int) = 0.0917]
Completeness to theta = 32.00	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.906 and 0.653
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6617 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.998
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0546, wR <sub>2</sub> = 0.0612
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1757, wR <sub>2</sub> = 0.0818
Largest diff. peak and hole	1.191 and -1.000 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7084(5)	4808(9)	5975(4)	27(2)
C(2)	7438(7)	3583(10)	5655(6)	36(2)
C(3)	7838(7)	3683(9)	4934(6)	29(2)
C(4)	7653(8)	6191(11)	4916(7)	40(3)
C(5)	7250(7)	6146(9)	5603(6)	32(2)
C(6)	8278(5)	5031(12)	3770(4)	38(2)
C(7)	9346(7)	4576(8)	3899(5)	42(2)
C(8)	6548(5)	4751(8)	6698(4)	27(2)
C(9)	6455(6)	3481(8)	7112(5)	35(2)
C(10)	5906(7)	3425(8)	7738(5)	43(2)
C(11)	5540(9)	5890(9)	7548(6)	63(3)
C(12)	6060(8)	5950(10)	6914(6)	61(3)
C(13)	4809(7)	4497(9)	8582(5)	46(2)
C(14)	4739(7)	5872(10)	9000(5)	50(2)
N(1)	7916(4)	4977(9)	4567(3)	30(1)
N(2)	5464(5)	4620(6)	7939(4)	32(2)
N(3)	10162(6)	4161(9)	4008(5)	63(2)
N(4)	4684(7)	6923(9)	9330(5)	75(3)
C1(1)	6623(2)	1925(3)	3136(2)	58(1)
C1(2)	7683(1)	-108(3)	5187(1)	48(1)
C1(3)	5071(3)	2042(2)	5053(2)	41(1)
C1(4)	4045(2)	264(2)	2868(1)	48(1)
C1(5)	6424(2)	-2086(3)	3112(2)	50(1)
Bi(1)	5829(1)	-4(1)	3996(1)	28(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for sad.

C(1)-C(2)	1.373(11)
C(1)-C(5)	1.415(11)
C(1)-C(8)	1.503(9)
C(2)-C(3)	1.389(12)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-N(1)	1.350(9)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-N(1)	1.339(11)
C(4)-C(5)	1.340(12)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)	1.451(10)
C(6)-N(1)	1.474(7)
C(6)-H(6A)	0.9700
C(6)-H(6B)	0.9700
C(7)-N(3)	1.129(9)
C(8)-C(9)	1.370(9)
C(8)-C(12)	1.371(10)
C(9)-C(10)	1.378(11)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-N(2)	1.329(9)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-N(2)	1.348(10)
C(11)-C(12)	1.363(12)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.452(11)
C(13)-N(2)	1.508(9)
C(13)-H(13A)	0.9700

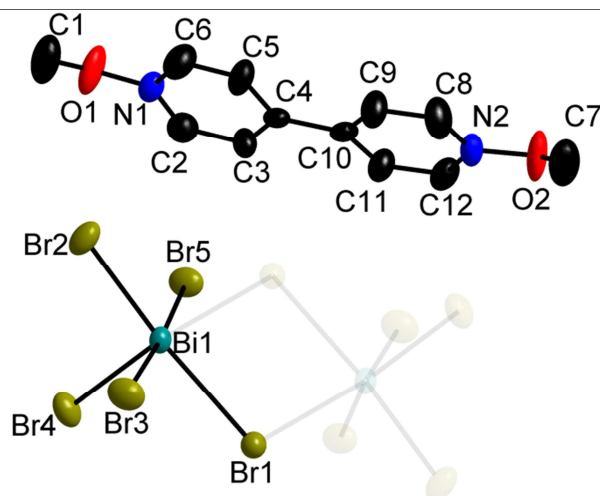
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-N(4)	1.118(10)
Cl(1)-Bi(1)	2.628(3)
Cl(2)-Bi(1)	2.7533(17)
Cl(3)-Bi(1)#1	2.864(3)
Cl(3)-Bi(1)	2.882(3)
Cl(4)-Bi(1)	2.6466(19)
Cl(5)-Bi(1)	2.626(3)
Bi(1)-Cl(3)#1	2.864(3)
C(2)-C(1)-C(5)	117.6(6)
C(2)-C(1)-C(8)	121.9(8)
C(5)-C(1)-C(8)	120.5(7)
C(1)-C(2)-C(3)	119.4(8)
C(1)-C(2)-H(2)	120.3
C(3)-C(2)-H(2)	120.3
N(1)-C(3)-C(2)	120.6(8)
N(1)-C(3)-H(3)	119.7
C(2)-C(3)-H(3)	119.7
N(1)-C(4)-C(5)	121.1(9)
N(1)-C(4)-H(4)	119.5
C(5)-C(4)-H(4)	119.5
C(4)-C(5)-C(1)	120.6(8)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(1)-C(5)-H(5)	119.7
C(7)-C(6)-N(1)	112.1(6)
C(7)-C(6)-H(6A)	109.2
N(1)-C(6)-H(6A)	109.2
C(7)-C(6)-H(6B)	109.2
N(1)-C(6)-H(6B)	109.2
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
N(3)-C(7)-C(6)	176.8(10)
C(9)-C(8)-C(12)	117.8(7)
C(9)-C(8)-C(1)	121.4(7)
C(12)-C(8)-C(1)	120.5(7)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(8)
C(8)-C(9)-H(9)	119.6
C(10)-C(9)-H(9)	119.6
N(2)-C(10)-C(9)	119.3(7)
N(2)-C(10)-H(10)	120.4
C(9)-C(10)-H(10)	120.4
N(2)-C(11)-C(12)	119.5(8)
N(2)-C(11)-H(11)	120.2
C(12)-C(11)-H(11)	120.2
C(11)-C(12)-C(8)	120.8(8)
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(8)-C(12)-H(12)	119.6
C(14)-C(13)-N(2)	111.3(6)
C(14)-C(13)-H(13A)	109.4
N(2)-C(13)-H(13A)	109.4
C(14)-C(13)-H(13B)	109.4
N(2)-C(13)-H(13B)	109.4
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0
N(4)-C(14)-C(13)	179.3(10)
C(4)-N(1)-C(3)	120.3(6)
C(4)-N(1)-C(6)	120.6(9)
C(3)-N(1)-C(6)	119.1(8)
C(10)-N(2)-C(11)	121.7(7)
C(10)-N(2)-C(13)	117.8(6)
C(11)-N(2)-C(13)	120.4(7)
Bi(1)#1-Cl(3)-Bi(1)	97.60(5)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(1)	90.13(7)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(4)	91.91(7)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)	89.02(8)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(2)	90.93(8)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	89.12(9)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(2)	176.61(8)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(3)#1	91.39(9)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)#1	178.38(10)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(3)#1	90.38(8)

Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)#1	91.41(8)
Cl(5)-Bi(1)-Cl(3)	173.78(9)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	96.07(9)
Cl(4)-Bi(1)-Cl(3)	87.76(8)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	89.62(8)
Cl(3)#1-Bi(1)-Cl(3)	82.40(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	21(3)	20(5)	37(3)	3(3)	4(3)	3(3)
C(2)	48(6)	31(5)	29(5)	-1(4)	10(4)	3(4)
C(3)	35(5)	22(4)	34(5)	-3(4)	17(4)	-8(4)
C(4)	33(5)	43(6)	44(7)	5(5)	8(5)	-6(4)
C(5)	29(5)	21(4)	49(6)	-12(4)	14(4)	3(4)
C(6)	35(3)	54(4)	27(3)	-11(7)	11(3)	-2(7)
C(7)	42(5)	48(6)	34(4)	-1(3)	11(4)	-1(4)
C(8)	27(3)	25(5)	30(3)	-3(3)	6(3)	-6(3)
C(9)	36(5)	25(4)	47(5)	-2(4)	17(4)	-10(4)
C(10)	59(6)	25(4)	51(5)	5(4)	26(5)	-15(4)
C(11)	121(10)	34(5)	49(6)	24(4)	49(6)	31(6)
C(12)	99(9)	36(5)	64(7)	22(5)	52(6)	29(6)
C(13)	52(5)	53(6)	39(5)	2(4)	22(4)	-7(4)
C(14)	64(6)	53(6)	39(5)	0(4)	26(5)	9(5)
N(1)	30(3)	34(3)	29(2)	-5(5)	12(2)	-7(5)
N(2)	37(4)	33(4)	26(3)	0(2)	9(3)	-1(3)
N(3)	48(5)	100(6)	45(5)	-11(4)	17(4)	15(5)
N(4)	102(7)	63(6)	75(6)	-5(5)	50(6)	10(5)
Cl(1)	74(2)	59(2)	44(2)	2(1)	21(1)	-26(1)
Cl(2)	44(1)	34(1)	57(1)	-4(1)	-5(1)	5(1)
Cl(3)	45(1)	34(1)	46(1)	-2(1)	15(1)	-2(1)
Cl(4)	47(1)	37(2)	53(1)	-3(1)	-6(1)	8(1)
Cl(5)	54(2)	56(2)	38(2)	-11(1)	6(1)	19(1)
Bi(1)	29(1)	30(1)	27(1)	-2(1)	9(1)	2(1)

**B.24****(MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]****[4<sub>Br</sub>]**

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Bi Br <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	826.73
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.2596(16) Å    alpha = 101.803(7) deg. b = 9.4029(6) Å    beta = 110.516(12) deg. c = 12.7109(19) Å    gamma = 95.043(8) deg.
Volume	999.1(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.748 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	18.827 mm <sup>-1</sup>
F(000)	748
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.19 to 30.02 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	22599 / 5758 [R(int) = 0.0672]
Completeness to theta = 30.02	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.390 and 0.149
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5758 / 0 / 201
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0453, wR <sub>2</sub> = 0.0807
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0919, wR <sub>2</sub> = 0.0991
Largest diff. peak and hole	1.867 and -2.168 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for new.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(7)	17061(14)	7498(13)	19245(9)	69(3)
C(8)	16287(11)	7267(11)	16847(8)	52(3)
C(9)	15695(10)	7332(11)	15708(8)	45(2)
C(10)	14145(9)	6772(8)	15004(7)	30(2)
C(11)	13205(10)	6178(10)	15511(7)	39(2)
C(12)	13805(10)	6127(10)	16640(7)	40(2)
C(1)	12417(15)	7280(13)	9740(9)	70(4)
C(2)	11432(10)	6151(10)	11890(8)	42(2)
C(3)	11985(10)	6259(10)	13062(7)	37(2)
C(4)	13545(9)	6726(8)	13762(7)	26(2)
C(5)	14536(10)	7163(10)	13225(7)	41(2)
C(6)	13972(11)	7033(11)	12057(8)	49(3)
N(2)	15323(8)	6659(8)	17275(6)	36(2)
N(1)	12442(8)	6532(8)	11406(6)	35(2)
O(2)	15844(8)	6417(8)	18371(5)	60(2)
O(1)	11809(9)	6262(8)	10227(5)	64(2)
Br(3)	9943(1)	6992(1)	16347(1)	49(1)
Br(1)	12109(1)	9711(1)	14949(1)	34(1)
Br(5)	12043(1)	13226(1)	17616(1)	44(1)
Br(4)	13809(1)	9765(1)	18360(1)	46(1)
Br(2)	9554(1)	10366(1)	18493(1)	48(1)
Bi(1)	10939(1)	10067(1)	16890(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for new.

C(7)-O(2)	1.413(12)
C(7)-H(1A)	0.9600
C(7)-H(1B)	0.9600
C(7)-H(1C)	0.9600
C(8)-N(2)	1.341(11)
C(8)-C(9)	1.373(12)
C(8)-H(2)	0.9300
C(9)-C(10)	1.383(11)
C(9)-H(3)	0.9300
C(10)-C(11)	1.393(11)
C(10)-C(4)	1.468(11)
C(11)-C(12)	1.359(12)
C(11)-H(5)	0.9300
C(12)-N(2)	1.339(10)
C(12)-H(6)	0.9300
C(1)-O(1)	1.417(12)
C(1)-H(7A)	0.9600
C(1)-H(7B)	0.9600
C(1)-H(7C)	0.9600
C(2)-N(1)	1.348(11)
C(2)-C(3)	1.372(12)
C(2)-H(8)	0.9300
C(3)-C(4)	1.378(11)
C(3)-H(9)	0.9300
C(4)-C(5)	1.402(11)
C(5)-C(6)	1.365(12)
C(5)-H(11)	0.9300
C(6)-N(1)	1.347(11)
C(6)-H(12)	0.9300
N(2)-O(2)	1.379(9)

N(1)-O(1)	1.362(9)
Br(3)-Bi(1)	2.8205(10)
Br(1)-Bi(1)	2.9947(9)
Br(1)-Bi(1)#1	3.0254(10)
Br(5)-Bi(1)	2.8990(10)
Br(4)-Bi(1)	2.7397(11)
Br(2)-Bi(1)	2.7457(10)
Bi(1)-Br(1)#1	3.0254(11)
O(2)-C(7)-H(1A)	109.5
O(2)-C(7)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(7)-H(1B)	109.5
O(2)-C(7)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(7)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(7)-H(1C)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	118.6(8)
N(2)-C(8)-H(2)	120.7
C(9)-C(8)-H(2)	120.7
C(8)-C(9)-C(10)	121.4(8)
C(8)-C(9)-H(3)	119.3
C(10)-C(9)-H(3)	119.3
C(9)-C(10)-C(11)	117.0(8)
C(9)-C(10)-C(4)	121.3(7)
C(11)-C(10)-C(4)	121.6(7)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(8)
C(12)-C(11)-H(5)	119.5
C(10)-C(11)-H(5)	119.5
N(2)-C(12)-C(11)	119.4(8)
N(2)-C(12)-H(6)	120.3
C(11)-C(12)-H(6)	120.3
O(1)-C(1)-H(7A)	109.5
O(1)-C(1)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(1)-H(7B)	109.5
O(1)-C(1)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(1)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(1)-H(7C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	119.1(8)
N(1)-C(2)-H(8)	120.4
C(3)-C(2)-H(8)	120.4
C(4)-C(3)-C(2)	122.3(8)
C(4)-C(3)-H(9)	118.8
C(2)-C(3)-H(9)	118.8
C(3)-C(4)-C(5)	116.3(8)
C(3)-C(4)-C(10)	122.2(7)
C(5)-C(4)-C(10)	121.5(7)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(8)
C(6)-C(5)-H(11)	119.7
C(4)-C(5)-H(11)	119.7
N(1)-C(6)-C(5)	120.6(8)
N(1)-C(6)-H(12)	119.7
C(5)-C(6)-H(12)	119.7
C(12)-N(2)-C(8)	122.6(7)
C(12)-N(2)-O(2)	114.6(7)
C(8)-N(2)-O(2)	122.6(7)
C(2)-N(1)-C(6)	121.0(8)
C(2)-N(1)-O(1)	114.6(7)
C(6)-N(1)-O(1)	124.2(7)
N(2)-O(2)-C(7)	116.3(7)
N(1)-O(1)-C(1)	116.0(7)
Bi(1)-Br(1)-Bi(1)#1	95.87(3)
Br(4)-Bi(1)-Br(2)	96.29(4)
Br(4)-Bi(1)-Br(3)	89.65(3)
Br(2)-Bi(1)-Br(3)	88.12(3)
Br(4)-Bi(1)-Br(5)	87.70(3)
Br(2)-Bi(1)-Br(5)	89.22(3)
Br(3)-Bi(1)-Br(5)	176.02(3)
Br(4)-Bi(1)-Br(1)	89.71(3)
Br(2)-Bi(1)-Br(1)	173.91(3)
Br(3)-Bi(1)-Br(1)	90.84(3)
Br(5)-Bi(1)-Br(1)	92.11(3)



