



HAL
open science

Polymères de coordination cristallins conducteurs à base de dérivés du tétrathiafulvalène

Damien Bechu

► **To cite this version:**

Damien Bechu. Polymères de coordination cristallins conducteurs à base de dérivés du tétrathiafulvalène. Chimie de coordination. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAF018 . tel-02966626

HAL Id: tel-02966626

<https://theses.hal.science/tel-02966626>

Submitted on 14 Oct 2020

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE présentée par :

Damien BECHU

soutenue le : **16 septembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

**Polymères de coordination cristallins
conducteurs à base de dérivés du
tétrathiafulvalène**

THÈSE dirigée par :

Dr. BAUDRON Stéphane
Pr. HOSSEINI Mir Wais

Chargé de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Professeur, Université de Strasbourg, IUF

RAPPORTEURS :

Dr. AVARVARI Narcis
Dr. DEMESSENCE Aude

Directeur de recherche CNRS, Université d'Angers
Chargée de recherche CNRS, IRCE Lyon

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu, le Dr. Narcis Avarvari s et le Dr. Aude Demessence pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse.

Évidemment, je souhaite également remercier mes deux encadrants de thèse. Tout d'abord, le Pr. Mir Wais Hosseini, pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire et pour les différents conseils prodigués au cours de ces trois années. Je remercie également le Dr. Stéphane Baudron pour son encadrement humain et scientifique. J'ai eu la chance de rencontrer un mentor, bienveillant et toujours à l'écoute. Cette collaboration a généré de nombreuses réunions « *rapides* » toujours enrichissantes qui me manqueront. Enfin, je te remercie pour tes formations scientifiques comme sur la résolution de structures et, bien entendu, pour tes corrections que ce soit sur mes rapports ou sur mes présentations.

Merci à tous mes collaborateurs en commençant par Dr. Sylvie Choua et Dr. Nolwenn Lebreton pour les mesures RPE et surtout pour leur accueil. Je remercie aussi mes collaborateurs outre-Atlantique, le Pr. Mircea Dinca et Lilia Xie pour les mesures de conductivité. Sans oublier Dr. Guillaume Rogez pour les mesures de magnétisme à Strasbourg.

Une pensée pour tous les différents services Maurice pour les RMN et le magasin. Merci aux personnes que j'ai rencontrées grâce au monitorat : Aline Maise-Francois, Laurent Raibaut et tous les autres.

Une « bonne » thèse est évidemment impossible sans une bonne ambiance de laboratoire. Je tiens donc à remercier les membres permanents pour cela ; Sylvie pour son aide sur les logiciels de cristallographie et son éternelle bonne humeur (et merci pour les commandes de fromage !) ; Aziz pour tous ses conseils et pour nos discussions ; Nathalie la « maman » du labo pour sa bonne humeur (merci pour les pauses café !) ; Audrey pour son implication quotidienne au laboratoire et son humour ; Valérie pour ses talents culinaires; sans oublier Véronique Bulach, Aurélie Guénet et Jean-Marc Planeix.

Je tiens aussi à remercier les ex et actuels thésards ; Romain Corso et Berthaud (Julien) pour les soirées « juste une bière » au O'Brien ; Bérangère pour m'avoir fait découvrir les activités culturelles ; sans oublier Elsa et les plus anciens. Enfin je remercie les stagiaires Victor et Alex qui ont travaillé avec moi sur le projet et David Klein qui a initié ce projet.

Un remerciement spécial aux doctorants du 8^{ème} Jimmy, Raph, Maxime (sans oublier Robin) et particulièrement à Seb et Ryan pour tous les moments partagés au déjeuner et en dehors.

Je tiens également à remercier ma famille et mes beaux-parents pour leur soutien depuis le tout début de mon cursus et particulièrement en ces trois années de thèse. Pour finir, cette aventure n'aurait pas été aussi agréable sans le soutien sans faille de la femme qui partage ma vie, Anne-Sophie, ma chérie.

Table des matières

Introduction	1
I. Introduction générale.....	3
II. La chimie supramoléculaire et la tectonique moléculaire	3
III. Les Metal-Organic Frameworks.....	6
IV. Les MOFs conducteurs	10
IV.1 Généralités sur la conductivité électrique des matériaux	10
IV.2 Motivations pour la synthèse de MOFs conducteurs et premières études.....	12
IV.3 L'approche à travers les liaisons	14
IV.4 A travers le centre métallique	17
IV.5 A travers l'espace	18
V. Projet de thèse	27
Chapitre I	31
I. Le phénomène d'interpénétration dans les MOFs.....	33
II. Exemples d'interpénétration dans des systèmes MOF-TTF	34
III. Conception et premiers résultats.....	35
III.1 Utilisation de piliers inorganiques pour la formation de MOF-TTF interpénétrés.....	35
III.2 Résultats préliminaires	36
III.3 Vers des ligands TTFs flexibles.....	38
IV. Modulation de la flexibilité à travers la modification des espaceurs.....	46
IV.1 Conception du tecton et synthèse	47
IV.2 Propriétés électrochimiques du TTF-5	48
IV.3 Formation de polymères de coordination	49
V. Conclusion	63
Chapitre II	67
I. Stratégie d'interdigitation	69
II. Synthèse et propriétés électrochimiques du TTF cible	70
II.1 Synthèse	70
II.2 Propriétés électrochimiques	71
III. Formation de polymères de coordination.....	72
III.1 Polymères de coordination à base de métaux à géométrie tétraédrique	72
III.2 Utilisation de piliers inorganiques pour la formation d'architectures interdigitées.....	74
III.3 Les métaux thiocyanates de géométrie octaédrique	77
III.4 Oxydation et mesures de conductivité des matériaux EDT-Co et EDT-Fe	82

IV. Conclusion	92
Chapitre III	95
I. Complexes de dithiolène	97
I.1 Systèmes conducteurs à base de complexes de dithiolène	98
I.2 Polymères de coordination à base de complexes de dithiolène.....	98
II. Conception des complexes.....	99
II.1 Transposition des stratégies développées à des complexes de dithiolène	99
III. Complexe de platine (II)	101
III.1 Caractérisations physiques.....	102
III.2 Synthèse de polymères de coordination.....	103
IV. Complexes Au ^{III}	104
IV.1 Synthèses	105
IV.2 Caractérisation physique des complexes	107
IV.3 Synthèse de polymères de coordination.....	109
V. Conclusion	114
Conclusion et Perspectives	117
Partie expérimentale	123

Introduction

Table des matières

I.	Introduction générale.....	3
II.	La chimie supramoléculaire et la tectonique moléculaire	3
III.	Les Metal-Organic Frameworks.....	6
III.1	La porosité des MOFs : un vecteur de propriétés	6
III.1.1	Propriétés découlant de la porosité des MOFs	6
III.1.2	Vers des matériaux poreux aux propriétés non-conventionnelles	8
IV.	Les MOFs conducteurs	10
IV.1	Généralités sur la conductivité électrique des matériaux.....	10
IV.1.1	Principes élémentaires	10
IV.1.2	Les matériaux conducteurs et la théorie des bandes.....	11
IV.2	Motivations pour la synthèse de MOFs conducteurs et premières études	12
IV.3	L'approche à travers les liaisons.....	14
IV.3.1	Stratégie et mécanisme	14
IV.3.2	MOF-74 et analogues : propriétés de conduction	14
IV.3.3	Conductivité à travers les liaisons : cas de l'insertion de molécules invitées	16
IV.4	A travers le centre métallique	17
IV.5	A travers l'espace	18
IV.5.1	Stratégie et mécanisme	18
IV.5.2	Types d'empilements observés dans les systèmes organiques	19
IV.5.3	Le tétrathiafulvalène	20
IV.5.4	MOFs conducteurs à base de dérivés de TTF	21
IV.5.5	Conductivité à travers l'espace : cas des MOFs 2D	24
V.	Projet de thèse	27
	Références.....	28

I. Introduction générale

La chimie est la science qui s'intéresse à la matière et ses différentes transformations. La compréhension et la maîtrise des phénomènes chimiques a permis d'importants développements technologiques, matériels et médicaux dont bénéficie quotidiennement la société. Cet impact de la chimie se reflète également à travers le chiffre d'affaire généré par l'industrie chimique qui est en France de 75 millions d'euros par an (en 2018), par exemple.

Parmi les champs d'application très vastes en recherche et développement de cette discipline, la science des matériaux représente une branche particulièrement étudiée et en plein essor. Un de ses aspects fondamentaux est la notion de relation entre l'arrangement des atomes et les propriétés qui en découlent, plus communément nommée « relation structure-propriétés ». Dans ce contexte, le domaine du « nano » qui consiste à étudier des objets à l'échelle nanométrique a reçu un très grand intérêt au cours des dernières décennies. De façon notable, la synthèse de « matériaux moléculaires » permet d'obtenir des matériaux dont l'organisation est bien définie tant à l'échelle de l'atome qu'à l'échelle macroscopique, ainsi tout à fait pertinente pour une maîtrise des relations structure-propriétés.

A cet égard, la chimie supramoléculaire représente un outil puissant permettant au chimiste de développer des matériaux moléculaires innovants, grâce à la juste utilisation d'interactions non-covalentes. Ce sont ces interactions qui sont centrales dans cette thèse et seront employées pour former des matériaux moléculaires poreux et conducteurs.

II. La chimie supramoléculaire et la tectonique moléculaire

La chimie supramoléculaire a été définie par Jean-Marie Lehn (Nobel de chimie partagé avec Donald J. Cram et Charles J. Pedersen en 1987) comme étant la « chimie des assemblages moléculaires et des liaisons intermoléculaires ». Cette branche de la chimie est au cœur de nombreux processus indispensables au vivant notamment dans la structure à double hélice de l'ADN qui est soutenue par une multitude de liaisons hydrogène. Inspirés par ces systèmes naturels, les chimistes ont développé des systèmes synthétiques supramoléculaires tels que les cryptands qui permettent l'encapsulation sélective de cations, par exemple (Figure 1).¹

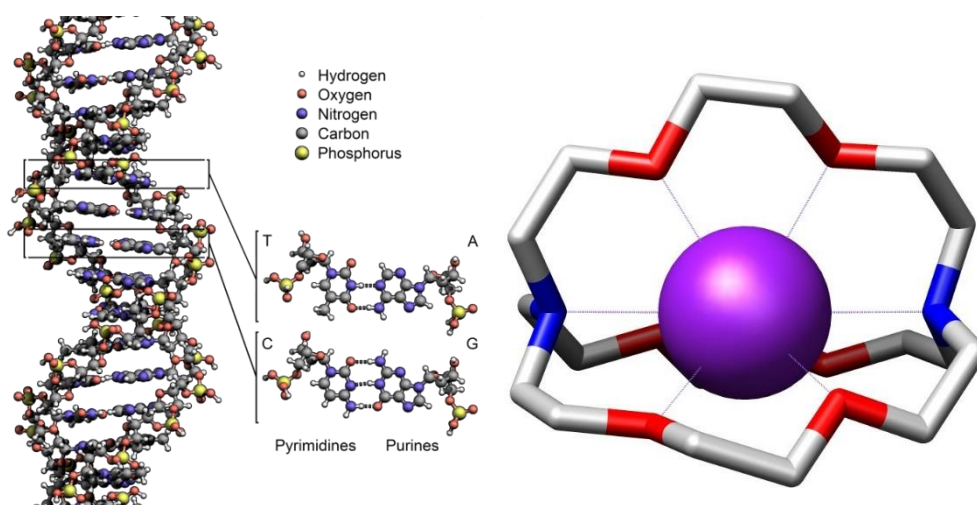


Figure 1, Exemples de systèmes supramoléculaires, à gauche la structure de l'ADN ; à droite le 2,2,2-cryptand encapsulant un cation potassium.¹

La tectonique moléculaire est un ensemble de concepts s'appuyant sur ceux établis par la chimie supramoléculaire et ceux exposés par Stefan Mann en 1993.²⁻⁴ Elle vise à former des architectures étendues grâce à des briques de construction nommées « tectons » par l'utilisation de processus itératifs d'assemblages. Ces processus sont mis en jeu à travers l'utilisation d'interactions réversibles de différents types, comme des interactions de van der Waals, π - π , électrostatiques, liaisons hydrogène et liaison de coordination, etc (Figure 2). Chacune de ces interactions possède des caractéristiques propres telles que leur intensité et leur directionnalité.

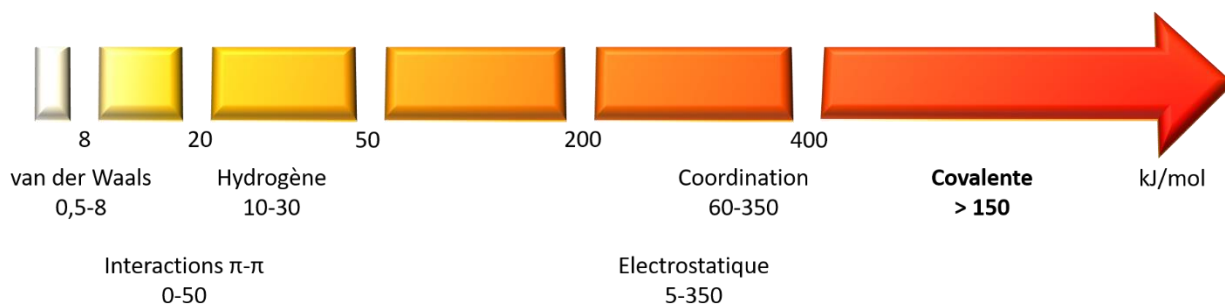


Figure 2, Échelle d'énergie de différentes interactions.

Par autoassemblage basé sur ces interactions, des systèmes présentant différentes dimensionnalités (1D, 2D, 3D) peuvent être construits à partir de tectons possédant des sites de reconnaissance spécifiques. Ces composés grâce à leur cristallinité sont périodiques, moléculairement bien définis et sont caractérisables par diffraction des rayons X sur monocristal permettant d'obtenir une bonne corrélation entre structures et propriétés.

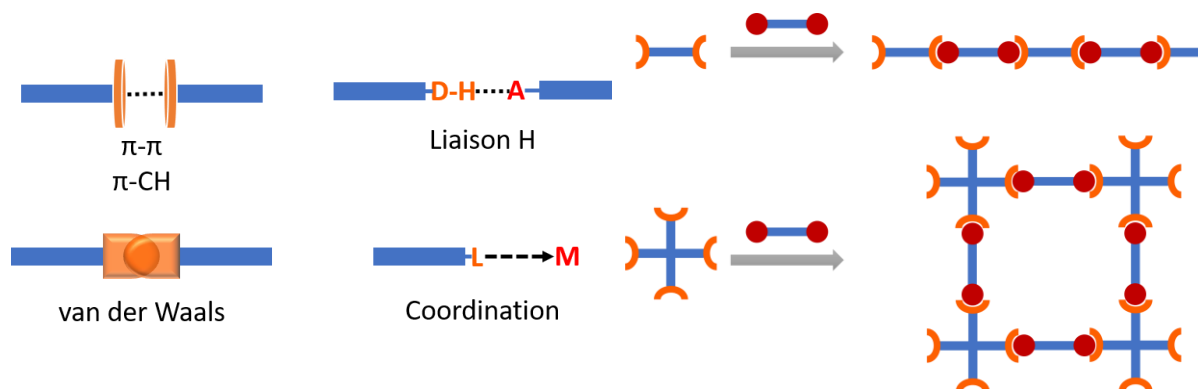


Figure 3, Représentation schématique d'une liste non-exhaustive d'interactions intermoléculaires et de la formation de réseaux moléculaires à travers l'utilisation des concepts de la tectonique moléculaire.

Une partie des travaux au laboratoire a porté sur la combinaison d'interactions de types liaisons hydrogène et électrostatiques. Ces travaux ont permis de mettre en pratique les concepts de la tectonique moléculaire illustrés ci-dessus. Par exemple, en utilisant des sels de bis-amidinium (BAD) en présence d'anions fumarate, un réseau moléculaire 1D a pu être formé.⁵

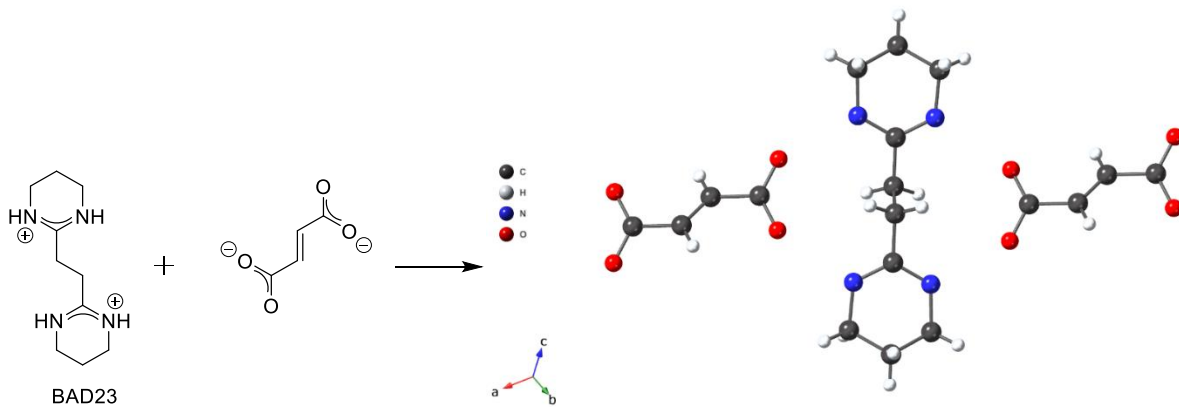


Figure 4, Réseau par liaisons hydrogène formé à partir de sels de BAD et d'anions fumarates réalisé au laboratoire.⁵

L'utilisation de ces dérivés de type BAD en présence de composés comportant des groupements carboxylates a permis l'obtention de systèmes plus complexes grâce à l'utilisation de métallatectons de type $[ML_2]^{4-}$, comme présenté sur la Figure 5.^{6,7} Les réseaux ainsi formés, comme dans l'exemple ci-dessus, résultent de la juxtaposition de liaisons hydrogène et d'interactions électrostatiques.

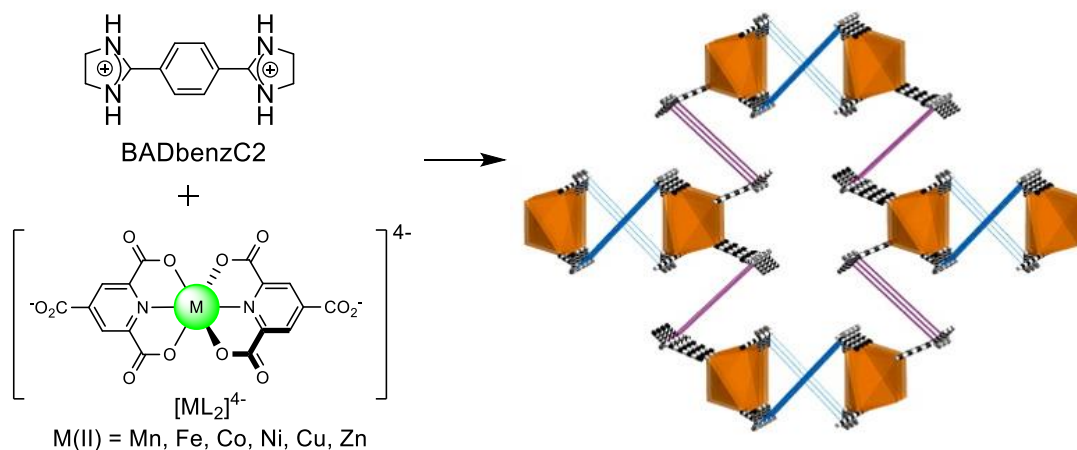


Figure 5, Schéma représentatif des réseaux 3D formés par liaisons hydrogène avec en pointillé les liaisons hydrogène et en marron les polyèdres représentant les complexes $[ML_2]^{4-}$.⁷

Ces matériaux *isostructuraux*, ont été mis en jeu dans des procédés post-synthétiques tels que dans la formation de cristaux de cristaux ou encore de « soudures » cristallines, comme présenté sur la Figure 6.

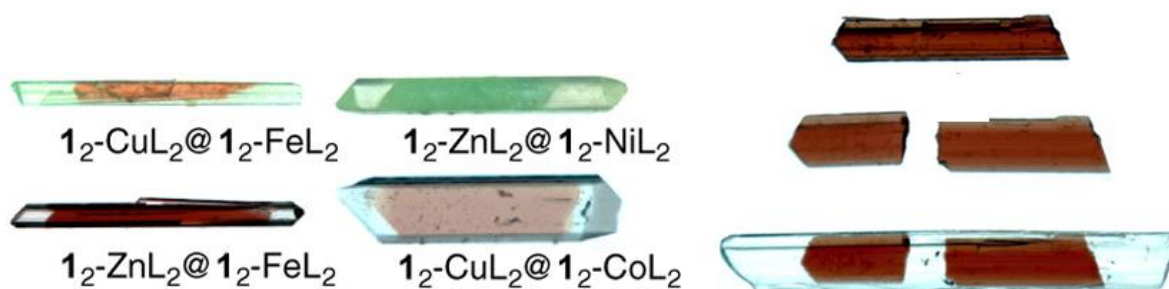


Figure 6, Photographie de cristaux de cristaux (à gauche) et de soudure cristalline (à droite).⁷

Ces exemples montrent l'efficacité de la tectonique moléculaire comme approche pour la construction d'architectures moléculaires étendues et périodiques. D'autres types d'interactions peuvent être mises en jeu pour générer des réseaux moléculaires comme la liaison de coordination. Cette interaction découverte par Alfred Werner (Prix Nobel 1913) à travers la détermination de la structure du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ et a été utilisée dans la synthèse de réseaux moléculaires hybrides.

III. Les Metal-Organic Frameworks

Depuis les années 1990,⁸ un nouveau type de matériau « hybride organique-inorganique » utilisant la liaison de coordination comme force de cohésion a rencontré un intérêt croissant. Ces architectures cristallines nommées par la suite Metal-Organic Frameworks ou MOFs par Yaghi *et al.* en 1995 sont synthétisées par combinaison d'unités organiques et de composés inorganiques métalliques (Figure 7).⁹ Ces entités sont des polymères de coordination pouvant adopter différentes dimensionnalités (2D ou 3D), présentant une porosité (ou du « vide potentiel »)¹⁰ modulable en changeant le type de connecteur organique et la géométrie du nœud métallique utilisé, et possédant une bonne stabilité thermique (suffisante pour activer leur surface spécifique par voie thermique). De plus, le caractère cristallin de ces matériaux permet d'obtenir un matériau moléculairement bien défini.

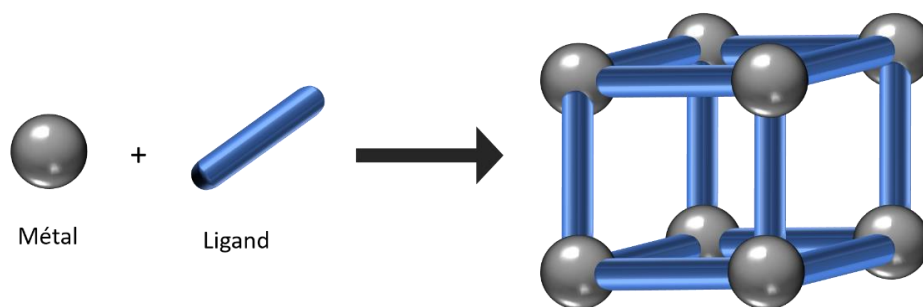


Figure 7, Représentation schématique de la formation d'un MOF.

Les performances de ces architectures cristallines dans la séparation et le stockage de gaz et en catalyse ont grandement contribué au développement de cette thématique.¹¹⁻¹³ Récemment, de grands groupes industriels ont commencé à s'intéresser à synthétiser ce type de matériaux à grande échelle.¹⁴ De nos jours, il est maintenant possible de se procurer différents MOFs auprès de grands revendeurs de produits chimiques sous le nom de Basolite®.

III.1 La porosité des MOFs : un vecteur de propriétés

Initialement entreprises par les travaux de Robson⁸ et de Yaghi⁹, les études sur les systèmes de type MOF se sont grandement concentrées sur l'utilisation directe de la porosité de ces matériaux. Dans cette partie, quelques exemples non-exhaustifs de MOFs présentant des propriétés liées à leur porosité sont exposés.

III.1.1 Propriétés découlant de la porosité des MOFs

III.1.1.1 La séparation et le stockage de gaz

Le système de type MOF le plus connu et l'un des plus cités dans la littérature est le MOF-5 découvert par Yaghi *et al.* en 1999 (Figure 8).¹⁵ Ce réseau est synthétisé par réaction entre l'acide téréphtalique et le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ par voie solvothermale dans le DMF. Le réseau tridimensionnel de forme cubique ainsi formé est composé de nœuds tétranucléaires de Zn^{II} (Zn_4O) pontés par des anions téréphtalates. Ce matériau poreux peut être activé par voie thermique tout en conservant son caractère cristallin et possède une surface de Langmuir de l'ordre de $2900 \text{ m}^2/\text{g}$.

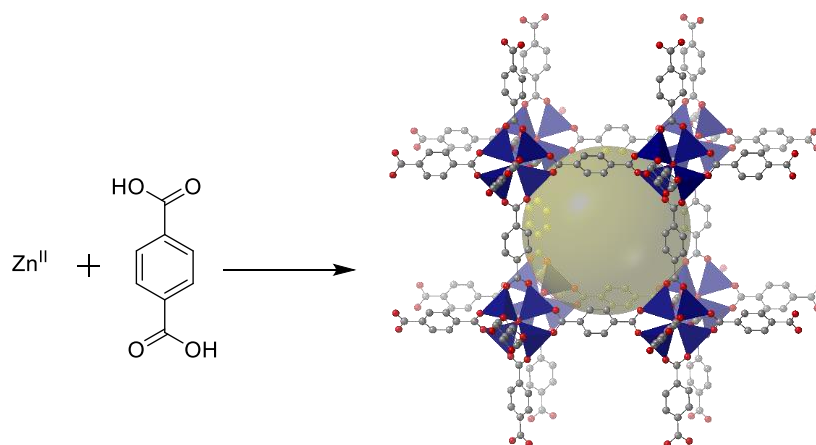


Figure 8, Structure cristalline du MOF-5 synthétisé par Yaghi et *al.*¹⁵

Ce composé possède des propriétés intéressantes *vis-à-vis* de l'adsorption de gaz accompagnées d'une bonne stabilité thermique et est encore grandement étudié pour ses mêmes propriétés pour de petites molécules telles que N_2 ; H_2 ; CO_2 et CH_4 .¹⁶ Ces propriétés proviennent des interactions des molécules invitées au sein des pores avec la charpente du MOF et d'autre part, par la taille des cavités. Ce dernier paramètre peut être facilement modulé en augmentant la taille du connecteur organique utilisé, ce qui a permis au groupe de Yaghi *et al.* de synthétiser des MOFs possédant des valeurs phénoménales de surfaces spécifiques. Le MOF-210 en est un bon exemple et possède une valeur de surface de Langmuir de plus de 10 000 m^2/g restant actuellement inégalée.¹⁷

III.1.1.2 Phénomène de respiration

Contrairement aux matériaux inorganiques, les architectures de type MOF peuvent présenter des phénomènes inédits dans les systèmes poreux classiques. En effet, le groupe de Férey *et al.*, entre autres, a démontré que les systèmes de type MOF pouvaient subir des modulations importantes de porosité par stimulus thermique.¹⁸ Ce phénomène appelé « respiration » a été illustré pour le MOF « MIL-53 » synthétisé par combinaison du $Cr^{III}(NO_3) \cdot 9H_2O$ et de l'acide téréphtalique en conditions hydrothermales. Ce réseau 3D est composé d'ions téréphtalates et d'acide téréphtalique qui pontent les ions Cr^{III} dont la sphère de coordination est complétée par des ions hydroxyde. Les molécules d'eau présentes au sein des pores peuvent être retirées par voie thermique provoquant une transition de phase cristalline (Figure 9). Cette transition de phase réversible a été apparentée à un phénomène de « respiration » permettant de modifier la taille des cavités tout en conservant le caractère cristallin du matériau.

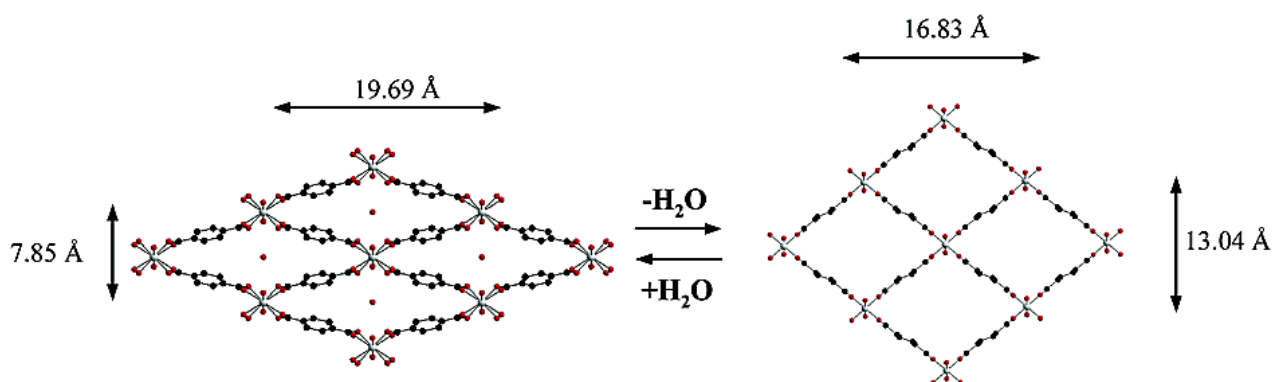


Figure 9, Représentation de l'hydratation réversible et du phénomène de respiration du MIL-53.¹⁸

Ce phénomène joue un rôle non-innocent dans les propriétés d'adsorption de gaz comparé à des réseaux *iso*-structuraux à base d'ions Al^{III} (MIL-47) qui ne présentent pas ce phénomène.¹⁹

III.1.1.3 Utilisation des MOFs en catalyse hétérogène

En parallèle des travaux présentés ci-dessus, l'utilisation de la porosité pour des applications en catalyse hétérogène a été envisagée. En effet, des molécules invitées encapsulées au sein des cavités peuvent subir des transformations chimiques catalysées par la présence de sites catalytiques au sein des pores. Ces sites actifs peuvent être des sites de coordination vacants des centres métalliques ou peuvent être issus du connecteur organique. Le réseau de Fujita *et al.* a été une des premières architectures cristallines formée à dessein pour la cyanosilylation des aldéhydes.²⁰

Un exemple de MOF utilisé comme support pour la catalyse est présenté sur la Figure 10.²¹ Le HKUST-1 (ou MOF-199) synthétisé par le groupe de Williams *et al.* est une architecture 3D formée à partir de sels de Cu^{II}(NO₃)₂ en présence d'acide trimésique en condition hydrothermale. Ce réseau est composé de motifs lanternes (ou paddlewheel) d'ions Cu^{II} pontés par des anions trimesates et la sphère de coordination des ions Cu^{II} est complétée par des molécules d'eau occupant les positions apicales du centre métallique.

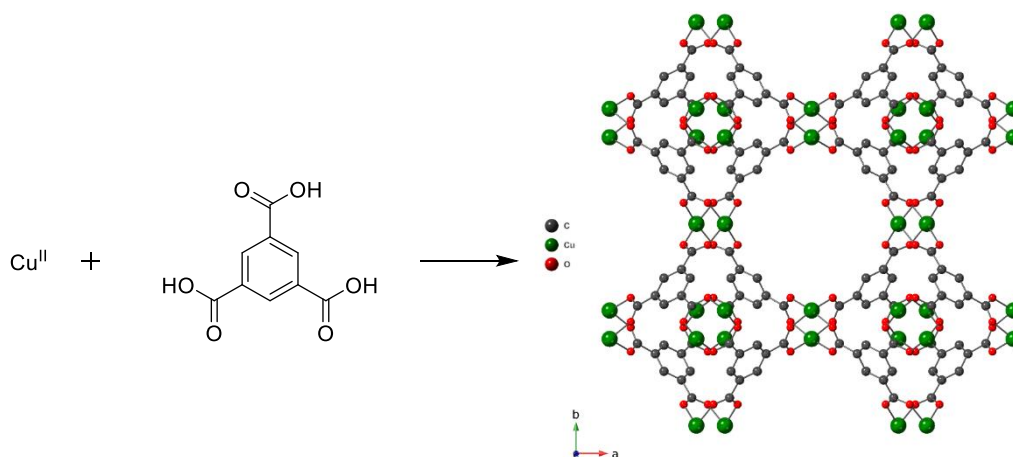


Figure 10, Structure cristalline du MOF HKUST-1 (les molécules d'eau et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté).²¹

La désolvatation de ce matériau par voie thermique sous pression réduite permet de libérer des sites de coordination pouvant jouer le rôle d'acide de Lewis dans des réactions de catalyse.¹³ D'autres édifices de type MOF ont été étudiés dans des réactions catalytiques similaires, dont les systèmes bien connus UiO-66 (Zr) ; et MIL-100 (Fe).^{22,23}

L'utilisation de MOF pour des réactions catalytiques est un domaine de recherche florissant et ces systèmes se démarquent particulièrement en catalyse asymétrique.²⁴

III.1.2 Vers des matériaux poreux aux propriétés non-conventionnelles

Les performances des systèmes de type MOF sont comparables à celles des systèmes inorganiques de type zéolithe pour les applications standards dans ce type de matériau (catalyse, sélectivité et/ou stockage de gaz). Un des aspects intéressants des MOF comparés aux matériaux inorganiques poreux classiques est l'utilisation de connecteurs organiques pouvant être plus ou moins complexes et permettant d'induire des propriétés moins conventionnelles que celles présentées habituellement par les systèmes poreux.

III.1.2.1 Propriétés de luminescence

Les connecteurs organiques peuvent être aisément modifiés et présenter des propriétés intrinsèques telles que l'absorption ou l'émission dans différents domaines du spectre lumineux. C'est pourquoi certains groupes se sont intéressés à synthétiser des systèmes de type MOF qui possèdent par exemple des propriétés de luminescence.

Un des premiers exemples de MOF luminescent décrit par le groupe de Yan et *al.* est présenté sur la Figure 11.²⁵ Ce système synthétisé en condition hydrothermale est formé en faisant réagir du $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en présence de 2,6-di(4-triazolyl)pyridine et mène à la formation d'un MOF 3D.

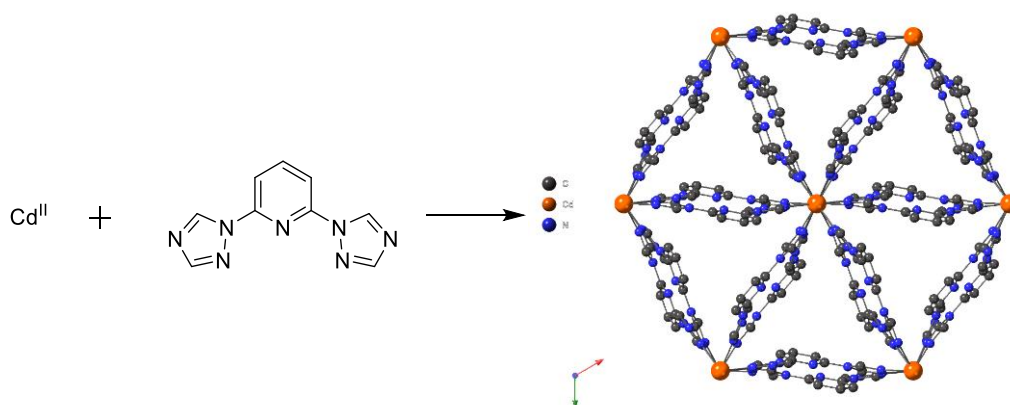


Figure 11, Structure cristalline du MOF-3D émissif synthétisé par Yan et *al.*²⁵

Ce système présente au sein de ces cavités des molécules d'eau formant des liaisons hydrogène avec les groupements thiazoles des ligands. Celles-ci peuvent être retirées par voie thermique et influent sur les propriétés d'émission de ce matériau. En effet, la fluorescence centrée principalement sur le ligand peut être modifiée selon le taux de déshydratation du matériau et conduit à un déplacement vers le visible de l'émission.

La synthèse de MOFs luminescents s'est depuis énormément développée et de nombreux systèmes de type MOF dont la luminescence est induite soit par le ligand, le centre métallique, l'insertion de molécules invitées ou par des combinaisons de ces paramètres ont été réalisés.²⁶

III.1.2.2 Le magnétisme dans les MOFs

Parmi les nombreux exemples de MOFs synthétisés dans la littérature, une partie présente des propriétés magnétiques.²⁷ De telles propriétés couplées avec la porosité intrinsèque de ces systèmes en font de bons candidats comme matériaux magnétiques à faible densité et comme détecteurs magnétiques.

L'un des premiers MOF 3D possédant des propriétés magnétiques, bien connu au 18^{ème} siècle comme pigment, est le bleu de Prusse (ou *iron blue*). La résolution dans les années 70 de la structure de ce composé a contribué au développement du bleu de Prusse et de ses analogues de type $\text{M}_x[\text{M}'(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comme MOFs possédant des propriétés magnétiques.^{28,29}

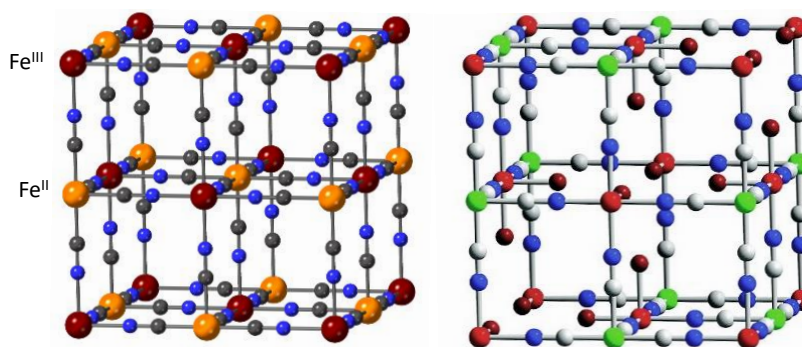


Figure 12, Bleu de Prusse et analogue au bleu de Prusse réalisé par Long et *al* avec respectivement en Vert, Bleu, Blanc, Rose et Rouge les atomes Cr^{II}; N; C; Cr^{III} et O.³⁰

Des analogues de type Cr^{II}₃[Cr^{III}(CN)₆]₂•xH₂O (x = 6 ; 10) présentés sur la Figure 12 et synthétisés par le groupe de Long et *al* ont par exemple démontré que ces dérivés présentent des couplages antiferromagnétiques à 219 K avec une surface spécifique mesurée par BET de l'ordre de 400 m²/g après déshydratation. Ces composés présentent des couplages ferromagnétiques entre le dioxygène et avec les unités [Cr^{III}(CN)₆]³⁻ accessibles grâce aux lacunes que possède ce composé comme illustré ci-dessus.

IV. Les MOFs conducteurs

IV.1 Généralités sur la conductivité électrique des matériaux

IV.1.1 Principes élémentaires

La conductivité électrique (σ) est l'aptitude d'un matériau à laisser se déplacer les charges électriques et ainsi à permettre le passage d'un courant électrique. Le transport de charge électrique (Q) est défini par l'intensité (I en ampère) du courant pendant un temps t (en seconde) selon l'équation :

$$Q = I \cdot t$$

Ce transport de charge est possible lorsqu'une différence de potentiel est appliquée au système. La loi d'Ohm peut ainsi s'appliquer et exprime le potentiel (U en volts) en fonction de l'intensité du courant (I) et de la résistance du matériau (R en Ohm) selon l'équation :

$$U = R \cdot I$$

La conductivité est aussi dictée par la densité (n en C.cm⁻²) et la mobilité (μ en cm².V⁻¹.s⁻¹) des porteurs de charge. Ces porteurs de charge peuvent être des électrons (e) ou des trous (h) et sont reliés à la conductivité par l'équation :

$$\sigma = e(\mu_e n_e + \mu_h n_h)$$

La conductivité est un des paramètres permettant de juger si un matériau est un isolant, un semi-conducteur, un conducteur ou supraconducteur. Ces types de matériaux peuvent être classés selon leurs valeurs de conductivité mais surtout selon l'évolution de leur conductivité en fonction de la température :

- Les matériaux isolants sont caractérisés par des valeurs de conductivité faibles ($\sigma < 10^{-8}$ S/cm) avec aucune variation notable en fonction de la température.

- Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité moyenne ($10^{-8} \text{ S/cm} < \sigma < 1 \text{ S/cm}$) et possèdent une conductivité activée thermiquement définie par l'équation où E_a est l'énergie d'activation en J, k la constante de Boltzmann, et T la température en Kelvin :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_a}{kT}$$

- Les matériaux conducteurs métalliques possèdent une conductivité intrinsèque importante ($1 \text{ S/cm} < \sigma < 10^6 \text{ S/cm}$) et une dépendance inverse en température (la conductivité augmente avec la diminution de la température).
- Les matériaux supraconducteurs ont quant à eux des valeurs de conductivité « $> 10^6 \text{ S/cm}$ » ou en théorie infinie (résistivité nulle).

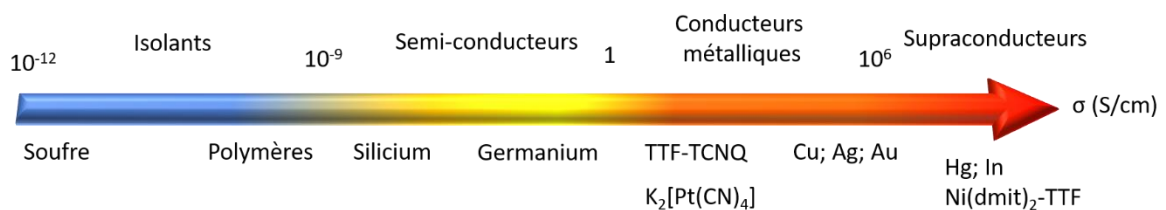


Figure 13, Echelle de conductivité de différents composés.

IV.1.2 Les matériaux conducteurs et la théorie des bandes

La théorie des bandes issue de la physique des solides est un bon outil pour classifier et expliquer les différents comportements électriques des isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

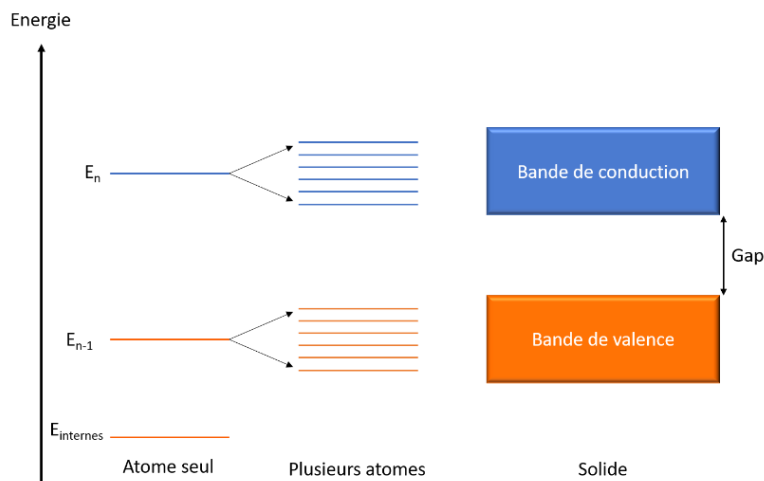


Figure 14, Représentation schématique de la théorie des bandes.

Pour un atome seul, les électrons occupent des niveaux d'énergies distincts. Lorsque plusieurs atomes se lient les uns avec les autres, les niveaux d'énergies adoptés par les électrons se subdivisent suivant le principe d'exclusion de Pauli. Dans le cas d'un grand nombre d'atomes (le solide), les niveaux d'énergie adoptés deviennent très proches et forment des bandes d'énergie (Figure 14). Ces bandes (de largeur W) sont séparées par une bande interdite (ou Gap) dans laquelle aucun électron n'est présent.

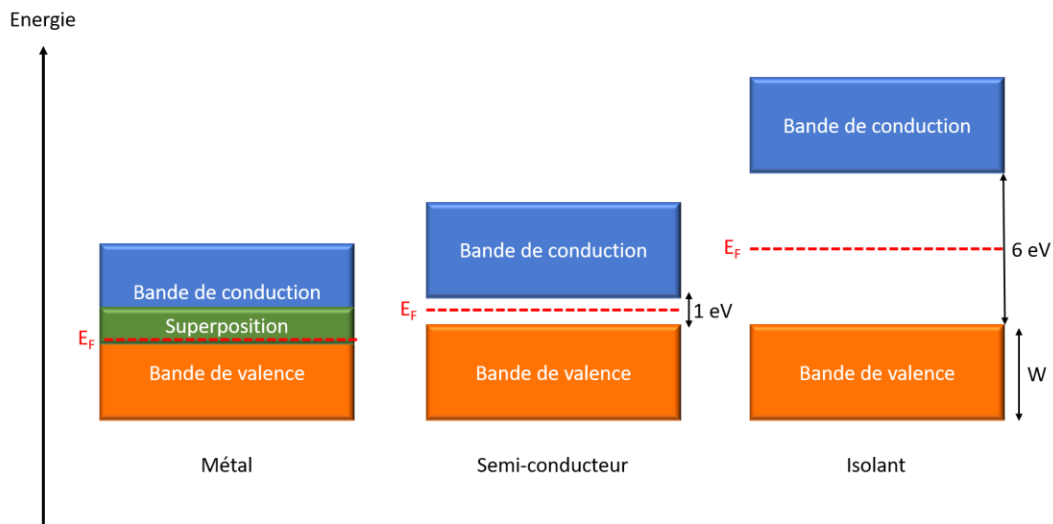


Figure 15, Représentation schématisée des différents types de matériaux selon la théorie des bandes.

Les différents comportements électriques des matériaux : isolant, semi-conducteur ou conducteur peuvent être expliqués par la théorie des bandes comme illustrée sur la Figure 15.

- Un matériau est dit isolant lorsque que le Gap est de l'ordre de 6 eV. Cette valeur élevée ne permet pas le passage des électrons de la bande de conduction à la bande de valence.
- Un matériau est dit métallique lorsque la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent permettant ainsi la circulation libre des électrons dans la bande de conduction (cas d'un système à deux bandes).
- Pour les semi-conducteurs, le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est faible (généralement entre 0,5 et 4 eV) et la conductivité de ces matériaux peut être activée par une énergie d'activation E_a (énergie nécessaire à faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction).

IV.2 Motivations pour la synthèse de MOFs conducteurs et premières études

Depuis les années 70, des systèmes électroniques modernes ont été développés grâce à la chimie des semi-conducteurs et plus spécifiquement la chimie du silicium en utilisant une approche « top-down », suivant la « loi de Moore » qui stipule que le nombre de transistors dans les circuits électroniques double chaque année. Ces transistors sont les briques de base des appareils électroniques et leur puissance de calcul est directement reliée à la « taille des grilles » des transistors (ordre de grandeur du transistor) et atteint actuellement la vingtaine de nanomètres (qui est proche de la taille limite atteignable en utilisant l'approche « top-down »).³¹

L'approche « bottom-up », quant à elle, consiste à partir de la plus petite échelle possible du chimiste, l'atome ou la molécule, pour aller jusqu'au transistor possédant des tailles de grilles inférieures à 10 nm. Cette stratégie a contribué à populariser la branche de la chimie nommée « électronique moléculaire » depuis les années 80.³² Cette chimie a permis le développement de nombreux matériaux tels que le graphène, les systèmes organiques conducteurs ainsi que des matériaux inorganiques comme le MoS_2 .³³⁻³⁵

Les systèmes de type MOF, exposés en amont, peuvent présenter de multiples propriétés. L'insertion de ces composés dans des technologies à hautes valeurs ajoutées telles que les systèmes électroniques

a récemment suscité un intérêt grandissant dans la littérature.^{36,37} La propriété essentielle justifiant l'insertion de ce type d'architecture dans des systèmes électroniques est leur capacité à conduire les électrons. Cependant, les MOFs sont, du fait de leur conception, généralement isolants. En effet, les MOFs mettent généralement en jeu des ions métalliques durs connectés par des ligands redox-inactifs, avec peu de recouvrements orbitaux entre ces composants au sein de ces architectures.

La possibilité de synthétiser des MOFs conducteurs a été pour la première fois démontrée par Kitagawa *et al.* en 2009 qui ont rapporté la synthèse d'un MOF cubique de type $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pdt})_2]$ (pdt=2,3-pyrazinedithiolate).³⁸ Celui-ci est préparé en combinant des complexes de dithiolène accepteurs d'électrons du type $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{pdt})_2]^-$ avec des ions Cu^{I} dans des conditions de diffusion liquide-liquide.

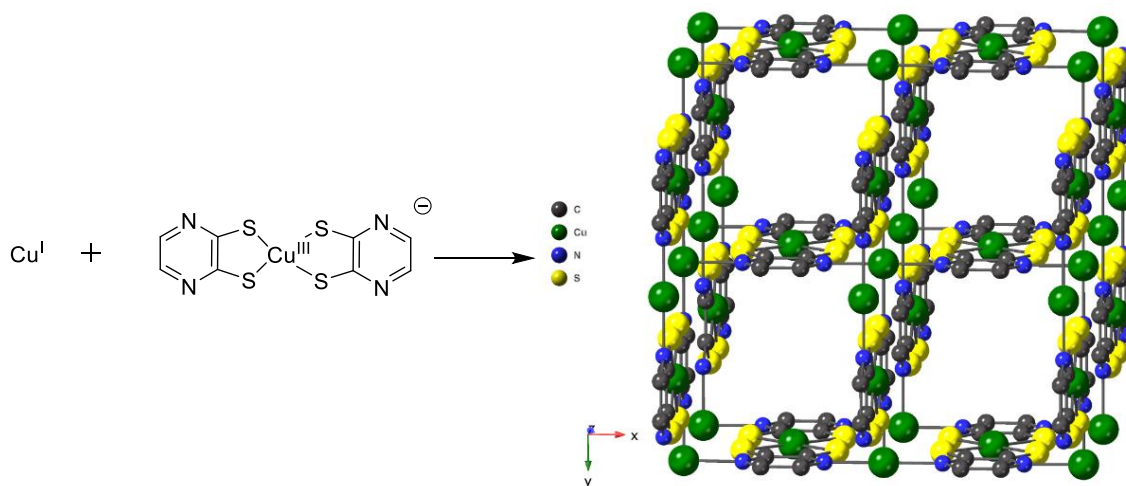


Figure 16, Structure 3D du MOF $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pdt})_2]$ synthétisé par Kitagawa *et al.*³⁸

Les complexes de dithiolène coordinent, grâce aux atomes d'azote des groupements pyrazine, des ions Cu^{I} formant un réseau 2D. Ces réseaux 2D sont ensuite connectés par les métalloligands dithiolènes cuivreux pour former une architecture 3D. Ce système est composé d'ions cuivre (II) dû à un transfert de charge entre les ions Cu^{III} du ligand et les ions Cu^{I} dont la présence a été confirmée par des mesures de susceptibilité magnétique. De plus, la géométrie plan carrée déformée des centres métalliques confirme ces affirmations. La valeur de surface spécifique n'a pas pu être mesurée pour ce composé qui perd son intégrité structurale après désolvatation.

La conductivité de ce MOF atteint 10^{-4} S/cm accompagnée d'une faible énergie d'activation ($E_a = 0,193$ eV) à 300 K et augmente en fonction de la température indiquant un comportement de type semi-conducteur. Ces valeurs importantes de conductivité ont été attribuées par Kitagawa *et al.* à la bistabilité entre les espèces $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{pdt})_2]$ et $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pdt})_2]$. Ces résultats ont démontré la faisabilité de synthétiser des MOFs conducteurs et l'analogue $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdt})_2]$ synthétisé en 2010 par Long *et al.* a montré que ces espèces pouvaient présenter une porosité permanente.³²

Ces premiers résultats ont encouragé différents groupes à s'intéresser à la synthèse de MOFs conducteurs en développant des approches variées.³⁹ Ces approches, s'inspirant des concepts décrits par Hoffman⁴⁰ dans les années 1970 sur les orbitales moléculaires, ont permis d'imaginer différents moyens pour former des chemins de conductivité au sein des MOFs. Celles-ci se distinguent en trois catégories : une conductivité à travers les liaisons, les centres métalliques ou à travers l'espace.

IV.3 L'approche à travers les liaisons

IV.3.1 Stratégie et mécanisme

L'approche qui consiste à former un chemin de transport de charge selon les liaisons s'inspire des études réalisées sur les métallopolyères conducteurs.⁴¹ Cette approche requiert l'utilisation de ligands organiques conjugués et de cations métalliques possédant des électrons faiblement liés au centre métallique (tels que dans les métaux d⁹ plan carré comme Cu^{II} ou encore dans les métaux d⁶ octaédriques tels que Fe^{II} haut-spin). Idéalement, un transfert de charge entre le centre métallique et le ligand permet d'assurer une conductivité électrique efficace à travers les liaisons (Figure 17).

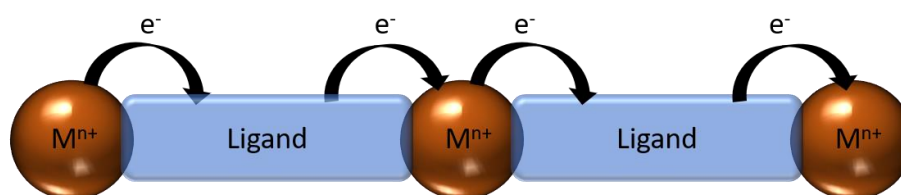


Figure 17, Représentation schématique du processus de conduction à travers les liaisons.

Dans ce type de transport de charge, les recouvrements orbitaux mis en jeu ne sont généralement pas suffisants pour induire de larges dispersions de bande ($W > 100$ meV). La conductivité de ces matériaux est donc mieux décrite par la théorie de « transport par sauts » que par la théorie des bandes et est basée sur le fait qu'une charge localisée peut « sauter » d'un état localisé vers un autre. La probabilité qu'un porteur de charge « saute » est décrite par l'équation ci-dessous, où R représente la séparation spatiale entre deux états, W la différence en énergie, a une constante et k la constante de Boltzmann :

$$P(R, W) = -\exp\left(-aR - \frac{W}{kT}\right)$$

IV.3.2 MOF-74 et analogues : propriétés de conduction

Cette approche a été illustrée par la synthèse de chaînes infinies de type (-Métal-Chalcogènes-) au sein d'un MOF et un des systèmes présentant des chaînes infinies de type (-Mn-O-)_∞ est le MOF-74 décrit par Yaghi *et al.* en 2005.⁴² En s'inspirant de ce matériau, le groupe de Dinca *et al.* a synthétisé un analogue soufré de ce matériau qui comporte des chaînes infinies de type (-Mn-S-)_∞ (Figure 18).⁴³ Ces matériaux sont synthétisés par la combinaison d'ions Mn^{II} en présence de H₄DOBDC ou de H₄DSBDC et possèdent une porosité permanente mesurée par BET du même ordre de grandeur (environ 900 m²/g). Les conductivités de ces matériaux mesurées sur pastilles sont de l'ordre de 10⁻¹³ S/cm pour le MOF Mn₂(DOBDC) et de l'ordre de 10⁻¹² S/cm pour le MOF Mn₂(DSBDC).

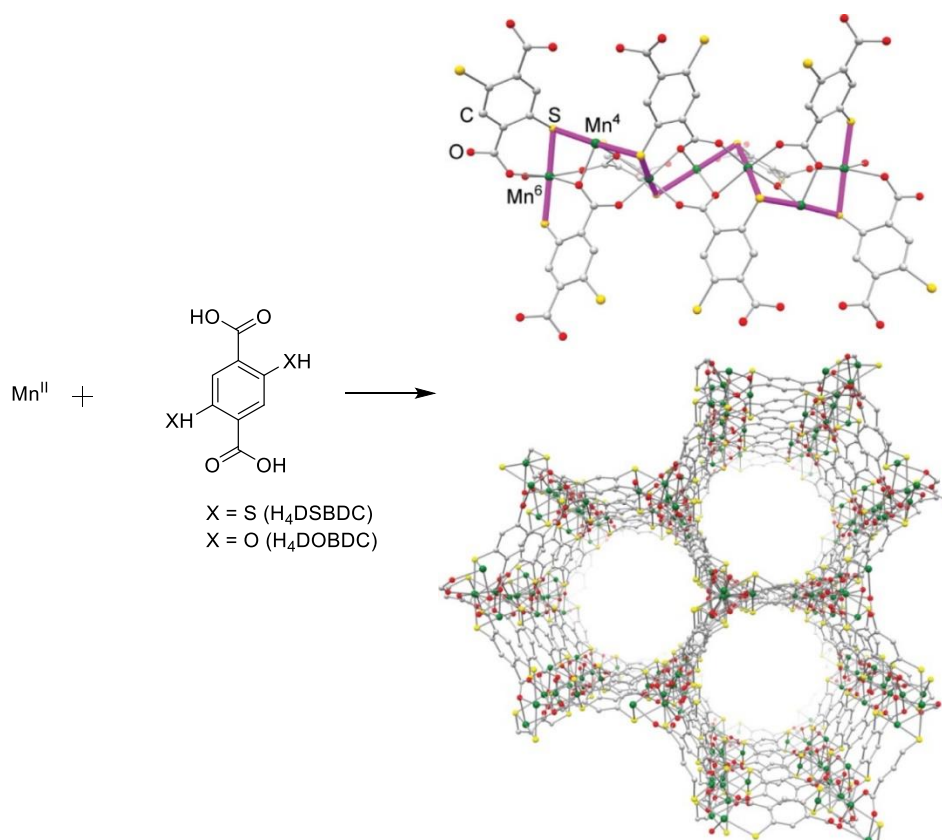


Figure 18, Structure cristalline du MOF $Mn_2(DSBDC)$ synthétisé par Dinca *et al.* et représentation des chaînes $(-M-S-)_{\infty}$.⁴³

La mobilité des porteurs de charge mesurée par Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC) et par time-of-flight (TOF) sur le MOF $Mn_2(DSBDC)$ est de $0,01 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ qui est proche de celles observées dans les semi-conducteurs organiques alors qu'étonnemment ce matériau n'est pas conducteur. La faible conductivité de ce matériau peut être expliquée par les faibles densités de charge apportées par les ligands $DSBDC^{4-}$ et par les métaux $d^5 Mn^{II}$ qui ne sont pas suffisantes pour assurer un transport efficace.