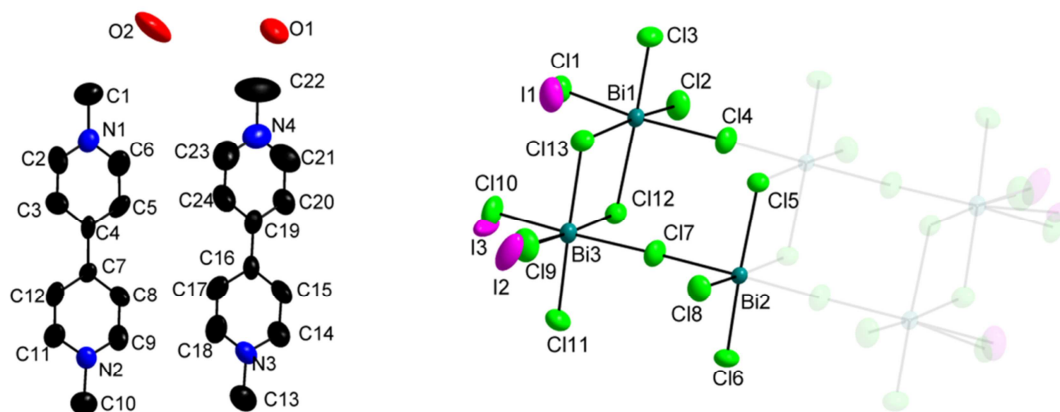
Br(4)-Bi(1)-Br(1)#1	173.72(3)
Br(2)-Bi(1)-Br(1)#1	89.85(3)
Br(3)-Bi(1)-Br(1)#1	89.19(3)
Br(5)-Bi(1)-Br(1)#1	93.75(3)
Br(1)-Bi(1)-Br(1)#1	84.13(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+2,-y+2,-z+3

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for new.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(7)	83(9)	65(7)	40(6)	10(5)	5(6)	-6(7)
C(8)	30(5)	65(7)	41(5)	19(5)	-7(4)	-14(5)
C(9)	28(4)	64(6)	36(5)	18(4)	6(4)	-11(4)
C(10)	30(4)	28(4)	32(4)	0(3)	15(4)	7(3)
C(11)	28(4)	51(5)	29(4)	7(4)	7(4)	-9(4)
C(12)	33(5)	48(5)	32(4)	3(4)	11(4)	-10(4)
C(1)	84(9)	76(8)	44(6)	22(6)	17(6)	-13(7)
C(2)	29(4)	44(5)	44(5)	7(4)	10(4)	-1(4)
C(3)	27(4)	51(5)	35(4)	20(4)	10(4)	5(4)
C(4)	24(4)	23(4)	33(4)	4(3)	14(3)	5(3)
C(5)	35(5)	52(5)	29(4)	10(4)	10(4)	-13(4)
C(6)	32(5)	67(7)	41(5)	5(5)	14(4)	-12(5)
N(2)	41(4)	37(4)	27(3)	11(3)	6(3)	0(3)
N(1)	37(4)	36(4)	30(4)	7(3)	12(3)	-2(3)
O(2)	67(5)	66(5)	28(3)	25(3)	-2(3)	-26(4)
O(1)	70(5)	81(5)	22(3)	8(3)	7(3)	-27(4)
Br(3)	42(1)	32(1)	66(1)	8(1)	16(1)	-3(1)
Br(1)	31(1)	40(1)	32(1)	10(1)	12(1)	7(1)
Br(5)	41(1)	34(1)	61(1)	13(1)	24(1)	1(1)
Br(4)	35(1)	48(1)	44(1)	15(1)	-1(1)	6(1)
Br(2)	54(1)	53(1)	38(1)	7(1)	26(1)	-3(1)
Bi(1)	26(1)	29(1)	23(1)	7(1)	6(1)	0(1)

## B.25

 $(MV)_4[Bi_6Cl_{25.6}I_{0.4}], 1.5 H_2O$  $[2aI_{0.4}]$ 

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25.6</sub> I <sub>0.4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>1.5</sub>
Formula weight	2981.25
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.3866(11) Å    alpha = 99.518(8) deg. b = 12.6026(8) Å    beta = 103.518(10) deg. c = 19.868(2) Å    gamma = 108.027(7) deg.
Volume	2100.0(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.435 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.760 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1409
Crystal size	0.257 x 0.114 x 0.087 mm
Theta range for data collection	2.75 to 30.01 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	48931 / 12243 [R(int) = 0.0805]
Completeness to theta = 30.01	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6189 and 0.2253
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12243 / 0 / 452
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.964
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0564
R indices (all data)	R1 = 0.1392, wR2 = 0.0718
Largest diff. peak and hole	1.477 and -0.862 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi(2)	5252(1)	6350(1)	4486(1)	27(1)
Bi(1)	8912(1)	9344(1)	7187(1)	33(1)
Bi(3)	1678(1)	3384(1)	1756(1)	36(1)
Cl(7)	3441(2)	4886(2)	3145(1)	58(1)
Cl(6)	7303(2)	7338(2)	3913(1)	52(1)
Cl(8)	3740(2)	7694(2)	4237(1)	53(1)
Cl(5)	6867(2)	4829(1)	4839(1)	39(1)
Cl(4)	6985(2)	7800(2)	5761(1)	60(1)
Cl(3)	10915(2)	10253(2)	6592(1)	58(1)
Cl(2)	7360(2)	10627(2)	6900(1)	60(1)
Cl(1)	10635(18)	10938(15)	8392(9)	59(2)
I(1)	10730(40)	10820(30)	8518(18)	87(9)
Cl(12)	6763(2)	8116(2)	7889(1)	44(1)
Cl(13)	10517(2)	7816(2)	7642(1)	48(1)
Cl(10)	66(5)	1935(3)	530(2)	68(1)
Cl(11)	3862(2)	4485(2)	1211(1)	57(1)
Cl(9)	70(8)	4707(6)	1474(3)	75(2)
I(2)	-180(50)	4850(40)	1250(20)	84(13)
N(1)	8628(9)	5693(6)	2852(4)	54(2)
N(2)	7785(8)	1208(5)	4549(3)	47(2)
N(3)	4163(9)	-1857(6)	1955(4)	53(2)
N(4)	4844(13)	2430(7)	112(4)	75(2)
C(1)	8813(10)	6666(7)	2495(5)	72(3)
C(2)	9851(10)	5588(8)	3270(5)	77(3)
C(6)	7241(11)	4906(7)	2756(5)	72(3)
C(3)	9729(9)	4713(8)	3600(5)	72(3)
C(5)	7051(9)	4011(6)	3071(5)	68(3)
C(4)	8294(8)	3897(6)	3513(4)	40(2)
C(7)	8104(8)	2955(6)	3867(4)	36(2)
C(12)	9367(9)	2858(7)	4343(5)	67(3)
C(8)	6692(9)	2110(7)	3757(4)	57(2)
C(11)	9190(10)	2008(7)	4679(5)	75(3)
C(9)	6554(9)	1273(7)	4097(4)	62(2)
C(10)	7662(9)	288(6)	4941(4)	67(3)
C(13)	4006(10)	-2743(7)	2367(5)	79(3)
C(14)	2902(10)	-1830(8)	1507(5)	73(3)
C(18)	5509(11)	-1051(8)	2047(6)	93(4)
C(15)	3013(9)	-1001(8)	1133(4)	70(3)
C(17)	5667(10)	-220(8)	1707(5)	88(3)
C(16)	4416(9)	-182(7)	1212(4)	44(2)
C(19)	4568(10)	724(7)	822(4)	49(2)
C(20)	3272(10)	873(7)	425(4)	64(2)
C(24)	6012(11)	1465(9)	861(5)	84(3)
C(21)	3453(13)	1728(10)	67(5)	85(3)
C(23)	6143(14)	2306(10)	504(6)	95(3)
C(22)	5034(15)	3375(9)	-263(6)	134(5)
O(1)	1360(20)	6001(14)	293(9)	112(6)
O(2)	8630(30)	6302(18)	581(10)	159(9)
I(3)	350(90)	2120(70)	380(40)	140(30)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

Bi(2)-Cl(6)	2.5607(17)
Bi(2)-Cl(8)	2.5613(17)
Bi(2)-Cl(4)	2.666(2)
Bi(2)-Cl(7)	2.775(2)
Bi(2)-Cl(5)#1	2.8370(16)
Bi(2)-Cl(5)	2.8654(16)
Bi(1)-Cl(3)	2.5299(18)
Bi(1)-Cl(2)	2.5374(17)
Bi(1)-Cl(1)	2.641(17)
Bi(1)-I(1)	2.77(3)
Bi(1)-Cl(12)	2.9163(17)
Bi(1)-Cl(13)	2.9199(18)
Bi(1)-Cl(4)	2.948(2)
Bi(3)-Cl(10)	2.579(4)
Bi(3)-Cl(9)	2.616(5)
Bi(3)-Cl(11)	2.6596(18)
Bi(3)-I(3)	2.70(8)
Bi(3)-Cl(13)#1	2.7900(18)
Bi(3)-Cl(12)#1	2.8077(17)
Bi(3)-Cl(7)	2.8529(19)
Bi(3)-I(2)	3.04(3)
Cl(5)-Bi(2)#1	2.8370(16)
Cl(12)-Bi(3)#1	2.8077(17)
Cl(13)-Bi(3)#1	2.7900(18)
Cl(9)-I(2)	0.54(4)
N(1)-C(2)	1.308(9)
N(1)-C(6)	1.318(9)
N(1)-C(1)	1.499(8)
N(2)-C(9)	1.322(9)
N(2)-C(11)	1.324(9)
N(2)-C(10)	1.490(8)
N(3)-C(18)	1.304(9)
N(3)-C(14)	1.318(9)
N(3)-C(13)	1.482(9)
N(4)-C(21)	1.304(10)
N(4)-C(23)	1.354(11)
N(4)-C(22)	1.493(10)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.363(10)
C(2)-H(2)	0.9300
C(6)-C(5)	1.363(10)
C(6)-H(6)	0.9300
C(3)-C(4)	1.370(9)
C(3)-H(3)	0.9300
C(5)-C(4)	1.349(9)
C(5)-H(5)	0.9300
C(4)-C(7)	1.462(9)
C(7)-C(8)	1.361(9)
C(7)-C(12)	1.385(9)
C(12)-C(11)	1.341(10)
C(12)-H(12)	0.9300
C(8)-C(9)	1.334(9)
C(8)-H(8)	0.9300
C(11)-H(11)	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-C(15)	1.373(10)
C(14)-H(14)	0.9300
C(18)-C(17)	1.327(10)
C(18)-H(18)	0.9300

C(15)-C(16)	1.354(9)
C(15)-H(15)	0.9300
C(17)-C(16)	1.363(10)
C(17)-H(17)	0.9300
C(16)-C(19)	1.473(10)
C(19)-C(24)	1.363(10)
C(19)-C(20)	1.371(10)
C(20)-C(21)	1.375(10)
C(20)-H(20)	0.9300
C(24)-C(23)	1.359(11)
C(24)-H(24)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300
C(23)-H(23)	0.9300
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600

Cl(6)-Bi(2)-Cl(8)	92.28(6)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(4)	90.65(6)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(4)	90.42(6)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(7)	88.70(6)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(7)	88.39(6)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(7)	178.61(6)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)#1	175.65(6)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)#1	91.97(5)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)#1	88.42(6)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)#1	92.33(6)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)	90.96(5)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)	176.38(5)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)	87.93(6)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)	93.31(5)
Cl(5)#1-Bi(2)-Cl(5)	84.77(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(2)	93.24(7)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	89.1(4)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(1)	88.3(4)
Cl(3)-Bi(1)-I(1)	92.6(7)
Cl(2)-Bi(1)-I(1)	93.3(7)
Cl(1)-Bi(1)-I(1)	6.3(11)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(12)	173.91(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(12)	92.79(6)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(12)	91.9(4)
I(1)-Bi(1)-Cl(12)	87.9(7)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(13)	92.98(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(13)	173.43(6)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(13)	89.7(4)
I(1)-Bi(1)-Cl(13)	84.3(7)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(13)	81.03(5)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)	86.95(6)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(4)	86.15(6)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)	173.0(4)
I(1)-Bi(1)-Cl(4)	179.3(7)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(4)	92.64(6)
Cl(13)-Bi(1)-Cl(4)	96.28(5)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(9)	90.20(17)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(11)	91.45(11)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(11)	92.21(17)
Cl(10)-Bi(3)-I(3)	10.2(14)
Cl(9)-Bi(3)-I(3)	88.8(19)
Cl(11)-Bi(3)-I(3)	81.4(13)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(13)#1	89.25(11)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(13)#1	90.37(17)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(13)#1	177.33(6)
I(3)-Bi(3)-Cl(13)#1	99.4(13)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(12)#1	90.02(9)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)#1	175.63(17)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(12)#1	92.15(5)
I(3)-Bi(3)-Cl(12)#1	92.2(19)
Cl(13)#1-Bi(3)-Cl(12)#1	85.27(5)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(7)	176.97(10)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(7)	91.97(15)

Cl(11)-Bi(3)-Cl(7)	90.59(6)
I(3)-Bi(3)-Cl(7)	172.0(13)
Cl(13)#1-Bi(3)-Cl(7)	88.62(6)
Cl(12)#1-Bi(3)-Cl(7)	87.66(5)
Cl(10)-Bi(3)-I(2)	85.0(8)
Cl(9)-Bi(3)-I(2)	6.7(11)
Cl(11)-Bi(3)-I(2)	88.1(10)
I(3)-Bi(3)-I(2)	83(2)
Cl(13)#1-Bi(3)-I(2)	94.5(10)
Cl(12)#1-Bi(3)-I(2)	175.0(8)
Cl(7)-Bi(3)-I(2)	97.3(8)
Bi(2)-Cl(7)-Bi(3)	178.02(8)
Bi(2)#1-Cl(5)-Bi(2)	95.23(5)
Bi(2)-Cl(4)-Bi(1)	178.28(8)
Bi(3)#1-Cl(12)-Bi(1)	96.64(5)
Bi(3)#1-Cl(13)-Bi(1)	96.95(5)
I(2)-Cl(9)-Bi(3)	139(6)
Cl(9)-I(2)-Bi(3)	35(5)
C(2)-N(1)-C(6)	117.1(8)
C(2)-N(1)-C(1)	120.9(8)
C(6)-N(1)-C(1)	122.0(7)
C(9)-N(2)-C(11)	119.2(7)
C(9)-N(2)-C(10)	122.9(7)
C(11)-N(2)-C(10)	118.0(7)
C(18)-N(3)-C(14)	117.8(8)
C(18)-N(3)-C(13)	122.2(8)
C(14)-N(3)-C(13)	119.9(8)
C(21)-N(4)-C(23)	119.8(9)
C(21)-N(4)-C(22)	121.1(10)
C(23)-N(4)-C(22)	119.1(10)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	122.5(8)
N(1)-C(2)-H(2)	118.7
C(3)-C(2)-H(2)	118.7
N(1)-C(6)-C(5)	122.8(8)
N(1)-C(6)-H(6)	118.6
C(5)-C(6)-H(6)	118.6
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(8)
C(2)-C(3)-H(3)	119.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.5
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(8)
C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(6)-C(5)-H(5)	119.5
C(5)-C(4)-C(3)	115.5(8)
C(5)-C(4)-C(7)	121.6(7)
C(3)-C(4)-C(7)	122.9(7)
C(8)-C(7)-C(12)	114.8(7)
C(8)-C(7)-C(4)	123.2(7)
C(12)-C(7)-C(4)	122.0(7)
C(11)-C(12)-C(7)	122.1(7)
C(11)-C(12)-H(12)	119.0
C(7)-C(12)-H(12)	119.0
C(9)-C(8)-C(7)	121.8(7)
C(9)-C(8)-H(8)	119.1
C(7)-C(8)-H(8)	119.1
N(2)-C(11)-C(12)	120.4(7)
N(2)-C(11)-H(11)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.8
N(2)-C(9)-C(8)	121.7(8)
N(2)-C(9)-H(9)	119.1
C(8)-C(9)-H(9)	119.1
N(2)-C(10)-H(10A)	109.5
N(2)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(2)-C(10)-H(10C)	109.5