Cette hypothèse a été démontrée par le même groupe en 2015 à travers la synthèse d'un réseau isostructural dans lequel les ions Mn^{II} ont été remplacés par des ions Fe^{II} pour former un MOF de type $Fe_2(DSBDC)$.⁴⁴ La substitution des métaux $d^5 Mn^{II}$ par des métaux $d^6 Fe^{II}$ a permis l'introduction d'électrons faiblement liés et donc d'augmenter la densité de charge apportée par le centre métallique se traduisant par une augmentation significative de la conductivité jusqu'à 10^{-6} S/cm pour l'analogue soufré et de 10^{-7} S/cm pour l'analogue oxygéné.

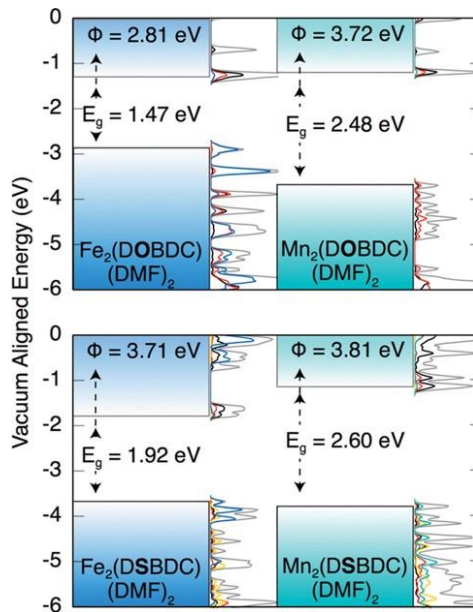


Figure 19, Structures de bandes calculées dans le cas des MOFs $M_2(\text{DXBDC})$ ($M = \text{Fe} ; \text{Mn} ; X = \text{S} ; \text{O}$) synthétisés par Dinca *et al.*⁴⁴

Les tailles de bandes calculées inférieures à 100 meV indiquent, par conséquent, que la conductivité de ces matériaux est bien induite par des transports par saut.

IV.3.3 Conductivité à travers les liaisons : cas de l'insertion de molécules invitées

Une méthode alternative a été étudiée par le groupe d'Allendorf *et al.* en 2014 qui a rapporté la formation d'un MOF conducteur à travers l'utilisation d'une molécule redox active invitée, le TCNQ, (présentée en partie IV.5.3) dans un MOF du type HKUST-1.⁴⁵ En effet, comme illustré dans la partie III.1.1.3, ce système possède, une fois désolvaté, des sites vacants de coordination. Les molécules d'eau coordonnant ces sites peuvent être échangées par des molécules de TCNQ en désolvatant premièrement le MOF par voie thermique pour ensuite plonger le matériau dans une solution saturée de TCNQ.

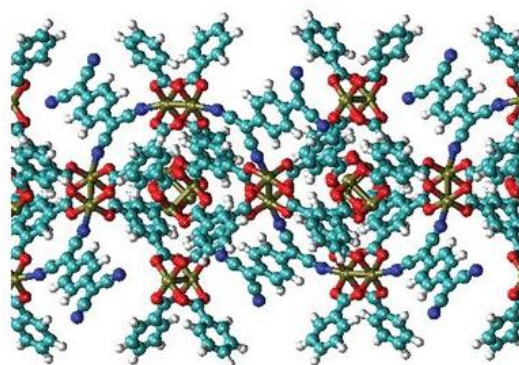


Figure 20, Conformation prédite pouvant induire une conductivité dans le MOF HKUST-1@TCNQ rapporté par Allendorf *et al.*⁴⁵

La synthèse du HKUST-1 ayant été réalisée par dépôt sur substrat borosilicate, la formation du MOF et l'infiltration des molécules de TCNQ n'a pas été démontrée par la résolution d'une structure cristalline mais a été démontrée en couplant des mesures de diffraction des rayons X sur poudre,

spectroscopies UV-Visible, Raman, Infrarouge et RPE. La porosité du matériau initialement déterminée par BET de 1844 m²/g chute à 214 m²/g après infiltration du TCNQ dans les pores. La conductivité intrinsèque du matériau HKUST-1 est de l'ordre de 10⁻⁸ S/cm et augmente jusqu'à 10⁻² S/cm après coordination du TCNQ des ions Cu^{II}. Cette augmentation drastique de la conductivité est due, d'après des calculs de densité d'états électroniques (DOS), à une proximité entre les niveaux d'énergies maxima de la bande de valence du HKUST-1 et des niveaux d'énergies minimums de la LUMO du TCNQ et a été confirmée par des études par spectroscopie Raman.⁴⁶ Par conséquent, le matériau HKUST-1@TCNQ présente une énergie d'activation faible (E_a = 0,041 eV) et de plus, la proximité des niveaux d'énergie induit un transfert de charge partiel (0,3-0,4 e⁻) entre le MOF et le TCNQ permettant ainsi, la formation des porteurs de charge. Des études thermoélectriques sur ce matériau ont permis d'identifier les porteurs de charge dans le matériau HKUST-1@TCNQ comme étant des trous.⁴⁶ La relation entre la quantité de molécules de TCNQ insérées, la conductivité et la surface spécifique de ce système a été ensuite étudiée plus en détail par le même groupe.⁴⁷

IV.4 A travers le centre métallique

Certains exemples illustrés précédemment ont montré que la nature du centre métallique joue un rôle essentiel dans la formation d'un chemin de conductivité efficace. Cet effet du métal a été démontré en 2012 par les travaux de Yaghi *et al.* à travers la synthèse de MOFs nommés METs (metal triazolates) formés par la combinaison entre des ligands triazolates et différents ions M^{II} (Figure 21).⁴⁸

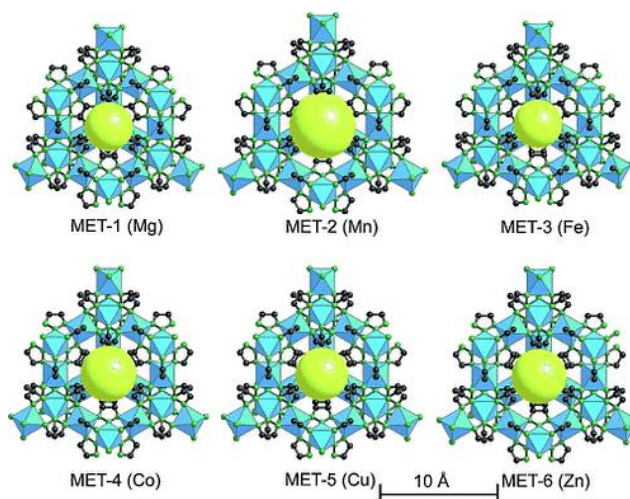


Figure 21, Structures cristallines des différents METs synthétisés par Yaghi *et al.*⁴⁸

Dans ces réseaux, des ions M^{II} sont coordonnés par chacun des atomes d'azote du ligand triazolate pour former des MOFs 3D possédant différents degrés de porosité déterminée par BET de 370 m²/g pour le Cu^{II} jusqu'à 890 m²/g pour le Mn^{II}. Parmi tous ces dérivés, l'unique réseau présentant une conductivité intrinsèque est le composé au Fe^{II} ($\sigma = 10^{-5}$ S/cm) et celle-ci peut être dopée jusqu'à 10⁻³ S/cm par une exposition à des vapeurs de diiode pendant 40 min. Ces valeurs relativement hautes pour des ions Fe^{II} bas-spin ont été attribuées à la formation d'un matériau à valence mixte du type Fe^{II}/Fe^{III}.

La conductivité du réseau MET-3 (Fe(tri)₂) a aussi été étudiée par Long *et al.* qui ont réalisé des études par spectroscopie Mössbauer de l'impact du taux d'oxydation des Fe^{II} en Fe^{III} sur la conductivité.⁴⁹ Dans ce cas, l'oxydation des centres métalliques a été réalisée en utilisant du tétrafluoroborate de 2H-thianthréne-5-ium (Figure 22).

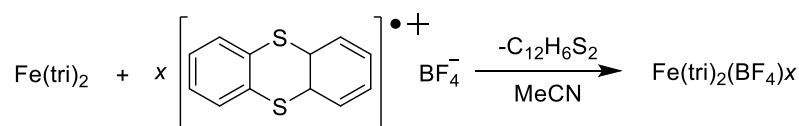


Figure 22, Schématisation du processus d'oxydation réalisé par Long *et al.*⁴⁹

De façon surprenante, la conductivité intrinsèque mesurée par Long *et al.* est différente de celle observée par Yaghi *et al.* En effet, à l'état natif la conductivité mesurée par Long *et al.* est de l'ordre de 10^{-9} S/cm. Cette différence s'explique simplement par les conditions de synthèse du matériau qui ont été dans les études de Long *et al.* effectuées en boîte à gants permettant d'éviter l'oxydation des ions Fe^{II} par le dioxygène. De plus, il a été démontré qu'un taux d'oxydation de 2,5% en Fe^{III} était suffisant pour obtenir une conductivité de l'ordre de 10^{-5} S/cm.

Plusieurs taux d'oxydation ont été étudiés, jusqu'à $x = 0,33$ correspondant à une conductivité de l'ordre de 10^{-1} S/cm soit une augmentation de 8 ordres de grandeur. La conductivité de ce matériau en fait, à ce jour, le système le plus performant en tant que MOF dont la conductivité est non-anisotrope.

Les différents systèmes exposés dans cette partie montrent que l'ion Fe^{II} est le centre métallique le plus susceptible de former des MOFs possédant des valeurs de conductivité importante. La compréhension de ce comportement a été illustrée par Dinca *et al.* qui, en comparant les propriétés de conductivité de différents MOFs formés à partir de différents centres métalliques, ont montré que les MOFs à base de Fe^{II} ont tendance à posséder des conductivités plus grandes que leurs analogues M^{II} (lorsque le Fe^{II} participe au transport de charge) et, de plus, celle-ci est exacerbée par la présence de Fe^{III} permettant de doper le matériau (niveaux d'énergie inoccupés du Fe^{III} dans le gap du Fe^{II}).⁵⁰

IV.5 A travers l'espace

IV.5.1 Stratégie et mécanisme

Cette approche a été grandement inspirée par les études menées sur les conducteurs et semi-conducteurs organiques comme les polymères à base de molécules conjuguées et en grande partie par les sels à transfert de charge type TTF-TCNQ présenté dans cette partie.^{51,52} Dans ces matériaux, la conductivité électrique est induite par l'empilement des molécules organiques à travers des recouvrements orbitaux, permettant ainsi la formation d'un chemin de conduction à travers l'espace. Cette succession de recouvrement dans un empilement permet d'induire une délocalisation des porteurs de charge formant ainsi un matériau conducteur.

Pour promouvoir ce type de conductivité dans des architectures de type MOFs, les connecteurs organiques mis en jeu sont souvent des connecteurs relativement rigides pour favoriser leurs empilements au sein du MOF et ainsi former un chemin de conduction à travers la succession d'interactions non-covalentes (Figure 23).

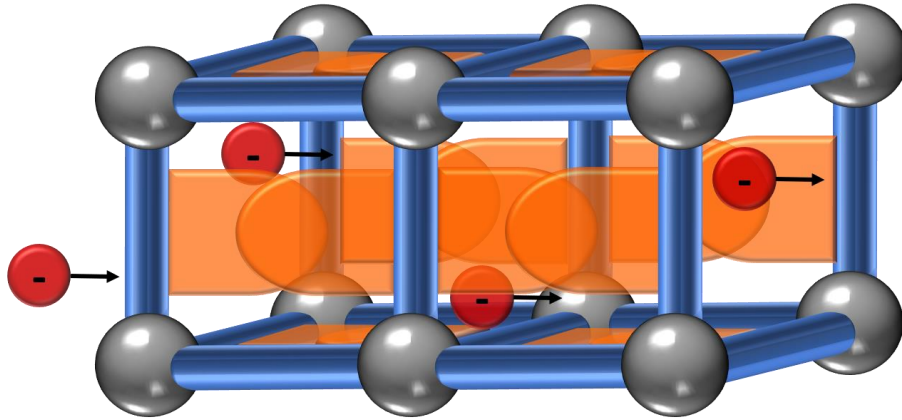


Figure 23, Représentation d'un MOF conducteur à travers l'espace possédant des interactions non-covalentes (en orange).

IV.5.2 Types d'empilements observés dans les systèmes organiques

Dans cette approche, le « mode d'empilement » des unités organiques est fondamental. En effet, contrairement aux liaisons de coordination qui induisent un arrangement dans l'espace fixé principalement par la géométrie du centre métallique, les interactions plus faibles mises en jeu dans les systèmes organiques laissent un grand degré de liberté à la manière dans laquelle peuvent s'agencer les unités organiques entre elles, comme illustré sur la Figure 24.

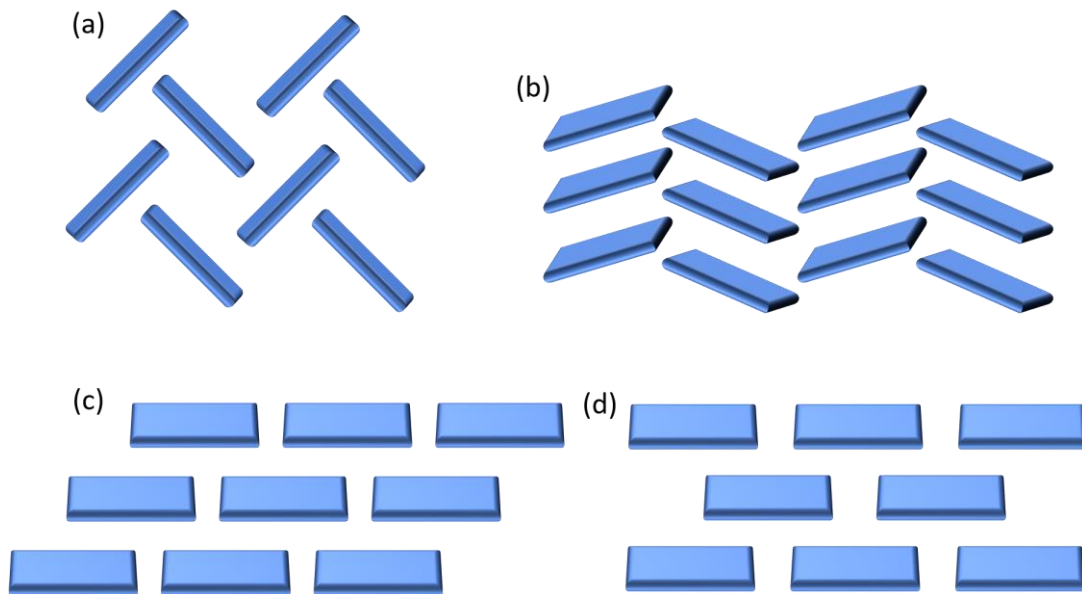


Figure 24, Représentation schématique des principaux empilements observés dans les conducteurs organiques ; (a) empilement à chevrons « herringbone » ; (b) empilement face-à-face à chevrons ; (c) empilement décalé ; (d) empilement en brique.

Ces différents empilements influent sur les recouvrements orbitaux et, par conséquent, sur la délocalisation des charges au sein du matériau étudié. L'empilement à chevrons (a) est adopté lorsque les interactions non covalentes « edge-to-face » sont majoritaires. L'empilement (b) face-à-face à chevrons résulte de la combinaison d'interactions « edge-to-face » et face-à-face. Enfin, les modes d'empilements décalé (c) et en briques (d) sont principalement adoptés par les matériaux dans lesquels les interactions de type π - π , par exemple, sont majoritaires.

IV.5.3 Le tétrathiafulvalène

Le tétrathiafulvalène, plus communément appelé TTF, est un hétérocycle soufré possédant 14 électrons π synthétisé par Wudl *et al.* en 1970.⁵³

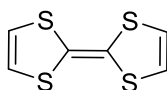


Figure 25, Le tétrathiafulvalène (TTF).

Ce motif soufré est un bon donneur d'électrons car il peut être oxydé réversiblement en radical cation et dication (Figure 26). La première oxydation correspond à la perte d'un électron π et la formation de l'espèce radical cation pour former un cœur soufré à 13 électrons π conjugué et plan ($E_{1/2}^1 = 0,31$ V vs SCE). Puis, une deuxième oxydation peut être réalisée formant l'espèce dication ($E_{1/2}^2 = 0,67$ V vs SCE) à 12 électrons π .

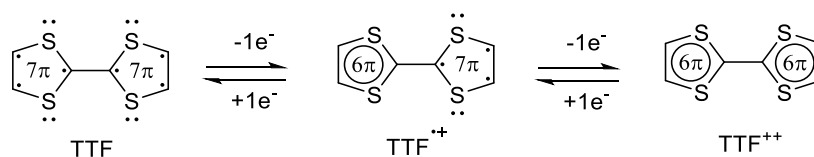


Figure 26, Oxydations réversibles du TTF en radical cation puis en dication.

Ce composé et ses formes oxydées possèdent une bonne stabilité chimique (à l'exception des milieux acides ou oxydants) et le cœur TTF peut être aisément fonctionnalisé. De plus, il est maintenant très facile d'accès chez la plupart des fournisseurs de produits chimiques. Historiquement, la synthèse du TTF par Wudl a permis l'obtention d'un des premiers matériaux organiques au caractère semi-conducteur, le sel de TTF-Cl.⁵⁴

En parallèle de la découverte du TTF, un hétérocycle accepteur d'électrons possédant des comportements électrochimiques similaires a été synthétisé en 1962 par Melby et Acker le 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinone ou TCNQ.⁵⁵ Ce composé peut être doublement réduit de façon réversible pour former une espèce radical anion ($E_{1/2}^1 = 0,17$ V vs SCE) et dianion ($E_{1/2}^2 = -0,33$ V vs SCE) comme présenté sur la Figure 27.

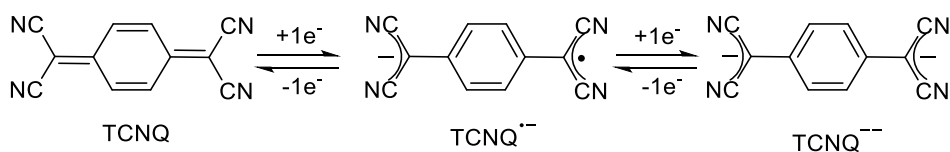


Figure 27, Réductions réversibles de la molécule de TCNQ.

L'assemblage de ces deux composés en 1973 par Ferraris *et al.* a permis la formation du premier et plus connu « sel à transfert de charge » qui s'est révélé être l'un des premiers conducteurs organiques au comportement métallique.⁵² La structure cristalline de ce sel présentée sur la Figure 28 est composée de piles distinctes de donneurs (TTF) et d'accepteurs (TCNQ). Les distances entre les molécules au sein des différentes piles sont suffisamment courtes pour que des recouvrements orbitaux prennent place, induisant de larges dispersions de bandes. Ce matériau possède un comportement métallique dû à un transfert de charge partiel entre les piles de TTF et les piles de TCNQ. Ce transfert de charge est possible de par la proximité des niveaux d'énergie HOMO des piles de TTF et LUMO des piles de TCNQ et du fait que ces deux niveaux d'énergies se « croisent » au niveau de Fermi (Figure 28). Par conséquent, la bande HOMO des TTFs devient partiellement vide et la LUMO

des TCNQs devient partiellement remplie, se traduisant par un comportement métallique du matériau accompagné de valeur importante de conductivité anisotrope (10^2 - 10^3 S/cm). Il est néanmoins important de noter que les valeurs de conductivité de ce matériau sont fortement dépendantes du taux de transfert de charge entre les piles de TTF et de TCNQ.

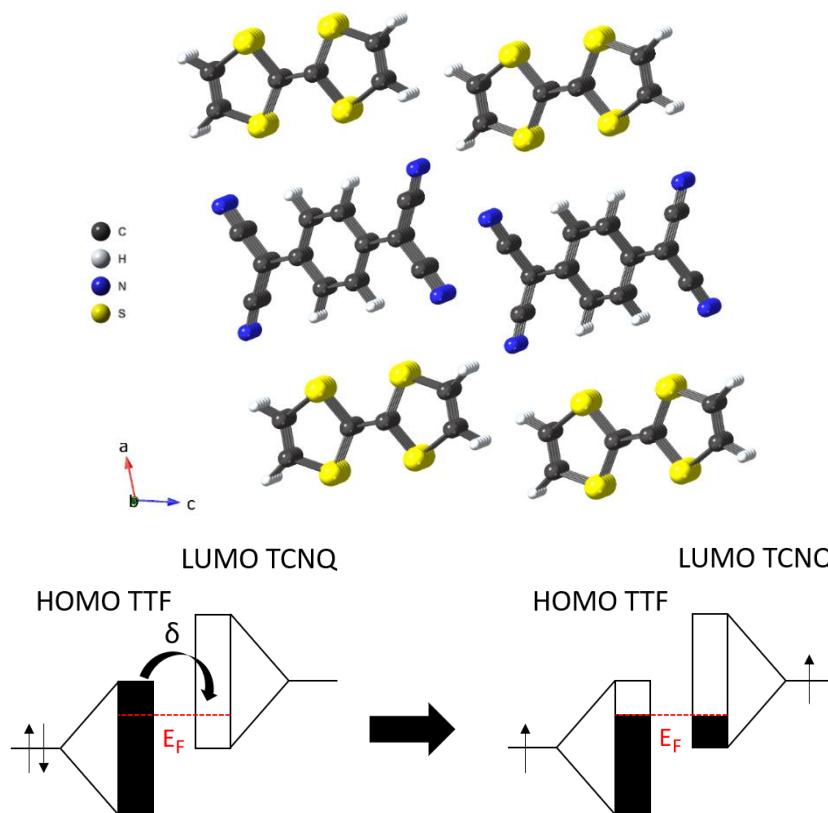


Figure 28, Structure cristalline du TTF-TCNQ et représentation du transfert de charge se produisant en son sein.

En conséquence de ce transfert de charge partiel prenant place au sein de ce matériau, chaque pile de donneur et d'accepteur peut être identifiée à un mélange de TTF^0 ; $\text{TTF}^{\bullet+}$ et de TCNQ^0 ; $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ et c'est pourquoi ces composés et ses analogues sont souvent nommés « matériaux à valence mixte ».

IV.5.4 MOFs conducteurs à base de dérivés de TTF

La grande richesse de groupements fonctionnels pouvant décorer le cœur TTF a permis la synthèse de nombreux TTFs dont certains possédant des unités coordinantes.⁵⁶ Au regard des propriétés intéressantes de ce cœur soufré dans les sels à transfert de charge, certains groupes se sont intéressés à l'élaboration de systèmes étendus de type MOF à travers l'utilisation de TTFs coordinants.

La formation de polymères de coordination 3D poreux grâce à des TTFs coordinants a été initiée en 2010 par le groupe de Férey *et al.* en 2010 qui a rapporté la synthèse de réseau 3D en combinant un cœur TTF portant quatre fonctions acides carboxyliques en présence de cations alcalins (Figure 29).

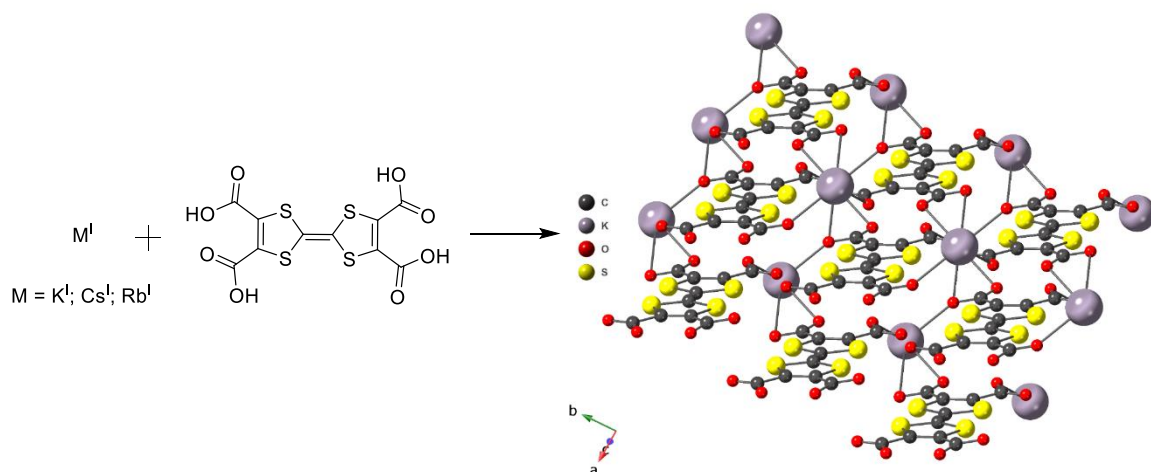


Figure 29, Structure cristalline du système MIL-133(K) synthétisé par Férey *et al.*⁵⁷

Les différents polymères de coordination synthétisés MIL-133 (K ; Cs ; Rb) présentent des empilements décalés des dérivés de TTF dans lesquels des contacts S●●S courts compris entre 3,6 Å et 3,8 Å sont observés. Les mesures de conductivité réalisées sur le composé MIL-133(K) sont de l'ordre de 10^{-3} S/cm avec $E_a = 0,22$ eV.

L'un des premiers exemples de MOFs conducteurs montrant un caractère « à travers l'espace » de la conductivité a été développé en 2012 par Dinca *et al.*⁵⁸ Ce MOF 3D a été synthétisé en combinant un ligand redox-actif dérivé du TTF le H₄TTFTB (tetrathiafulvalène-tétrabenzate) avec du Zn(NO₃)₂ dans des conditions solvothermales. Ce matériau possède une porosité permanente mesurée par BET de 662 m²/g et des mobilités de charge de l'ordre de 0,2 cm².V⁻¹.s⁻¹ se situant dans la gamme des mobilités de charge des semi-conducteurs organiques (10⁻⁵ à 10 cm².V⁻¹.s⁻¹).

Les études sur ce système ont ensuite été approfondies par le même groupe à travers la synthèse d'analogues *isostructuraux* (Figure 30).⁵⁹ Au sein de ces architectures, les cœurs soufrés adoptent un mode d'empilement hélicoïdal 1D dans lesquels des contacts S●●S avec des distances similaires à celles observées dans le sel TTF-TCNQ sont présents (de 3,653(2) Å et 3,773(2) Å). La conductivité de ces matériaux a été étudiée par des mesures sur monocristal et révèlent une conductivité dépendante des cations utilisés et celles-ci varient entre 10⁻⁶ S/cm et 10⁻⁴ S/cm (augmentant avec le rayon ionique). Étonnement, ces matériaux possèdent une conductivité intrinsèque due à une oxydation partielle de leurs unités redox au cours de la synthèse formant ainsi un MOF à valence mixte (confirmé par spectroscopie RPE).

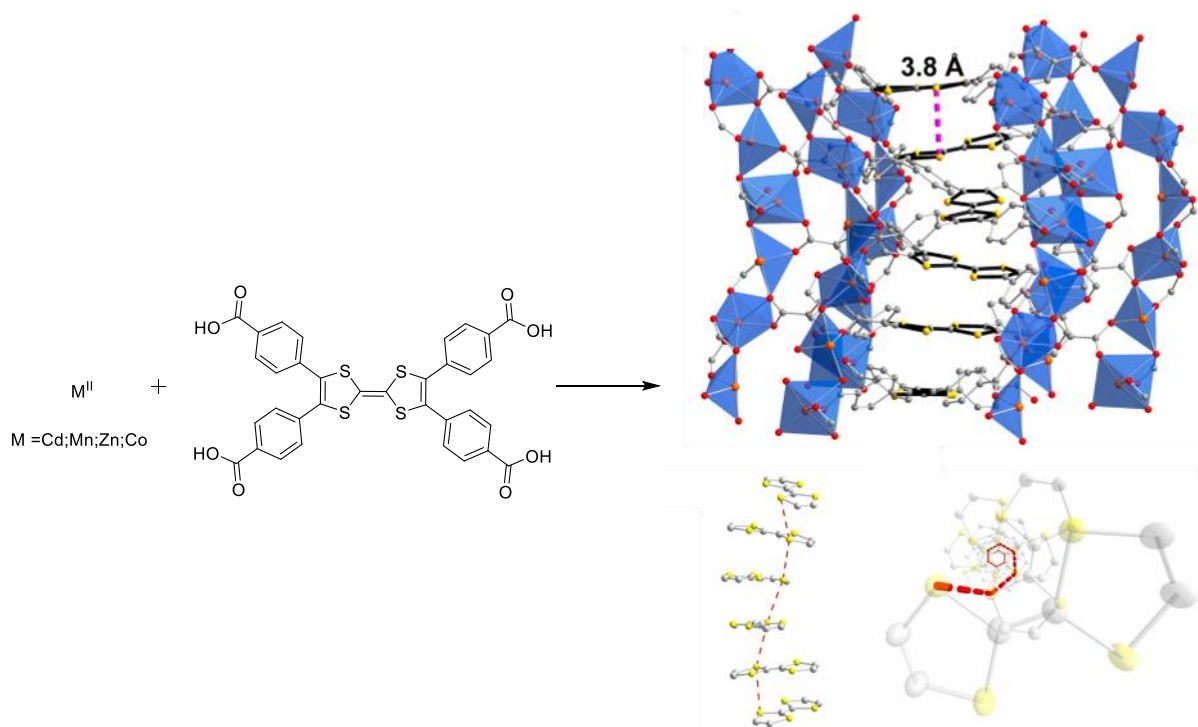


Figure 30, Structure cristalline des MOFs $M_2(\text{TFTB})$ et mode d'empilement des dérivés TTF.^{58,59}

La conductivité de ces matériaux est largement dominée par l'empilement des unités TTFs dans lesquelles les distances entre les TTFs sont suffisamment courtes pour favoriser des dispersions de bandes comme le montrent les calculs DFT effectués sur ces systèmes (Figure 31).

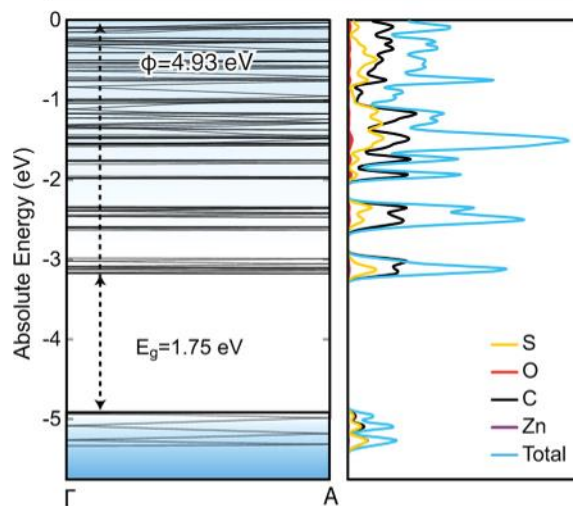


Figure 31, Structure de bandes calculées pour le MOF $\text{Zn}_2(\text{TFTB})$.⁵⁹

D'autres études ont été réalisées par l'équipe de Zuo *et al.* sur des TTFs coordinants portant des groupements de type pyridine. Ces composés sont préparés dans des conditions de synthèse plus douces, par diffusion liquide-liquide (possible grâce à l'utilisation de fonctions pyridyles) de $\text{TTF}-(4\text{Py})_4$ en présence de sels de dicyanamide de fer (II) conduisant à la formation de deux polymorphes.⁶⁰ Le premier système (Figure 32-a) est une architecture 3D présentant une double interpénétration (concept introduit dans le chapitre II) dans lequel aucun contact de type $\text{S}\cdots\text{S}$ n'est présent. Cependant, la deuxième architecture (Figure 32-b) est un système 3D présentant des interactions $\text{S}\cdots\text{S}$

à travers la formation de dimère. Dans ces deux systèmes, les TTFs sont à l'état neutre au sein des réseaux.

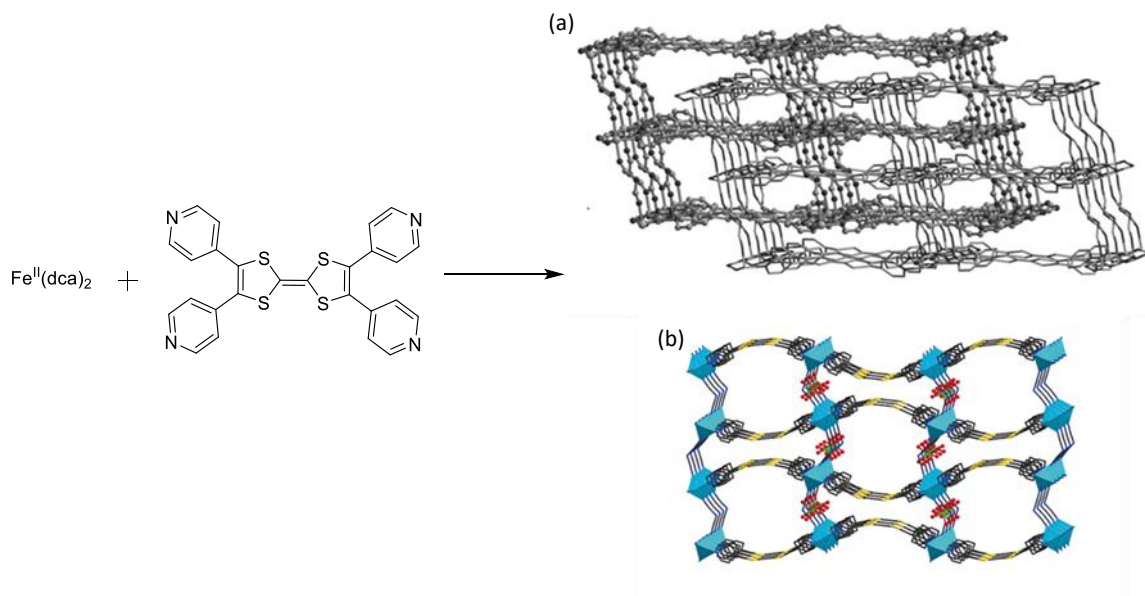


Figure 32, Structures cristallines formées en présence du TTF(py)₄ et de dicyanamide de fer (II).⁶⁰

Les conductivités de ces systèmes sont moins importantes que pour les deux précédents. Néanmoins, l'équipe de Zuo *et al.* a pu démontrer qu'il était possible d'oxyder les dérivés de TTFs au sein du MOF par l'utilisation d'un oxydant comme I₂ et d'observer l'inclusion de molécules de I₃⁻ par diffraction des rayons X sur monocristal. Initialement, la conductivité des systèmes (a) et (b) est de l'ordre de 10⁻⁹ S/cm et 10⁻⁷ S/cm respectivement. L'oxydation des TTFs par l'insertion des molécules oxydantes permet d'augmenter de 2 à 3 ordres de grandeurs les valeurs de conductivité de ces matériaux jusqu'à respectivement 10⁻⁶ S/cm et 10⁻⁵ S/cm. Ces valeurs sont plutôt importantes par rapport aux faibles recouvrements qui peuvent avoir lieu dans ces systèmes et ces études ont démontré que l'oxydation du cœur TTF de façon post-synthétique était possible.

Au-delà des résultats présentés dans cette partie, les systèmes MOF-TTF ont été grandement étudiés et d'autres seront présentés dans le chapitre I.

IV.5.5 Conductivité à travers l'espace : cas des MOFs 2D

Les « MOFs 2D » sont des matériaux formés par l'empilement de polymères de coordination 2D provenant de la combinaison de ligands rigides et plans avec des centres métalliques de géométrie plan carré. Récemment, de nombreux MOFs conducteurs 2D ont été synthétisés dans la littérature et certains de ces réseaux font partie des MOFs possédant les valeurs de conductivité les plus importantes.

La plupart de ces matériaux sont formés à partir de ligands conjugués dérivés du benzène ou du triphénylène (Figure 33). L'aspect intéressant de ces ligands est qu'ils peuvent coordonner les espèces métalliques sous leur forme radicalaire permettant de façon intrinsèque d'augmenter la densité de charge apportée par le ligand.

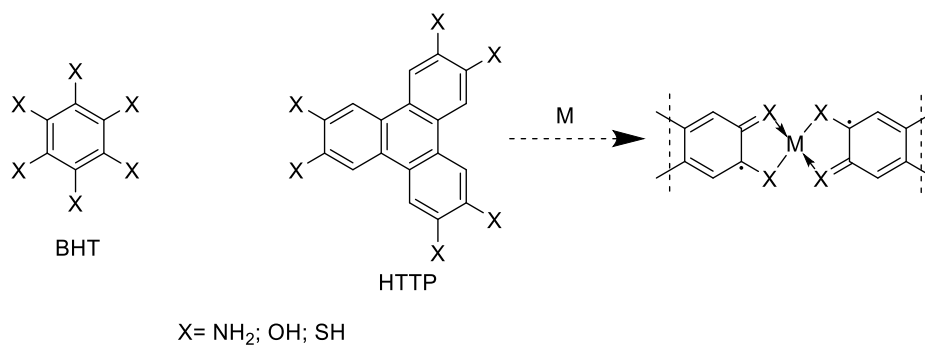


Figure 33, Ligands conjugués utilisés pour synthétiser des MOFs 2D et représentation des espèces radicalaires obtenues après complexation.

L'engouement autour de la synthèse de ce type de MOF a été initié par Yaghi *et al.* en 2012 qui ont rapporté la synthèse de MOFs 2D formés par la combinaison d'ions Co^{II} et Ni^{II} avec de l'hexahydroxytiphenylène ou H₆HHTP (Figure 34). Les structures de ces composés ont été résolues en utilisant des rayonnements synchrotron et ont permis de mettre en évidence l'assemblage à la façon d'un nid d'abeille qu'adoptent ces matériaux dans lesquels des empilements d'HHTP en face à face sont présents. Ces matériaux possèdent des porosités dépendantes du métal, 425 m²/g pour le MOF au Ni^{II} et de 490 m²/g pour l'analogue au Cu^{II}, et des conductivités similaires de l'ordre 1 S/cm. Ces valeurs importantes de conductivité proviennent de l'empilement des ligands HHTP d'environ 3,5 Å à 3,6 Å démontrant la multitude d'interactions π-π au sein de ces systèmes permettant d'excellente délocalisation de charge.

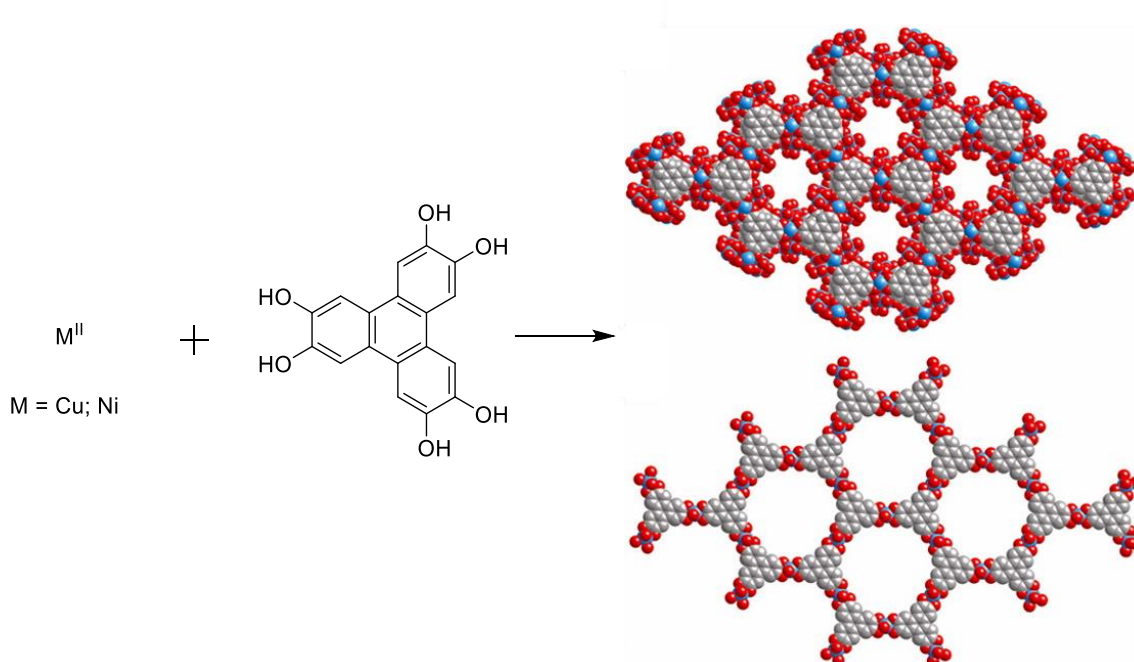


Figure 34, Structures cristallines et vue de l'empilement des MOF 2D synthétisés par Yaghi *et al.*⁶¹

Depuis lors, de nombreux groupes se sont intéressés à l'utilisation de ce type de ligands possédant des connecteurs N ; O ; ou S et de nombreux MOFs 2D conducteurs ont été synthétisés dont certains présentent un comportement métallique traduit par de hautes valeurs de conductivité.

Tableau 1, Comparaison des différents MOFs 2D conducteurs décrits dans la littérature.

Matériaux	Conductivité (T_{amb}) S/cm	BET m^2/g	Ligand	Référence
M_2HHTP (M= Co ; Ni)	0,2	425-490	X = OH	61
$Ni_3(BHT)$	160	-	X = SH	62
$Pd_3(BHT)$	10^{-2}	-	X = SH	63
$Cu_3(BHT)$	1580	non-poreux	X = SH	64
$Pt_3(HHTP)_2$	10^{-6}	391	X = SH	65
$Fe_3(HHTP)_2$	1	591	X = SH	66
$Ni_3(HITP)_2$	58	630	X = NH_2	67

Ces différents MOFs 2D quelques fois appelés « metal-organic graphene analogues » du fait de leur mode d'empilement, et les dérivés de MOF 2D mettant en jeu des ligands possédant des fonctions SH comme connecteurs ont été parmi les plus étudiés. En effet, ces MOFs sont construits grâce à la formation de complexes de dithiolène qui sont déjà bien connus dans la littérature pour leur grande efficacité en tant que matériaux conducteurs.⁶⁸ Parmi tous ces exemples exposés dans le tableau ci-dessus, un des matériaux se distingue, le $Ni_3(HHTP)_2$. En effet, l'empilement des polymères 2D de $Ni_3(HHTP)_2$ génère des dispersions de bandes de l'ordre de 1 eV (Figure 35) !

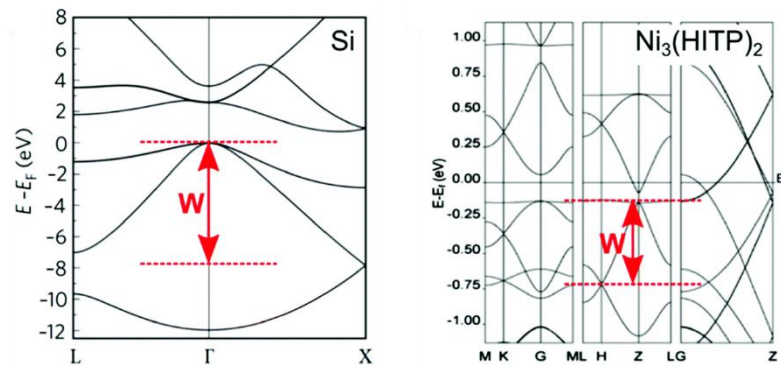


Figure 35, Diagrammes de bandes calculés dans le cas du Silicium et du MOF 2D $Ni_3(HITP)_2$ (X = NH_2).³⁷

Si les valeurs de conductivité augmentent, la porosité quant à elle est quasiment perdue. De plus, pour de nombreux exemples, l'obtention de phases cristallines pures est relativement difficile et de nombreuses mesures de conductivité ont été reportées sur film polycristallin.

V. Projet de thèse

Comme présenté dans ce chapitre, la balance entre conservation de la porosité et haute valeur de conductivité est difficile à contrôler. L'utilisation de dérivés redox-actifs possédant des radicaux stables semblent être une voie prometteuse pour la construction de MOFs conducteurs. La stabilité des radicaux cations des dérivés de TTFs coordinants est un bon moyen d'introduire dans les MOFs une grande densité de charge. De plus, ces unités ont une forte tendance à former des empilements à l'état solide indispensables à la formation d'un chemin de conductivité. Cette tendance a été étudiée dans cette thèse à travers deux approches utilisant divers principes empruntés à la tectonique moléculaire : l'interpénétration et l'interdigitation. Ces stratégies seront employées à travers l'utilisation de différents nœuds métalliques et de tectons tétra- et bi-dentates.

Dans une première partie, des TTFs tétra-dentates comprenant des fonctions thio-éther pyridine ou thio-pyridine ont été employés dans une stratégie visant à former des empilements de TTFs à travers la formation de systèmes interpénétrés. Les interactions entre les unités TTFs à l'état cristallin ont été étudiées et les propriétés des polymères de coordination synthétisés seront exposées.

Dans un second temps, la mise en œuvre de la stratégie d'interdigitation à travers l'utilisation de TTFs bi-dentates dissymétriques a été étudiée. L'efficacité de cette stratégie et les études spectroscopiques ainsi que les propriétés de conductivité des polymères de coordination formés ont été explorées.

Pour finir, la transposition de la stratégie d'interdigitation à des propriétés cibles différentes a été étudiée grâce à l'utilisation de complexes de dithiolène homo- et hétéroleptiques.

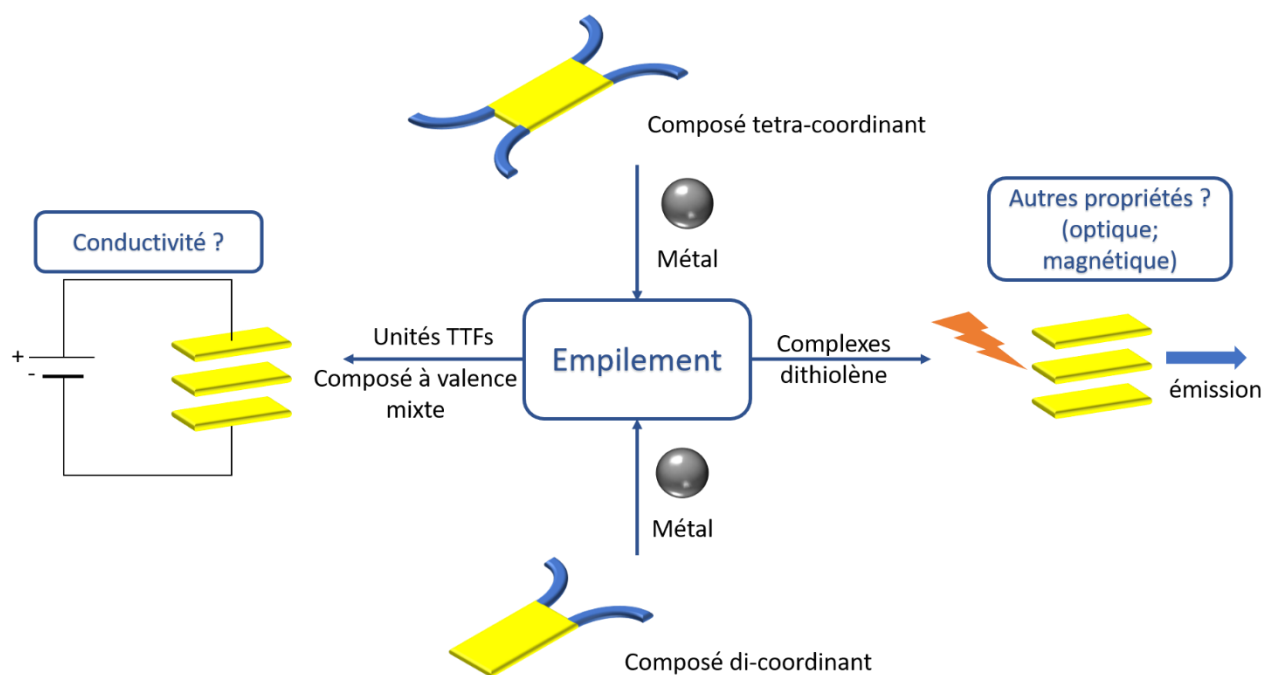


Figure 36, Représentation schématique des approches suivies au cours de cette thèse.

Références

- (1) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2889.
- (2) Mann, S. *Nature* **1993**, *365*, 499.
- (3) Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313.
- (4) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- (5) Félix, O.; Hosseini, M. W.; Cian, A. D.; Fischer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 102.
- (6) Marinescu, G.; Ferlay, S.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11209.
- (7) Adolf, C. R. R.; Ferlay, S.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15390.
- (8) Hoskins, B. F.; Robson, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- (9) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- (10) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001.
- (11) He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
- (12) Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- (13) García-García, P.; Müller, M.; Corma, A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2979.
- (14) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *157*, 131.
- (15) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (16) Saha, D.; Bao, Z.; Jia, F.; Deng, S. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1820.
- (17) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *329*, 424.
- (18) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- (19) Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- (20) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- (21) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (22) Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2007**, 2820.
- (23) Vermoortele, F.; Bueken, B.; Le Bars, G.; Van de Voorde, B.; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; Kirschhock, C.; De Vos, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465.
- (24) Nickerl, G.; Henschel, A.; Grünker, R.; Gedrich, K.; Kaskel, S. *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83*, 90.
- (25) Huang, Y.-Q.; Ding, B.; Song, H.-B.; Zhao, B.; Ren, P.; Cheng, P.; Wang, H.-G.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. *Chem. Commun.* **2006**, 4906.
- (26) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126.
- (27) Dechambenoit, P.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3249.
- (28) Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704.
- (29) Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Sculler, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1023.
- (30) Kaye, S. S.; Choi, H. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16921.
- (31) Semiconductor Industry Association International Roadmap for Semiconductors.
- (32) Jortner, J.; Ratner, M. *Molecular Electronics*; Blackwell Science; Oxford, **1997**.
- (33) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.
- (34) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. *Nature Nanotech.* **2012**, *7*, 699.
- (35) Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243.
- (36) Allendorf, M. D.; Schwartzberg, A.; Stavila, V.; Talin, A. A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11372.

- (37) Stassen, I.; Burtch, N.; Talin, A.; Falcaro, P.; Allendorf, M.; Ameloot, R. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185.
- (38) Takaiishi, S.; Hosoda, M.; Kajiwarra, T.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, A.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048.
- (39) Sun, L.; Campbell, M. G.; Dincă, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
- (40) Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1.
- (41) Holliday, B. J.; Swager, T. M. *Chem. Commun.* **2005**, 23.
- (42) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- (43) Sun, L.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8185.
- (44) Sun, L.; Hendon, C. H.; Minier, M. A.; Walsh, A.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6164.
- (45) Talin, A. A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; Gabaly, F. E.; Yoon, H. P.; Léonard, F.; Allendorf, M. *D. Science* **2014**, *343*, 66.
- (46) Erickson, K. J.; Léonard, F.; Stavila, V.; Foster, M. E.; Spataru, C. D.; Jones, R. E.; Foley, B. M.; Hopkins, P. E.; Allendorf, M. D.; Talin, A. A. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3453.
- (47) Schneider, C.; Ukaj, D.; Koerver, R.; Talin, A. A.; Kieslich, G.; Pujari, S. P.; Zuilhof, H.; Janek, J.; Allendorf, M. D.; Fischer, R. A. *Chem. Sci.* **2018**.
- (48) Gándara, F.; Uribe-Romo, F. J.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Lei, L.; Cheng, R.; Duan, X.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595.
- (49) Park, J. G.; Aubrey, M. L.; Oktawiec, J.; Chakarawet, K.; Darago, L. E.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8526.
- (50) Sun, L.; Hendon, C. H.; Park, S. S.; Tulchinsky, Y.; Wan, R.; Wang, F.; Walsh, A.; Dincă, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4450.
- (51) Dong, H.; Fu, X.; Liu, J.; Wang, Z.; Hu, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158.
- (52) Ferraris, John.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- (53) Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453.
- (54) Wudl, F.; Wobschall, D.; Hufnagel, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670.
- (55) Acker, D. S.; Hertler, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3370.
- (56) Lorcy, D.; Bellec, N.; Fourmigué, M.; Avarvari, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398.
- (57) Nguyen, T. L. A.; Demir-Cakan, R.; Devic, T.; Morcrette, M.; Ahnfeldt, T.; Auban-Senzier, P.; Stock, N.; Goncalves, A.-M.; Filinchuk, Y.; Tarascon, J.-M.; Férey, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7135.
- (58) Narayan, T. C.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932.
- (59) Park, S. S.; Hontz, E. R.; Sun, L.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Van Voorhis, T.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774.
- (60) Wang, H.-Y.; Ge, J.-Y.; Hua, C.; Jiao, C.-Q.; Wu, Y.; Leong, C. F.; D’Alessandro, D. M.; Liu, T.; Zuo, J.-L. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5557.
- (61) Hmadeh, M.; Lu, Z.; Liu, Z.; Gándara, F.; Furukawa, H.; Wan, S.; Augustyn, V.; Chang, R.; Liao, L.; Zhou, F.; Perre, E.; Ozolins, V.; Suenaga, K.; Duan, X.; Dunn, B.; Yamamoto, Y.; Terasaki, O.; Yaghi, O. M. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511.
- (62) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Kusamoto, T.; Pal, T.; Fukui, N.; Hoshiko, K.; Shimojima, T.; Wang, Z.; Hirahara, T.; Ishizaka, K.; Hasegawa, S.; Liu, F.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357.
- (63) Pal, T.; Kambe, T.; Kusamoto, T.; Foo, M. L.; Matsuoka, R.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 1255.
- (64) Huang, X.; Sheng, P.; Tu, Z.; Zhang, F.; Wang, J.; Geng, H.; Zou, Y.; Di, C.; Yi, Y.; Sun, Y.; Xu, W.; Zhu, D. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7408.
- (65) Cui, J.; Xu, Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3986.
- (66) Dong, R.; Han, P.; Arora, H.; Ballabio, M.; Karakus, M.; Zhang, Z.; Shekhar, C.; Adler, P.; Petkov, P. S.; Erbe, A.; Mannsfeld, S. C. B.; Felsner, C.; Heine, T.; Bonn, M.; Feng, X.; Cánovas, E. *Nature Mater.* **2018**, *17*, 1027.
- (67) Sun, L.; Liao, B.; Sheberla, D.; Kraemer, D.; Zhou, J.; Stach, E. A.; Zakharov, D.; Stavila, V.; Talin, A. A.; Ge, Y.; Allendorf, M. D.; Chen, G.; Léonard, F.; Dincă, M. *Joule* **2017**, *1*, 168.
- (68) Kusamoto, T.; Nishihara, H. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 419.

Chapitre I
Vers la formation de systèmes
interpénétrés conducteurs

Table des matières

I.	Le phénomène d'interpénétration dans les MOFs.....	33
II.	Exemples d'interpénétration dans des systèmes MOF-TTF.....	34
III.	Conception et premiers résultats.....	35
III.1	Utilisation de piliers inorganiques pour la formation de MOF-TTF interpénétrés.....	35
III.2	Résultats préliminaires.....	36
III.3	Vers des ligands TTFs flexibles.....	38
III.3.1	Synthèse de TTFs coordinants flexibles.....	38
III.3.2	Propriétés électrochimiques du TTF-3	40
III.3.3	Formation de réseaux de coordination.....	41
III.3.4	Diminuer le nombre de fonctions coordinantes pour favoriser l'interpénétration.....	44
IV.	Modulation de la flexibilité à travers la modification des espaceurs.....	46
IV.1	Conception du tecton et synthèse.....	47
IV.2	Propriétés électrochimiques du TTF-5	48
IV.3	Formation de polymères de coordination.....	49
IV.3.1	Premiers résultats.....	49
IV.3.2	Polymères de coordination à base de cadmium (II).....	50
IV.3.3	Cas particulier des contre-ions thiocyanates.....	54
V.	Conclusion.....	63
	Références.....	65

Dans ce chapitre, nous nous intéressons exclusivement à des dérivés de TTFs dit « flexibles » et à l'empilement de ces composés à travers l'utilisation d'un phénomène couramment observé dans la synthèse d'architectures de type MOF : l'interpénétration.

I. Le phénomène d'interpénétration dans les MOFs

L'interpénétration désigne l'enchevêtrement de deux ou plusieurs systèmes l'un dans l'autre (Figure 1). Ce phénomène n'est pas uniquement observé pour les MOFs mais aussi dans d'autres systèmes et a fait l'objet de nombreuses études et découvertes majeures (rotaxanes, caténanes).¹ Dans la synthèse de réseaux de coordination poreux, l'apparition de ce phénomène est principalement due aux cavités formées favorisant par effet d'entropie l'insertion d'un second réseau de coordination dans le premier (interpénétration d'ordre 2).