H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(3)-C(13)-H(13A)	109.5
N(3)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
N(3)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
N(3)-C(14)-C(15)	121.0(8)
N(3)-C(14)-H(14)	119.5
C(15)-C(14)-H(14)	119.5
N(3)-C(18)-C(17)	123.2(8)
N(3)-C(18)-H(18)	118.4
C(17)-C(18)-H(18)	118.4
C(16)-C(15)-C(14)	121.3(8)
C(16)-C(15)-H(15)	119.4
C(14)-C(15)-H(15)	119.4
C(18)-C(17)-C(16)	121.4(8)
C(18)-C(17)-H(17)	119.3
C(16)-C(17)-H(17)	119.3
C(15)-C(16)-C(17)	115.2(8)
C(15)-C(16)-C(19)	122.4(7)
C(17)-C(16)-C(19)	122.3(8)
C(24)-C(19)-C(20)	117.8(9)
C(24)-C(19)-C(16)	120.8(8)
C(20)-C(19)-C(16)	121.4(8)
C(19)-C(20)-C(21)	120.0(9)
C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(21)-C(20)-H(20)	120.0
C(23)-C(24)-C(19)	120.5(9)
C(23)-C(24)-H(24)	119.8
C(19)-C(24)-H(24)	119.8
N(4)-C(21)-C(20)	121.3(9)
N(4)-C(21)-H(21)	119.3
C(20)-C(21)-H(21)	119.3
C(24)-C(23)-N(4)	120.6(10)
C(24)-C(23)-H(23)	119.7
N(4)-C(23)-H(23)	119.7
N(4)-C(22)-H(22A)	109.5
N(4)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(4)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5

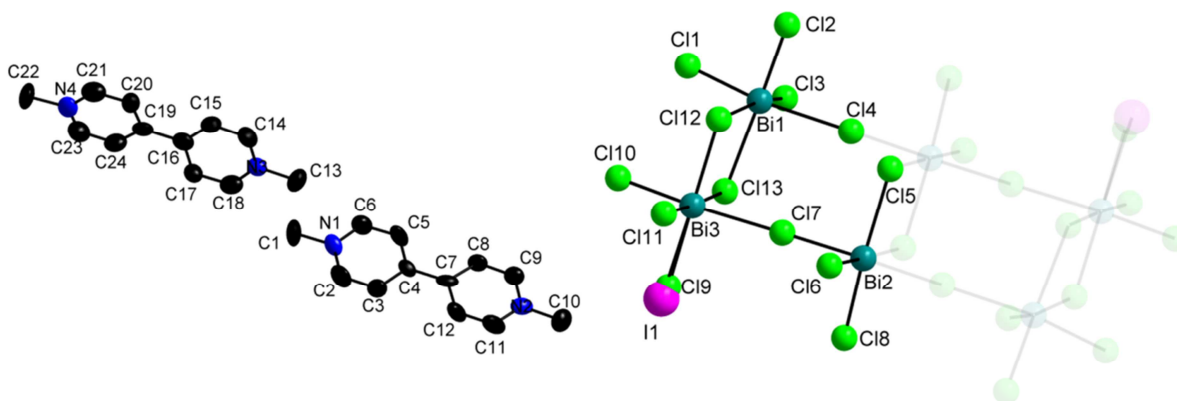
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(2)	26(1)	26(1)	27(1)	6(1)	5(1)	7(1)
Bi(1)	29(1)	34(1)	30(1)	7(1)	5(1)	9(1)
Bi(3)	36(1)	35(1)	30(1)	5(1)	4(1)	10(1)
Cl(7)	54(1)	53(1)	45(1)	-4(1)	4(1)	9(1)
Cl(6)	48(1)	52(1)	56(1)	19(1)	25(1)	7(1)
Cl(8)	59(1)	50(1)	56(1)	13(1)	12(1)	33(1)
Cl(5)	34(1)	40(1)	46(1)	13(1)	17(1)	15(1)
Cl(4)	55(1)	57(1)	46(2)	-4(1)	2(1)	11(1)
Cl(3)	48(1)	62(1)	62(2)	18(1)	25(1)	8(1)
Cl(2)	62(2)	58(1)	64(2)	12(1)	7(1)	37(1)
Cl(1)	60(4)	60(3)	48(4)	8(3)	7(3)	20(3)
I(1)	88(8)	91(11)	69(13)	14(7)	1(6)	37(6)
Cl(12)	36(1)	49(1)	46(1)	9(1)	13(1)	14(1)
Cl(13)	38(1)	51(1)	58(1)	16(1)	15(1)	18(1)
Cl(10)	60(2)	72(2)	47(2)	-12(2)	-3(2)	17(2)
Cl(11)	63(1)	62(1)	50(1)	20(1)	28(1)	16(1)
Cl(9)	79(3)	83(3)	78(3)	22(2)	18(3)	55(2)
I(2)	66(15)	50(15)	110(30)	-7(15)	-22(16)	29(11)
N(1)	54(5)	51(5)	52(5)	2(4)	20(4)	16(4)
N(2)	49(5)	45(4)	47(5)	6(4)	14(4)	22(4)
N(3)	66(5)	58(5)	40(4)	10(4)	12(4)	33(4)
N(4)	103(8)	71(6)	62(6)	13(5)	46(6)	32(6)
C(1)	79(7)	66(6)	90(8)	33(6)	40(6)	34(5)
C(2)	32(6)	110(8)	67(7)	31(6)	2(5)	1(5)
C(6)	53(6)	53(6)	100(8)	17(5)	-4(5)	26(5)
C(3)	35(6)	90(7)	86(8)	48(6)	8(5)	13(5)
C(5)	35(5)	40(5)	112(8)	27(5)	-1(5)	6(4)
C(4)	24(5)	40(5)	43(5)	-7(4)	1(4)	12(4)
C(7)	26(5)	31(4)	51(5)	7(4)	10(4)	15(4)
C(12)	27(5)	51(5)	101(8)	16(5)	-12(5)	9(4)
C(8)	34(5)	79(6)	54(6)	33(5)	6(4)	12(5)
C(11)	43(6)	54(6)	109(9)	28(6)	-11(5)	16(5)
C(9)	33(5)	84(7)	57(6)	18(5)	13(5)	6(5)
C(10)	80(7)	61(6)	72(7)	21(5)	27(5)	36(5)
C(13)	101(8)	79(7)	63(7)	18(6)	16(6)	44(6)
C(14)	49(6)	100(8)	62(7)	30(6)	13(5)	15(6)
C(18)	40(6)	72(7)	137(10)	31(7)	-23(6)	15(5)
C(15)	36(5)	106(8)	62(7)	41(6)	0(5)	19(5)
C(17)	44(6)	62(6)	130(10)	36(6)	-12(6)	3(5)
C(16)	30(5)	54(5)	37(5)	-1(4)	7(4)	10(4)
C(19)	47(6)	46(5)	40(5)	-8(4)	12(5)	10(4)
C(20)	53(6)	79(7)	59(6)	17(5)	12(5)	28(5)
C(24)	51(7)	119(9)	68(7)	40(7)	8(5)	12(6)
C(21)	87(9)	124(10)	75(8)	42(7)	40(7)	61(8)
C(23)	80(9)	113(9)	74(9)	23(7)	33(7)	4(7)
C(22)	240(15)	117(9)	122(11)	70(9)	122(11)	98(10)
O(1)	124(16)	120(15)	74(14)	49(12)	12(12)	22(12)
O(2)	230(30)	162(19)	89(17)	63(15)	-4(16)	95(19)
I(3)	90(40)	180(50)	40(30)	10(30)	10(20)	-80(30)



**B.26****(MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>]****[2bI<sub>0.4</sub>]**

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Bi <sub>6</sub> Cl <sub>25.6</sub> I <sub>0.4</sub> N <sub>8</sub>
Formula weight	2957.25
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.3912(9) Å    alpha = 103.027(7) deg. b = 12.5094(9) Å    beta = 96.320(9) deg. c = 19.094(2) Å    gamma = 108.018(8) deg.
Volume	2038.7(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.482 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	14.171 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1393
Crystal size	0.362 x 0.180 x 0.081 mm
Theta range for data collection	3.25 to 30.03 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	45909 / 11819 [R(int) = 0.0962]
Completeness to theta = 30.03	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.898 and 0.305
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11819 / 0 / 412
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0574, wR <sub>2</sub> = 0.0832
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1604, wR <sub>2</sub> = 0.1043
Largest diff. peak and hole	1.733 and -1.239 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sad.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Bi(1)	1509(1)	571(1)	12719(1)	31(1)
Bi(3)	2532(1)	3318(1)	11634(1)	33(1)
I(1)	5120(18)	4398(10)	10878(8)	52(2)
Cl(1)	-114(3)	-913(2)	11555(2)	60(1)
Cl(2)	-579(3)	-281(2)	13373(2)	57(1)
Cl(3)	2970(3)	-802(2)	12890(2)	68(1)
Cl(4)	3233(3)	2102(2)	14210(1)	51(1)
Cl(5)	3063(2)	5156(2)	15123(1)	38(1)
Cl(6)	5956(3)	2301(2)	15859(2)	51(1)
Cl(7)	5907(3)	5151(2)	16883(1)	54(1)
Cl(8)	2248(3)	2696(2)	16058(2)	48(1)
Cl(9)	4881(17)	4203(11)	11009(8)	63(3)
Cl(10)	1147(3)	1919(2)	10410(2)	59(1)
Cl(11)	1182(3)	4768(2)	11398(2)	60(1)
Cl(12)	214(3)	2223(2)	12280(2)	47(1)
Cl(13)	3867(3)	1650(2)	11924(1)	43(1)
N(1)	9173(9)	5645(7)	12760(5)	44(2)
N(2)	7861(10)	1233(7)	14559(5)	47(2)
N(3)	5733(8)	8067(8)	11854(5)	45(2)
N(4)	7791(8)	12205(8)	9895(6)	52(2)
C(1)	9438(13)	6599(9)	12407(7)	65(4)
C(2)	10313(12)	5569(10)	13195(7)	68(4)
C(3)	10084(11)	4724(10)	13544(6)	57(3)
C(4)	8627(10)	3905(7)	13449(5)	32(2)
C(5)	7468(11)	3987(9)	12996(7)	59(3)
C(6)	7775(12)	4864(9)	12659(6)	56(3)
C(7)	8357(10)	2959(8)	13822(5)	37(2)
C(8)	6913(10)	2175(9)	13777(6)	47(3)
C(9)	6692(11)	1330(9)	14142(6)	46(3)
C(10)	7597(13)	320(9)	14960(6)	63(3)
C(11)	9270(13)	1949(9)	14612(7)	69(4)
C(12)	9504(13)	2825(9)	14261(7)	67(4)
C(13)	5303(13)	7206(9)	12283(6)	69(4)
C(14)	5719(11)	7725(9)	11154(7)	53(3)
C(15)	6102(11)	8501(8)	10750(5)	46(3)
C(16)	6470(10)	9673(9)	11067(6)	42(3)
C(17)	6497(10)	10026(8)	11808(6)	46(3)
C(18)	6089(10)	9172(10)	12182(6)	51(3)
C(19)	6902(9)	10564(9)	10654(6)	40(2)
C(20)	7157(10)	10256(9)	9955(6)	46(3)
C(21)	7580(11)	11079(10)	9587(6)	60(3)
C(22)	8347(15)	13100(10)	9490(7)	93(5)
C(23)	7523(12)	12509(10)	10558(7)	63(3)
C(24)	7090(11)	11724(10)	10942(6)	53(3)
Bi(2)	4558(1)	3652(1)	15531(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

---

Bi(1)-Cl(1)	2.522(3)
Bi(1)-Cl(2)	2.527(2)
Bi(1)-Cl(3)	2.559(3)
Bi(1)-Cl(12)	2.927(3)
Bi(1)-Cl(13)	2.974(2)
Bi(1)-Cl(4)	3.000(2)
Bi(3)-Cl(10)	2.509(3)
Bi(3)-Cl(11)	2.601(3)
Bi(3)-Cl(9)	2.679(10)
Bi(3)-Cl(12)	2.766(2)
Bi(3)-Cl(13)	2.868(2)
Bi(3)-Cl(7)#1	2.957(2)
Bi(3)-I(1)	3.071(11)
Cl(4)-Bi(2)	2.697(2)
Cl(5)-Bi(2)#1	2.856(2)
Cl(5)-Bi(2)	2.858(2)
Cl(6)-Bi(2)	2.578(2)
Cl(7)-Bi(2)	2.723(2)
Cl(7)-Bi(3)#1	2.957(2)
Cl(8)-Bi(2)	2.563(2)
N(1)-C(2)	1.323(13)
N(1)-C(6)	1.334(11)
N(1)-C(1)	1.469(12)
N(2)-C(11)	1.327(13)
N(2)-C(9)	1.337(12)
N(2)-C(10)	1.488(12)
N(3)-C(18)	1.302(11)
N(3)-C(14)	1.307(12)
N(3)-C(13)	1.481(12)
N(4)-C(23)	1.313(13)
N(4)-C(21)	1.340(12)
N(4)-C(22)	1.497(13)
C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600
C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.347(15)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.396(12)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.359(12)
C(4)-C(7)	1.486(13)
C(5)-C(6)	1.365(14)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(12)	1.365(13)
C(7)-C(8)	1.386(12)
C(8)-C(9)	1.370(13)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.384(15)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-C(15)	1.360(13)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.369(12)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.378(13)
C(16)-C(19)	1.489(13)
C(17)-C(18)	1.395(13)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300