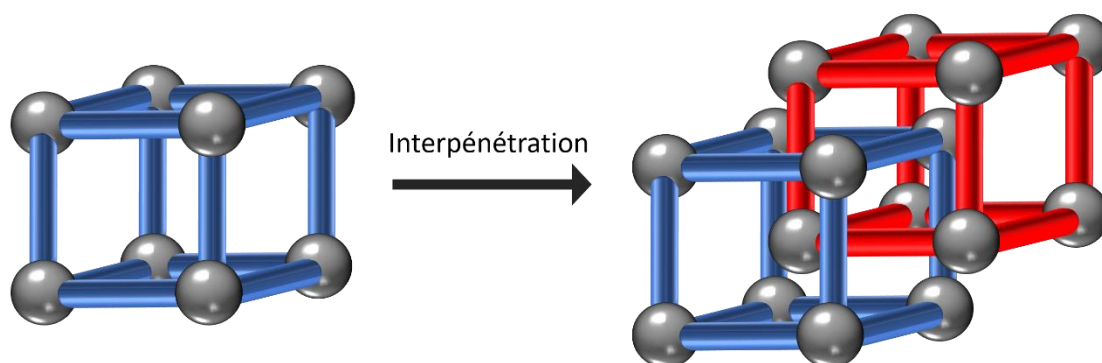


Figure 1, Représentation schématique du phénomène d'interpénétration (d'ordre 2).

Cette relation entre taille des cavités et interpénétration a été observée, par exemple, dans les travaux de Yaghi *et al.* qui ont cherché à synthétiser des architectures *isoréticulaires* au MOF-5 (Figure 2).² En effet, en utilisant des ligands ditopiques de plus en plus longs, il a été démontré qu'il était possible de former des réseaux conservant la forme cubique caractéristique du MOF-5 et qui possèdent des surfaces spécifiques de plus en plus grandes. Le challenge dans la synthèse de ces réseaux est de conserver la topologie cubique du MOF en augmentant les valeurs de porosité, tout en empêchant la formation de réseaux interpénétrés. Ce phénomène, qui est, dans ce cas, parasite, diminue le volume des cavités et peut donc parfois diminuer la performance de ces matériaux pour des applications en stockage de gaz.

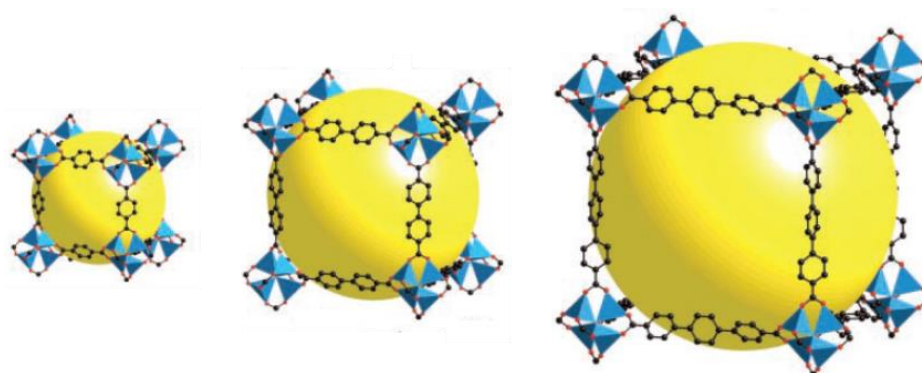


Figure 2, Illustration de l'effet de l'augmentation de la taille des ligands sur le volume des cavités.²

Au premier abord, l'interpénétration semble être un phénomène indésirable concernant des réseaux poreux interagissant avec les gaz. Néanmoins, des exemples décrits dans la littérature montrent que certains réseaux interpénétrés peuvent présenter des stabilités ainsi que des sélectivités importantes notamment sur l'adsorption de H_2 .³⁻⁶

Cette modification des propriétés a fait émerger de nombreuses études cherchant à moduler l'apparition de réseaux interpénétrés dans la synthèse de MOFs.⁷⁻⁹ Le contrôle de ce phénomène reste difficile car aucune règle générale n'existe pour prédire le degré d'interpénétration. Pour autant, quelques revues publiées sur le sujet ont tenté de condenser différents paramètres. L'accumulation de ces données a permis d'attribuer la formation de réseaux interpénétrés aux conditions réactionnelles (solvants, températures, concentrations) et/ou à la présence d'interactions supramoléculaires entre les différents réseaux interpénétrés.^{10,11}

II. Exemples d'interpénétration dans des systèmes MOF-TTF

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur la synthèse de matériaux de type MOF-TTF et les phénomènes d'interpénétration observés dans ces systèmes. Parmi les études réalisées sur les polymères de coordination à base de TTF coordinants, quelques exemples présentent des réseaux possédant différents degrés d'interpénétration influencés par la formation d'interactions de van der Waals et de contacts S●●S.

En 2015, le groupe de Zuo *et al.* a décrit une série de polymères de coordination basés sur un dérivé de TTF coordinant présenté en introduction, le TTF-(4Py)₄.¹² Deux de ces réseaux, synthétisés dans des conditions de diffusion liquide-liquide par combinaison du dérivé de TTF avec respectivement comme sel $Mn(NCS)_2$ ou $CuClO_4$, sont présentés sur la Figure 3.

Le premier réseau synthétisé et présenté sur la Figure 3-(a) est un polymère de coordination 2D pour lequel aucune interaction entre les cœurs soufrés n'a été observée.

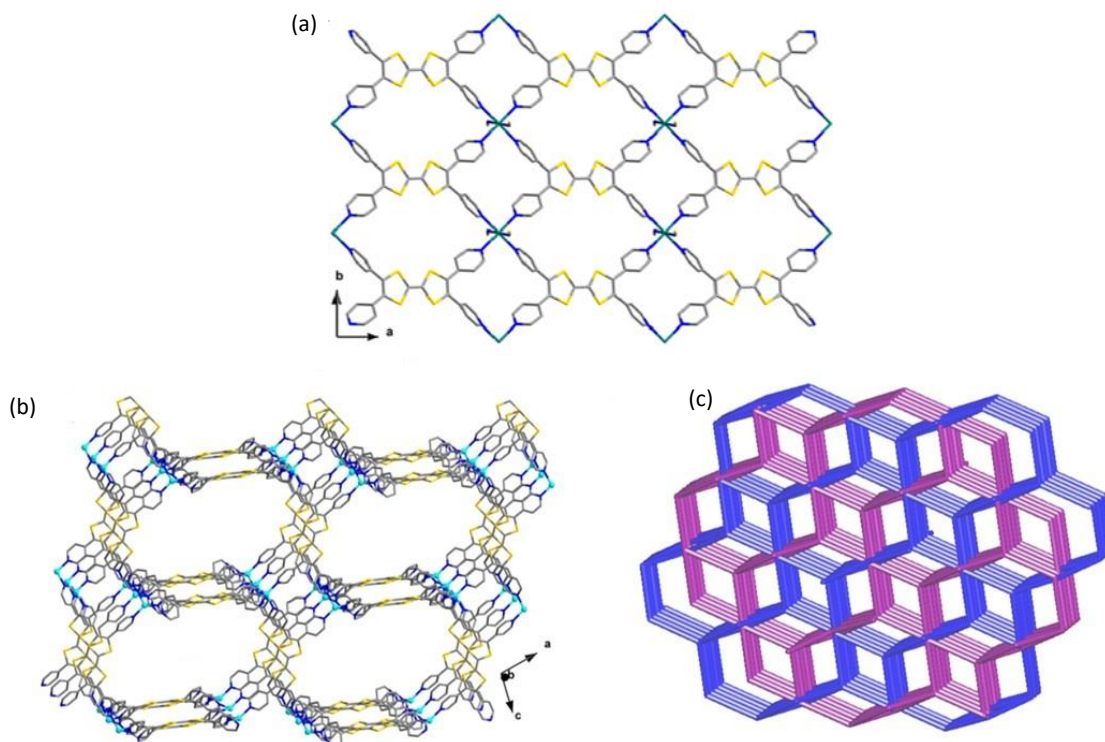


Figure 3, Structure cristalline de deux exemples de réseaux synthétisés par Zuo *et al.* ; (a) réseau formé à partir de $Mn(NCS)_2$; (b) réseau formé à partir de $CuClO_4$; (c) illustration de l'interpénétration du réseau (b).¹²

Le second système présente, quant à lui, une double interpénétration dans lequel les TTFs sont perpendiculaires les uns aux autres et sont distants de 3,4 Å à 3,8 Å (équivalent à la phase Tau dans la chimie des TTFs).¹³ Les distances courtes entre les différentes unités TTFs au sein du réseau viennent soutenir le double degré d'interpénétration grâce à des interactions de van der Waals. L'unité TTF plane utilisée dans la synthèse de ce réseau de coordination se trouve à l'état neutre d'après les distances C=C centrales observées (1,343(8) Å).

L'équipe de Zhu *et al.* a rapporté la synthèse d'un polymère de coordination 3D de forme diamant à travers l'utilisation d'un analogue du dérivé de TTF présenté ci-dessus qui possède seulement deux fonctions pyridine en *trans*. Ce MOF huit fois interpénétré est synthétisé dans des conditions de diffusion liquide-liquide en combinant des sels de perchlorate de cuivre (I) avec le TTF-(4Py)₂ (Figure 4).

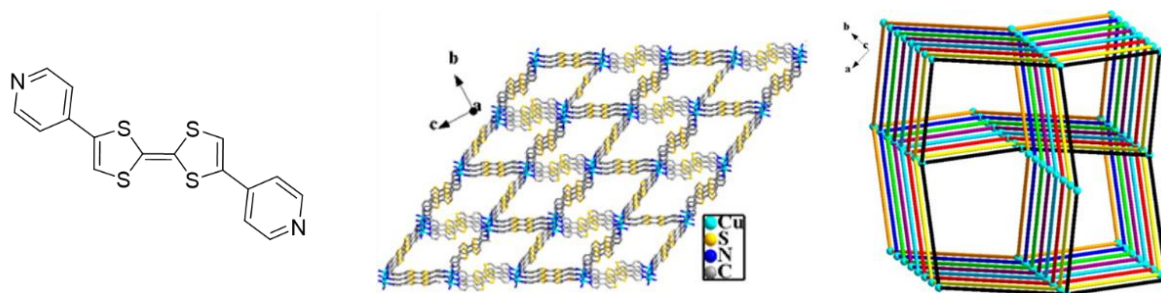


Figure 4, Structure cristalline de type diamant d'un MOF-TTF huit fois interpénétré synthétisé à partir de TTF-(4Py)₂ et de perchlorate de cuivre (I).¹⁴

Ce degré conséquent d'interpénétration est assisté par des interactions S••S courtes avec des distances entre les atomes de soufre de 3,33 Å au sein d'empilements décalés de TTF-(4py)₂ (ressemblant à la phase θ des sels de BEDT-TTF).¹⁵ Il est à noter ici que la suppression de deux fonctions coordinantes a permis au groupe de Zhu *et al.* de former un réseau possédant un degré plus important d'interpénétration et ce dans les mêmes conditions réactionnelles que pour le composé décrit par Zuo *et al.* (Figure 3).

A l'état solide, les propriétés électrochimiques intrinsèques du TTF sont conservées. Des études théoriques et photoélectriques sur ce matériau ont démontré que la réponse expérimentale du TTF est plus importante après coordination avec du cuivre (I). Étonnamment, les propriétés de conductivité de ce composé n'ont pas été étudiées.

Les résultats exposés dans cette partie montrent que des systèmes de type MOF-TTF interpénétrés sont réalisables et, de surcroit, peuvent être des architectures stables conservant les propriétés intrinsèques du TTF. Les interactions de van der Waals entre les cœurs TTFs semblent être suffisantes pour induire des phénomènes d'interpénétration. Ces résultats nous ont encouragés quant à la possibilité d'utiliser l'interpénétration dans la formation d'empilements de TTFs au sein d'architectures de type MOF.

III. Conception et premiers résultats

III.1 Utilisation de piliers inorganiques pour la formation de MOF-TTF interpénétrés

Un exemple de réseau de coordination interpénétré synthétisé au laboratoire par Mei-Jin Lin est présenté sur la Figure 5.¹⁶ Ce réseau est une architecture cuboïde doublement interpénétrée formée par réaction entre un sel de Zn(SiF₆) en présence de 2,6-di(pyridin-4-yl)naphthalene. Ce système est composé de piliers inorganiques pour lesquels les centres métalliques sont distants de 7,523(1) Å. La

présence de grandes cavités favorise une interpénétration du réseau par un deuxième réseau identique. Les distances entre les parties naphthalène du tecton comprises entre 3,711(4) Å et 3,963(4) Å montrent la présence d'interactions π - π assistant l'interpénétration.

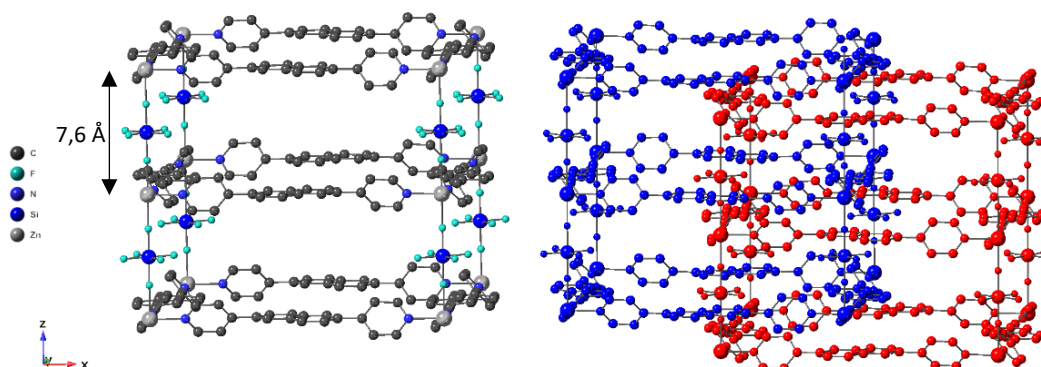


Figure 5, Structure cristalline d'un MOF, obtenu au laboratoire, à base de $Zn(SiF_6)$ de forme cuboïde présentant une interpénétration double.¹⁶

Les distances observées entre les unités organiques des deux réseaux interpénétrés de ce MOF nous ont encouragés à tenter de reproduire cette architecture en utilisant des tectons analogues dérivés du TTF. En effet, ces distances entre les connecteurs organiques sont équivalentes aux distances observées entre les TTFs dans le sel à transfert de charge type TTF-TCNQ. Les piliers inorganiques de type $M(SiF_6)$ semblent être de bons candidats pour former des MOFs conducteurs à base de dérivés de TTF dans lesquels l'empilement des cœurs TTFs serait modulé par interpénétration. En plus de favoriser un empilement, de tels systèmes pourraient être suffisamment stables tout au long du processus nécessaire à la génération de porteurs de charge (manipulation en dehors de la solution et oxydation).

III.2 Résultats préliminaires

Des travaux préliminaires portant sur la synthèse de dérivés de TTFs possédant deux fonctions coordinantes du type 4-pyridine ont été réalisés par David Klein dans le cadre de son stage de master au laboratoire. Le premier objectif était de synthétiser un TTF bidentate structurellement équivalent au ligand utilisé par Mei-Jin Lin au laboratoire (Figure 6).¹⁶ De surcroit, les études sur ce connecteur organique publiées dans la littérature en parallèle de cette thèse montrent que ce TTF peut mener à la formation de MOFs interpénétrés (Figure 4).¹⁴

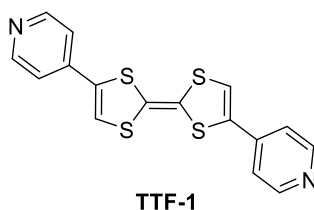


Figure 6, TTF coordinant envisagé pour la formation de réseaux *isoréticulaires* au réseau cuboïde à base de $Zn(SiF_6)$ élaboré antérieurement au laboratoire.

La synthèse de ce composé est adaptée de la littérature et est présentée sur la Figure 7.¹⁷ Par substitution radicalaire entre l'acetyl 4-pyridine et de l'acide bromhydrique, un mélange de deux sels de pyridinium est obtenu. Ce mélange est mis à réagir sans purification avec de l'O-isopropyle carbonodithioate de potassium pour former le composé **A** avec un rendement de 95%. Ce composé est ensuite traité en milieu acide pour former la dithiolone **B** avec un rendement de 78%. Enfin, le

composé **B** est homocouplé en présence de $P(OEt)_3$ dans le toluène pour former préférentiellement le **TTF-1** avec un rendement de 52%. Comme décrit dans la littérature, la forme *trans* du TTF est préférentiellement formée.¹⁸

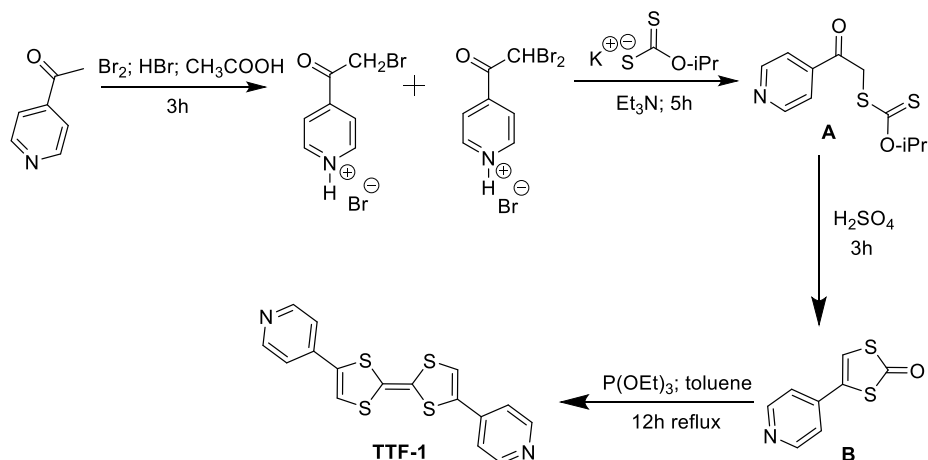


Figure 7, Schéma synthétique pour l'obtention du **TTF-1**.

Le TTF ainsi obtenu a été mis à réagir dans des conditions de diffusion liquide-liquide dans le $CHCl_3$ en présence d'une solution de $ZnSiF_6$ dans différents alcools, malheureusement, aucun cristal n'a pu être obtenu. La solubilité du **TTF-1** étant très faible dans les solvants halogénés et dans les solvants organiques polaires (DMF, DMSO), peu de variations des conditions de cristallisation ont pu être explorées pour obtenir un réseau analogue aux travaux de Mei-Jin Lin. Le **TTF-1** a pu néanmoins cristalliser en un réseau 2D en présence de $Co(NCS)_2$ pour former un matériau triplement interpénétré (Figure 8).

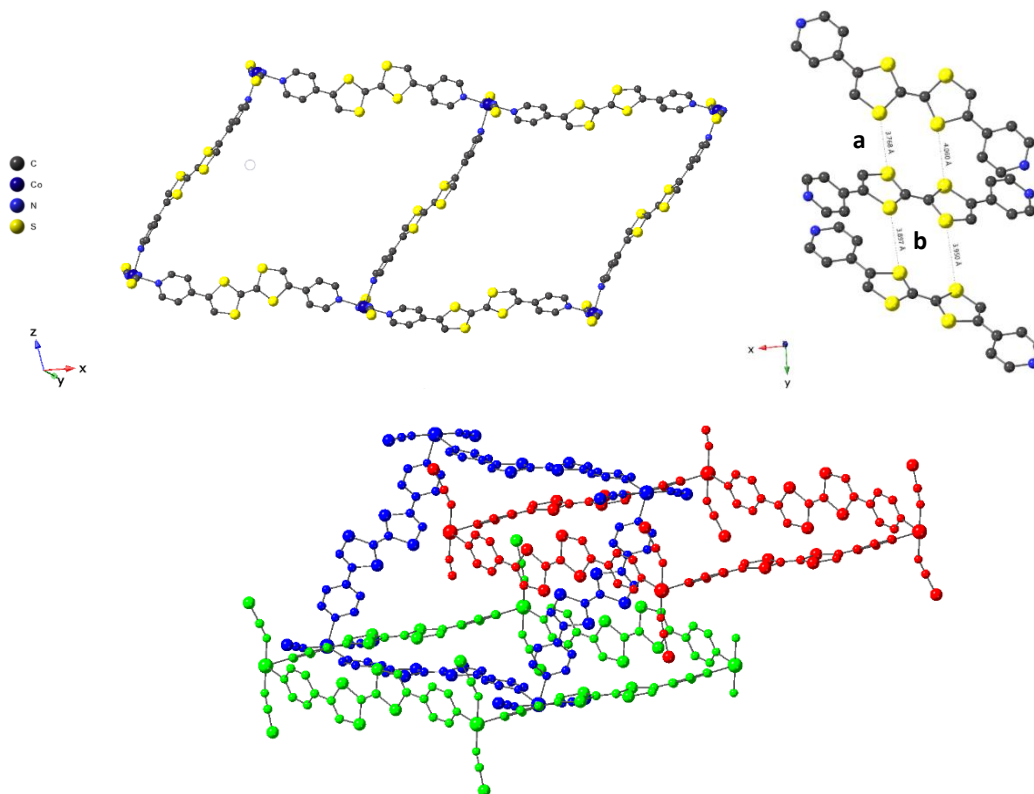


Figure 8, Structure cristalline du réseau $[(TTF-1)_2-Co(NCS)_2](CHCl_3)_4$, représentation de la triple interpénétration au sein du réseau et de l'empilement des dérivés **TTF-1**.

Le réseau 2D [(**TTF-1**)₂-Co(NCS)₂](CHCl₃)₄ ainsi formé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *P2₁/c*. Les ions cobalt (III) adoptent une géométrie octaédrique, quatre unités pyridyles provenant de quatre ligands différents coordinent la base carrée et les positions apicales sont occupées par des anions thiocyanates. Les grandes cavités du réseau (33 Å sur 19 Å) favorisent une triple interpénétration du système, qui ne supprime pas pour autant la porosité du réseau et des canaux accueillant des molécules de chloroforme sont encore présents. L'interpénétration de ces trois réseaux est assistée par des contacts S••S compris entre 3,767(1) Å pour les plus courts et 4,060(1) Å pour les plus longs conduisant à la formation d'empilements de TTFs.

Les études sur les systèmes non-interpénétrés et interpénétrés présentés sur les Figure 3-(a) et Figure 4 issues de la littérature montrent que la suppression de deux fonctions coordinantes semble favoriser la formation de matériaux interpénétrés et cette hypothèse semble se confirmer par les résultats exposés dans cette partie.

Ces contacts S••S décalés entre les différents cœurs soufrés se rapprochent des distances entre les TTFs dans les sels à transfert de charge. Cependant, le système perd son intégrité structurale une fois retiré de la solution mère, rendant difficile d'éventuelles études des propriétés de conduction. La faible stabilité de ce composé à l'air ambiant est surprenante au regard de la triple interpénétration du réseau.

Un inconvénient majeur dans l'utilisation du **TTF-1** est sa faible solubilité dans les solvants organiques. De ce fait, peu de variations des conditions de cristallisation ont pu être explorées et peu de structures ont pu être obtenues. De plus, ce ligand TTF, comme illustré précédemment, a été grandement étudié dans la littérature en parallèle de cette thèse.¹⁴ Par conséquent, nous nous sommes orientés vers de nouveaux TTFs coordinants.

III.3 Vers des ligands TTFs flexibles

Tandis que la vaste majorité des TTFs coordinants utilisés dans la littérature pour former des MOFs conducteurs sont des unités relativement rigides, nous avons choisi, au regard des premiers résultats obtenus avec le **TTF-1**, de nous orienter vers des dérivés plus flexibles et éventuellement plus solubles. Les différents TTFs envisagés sont présentés sur la Figure 9. L'insertion d'un connecteur thio-éther entre le cœur soufré et les groupes pyridyles permet d'induire de la flexibilité et de la solubilité. De plus, les atomes de soufre supplémentaires apportés par ces groupements pourraient permettre de favoriser la formation de contacts S••S au sein des réseaux de coordination. Enfin, les conformations que peuvent adopter ces ligands à l'état solide grâce à leur flexibilité sont plus variées que celles que peuvent prendre les unités rigides et l'utilisation de ligands flexibles pour la formation de MOF a été démontrée dans la littérature.¹⁹

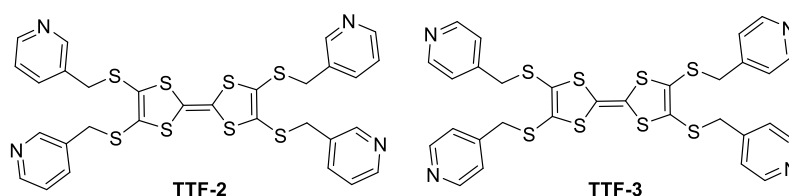


Figure 9, Dérivés coordinants de tétrathiafulvalène envisagés.

III.3.1 Synthèse de TTFs coordinants flexibles

Premièrement, le complexe de Zn(DMIT)₂.TEA₂ est synthétisé avec un rendement de 76% selon un schéma réactionnel mis au point par T.K. Hansen, J. Becher *et al.*²⁰ Les étapes suivantes, selon des protocoles issus de la littérature,²¹ consistent à faire réagir le complexe de Zn(DMIT)₂.TEA₂ sur du 3-

bromopropionitrile dans l'acétonitrile sous reflux pour former la dithiolthione **2** dans un rendement de 99%. Ce composé est ensuite transchalcogéné en présence d'acétate de mercure (II) dans le chloroforme pour former la dithiolone **3** avec un rendement de 83%. Le couplage de pseudo Wittig de ce composé par de la triéthylphosphite à 110 °C permet d'accéder au précurseur **4** avec un rendement de 82%. Enfin, la déprotection des fonctions propionitriles en milieu basique suivie de substitutions nucléophiles par de la 3-chlorométhylpyridine et de la 4-chlorométhylpyridine fournissent les **TTF-2** et **TTF-3** dans des rendements respectifs de 36% et 56%. L'analogue portant quatre fonctions 2-pyridine n'a pas pu être obtenu, malgré plusieurs tentatives.

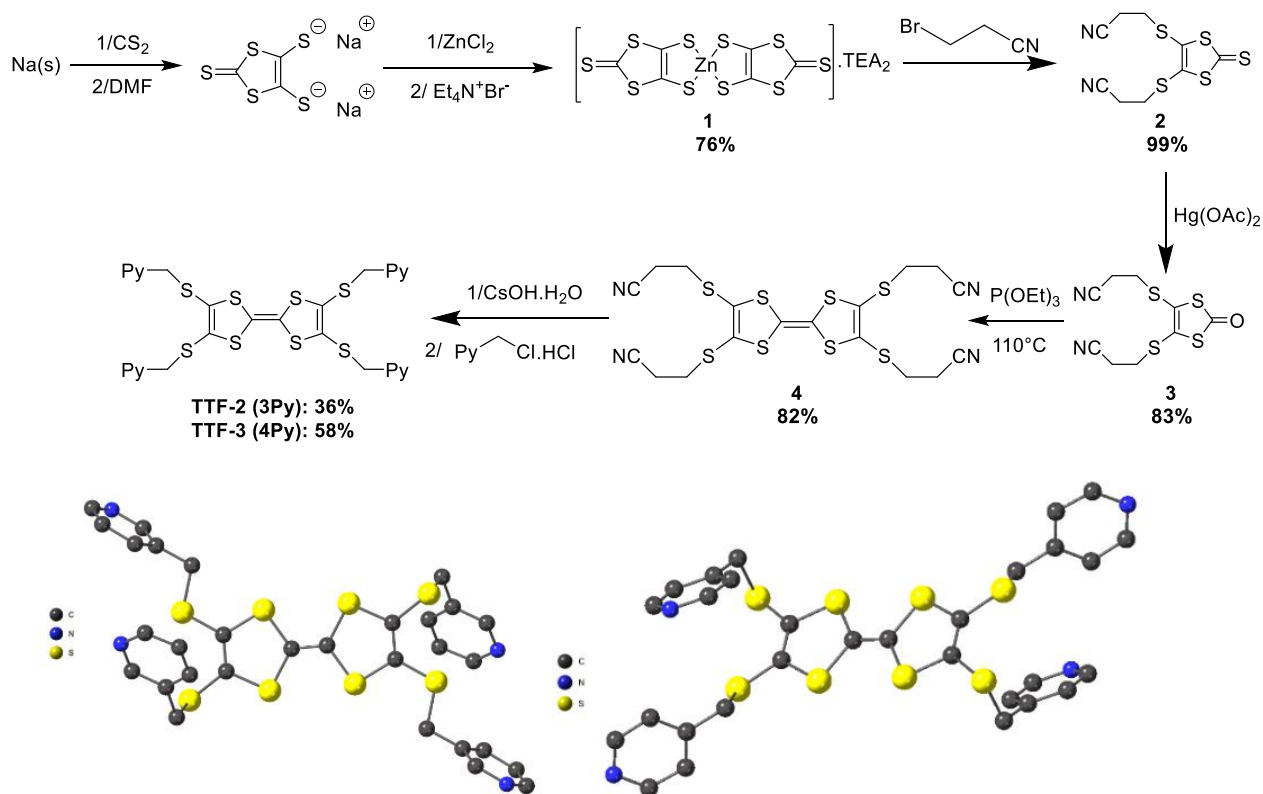


Figure 10, Schéma réactionnel de la formation des **TTF-2** et **TTF-3** et structures cristallines correspondantes.

Des monocristaux du **TTF-2** dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X (système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$) ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange $\text{Et}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ contenant le composé. Dans le cas du **TTF-3**, des monocristaux (système triclinique, groupe d'espace $P-1$) ont été obtenus par diffusion de vapeur d' Et_2O sur une solution du composé dans le chloroforme. Ces deux TTFs cristallisent à l'état neutre comme le suggèrent les distances $\text{C}=\text{C}$ observées et sont complètement plans (Tableau 1). Nous définirons dans cette partie ainsi que tout du long de cette thèse l'angle entre le carbone, l'atome de soufre et le groupement pyridyle comme l'angle α_c et celui adopté au niveau de l'atome de soufre comme l'angle α_s . Finalement, nous définirons l'angle dièdre α_d (ou angle de torsion) comme étant l'angle entre les deux fragments soufrés du cœur TTF (

Figure 11).

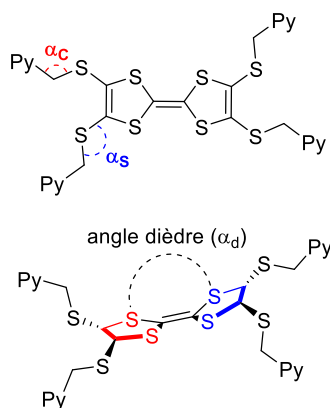


Figure 11, Définition des angles α_c et α_s et de l'angle dièdre α_d .

Tableau 1, Récapitulatif des distances C=C et contacts S••S les plus courts observés à l'état cristallin des **TTF-2** et **TTF-3**

TTF	C=C (Å)	S••S (Å)	α_d (°)	α_s (°)	α_c (°)
TTF-2	1,345(6)	3,912(4)	0	101,2	107,2
				103,7	112,4
TTF-3	1,338(3)	3,826(4)	0	100,4	106,3
				101,6	112,1

III.3.2 Propriétés électrochimiques du **TTF-3**

Les propriétés électrochimiques du **TTF-3** ont été étudiées dans le dichlorométhane par voltampérométrie cyclique avec le Ferrocène comme référence interne (comme tout au long de cette thèse) (Figure 12). Au balayage anodique, le **TTF-3** présente un premier processus redox à $E^{1/2} = 0,22$ V ($\Delta E = 0,14$ V) correspondant à la formation de l'espèce radical-cation et ce processus est réversible. Le second processus à $E^{2/2} = 0,54$ V correspondant à la formation de l'espèce dication est irréversible. Un processus de réduction irréversible est observé à $E = -1,24$ V et peut correspondre à une réduction des groupements pyridyles. Un comportement analogue est observé pour le **TTF-2** dont le voltammogramme est présenté en annexe.

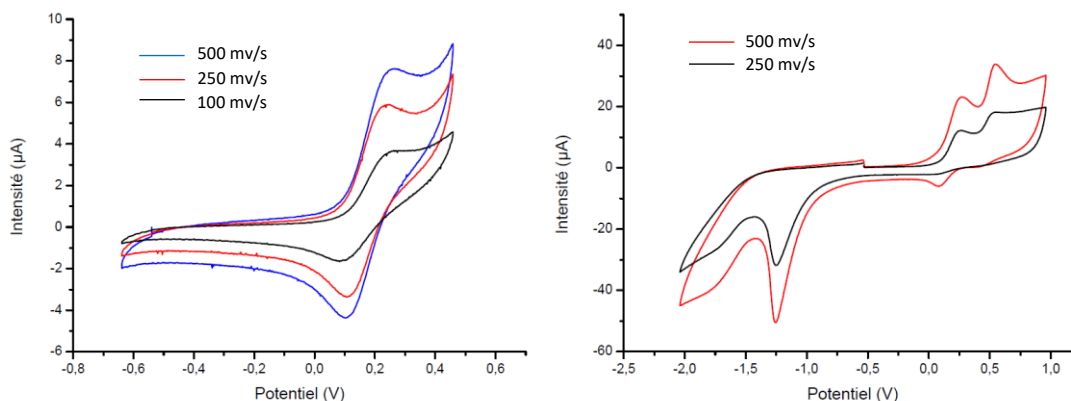


Figure 12, Voltammogrammes du **TTF-3** centré sur le premier processus (à gauche) et sur une fenêtre large (à droite).

De façon surprenante, les dérivés de TTF coordinants synthétisés dans ce chapitre et dans le chapitre II qui portent quatre fonctions pyridine (**TTF-3** et **TTF-5**) présentent des seconds processus d'oxydation

irréversible. Des études supplémentaires ont été effectuées dans différents solvants (CH₂Cl₂, THF, DMF) et à différentes vitesses de balayage mais aucune réversibilité n'a été observée.

III.3.3 Formation de réseaux de coordination

De la même façon que pour le **TTF-1**, la cristallisation de réseaux de coordination en utilisant des piliers inorganiques de type de M(SiF₆) s'est avérée difficile. C'est pourquoi les différents dérivés de TTF synthétisés dans ce chapitre et tout au long de cette thèse ont été mis à réagir avec une large gamme de sels de métaux et de conditions réactionnelles en faisant varier les solvants et les concentrations.

Le **TTF-2** a été cristallisé en présence de ZnI₂ et de CuCl₂ sous la forme de métallamacrocycles présentés sur la Figure 13. Le premier complexe [(**TTF-2**)-(ZnI₂)₂], formé à partir d'ions zinc (II), cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace *P*2₁/*c*. Les ions zinc (II) sont dans une géométrie tétraédrique et sont coordonnés à deux unités pyridine adjacentes du ligand et la sphère de coordination est complétée par deux ions iodures. Le deuxième complexe [(**TTF-2**)-(CuCl-μCl)₂] à base de cuivre (II) cristallise dans le même système cristallin mais dans le groupe d'espace *P*2₁/*n*. Les ions cuivre (II) adoptent une géométrie de pyramide à base carrée déformée. Deux fonctions pyridine en *cis* du ligand coordinent les ions cuivre (II) en *trans* de la base carrée. Les positions vacantes sont occupées par les ions chlorures du sel pontant un des ions cuivre (II) voisin. Dans le cas du complexe de zinc (II), le TTF est complètement plan, tandis que pour le complexe de cuivre (II), le TTF adopte un angle dièdre de 36° révélateur d'une torsion importante du cœur soufré. Au sein de ces complexes, les TTFs cristallisent dans un état neutre comme le suggèrent les distances C=C présentées dans le tableau ci-dessous qui sont équivalentes à la distance observée pour le **TTF-2** seul.

Tableau 2, Récapitulatif des distances au sein des complexes dinucléaires du **TTF-2**

Composé	C=C (Å)	α _d (°)	α _s (°)	α _c (°)
[(TTF-2)-(ZnI ₂) ₂]	1,347(5)	0	97,1 102,7	112,4 115,1
[(TTF-2)-(CuCl-μCl) ₂]	1,350(3)	36	99,1 102,7	113,4 114,6

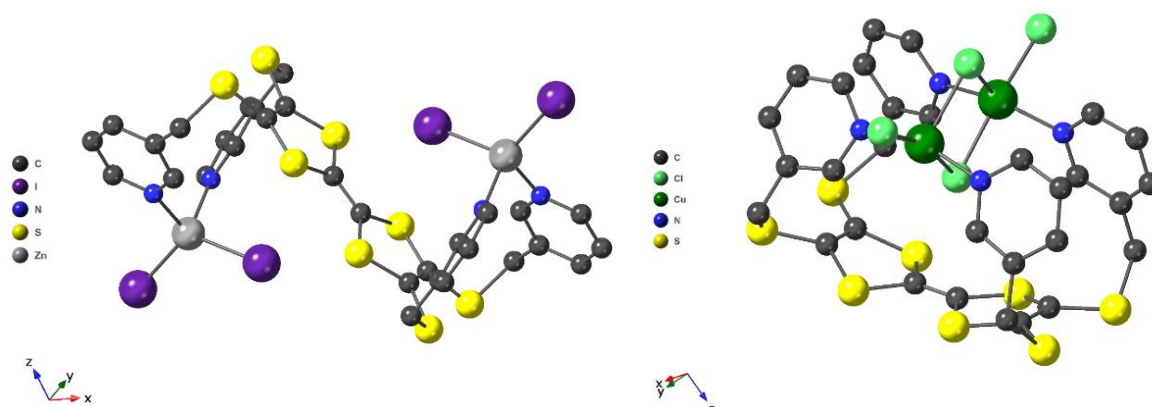


Figure 13, Structures cristallines des complexes dinucléaires [(**TTF-2**)-(ZnI₂)₂] et [(**TTF-2**)-(CuCl-μCl)₂].

La flexibilité apportée par les espaceurs thio-éthers semble favoriser la formation de métallamacrocycles par effet chélate. De ce fait, seules des entités discrètes ont pu être obtenues et la formation d'aucun réseau de coordination dans les différentes conditions de cristallisation explorées

n'a été observée. De plus, la synthèse de ce ligand est difficilement reproductible, les études sur ce TTF n'ont donc pas été développées d'avantage.

Toujours pour mettre en œuvre la stratégie d'interpénétration utilisant les piliers inorganiques de type $M(SiF_6)$ comme support, nous avons tenté de former des réseaux de coordination en faisant diffuser des solutions contenant le **TTF-3** dans différentes conditions réactionnelles sur des solutions de $ZnSiF_6$. Malheureusement, les quelques cristaux obtenus n'étaient pas suffisamment stables pour les étudier par diffraction des rayons X sur monocristal (stabilité cristalline de l'ordre de la seconde) ou avaient un faible pouvoir diffractant. Cependant, l'élargissement de la gamme de sels de métaux utilisés a pu fournir trois composés *isostructuraux* dans lesquels des empilements des dérivés soufrés ont été observés. En effet, en faisant diffuser sur une solution du **TTF-3** dans le chloroforme des solutions d'halogénures métalliques dans l'éthanol, les différents réseaux de coordination présentés sur la Figure 14 ont pu être obtenus.

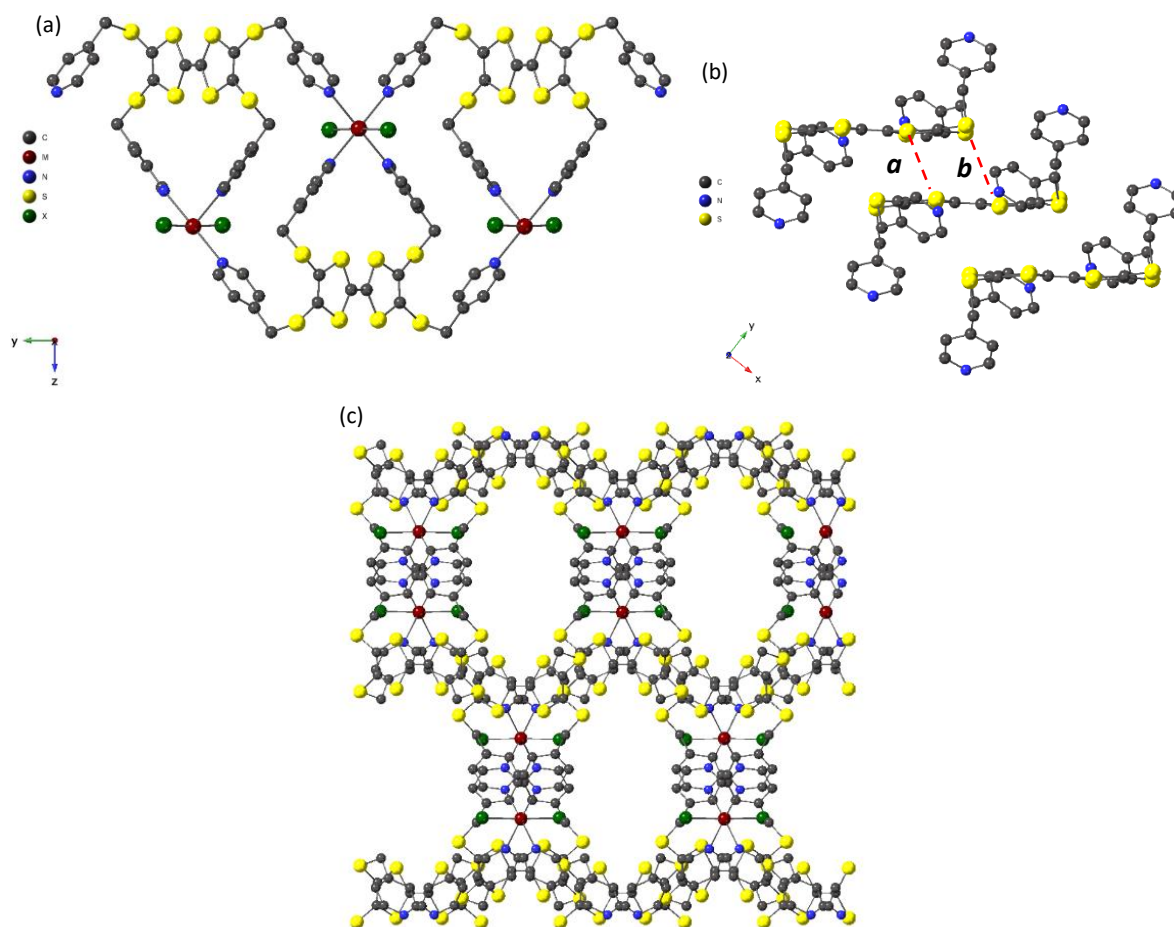


Figure 14, Structure cristalline des polymères de coordination iso-structuraux $[(\mathbf{TTF-3})-MX_2]$ ($MX_2 = CdBr_2 ; CoCl_2 ; MnCl_2$) ; (a) vue selon l'axe a ; (b) vue de l'empilement au sein de ces réseaux ; (c) vue des cavités selon l'axe b .

Le **TTF-3** en présence d'halogénures de métaux ($CdBr_2 ; CoCl_2 ; MnCl_2$) forme des polymères de coordination 1D qui cristallisent dans le système orthorhombique, dans le groupe d'espace $Pnna$. L'empilement de ces polymères 1D forme des architectures 2D présentant des cavités selon l'axe cristallographique b d'environ 8 Å de large sur 22 Å de long et qui sont occupées par des molécules de chloroforme désordonnées. Ces molécules de chloroforme forment des chaînes infinies pour lesquelles il est difficile d'attribuer précisément la densité électronique et la commande SQUEEZE du logiciel PLATON a été employée.

Les angles α_s et α_c adoptés au sein du réseau montrent que les espaceurs thio-éthers possèdent certains degrés de liberté par rapport aux angles observés pour le **TTF-3** seul (Tableau 3). L'empilement en décalé de ces polymères de coordination s'effectue à travers des contacts **S●●S** centrés sur les cœurs soufrés des ligands dont les distances varient selon le centre métallique utilisé. En effet, les distances **S●●S** dans le cas des réseaux à base de Co^{II} et Mn^{II} varient respectivement de 3,839(1) Å à 4,105(1) Å et de 3,862(2) Å et 4,113(2) Å (Tableau 3). Les contacts les plus courts **a** sont observés entre deux atomes de soufre du « cœur » TTF tandis que les contacts **b**, les plus longs, sont observés entre un soufre périphérique d'un groupement thio-éther et un soufre de « cœur ». Les contacts **a** et **b** dans le réseau au Cd^{II} sont, quant à eux, plus longs et sont compris entre 4,003(2) Å et 4,202 (2) Å. Au sein de ces empilements et d'après les distances C=C observées qui sont équivalentes aux distances observées pour le TTF seul (1,341(3) Å), les TTFs semblent être à l'état neutre. Enfin, au sein de ces réseaux les angles de torsion adoptés par le **TTF-3** sont faibles, révélateurs d'un cœur soufré relativement plan.

Tableau 3, Récapitulatif des angles et distances observées dans les réseaux iso-structuraux [(**TTF-3**)-(MX₂)].

Composé	Rayon ionique (Å)	C=C (Å)	M-N (Å)	α_d (°)	S●●S (Å)	α_s (°)	α_c (°)
[(TTF-3)-CdBr ₂]	1,09	1,342(8)	2,420(4) 2,454(4)	3	a : 4,003(2) b : 4,202(2)	97,1 102,7	112,4 115,1
[(TTF-3)-MnCl ₂]	0,97	1,327(7)	2,311(5) 2,357(5)	5	a : 3,862(2) b : 4,113(2)	99,1 102,7	113,4 114,6
[(TTF-3)-CoCl ₂]	0,88	1,333(5)	2,208(3) 2,257(2)	5	a : 3,839(1) b : 4,105(1)	99,2 101,7	113,3 115,4

Les différences de contacts **S●●S** entre les réseaux au Cd^{II} et ceux au Co^{II} et au Mn^{II} peuvent s'expliquer par la différence de rayon ionique entre ces cations.²² En effet, plus le centre métallique utilisé est volumineux, plus les distances M-N sont importantes allongeant ainsi les contacts **S●●S**. Cet effet est inverse à ce qui a été observé dans la littérature.²³ L'utilisation ici de fonctions pyridines comme fonctions coordinantes n'apporte pas de raccourcissement de la liaison M-L par effet de charge contrairement aux fonctions carboxylates décrites dans les travaux de Dinca *et al.* présentés dans le chapitre d'introduction sur les MOFs à base de H₄TFTB.²⁴

Les réseaux au Co^{II} et au Mn^{II} formés à partir du **TTF-3** présentent des contacts **S●●S** relativement proches de ceux observés dans les sels à transfert de charge et auraient pu être de bons candidats pour des études de conductivité. Des tests d'oxydation sur le réseau au Cd^{II} (du fait de la facilité des synthèses en grande quantité) par une solution de diode dans le chloroforme (0,05M) pendant 24h ont été réalisés et les cristaux passent d'une teinte orange à noire après quelques heures en solution pouvant indiquer une oxydation des TTFs. Cependant, la stabilité à l'air de ces architectures étant de l'ordre de la minute il est difficile d'évaluer avec certitude si ces tests d'oxydation sont concluants. C'est pourquoi d'éventuelles études supplémentaires sur ces systèmes ont été écartées.

Comme espéré, les **TTF-2** et **TTF-3** possèdent une solubilité plus grande dans les solvants organiques que les TTF coordinants rigides. L'insertion de connecteurs thio-éthers permet d'explorer une gamme de réseaux plus large que des unités rigides grâce aux nombreuses conformations que peuvent adopter les TTFs utilisés dans cette partie. De plus, une plus large gamme de conditions de cristallisation a pu

être testée (solvants ; concentrations) permettant de synthétiser des polymères de coordination dans lesquels nous avons pu observer des empilements de TTFs.

III.3.4 Diminuer le nombre de fonctions coordinantes pour favoriser l'interpénétration

Les dérivés de TTF utilisés précédemment possèdent une bonne solubilité mais l'obtention de systèmes interpénétrés stables et qui possèdent un empilement de TTFs en leur sein est difficilement prédictible. Nous nous sommes donc attachés à trouver une méthode simple pour induire des phénomènes d'interpénétration en s'inspirant des résultats de la littérature énoncés au début de ce chapitre. Les deux exemples présentés semblent indiquer que la suppression de deux des quatre fonctions pyridines pour laisser uniquement deux pyridines en *trans* favorise l'interpénétration des réseaux.^{12,25} De plus, les travaux préliminaires effectués par D. Klein au laboratoire semblent confirmer ces hypothèses.

III.3.4.1 Synthèse et propriétés électrochimiques

Cette observation nous a encouragé à synthétiser le dérivé du **TTF-3** possédant deux fonctions 4-pyridine divergentes, le **TTF-4**. La synthèse de ce composé, présentée sur la Figure 15, consiste à utiliser la dithiolthione **2** employée dans le schéma synthétique du **TTF-3** (Figure 10). Une des fonctions propionitriles est sélectivement déprotégée par un équivalent d'hydroxyde de césium puis un excès d'iodure de méthyle est introduit dans le milieu pour former la dithiolthione **5** avec un rendement de 79%. Cette dithiolthione est ensuite transchalcogénée en présence d'acétate de mercure (II) pour former la dithiolone **6** à 87%. Un homocouplage de pseudo-Wittig est ensuite réalisé dans le triéthylphosphite pour former un mélange *cis* et *trans* de l'intermédiaire **7**. Les formes *cis* et *trans* de ce TTF ne sont pas discernables par chromatographie ; le composé **7** a donc été utilisé sous la forme d'un mélange dans la réaction suivante. Les fonctions propionitriles sont par la suite déprotégées en milieu basique, suivi d'une substitution nucléophile sur de la 4-chlorométhyl pyridine formant le **TTF-4** dans un mélange *cis/trans* avec un rendement de 51%. Les nombreuses tentatives pour séparer les formes *cis* et *trans* de ce composé se sont révélées infructueuses.

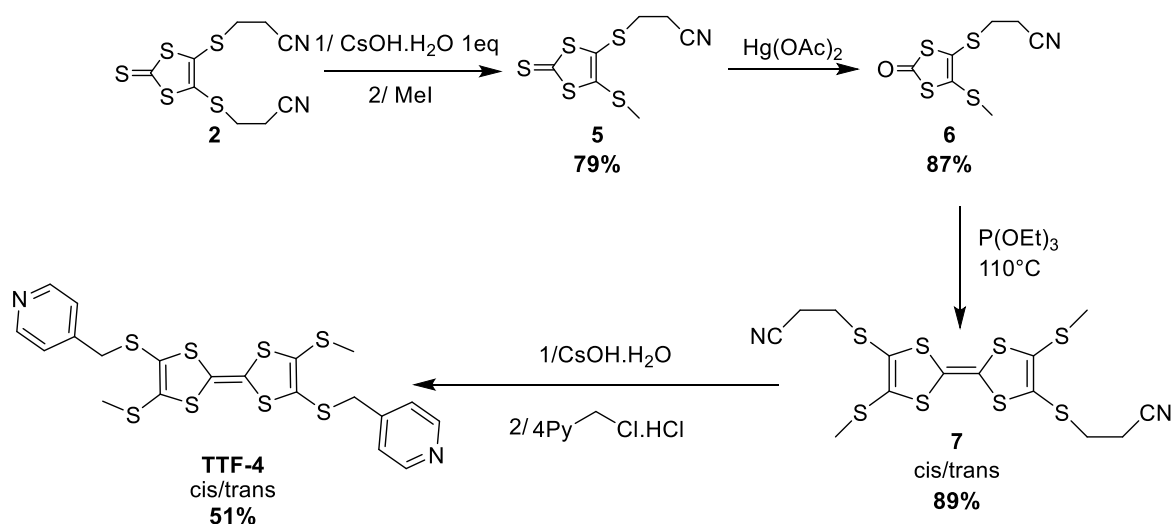


Figure 15, Schéma synthétique du **TTF-4**

Le mélange de TTF a été mis à cristalliser en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique sur une solution du mélange dans le chloroforme. Malheureusement, l'affinement des données indique une superposition des deux formes du TTF au sein d'un même cristal.

Les propriétés électrochimiques du mélange de TTFs synthétisé ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (Figure 16). Au balayage anodique, le **TTF-4** présente un premier processus redox à $E^{1/2} = 0,04$ V ($\Delta E^1 = 0,12$ V) correspondant à la formation de l'espèce radical-cation et un deuxième processus à $E^{1/2} = 0,39$ V ($\Delta E^2 = 0,14$ V) correspondant à la formation de l'espèce dication. Ces deux processus sont quasi-réversibles ($\Delta E > 0,059$ V) électrochimiquement contrairement au **TTF-3** qui possède un second processus irréversible. La différence de profil entre le processus d'oxydation et le processus de réduction retour est dû à un léger phénomène d'adsorption à l'électrode. Un processus de réduction irréversible a lieu à $E = -1,10$ V qui peut être attribué à une réduction des fonctions 4-pyridine. Même s'il est possible de distinguer deux jeux de signaux en RMN ^1H pour ce mélange, les propriétés électrochimiques des deux isomères sont quant à elles équivalentes.

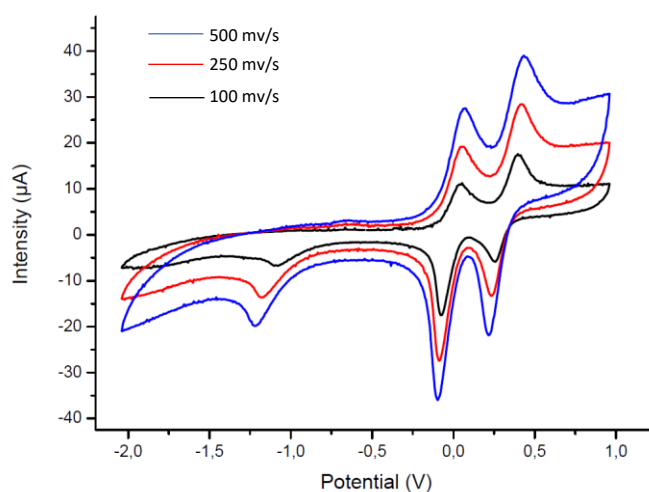


Figure 16, Voltammogrammes du **TTF-4** à différentes vitesses de balayage ; CH_2Cl_2 ; 0,1M NBu_4PF_6 ; Pt ; Fc/Fc^+ .

III.3.4.2 Formation de réseaux de coordination

Ce composé a été ensuite mis à réagir tout en espérant que les réseaux de coordination formés cristalliseraient préférentiellement sous la seule forme *trans* du TTF. En effet, cette forme est celle analogue au **TTF-1** et permettrait d'étudier l'influence de groupements coordinants plus longs sur l'empilement des cœurs soufrés. En présence de différents sels de thiocyanate dans l'éthanol, le **TTF-4** solubilisé dans le chloroforme ou dans le tétrachloréthane a pu former des complexes mononucléaires de Fe^{II} et de Co^{II} , présentés sur la Figure 17. Les deux complexes ne cristallisent pas dans les mêmes systèmes cristallins à cause de la présence de molécules de tétrachloréthane dans la structure au cobalt (II) mais sont isomorphes. Le complexe de fer (II) cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $P2_1/n$ et le complexe de cobalt (II) cristallise dans le système triclinique et dans le groupe $P-1$.

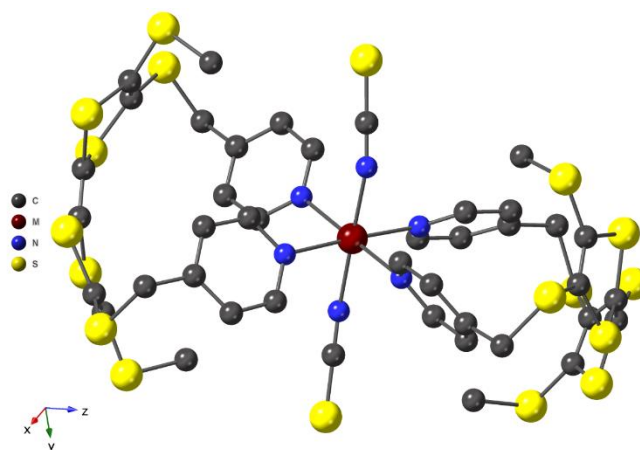


Figure 17, Structure cristalline des complexes $[(\text{TTF-4})_2\text{-Fe}(\text{NCS})_2]$ et $[(\text{TTF-4})_2\text{-Co}(\text{NCS})_2](\text{TCE})_2$. Les molécules de solvant ont été omises.

Le centre métallique est, pour les deux complexes, coordonné par deux ligands différents sous leur forme *trans*. Les cations métalliques sont dans une géométrie octaédrique comme attendu pour des ions Fe^{II} et Co^{II} . La base carrée de ces centres métalliques est occupée par les unités pyridine provenant de chacun des ligands et leurs positions apicales sont complétées par des anions thiocyanates. L'angle dièdre qu'adoptent les deux TTFs dans ce complexe est de $64,74^\circ$ révélateur d'une torsion conséquente des cœurs soufrés et les distances C=C observées suggèrent que les TTFs sont neutres.

Les groupements thio-éthers adoptent au sein de ces complexes des angles α_s et α_c différents pour chacune des fonctions coordinantes (Tableau 4). La flexibilité apportée par ces groupements permet au **TTF-4** de coordiner les centres métalliques par effet chélate. Comme dans le cas des complexes formés par le **TTF-2** la flexibilité du **TTF-4** favorise la formation d'entités discrètes aux dépens de la formation de réseaux de coordination.