C(19)-C(20)	1.372(13)
C(19)-C(24)	1.379(13)
C(20)-C(21)	1.358(13)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-C(24)	1.346(14)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
Bi(2)-Cl(5)#1	2.856(2)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	87.46(9)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	89.84(10)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	95.31(10)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(12)	86.87(9)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(12)	96.27(8)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(12)	167.80(9)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(13)	92.04(8)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(13)	176.84(8)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(13)	87.81(8)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(13)	80.58(7)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)	172.24(9)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(4)	85.70(8)
Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)	87.14(9)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(4)	97.52(7)
Cl(13)-Bi(1)-Cl(4)	94.99(7)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(11)	90.38(9)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(9)	88.9(3)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(9)	94.2(3)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(12)	90.00(9)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(12)	91.39(8)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)	174.3(3)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(13)	89.30(8)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(13)	176.64(8)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(13)	89.1(3)
Cl(12)-Bi(3)-Cl(13)	85.26(7)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(7)#1	176.47(9)
Cl(11)-Bi(3)-Cl(7)#1	91.70(8)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(7)#1	93.8(3)
Cl(12)-Bi(3)-Cl(7)#1	87.10(7)
Cl(13)-Bi(3)-Cl(7)#1	88.46(7)
Cl(10)-Bi(3)-I(1)	88.0(3)
Cl(11)-Bi(3)-I(1)	91.2(3)
Cl(9)-Bi(3)-I(1)	3.1(6)
Cl(12)-Bi(3)-I(1)	176.7(2)
Cl(13)-Bi(3)-I(1)	92.1(3)
Cl(7)#1-Bi(3)-I(1)	94.8(3)
Bi(2)-Cl(4)-Bi(1)	172.49(11)
Bi(2)#1-Cl(5)-Bi(2)	95.44(6)
Bi(2)-Cl(7)-Bi(3)#1	176.57(11)
Bi(3)-Cl(12)-Bi(1)	98.61(7)
Bi(3)-Cl(13)-Bi(1)	95.28(6)
C(2)-N(1)-C(6)	119.4(10)
C(2)-N(1)-C(1)	120.2(9)
C(6)-N(1)-C(1)	120.4(10)
C(11)-N(2)-C(9)	119.9(10)
C(11)-N(2)-C(10)	119.6(9)
C(9)-N(2)-C(10)	120.5(9)
C(18)-N(3)-C(14)	120.1(10)
C(18)-N(3)-C(13)	119.0(9)
C(14)-N(3)-C(13)	120.9(9)
C(23)-N(4)-C(21)	118.9(10)
C(23)-N(4)-C(22)	120.8(10)
C(21)-N(4)-C(22)	120.3(10)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1C)	109.5

H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	121.1(10)
N(1)-C(2)-H(2)	119.4
C(3)-C(2)-H(2)	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(10)
C(2)-C(3)-H(3)	119.9
C(4)-C(3)-H(3)	119.9
C(5)-C(4)-C(3)	118.1(10)
C(5)-C(4)-C(7)	121.0(9)
C(3)-C(4)-C(7)	121.0(9)
C(4)-C(5)-C(6)	118.8(10)
C(4)-C(5)-H(5)	120.6
C(6)-C(5)-H(5)	120.6
N(1)-C(6)-C(5)	122.3(10)
N(1)-C(6)-H(6)	118.8
C(5)-C(6)-H(6)	118.8
C(12)-C(7)-C(8)	114.9(11)
C(12)-C(7)-C(4)	122.6(9)
C(8)-C(7)-C(4)	122.5(9)
C(9)-C(8)-C(7)	121.3(10)
C(9)-C(8)-H(8)	119.3
C(7)-C(8)-H(8)	119.3
N(2)-C(9)-C(8)	121.2(9)
N(2)-C(9)-H(9)	119.4
C(8)-C(9)-H(9)	119.4
N(2)-C(10)-H(10A)	109.5
N(2)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(2)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(2)-C(11)-C(12)	119.4(10)
N(2)-C(11)-H(11)	120.3
C(12)-C(11)-H(11)	120.3
C(7)-C(12)-C(11)	123.2(11)
C(7)-C(12)-H(12)	118.4
C(11)-C(12)-H(12)	118.4
N(3)-C(13)-H(13A)	109.5
N(3)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
N(3)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
N(3)-C(14)-C(15)	121.7(9)
N(3)-C(14)-H(14)	119.1
C(15)-C(14)-H(14)	119.1
C(14)-C(15)-C(16)	120.4(10)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(15)-C(16)-C(17)	117.5(10)
C(15)-C(16)-C(19)	122.8(9)
C(17)-C(16)-C(19)	119.7(9)
C(16)-C(17)-C(18)	118.5(9)
C(16)-C(17)-H(17)	120.8
C(18)-C(17)-H(17)	120.8
N(3)-C(18)-C(17)	121.8(10)
N(3)-C(18)-H(18)	119.1
C(17)-C(18)-H(18)	119.1
C(20)-C(19)-C(24)	116.4(10)
C(20)-C(19)-C(16)	120.4(9)
C(24)-C(19)-C(16)	123.1(10)
C(21)-C(20)-C(19)	120.0(10)
C(21)-C(20)-H(20)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0
N(4)-C(21)-C(20)	121.8(10)
N(4)-C(21)-H(21)	119.1
C(20)-C(21)-H(21)	119.1
N(4)-C(22)-H(22A)	109.5
N(4)-C(22)-H(22B)	109.5

---

H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(4)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(4)-C(23)-C(24)	121.5(11)
N(4)-C(23)-H(23)	119.2
C(24)-C(23)-H(23)	119.2
C(23)-C(24)-C(19)	121.3(10)
C(23)-C(24)-H(24)	119.3
C(19)-C(24)-H(24)	119.3
Cl(8)-Bi(2)-Cl(6)	92.47(9)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(4)	89.86(8)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(4)	90.26(8)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(7)	89.30(8)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(7)	87.79(8)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(7)	177.84(9)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)#1	173.79(8)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)#1	93.63(8)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)#1	88.98(7)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)#1	92.06(8)
Cl(8)-Bi(2)-Cl(5)	89.32(8)
Cl(6)-Bi(2)-Cl(5)	177.93(8)
Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)	88.72(8)
Cl(7)-Bi(2)-Cl(5)	93.27(8)
Cl(5)#1-Bi(2)-Cl(5)	84.56(6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1,-y+1,-z+3

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	28(1)	32(1)	31(1)	8(1)	4(1)	8(1)
Bi(3)	35(1)	33(1)	28(1)	6(1)	4(1)	11(1)
I(1)	69(5)	41(3)	49(5)	17(3)	29(3)	12(3)
C1(1)	42(2)	70(2)	46(2)	-11(2)	-2(1)	11(1)
C1(2)	51(2)	59(2)	62(2)	24(2)	28(2)	8(1)
C1(3)	48(2)	53(2)	107(3)	27(2)	6(2)	24(1)
C1(4)	46(2)	52(2)	42(2)	-1(1)	0(1)	11(1)
C1(5)	31(1)	40(1)	46(2)	14(1)	10(1)	13(1)
C1(6)	57(2)	51(2)	54(2)	16(1)	3(1)	32(1)
C1(7)	49(2)	55(2)	41(2)	-2(1)	-2(1)	11(1)
C1(8)	40(1)	52(2)	51(2)	21(1)	16(1)	7(1)
C1(9)	57(5)	71(6)	59(6)	30(3)	23(3)	8(4)
C1(10)	51(2)	69(2)	46(2)	-8(2)	-7(1)	28(1)
C1(11)	79(2)	54(2)	64(2)	24(2)	18(2)	41(2)
C1(12)	40(1)	49(1)	57(2)	19(1)	14(1)	17(1)
C1(13)	37(1)	46(1)	48(2)	13(1)	10(1)	15(1)
N(1)	35(5)	40(5)	58(6)	8(5)	23(5)	12(4)
N(2)	52(6)	47(5)	40(6)	-2(5)	3(5)	29(5)
N(3)	36(5)	52(6)	44(6)	9(5)	12(4)	12(4)
N(4)	27(5)	63(6)	68(7)	24(6)	9(5)	13(4)
C(1)	71(8)	49(7)	85(10)	37(7)	36(7)	15(6)
C(2)	26(6)	74(8)	88(10)	25(8)	11(6)	-8(6)
C(3)	25(6)	77(8)	63(8)	31(7)	3(5)	4(6)
C(4)	28(5)	26(5)	40(6)	-5(5)	12(5)	13(4)
C(5)	25(6)	45(6)	96(10)	25(7)	-12(6)	2(5)
C(6)	44(7)	55(7)	67(8)	16(6)	-1(6)	17(6)
C(7)	35(6)	46(6)	26(5)	-10(5)	-4(4)	24(5)
C(8)	23(5)	62(7)	53(7)	19(6)	1(5)	10(5)
C(9)	34(6)	57(7)	50(7)	13(6)	11(5)	17(5)
C(10)	80(9)	55(7)	66(9)	24(7)	16(7)	35(6)
C(11)	51(8)	50(7)	92(10)	13(7)	-28(7)	16(6)
C(12)	52(7)	39(6)	89(10)	18(7)	-21(7)	1(6)
C(13)	84(9)	72(8)	63(9)	38(7)	17(7)	27(7)
C(14)	55(7)	38(6)	59(8)	2(6)	12(6)	15(5)
C(15)	57(7)	50(6)	31(6)	3(5)	8(5)	23(5)
C(16)	24(5)	55(7)	48(7)	5(6)	10(5)	19(5)
C(17)	52(7)	40(6)	41(7)	3(5)	12(5)	14(5)
C(18)	43(6)	71(8)	43(7)	8(6)	16(5)	26(6)
C(19)	22(5)	56(7)	41(7)	7(6)	-4(4)	17(5)
C(20)	44(6)	47(6)	53(7)	17(6)	15(5)	18(5)
C(21)	51(7)	76(8)	52(8)	7(7)	15(6)	28(6)
C(22)	109(11)	78(9)	88(11)	60(8)	18(9)	1(8)
C(23)	62(8)	54(7)	65(9)	6(7)	8(7)	19(6)
C(24)	59(7)	65(8)	37(7)	6(6)	12(6)	27(6)
Bi(2)	26(1)	27(1)	25(1)	7(1)	3(1)	7(1)