Tableau 4, Angles et distances observés pour les deux isomorphes formés à partir du **TTF-4**.

Composé	C=C (Å)	α_d (°)	α_s (°)	α_c (°)
$[(\text{TTF-4})\text{-}(\text{Fe}(\text{NCS})_2)]$	1,339(4)	65	99,9 ; 100,3	110,3 ; 112,4
	1,340(4)		101,0 ; 101,0	112,6 ; 113,7
$[(\text{TTF-4})\text{-}(\text{Co}(\text{NCS})_2)]$	1,339(4)	65	99,4 ; 100,8	112,1 ; 112,2
	1,343(4)		101,3 ; 101,6	112,3 ; 113,3

Le composé au fer (II) a été envisagé pour des études de magnétisme tout d'abord quand les TTFs sont sous leur forme neutre puis sous leur forme radical cation. La formation de radicaux cations devrait être facilement accessible au regard du potentiel observé par voltampérométrie cyclique ($E^{1/2} = 0,1 \text{ V}$ vs Fc/Fc^+). Cependant, il est difficile de synthétiser ces architectures à des échelles supérieures à celles du simple cristal.

IV. Modulation de la flexibilité à travers la modification des espaceurs

Le contrôle de l'arrangement des ligands synthétisés jusqu'à présent reste difficile dû au grand nombre de rotamères que peuvent adopter les TTFs possédant des groupements thio-éthers. Par conséquent,

nous avons choisi de synthétiser des analogues structurellement équivalents qui porteraient uniquement un atome de soufre comme groupement apportant de la flexibilité. La stratégie mise en œuvre dans cette partie est identique à la précédente et seuls les connecteurs organiques ont été modifiés.

IV.1 Conception du tecton et synthèse

La conception de ce TTF coordiant est inspirée des synthèses développées par le groupe de Shao *et al.*²⁶ Le rôle des groupements thio-pyridyles est double ; premièrement l'atome de soufre permet de conserver le caractère flexible du ligand et, deuxièmement, permet de maximiser les interactions de van der Waals entre les unités TTFs au sein des réseaux (Figure 18). Nous nous sommes focalisés sur la synthèse d'un seul dérivé portant quatre fonctions thio-4-pyridine représenté sur la Figure 13.

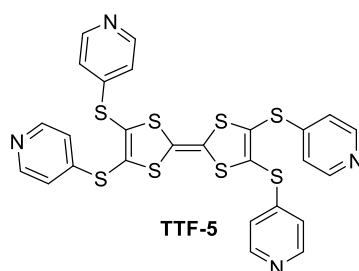


Figure 18, Dérivé de TTF comportant des groupements thio-4-pyridines envisagé.

La synthèse du **TTF-5** est présentée sur la Figure 20 et consiste à premièrement réaliser un couplage de type Ullmann, adapté de la littérature.²⁶ Le couplage entre le complexe de $Zn(DMIT)_2 \bullet TEA_2$ et de la 4-iodopyridine en présence de cuivre (I) dans le DMF à 80°C a permis l'obtention du composé **8** dans un rendement de 68%. Ce composé subit ensuite une transchalcogénéation en présence de $Hg(OAc)_2$ pour former la dithiolone **9** avec un rendement de 63%. Finalement, le couplage de cette dithiolone en présence de triéthylphosphite a permis la synthèse du **TTF-5** avec un rendement de 68%.

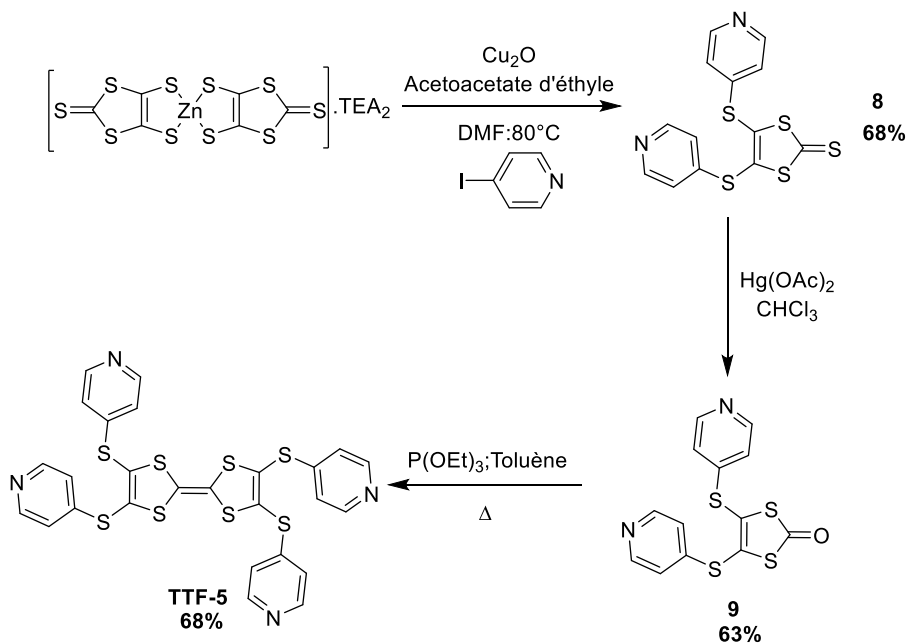


Figure 19, Schéma de synthèse du **TTF-5**.

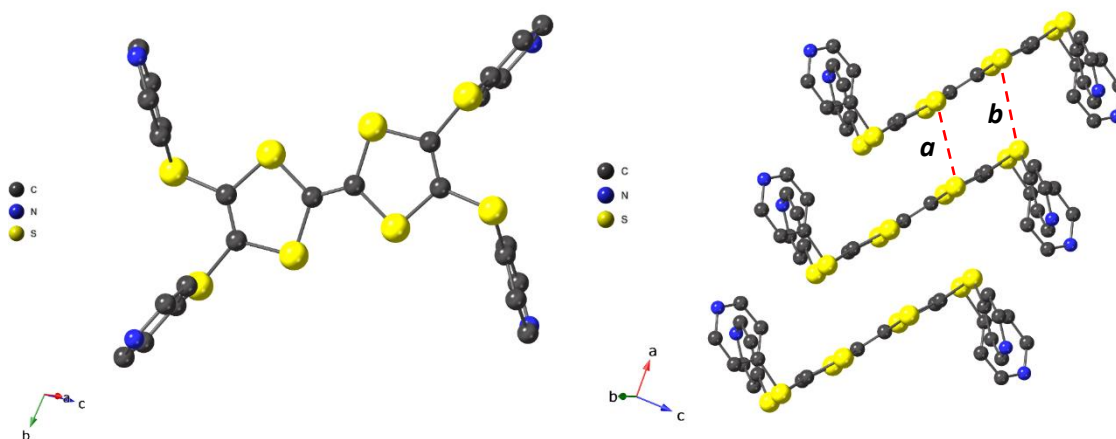


Figure 20, Structure cristalline du **TTF-5** et empilement des TTFs au sein de la structure.

Le **TTF-5** forme des cristaux en faisant diffuser des vapeurs de diéthyl éther dans une solution contenant le TTF dans le chloroforme. Ce composé cristallise dans le système triclinique et dans le groupe d'espace $P-1$. Ces TTFs plans ($\alpha_d = 0^\circ$) forment des empilements décalés (pouvant être associés à la phase β'' de la chimie des TTFs)²⁷ avec des contacts $S \cdots S$ compris entre 3,747(3) Å pour les contacts cœur-cœur et de 3,891(3) Å pour les contacts cœur-(thio-pyridine).

Tableau 5, Distances et angles observés à l'état cristallin du **TTF-5**.

TTF	C=C (Å)	α_d (°)	S...S (Å)	α_s (°)
TTF-5	1,339(3)	0	<i>a</i> : 3,747(3) <i>b</i> : 3,891(3)	100,8 102,6

IV.2 Propriétés électrochimiques du **TTF-5**

Les propriétés électrochimiques de ce composé ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que les dérivés de TTF présentés jusqu'à présent. Au balayage anodique, un premier processus d'oxydation quasi-réversible apparaît à $E_{1/2}^1 = 0,25$ V ($\Delta E = 0,19$ V) correspondant à la formation de l'espèce radical cation du cœur TTF. Le second processus correspondant à la formation de l'espèce dication se révèle être irréversible comme dans le cas des **TTF-2** et **TTF-3**. Ces résultats sont surprenants à la vue des voltammétries cycliques décrites dans la littérature sur les analogues 2-pyridine et 3-pyridine du **TTF-5**.²⁸ Dans la littérature, il est cependant souligné que la position de l'azote dans les groupements pyridine affecte les ΔE des processus, de plus, le caractère irréversible de ce processus demeure dans d'autres solvants (THF, DMF). Un processus de réduction a lieu à $E = -1,12$ V, équivalent à celui observé pour les dérivés de TTFs thio-éther pyridine et qui peut être attribué à une réduction des groupements pyridyles. Il est à noter que les potentiels mesurés pour le **TTF-5** sont plus élevés que pour les TTFs précédents, s'expliquant du fait que les groupements thio-pyridyles sont plus donneurs que les groupements thio-éther pyridyles.

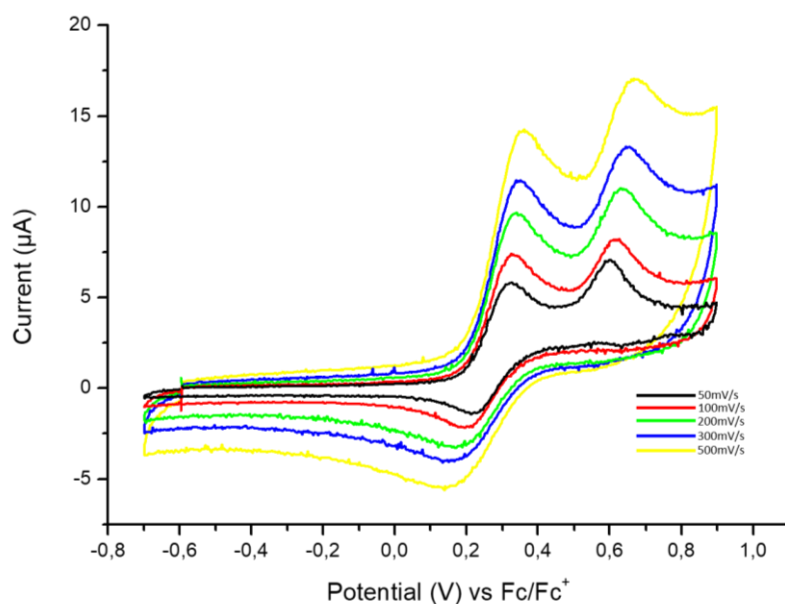


Figure 21, Voltammogrammes du **TTF-5** à différentes vitesses de balayage ; CH_2Cl_2 ; 0,1M NBu_4PF_6 ; Pt ; Fc/Fc^+ .

IV.3 Formation de polymères de coordination

IV.3.1 Premiers résultats

Le remplacement des groupements thioéther pyridyles par des groupements thio-pyridyles permet de limiter les degrés de liberté conformationnelle du TTF. Une nomenclature, inspirée des atropisomères observés dans les porphyrines, a été définie pour décrire les rotamères limites du **TTF-5** à l'état solide et est présentée sur la Figure 22. Toujours pour mettre en œuvre la stratégie énoncée dans ce chapitre, les premiers essais effectués pour former des polymères de coordination interpénétrés ont été réalisés en utilisant les piliers inorganiques de type MSiF_6 . Cependant, les monocristaux obtenus et étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal n'ont pas permis de déterminer l'agencement du **TTF-5** avec le ZnSiF_6 .

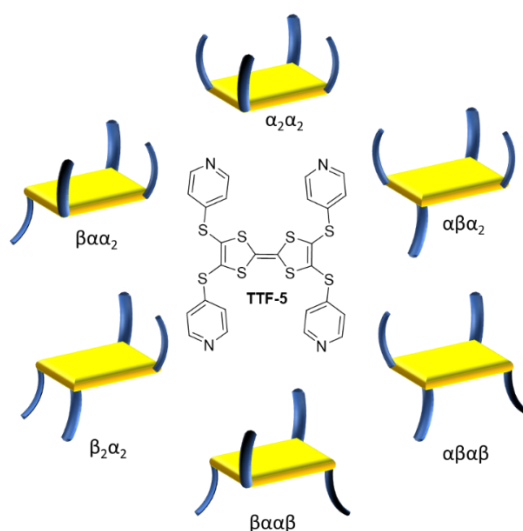


Figure 22, Représentation des différents rotamères limites du **TTF-5** et leur nomenclature.

Des premiers résultats ont pu être néanmoins obtenus en utilisant des sels de ZnI_2 et de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Dans le premier cas, le réseau $[(\text{TTF-5})-(\text{ZnI}_2)_2](\text{CHCl}_3)$ cristallise dans le système monoclinique et dans

le groupe d'espace $P2_1/n$ en adoptant une conformation $\alpha_2\alpha_2$ correspondant à quatre groupements pyridyles sur la même face. Ce polymère de coordination 1D comprend des ions Zn (II) de géométrie tétraédrique qui sont coordonnés par des groupements pyridyles provenant de deux TTFs différents. Dans le deuxième cas, le réseau $[(\text{TTF-5})-(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2]$ cristallise en présence de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espace $Pna2_1$ sous la forme du conformère $\alpha\beta\alpha\beta$ pour lequel les groupements pyridyles sont divergents formant un polymère de coordination 1D. Les ions cuivre (II) sont dans une géométrie octaédrique et sont coordonnés par les groupements pyridyles des TTFs dans leurs positions apicales et les TTFs plans coordinent quatre ions cuivre (II) différents au sein du réseau. Les différentes distances C=C observées au sein de ces architectures suggèrent que les TTFs se trouvent à l'état neutre (Tableau 6).

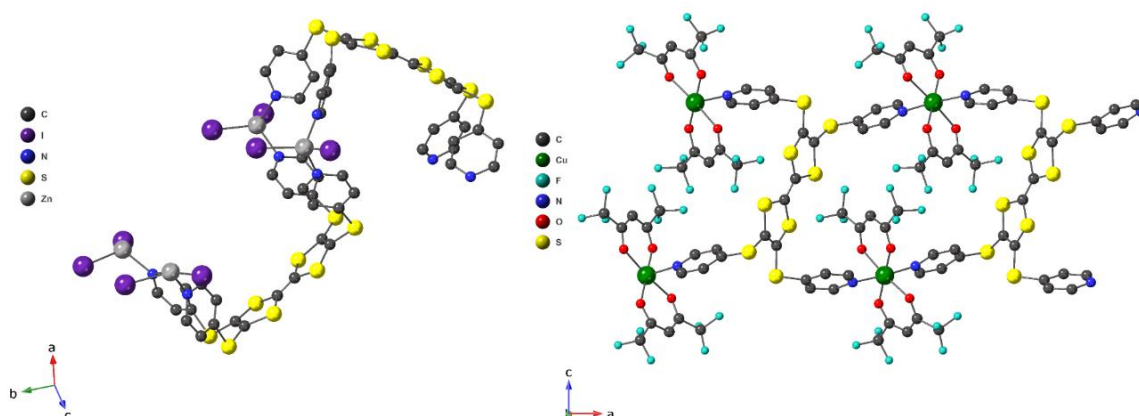


Figure 23, Structures cristallines des réseaux $[(\text{TTF-5})-(\text{ZnI}_2)_2](\text{CHCl}_3)$ et $[(\text{TTF-5})-(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2]$.

Les réseaux de coordination obtenus en utilisant deux centres métalliques possédant deux géométries différentes montrent que le **TTF-5** conserve un caractère flexible permettant d'accéder à différents types de conformères au sein du polymère de coordination. Cependant, dans les deux exemples présentés, aucun contact $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$ entre les différents cœurs TTFs n'a été observé.

IV.3.2 Polymères de coordination à base de cadmium (II)

IV.3.2.1 Rôle du solvant et des contre-ions dans la synthèse de réseaux de coordination

La formation de polymères de coordination s'est révélée relativement fructueuse à travers l'utilisation de sels de cadmium (II) et a permis d'accéder à une grande variété structurale. En effet, en modifiant les conditions de cristallisation et tout particulièrement en jouant sur la nature des solvants employés les ions cadmium (II) ont montré une forte tendance au polymorphisme.

Les premiers exemples obtenus en faisant réagir dans des conditions de diffusion liquide-liquide un sel de CdI_2 en présence du **TTF-5** illustrent bien cette tendance. Le premier composé $[(\text{TTF-5})-(\text{CdI}_2)_3]$ est synthétisé dans un alcool (EtOH et MeOH) et cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $C2/c$ (Figure 24-gauche). Dans ce réseau de coordination 2D, une partie des ions cadmium (II) adopte une géométrie octaédrique, ils sont coordonnés dans leurs bases carrées par quatre groupements pyridyles issus de quatre TTFs (conformère $\alpha_2\alpha_2$). Les autres ions cadmium (II) présents adoptent une géométrie tétraédrique et sont connectés par des ions iodures pontant formant ainsi des piliers inorganiques d'iodures de cadmium (II).

Lorsque de l'acétonitrile est utilisé à la place d'alcools, un composé différent du premier réseau de formule $[(\text{TTF-5})-(\text{CdI}_2)_2]_2(\text{CHCl}_3)_5$ est formé. Cette architecture cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $C2/c$. Il présente en son sein des ions cadmium (II) adoptant

une géométrie octaédrique. La base carrée de ces ions est coordonnée par des fonctions pyridyles provenant de quatre TTFs différents et les positions apicales sont occupées par des ions iodures (Figure 24-droite).

Au sein de ce système, des contacts S••S courts de 3,758(8) Å pour les contacts cœur-cœur et de 3,655(8) Å pour les contacts entre les atomes de soufre périphériques sont présents à travers la formation de dimères de TTFs relativement plans adoptant un angle de torsion de 5,44° contre 14,40° pour le réseau précédent. Dans les deux exemples présentés ci-dessus, le **TTF-5** adopte une conformation $\alpha_2\alpha_2$ comme dans le réseau [(**TTF-5**)-(ZnI₂)₂] présenté dans la partie IV.3.1.

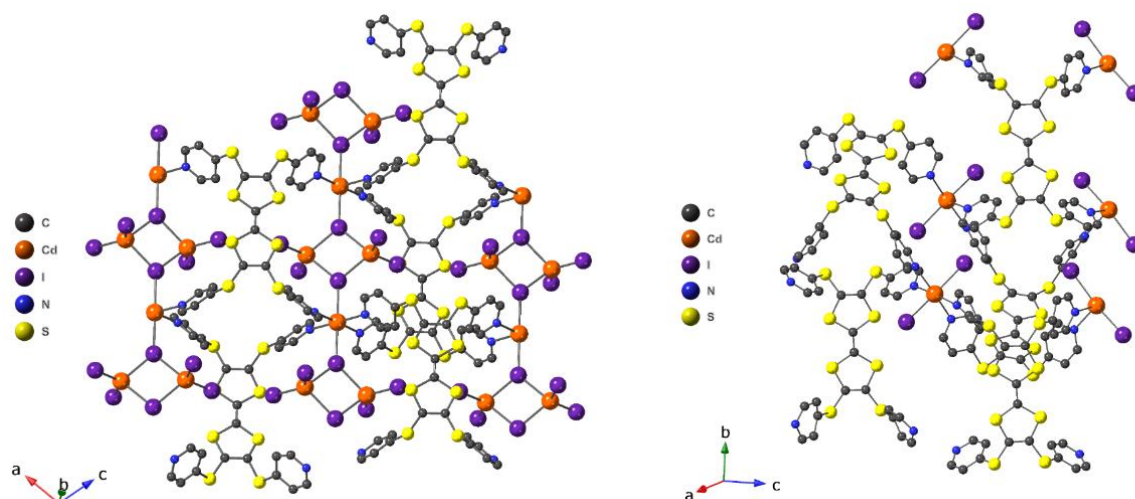


Figure 24, Structures cristallines des réseaux [(**TTF-5**)-(CdI₂)₃] à gauche et [(**TTF-5**)-(CdI₂)₂]₂(CHCl₃)₅ à droite.

Le solvant influence grandement l'arrangement que peuvent adopter les ions cadmium (II). En effet, le cadmium étant un centre métallique de configuration d^{10} , celui-ci se comporte comme une sphère et présente une grande diversité de géométrie de coordination. Dans le premier exemple, en présence d'un solvant peu coordonnant, les ions cadmium (II) adoptent deux géométries distinctes (tétraédrique et octaédrique) du fait des ions iodures pontants. Les sites de coordination vacants des ions cadmium (II) de géométrie octaédrique sont coordonnés par les fonctions pyridine provenant du **TTF-5** de conformation $\alpha_2\alpha_2$. En utilisant un solvant plus coordonnant comme l'acétonitrile, la conformation du **TTF-5** reste inchangée mais la formation de ponts iodures est défavorisée sans doute à cause de la coordination des ions cadmium (II) par l'acétonitrile au cours du processus de formation du réseau.

Outre l'effet du solvant, les contre-ions employés peuvent avoir aussi une influence sur l'arrangement des différentes unités au sein du réseau. En utilisant un sel de Cd(NO₃)₂ au lieu d'un sel de CdI₂ comme exposé précédemment et ce dans les mêmes conditions de cristallisation, un réseau cristallisant dans le système triclinique et dans le groupe d'espace *P*-1 a été obtenu. Dans ce réseau 2D, des molécules de CHCl₃ sont présentes entre les plans. Les ions cadmium (II) sont dans deux géométries distinctes. La première est issue de la combinaison de deux anions nitrates coordonnant doublement les ions cadmium (II) de géométrie dodécédrique dans leurs bases carrées et de quatre unités pyridine provenant de quatre TTFs différents qui viennent coordonner les positions apicales de ces ions. La seconde est issue de la coordination dans la base carrée de quatre pyridines provenant de quatre TTFs différents accompagnée de la coordination simple par des anions nitrates dans leurs positions apicales.

La conformation des unités TTFs ($\alpha_2\alpha_2$) est la même que pour les réseaux mettant en jeu des sels de CdI₂. Les cœurs TTFs adoptent un angle dièdre au sein des réseaux de 8° indiquant une torsion faible dans ce réseau et, d'après les distances C=C observées, les dérivés de TTFs sont à l'état neutre (Tableau

6). Des contacts S●●S de 3,849(5) Å sous la forme de dimères de TTFs sont aussi présents et légèrement plus lointains que ceux observés pour le réseau [(TTF-5)-CdI₂]₂(CHCl₃)₅.

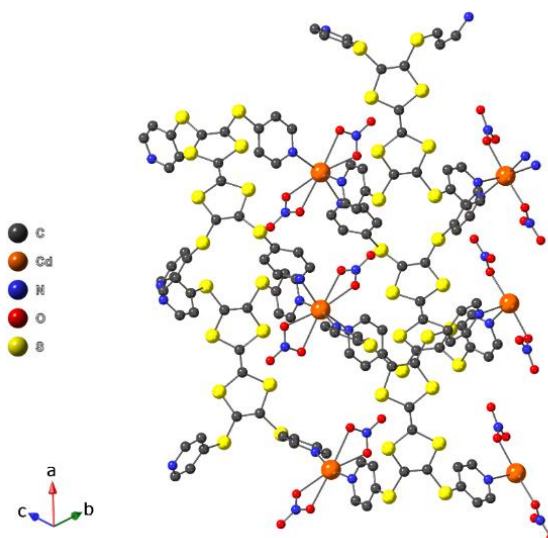


Figure 25, Structure cristalline du réseau [(TTF-5)-Cd(NO₃)₂]₂(CHCl₃)₇(EtOH).

Les angles α_5 observés dans les différents réseaux montrent que les espaceurs peuvent adopter une gamme d'angles de 99° à 106° environ illustrant leur caractère flexible. Il est intéressant ici de noter que l'arrangement des TTFs au sein de ces différents réseaux est peu impacté par la nature du contre-ion (Figure 26).

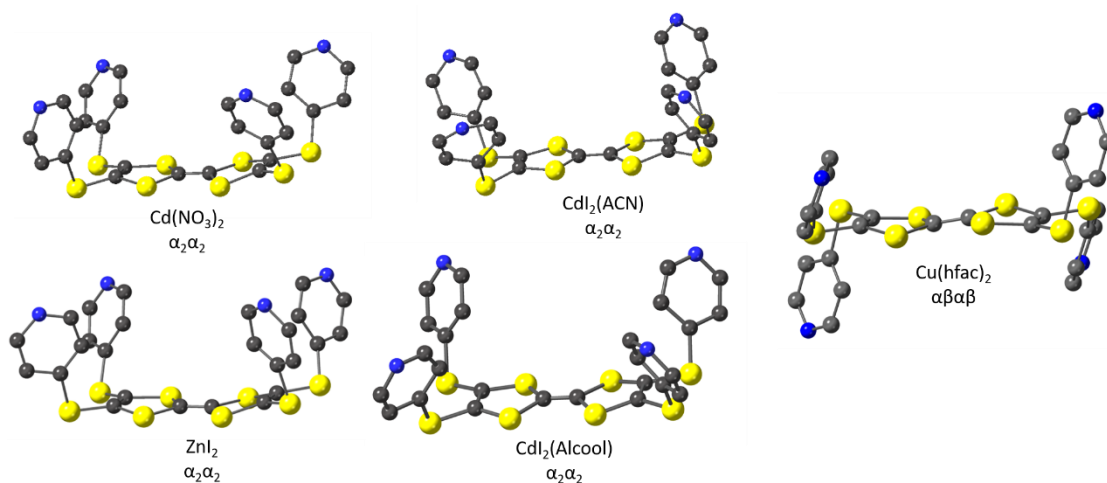


Figure 26, Conformations adoptées par les unités TTF au sein des différents réseaux présentés.

Malheureusement, le conformère $\alpha_2\alpha_2$ adopté par le connecteur TTF dans ces architectures est le moins favorable pour induire des empilements des connecteurs à l'état cristallin. En effet, la position des groupements pyridyles orientés d'un seul côté empêche par effet stérique de former des interactions de van der Waals de dimensionnalité supérieure à la formation du simple dimère. Néanmoins, les atomes de soufre des groupements thio-pyridyles présents à la périphérie du cœur permettent de générer des contacts S●●S supplémentaires aux contacts cœur-cœur typiques des TTFs.

Tableau 6; Récapitulatif des distances et angles observés dans les polymères à base de **TTF-5**.

Nœud métallique	C=C (Å)	α_d (°)	S••S (Å)	Conformation	α_s (°)
TTF-5	1,339(3)	0	3,747(3) 3,891(3)	$\alpha_2\beta_2$	100,8 102,6
ZnI₂*	1,308	23	∅	$\alpha_2\alpha_2$	101,0 ; 101,5 101,5 ; 106,4
Cu(hfac)₂*	1,340	1	∅	$\alpha\beta\alpha\beta$	99,4 ; 100,2 100,7 ; 102,1
CdI₂*	1,288**	14	∅	$\alpha_2\alpha_2$	101,1 107,2
CdI₂(ACN)	1,330(9)	8	3,655(8) 3,758(8)	$\alpha_2\alpha_2$	100,5 ; 102,8 102,9 ; 104,3
Cd(NO₃)₂	1,336(7)	30	3,849(5)	$\alpha_2\alpha_2$	102,6 ; 104,9 105,1 ; 105,4

*Données cristallographiques non-finalisées ; **écart lié à la faible qualité des données

IV.3.2.2 Caractérisations physiques des différents matériaux

Les différents réseaux synthétisés ont été, quand cela était réalisable (conservation du caractère cristallin une fois retiré de la solution mère), caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractogramme correspondant au réseau « **TTF-5-CdI₂(ACN)** » est présenté sur la Figure 27. Celui-ci présente des décalages importants dus à une désolvatation rapide du réseau ne permettant pas de se prononcer sur la pureté du composé.

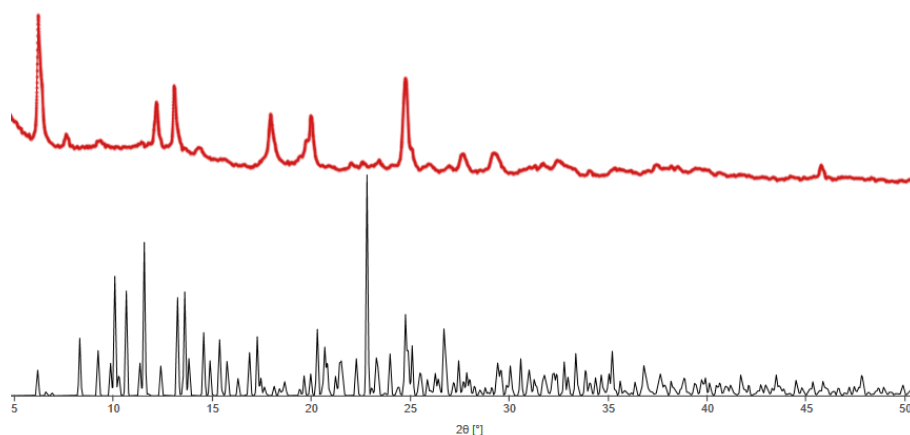


Figure 27, Diffractogramme sur poudre simulé (en noir) et expérimental (en rouge) du réseau « **TTF-5-CdI₂(ACN)** ».

Le diffractogramme du réseau « **TTF-5-Cd(NO₃)₂** » permet d'observer peu de signaux et il est difficile de statuer sur la pureté de phase du composé. Les intensités relatives des pics de diffraction observés sont aussi différentes dus à des orientations préférentielles. La stabilité de ce composé est suffisante pour réaliser de la diffraction sur poudre mais, de la même façon que pour le réseau « **TTF-5-CdI₂(ACN)** », ce composé se dégrade au fur et à mesure de l'avancement de la désolvatation.

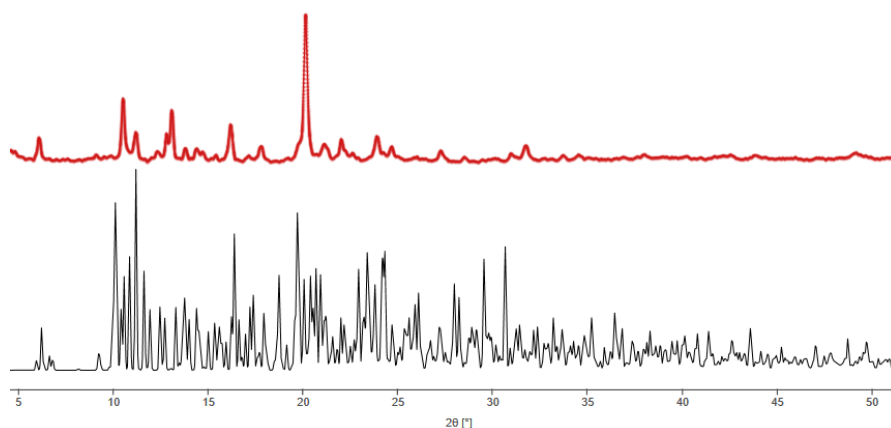


Figure 28, Diffractogramme sur poudre simulé (en noir) et expérimental (en rouge) du réseau « **TTF-5**-Cd(NO₃)₂ ».

IV.3.3 Cas particulier des contre-ions thiocyanates

IV.3.3.1 Conformère $\alpha\beta\alpha$ et caractérisations physiques des polymères synthétisés

Dans la large gamme de sels de métaux utilisés pour synthétiser des architectures interpénétrées, les sels de thiocyanates ont permis d'accéder à une famille d'architectures *isostructurales* en utilisant différents centres métalliques. Les sels de M^{II}(NCS)₂•(4Py)₄ (M^{II} = Fe^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Cd^{II}) sont en majorité non commerciaux et ont été préparés selon une synthèse décrite dans la littérature.²⁹

Cette série de réseaux de coordination est synthétisée par combinaison entre le **TTF-5** en solution dans le CHCl₃ ou dans le DMF mis à diffuser avec une solution de M^{II}(NCS)₂•(4Py)₄ dans l'éthanol. Les quatre polymères de coordination 3D obtenus cristallisent dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espace *Fddd* (Figure 29). L'attribution de la densité électronique associée aux molécules de solvants dans les cavités pour les réseaux au Fe^{II}, Co^{II} et Mn^{II} étant délicate, la commande SQUEEZE a été utilisée ; dans le cas du réseau au Cd^{II}, les molécules de solvant ont pu être identifiées. Les différents centres métalliques étudiés adoptent une géométrie octaédrique dans laquelle la base carrée des ions est coordonnée par quatre unités pyridine provenant de trois TTFs différents avec des distances M-N augmentant avec le rayon ionique des cations métalliques (comme dans le cas des réseaux [(**TTF-3**)-MX₂] (Tableau 7). Enfin, les positions apicales de la sphère de coordination de ces ions sont complétées par des anions thiocyanates.

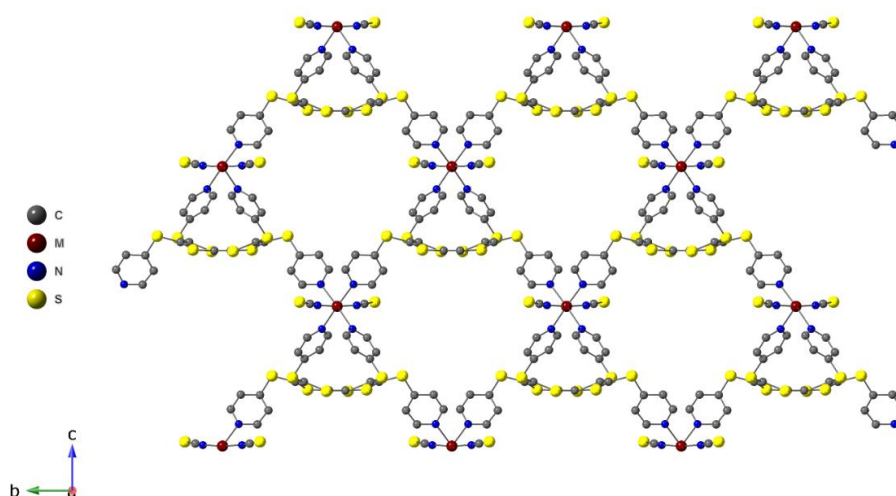


Figure 29, Structures cristallines des différents réseaux [(**TTF-5**)-M(NCS)₂](CHCl₃)_x (x = 2 pour Cd^{II}).

Au sein de ces réseaux, les TTFs sous la forme du rotamère $\alpha\beta\alpha$ se trouvent à l'état neutre et adoptent un angle de torsion important d'environ 46° (Tableau 7). Les différences d'angles α_s entre les TTFs au sein des différents réseaux de même que les différences au niveau des liaisons C=C sont négligeables. Cependant, dans le cas du réseau [(TTF-5)-Mn(NCS)₂], la distance C=C observée est légèrement plus importante et la raison de cette différence n'a pas pu être attribuée.

Ces polymères de coordination 3D forment des cavités et, en leur sein, un deuxième réseau est présent. Ce matériau présente une double d'interpénétration qui est assistée à travers la formation de dimères de TTFs (Figure 30). Les contacts S●●S entre les dimères de TTFs varient suivant le centre métallique d'environ 3,7 Å à 3,9 Å mais, contrairement aux cas précédents, ces différences de distances ne peuvent pas être reliées à des différences de rayons ioniques. L'interpénétration prenant place dans ce système supprime totalement le caractère poreux de ces matériaux mais conduit à une bonne stabilité structurale.

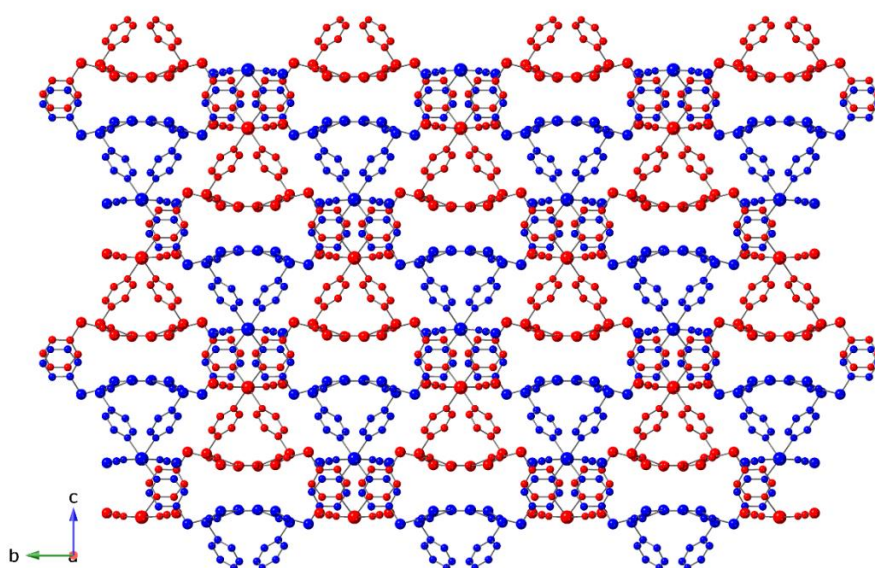


Figure 30, Représentation du degré double d'interpénétration au sein des réseaux [(TTF-5)-M(NCS)₂]

De la même façon que pour les réseaux au cadmium (II) présentés en partie IV.3.2, la présence de quatre groupements pyridyles induit une gêne stérique importante autour des différents cœurs TTFs et défavorise la formation de contacts S●●S au-delà du dimère. Les contacts S●●S observés dans ces réseaux sont exclusivement des contacts de type cœur-cœur. Cependant, ces résultats montrent qu'il est possible de former des réseaux interpénétrés dans lesquels des interactions entre les TTFs sont observées.

Tableau 7, Récapitulatif des distances et angles observés au sein des réseaux [(TTF-5)-M^{II}(NCS)₂]

Nœud métallique	C=C (Å)	M-N (Å)	α_d (°)	S••S (Å)	Conformation	α_s (°)
TTF-5	1,339(3)	∅	0	3,747(3) 3,891(3)	$\alpha_2\beta_2$	100,8 102,6
Co(NCS)₂	1,336(4)	2,182(2)	46	3,737(1)	$\alpha\beta\beta\alpha$	102,6 104,3
Mn(NCS)₂	1,356(5)	2,233(3)	47	3,809(2)	$\alpha\beta\beta\alpha$	102,2 104,7
Fe(NCS)₂	1,339(2)	2,226(1)	47	3,728(1)	$\alpha\beta\beta\alpha$	102,4 104,1
Cd(NCS)₂	1,330(9)	2,370(5)	48	3,850(2)	$\alpha\beta\beta\alpha$	102,3 105,1

Cette famille de composé a pu être caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre et les différents diagrammes obtenus sont présentés sur la Figure 31. Comme attendu pour des composés *isostructuraux*, les diffractogrammes sont identiques quel que soit le centre métallique et les différences d'intensités relatives observées sont liées à des orientations préférentielles. Il est à noter que ces composés conservent leur caractère cristallin une fois sortis de la solution mère et ce pendant plusieurs jours.

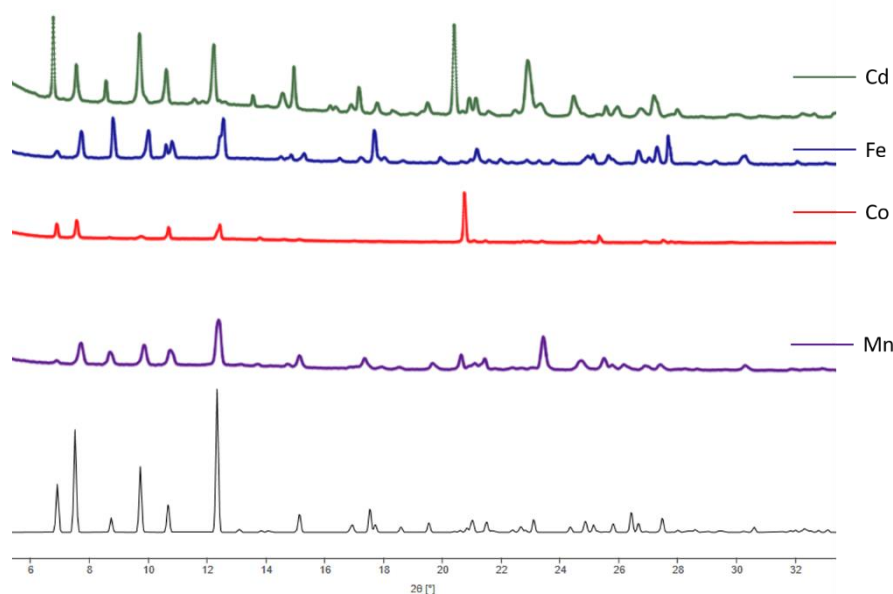


Figure 31, Diffractogrammes des différents réseaux [(TTF-5)-M(NCS)₂] ; le diagramme simulé en noir a été calculé à partir des données du réseau [(TTF-5)-Mn(NCS)₂].

Les propriétés magnétiques des composés possédant des centres paramagnétiques comme le Mn^{II} (S=5/2) et Fe^{II} (S=2) ont été étudiées. Ces mesures, effectuées par Dr. G. Rogez à l'IPCMS à Strasbourg, ont été réalisées dans une gamme de température de 1,8 K à 300K sous un champ statique de 5 kOe. Dans le cas du réseau [(TTF-5)-Mn(NCS)₂], la valeur de χT à 300K est de C = 4,45 emu.K.mol⁻¹ et de C = 3,82 emu.K.mol⁻¹ pour le réseau [(TTF-5)-Fe(NCS)₂]. Les valeurs de χT restent constantes jusqu'à environ 100 K pour les deux composés, suggérant de faibles interactions entre les centres magnétiques. Lorsque la température décroît une diminution des valeurs de χT est observée qui peut

être attribuée à la présence de couplages antiferromagnétiques faibles. Les magnétisations obtenues à haut champ sont en adéquation avec des valeurs attendues pour du Mn^{II} ($4,8\mu_B$) et Fe^{II} ($3,3\mu_B$) haut-spin.

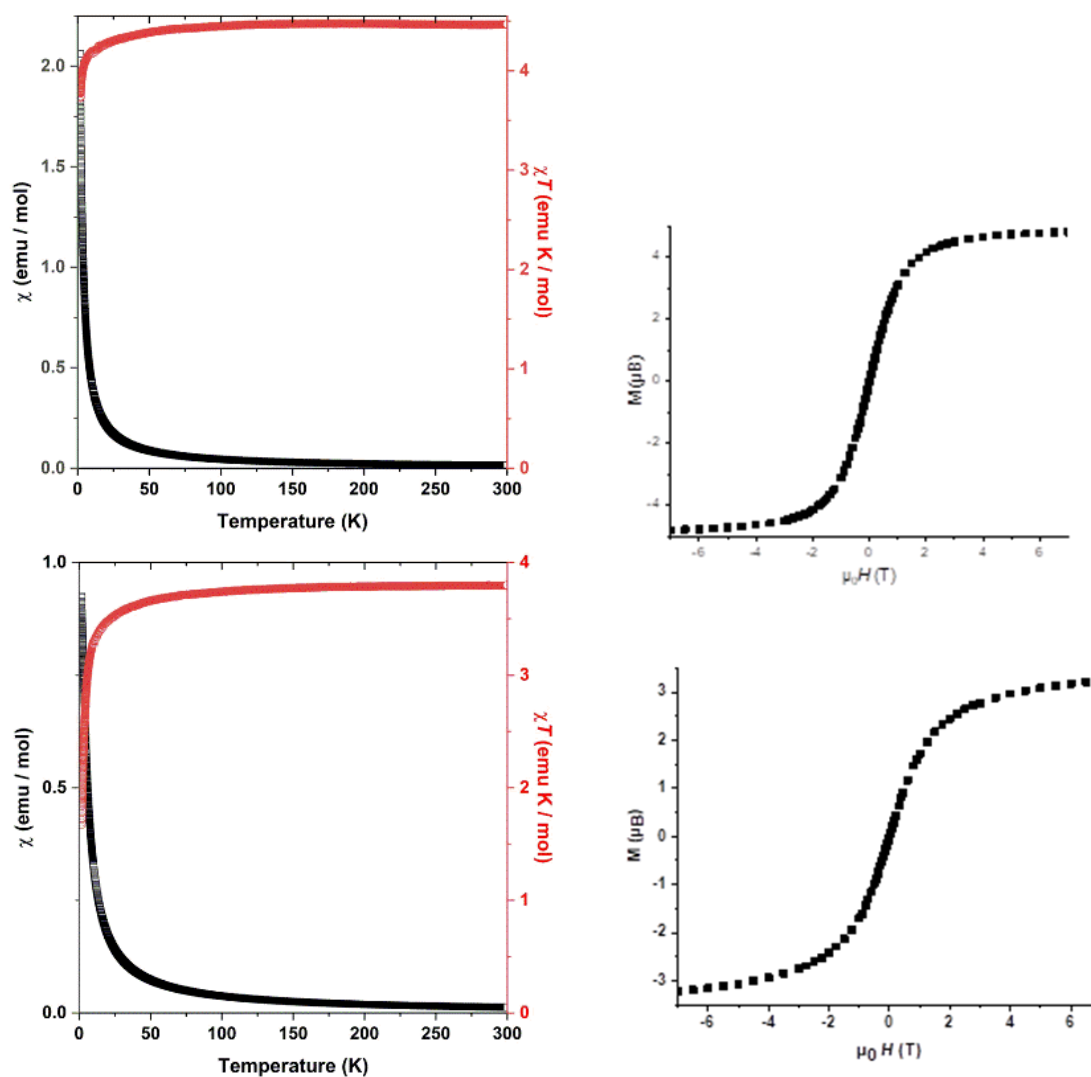


Figure 32, A gauche : dépendance en température de χ (en noir) et χT (en rouge) des composés $[(TTF-5)-Mn(NCS)_2]$ (en haut) et $[(TTF-5)-Fe(NCS)_2]$ (en bas) ; A droite : courbe de magnétisation du réseau $[(TTF-5)-Mn(NCS)_2]$ (en haut) et $[(TTF-5)-Fe(NCS)_2]$ (en bas).

IV.3.3.2 Conformères $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha_2\beta_2$ et caractérisations physiques

En partie IV.3.2.1, nous avons pu constater le rôle du solvant dans la formation de polymorphes lorsque le sel de métal employé est constitué d'ions cadmium (II). Lors de tests de mises à l'échelle pour synthétiser des quantités importantes du réseau $[(\text{TTF-5})\text{-Cd}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_2$, nous avons pu observer la formation de polymorphes discernables à l'œil nu (Image 1). En effet, lorsque l'éthanol utilisé initialement pour former ce réseau est remplacé par du méthanol, trois polymères de coordination distincts se forment (dont le réseau initialement obtenu).

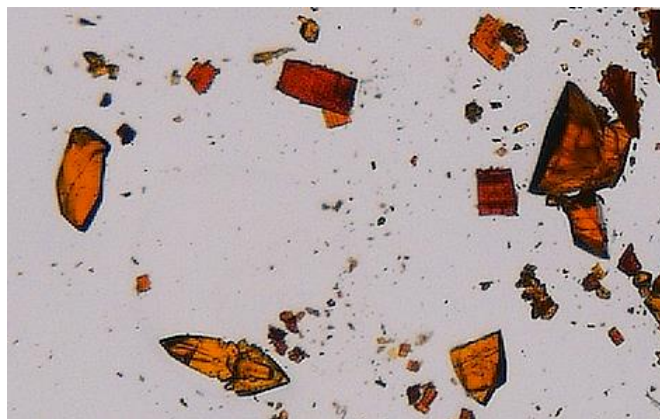


Image 1, Photographie des trois polymorphes formés en combinant le **TTF-5** avec du $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ dans l'EtOH/ CHCl_3 . En rouge le réseau $[(\text{TTF-5})\text{-Cd}_2(\text{NCS})_4]$; le réseau $[(\text{TTF-5})\text{-Cd}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_2$ de forme cubique; le réseau $[(\text{TTF-5})\text{-Cd}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_5$ en fer de lance.

Le premier polymorphe synthétisé cristallise dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ (Figure 33). Dans ce réseau 3D, comme dans le cas précédent, les ions cadmium adoptent une géométrie octaédrique dans laquelle les ions thiocyanates coordinent les positions apicales et la base carrée de ces ions est occupée par quatre groupements pyridyles provenant de quatre TTFs différents. Les cavités présentes au sein de ce réseau sont comblées par des molécules de chloroforme. La conformation adoptée par le **TTF-5** dans ce réseau est la même que pour le TTF seul ($\beta_2\alpha_2$), cependant, le cœur soufré au sein du réseau possède un angle $\alpha_d = 49^\circ$ illustrant une torsion importante.

Au sein de ce composé, aucun empilement de TTFs ou de formation de dimère n'est observé. Cependant, des contacts $\text{S}\cdots\text{S}$ de 3,572(1) Å et 3,612(1) Å entre les atomes de soufre périphériques sont présents. Les distances $\text{C}=\text{C}$ observées pour le **TTF-5** au sein du réseau sont légèrement plus longues que pour le réseau analogue au Cd^{II} présenté sur la Figure 29.

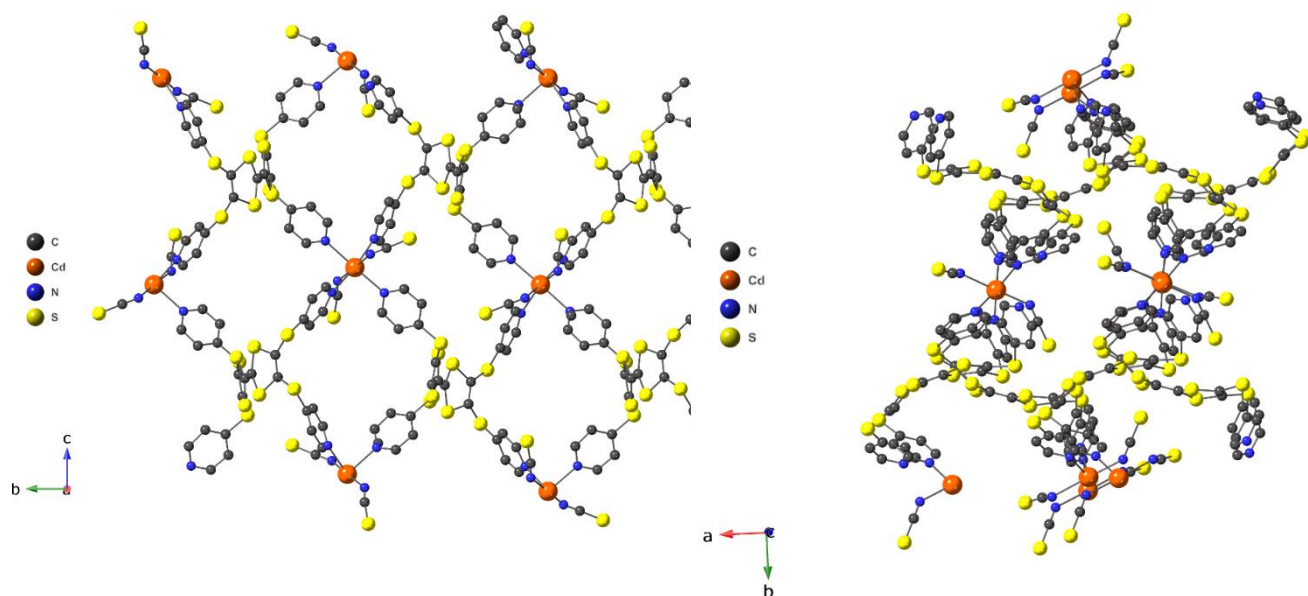


Figure 33, Structure cristalline du [(TTF-5)-Cd(NCS)₂](CHCl₃)₅ selon l'axe *a* (à gauche) et l'axe *c* (à droite).

Le deuxième polymorphe synthétisé cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $P2_1/n$ (Figure 34). Au sein de ce réseau 2D, les ions cadmium adoptent une géométrie octaédrique issue de la coordination dans la base carrée de quatre ions thiocyanates et de la coordination en positions apicales de deux groupements pyridyles provenant de deux TTFs différents. Les distances M-N dans cette base carrée sont relativement équivalentes à celles observées dans les autres réseaux au Cd^{II}. Chacun des anions thiocyanates coordonnant la base carrée des ions cadmium est pontant à travers une coordination d'un ion cadmium voisin par l'atome de soufre périphérique, formant ainsi des piliers inorganiques {Cd(NCS)₂}_∞. Deux types de liaison sont observés : des liaisons M-S de 2,7 Å et des liaisons M-N de 2,3 Å.

Au sein de ce réseau, les TTFs adoptent une conformation αβαβ et connectent les différents piliers inorganiques de {Cd(NCS)₂}_∞ à travers la coordination de quatre ions cadmium différents. De la même façon que dans tous les réseaux présentés, les unités TTFs sont à l'état neutre, d'après les distances C=C présentées sur le Tableau 8. Les angles α_s observés dans cette structure sont relativement équivalents à ceux du TTF seul. Il est à noter que le TTF est ici quasiment plan et possède un angle de torsion du cœur TTF faible comparé aux angles α_d observés dans les autres réseaux.

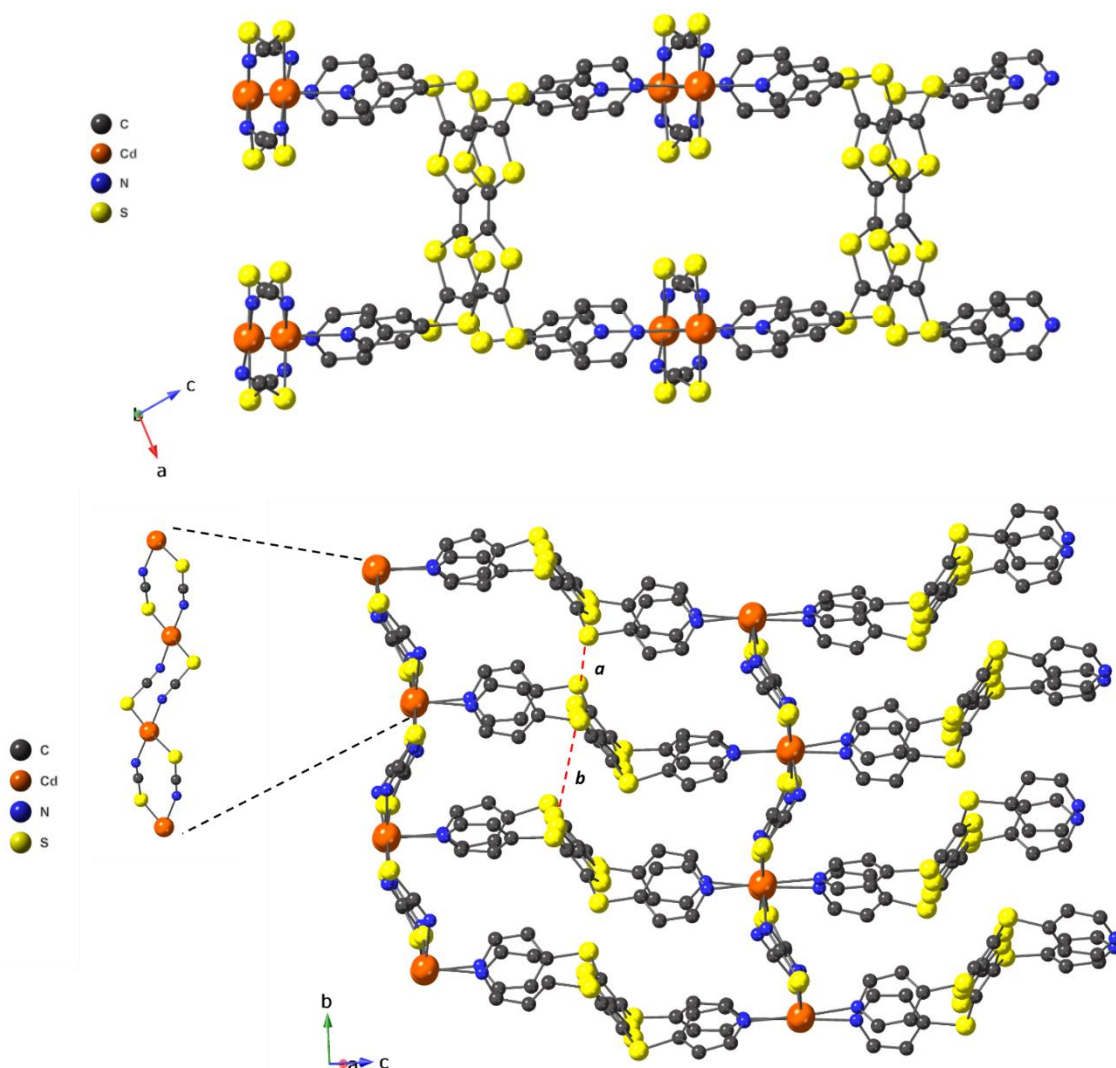


Figure 34, Vue selon l'axe b et vue de l'empilement des dérivés de TTF au sein du réseau $[(\text{TTF-5})\text{-Cd}_2(\text{NCS})_4](\text{CHCl}_3)_2$.

Les unités TTFs dans ce système s'empilent selon l'axe b et sont composés de dimères de TTFs comme illustré sur la Figure 34. Dans ces piles de **TTF-5**, des contacts $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$ de 3,595(3) Å sont observés entre ces dimères distants de l'ordre de 4,2 Å. Les premiers contacts $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$ sont relativement courts et sont très favorables pour induire des recouvrements entre les orbitales des atomes de soufre au sein des empilements. Cependant, ces dimères distants de 4,284(5) Å semblent trop éloignés pour conclure que des interactions prennent place.