## Résumé

Les hybrides halométallates permettent d'obtenir des matériaux (multi)fonctionnels, en associant un cation organique fonctionnel à un anion inorganique, constitué des métaux du groupe 14 et 15 (typiquement  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ , et  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ), et dont la paire libre  $ns^2$  joue un rôle clé dans les propriétés collectives du matériau. Au cours des présents travaux, nous avons porté notre attention sur la synthèse et la caractérisation d'hybrides halobismuthates et haloantimonates de viologène ( $\text{V}^{2+}$ ), le dication viologène étant bien connu en tant que fort accepteur d'électron. Au cours de la première partie, on a montré que le méthylviologène a stabilisé des chaînes 1D halométallates originales d'octaèdres trans-connectés, menant à une série de composés  $(\text{MV})[\text{M}^{\text{III}}(\text{X},\text{X}')_5]_{\infty}$  ( $\text{MV}$ =méthylviologène ;  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  ;  $\text{X},\text{X}'=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). La géométrie régulière ou distordue des chaînes, principalement gouvernée par l'activité stéréochimique de la paire libre de  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Sb}^{3+}$ , a permis l'obtention d'une nouvelle famille de matériaux ferroélectriques avec notamment une valeur de polarisation record dans le cas de  $(\text{MV})[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$ . Dans la deuxième partie, on a tenté de comprendre les propriétés de transfert de charge photo-induit dans une nouvelle famille de composés du type  $(\text{V})_{n+1}[\text{M}^{\text{III}}_{2n}\text{X}_{8n+2}]_{\infty}$  ( $\text{V}^{2+}$ =méthylviologène et dérivés ;  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  ;  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ;  $n=1,2,3,\infty$ ). On a mis en évidence que le changement de couleur, issu d'une réaction de transfert de charge photo-induit, dépend de la nature du cation métallique ( $\text{Bi}^{3+}$ ), de l'halogène ( $\text{Cl}^-$ ), du potentiel redox du viologène ( $\text{V}^{2+}$ ), de la taille de l'anion inorganique et de la nature des interactions à l'interface organique-inorganique.

**Mots-Clés** : Halométallates organique-inorganique, viologène, ferroélectricité, transfert de charge photo-induit, paire libre, bismuth, antimoine

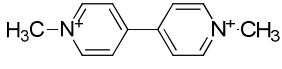
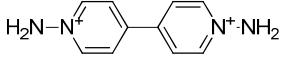
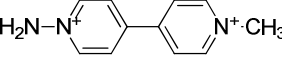
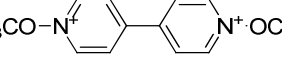
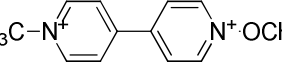
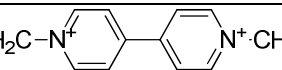
## Abstract

Halometallates hybrids offer the possibility to obtain (multi)functional materials by combining a functional organic cation with an inorganic anion based on metals of the 14th and 15<sup>th</sup> groups (typically  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$  and  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ), whose  $ns^2$  lone pair has a key role in the collective properties of the material. In the present work, we focused our attention on the synthesis and characterization of viologen halobismuthates and haloantimonates hybrids, the viologen dication ( $\text{V}^{2+}$ ) being well known as a strong electron acceptor. In the first part, we showed that the methylviologen stabilized original 1D halometallates chains of trans-connected octahedra, leading to a series of compounds  $(\text{MV})[\text{M}^{\text{III}}(\text{X},\text{X}')_5]_{\infty}$  ( $\text{MV}$ =methylviologen ;  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{X}'=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). The geometry of regular or distorted chains, mainly governed by the stereochemical activity of lone pair of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Sb}^{3+}$ , allowed to obtain a new family of ferroelectric materials, in which, a record value of polarization have been reached in the case of  $(\text{MV})[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$ . In the second part, we tried to understand the photo-induced charge transfer properties in a new family of compounds  $(\text{V})_{n+1}[\text{M}^{\text{III}}_{2n}\text{X}_{8n+2}]_{\infty}$  ( $\text{V}^{2+}$ =methylviologen and derivatives,  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $n=1,2,3,\infty$ ). We have shown that the color change, resulting from a photo-induced charge transfer reaction, depends on the nature of the metal cation ( $\text{Bi}^{3+}$ ), on the halogen ( $\text{Cl}^-$ ), on the viologen ( $\text{V}^{2+}$ ) redox potential, on the size of the inorganic anion and on the nature of weak interactions at the organic-inorganic interface.

**Keywords**: Organic-inorganic halometallates, viologen, ferroelectricity, photo-induced charge transfer, lone pair, bismuth, antimony

# Recueil des composés

## Méthylviologène et dérivés

	Méthylviologène - $MV^{2+}$
	Aminoviologène - $AmV^{2+}$
	Aminométhyleviologène - $AmMeV^{2+}$
	Méthoxyviologène - $MoV^{2+}$
	Méthyleméthoxyviologène - $MeMoV^{2+}$
	Cyanométhylviologène - $CMV^{2+}$

### Chapitre 1 :

#### Hybrides référencés par section

- B.1 :  $\beta$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>  
 $\alpha$ -(MV)[BiBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>
- B.2 : (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>  
(MV)[BiI<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>
- B.3 : (MV)[SbCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>  
(MV)[SbBr<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>
- B.5 : x=1.7 (MV)[BiCl<sub>3.3</sub>Br<sub>1.7</sub>]<sub>∞</sub>  
x=3.7 (MV)[BiCl<sub>1.3</sub>Br<sub>3.7</sub>]<sub>∞</sub>
- B.6 : x=1.2 (MV)[SbCl<sub>3.8</sub>Br<sub>1.2</sub>]<sub>∞</sub>  
x=2.6 (MV)[BiCl<sub>2.4</sub>Br<sub>2.6</sub>]<sub>∞</sub>
- B.7 : (MV)[BiI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>  
(MV)[SbI<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>
- B.8: (MV)[SbBr<sub>3.8</sub>I<sub>1.2</sub>]<sub>∞</sub>

### Chapitre 2 :

#### Hybrides référencés par section

- [1a] (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>], 1.7 H<sub>2</sub>O
- [1b] (MV)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]
- [2a] (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>], 1.7 H<sub>2</sub>O
- [2b] (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>26</sub>]
- (MV)[BiCl<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>
- (MV)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>
- [3] (AmMeV)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sub>∞</sub>
- [4] (MoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]
- [5] (MeMoV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]
- [6] (CMV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]
- [2aI<sub>0.4</sub>] (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>], 1.5 H<sub>2</sub>O
- [2bI<sub>0.4</sub>] (MV)<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>Cl<sub>25.6</sub>I<sub>0.4</sub>]