Des tests d'oxydation sur ce composé ont été réalisés dans une solution de diode à $C = 0,05\text{M}$ dans le chloroforme pendant 24h mais aucune oxydation visible du composé n'a pu être observée (pas de noircissement de la surface). Ceci est sans doute dû à la valeur de potentiel importante de ce dérivé $E^{1/2} = 0,25\text{V}$ vs Fc/Fc^+ ($E^{1/2} = 0,96\text{V}$ vs SCE).

Tableau 8, Distances et angles observés dans les réseaux polymorphes au [(TTF-5)-Cd(NCS)₂](CHCl₃)₂.

Centre métallique	C=C (Å)	M-N (Å)	α_d (°)	S••S (Å)	Conformation	α_s (°)
TTF-5	1,339(3)	∅	0	3,747(3) 3,891(3)	$\alpha_2\beta_2$	100,8 102,6
Cd(NCS)₂	1,336(7)	2,354(5)	8	a : 3,595(3) b : 4,284(5)	$\alpha\beta\alpha\beta$	101,7 ; 102,0 102,6 ; 103,4
{Cd(NCS)₂}_∞	1,348(1)	2,350(7)	49	3,585(2)	$\beta_2\alpha_2$	100,1 ; 102,7 103,3 ; 104,0

La pureté de la phase cristalline obtenue a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre ; en effet, le diagramme obtenu est en bon accord avec le diagramme simulé (Figure 35).

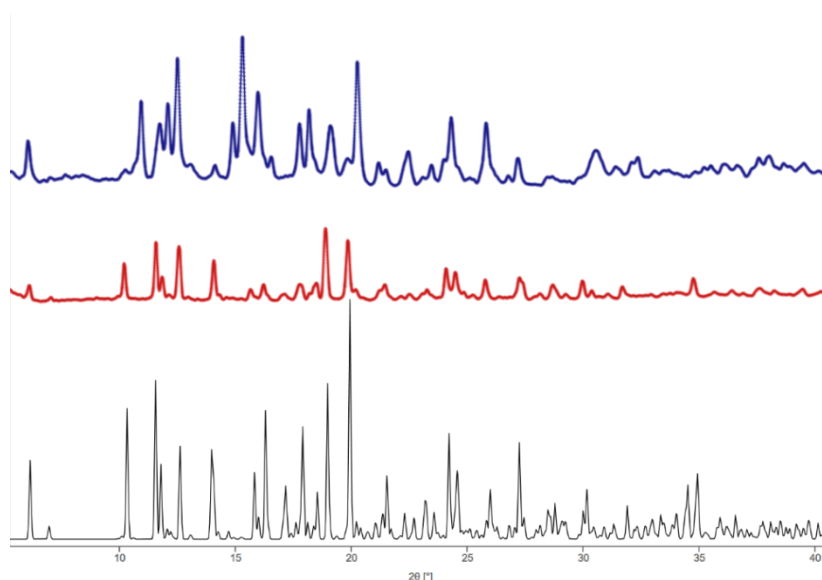


Figure 35, Diagramme de poudre simulé (en noir) ; expérimental (en rouge) ; après désolvatation (en bleu) du réseau [(TTF-5)-Cd₂(NCS)₄].

Des études par analyse thermogravimétrique ont permis de déterminer la température de perte graduelle du solvant (Figure 36). La perte de masse de 12% observée peut-être partiellement associée à la perte de molécules de chloroforme jusqu'à 100°C. Une observation intéressante a été faite : lorsque le matériau est désolvaté (après chauffage à 130 °C ou par évaporation lente) une transition de phase est observée par diffraction des rayons X sur poudre. Les cristaux lors de cette transition perd sa transparence et, malheureusement, aucune transition de monocristal à monocristal n'a pu être observée. Cependant, il est intéressant de noter que ce composé conserve son caractère cristallin.

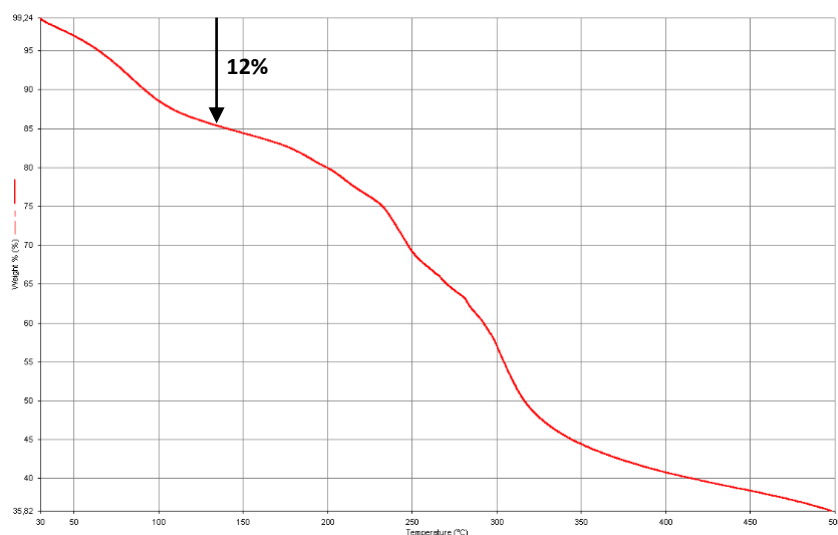


Figure 36, ATG réalisée sur le réseau [(TTF-5)-Cd₂(NCS)₄].

L'utilisation de sels de thiocyanates de cadmium (II) a permis d'étudier des conformères différents de ceux observés dans la partie IV.3.1 et IV.3.2 (Figure 37). Les conformères $\beta\alpha\alpha\beta$ et $\alpha_2\beta_2$ n'ont pas démontré la possibilité de former des empilements de TTFs et seule la formation de dimère a été observée dans les réseaux [(TTF-5)-M^{II}(NCS)₂] (rotamère $\alpha\beta\beta\alpha$). Cependant, le rotamère $\alpha\beta\alpha\beta$ adopté par l'unité TTF dans le réseau [(TTF-5)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₂ nous a permis d'observer des empilements de dimères de TTFs présentant des contacts S••S courts au sein des dimères.

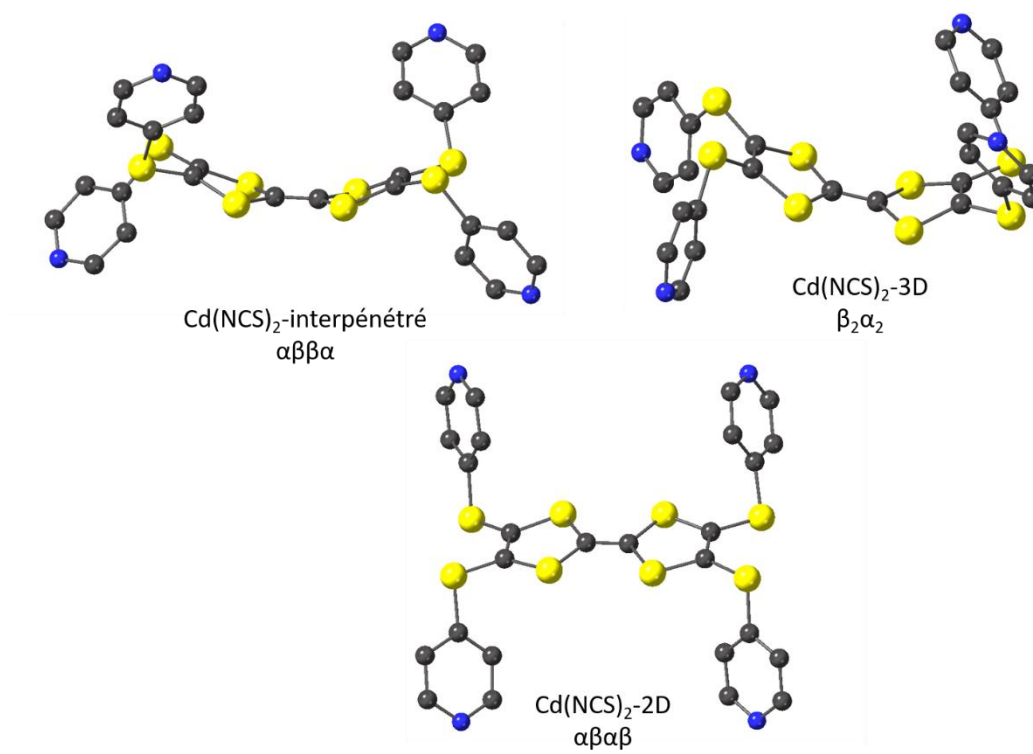


Figure 37, Conformations adoptées dans les différents polymorphes basés sur l'utilisation de Cd(NCS)₂.

V. Conclusion

Les premières études sur la formation de systèmes interpénétrés en vue d'obtenir des empilements de dérivés de TTFs coordinants ont été réalisées à travers la synthèse d'une unité rigide portant deux groupements pyridyles. Ce ligand forme, en présence de $\text{Co}(\text{NCS})_2$, un système triplement interpénétré dans lequel des empilements de TTFs ont pu être observés. Ce réseau nous a permis de constater qu'il était possible d'induire des interactions $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$ par interpénétration.

Ces travaux nous ont encouragé à nous orienter vers une autre gamme de composé : les TTFs coordinants flexibles. Deux familles de TTFs coordinants ont ainsi été synthétisées : la première est composée de ligands TTFs comportant deux ou quatre fonctions thio-éther pyridine et ont démontré leur caractère flexible à travers la synthèse de réseaux et de complexes de coordination.

L'insertion de ces groupements thio-éther entre le cœur soufré et les unités pyridine a permis de synthétiser différents ligands possédant une flexibilité et une solubilité plus importante que les ligands rigides utilisés dans la littérature. Le **TTF-3** forme en présence de trois halogénures métalliques des polymères de coordination 1D *iso*structuraux pour lesquels les cœurs soufrés s'empilent à travers des contacts $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$ courts pour former une architecture 2D. Cependant, ces systèmes exposés à l'air perdent leur intégrité structurale.

La flexibilité générée par les groupements thio-éther trop importante favorise la formation d'entités discrètes. Néanmoins, ces ligands ont démontré une bonne solubilité dans les solvants halogénés rendant leurs mises en œuvre dans des cristallisations simples. Ces résultats nous ont permis de nous orienter vers une deuxième famille de composés : les TTFs thio-pyridines.

Ce type de ligand, analogue à la première famille, met en jeu des connecteurs composés uniquement d'atomes de soufre. Le **TTF-5** ainsi synthétisé possède une bonne solubilité dans les différents solvants organiques et une flexibilité cependant amoindrie pour contrebalancer la formation d'effet chélate observée dans la première famille de ligands.

La combinaison du **TTF-5** avec différents sels de métaux et particulièrement avec des sels de cadmium (II) a permis d'explorer une large gamme de polymères de coordination au sein desquels différents rotamères du **TTF-5** ont pu être observés. La formation de dimères de TTFs est prédominante lorsque le TTF adopte une conformation induisant des gênes stériques liées à la position des fonctions pyridine comme on peut l'observer avec les conformères $\alpha_2\alpha_2$, et $\beta\alpha\alpha\beta$. Les conformations les plus susceptibles de former des empilements de cœurs TTFs ($\alpha_2\alpha_2$ et $\alpha\beta\alpha\beta$) ont été obtenues en synthétisant premièrement un polymère de coordination avec un sel de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ mais l'encombrement stérique induit par les anions au sein de la structure n'a pas permis d'observer des empilements des dérivés électro-actifs. L'utilisation de sel de $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ dans du méthanol nous a permis d'observer la formation de piliers inorganiques de $\{\text{Cd}(\text{NCS})_2\}_\infty$ connectés par des **TTF-5** sous une conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ formant des empilements de TTFs au sein du polymère de coordination.

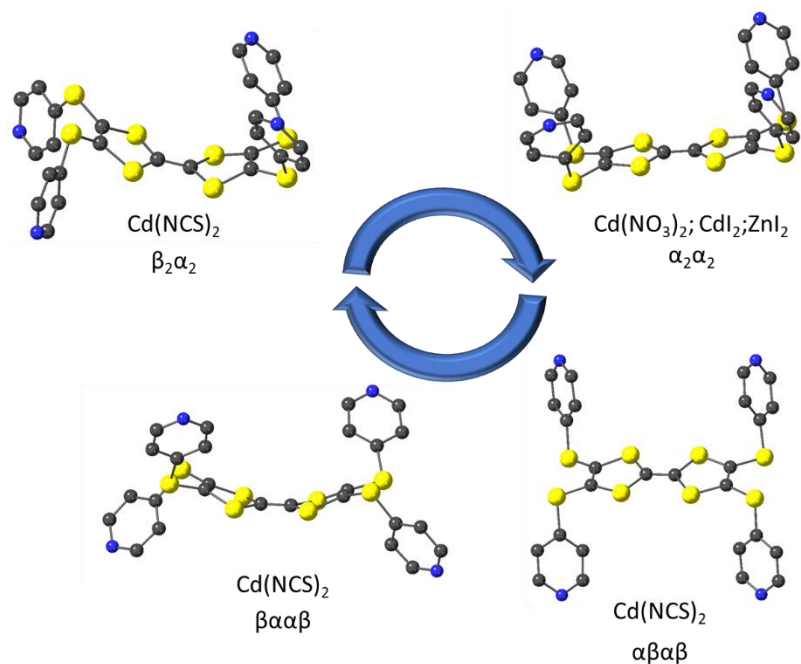


Figure 38, Représentation des différents rotamères observés.

L'utilisation de dérivés possédant quatre fonctions pyridine ne semble pas la plus prometteuse pour favoriser des empilements de dérivés TTFs. Même si certaines structures présentent des piles de TTFs avec des distances équivalentes à celles observées dans le sel TTF-TCNQ, celles-ci ne sont pas distribuées de façon homogène au sein des piles et les contacts S●●S courts sont localisés dans des dimères de TTFs au sein des empilements. Ces résultats nous ont permis de repenser la stratégie employée pour nous diriger vers la formation d'empilements de TTFs par interdigitation permettant la promotion d'interactions entre TTFs.

Références

- (1) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.
- (2) Eddaoudi, M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (3) Maji, T. K.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. *Nature Mater.* **2007**, *6*, 142.
- (4) Sun, D.; Ma, S.; Ke, Y.; Collins, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896.
- (5) Zheng, S.-T.; Bu, J. T.; Li, Y.; Wu, T.; Zuo, F.; Feng, P.; Bu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17062.
- (6) Kim, H.; Das, S.; Kim, M. G.; Dybtsev, D. N.; Kim, Y.; Kim, K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3691.
- (7) Bureekaew, S.; Sato, H.; Matsuda, R.; Kubota, Y.; Hirose, R.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7660.
- (8) Farha, O. K.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 950.
- (9) Roberts, J. M.; Farha, O. K.; Sarjeant, A. A.; Hupp, J. T.; Scheidt, K. A. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4747.
- (10) Jiang, H.-L.; Makal, T. A.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2232.
- (11) Zhu, R.; Ding, J.; Jin, L.; Pang, H. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 119.
- (12) Wang, H.-Y.; Wu, Y.; Leong, C. F.; D'Alessandro, D. M.; Zuo, J.-L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10766.
- (13) Zambounis, J. S.; Pfeiffer, J.; Papavassiliou, G. C.; Lagouvardos, D. J.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Delhaes, P.; Ducasse, L. *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 211.
- (14) Yin, Z.-N.; Li, Y.-H.; Sun, Y.-G.; Chen, T.; Xu, J.; Zhu, Q.-Y.; Dai, J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9154.
- (15) Mori, T.; Mori, H.; Tanaka, S. *BCSJ* **1999**, *72*, 179.
- (16) Lin, M.-J.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 776.
- (17) Paz-Tal Levi, O.; Becker, J. Y.; Ellern, A.; Khodorkovsky, V. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1571.
- (18) Han, Y.-F.; Zhang, J.-S.; Lin, Y.-J.; Dai, J.; Jin, G.-X. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4545.
- (19) Lin, Z.-J.; Lü, J.; Hong, M.; Cao, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5867.
- (20) Hansen, T. K.; Becher, J.; Jorgensen, T.; Varma, K. S.; Khedekar, R.; Cava, M. P. *Organic Syntheses* **1996**, *73*, 270.
- (21) Simonsen, K. B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mørk, P.; Kristensen, G. J.; Becher, J. *Synthesis* **1996**, *3*, 407.
- (22) Shannon, R. D. *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
- (23) Park, S. S.; Hontz, E. R.; Sun, L.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Van Voorhis, T.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774.
- (24)
- (25) Wang, H.; Bao, H.; Shen, S.; Wang, L.; Wang, M.; Xiao, X.; Liu, L. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *474*, 164.
- (26) Sun, J.; Lu, X.; Shao, J.; Cui, Z.; Shao, Y.; Jiang, G.; Yu, W.; Shao, X. *RSC Advances* **2013**, *3*, 10193.
- (27) Mori, T. *BCSJ* **1998**, *71*, 2509.
- (28) Sun, J.; Lu, X.; Shao, J.; Li, X.; Zhang, S.; Wang, B.; Zhao, J.; Shao, Y.; Fang, R.; Wang, Z.; Yu, W.; Shao, X. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12517.
- (29) Baer, C.; Pike, J. J. *Chem. Educ.* **2010**, *87*, 724.

Chapitre II
Vers la formation de
systèmes interdigités

Table des matières

I.	Stratégie d'interdigitation	69
II.	Synthèse et propriétés électrochimiques du TTF cible	70
II.1	Synthèse	70
II.2	Propriétés électrochimiques	71
III.	Formation de polymères de coordination.....	72
III.1	Polymères de coordination à base de métaux à géométrie tétraédrique	72
III.2	Utilisation de piliers inorganiques pour la formation d'architectures interdigitées.....	74
III.2.1	Pilier inorganique de type $ZnSiF_6$	74
III.2.2	Pilier inorganique $\{Cd(NCS)_2\}_\infty$	75
III.3	Les métaux thiocyanates mononucléaire.....	77
III.3.1	Synthèse et structures cristallines.....	77
III.3.2	Caractérisations physiques des matériaux.....	79
III.4	Oxydation et mesures de conductivité des matériaux EDT-Co et EDT-Fe	82
III.4.1	Etude du système référence EDT-Co	82
III.4.2	Système EDT-Fe	88
IV.	Conclusion	92
	Références.....	94

Ce chapitre porte sur la mise en œuvre de dérivés de TTFs bi-dentates dans une stratégie d'interdigitation de polymères de coordination visant à la formation d'empilements de TTFs. Les propriétés de conductivité ainsi que des études RPE sur deux systèmes particuliers sont exposées.

I. Stratégie d'interdigitation

La stratégie employée dans le chapitre précédent consistait à utiliser des dérivés de TTFs tétra-dentates pour former des empilements de TTFs. Cependant, les résultats obtenus ont montré que la présence de quatre fragments thio-pyridyles induit des gênes stériques importantes limitant la formation d'interactions de type van der Waals entre les cœurs soufrés de façon continue. Nous avons développé une seconde stratégie présentée sur la Figure 1 consistant à employer un dérivé de TTF portant des groupements coordinants d'un côté du cœur TTF et un groupement favorisant la formation d'interactions S••S de l'autre. Ce ligand mis en présence d'un centre métallique pourrait éventuellement former des polymères de coordination de faible dimensionnalité qui porteraient des cœurs soufrés pendants. Ces groupements périphériques pourraient former des contacts S••S continus menant à la formation d'empilements de TTFs, par interdigitation.

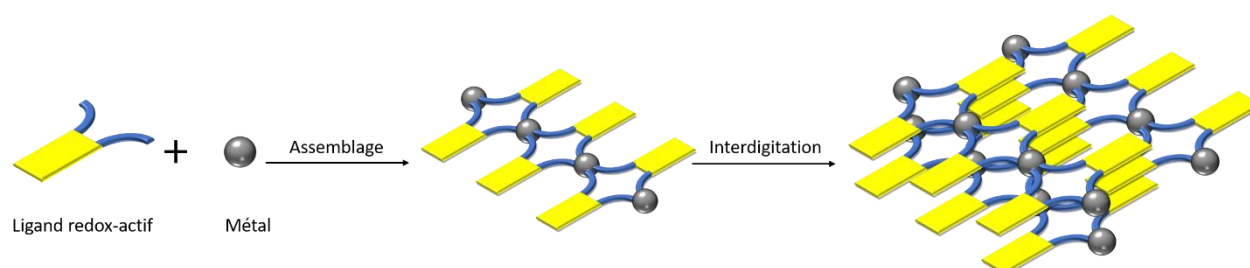


Figure 1, Illustration de la stratégie d'interdigitation.

Comme exposé dans le chapitre d'introduction, la formation d'empilements de dérivés de TTFs n'est pas la condition *sine qua non* pour former une architecture poreuse conductrice. L'oxydation partielle des dérivés de TTF au sein des piles est nécessaire pour former des porteurs de charge au sein de ces systèmes interdigités comme illustré sur la Figure 2. Pour ce faire, des oxydants chimiques peuvent être utilisés tels que le diiode connu pour être un bon oxydant dans les assemblages MOF-TTFs.¹⁻³

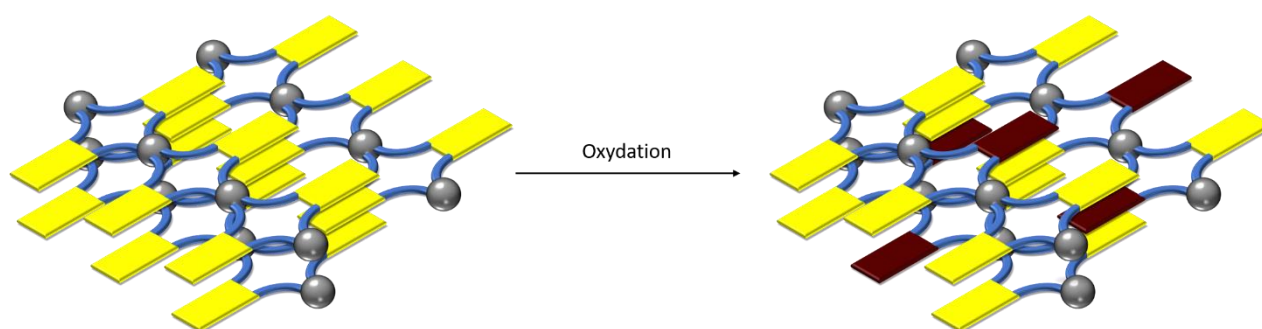


Figure 2, Illustration de l'oxydation de systèmes interdigités.

Un dérivé de TTF analogue à ceux synthétisés dans le chapitre I a donc été imaginé pour mettre en œuvre cette stratégie. Ce composé est dissocié en un fragment coordinant comportant deux connecteurs de type thio-pyridine d'un côté et un fragment éthylènedithio (EDT) de l'autre pour maximiser la formation d'interactions de van der Waals au sein d'une architecture de type MOF. De plus, ces deux fragments sont relativement simples d'accès grâce aux synthèses réalisées dans le chapitre précédent. Enfin, cette classe de composé n'a été que très peu explorée dans la littérature.⁴

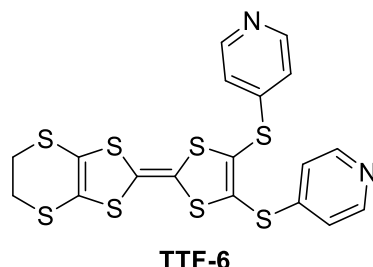


Figure 3, Dérivé de TTF envisagé.

II. Synthèse et propriétés électrochimiques du TTF cible

II.1 Synthèse

Le fragment coordinant du dérivé de TTF envisagé est issu des précurseurs employés dans le chapitre I et le second fragment est bien connu dans la littérature comme précurseur du BEDT-TTF et peut être aisément synthétisé à partir du sel $Zn(DMIT)_2 \bullet TEA_2$.

Le composé **9** est synthétisé dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre I. Le complexe de $Zn(DMIT)_2 \bullet TEA_2$ est mis à réagir dans de l'acétonitrile au reflux en présence de dibromoéthane pour fournir le composé **10** avec un rendement de 80%. Les composés **9** et **10** sont mis en jeu dans une réaction d'hétérocouplage pour former le **TTF-6** avec un rendement de 28%. Il est intéressant de noter que cette synthèse ne forme pas exclusivement le produit d'hétérocouplage, mais aussi les produits d'homocouplage : le **TTF-5** et le BEDT-TTF. Ces trois produits peuvent ensuite être séparés simplement par chromatographie sur silice en utilisant un mélange DCM/5%MeOH comme éluant.

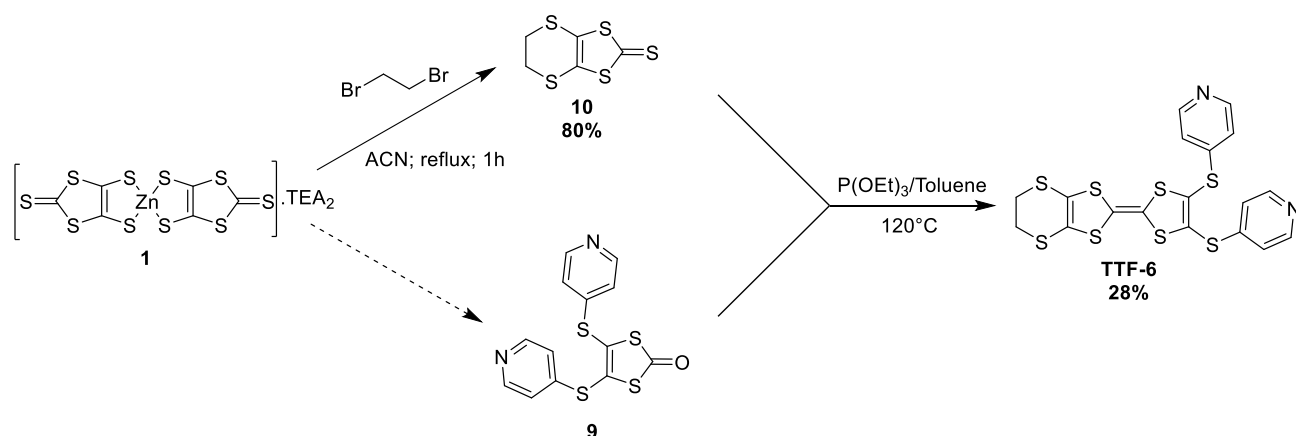


Figure 4, Schéma de synthèse du **TTF-6**.

Des monocristaux du **TTF-6** ont pu être formés dans un mélange de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ laissé à froid pendant plusieurs jours. Ce composé cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $P2_1/c$ et, au sein de cette structure, les TTFs forment des dimères à travers des interactions $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$. Deux types de contacts $\text{S}\bullet\bullet\text{S}$ sont observés : les premiers sont des contacts cœur-cœur de 3,661 (3) Å et les seconds sont de 3,584(3) Å entre les atomes de soufre périphériques (Tableau 1). Ces contacts, plus courts que ceux observés dans les structures cristallines des dérivés de TTFs présentés dans le chapitre I, confortent l'idée que ce TTF serait efficace dans la mise en œuvre de la stratégie d'interdigitation. Enfin, les TTFs au sein de cette structure sont plans.

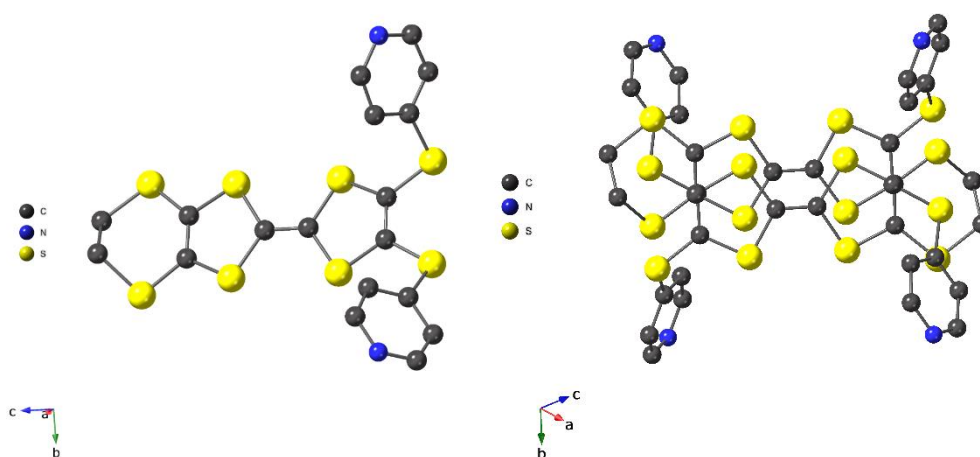


Figure 5, Structure cristallographique du **TTF-6** et empilement au sein de la structure.

Tableau 1, Récapitulatif des distances et angles observés pour le **TTF-6** à l'état cristallin.

TTF	C=C (Å)	S••S (Å)	α_d (°)	α_s (°)
TTF-6	1,345(2)	3,661(3) 3,584(3)	1	101,3 104,1

II.2 Propriétés électrochimiques

Ce TTF présente au balayage anodique une première oxydation quasi-réversible à $E_{1/2}^1 = 0,20$ V ($\Delta E = 0,12$ V) correspondant à la formation de la forme **TTF-6^{•+}**. Puis, à $E_{1/2}^2 = 0,55$ V ($\Delta E = 0,10$ V) un deuxième processus réversible est observé correspondant à la formation de l'espèce **TTF-6²⁺**. Étonnement, les composés synthétisés au cours de cette thèse possédant quatre fonctions 4-pyridine présentent un deuxième processus irréversible (cas du **TTF-3** et **TTF-5**), tandis que le **TTF-4** et **TTF-6** possèdent un comportement en voltampérométrie typique pour le tétrathiafulvalène et de ses dérivés (deux processus d'oxydation réversibles). Les potentiels mesurés pour ce TTF sont légèrement plus faibles que ceux observés pour le **TTF-5** indiquant que le groupement éthylènedithio est plus donneur que les groupements thio-pyridyles.

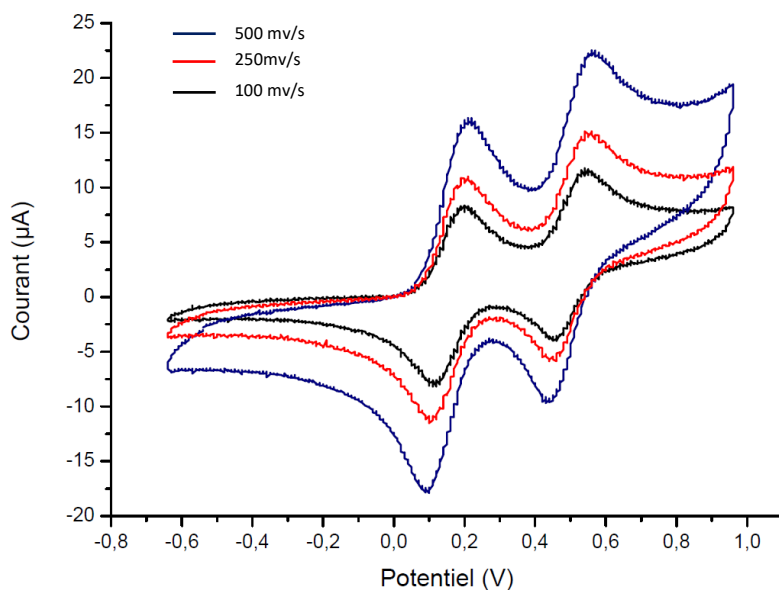


Figure 6, Voltammogrammes du **TTF-6** à différentes vitesses de balayage ; CH_2Cl_2 ; 0,1M NBu_4PF_6 ; Pt ; Fc/Fc^+ .

III. Formation de polymères de coordination

III.1 Polymères de coordination à base de métaux à géométrie tétraédrique

Les premiers polymères de coordination obtenus en utilisant le **TTF-6** ont été synthétisés avec des centres métalliques déjà employés avec le **TTF-5**, le ZnI_2 et le CdI_2 . Le réseau $[(\text{TTF-6})\text{-ZnI}_2]$ formé en combinant le ZnI_2 avec le **TTF-6** cristallise dans le système orthorhombique et le groupe d'espace $Pbca$. Dans ce réseau 1D, les ions zinc (II) adoptent une géométrie tétraédrique et sont coordonnés par deux groupements pyridyles appartenant à deux TTFs différents. La conformation (α_2) adoptée par ce TTF est semblable à celle observée dans le réseau $[(\text{TTF-5})\text{-}(\text{ZnI}_2)_2](\text{CHCl}_3)$ (voir Figure 22-Chapitre I).

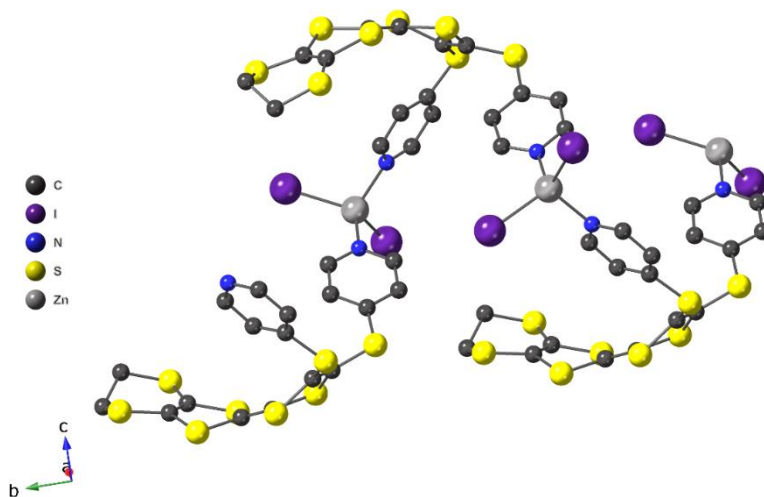


Figure 7, Structure cristalline du réseau $[(\text{TTF-6})\text{-ZnI}_2]$.

Les unités TTFs au sein de ce réseau sont à l'état neutre d'après les distances C=C observées (Tableau 2). Les polymères de coordination sont interconnectés par des contacts S●●S cœur-cœur à travers la formation de dimères distants de 3,471(3) Å.

Le deuxième polymère de coordination [(TTF-6)-CdI₂] a été obtenu en combinant du CdI₂ en présence du TTF-6 et est isostructural au premier système. La solution de sel métallique pour former ce réseau a été préparée dans l'acétonitrile prévenant la formation de pont iodures comme observé dans le chapitre I. Les distances M-N observées dans ce système sont légèrement plus longues que celles observées dans le réseau précédent à base de ZnI₂ dû à une différence de rayon ionique entre les centres métalliques.

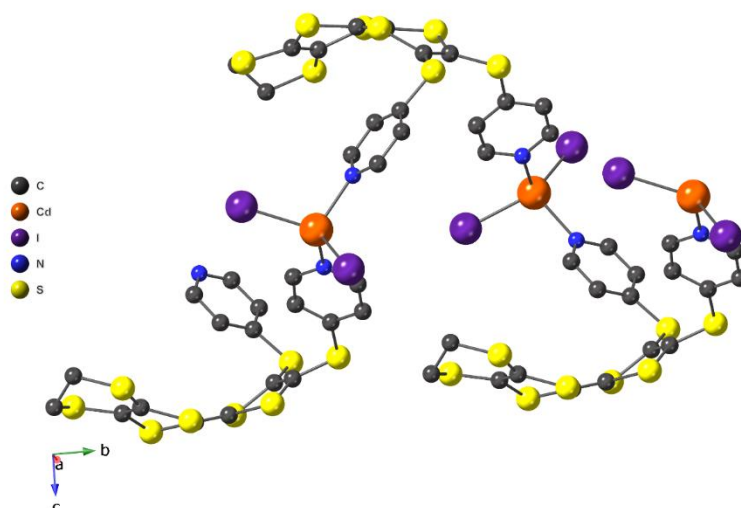


Figure 8, Structure cristalline du réseau [(TTF-6)-CdI₂].

Au sein de ce réseau, les dérivés TTFs sont également à l'état neutre comme le suggèrent les distances C=C observées (Tableau 2). Des contacts S●●S cœur-cœur de 3,452(1) Å légèrement plus courts que ceux au sein de la structure du TTF-6 seul sont observés entre les TTFs des polymères de coordination 1D.

Dans ces deux réseaux iso-structuraux, les cœurs soufrés possèdent un angle de torsion important de l'ordre de 60° plus grand que celui observé dans le cas du réseau [(TTF-5)-(ZnI₂)₂]. Les angles α_s observés dans ces deux structures sont équivalents à ceux observés dans les différents réseaux obtenus avec le TTF-5. Au sein de ces deux polymères, les TTFs adoptent une conformation α_2 équivalente à la conformation $\alpha_2\alpha_2$ du TTF-5.

Tableau 2, Distances et angles observés dans les réseaux [(TTF-6)-(CdI₂)] et [(TTF-6)-(ZnI₂)].

Nœud métallique	M-N	C=C (Å)	α_d (°)	S●●S (Å)	α_s (°)
TTF-6	\emptyset	1,345(2)	1	3,661(3) 3,584(3)	101,3 104,1
ZnI ₂	2,062(6)	1,332(9)	60	3,471(3)	102,1 104,1
CdI ₂	2,262(4)	1,339(6)	60	3,452(1)	102,4 103,3

L'utilisation de centres métalliques adoptant une géométrie tétraédrique n'a pas mené à la formation d'interactions de van der Waals de façon continue ne permettant pas d'envisager des études de conductivité sur ces matériaux. Cependant, comme illustré dans les structures cristallines présentées sur les Figure 7 et Figure 8, le **TTF-6** utilisé s'arrange à l'état solide de façon sensiblement équivalente au **TTF-5**.

III.2 Utilisation de piliers inorganiques pour la formation d'architectures interdigitées

A nouveau, l'utilisation de piliers inorganiques peut permettre d'accéder à des architectures possédant des groupements TTFs pendants favorisant la formation de systèmes interdigités. C'est pourquoi, l'utilisation des piliers inorganiques de type MSiF_6 et $\{\text{Cd}(\text{NCS})_2\}_\infty$ a été envisagée.

III.2.1 Pilier inorganique de type ZnSiF_6

La première architecture $[(\text{TTF-6})-(\text{Zn}(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)]\text{SiF}_6$ a été obtenue en utilisant le sel ZnSiF_6 ; le réseau compact cristallise dans le système triclinique et le groupe d'espace $P-1$. De façon surprenante, le ZnSiF_6 utilisé n'est pas sous la forme de piliers inorganiques comme habituellement observé. Deux groupements pyridyles provenant de deux TTFs différents coordinent les positions apicales des ions zinc (II) et la base carrée est occupée par deux molécules de méthanol et deux molécules d'eau. Enfin, la charge des ions zinc (II) est compensée par les anions SiF_6^{2-} qui ici ne sont pas coordinants. Ces complexes sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène avec une distance de 2,763(3) Å entre un groupement pyridyle et un atome d'hydrogène provenant d'une molécule d'eau coordonnée à l'ion zinc (II).

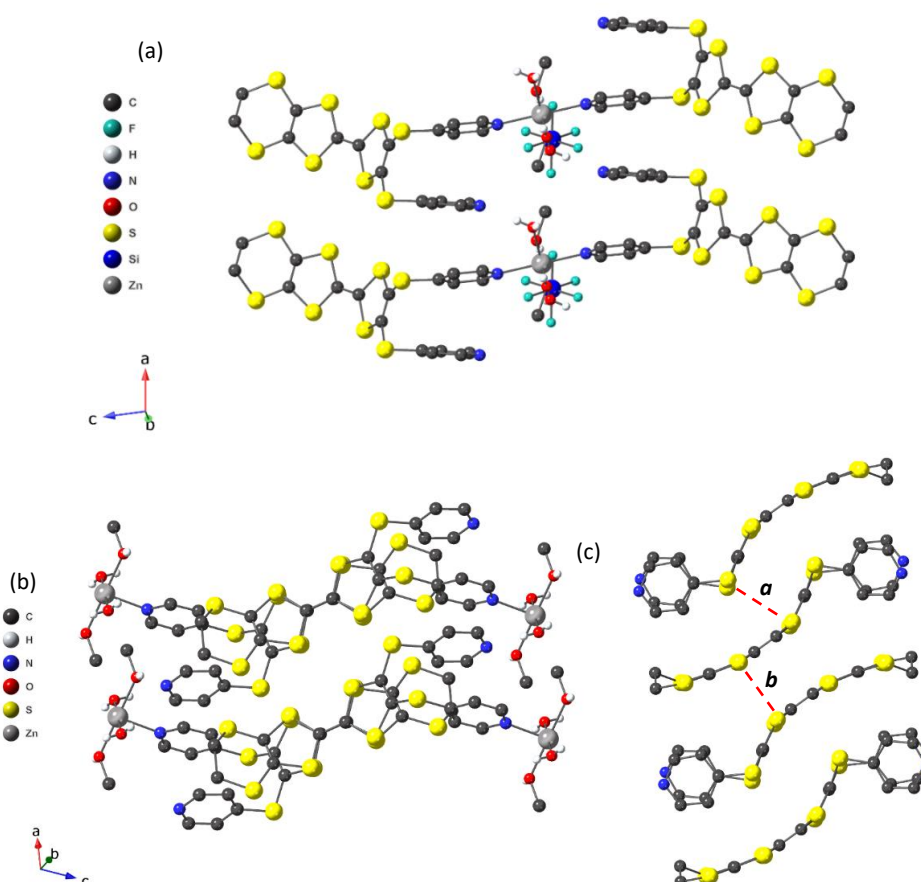


Figure 9, Structure cristalline du réseau $[(\text{TTF-6})-(\text{Zn}(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)]\text{SiF}_6$ avec (a) vue du polymère 1D ; (b) vue de deux polymères de coordination interdigités; (c) vue de l'empilement des TTFs.

Ces polymères de coordination 1D s'assemblent à travers différents contacts S●●S illustrés ci-dessus et nommés *a* et *b* de 3,637(4) Å et 3,799(4) Å pour former des empilements de TTFs. Au sein de ces piles, les TTFs se trouvent à l'état neutre comme le suggère la distance C=C centrale observée (Tableau 3). Il est intéressant de noter que le **TTF-6** au sein des différents réseaux semble adopter une conformation relativement distordue et a tendance à former des interactions cœur-cœur plus courtes formant ainsi des dimères connectés par des contacts entre des atomes de soufre de cœur et des atomes de soufre périphériques au sein des piles comme illustré sur la Figure 9-c.

Un inconvénient de ce système est lié au fait qu'il ne possède pas de porosité et il est donc difficile d'oxyder les groupements TTFs par des voies chimiques comme envisagé dans la stratégie initiale.

III.2.2 Pilier inorganique {Cd(NCS)₂}_∞

III.2.2.1 Synthèse et structure cristalline

L'utilisation de sel de thiocyanates de cadmium (II) dans l'éthanol combiné au **TTF-6** a permis d'observer la formation de piliers inorganiques de cadmium (II) identiques à ceux observés dans le réseau [(**TTF-5**)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₂. Le réseau synthétisé en combinant un sel de Cd(NCS)₂ et le **TTF-6** cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace P2₁/c. De la même façon que pour le réseau [(**TTF-5**)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₂ présenté dans le chapitre précédent, les ions cadmium (II) adoptent une géométrie octaédrique dans laquelle la base carrée de ces ions est occupée par des ions thiocyanates pontants. Les positions apicales sont occupées par des groupements pyridyles provenant de deux TTFs différents.

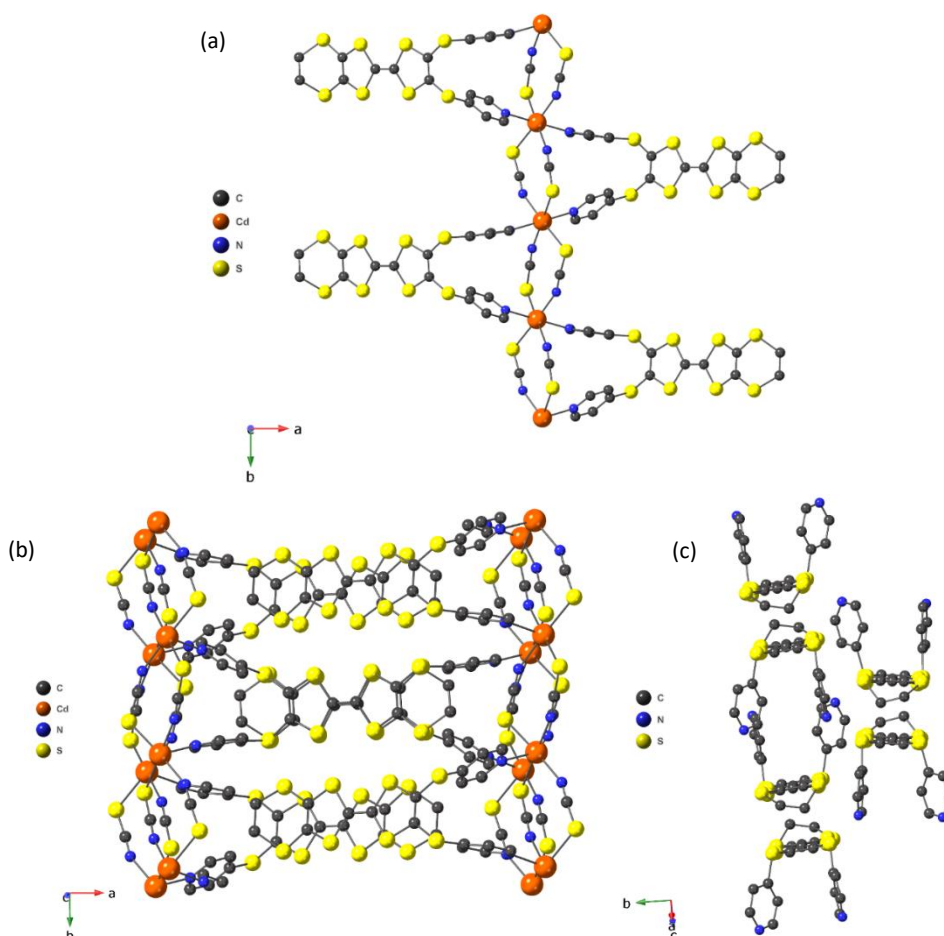


Figure 10, Structure cristalline du réseau [(**TTF-6**)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₃ ; (a) vue du polymère de coordination selon l'axe *c* ; (b) vue de l'empilement selon l'axe *c* ; (c) vue de l'arrangement des dimères.

Les polymères de coordination 1D formés sont connectés à travers la formation de dimères de TTFs chacun distants de 8,4 Å formant des cavités complétées par des molécules de chloroforme. Dans ces dimères, différents contacts S●●S sont présents : des contacts cœur-cœur de 3,843(3) Å et des contacts entre un atome de soufre du cœur TTF et un atome de soufre périphérique de 3.943(4) Å (Tableau 3).

Tableau 3, Distances et angles observés dans les réseaux [(TTF-6)-ZnSiF₆] et [(TTF-6)-Cd(NCS)₂].

Nœud métallique	M-N	C=C (Å)	α_d (°)	S●●S (Å)	α_s (°)
TTF-6	∅	1,345(2)	1	3,661(3)	101,3
				3,584(3)	104,1
ZnSiF ₆	2,157(7)	1,343(3)	43	3,637(4)	102,2
				3,799(4)	105,6
{Cd(NCS) ₂ } _∞	2,340(4)	1,338(6)	9	3,843(3)	102,4
				3,943(4)	104,2

Dans cette partie, un polymère de coordination ne présentant pas de porosité mais présentant des empilements de TTFs a pu être obtenu mettant en évidence la validité de la stratégie d'interdigitation.

III.2.2.2 Caractérisations physiques

Les diagrammes de diffraction sur poudre présentés ci-dessous montrent une bonne corrélation entre le diagramme simulé en noir et à l'état natif en bleu. Le peu de corrélation entre le diagramme simulé et le diagramme du matériau après chauffage semble indiquer une transition de phase cristalline. Les différences d'intensités relatives sont dues à des orientations préférentielles.

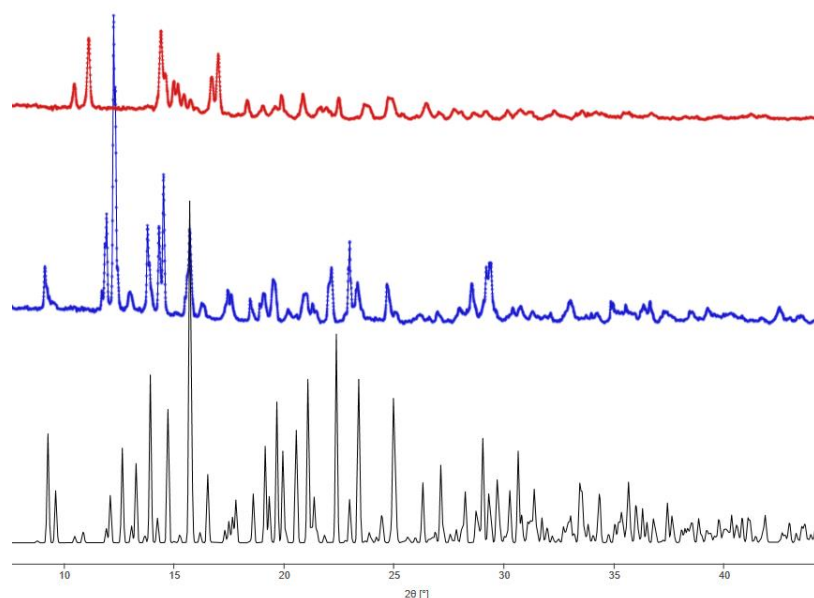
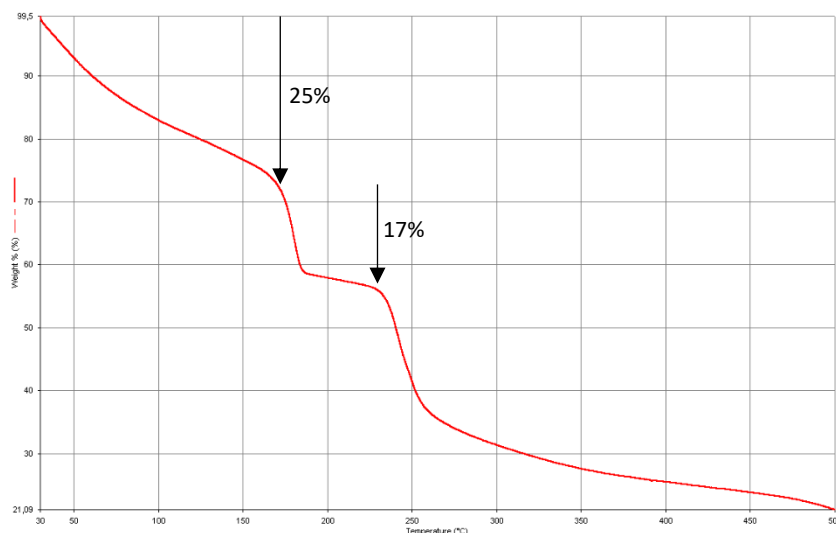


Figure 11, Diffractogrammes de diffraction sur poudre du réseau [(TTF-6)-Cd₂(NCS)₄] avec en noir le diagramme simulé ; en bleu à l'état natif ; en rouge après chauffage à 200°C.

Ce réseau a ensuite été caractérisé par analyse thermogravimétrique de 30°C jusqu'à 500°C comme présenté sur la Figure 12. Une perte de masse de 25% a lieu jusqu'à 170°C correspondant à la perte de molécules de solvant. A 170°C, un net changement de pente est observé correspondant à une perte

de masse de 17% provoquant une transition de phase cristalline du matériau comme illustré ci-dessus. Cette transition de phase confirmée par DSC est irréversible.



III.3 Les métaux thiocyanates mononucléaire

III.3.1 Synthèse et structures cristallines

Au vu de l'arrangement des TTFs au sein du réseau [(TTF-6)-Cd₂(NCS)₄] précédent, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de sels de thiocyanates contenant des centres métalliques moins sujets à la formation de ponts.

En combinant le **TTF-6** avec des centres métalliques comme le Co^{II} ou le Fe^{II}, deux architectures *iso*-structurales ont pu être synthétisées. Ces systèmes cristallisent dans le système monoclinique et le groupe d'espace C2/c (Figure 13). Ils comprennent des centres métalliques de géométrie octaédrique dans laquelle la base carrée de ces ions est occupée par quatre groupements pyridyles provenant de quatre TTFs différents. Les positions apicales de ces ions sont occupées par des anions thiocyanates. Ces architectures présentent deux types de cavité : les premières les plus petites, de 10 Å de long sur 4,7 Å de large remplies par une molécule de chloroforme et des secondes, plus grandes, de 7,6 Å de long sur 16 Å de large remplies par deux molécules de chloroforme. Ces cavités sont à priori suffisamment larges pour pouvoir accueillir des molécules issues de processus d'oxydation chimique tels que des molécules d'I₃⁻.

Il est à noter que le réseau à base de Fe^{II} est plus difficile à synthétiser en grande quantité que son homologue au Co^{II} du fait que les processus de cristallisation doivent être réalisés dans des conditions inertes. En effet, les ions Fe^{II} au sein du sel de thiocyanate ont tendance à s'oxyder rapidement en Fe^{III} en présence d'oxygène entraînant une chute drastique des rendements de cristallisation.

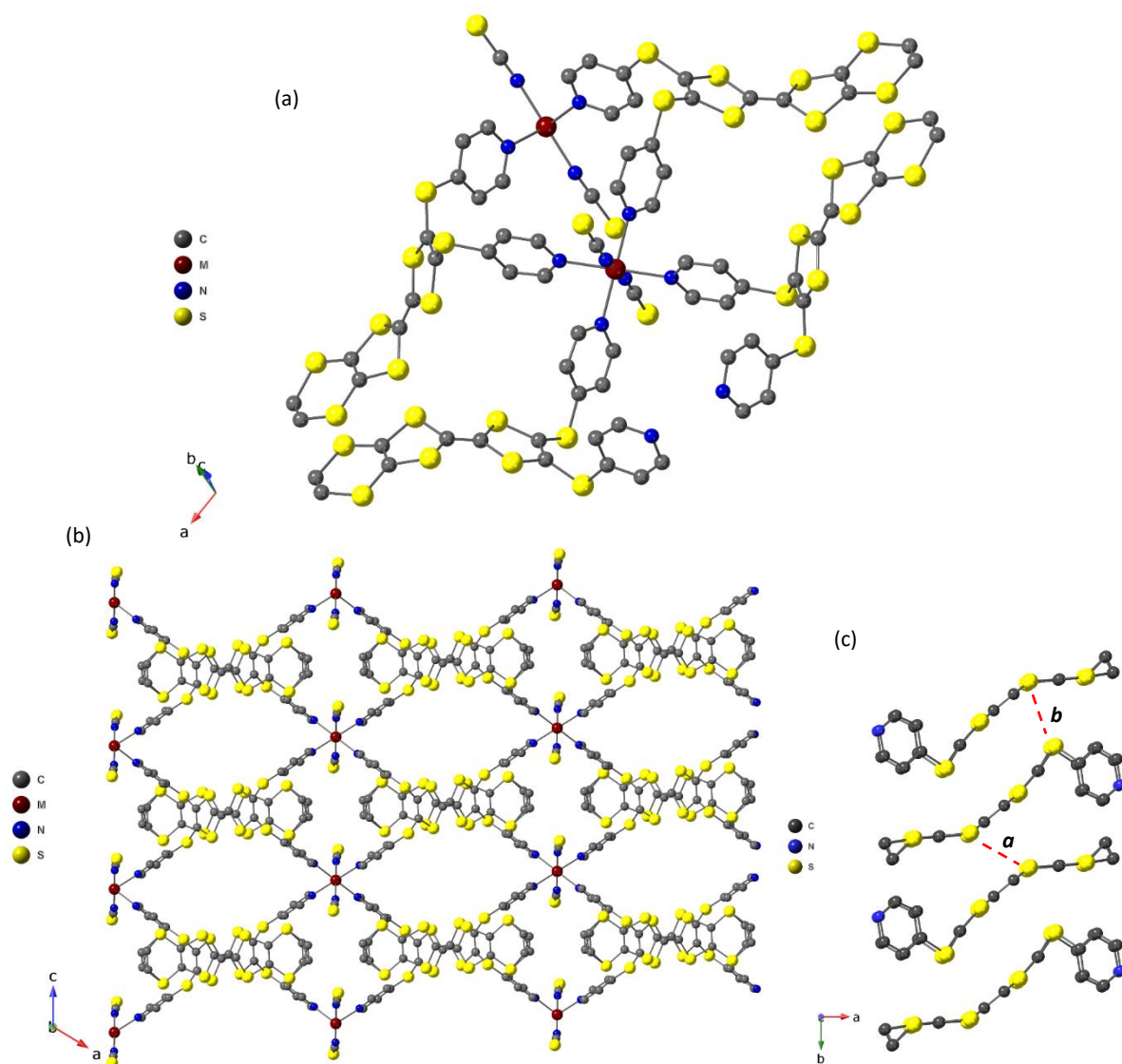


Figure 13, Structure cristalline des réseaux $[(\text{TTF-6})_2\text{-M}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}; \text{Fe}^{\text{II}}$; (a) vue du polymère de coordination 1D ; (b) vue des cavités selon l'axe b ; (c) vue de l'empilement.

Au sein de ces architectures et d'après les distances C=C centrales observées, les TTFs se trouvent à l'état neutre (Tableau 4). Les polymères de coordination 1D présentés ci-dessus s'interdigitent à travers l'empilement de **TTF-6** qui met en jeu au sein de ces piles deux types de contacts S••S : des contacts a qui ont lieu entre deux atomes de soufre de cœur distants de 3,5 Å et des contacts b entre un atome de soufre de cœur et un atome de soufre périphérique avec des distances de 3,6 Å (avec de légères variations suivant le centre métallique). Il est à noter que ces piles de TTFs peuvent être décrites comme l'empilement de dimères de TTFs, comme dans le cas du réseau $[(\text{TTF-6})\text{-}(\text{Zn}(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)]\text{SiF}_6$. En effet, comme illustré sur la Figure 13-(c), une torsion importante de 44° est observée rapprochant deux à deux les cœurs TTFs.

Tableau 4, Distances et angles observés au sein des réseaux [(TTF-6)₂-M(NCS)₂](CHCl₃)₃ (M = Co ;Fe)

Nœud métallique	M-N	C=C (Å)	α _d (°)	S••S (Å)	α _s (°)
TTF-6	∅	1,345(2)	1	3,661(3) 3,584(3)	101,3 104,1
Fe(NCS) ₂	2,240(4)	1,333(5)	44	a : 3,530(3) b : 3,600(1)	104,4 104,8
Co(NCS) ₂	2,200(2)	1,336(4)	44	a : 3,513(6) b : 3,592(2)	104,5 104,8

Ces deux matériaux sont de bons candidats pour des études de conductivité. En effet, ils possèdent une bonne stabilité une fois sortis de la solution et les distances entre les TTFs au sein des empilements sont dans les gammes de distance où des recouvrements orbitaux peuvent avoir lieu. Par souci de simplicité, les matériaux à base de Co^{II} seront nommés « EDT-Co » et ceux à base de Fe^{II} « EDT-Fe ».

III.3.2 Caractérisations physiques des matériaux

III.3.2.1 Pureté de phase

Les différents réseaux obtenus ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Les diagrammes de poudre obtenus sont en bonne corrélation avec le diagramme simulé et les deux diagrammes de poudre expérimentaux sont relativement proches. Les intensités relatives observées sur ces diagrammes sont dues à des orientations préférentielles.

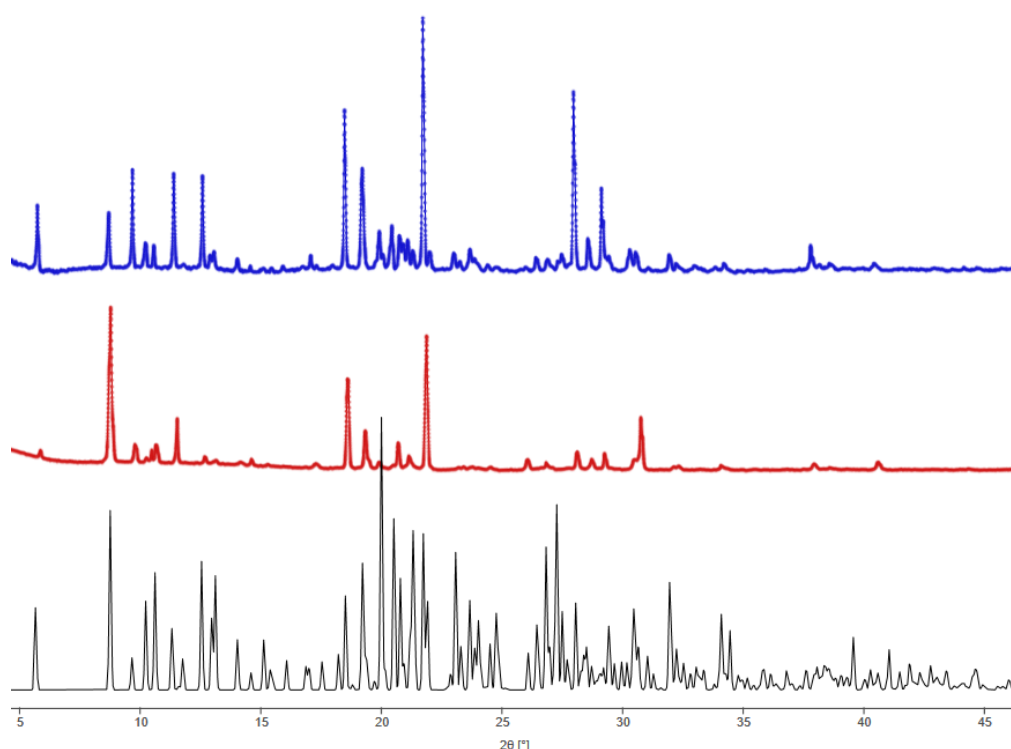


Figure 14, Diagrammes de diffraction sur poudre des réseaux [(TTF-6)₂-M(NCS)₂](CHCl₃)₃ avec en rouge M = Co^{II} ; en bleu M = Fe^{II} et en noir le diagramme simulé à partir des données du réseau au Co^{II}.

Le réseau [(TTF-6)₂-Co(NCS)₂](CHCl₃)₃ a pu être caractérisé par analyse thermogravimétrique de 30°C à 500°C (Figure 15). Une perte de masse graduelle jusqu'à 190°C est observée pouvant être attribuée

en partie à la perte des molécules de chloroforme. Puis, aux alentours de 200°C, le réseau commence à se décomposer.

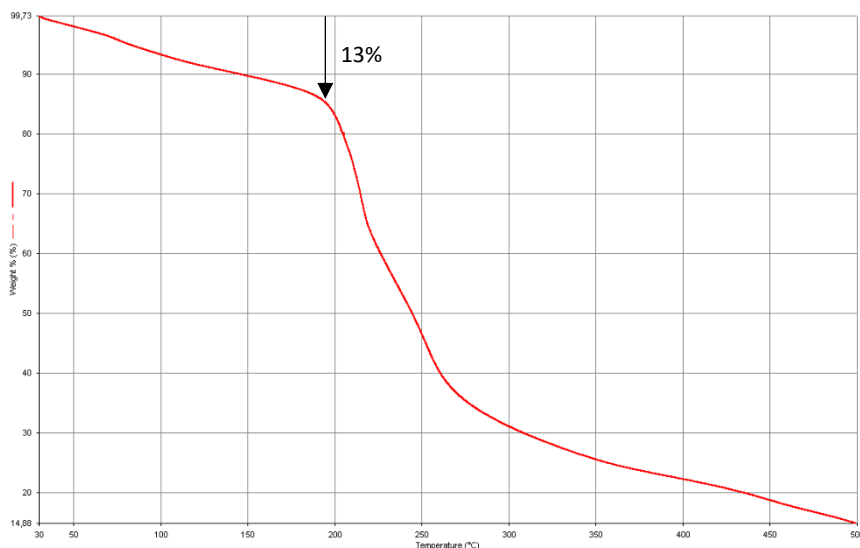


Figure 15, Analyse thermogravimétrique du réseau [(TTF-6)₂-Co(NCS)₂](CHCl₃)₃.

III.3.2.2 Caractérisations par spectroscopie RPE des matériaux

Les empilements observés au sein des réseaux précédents sont enclins à induire des propriétés de conductivité. Ces systèmes ont été étudiés à leur état initial par spectroscopie RPE en collaboration avec le Dr. Sylvie Choua à l'Université de Strasbourg. En effet, comme exposé dans le chapitre d'introduction, une (infime) partie des TTFs au sein d'un réseau peut se trouver sous sa forme radical cation.⁵ Cependant, dans la littérature le H₄TTFTB employé possède un potentiel $E^{1/2} = 0,07$ V vs Fc/Fc⁺ et peut donc s'oxyder plus facilement que les composés mis en jeu ici possédant un potentiel $E^{1/2} = 0,25$ V vs Fc/Fc⁺.⁶ De plus, les conditions employées au cours de cette thèse (diffusion liquide-liquide) sont plus douces que celles utilisées dans les travaux de Dinca *et al.* (conditions solvothérmiques).⁵

L'objectif avec ces composés est de former un mélange d'espèces neutres et d'espèces TTF^{•+}. Pour ce faire, nous avons choisi de suivre l'évolution de l'oxydation des espèces neutres TTF-6⁰ en espèce TTF-6^{•+} par spectroscopie RPE. Le signal RPE du TTF-6^{•+} seul a été caractérisé en faisant diffuser des vapeurs de diiode sur le TTF seul à l'état solide. Cette expérience permet, d'une part, de voir si le diiode est une espèce suffisamment oxydante pour former des TTF-6^{•+} au sein du réseau et, d'autre part, de caractériser le signal de cette espèce par spectroscopie RPE. Le TTF-6 seul exposé à des vapeurs de diiode pendant 1h passe d'une couleur orange à noir indiquant visuellement une oxydation du TTF.

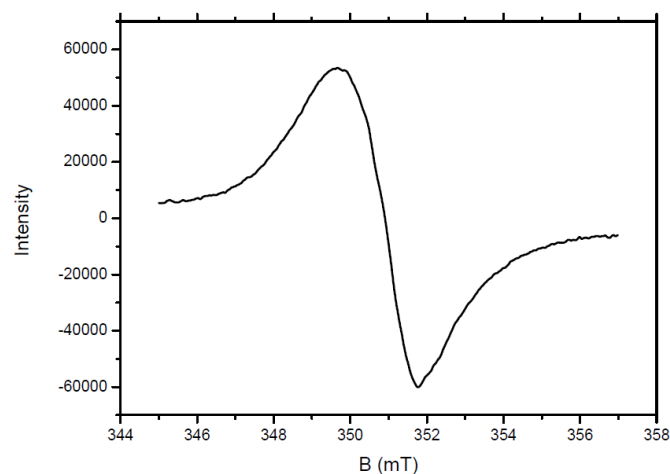


Figure 16, Spectre RPE du **TTF-6** après exposition à des vapeurs de diiode pendant plusieurs heures.

Le signal obtenu par RPE possède un $g_{iso} = 2,006$ à 351 mT ce qui est en bonne adéquation avec le signal attendu pour un radical cation organique de type TTF (Figure 16).⁷ Des études RPE ont ensuite été effectuées sur les réseaux à l'état natif à 20 K pour observer si un signal à 350 mT est présent (Figure 17).

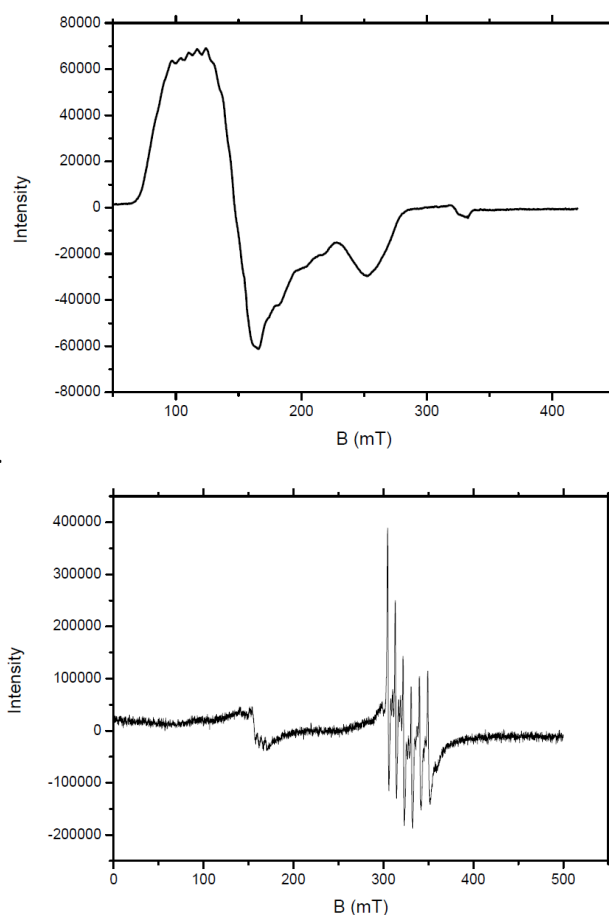


Figure 17, Spectre RPE du réseau $[(\mathbf{TTF-6})_2\text{-Co}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_3$ (en haut) et du réseau $[(\mathbf{TTF-6})_2\text{-Fe}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_3$ (en bas) à 20K.

Dans le cas du réseau au Co^{II} à l'état natif, aucun signal à 350 mT à 20 K correspondant à une espèce radical organique n'a été observé. Les signaux obtenus entre 100 mT et 200 mT correspondent au signal d'un Co^{II} haut spin et il est possible d'observer sur ce signal sept raies distinctes correspondant à chacun des sept électrons du Co^{II} dans sa configuration haut spin.

Dans le second cas, le réseau au Fe^{II} présente des signaux entre 100 mT et 200 mT difficilement attribuables mais pouvant être dus à la présence de Fe^{III} à l'état natif comme observé dans la littérature pour des MOFs possédant des ions Fe^{II} manipulés à l'air.⁸ Une contamination de quelques ppm au Mn^{II} a été observée, inhérente aux précurseurs de sels de Mohr commerciaux utilisés pour préparer le sel de thiocyanate de fer (II).⁹

III.4 Oxydation et mesures de conductivité des matériaux EDT-Co et EDT-Fe

III.4.1 Etude du système référence EDT-Co

III.4.1.1 Choix de l'oxydant et du processus d'oxydation

Plusieurs tests d'oxydation des matériaux précédents ont été réalisés pour former des porteurs de charge. La grande majorité des études sur l'oxydation du **TTF-6** au sein des réseaux a été effectuée sur le matériau **EDT-Co**. En effet, comme exposé dans la partie III.3.1, la synthèse à l'échelle de la dizaine de milligrammes est plus simple à mettre en œuvre pour ce dernier.

Le suivi de l'apparition de radicaux cation a été réalisé par spectroscopie RPE. Pour ce faire, le composé **EDT-Co** à l'état natif a été oxydé par des vapeurs de diiode pendant 12h dans un tube RPE comme illustré sur la Figure 18.

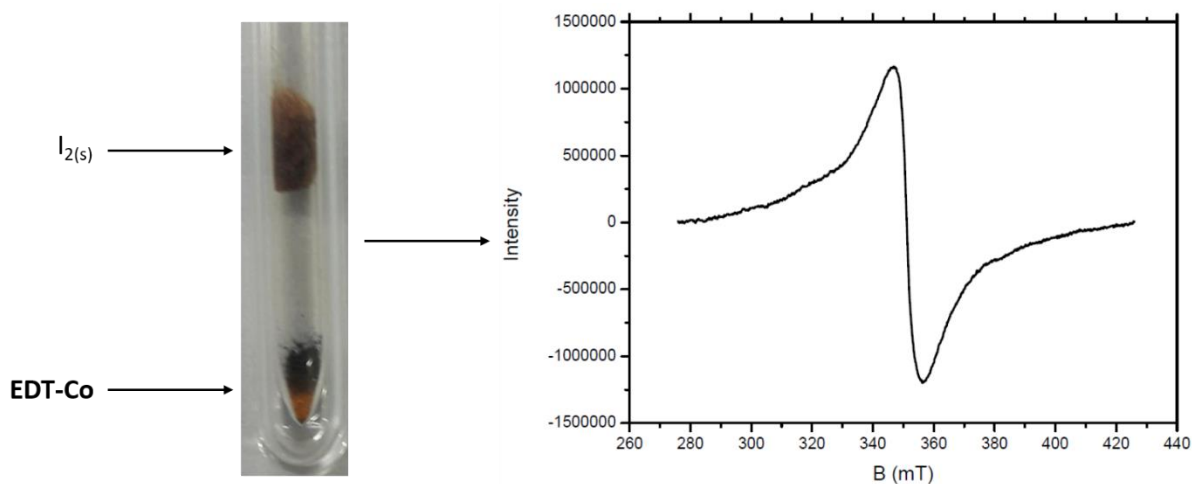


Figure 18, Illustration du processus d'oxydation par des vapeurs de diiode et signal RPE à T_{amb} résultant.

Comme illustré ci-dessus, l'exposition du réseau à des vapeurs de diiode nous a permis de mesurer, à température ambiante, un signal RPE caractéristique d'un radical organique possédant un $g_{iso} = 2,006$. Ce signal équivalent à celui mesuré pour l'oxydation du TTF seul et présenté sur la Figure 16 peut donc être attribué à la formation d'espèces **TTF-6^{•+}** au sein du matériau.

Grâce à cette expérience, nous avons pu constater qu'il était possible d'oxyder par voie chimique le TTF au sein du réseau. Cependant, l'utilisation de vapeurs de diiode comme oxydant mène à la perte du caractère cristallin du matériau. Pour pallier ce problème, nous avons choisi de procéder à des oxydations par du diiode en solution permettant de mieux contrôler la cinétique d'oxydation.

Des premiers essais ont été réalisés avec une solution à $C = 0,01M$ dans le pentane. Cependant, l'utilisation de ce solvant engendre une perte du caractère cristallin du matériau. Le solvant de choix s'est révélé être le solvant de synthèse du réseau : le chloroforme.

III.4.1.2 Oxydation en solution : premiers résultats

L'oxydation du matériau **EDT-Co** réalisée par une solution de $0,01 M$ de diiode dans le chloroforme est effectuée en immergeant les monocristaux de ce matériau dans $1 mL$ de solution. Après $24h$ d'immersion, ces monocristaux sont lavés par du chloroforme. La différence visuelle avant et après le processus sont visibles sur les photographies présentées sur la Figure 19.

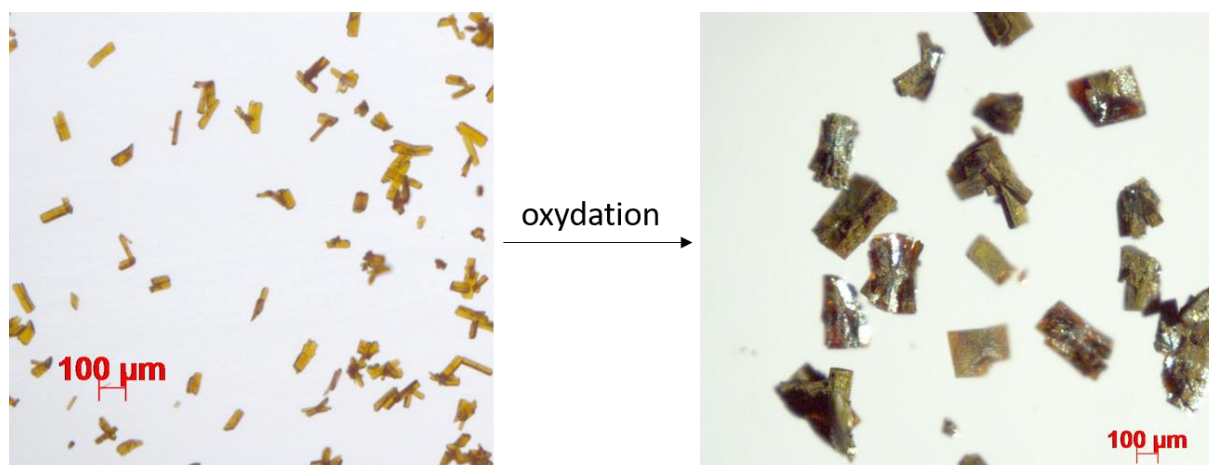


Figure 19, Photographie des monocristaux avant et après oxydation par une solution de diiode dans le chloroforme ($0,01 M$; $24h$).

A l'œil nu, il est possible d'observer l'oxydation des TTFs au sein du réseau par le changement de couleur des monocristaux. En effet, avant oxydation, les monocristaux sont de couleur orange et prennent une teinte noire après immersion dans la solution oxydante.

La conservation du caractère cristallin du matériau a été étudiée au cours du processus d'oxydation par diffraction des rayons X sur poudre.

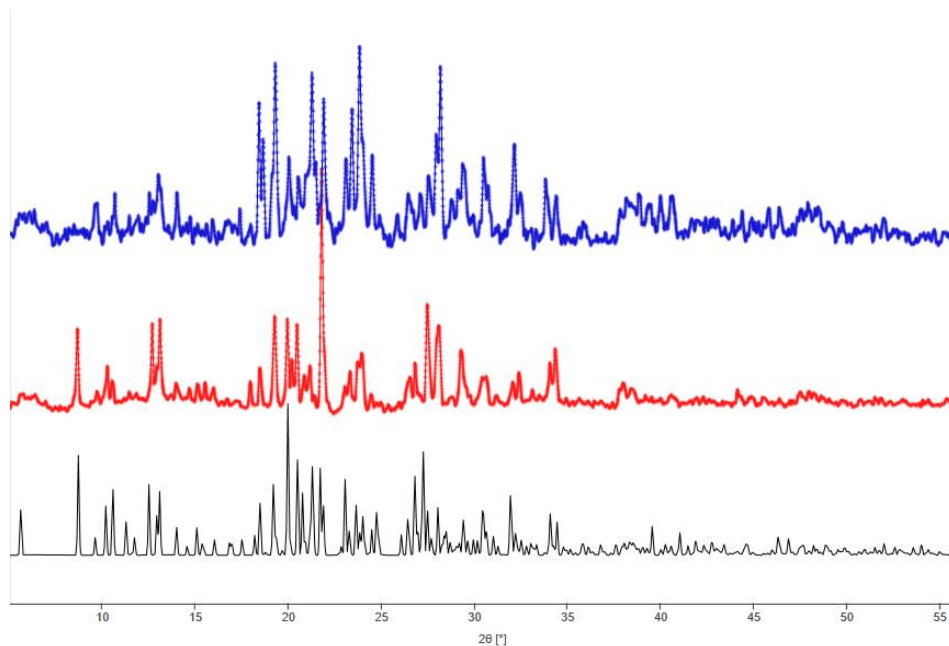


Figure 20, Diagrammes de diffraction sur poudre du matériau **EDT-Co** avec le diagramme simulé en noir ; à l'état natif en rouge ; après oxydation (0,01M ; 24h) en bleu.

Les différents diagrammes de poudre présentés ci-dessus montrent que les monocristaux du matériau **EDT-Co** conservent un caractère cristallin avant et après oxydation. Les différences d'intensités relatives sont dues à des orientations préférentielles. La conservation de ce caractère établie, la présence de radicaux du type **TTF-6^{•+}** a été confirmée par spectroscopie RPE à température ambiante dont le spectre est présenté sur la Figure 21.

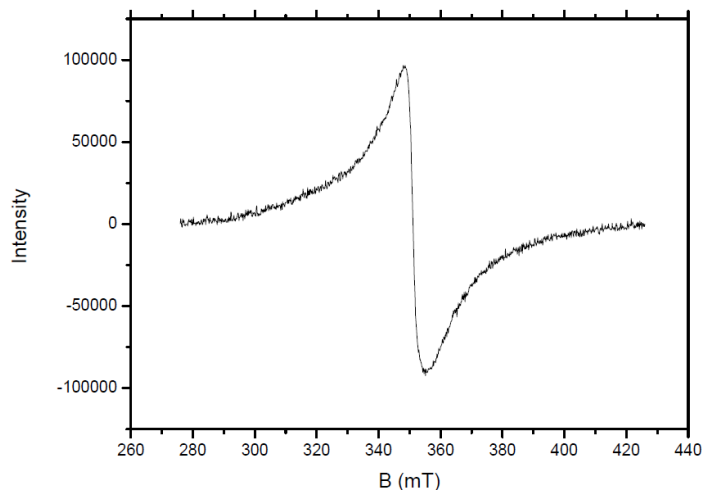


Figure 21, Spectre RPE du matériau EDT-Co après oxydation (C = 0,01 M ; 24h).

Le signal RPE obtenu est caractéristique d'un radical organique avec un $g_{iso} = 2,006$ et est équivalent à celui observé pour le **TTF-6** seul confirmant la présence d'espèces de type **TTF-6^{•+}** au sein du réseau. L'utilisation d'une solution de diode à faible concentration est donc suffisante pour observer la formation d'espèces radicalaires au sein du réseau tout en conservant un caractère cristallin.

L'impact de l'oxydation des TTFs sur la conductivité des matériaux a été étudié en collaboration avec le Pr. Mircea Dinca au MIT. Ces mesures ont été réalisées, selon une méthode décrite dans la littérature,¹⁰ sur le matériau **EDT-Co** à l'état natif et après oxydation et sont présentés sur la Figure 22.

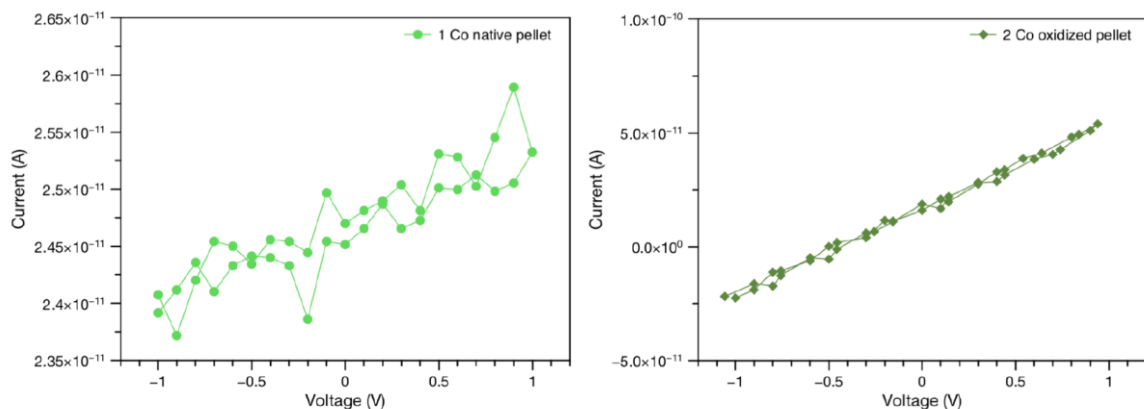


Figure 22, Courbe du courant en fonction du potentiel réalisées par Lilia Xie au MIT sur le matériau **EDT-Co** à l'état natif (à gauche) et après oxydation (C = 0,01 M ; 24h) (à droite).

Ces premières mesures ont été réalisées sur pastille qui est une technique permettant d'obtenir une conductivité statistique du matériau. Lorsque le matériau **EDT-Co** est à l'état natif, la conductivité est inférieure à la limite de détection ($\sigma < 10^{-13}$ S/cm) et, lorsque que le matériau a été oxydé, les valeurs de conductivité obtenues sont au-dessus de la limite de détection à $\sigma = 10^{-11}$ S/cm. Ces valeurs relativement faibles nous ont encouragés à tenter d'oxyder de façon plus importante le matériau **EDT-Co**.

III.4.1.3 Oxydation en solution : augmentation de la concentration

Les études précédentes ont montré que la formation de radicaux avec du diiode en solution dans le chloroforme était possible, néanmoins l'impact sur la conductivité de l'oxydation des TTFs est modeste. Des expériences supplémentaires ont donc été réalisées pour oxyder d'avantage le matériau **EDT-Co**. L'aspect étudié dans cette partie porte sur l'utilisation d'une solution oxydante plus concentrée.

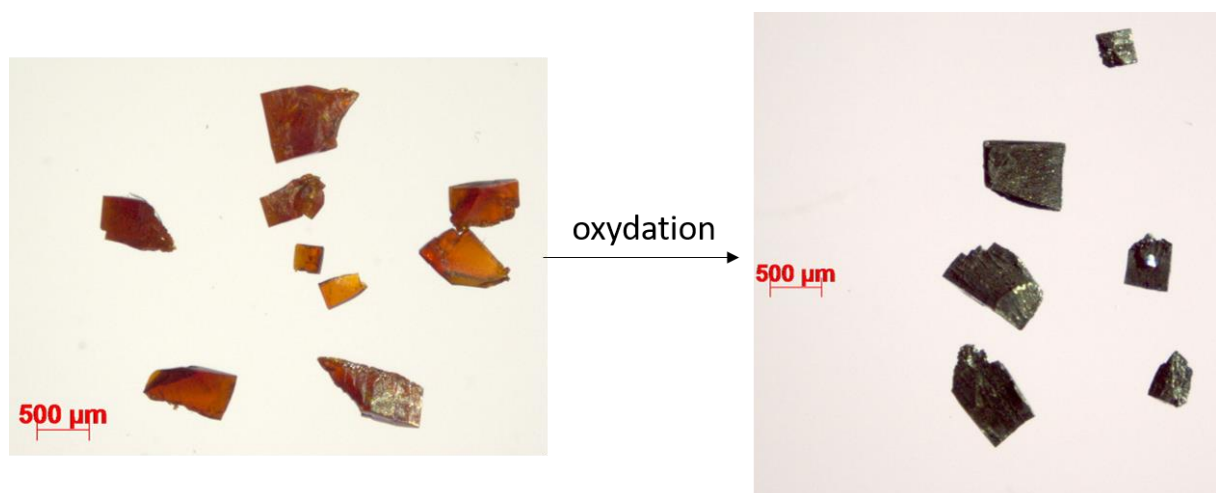


Figure 23, Photographie des monocristaux avant et après oxydation (0,05 M ; 3h).

Des monocristaux du matériau **EDT-Co** ont été immergés dans 1 mL d'une solution de diiode dans le chloroforme à 0,05M pendant 3h. L'oxydation du matériau est de la même façon visible à l'œil nu par

le changement de couleur d'orange à noir des monocristaux. Un suivi par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisé et est présenté sur la Figure 24.

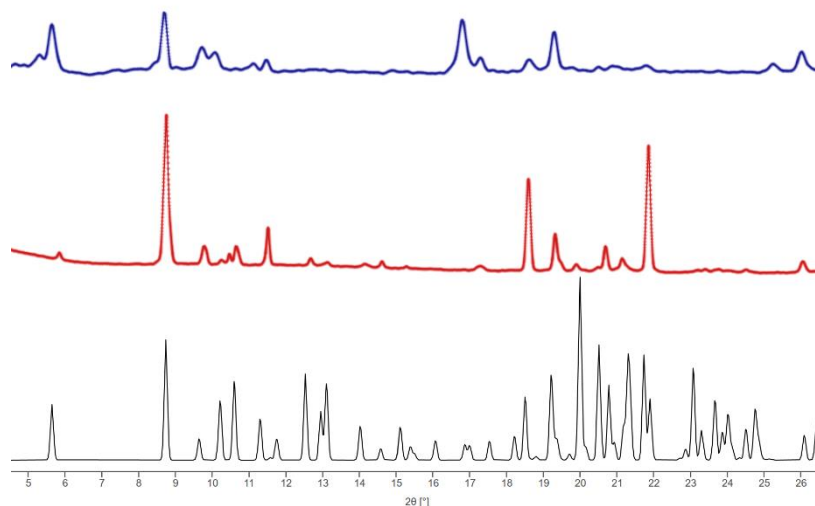


Figure 24, Diagrammes de diffraction sur poudre du matériau **EDT-Co** avec le diagramme simulé en noir ; à l'état natif en rouge ; après oxydation (0,05M ; 3h) en bleu.

Les diagrammes de diffraction sur poudre présentés ci-dessus sont légèrement moins bien définis que ceux présentés précédemment du fait de la taille plus importante des cristaux ($\geq 400 \mu\text{m}$) induisant de fortes orientations préférentielles. Néanmoins, les diagrammes obtenus suggèrent qu'après oxydation les monocristaux étudiés conservent un caractère cristallin.

Sur ces échantillons, des enregistrements sur monocristaux ont été effectués pour tenter d'observer la présence des **TTF-6^{•+}** et de molécules de I_3^- au sein des pores. Cependant, après affinement des données, la structure observée est identique à celle établie pour le réseau **EDT-Co** à l'état natif sans inclusion apparente de molécules d' I_3^- . Cette expérience semble indiquer que l'oxydation des TTFs au sein du matériau **EDT-Co** prend place principalement à la surface.

Comme dans le cas précédent, la formation des espèces **TTF-6^{•+}** a été déterminée par spectroscopie RPE à température ambiante.

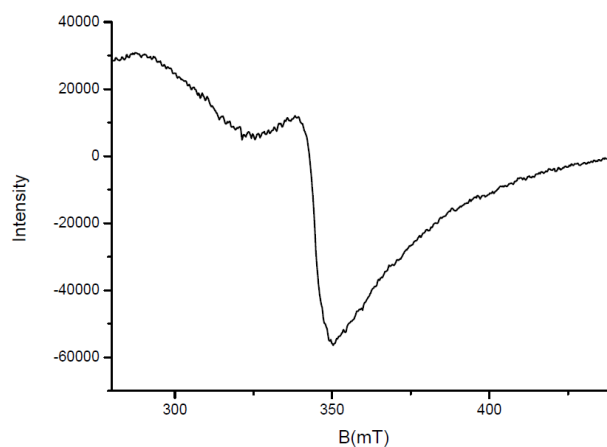


Figure 25, Spectre RPE du matériau **EDT-Co** après oxydation (C = 0,05 M ; 3h).

Le signal RPE observé sur les échantillons oxydés possède un $g_{iso} = 2,006$ identique aux signaux observés sur l'**EDT-Co** oxydé à 0,01M, au TTF oxydé seul, correspondant ainsi aux espèces **TTF-6⁺**. Les propriétés de conductivité de ce matériau ont ensuite été étudiées sur pastille (Figure 26) puis sur monocristal. L'intérêt des études de conductivité sur monocristal est d'étudier la conductivité selon un axe cristallographique préférentiel, dans notre cas l'axe de l'empilement des TTFs au sein du réseau.

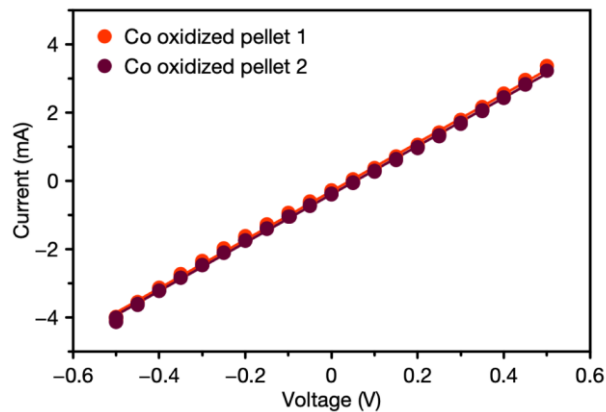


Figure 26, Courbes du courant en fonction du potentiel déterminées sur pastille du matériau **EDT-Co** oxydé (0,05 M ; 3h).

Les différentes mesures sur pastille réalisées montrent un effet beaucoup plus important de l'oxydation des TTFs sur les propriétés de conductivité des matériaux. En effet, ces échantillons présentent des valeurs de conductivité plus importantes $\sigma = 10^{-5}$ S/cm soit une augmentation d'au moins 8 ordres de grandeur de la conductivité par rapport à l'état natif.

Des études sur monocristaux ont ensuite été réalisées selon l'axe de l'empilement des TTFs (l'axe *b*) et selon l'axe *c* pour comparaison. L'axe de l'empilement des TTFs a été identifié comme « l'épaisseur » des monocristaux par indexation des faces par diffraction des rayons X sur monocristal pour les matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**. Les dispositifs et mesures de conductivité sur le matériau **EDT-Co** à l'état natif et oxydé réalisées selon l'axe *b* sont présentés sur la Figure 27.

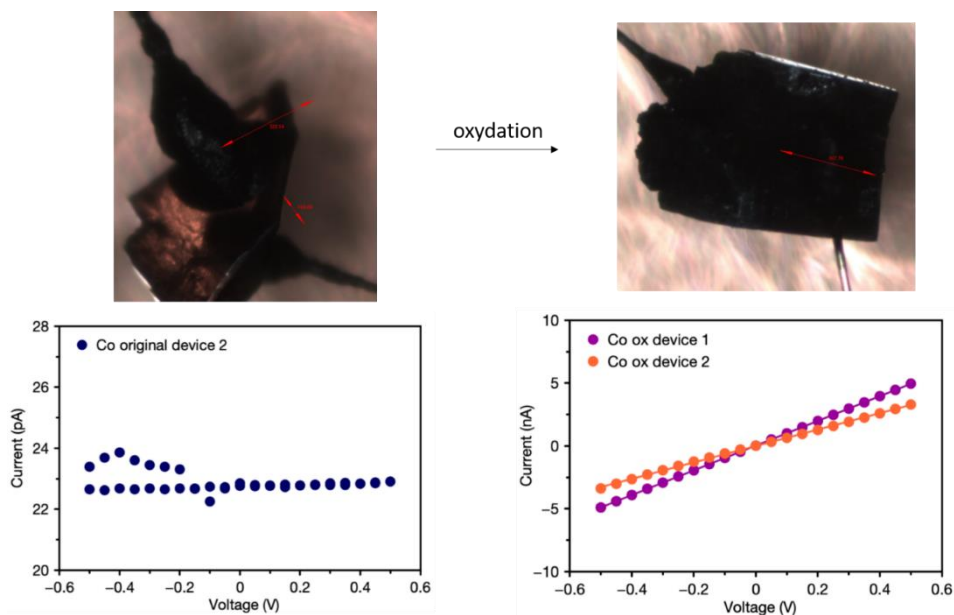


Figure 27, Photographies du dispositif mis en place pour mesurer la conductivité selon l'axe *b* et courbes du courant en fonction du potentiel résultantes ; le matériau **EDT-Co** à l'état natif (à gauche) ; après oxydation (0,05 M ; 3h) (à droite) ; courbe orange $\sigma = 2 \times 10^{-7}$ S/cm ; courbe violette $\sigma = 1 \times 10^{-7}$ S/cm.

Selon l'axe de l'empilement des TTFs, le matériau EDT-Co à l'état natif présente une conductivité en dessous du seuil de détection de $\sigma < 10^{-13}$ S/cm comme pour les mesures sur pastilles. Lorsque le matériau est oxydé par une solution à 0,05 M de diode dans le chloroforme pendant 3h, la conductivité de ce matériau augmente de 6 ordres de grandeur à $\sigma = 10^{-7}$ S/cm.

Des mesures de conductivité sur les matériaux à l'état oxydé ont ensuite été réalisées sur « l'axe le plus long », l'axe *c* et sont présentées sur la Figure 28.

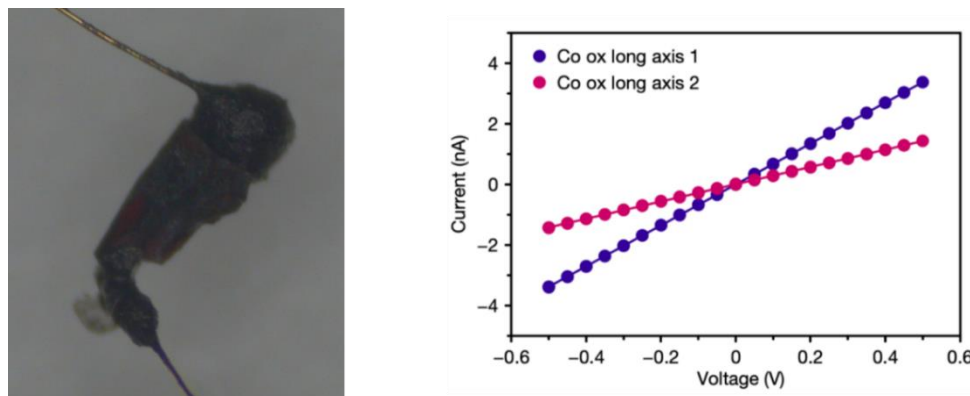


Figure 28, Photographie du dispositif mis en place pour mesurer la conductivité selon l'axe *c* du matériau EDT-Co et courbes du courant en fonction du potentiel obtenues ; courbe bleu $\sigma = 1 \times 10^{-6}$ S/cm ; courbe rose $\sigma = 7 \times 10^{-7}$ S/cm.

Les valeurs de conductivités obtenues selon l'axe *c* sont d'environ $\sigma = 10^{-7}$ S/cm. La raison de ces valeurs importantes n'a pas à ce jour pu être identifiée mais plusieurs hypothèses sont envisageables. La diffusion de l'oxydant à travers le matériau n'est pas suffisamment bonne pour assurer une oxydation statistique des TTFs au sein des piles et le matériau se présente sous la forme de « blocs » de radicaux et d'unités neutre. Une deuxième possibilité est que la présence de molécule de I_3^- au sein forme un chemin de conductivité impliquant des transports par saut entre les TTFs et ces molécules selon l'axe *c*.

Les valeurs de conductivité plus importantes obtenues par pastille comparées aux valeurs de conductivité obtenues sur monocristal peuvent s'expliquer par un rapport surface/volume plus important par les mesures sur pastilles. En effet, les particules mises en jeu dans les mesures par pastilles sont plus petites que la surface des monocristaux seuls influençant le rapport surface/volume. De plus, comme exposé dans cette partie, l'oxydation des TTFs a principalement lieu à la surface pouvant affecter le taux de dopage statistique.

III.4.2 Système EDT-Fe

III.4.2.1 Suivi cinétique de l'oxydation par spectroscopie RPE

Comme exposé dans le chapitre d'introduction, l'utilisation de centre métallique du type Fe^{II} peut augmenter de façon significative les propriétés de conduction au sein d'un MOF.¹¹

Un suivi cinétique sur ce matériau a été réalisé pour observer la formation d'espèces **TTF-6⁺** et aussi pour observer si les centres métalliques de type Fe^{II} s'oxydent en ions Fe^{III} au cours du processus. La méthode utilisée est la même que celle présentée sur la Figure 18 en partie III.4.1.1.

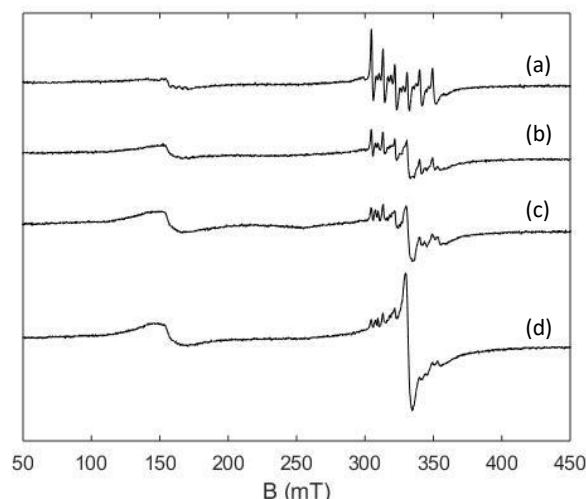


Figure 29, Suivi cinétique de l'oxydation des TTFs au sein du matériau **EDT-Fe** avec (a) $t = 0$ min ; (b) $t = 30$ min ; (c) $t = 50$ min ; (d) $t = 2$ h.

A $t = 0$ min, deux jeux de signaux peuvent être observés, le premier signal vers 150 mT correspondant à la présence de Fe^{III} et le second signal vers 340 mT provenant de la contamination au Mn^{II} . Lorsque des vapeurs de diiode sont mises à diffuser sur le matériau **EDT-Fe**, la formation d'un signal de type radical organique peut être observé accompagné d'une augmentation en intensité du signal à 150 mT du Fe^{III} après 30 min d'exposition. L'intensité de ce signal augmente avec la durée de l'exposition et, au bout de 2h d'oxydation, le signal des espèces organiques correspondant à des espèces **TTF-6^{•+}** ($g_{\text{iso}} = 2,006$) noie les signaux dus à la présence d'ions Mn^{II} , suivi par une augmentation de la quantité d'ions Fe^{III} traduite par une intensité plus forte du signal à 150 mT.

III.4.2.2 Oxydation en solution

Les oxydations en solution ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour le matériau **EDT-Co** en utilisant une solution de diiode à 0,05 M dans le chloroforme.

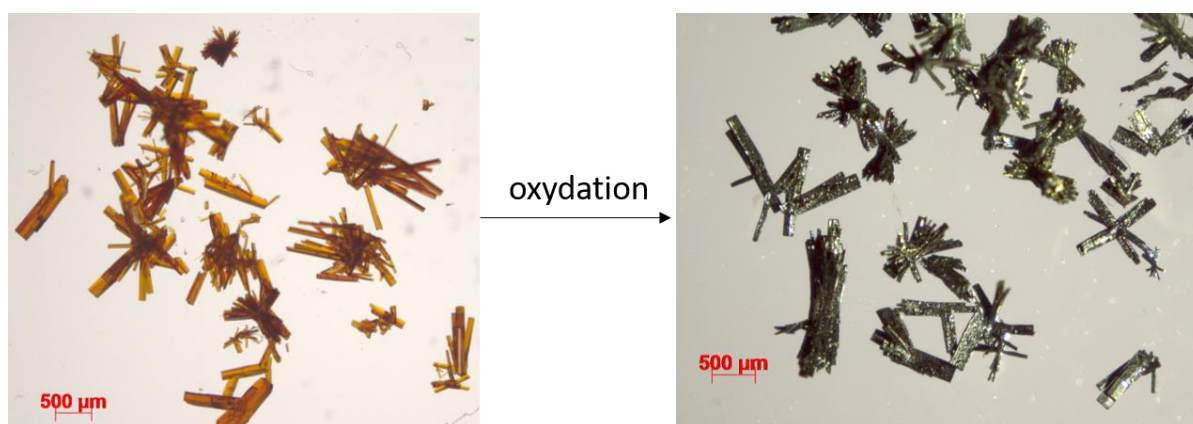


Figure 30, Photographie des monocristaux du matériau **EDT-Fe** avant et après oxydation (0,05 M ; 3 h).

Les monocristaux du matériau **EDT-Fe** ont été immergés dans 1 mL de solution oxydante pendant 3h. L'oxydation des TTFs au sein du réseau est visible à l'œil nu de la même façon que pour le matériau précédent, par changement de couleur des monocristaux de l'orange vers le noir. La stabilité cristalline de ces composés a ensuite été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre et est présentée sur la Figure 31.

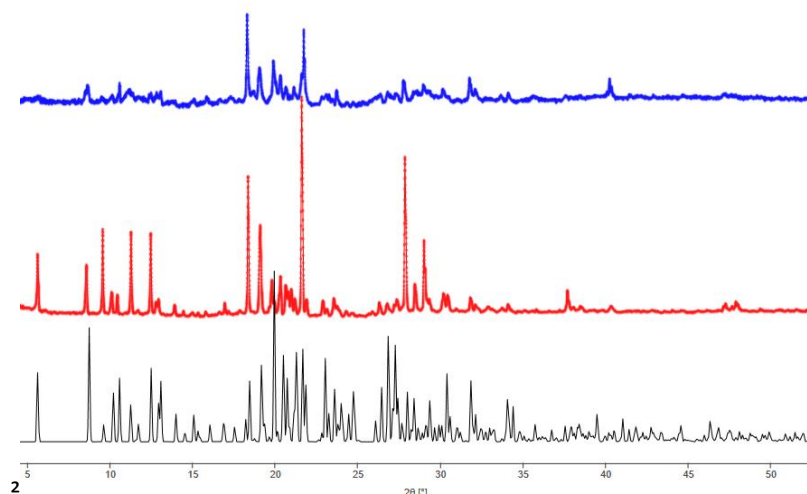


Figure 31, Diagrammes de diffraction sur poudre du matériau **EDT-Fe** avec le diagramme simulé en noir ; à l'état natif en rouge ; après oxydation (0,05 M ; 3h) en bleu.

Les différents diagrammes expérimentaux obtenus présentés ci-dessus sont en bonne adéquation avec le diagramme simulé avec quelques différences d'intensités relatives dues à des orientations préférentielles. Le matériau **EDT-Fe** une fois oxydé en solution conserve un caractère cristallin et semble être de la même phase cristalline qu'à l'état natif. Ces composés oxydés ont été caractérisés par spectroscopie RPE pour démontrer la présence d'espèce **TTF-6⁺** dont le spectre réalisé à température ambiante est présenté sur la Figure 32.

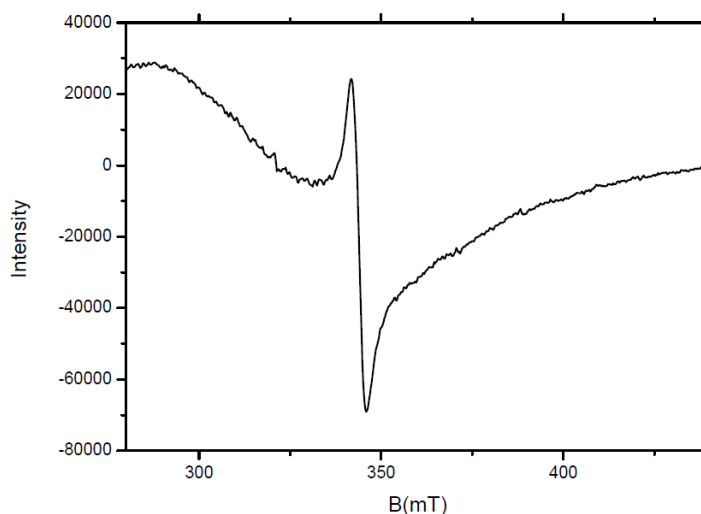


Figure 32, Spectre RPE du matériau **EDT-Fe** après oxydation (C = 0,05 M ; 3 h).

Comme dans le cas des oxydations effectuées sur le matériau **EDT-Co**, l'oxydation par une solution de diiode à 0,05 M permet de former des espèces **TTF-6⁺**. En effet, le signal obtenu par spectroscopie RPE vers 345 mT possède un $g_{iso} = 2,006$ correspondant à la présence de radicaux organiques du type **TTF-6⁺**.

Les propriétés de conductivité de ce matériau **EDT-Fe** ont été étudiées pour observer l'effet du centre métallique sur ces dernières à l'état natif et à l'état oxydé sur monocristal et sont présentées sur la Figure 33.

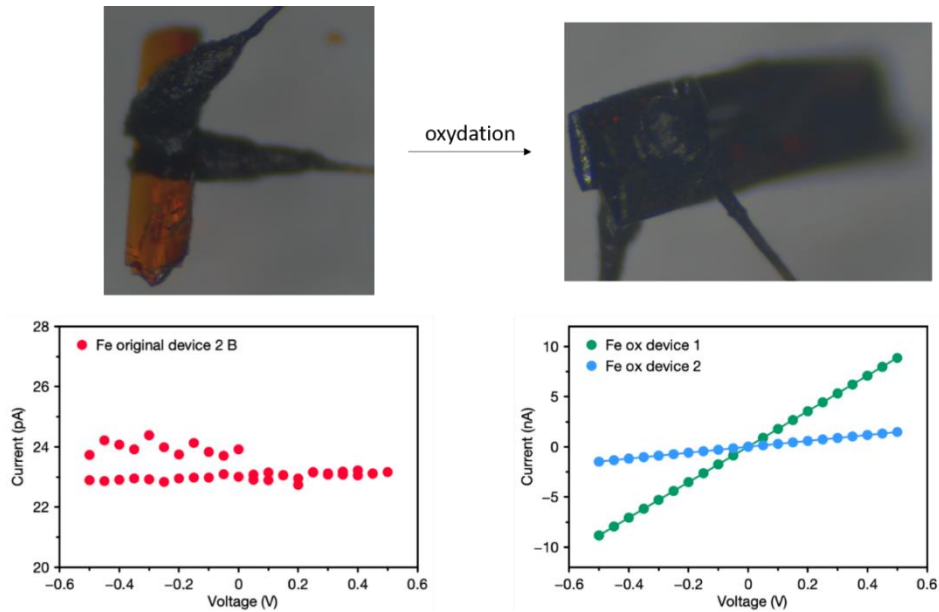


Figure 33, Photographie du dispositif mis en place pour mesurer la conductivité selon l'axe *b* et courbe du courant en fonction du potentiel résultantes ; le matériau **EDT-Fe** à l'état natif (à gauche) ; après oxydation (0,05 M ; 3 h) (à droite) ; courbe verte $\sigma = 3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$; courbe bleu $\sigma = 8 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$.

La forme des monocristaux du matériau **EDT-Fe** permet de mieux distinguer les faces *b* comme illustré sur les photographies présentées ci-dessus. A l'état natif selon l'axe *b*, la conductivité de ces matériaux est comme pour le matériau **EDT-Co** trop faible pour être détectée ($\sigma < 10^{-13} \text{ S/cm}$). L'oxydation de ce matériau est traduite par une augmentation de la conductivité de 8 ordres de grandeur jusqu'à $\sigma = 10^{-7} \text{ S/cm}$. Pour vérifier la véracité des hypothèses énoncées dans la partie III.4.1.3 sur les conductivités selon l'axe *b* et l'axe *c*, des mesures de conductivités ont été réalisées selon l'axe *c* du matériau **EDT-Fe** et sont présentées sur la Figure 34.

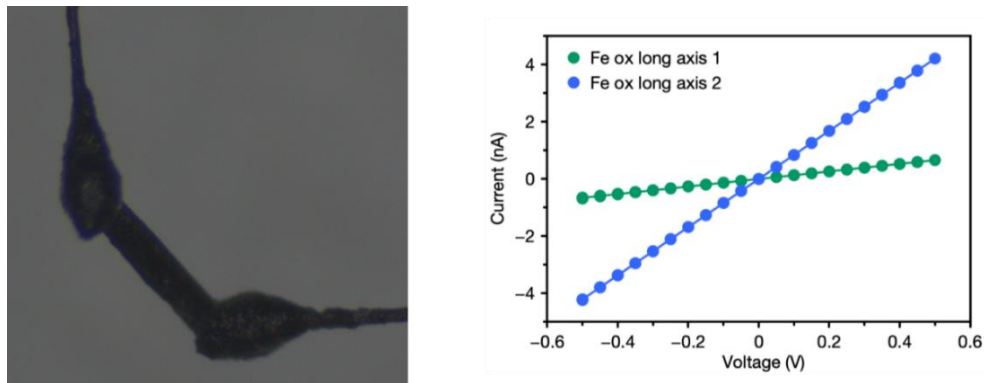


Figure 34, Photographie du dispositif mis en place pour mesurer la conductivité selon l'axe *c* du matériau **EDT-Fe** et courbes du courant en fonction du potentiel obtenues ; courbe verte $\sigma = 2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$; courbe bleu $\sigma = 1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$.

Ces mesures de conductivité semblent confirmer deux aspects : premièrement pour les deux systèmes étudiés, le centre métallique n'influe pas sur les valeurs de conductivité et ce selon les deux axes cristallographiques étudiés. Deuxièmement, l'empilement des TTFs au sein des réseaux ne semble pas contribuer de façon significative à la conductivité de ces matériaux. Cependant, peu de systèmes ont été étudiés dans le cas des mesures selon l'axe *c* ne permettant pas d'obtenir une statistique satisfaisante.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse de plusieurs polymères de coordination, en utilisant un ligand inspiré du **TTF-5** décrit dans le chapitre précédent, a été présentée. Ce ligand, divisé en un fragment coordinant et un fragment de type éthylènedithio pour favoriser des interactions de van der Waals entre les atomes de soufre, a été développé pour mettre en œuvre une stratégie d'interdigitation.

Les premiers polymères de coordination obtenus avec des sels métalliques du type ZnI_2 et CdI_2 ont permis de démontrer que le **TTF-6** possède un caractère flexible équivalent au **TTF-5** grâce à ses groupements thio-pyridyles.

L'utilisation de piliers inorganiques de type $\{Cd(NCS)_2\}_\infty$ et $ZnSiF_6$ a permis la formation de deux polymères de coordination. L'architecture formée à partir de $Cd(NCS)_2$ possède en son sein des dimères de TTFs connectés par des contacts $S \bullet \bullet S$ de 3,843(3) Å et 3,943(3) Å. La combinaison du **TTF-6** avec du $ZnSiF_6$ forme des polymères de coordination 1D interdigués formant une architecture 3D non poreuse. Le sel de $ZnSiF_6$ dans ce système est présent sous la forme d'un centre métallique isolé formant des polymères de coordination par la combinaison de liaisons de coordination et de liaisons hydrogène. Ce réseau de coordination compact présente des empilements de TTFs dans lesquels les distances entre les TTFs sont équivalentes à celles observées dans le sel à transfert de charge TTF-TCNQ.

En utilisant des sels de thiocyanates de géométrie octaédrique tels que le $Co(NCS)_2$ et le $Fe(NCS)_2$, des architectures 3D poreuses ont pu être synthétisées. Dans ces deux réseaux *iso*-structuraux des empilements de TTFs distants d'environ 3,5 Å et 3,6 Å ont été observés. Les distances entre ces TTFs sont équivalentes à celles observées dans les sels à transfert de charge type TTF-TCNQ et nous ont encouragé à étudier la conductivité de ces deux systèmes.

L'oxydation de ces deux matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe** a été réalisée par une solution de diode dans le chloroforme ($C = 0,05$ M). Ces systèmes conservent leur caractère cristallin après oxydation et la présence d'espèces du type **TTF-6^{••}** a pu être caractérisée par spectroscopie RPE.

Les propriétés de conductivité de ces matériaux ont pu être étudiées selon deux types de technique sur pastille et sur monocristal. Les deux composés révèlent un caractère isolant ($\sigma < 10^{-13}$ S/cm) à l'état natif et leur conductivité peut être augmentée par un processus d'oxydation en solution jusqu'à $\sigma = 10^{-5}$ S/cm sur pastille et jusqu'à $\sigma = 10^{-7}$ S/cm sur monocristal comme présenté sur la Figure 35.

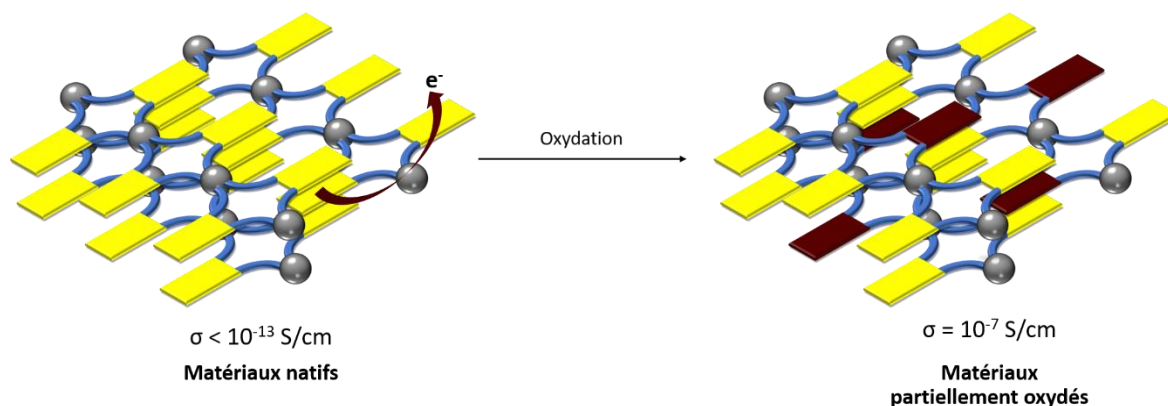


Figure 35, Représentation des phénomènes étudiés au cours de ce chapitre.

Aucun impact du changement du centre métallique sur la conductivité n'a été observé sur ces matériaux. Leur conductivité est uniquement dépendante du taux de dopage menant à une augmentation significative des valeurs. Des études supplémentaires pourraient être envisagées, notamment sur l'oxydation complète du MOF pour déterminer la localisation des molécules de I_3^- au sein du matériau. Par ailleurs, il serait intéressant d'étudier ces composés par BET.

Références

- (1) Su, J.; Yuan, S.; Wang, H.-Y.; Huang, L.; Ge, J.-Y.; Joseph, E.; Qin, J.; Cagin, T.; Zuo, J.-L.; Zhou, H.-C. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2008.
- (2) Wang, H.-Y.; Ge, J.-Y.; Hua, C.; Jiao, C.-Q.; Wu, Y.; Leong, C. F.; D'Alessandro, D. M.; Liu, T.; Zuo, J.-L. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5557.
- (3) Su, J.; Hu, T.-H.; Murase, R.; Wang, H.-Y.; D'Alessandro, D. M.; Kurmoo, M.; Zuo, J.-L. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3698.
- (4) Hu, G.; Xiao, N.; Wang, L.; Shen, L.; Li, X.; Xu, H.; Han, L.; Xiao, X. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *270*, 247.
- (5) Narayan, T. C.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932.
- (6) Mitamura, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; Osuka, A. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2017.
- (7) Coulon, C.; Clérac, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5655.
- (8) Gándara, F.; Uribe-Romo, F. J.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Lei, L.; Cheng, R.; Duan, X.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595.
- (9) Baer, C.; Pike, J. J. *Chem. Educ.* **2010**, *87*, 724.
- (10) Sun, L.; Park, S. S.; Sheberla, D.; Dincă, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14772.
- (11) Sun, L.; Hendon, C. H.; Park, S. S.; Tulchinsky, Y.; Wan, R.; Wang, F.; Walsh, A.; Dincă, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4450.

Chapitre III
Systèmes hétérométalliques

Table des matières

I.	Complexes de dithiolène	97
I.1	Systèmes conducteurs à base de complexes de dithiolène	98
I.2	Polymères de coordination à base de complexes de dithiolène.....	98
II.	Conception des complexes.....	99
II.1	Transposition des stratégies développées à des complexes de dithiolène	99
III.	Complexe de platine (II)	101
III.1	Caractérisations physiques.....	102
III.2	Synthèse de polymères de coordination.....	103
IV.	Complexes Au ^{III}	104
IV.1	Synthèses.....	105
IV.1.1	Synthèse du complexe Au-1	105
IV.1.2	Synthèse du complexe Au-2	107
IV.2	Caractérisation physique des complexes	107
IV.3	Synthèse de polymères de coordination.....	109
IV.3.1	Complexe Au-1	109
IV.3.2	Complexe Au-2	112
V.	Conclusion	114
	Références.....	115

Jusqu'à présent, les ligands mis en jeu étaient des dérivés du tétrathiafulvalène. Ce chapitre tend à mettre en perspective les résultats obtenus avec ces composés, notamment le **TTF-5** et le **TTF-6**, pour former des architectures hétérométalliques analogues. Nous nous sommes ici intéressés à développer des briques de construction de type métal-dithiolène possédant des propriétés proches des dérivés de TTFs et à l'utilisation de ces composés dans la stratégie d'interdigitation présentée précédemment.

I. Complexes de dithiolène

La chimie des complexes de dithiolène étant vaste et leurs propriétés variées, nous nous concentrerons principalement dans les lignes qui suivent sur les caractéristiques de ces espèces et sur quelques exemples illustrant leur capacité à former des polymères de coordination.

Les ligands de type dithiolène (Figure 1) sont dits « non-innocents » au regard de leurs propriétés redox. En effet, ces ligands peuvent réversiblement s'oxyder en une espèce radical anion puis en dithiocène neutre.¹

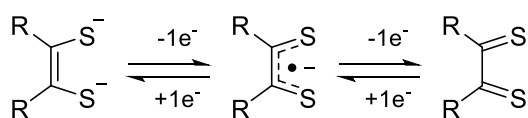


Figure 1, Ligand dithiolène et ses états d'oxydation.

Les complexes de dithiolène peuvent adopter de multiples géométries imposées par le type de centre métallique utilisé ; cependant, parmi toutes les combinaisons possibles, les complexes les plus étudiés sont ceux comportant des métaux d⁸ adoptant des géométries carrés plans à base de Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} et Au^{III}. A la fois des composés homoleptiques, comportant uniquement des ligands dithiolènes dans la sphère de coordination, et des complexes hétéroleptiques incorporant des ligands de différentes natures ont été décrits, comme présenté sur la Figure 2.²

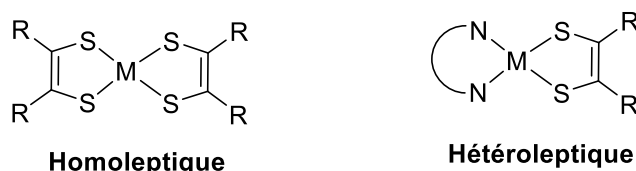


Figure 2, Illustration générale de complexes métal-dithiolène homoleptique et hétéroleptique.

L'empilement à l'état solide de ces unités métal-dithiolène permet la formation de matériaux pouvant présenter des propriétés physiques telles que la conductivité électronique, la supraconductivité, le ferromagnétisme ou des propriétés en optique non-linéaire.³⁻⁶

Enfin, il est intéressant de noter que la combinaison d'un ligand dithiolène avec un métal peut permettre la stabilisation de degrés d'oxydation non-conventionnels qui ne sont pas couramment observés (Figure 3).

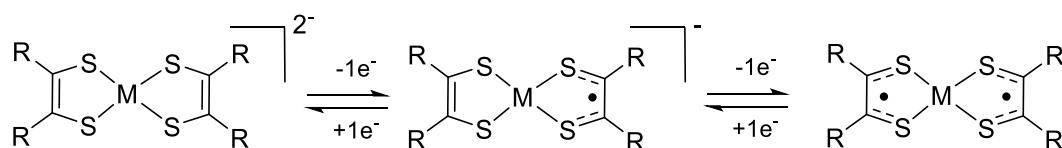


Figure 3, Représentation des différents états d'oxydation d'un complexe de dithiolène homoleptique (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}).

I.1 Systèmes conducteurs à base de complexes de dithiolène

De la même façon que pour le TTF et ses dérivés, les premières études sur les propriétés des complexes de dithiolène ont porté sur leur capacité à conduire le courant. Les premiers conducteurs métallo-organiques comportant des complexes de dithiolène furent découverts par Underhill et Ahmad en 1981. Ils possèdent des valeurs de conductivité comprises entre 30 S/cm et 200 S/cm (Figure 4).⁷ Par la suite, les sels de $M(\text{dmit})_2$, bien connus dans la littérature comme composés (supra)conducteurs, ont été développés.⁸

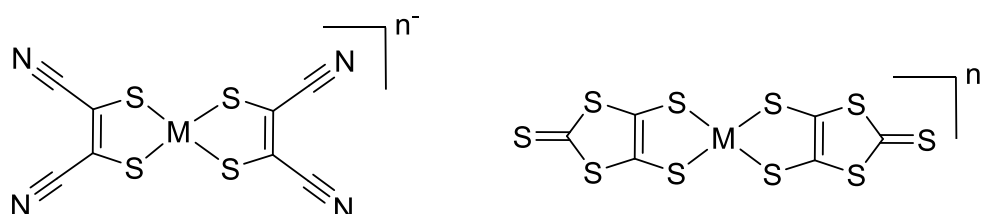


Figure 4, Premiers sels de dithiolène conducteurs $M(\text{mnt})_2$ et sels de $M(\text{dmit})_2$ ($M = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$).^{8,9}

Les systèmes à base de métal-dithiolène et particulièrement les systèmes de type $M(\text{dmit})_2$ ont été abondamment étudiés pour leurs propriétés exceptionnelles en tant que conducteurs anisotropes. Par la suite, au début des années 2000, Kobayashi *et al.* ont étudié des ligands particuliers qui recourent la « chimie des TTFs » et la « chimie des dithiolène » : les ligands TTF-dithiolates.

La synthèse de ce type de composés communément nommés « single-component molecular conductors » a permis la formation du premier complexe de dithiolène neutre au comportement métallique possédant une valeur de conductivité à température ambiante de 400 S/cm.¹⁰ Des systèmes analogues ont par la suite été étudiés par le même groupe en changeant le centre métallique et/ou le ligand.¹¹

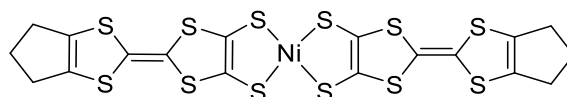


Figure 5, Complexes de dithiolène étudiés par Kobayashi *et al.*¹⁰

De la même façon que pour le TTF et ses dérivés, ces propriétés de conduction proviennent de recouvrements orbitaux de type $S \bullet \bullet S$ mais aussi de recouvrements mixtes de type $M \bullet \bullet S$.

I.2 Polymères de coordination à base de complexes de dithiolène

La synthèse de polymères de coordination à base de dithiolène connaît depuis quelques années un élan important grâce au développement de MOF 2D conducteurs synthétisés par la formation successive de complexes de dithiolène, comme présenté dans le chapitre d'introduction.

Mis à part la formation de MOF 2D, la synthèse de polymères a aussi été étudiée en utilisant des complexes de dithiolènes portant des groupements coordinants azotés.¹²

Ainsi, un polymère de coordination 1D dont la structure est présentée sur la Figure 6 a été synthétisé par Wang *et al.* en combinant des ions sodium avec un complexe de dithiolène de type $\text{Ni}(\text{mnt})_2$.¹³

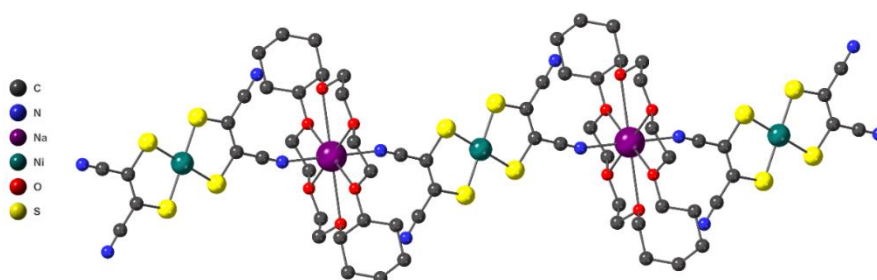


Figure 6, Structure cristalline du polymère de coordination synthétisé par Wang *et al.*¹³

Il est à noter que des architectures équivalentes ont été obtenues en utilisant les complexes $\text{Cu}^{\text{III}}(\text{tfadt})_2$ ($\text{tfadt} = 3\text{-trifluorométhylacrylonitrile-2,3-dithiolate}$) par l'équipe de Fourmigué *et al.*¹⁴ En effet, ce complexe en présence de sel de 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane de Ni^{II} forme un polymère de coordination 1D possédant des propriétés magnétiques.

Au laboratoire, des complexes de dithiolène portant des groupements chélates azotés du type 4,5-diazafluorene ont été synthétisés.¹⁵ De la même façon que précédemment, en combinant un complexe à base de Hg^{II} en présence d'ions sodium, un polymère de coordination linéaire est formé.

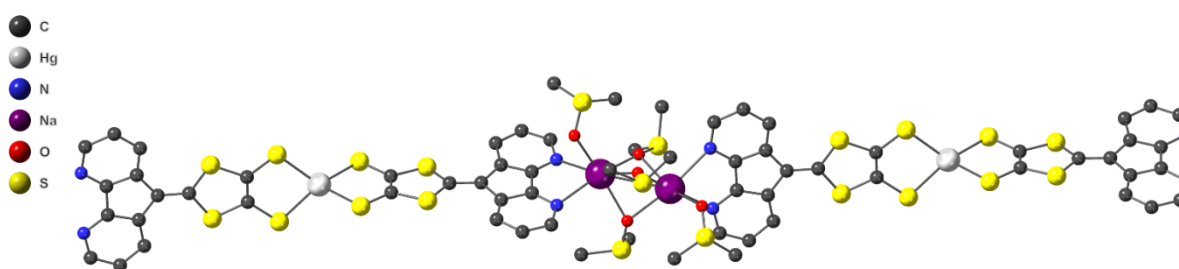


Figure 7, Polymère de coordination à base d'un complexe de dithiolène produit au laboratoire.¹⁵

Outre les systèmes développés par Kitagawa *et al.*¹⁶ présentés dans le chapitre d'introduction, il est intéressant de noter que, de façon générale dans la littérature, relativement peu de polymères de coordination à base de complexes de dithiolènes coordinants ont été développés.

II. Conception des complexes

II.1 Transposition des stratégies développées à des complexes de dithiolène

L'objectif premier de ce chapitre porte sur la possibilité de transposer la stratégie d'interdigitation utilisée pour former les matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe** à des matériaux équivalents comportant des empilements d'unités de type dithiolène (Figure 8). En effet, l'induction de ce type d'arrangement serait intéressante pour générer des propriétés optiques ou de conductivité.

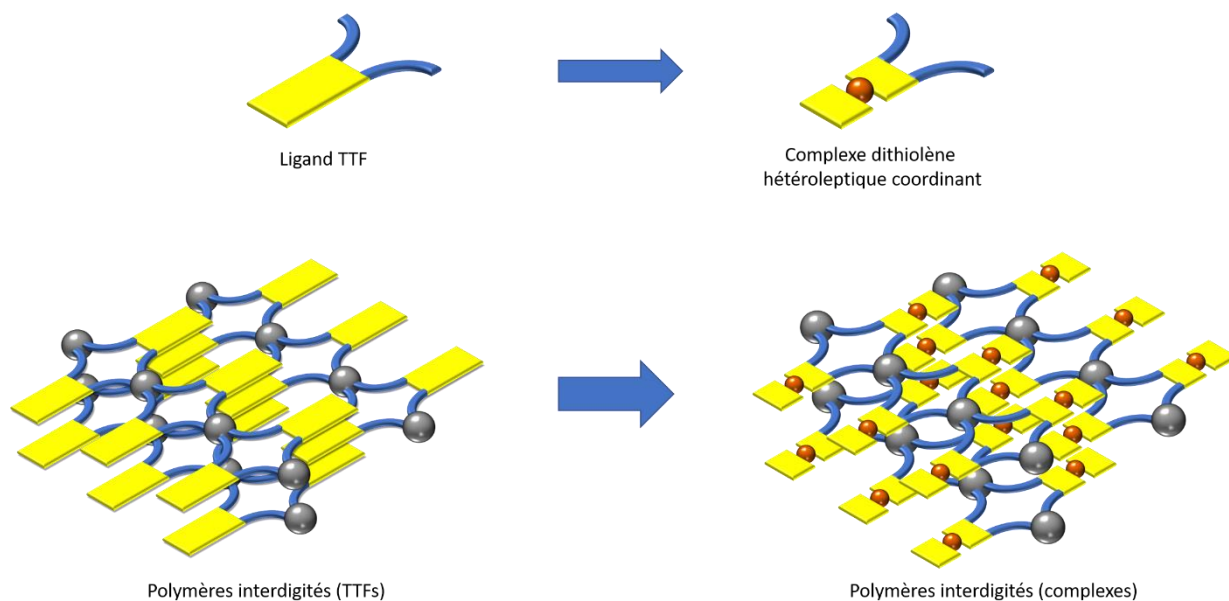


Figure 8, Représentation schématique de la transposition de la stratégie d'interdigitation vers des complexes de dithiolène.

Dans cette optique, nous avons synthétisé différents complexes, dans un premier temps, hétéroleptique pour l'interdigitation de systèmes, puis homoleptiques pour l'interpénétration. Les différents complexes de dithiolène imaginés sont présentés sur la Figure 9, deux complexes sont inspirés du **TTF-6** et sont à base de platine (II) et d'or (III) pour former des espèces neutres : les complexes **Pt-1** et **Au-1**. Nous nous sommes, par la suite, intéressés à la synthèse d'un complexe homoleptique portant cette fois une charge négative : le complexe **Au-2** (développé lors du stage de M1 de Alexandru Petre). Ce composé, pour sa part, peut être envisagé comme un analogue mono-anionique du **TTF-5**.

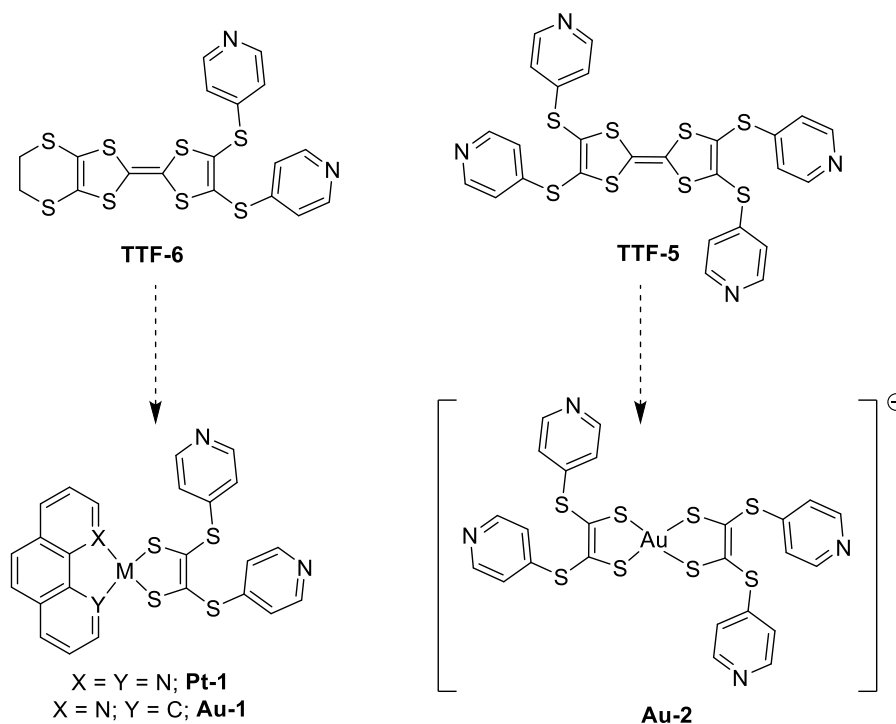


Figure 9, Complexes de dithiolène envisagés et analogie avec les **TTF-5** et **TTF-6**.

III. Complexe de platine (II)

De nombreux complexes de dithiolène hétéroleptiques à base de platine (II) ont été étudiés dans la littérature en tant que chromophores. Deux de ces composés développés par le groupe de Eisenberg *et al* sont présentés sur la Figure 10.¹⁷ En plus de posséder des propriétés d'émission, ces espèces peuvent aussi présenter des propriétés redox. Il est intéressant de noter que ce type de composé n'a pas été étudié pour la formation de polymères de coordination.

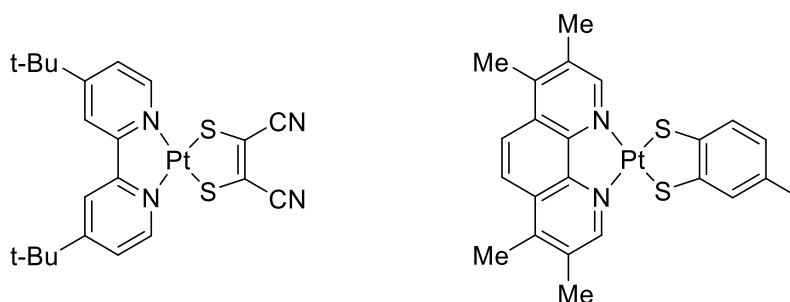


Figure 10, Complexes de dithiolène hétéroleptiques à base de platine synthétisés par Eisenberg *et al.*¹⁷

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des différentes interactions supramoléculaires dans lesquelles ces complexes peuvent être impliqués pour la synthèse de systèmes interdigités.

Le complexe de dithiolène hétéroleptique à base de platine (II) envisagé est présenté sur la Figure 11. Ce composé comprend un fragment coordinant identique au fragment présent au sein du **TTF-6** et un groupement pouvant favoriser la formation d'empilement à travers des interactions faibles telles que des interactions π - π ou des interactions $d^8 \bullet \bullet d^8$. Ces dernières interactions, centrées sur le centre métallique, sont une conséquence de la géométrie carré plan des centres métalliques de type d^8 orientant les orbitales dz^2 perpendiculairement au complexe. Pour affirmer si une interaction de type $d^8 \bullet \bullet d^8$ est présente, la distance entre deux centres d^8 peut être envisagée comme un critère. Théoriquement, si cette distance est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes mis en jeu (3,5 Å pour deux ions platine), l'interaction est considérée comme présente. L'intérêt de ce type d'interactions est leur impact sur les propriétés d'absorption et d'émission. En effet, le recouvrement orbitalaire entre les orbitales dz^2 mène à des abaissements en énergie des transitions HOMO-LUMO se traduisant par des déplacements bathochromes en absorption et en émission.^{18,19}

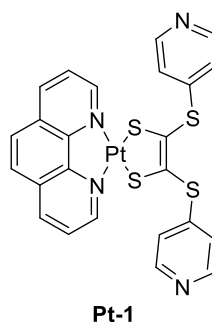


Figure 11, Complexe de platine envisagé

Ce complexe **Pt-1** portant une 1,10-phénantroline a été synthétisé en la faisant réagir avec un sel de K_2PtCl_4 dans l'acide chlorhydrique 6M au reflux pendant 12h pour former le composé **11** à 74%. La réaction de ce composé avec le produit **9'** formé in situ à partir de la dithiolone **9** en présence de méthanolate de sodium mène au complexe **Pt-1** avec un rendement de 48%.

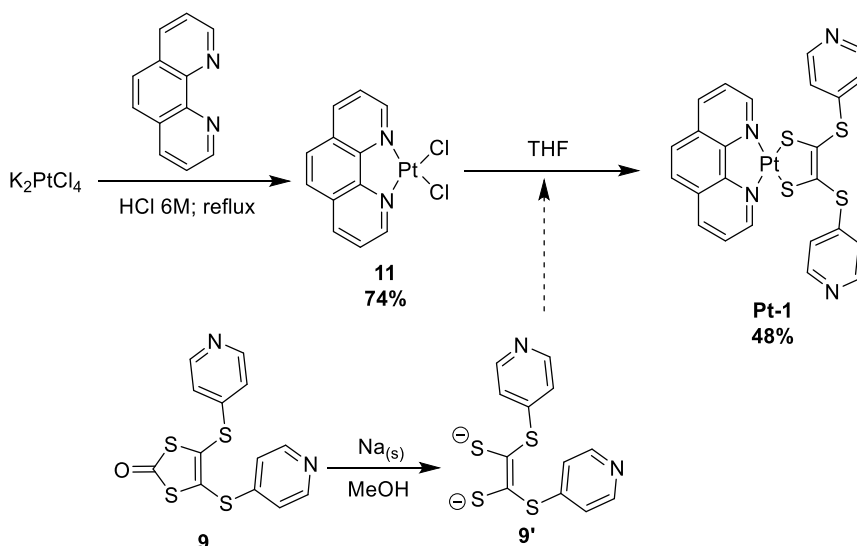


Figure 12, Schéma de synthèse du complexe **Pt-1**.

III.1 Caractérisations physiques

Les propriétés d'absorption de ce complexe ont été caractérisées par spectroscopie UV-Vis dans le dichlorométhane à température ambiante à 10^{-5} M (Figure 13). Une première transition dans les plus basses énergies a lieu entre 650 nm et 450 nm pouvant être associée à des transition MLCT/LLCT.^{17,20} Une seconde bande d'absorption est présente vers 350 nm. Enfin, une dernière bande d'absorption est observée dans le domaine UV et correspond à des transitions $\pi-\pi^*$ centrée sur le groupement phénantroline.

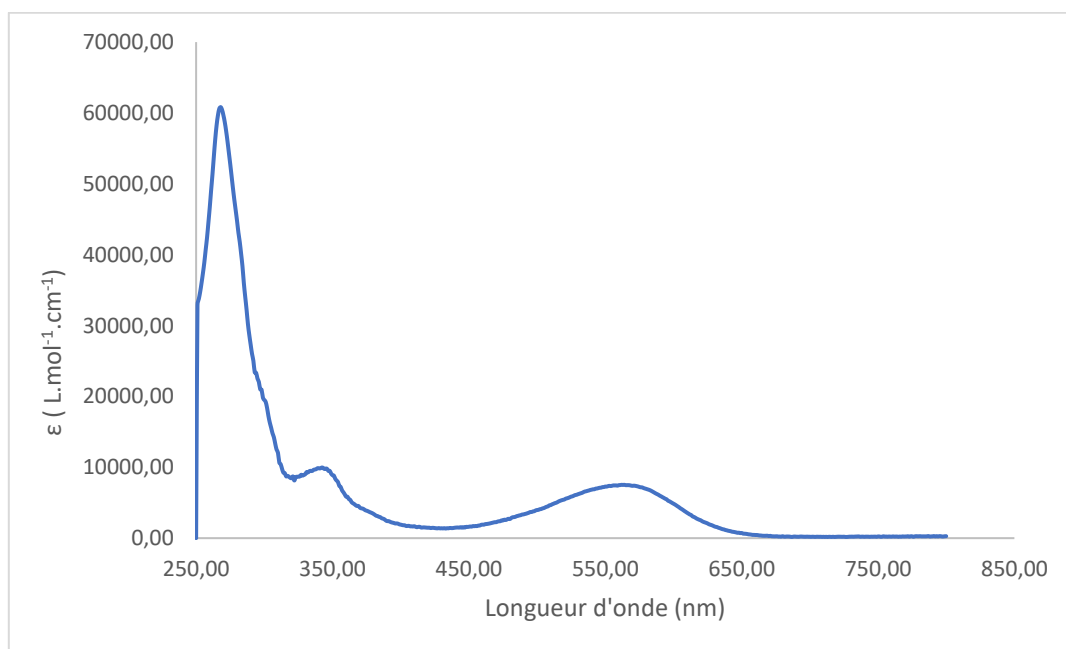


Figure 13, Spectre UV-Vis du complexe **Pt-1** dans le CH_2Cl_2 à température ambiante

Les propriétés électrochimiques du complexe **Pt-1** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que pour les dérivés de TTFs présentés dans les précédents chapitres. En effet, ce type de composés peut présenter des processus de réduction réversibles centrés sur la partie phénantroline comme cela a été démontré sur des complexes analogues dans la littérature.²⁰ Les

voltamogrammes présentés ci-dessous montrent que le complexe **Pt-1** présente un processus de réduction réversible à $E_{1/2}^1 = -1,65$ V ($\Delta E = 0,10$ V) correspondant à la formation d'une espèce radicalaire centrée sur la phénantroline. Un processus irréversible a lieu à $E_{1/2}^2 = 0,27$ V pouvant être associé à l'oxydation de la partie soufrée du complexe de dithiolène.

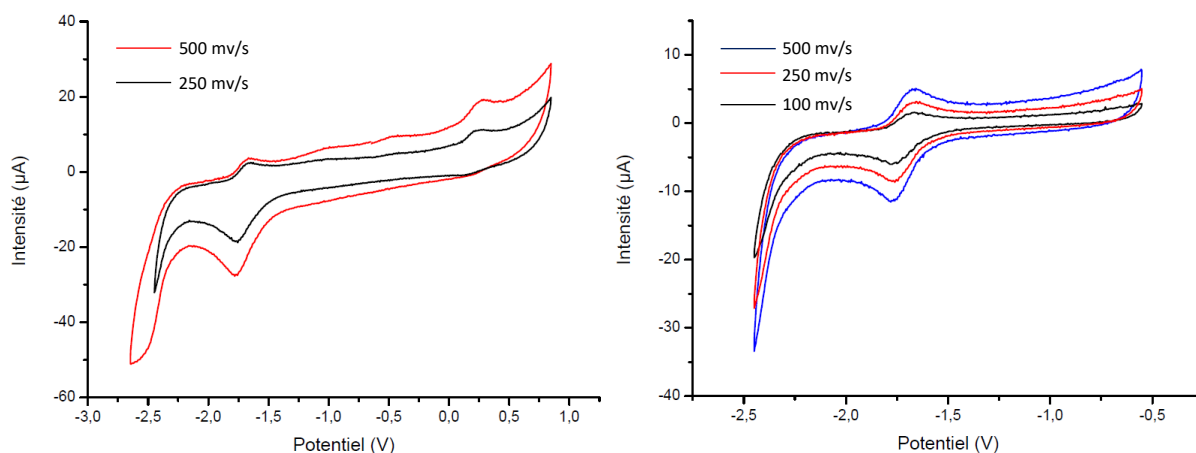


Figure 14, Voltamogrammes du complexe **Pt-1** à différentes vitesses de balayage et zoom sur le processus de réduction étudié à plusieurs vitesses de balayage.

III.2 Synthèse de polymères de coordination

En combinant par diffusion liquide-liquide le complexe **Pt-1** avec du CdI_2 , l'architecture $[(\text{Pt-1})_4(\text{CdI}_2)_4](\text{CHCl}_3)_9$, composée de métallamacrocycles comprenant deux complexes de **Pt-1** et deux unités CdI_2 a été obtenue (système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$). Les ions cadmium (II) au sein de ce macrocycle adoptent une géométrie tétraédrique et sont coordonnés à deux groupements pyridyles provenant de deux complexes différents et à deux anions iodures. Ces différents métallamacrocycles sont interconnectés par différentes interactions schématisées sur la Figure 15-(b). Des molécules de chloroforme sont présentes au sein de cette architecture dont trois molécules qui sont localisées dans les cavités C_1 de 10 Å sur 11 Å tandis que les six autres se trouvent entre les assemblages 2D des différents métallamacrocycles.

Au sein de cette architecture, trois types de contacts sont observés : des contacts (**a**) entre deux cations platine à une distance de 3,758(7) Å supérieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de platine, des contacts (**b**) entre la double liaison de la partie soufrée et d'un groupement phénantroline à une distance de 3,769(2) Å. Les derniers contacts (**c**) ont lieu entre deux chélates azotés à une distance de 3,458(2) Å illustrant la présence d'interactions π - π .

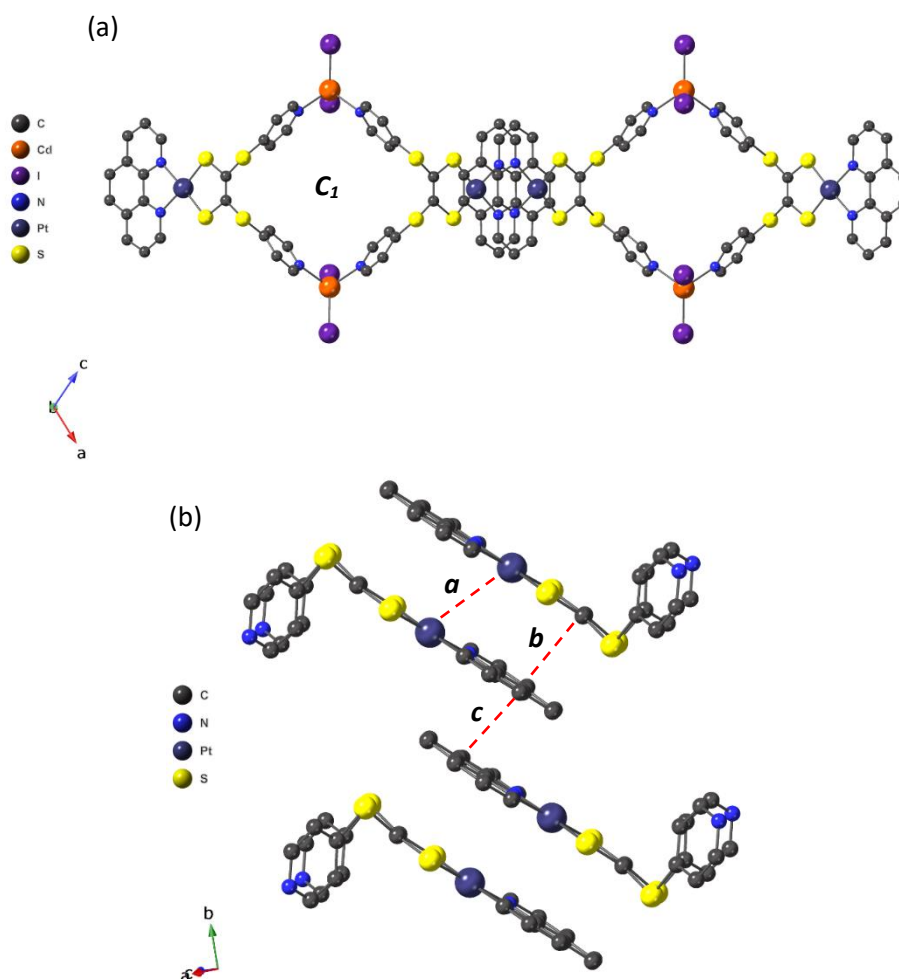


Figure 15, Structure cristalline du métallamacrocycle $[(\text{Pt-1})_4-(\text{CdI}_2)_4](\text{CHCl}_3)_9$.

Les complexes **Pt-1** sont relativement plans et présentent un angle de torsion de 11° (déterminé comme présenté dans le chapitre I) et l'orientation des unités pyridine au sein du réseau sont équivalentes à celles adoptées dans les matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**.

Tableau 1, Distances et angles observés au sein des différents réseaux à base de **Pt-1**.

Réseau	M-N	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α_d (°)	α_s (°)
$[(\text{Pt-2})_4-(\text{CdI}_2)_4](\text{CHCl}_3)_9$	2,301(2)	3,758(7)	3,769(2)	3,458(2)	11	104,2

Ce résultat montre qu'il est possible de former des systèmes interdigités en utilisant des interactions différentes que celles mises en jeu dans le chapitre II.

IV. Complexes Au^{III}

En parallèle des travaux sur la synthèse de complexes de platine (II) luminescents, le groupe de Eisenberg *et al.* a décrit la synthèse de complexes d' Au^{III} cyclométallés (complexe **A**) neutres pouvant présenter des propriétés d'émission.²¹ En effet, la formation de complexes d'or (III) luminescents est délicate à cause de la proximité des niveaux d'énergie d-d des niveaux d'excitation du ligand induisant des désexcitations non-radiatives. Pour défavoriser ce type de désexcitation, une approche proposée

a été d'augmenter le champ de ligand en utilisant des ligands cyclométallants comme dans le cas du complexe **B**.²²

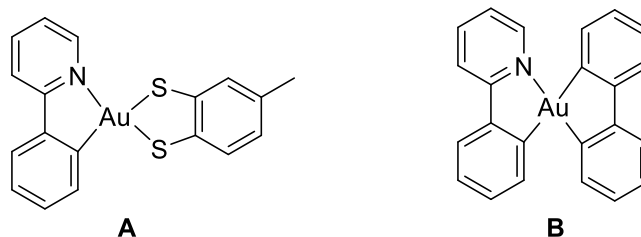


Figure 16, Complexes cyclométallés d'Au^{III}.^{21,22}

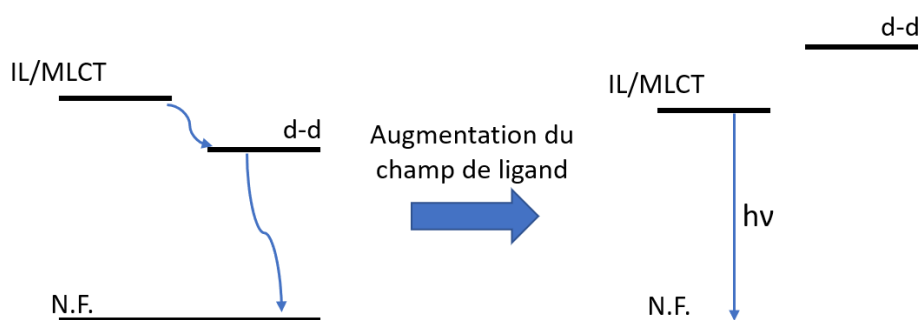


Figure 17, Niveaux d'énergies des complexes Au^{III} selon l'intensité d'un champ de ligand.

Une alternative envisageable à la modification de l'intensité du champ de ligand repose sur la formation d'interactions Au^{III}-Au^{III} qui peuvent éventuellement influencer sur les niveaux d'énergies d-d et ainsi favoriser la formation d'entités possédant des propriétés d'émission.²³ Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à développer des complexes de dithiolène d'Au^{III} portant des groupements pyridyles pour les mettre en jeu dans la synthèse de polymères de coordination interdigités par formation d'interactions Au^{III}-Au^{III} (somme des rayons de van der Waals de 3,32 Å).²⁴ De plus, à notre connaissance, ce type de dérivés n'a pas été utilisé pour la formation de polymères de coordination.

IV.1 Synthèses

IV.1.1 Synthèse du complexe **Au-1**

La synthèse de ce composé est en partie inspirée du protocole utilisé par Ribas *et al.* pour la préparation du composé **15** et est présentée sur la Figure 18.^{25,26} En premier lieu, le composé **12** est synthétisé par réaction d'acétate de palladium (II) sur une benzo[h]quinoline dans le méthanol à 57%. Une bromation par activation C-H de la benzo[h]quinoline en présence du catalyseur **12** et de NBS forme le composé **13** avec un rendement de 54%. Ce composé mis à réagir dans un pilulier scellé avec un catalyseur de Cu^I en présence de 1,2-Diméthylethylenediamine et de NaI dans l'acétonitrile permet d'obtenir le dérivé iodé **14** avec un rendement de 41%. Le complexe **15** est ensuite synthétisé en combinant le composé **14** avec de l'iodure d'or (I) dans le toluène à 60°C avec un rendement de 84%. Puis, de la même façon que pour le complexe **Pt-1**, le composé **15** est ajouté sur une solution du composé **9'** dans le méthanol formant ainsi le complexe **Au-1** à 29%.

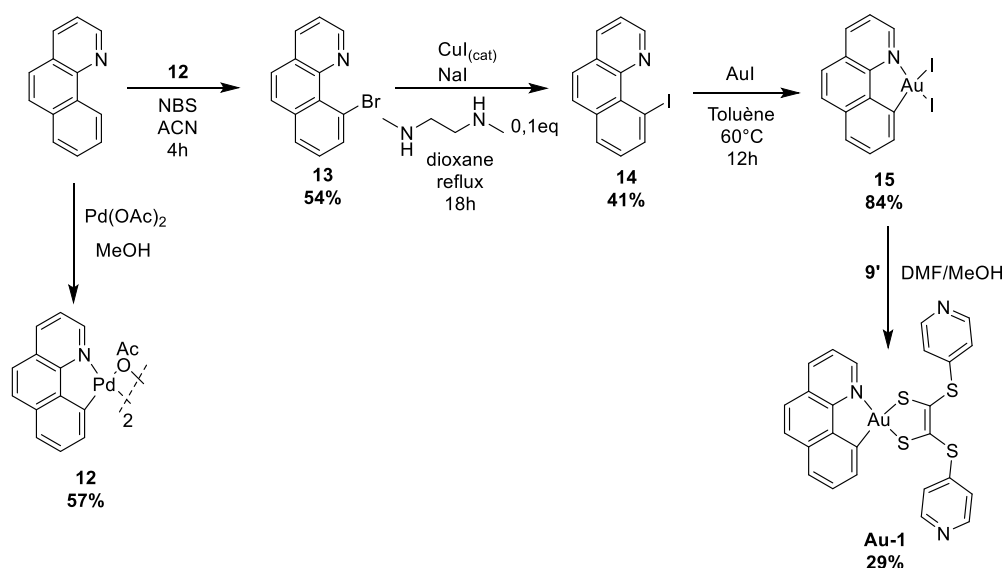


Figure 18, Schéma synthétique du complexe hétéroleptique **Au-1**.

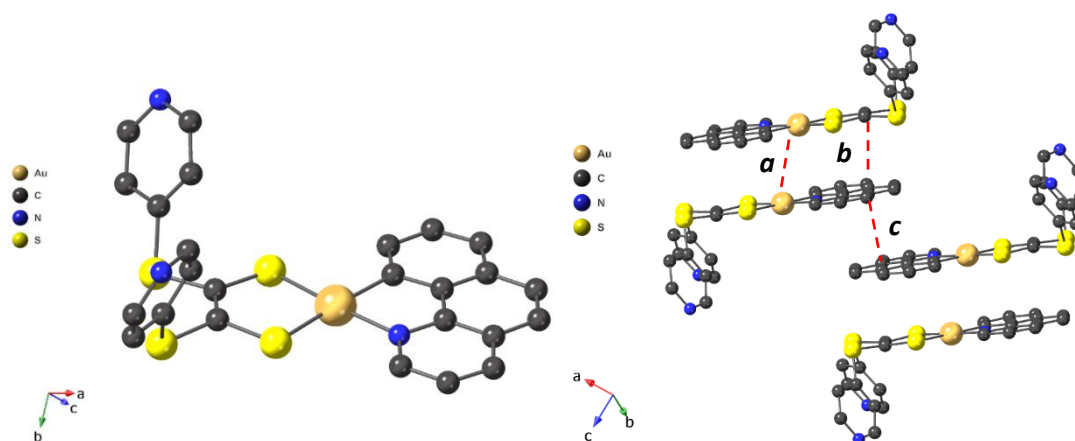


Figure 19, Structure cristalline du complexe **Au-1** (à droite) et empilement à l'état solide (à gauche).

Des monocristaux de ce complexe ont été obtenus en faisant diffuser des vapeurs d' Et_2O sur une solution du complexe **Au-1** dans le chloroforme. Ce composé cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $C2/c$. Les complexes s'empilent à l'état solide à travers différents contacts : des contacts (**c**) π - π entre les groupements benzo[h]quinoline, des contacts (**b**) entre la double liaison de la partie soufrée et un groupement benzo[h]quinoline (Tableau 2). A la vue des distances (**a**) entre deux centres Au^{III} , il est difficile d'affirmer la présence d'interactions entre ces cations métalliques. Il est cependant intéressant de noter la similitude de ces empilements avec l'organisation des complexes **Pt-1** au sein du réseau $[(\text{Pt-1})_4-(\text{CdI}_2)_4](\text{CHCl}_3)_9$.

Tableau 2, Distances et angles observés dans la structure cristalline du complexe **Au-1**.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α_d (°)	α_s (°)
Au-1	3,713(1)	3,604(5)	3,414(6)	0	103,5

IV.1.2 Synthèse du complexe **Au-2**

Le complexe **Au-2** est synthétisé en formant in situ le ligand dithiolène **9'** synthétisé à partir de la dithiolone **9** déprotégée par du méthanolate de sodium dans le méthanol. Ce ligand est ensuite ajouté à une solution de méthanol contenant du KAuBr_4 conduisant à la formation du sel de sodium intermédiaire du complexe. Une précipitation est effectuée par ajout de PPh_4Cl dans l'eau distillée formant le composé $(\text{PPh}_4)[\text{Au-2}]$ avec un rendement de 22%.

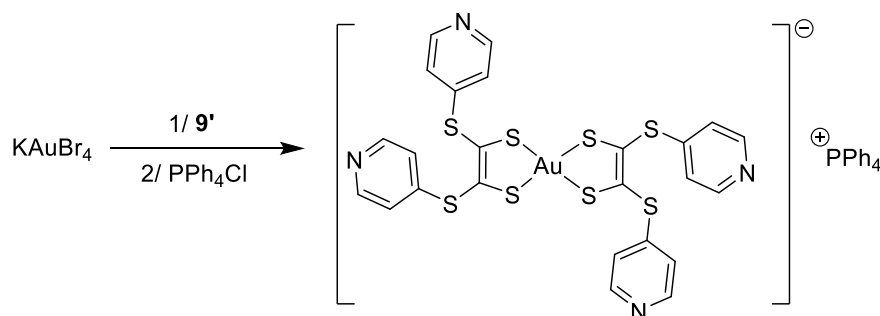


Figure 20, Schéma synthétique du composé $(\text{PPh}_4)[\text{Au-2}]$.

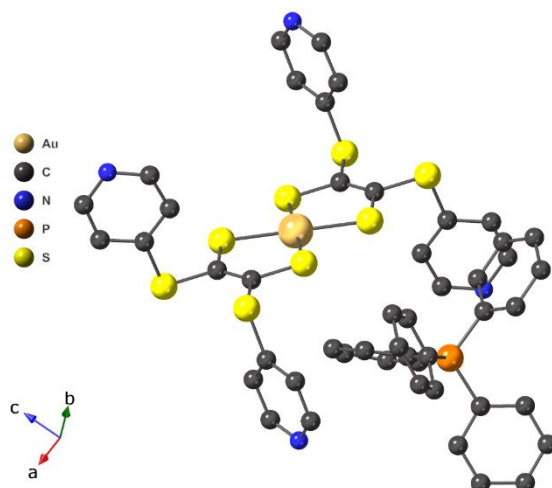


Figure 21, Structure cristalline du complexe **Au-2** sous la forme de son sel de tétraphénylphosphonium.

La présence du contre-ion volumineux $(\text{PPh}_4)^+$ ne permet pas d'observer à l'état solide d'interactions entre les complexes **Au-2**, qui sont ici isolés. On peut cependant observer que la partie dithiolène de ce composé est parfaitement plane. L'organisation des groupements pyridyles peut ici être mise en parallèle avec la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ du **TTF-5**.

Tableau 3, Distances et angles observés au sein de la structure cristalline du complexe **Au-2**.

	α_d (°)	α_s (°)
$(\text{PPh}_4)[\text{Au-2}]$	0	100,2 102,2

IV.2 Caractérisation physique des complexes

Les propriétés d'absorption de ces complexes ont été étudiées, à température ambiante, par spectroscopie UV-Visible sur des solutions à 10^{-5}M dans le DMF. Le complexe **Au-1** présente une faible

bande d'absorption aux alentours de 400 nm qui peut être associée à une transition MLCT et une bande d'absorption plus intense vers 310 nm centrée sur le ligand cyclométallé et associée à une transition $\pi-\pi^*$.²¹ Le complexe **Au-2**, quant à lui, présente une unique bande d'absorption entre 340 nm et 350 nm pouvant être attribuée à des transitions LMCT ou à des transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand. Cependant, une délocalisation importante prenant place dans ce système, il est difficile de définir précisément un type de transition.

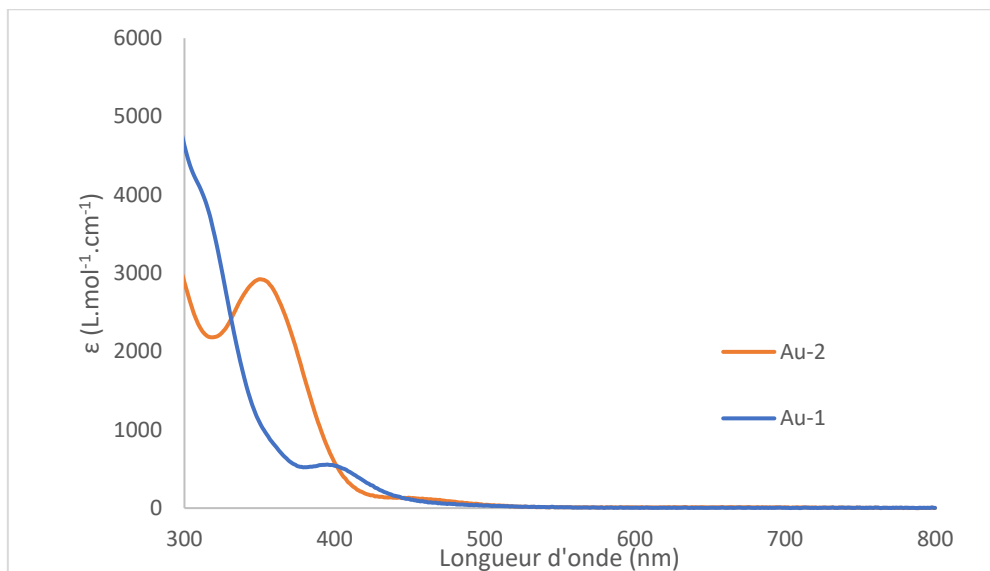


Figure 22, Spectres UV-Vis des complexes **Au-1** et $(PPh_4)[Au-2]$ dans le DMF à température ambiante.

Les propriétés électrochimiques des complexes **Au-1** et **Au-2** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique en utilisant NBu_4PF_6 comme sel de fond dans le DMF pour le complexe **Au-1** et dans l'acétonitrile pour $(PPh_4)[Au-2]$.

Le complexe **Au-1** ne présente pas de processus bien définis dans la fenêtre électrochimique étudiée, tandis que le complexe **Au-2** présente un processus électrochimique quasi-réversible à $E_{1/2}^1 = -1,79$ V ($\Delta E = 0,14$ V) illustré sur la Figure 23. Ce processus peut être associé à une réduction du complexe $[Au-2]^+$ en une espèce $[Au-2]^0$.

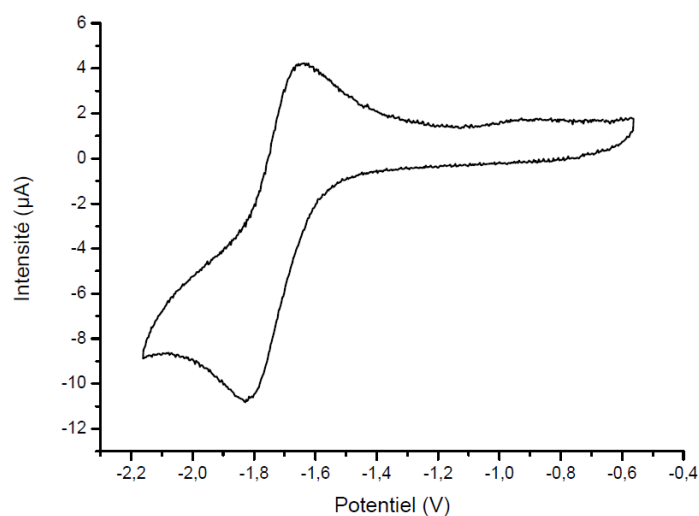


Figure 23, Voltammogramme de $(PPh_4)[Au-2]$ à 200mV/s ; ACN ; 0,1M NBu_4PF_6 ; Pt ; Fc/Fc⁺.

IV.3 Synthèse de polymères de coordination

IV.3.1 Complexe **Au-1**

L'utilisation de sel de thiocyanates a permis d'accéder à différents polymères de coordination structurellement équivalents à ceux observés dans les matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**. Le premier réseau synthétisé $[(\mathbf{Au-1})_2\text{-Co}(\text{NCS})_2]$, a été obtenu en combinant le complexe **Au-1** avec un sel de $\text{Co}(\text{NCS})_2$. Ce réseau cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $P2/m$. Au sein de cette architecture, les ions cobalt (II) adoptent une géométrie octaédrique dans laquelle la base carrée est coordonnée par quatre fonctions pyridine provenant de quatre complexes différents et les positions apicales sont occupées par des anions thiocyanates. Deux types de cavités sont présentes au sein de ce matériau : des cavités C_1 de 12 Å sur 3,8 Å contenant deux molécules de solvant désordonnées, dont la densité électronique associée a été ôtée de l'affinement structural grâce à la commande SQUEEZE, et des cavités C_2 de 11 Å sur 8 Å. Les polymères de coordination 1D formés s'interdigitent à travers la formation d'empilements de complexes **Au-1** comme présenté sur la Figure 24-(b).

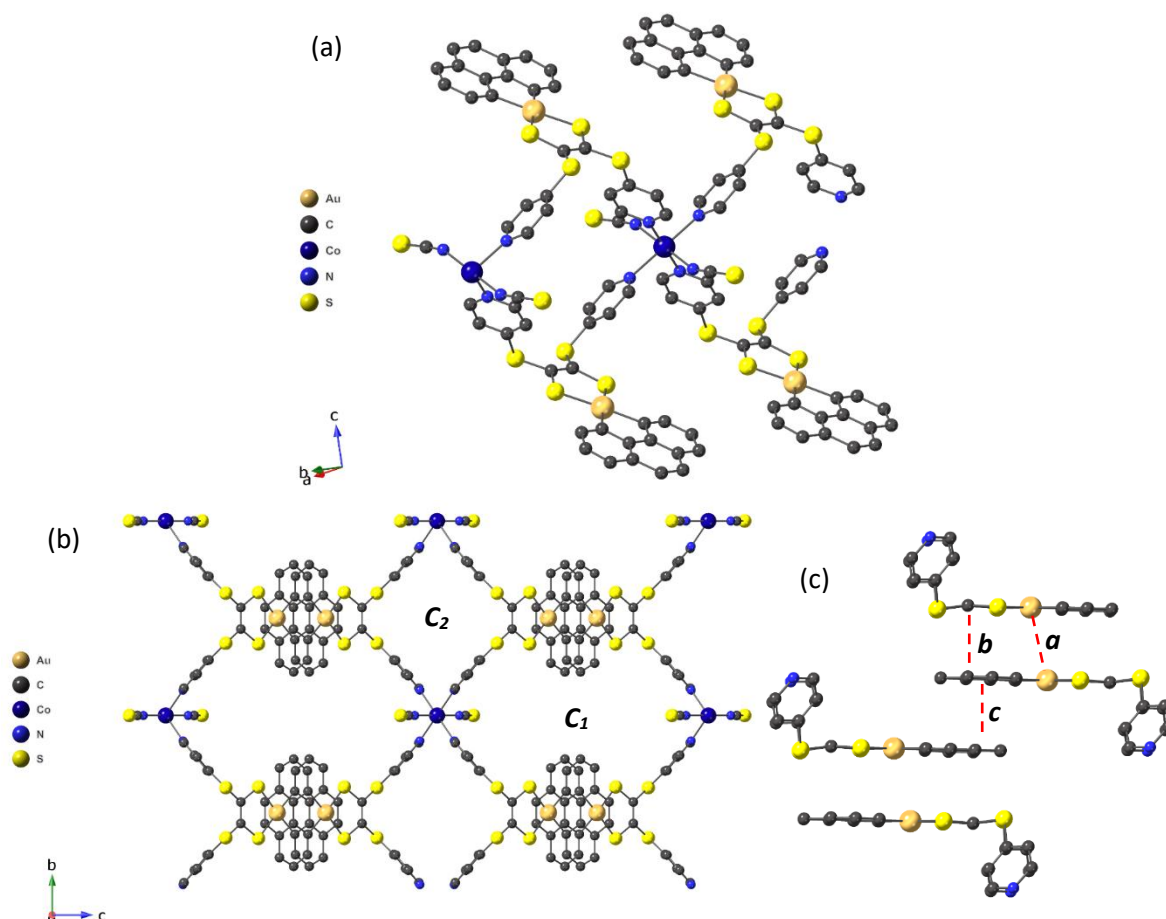


Figure 24, Structure cristalline du réseau $[(\mathbf{Au-1})_2\text{-Co}(\text{NCS})_2]$; (a) vue du polymère de coordination ; (b) vue des cavités ; (c) empilement des unités **Au-1** au sein du réseau.

Comme pour le complexe **Au-1**, trois types de contacts sont distinguables comme illustré sur la Figure 24-c. Au sein de cette architecture, les cations Au^{III} sont distants de 3,653(3) Å ne suggérant pas la présence d'interactions de type $\text{Au}^{\text{III}}\text{-Au}^{\text{III}}$. Les contacts b et c de 3,656(1) Å et de 3,551(1) Å sont proches de la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone (3,4 Å) (Tableau 4).

Le deuxième polymère de coordination obtenu, $[(\mathbf{Au-1})_2\text{-Mn}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_2$, a été synthétisé en combinant le complexe **Au-1** avec un sel de $\text{Mn}(\text{NCS})_2$. Ce réseau cristallise dans le système triclinique

et dans le groupe d'espace $P-1$. Au sein de cette architecture, les ions manganèse (II) adoptent une géométrie octaédrique dans laquelle la base carrée est occupée par quatre groupements pyridyles provenant de quatre complexes différents et les positions apicales sont complétées par des anions thiocyanates. Deux types de cavités sont aussi présentes: C_1 de 12 Å sur 3,8 Å contenant des molécules de chloroforme et des cavités (C_2) de 12 Å sur 8 Å. De la même façon que pour le réseau précédent, ces polymères 1D s'interdigitent à travers des empilements, cette fois décalés, de complexes **Au-1** présentés sur la Figure 25-(b).

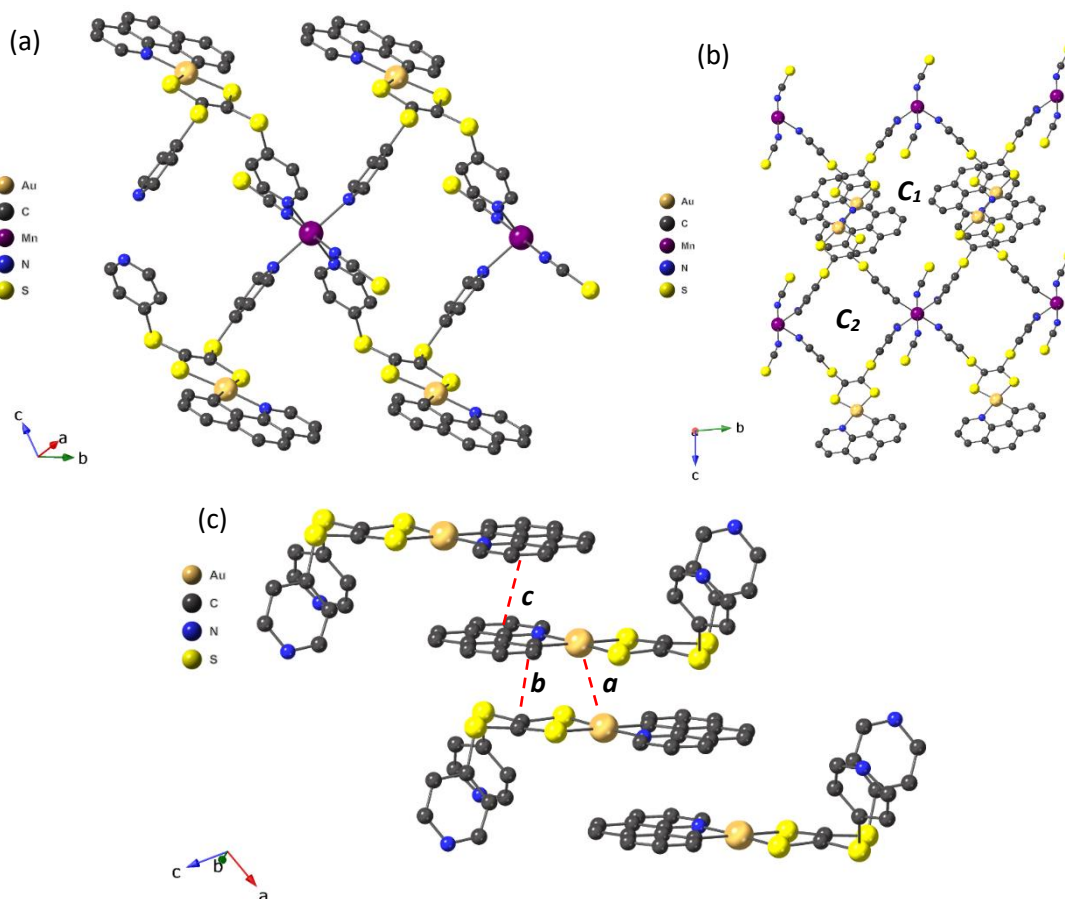


Figure 25, Structure cristalline du réseau $[(\mathbf{Au-1})_2\text{-Mn}(\text{NCS})_2](\text{CHCl}_3)_2$; (a) vue du polymère de coordination; (b) vue des cavités; (c) empilement des unités **Au-1** au sein du réseau.

Ce réseau présente des contacts $\pi-\pi$ (c) équivalents au réseau précédent entre les groupements phénantroline distants de 3,467(6) Å. À la vue des distances $\text{Au}^{\text{III}}-\text{Au}^{\text{III}}$ observées, aucune interaction de type d^8-d^8 ne semble être présente.

Le troisième réseau $[(\mathbf{Au-1})_2\text{-Cd}(\text{NCS})_2]$ formé à partir de $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ cristallise dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espace $Pbca$. Les ions cadmium (II) au sein de ce réseau adoptent une géométrie octaédrique et sont coordonnés par quatre anions thiocyanates dans leur base carrée et par deux groupements pyridyles provenant de deux complexes différents dans leurs positions apicales. Comme dans les réseaux $[(\mathbf{TTF-6})\text{-Cd}_2(\text{NCS})_4](\text{CHCl}_3)_3$ et $[(\mathbf{TTF-5})\text{-Cd}_2(\text{NCS})_4](\text{CHCl}_3)_2$, pour ce matériau non-poreux, les centres métalliques sous la forme de $\{\text{Cd}(\text{NCS})_2\}_\infty$. Cependant, ces fragments inorganiques sont sous la forme de « plans » de thiocyanates de cadmium (II) comme illustré sur la Figure 26-(c), et non de piliers 1D.

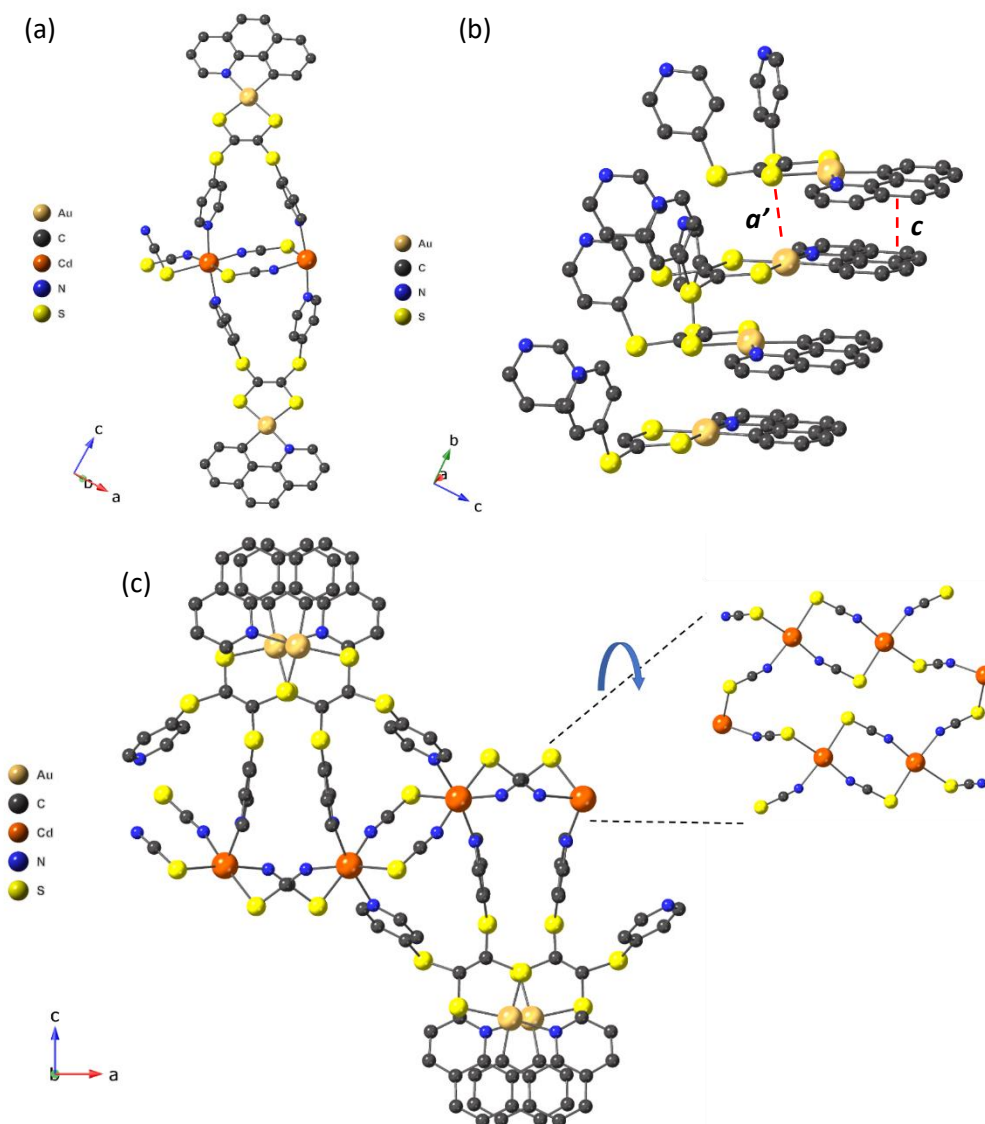


Figure 26, Structure cristalline du réseau $[(\mathbf{Au-1})_2-(\text{Cd}(\text{NCS})_2)_2]$; (a) vue du métallamacrocycle ; (b) empilement des complexes $\mathbf{Au-1}$ au sein du réseau ; (c) vue selon l'axe b et zoom sur les plans de cadmium (II).

Les interactions au sein des empilements de complexes $\mathbf{Au-1}$ dans ce polymère de coordination sont légèrement différentes de celles observées dans les réseaux précédents. Au sein de cette architecture, deux types d'interactions sont observées : des interactions π - π c entre les groupements phénantroline distants de 3,471(5) Å et des interactions $\text{Au}^{\text{III}}-\text{S}$ semblent présentes au regard des distances $\text{Au}^{\text{III}}-\text{S}$ (a') de 3,395(1) Å (inférieures à la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes).

Il serait intéressant dans le cas de ce matériau de comparer la conductivité de celui-ci avec la conductivité des matériaux $\mathbf{EDT-Co}$ et $\mathbf{EDT-Fe}$ à l'état natif. En effet, les distances courtes entre chacun des complexes $\mathbf{Au-1}$ pourraient conduire à un matériau intrinsèquement conducteur. Pour cela, un travail sur la cristallisation de ce composé sous forme pure demeure nécessaire. En effet, un polymorphisme au sein de système a été observé menant à plusieurs réseaux différents au sein d'un même tube de cristallisation. Il sera par ailleurs intéressant de déterminer la structure de la ou des autres phases formées.

Tableau 4, Distances et angles observés au sein des réseaux à base du complexe **Au-1**.

Réseau	M-N (Å)	α (Å)	b (Å)	c (Å)	α_d (°)	α_s (°)
Au-1	\emptyset	3,713(1)	3,604(5)	3,414(6)	0	103,5
[(Au-1)₂-Co(NCS)₂]	2,186(7)	3,713(1)	3,604(5)	3,414(6)	5	105,8
[(Au-1)₂-Mn(NCS)₂](CHCl₃)₂	2,311(4)	4,087(4)	3,616(6)	3,467(6)	3,63	104,5 105,1
[(Au-1)₂-(Cd(NCS)₂)₂].	2,346(3)	$\alpha' =$ 3,395(1)	\emptyset	3,471(5)	13,75	104,1 105,3

Il est intéressant de noter ici la similitude entre les systèmes obtenus en combinant le complexe **Au-1** et des sels de thiocyanates de type Co(NCS)₂ et Mn(NCS)₂ avec les structures cristallines des matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**. En effet, l'orientation des unités pyridine (du même côté) dans les différents réseaux présentés mène toujours à la même conformation. De plus, ces différentes architectures sont issues de l'interdigitation de polymères de coordination 1D ce qui démontre que la stratégie d'interdigitation de systèmes énoncée dans le chapitre II peut être appliquée à des dérivés autres que les TTFs.

Ces réseaux de coordination semblent prometteurs pour des études de leurs propriétés physiques et particulièrement le réseau **[(Au-1)₂-(Cd(NCS)₂)₂]** pour des études de conductivité, actuellement en cours.

IV.3.2 Complexe **Au-2**

La combinaison du sel Co(N(CN)₂)₂, préparé à partir du sel de sodium du dicyanamide et de sulfate de cobalt (II), et de (PPh₄)[**Au-2**] dans des conditions liquide-liquide a permis la formation du polymère de coordination **[(Au-2)-Co(N(CN)₂)₂]** cristallisant dans le système orthorhombique et dans le groupe d'espaces Cnca. Au sein de cette architecture 2D, les ions cobalt (II) adoptent une géométrie octaédrique et sont coordonnés dans la base carrée par quatre unités pyridine provenant de quatre complexes différents, les positions apicales sont complétées par les anions dicyanamides formant des piliers inorganiques {Co(N(CN)₂)₂}_∞. Il est intéressant de noter que, dans ce réseau, les groupements pyridine sont arrangés dans une conformation identique à la conformation $\alpha_2\alpha_2$ observée pour le **TTF-5** au sein des réseaux formés à base de CdI₂, Cd(NO₃)₂ et ZnI₂. Des cavités de 15 Å sur 13 Å contenant des molécules de solvant, dont la densité électronique associée a été supprimée de l'affinement grâce à la commande SQUEEZE, sont présentes.

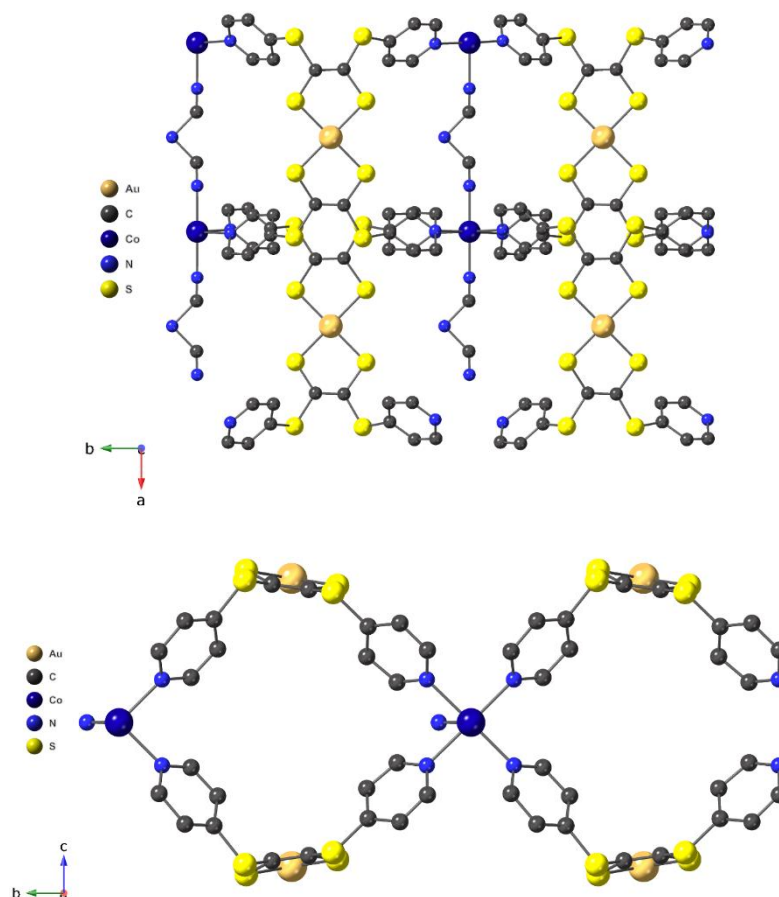


Figure 27, Structure cristalline du réseau $[(\mathbf{Au-2})-(\text{Co}(\text{N}(\text{CN})_2)_2)]$ vue selon l'axe c (en haut) et vue selon l'axe a (en bas).

Tableau 5, Angles observés au sein de la structure cristalline du réseau $[(\mathbf{Au-2})-\text{Co}(\text{N}(\text{CN})_2)_2]$.

Réseau	α_d (°)	α_s (°)
<i>Au-2</i>	0	100,2 102,2
$[(\mathbf{Au-2})-\text{Co}(\text{N}(\text{CN})_2)_2]$	24,20	102,7 105,8

Il serait intéressant d'observer si cette similitude conformationnelle est conservée avec un changement de centre métallique tels que des complexes de Ni^{II} , Pt^{II} , Pd^{II} , Cu^{III} ... Par ailleurs, l'utilisation d'autres anions pourrait également être envisagée.

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, différents complexes de dithiolène à base de Pt^{II} et d'Au^{III} ont été synthétisés. Les premiers complexes préparés sont des complexes de dithiolène hétéroleptiques qui ont été mis en jeu dans la stratégie d'interdigitation exposée dans le chapitre II.

L'utilisation du complexe **Pt-1** en présence d'iodure de cadmium (II) a permis la formation de métallamacrocycles. Les complexes de platine (II) au sein de ces macrocycles s'interdigitent pour former une architecture 2D à travers différentes interactions π - π .

Le complexe **Pt-1** ayant formé peu de polymères de coordination, un complexe structuralement identique à base d'Au^{III}, le complexe **Au-1**, a été développé. Cette unité dithiolène hétéroleptique a ensuite été mise en jeu dans la formation de réseaux en la combinant avec les mêmes sels de thiocyanates utilisés pour former les réseaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**. Ceci nous a permis d'obtenir trois polymères de coordination distincts qui résultent de l'assemblage du complexe **Au-1** avec des sels M(NCS)₂ (M = Co^{II}, Mn^{II} et Cd^{II}). Les architectures obtenues avec les ions Co^{II} et Mn^{II} possèdent des arrangements équivalents à ceux observés dans les matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**. En effet, les polymères de coordination de faible dimensionnalité formés présentent des complexes **Au-1** pendants qui forment, à travers différentes interactions supramoléculaires, des systèmes interdigités.

Le cas de l'architecture formée en combinant le complexe **Au-1** avec le sel Cd(NCS)₂ est différent, car les ions cadmium sont sous la forme de plans inorganiques de thiocyanates de cadmium (II). Même si ce polymère de coordination compact n'est pas structurellement équivalent aux matériaux **EDT-Co** et **EDT-Fe**, celui-ci comporte des empilements de complexes **Au-1** à de relativement courtes distances les uns des autres. Il serait par conséquent intéressant d'étudier ce matériau pour ses propriétés de conductivité mais aussi pour d'éventuelles propriétés d'émission.

Outre l'utilisation de composés analogues au **TTF-6**, nous avons aussi synthétisé un complexe de dithiolène homoleptique analogue au **TTF-5** : le complexe **Au-2**. La synthèse de polymères de coordination à partir de ce composé est encore au stade préliminaire ; cependant, celui-ci semble adopter des conformations proches de celles observées précédemment pour le **TTF-5**.

Comme précisé au début de ce chapitre, celui-ci peut être vu comme une mise perspective des enseignements tirés des différentes stratégies étudiées au cours de cette thèse par l'application des approches mises au point en utilisant des complexes métalliques, menant ainsi à des architectures analogues hétérométalliques.

Références

- (1) Eisenberg, R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741.
- (2) Steiffel, E. I. *Dithiolene Chemistry - Synthesis, Properties, and Applications*; Progress in inorganic chemistry; John Wiley & Sons, Inc., **2004**; Vol. 52.
- (3) Kato, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5319.
- (4) Coomber, A. T.; Beljonne, D.; Friend, R. H.; Brédas, J. L.; Charlton, A.; Robertson, N.; Underbill, A. E.; Kurmoo, M.; Day, P. *Nature* **1996**, *380*, 144.
- (5) Deplano, P.; Pilia, L.; Espa, D.; Mercuri, M. L.; Serpe, A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1434.
- (6) Kato, R. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2014**, *87*, 355.
- (7) Underhill, A.; Ahmad, M. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1981**, 67.
- (8) Cassoux, P. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *185–186*, 213.
- (9) Ulmet, J. P.; Mazzaschi, M.; Tejel, C.; Cassoux, P.; Brossard, L. *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 91.
- (10) Tanaka, H.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Suzuki, W.; Kobayashi, A. *Science* **2001**, *291*, 285.
- (11) Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243.
- (12) Rabaça, S.; Almeida, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1493.
- (13) Dong, F.-Y.; Dou, J.-M.; Li, D.-C.; Gao, X.-K.; Wang, D.-Q. *J. Chem. Crystallogr* **2005**, 523.
- (14) Jeannin, O.; Clérac, R.; Cauchy, T.; Fourmigué, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10656.
- (15) Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5260.
- (16) Takaishi, S.; Hosoda, M.; Kajiwara, T.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, A.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048.
- (17) Cummings, S. D.; Eisenberg, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949.
- (18) Romanova, J.; Ranga Prabhath, M. R.; Jarowski, P. D. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2002.
- (19) Yu-Lut Leung, S.; Wing-Wah Yam, V. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4228.
- (20) Weinstein, J. A.; Tierney, M. T.; Davies, E. S.; Base, K.; Robeiro, A. A.; Grinstaff, M. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4544.
- (21) Mansour, M. A.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4625.
- (22) Garg, J. A.; Blacque, O.; Fox, T.; Venkatesan, K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11463.
- (23) Bronner, C.; S. Wenger, O. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 12409.
- (24) Mendizabal, F.; Pyykkö, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 900.
- (25) Serra, J.; Parella, T.; Ribas, X. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 946.
- (26) Dick, A. R.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2300.

Conclusion et Perspectives

Conclusion générale

La thématique centrale de cette thèse portait sur le développement de stratégies favorisant l'empilement de dérivés de tétrathiafulvalène possédant des groupements coordinants du type pyridine pour la formation de polymères de coordination poreux et conducteurs (Figure 1).

Pour atteindre cet objectif, plusieurs familles de ligands ont été synthétisées : des TTFs thio-éther pyridine bi- et tétra-dentates, des TTFs thio-pyridine tétra-dentates et des TTFs thio-pyridine bi-dentates. Ces différents composés ont pu être caractérisés à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal et leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltampérométrie cyclique.

Dans un premier temps, l'interpénétration comme approche pour un empilement des cœurs TTFs favorable à un chemin de conduction a été étudiée. Pour cela, les deux premières familles de ligands, qui présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques, ont été assemblées avec différents centres métalliques pour la synthèse de réseaux. La flexibilité conformationnelle de ces composés s'est avérée propice à la préparation d'une diversité de réseaux cristallins, en particulier dans le cas du **TTF-5**. Un de ces réseaux présente des empilements de TTFs à des distances suffisamment courtes pour envisager de générer des dispersions de bandes favorables. Cependant, ce composé a tendance à se désolvater rapidement entraînant une transition de phase cristalline vers une structure qui n'a pas pu être déterminée.

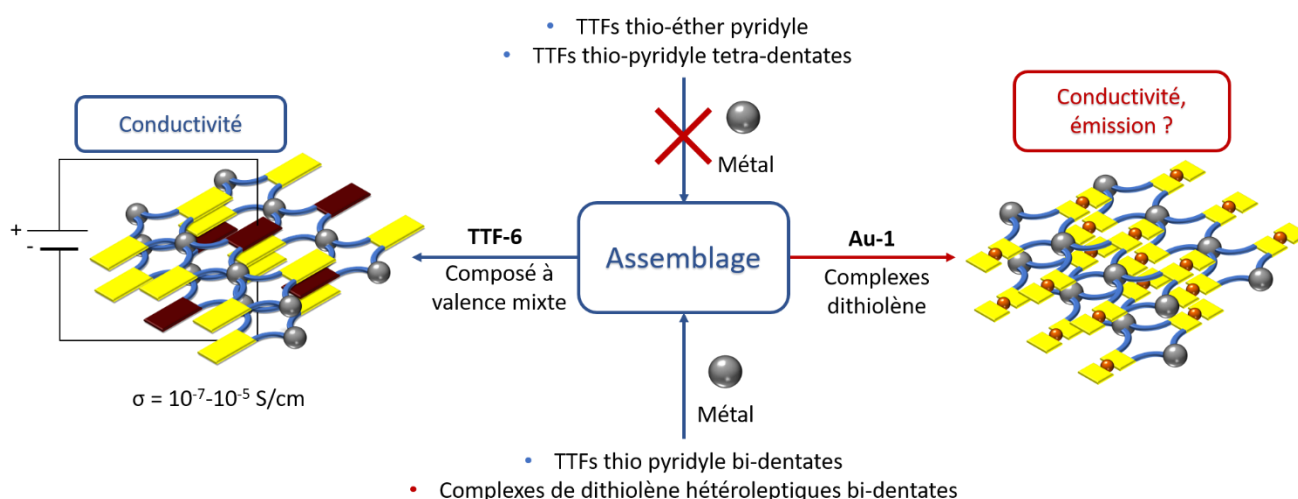


Figure 1, Schéma récapitulatif pour la formation d'empilements de TTFs.

Au regard des résultats obtenus avec les deux premières familles de ligands synthétisés, l'idée d'un TTF coordinant dissymétrique (**TTF-6**) a émergé. En effet, la présence de quatre groupements pyridyles semble induire des encombrements stériques importants qui défavorisent la formation d'empilements infinis. Cette unité bi-dentate a été, par la suite, mise en jeu dans une seconde stratégie de formation d'édifice conducteur : l'interdigitation. Cette approche s'est révélée particulièrement efficace et a permis la formation de deux matériaux l'**EDT-Co** et l'**EDT-Fe**. Pour ces deux systèmes, la présence de radicaux cations à l'état natif a été pleinement caractérisée et des suivis cinétiques de l'oxydation des TTFs par voie chimique au sein des réseaux ont été réalisés par spectroscopie RPE. Leurs propriétés de conductivité sont dépendantes de l'oxydation des TTFs comme l'illustre l'augmentation de la conductivité qui passe de $\sigma < 10^{-13}$ S/cm à l'état natif à $\sigma = 10^{-5}$ S/cm après oxydation. De façon notable, ces valeurs sont indépendantes du type de centre métallique.

Cette thématique centrale a ensuite été transposée à des complexes de dithiolène hétéro- et homo-leptique structurellement équivalents aux **TTF-6** et **TTF-5**. Ces travaux préliminaires ont

démontré que la stratégie d'interdigitation peut être mise à profit avec d'autres types de composés mettant en jeu des interactions autres que les interactions S••S. Les systèmes obtenus avec le complexe **Au-1** semblent prometteurs au regard des distances entre ces complexes au sein des réseaux pour des études de conductivité et sur leurs propriétés d'émission.

Perspectives

Matériaux EDT-Co et EDT-Fe

Il serait intéressant d'étudier l'impact d'un autre oxydant que le diiode sur la conductivité du matériau **EDT-Co** dans un premier temps. En effet, un oxydant chimique plus fort tel que NOBF_4 par exemple, pourrait permettre des oxydations plus rapides que le diiode ($E = 1,00 \text{ V vs Fc/Fc}^+$). Dans un second temps, il serait intéressant de synthétiser des structures analogues possédant de plus grandes cavités pour faciliter la diffusion d'un oxydant au sein des pores.

Une autre solution serait de modifier le groupement éthylènedithio (EDT) (Figure 2). En effet, la suppression ou la substitution de ce groupement pourraient induire plusieurs phénomènes : premièrement, substituer le groupement EDT par un groupement plus donneur permettrait d'abaisser le premier potentiel d'oxydation du TTF. Deuxièmement, la suppression ou la substitution de ce groupement pourrait permettre d'aplanir les unités de TTFs au sein des empilements augmentant le nombre de contacts S••S entre les TTFs.

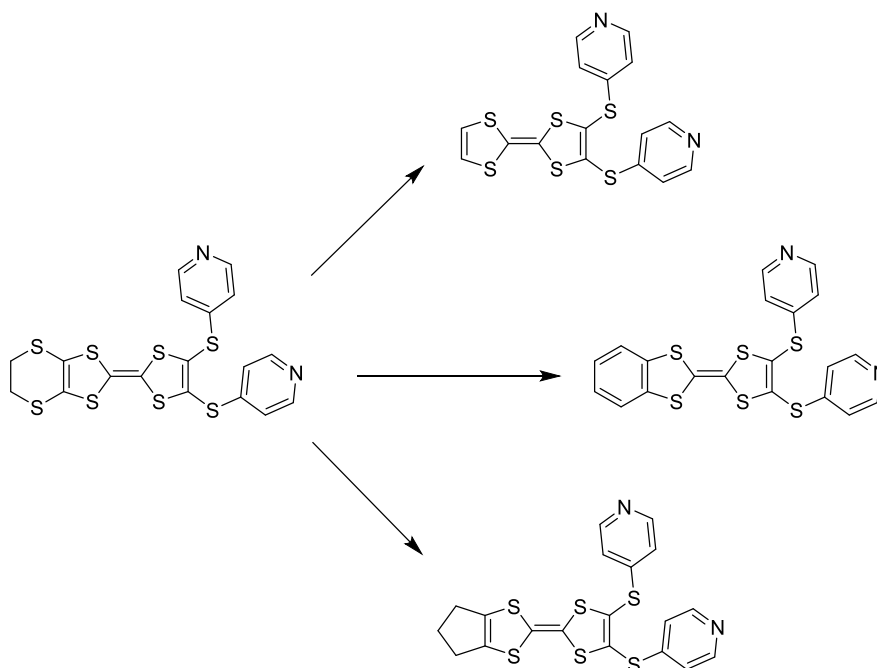


Figure 2, TTFs dérivés du **TTF-6** envisagés.

Complexes de dithiolène

Concernant les polymères de coordination formés à partir du complexe **Au-1**, des études de conductivité sont envisagées sur le réseau $[(\mathbf{Au-1})_2-(\text{Cd}(\text{NCS})_2)_2]$ au regard des distances courtes observées entre les unités **Au-1** au sein des empilements présents dans ce réseau. De plus, il serait intéressant d'observer si ce composé est émissif malgré l'absence d'interactions $\text{Au}^{\text{III}} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$.

Enfin, concernant le complexe **Au-2** analogue monanionique du **TTF-5**, il serait intéressant d'étendre cette famille de complexes homoleptiques à d'autres cations métalliques et d'engager ces derniers dans la construction de réseaux de coordination. En effet, au cours du stage de M1 de Alexandru Petre, un complexe de nickel (II) équivalent au complexe **Au-2** a pu être synthétisé. Ce résultat préliminaire nécessite un travail supplémentaire d'optimisation de la synthèse ainsi que d'étude des propriétés électrochimiques de cette espèce afin de pouvoir non seulement employer la version dianionique diamagnétique dans la formation de réseaux mais aussi le composé oxydé, monoanionique radicalaire.

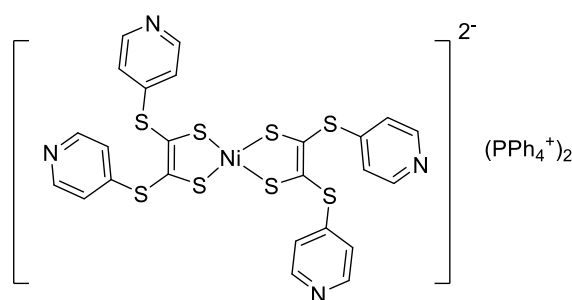


Figure 3, Complexe de dithiolène de Ni^{II} synthétisé.

Versions acides carboxyliques des ligands TTFs

Finalement, il serait intéressant d'utiliser des ligands portant des fonctions acides carboxyliques comme groupements coordinants. En effet, l'utilisation de ce type d'unité mène généralement à la formation de nœuds métalliques différents de ceux observés dans des conditions de synthèse liquide-liquide avec la pyridine. De plus, ce type de polymère de coordination est en général plus robuste grâce à la liaison M-O plus forte assistée par effet de charge.

Différents ligands ont déjà pu être synthétisés et la formation de réseaux de coordination à partir de ces composés reste à explorer.

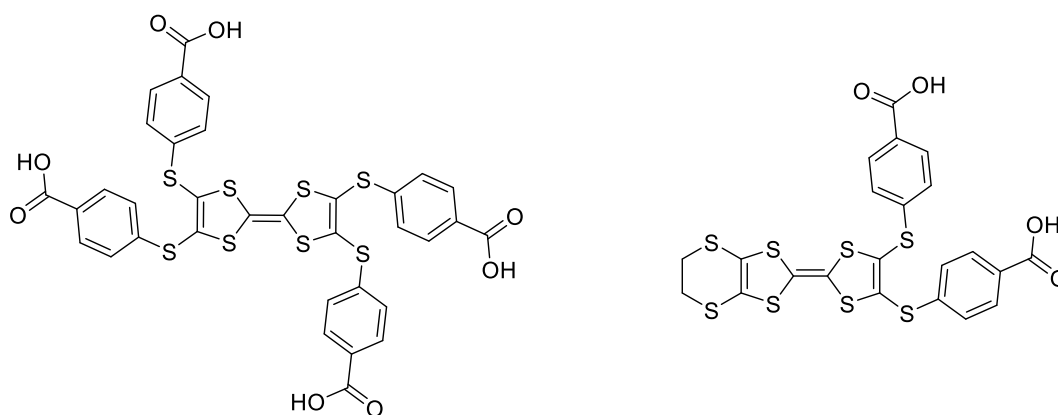


Figure 4, TTFs portant des fonctions acides carboxyliques synthétisés.

Partie expérimentale

Table des matières

Abbreviation.....	126
I. Material and methods.....	127
I.1 Synthesis.....	127
I.2 NMR.....	127
I.3 X-ray diffraction.....	127
I.4 Thermo-gravimetric analysis	127
I.5 Differential scanning calorimetry	127
I.6 UV-Visible spectroscopy	127
I.7 Crystallization method	127
II. Synthetic procedures.....	128
II.1 Chapter I	128
II.1.1 Compound 1: ¹	128
II.1.2 Compound 2: ²	128
II.1.3 Compound 3: ²	129
II.1.4 Compound 4: ²	129
II.1.5 TTF-2 and TTF-3 :.....	130
II.1.6 Compound 5: ²	135
II.1.7 Compound 6: ²	135
II.1.8 Compound 7:.....	136
II.1.9 TTF-4 :.....	136
II.1.10 Compound 8:.....	138
II.1.11 Compound 9:.....	139
II.1.12 TTF-5 :.....	141
II.2 Chapter II:.....	143
II.2.1 Compound 10: ²	143
II.2.2 TTF-6 :.....	143
Chapter III:.....	146
II.2.3 Compound 11:.....	146
II.2.4 Pt-1 :.....	146
II.2.5 Compound 12:.....	148
II.2.6 Compound 13:.....	148
II.2.7 Compound 14:.....	149
II.2.8 Compound 15:.....	149
II.2.9 Au-1 :.....	150
II.2.10 (PPh ₄)[Au-2]:.....	152

III.	Coordination polymers: crystal structures.....	155
III.1	Chapter I.....	155
III.1.1	[(TTF-2)-(CuCl- μ Cl) ₂].....	155
III.1.2	[(TTF-2)-(ZnI ₂) ₂].....	156
III.1.3	[(TTF-3)-CdBr ₂].....	157
III.1.4	[(TTF-3)-CoCl ₂].....	158
III.1.5	[(TTF-3)-MnCl ₂].....	159
III.1.6	[(TTF-4) ₂ -Fe(NCS) ₂].....	160
III.1.7	[(TTF-4) ₂ -Co(NCS) ₂](TCE) ₂	161
III.1.8	[(TTF-5)-(CdI ₂) ₂](CHCl ₃) ₅	162
III.1.9	[(TTF-5)-(CdI ₂) ₃].....	163
III.1.10	[(TTF-5)-Cd(NO ₃) ₂] ₂ (CHCl ₃) ₇ (EtOH).....	164
III.1.11	[(TTF-5)-Cd(NCS) ₂](CHCl ₃) ₂	165
III.1.12	[(TTF-5)-Co(NCS) ₂].....	166
III.1.13	[(TTF-5)-Mn(NCS) ₂].....	167
III.1.14	[(TTF-5)-Fe(NCS) ₂].....	168
III.1.15	[(TTF-5)-Cd(NCS) ₂](CHCl ₃) ₅	169
III.1.16	[(TTF-5)-Cd ₂ (NCS) ₄](CHCl ₃) ₂	170
III.2	Chapter II.....	171
III.2.1	[(TTF-6)-(ZnI ₂) ₂].....	171
III.2.2	[(TTF-6)-(CdI ₂) ₂].....	172
III.2.3	[(TTF-6)-(Zn(MeOH) ₂ (H ₂ O) ₂)]SiF ₆	173
III.2.4	[(TTF-6)-Cd ₂ (NCS) ₄](CHCl ₃) ₃	174
III.2.5	[(TTF-6) ₂ -Co(NCS) ₂](CHCl ₃) ₃	175
III.2.6	[(TTF-6) ₂ -Fe(NCS) ₂](CHCl ₃) ₃	176
III.3	Chapter III.....	177
III.3.1	[(Pt-1) ₄ -(CdI ₂) ₄](CHCl ₃) ₉	177
III.3.2	[(Au-1) ₂ -Mn(NCS) ₂](CHCl ₃) ₂	178
III.3.3	[(Au-1) ₂ -Co(NCS) ₂].....	179
III.3.4	[(Au-1) ₂ -(Cd(NCS) ₂) ₂].....	180
III.3.5	[(Au-2)-Co(N(CN) ₂)].....	181
References.....		182

Abbreviation

DCM: dichloromethane

TCE: 1,1,2,2-tetrachloroethane

PE: petroleum ether

DMF: dimethylformamide

ACN: acetonitrile

NMR: nuclear magnetic resonance

I. Material and methods

I.1 Synthesis

Thiocyanates salts and compounds **1**,¹ **2-6** and **10**,² **12-15**³ were prepared following literature procedures. Compound **8** was synthesized by a modified procedure, inspired from the literature.⁴ All other reagents were used as received from commercial sources.

I.2 NMR

¹H NMR and ¹³C NMR were recorded at ambient temperature on a Bruker AV300 (300 MHz), AV400 (400 MHz) or AV500 (500 MHz) using the deuterated solvent as an internal reference. Coupling constants are given in Hertz and chemical shifts in ppm.

I.3 X-ray diffraction

Single-crystal data were collected on a Bruker SMART CCD diffractometer with Mo-K α radiation at 173 K. The structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on F² using SHELXL-2014 with anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms.

Powder X-ray diffraction diagrams were collected on a Bruker D8 AV diffractometer using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 40 kV and 40 mA with a scanning range between 4 and 55° by a scan step size of 0.004°. The simulated patterns were calculated using the Crystal Diffract[®] software.

I.4 Thermo-gravimetric analysis

TGA were recorded on a Perkin Elmer Pyris TGA 4000. The heating program of 5°C min under a N₂ flow of 20 mL.min⁻¹. The scans were performed from 30°C to 500°C at 5°C.min⁻¹.

I.5 Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry was recorded on a Perkin Elmer Jade DSC. The heating program was performed at 5°C.min⁻¹ rate followed by an isotherm at the maximum temperature for 10min and a cooling program at 5°C.min⁻¹ under a N₂ flow of 20 mL.min⁻¹.

I.6 UV-Visible spectroscopy

UV-Visible spectroscopy performed in solution and in the solid state were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 650S spectrophotometer.

I.7 Crystallization method

Classical method:

In a 16 cm glass tube with a diameter of 0.4 cm, 0.8 mL of the ligand solution is added. On top of this solution 0.2mL of a mixed 1/1 solution of the two used solvents is slowly added. Finally, 0.8 mL of the metallic salt solution is slowly added.

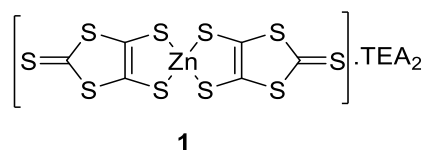
Scale-up method:

8 mL of the ligand solution is added into a 16 cm chromatography tube with a diameter of 1.5 cm. On top of this solution, 2 mL of a mixed 1/1 solution of the two solvents used is slowly added. Finally, 8 mL of the metallic salt solution is slowly added.

II. Synthetic procedures

II.1 Chapter I

II.1.1 Compound 1:¹

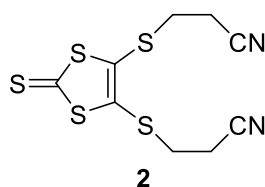


Following a literature procedure:¹ In a dried 1L round-bottom flask, 7.66 g (0.38 mol) of sodium were added under an argon atmosphere. Then, at 0°C, 60 mL (1 mol) of CS₂ and 67 mL of DMF were introduced dropwise successively. The solution turned red upon the addition of DMF and became deeply red after few hours of stirring, to eventually become purple after one night of stirring. 80 mL of MeOH were added at 0°C to remove the sodium left. When all the sodium was deactivated, 167 mL of deionized water were rapidly introduced. Then, a solution of 6.67 g (0.05 mol) of ZnCl₂ in 167 mL of NH₄OH_(aq) and 167 mL of MeOH were added. The solution turned deep red. Finally, a solution of 17.66 g (0.083 mol) of triethylammonium bromide in 84 mL of MeOH was slowly added and the solution was left to stir overnight.

The resulting solution was filtered and washed with 200 mL of deionized water, 3 x 60 mL of 2-propanol and with 100 mL of diethyl ether to afford **1** as a pure red powder used without any further purification (27.8 g, **76%**).

¹³C NMR (126 MHz, CD₃CN) δ(ppm) = 210.07 (C=S), 136.37(S-C=C), 53.09 (*N-CH₂-CH₃), 7.70 (*N-CH₂-CH₃).

II.1.2 Compound 2:²



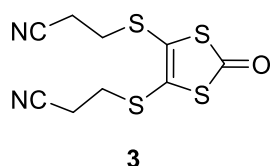
To a solution of 10 g (14 mmol, 1 eq) of **1** in 200 mL of acetonitrile, 5.8 mL of 3-bromopropionitrile (0.07 mol, 5 eq) were added. The solution was stirred at reflux of acetonitrile for 1h. The brown-yellow resulting solution was filtered, and the brown-yellow filtrate was concentrated under vacuum. The residue was dissolved in 80 mL of DCM. The organic phase was washed twice with water (50 mL) and dried over MgSO₄. The resulting bright orange powder was purified by column chromatography on silica gel using DCM as eluent to give **2** as yellow needles (5.88 g; **69%**).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.16 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H), 2.81 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 209.17 (C=S), 135.88, 117.21, 31.91, 19.18.

II.1.3 Compound 3:²

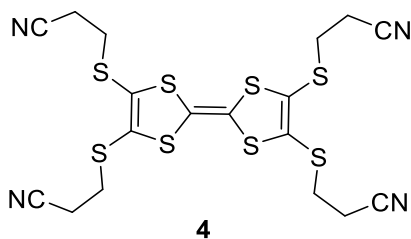
In 100 mL of chloroform combined with few drops of acetic acid, 2.61 g (9 mmol; 2.5 eq) of mercury acetate and 1 g (3 mmol; 1 eq) of dithiolthione **2** were mixed. The mixture was then stirred for 5h at room temperature. The mixture was filtered over celite and washed twice with 30 mL of chloroform. The solvent was removed under vacuum and the resulting solid was dissolved in 50 mL of DCM. The organic phase was washed with 20 mL of a saturated solution of NaHCO₃ and twice with 20 mL of deionized water. The organic phase is then dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure to give a yellowish solid (720 mg; **83%**).



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.14 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H), 2.79 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 187.74 (C=O), 127.53, 117.35, 31.80, 19.14.

II.1.4 Compound 4:²



Under an argon atmosphere, 1 g of **3** were suspended in 10 mL of pure triethylphosphite. The mixture was heated to 110°C and a bright orange precipitate appeared after few minutes. The mixture was heated for one additional hour and then was filtered to give **4** as a bright orange powder (0.82 g, **82%**).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.11 (t, ³J = 7.0 Hz, 8H), 2.76 (t, ³J = 7.0 Hz, 8H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 128.18, 117.66, 99.09, 41.14, 19.12.

II.1.5 TTF-2 and TTF-3:

In 20 mL of DMF previously degassed with argon, 500 mg (0.92 mmol; 1eq) of **4** were solubilized. Then 1.5 g (9.2 mmol; 10 eq) of cesium hydroxide in 5 mL of dry methanol were added dropwise. The solution was stirred for 30 additional minutes. The addition of 1.2 g (7.4mmol; 8eq) of the corresponding chloromethylpyridine hydrochloride compound turned the solution red. Then, the mixture is stirred for 1 hour. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting orange solid was dissolved in DCM, filtered and the solvent was removed under vacuo. The resulting bright orange powder was purified by column chromatography on silica gel using DCM/10% MeOH as eluent to give a dark red solid (240 mg, **36%**).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 8.50 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 4H), 8.48 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 4H), 7.59 (dt, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 4H), 7.27 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 4H), 3.85 (s, 8H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 150.06, 148.88, 136.31, 132.59, 129.39, 123.44, 110.52, 37.73.

HR-MS (ESI): m/z calculated $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_8\text{H}^+$: 696.9839; found 696.9835.

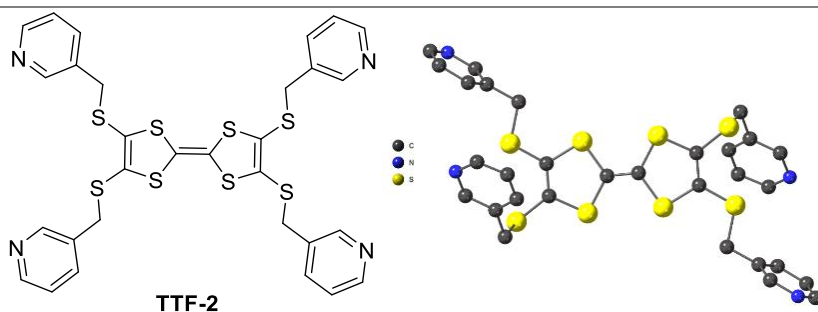
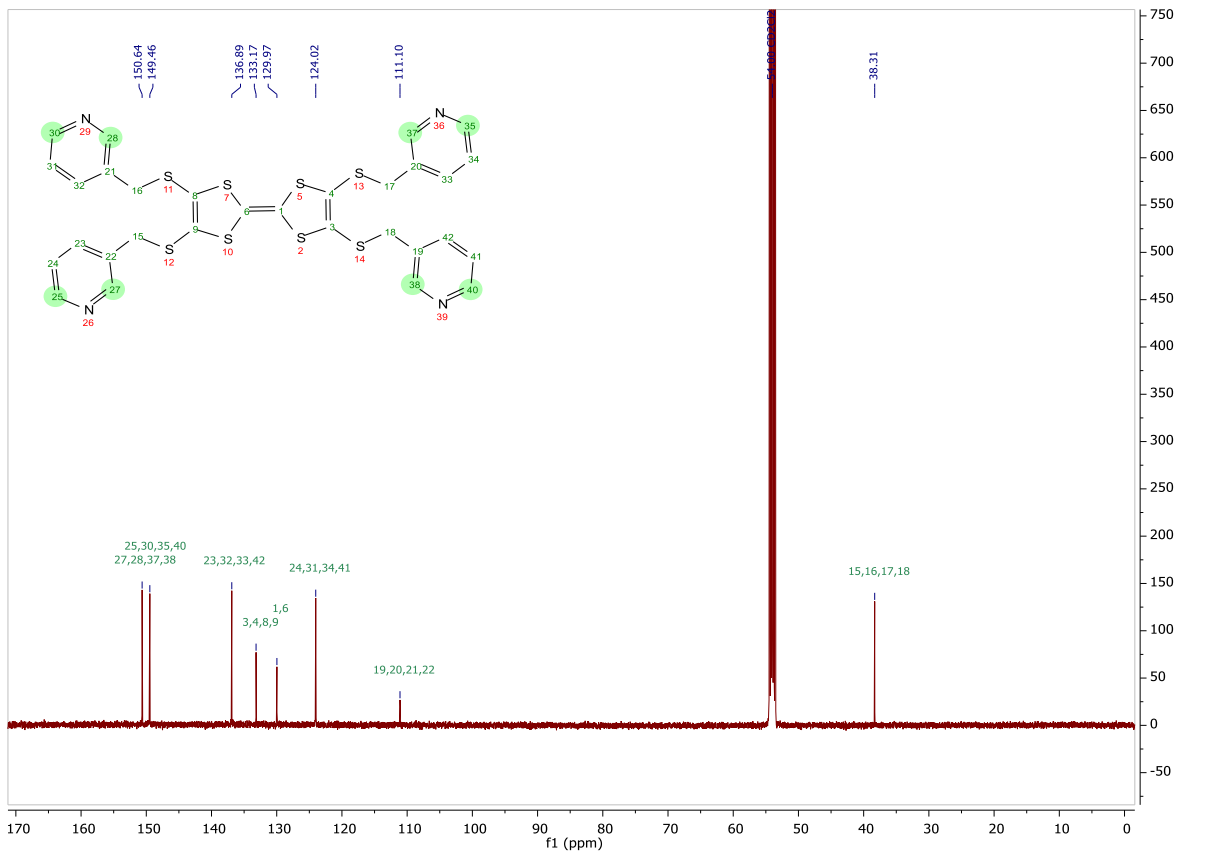
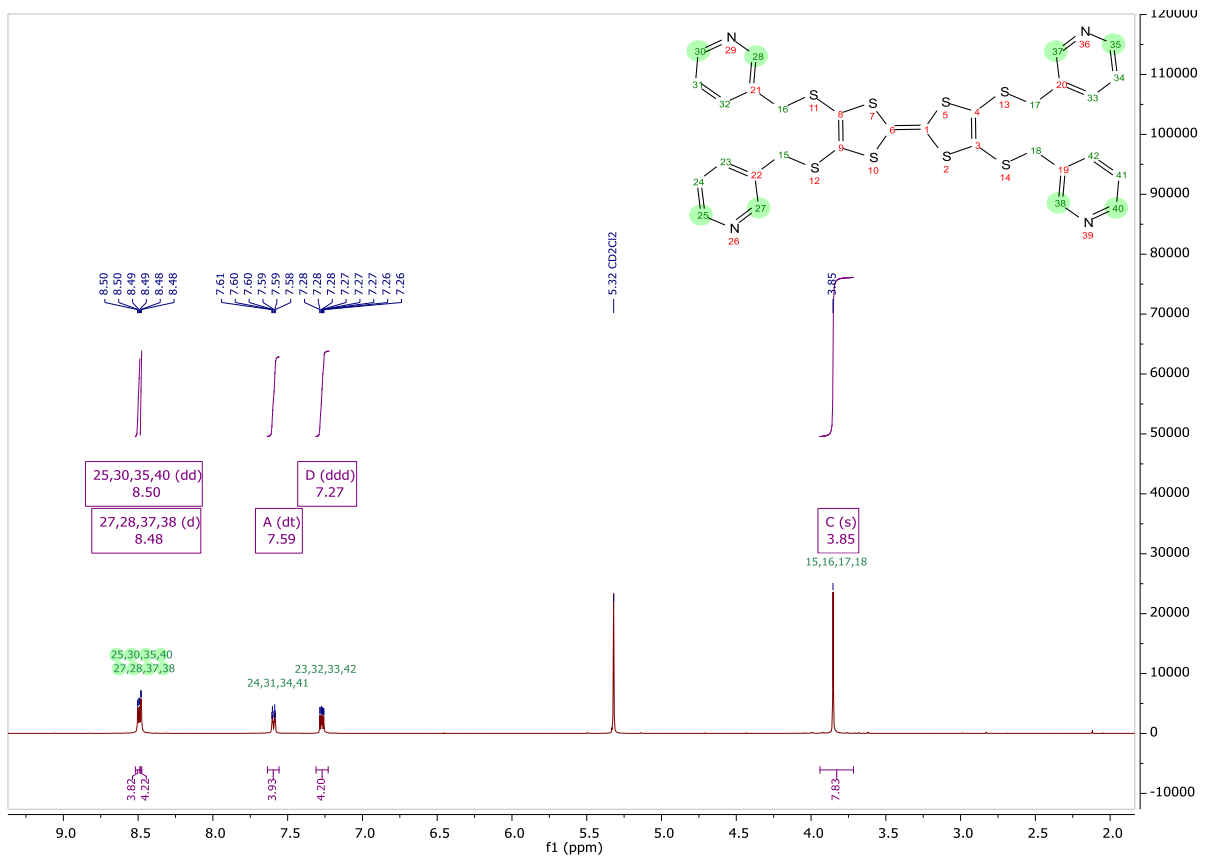
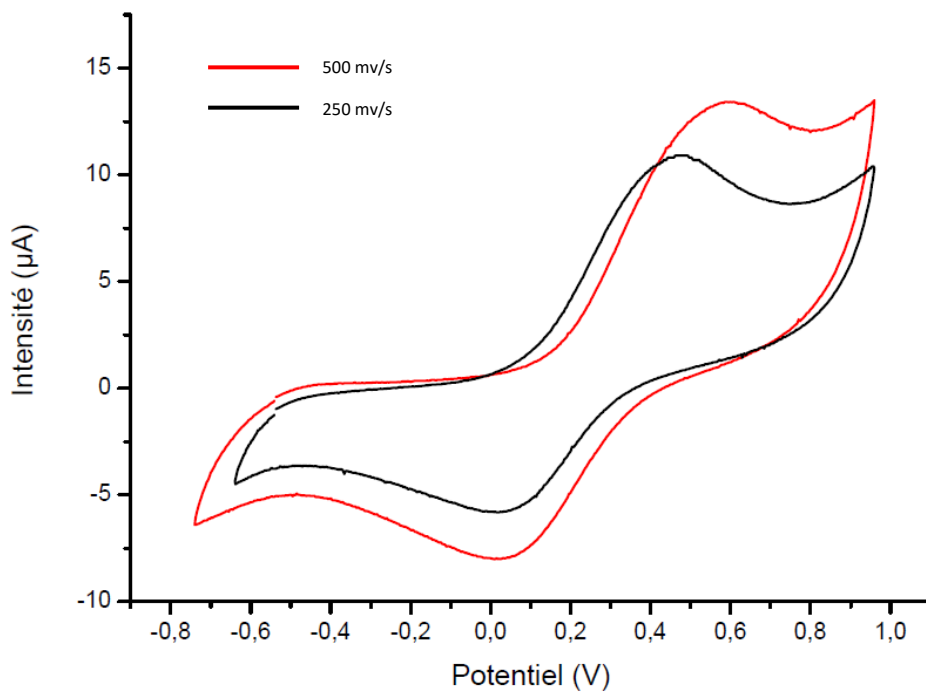
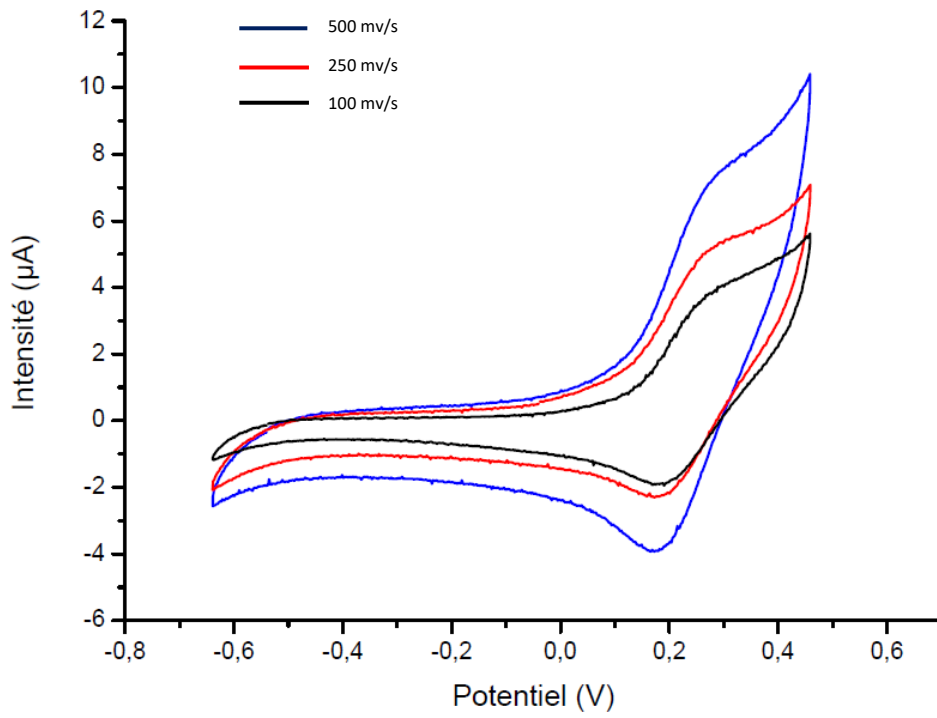


Table 1. Crystal data and structure refinement parameters for **TTF-2**.

Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{S}_8$
Formula weight	816.38
T ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
a ; Å	21.538(11)
b ; Å	5.821(2)
c ; Å	28.682(14)
α , deg	90
β , deg	105.31(3)
γ , deg	90
V , Å ³	3468(3)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.563
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.777
$F(000)$	1672
Theta range for data collection; deg	2.75 to 26.41°
Index ranges	$-23 \leq h \leq 25$, $-6 \leq k \leq 7$, $-35 \leq l \leq 27$
Reflections collected	7180
Independent reflections	3259 [R(int) = 0.0382]
Completeness to theta = 25.242°	91.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9400 and 0.9330
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3259 / 0 / 213
Goodness-of-fit on F^2	1.131
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0655$, $wR_2 = 0.1622$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1023$, $wR_2 = 0.1821$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.540 and -0.536





TTF-3: Same procedure as for **TTF-2**. Column chromatography (DCM/10%MeOH, silica gel), red solid, 358mg, **58%**

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.78 – 8.40 (m, 8H), 7.35 – 6.78 (m, 8H), 3.79 (s, 8H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 150.19, 145.64, 129.28, 123.96, 110.35, 39.37.

HR-MS (ESI): m/z calculated $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_8\text{H}^+$: 696.9839; found 696.9852.

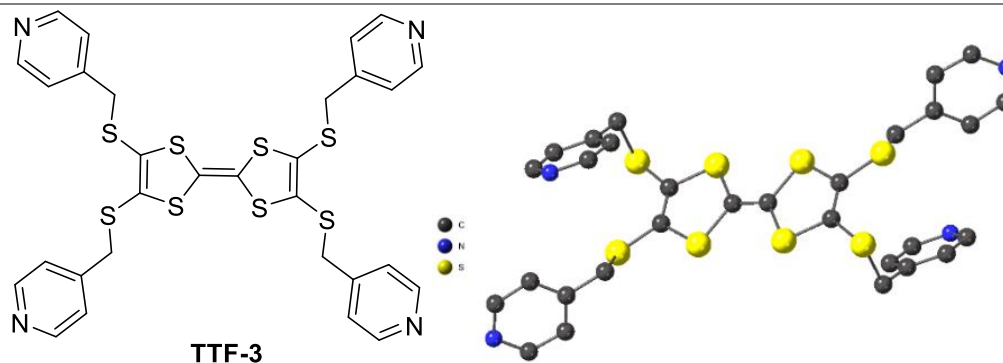
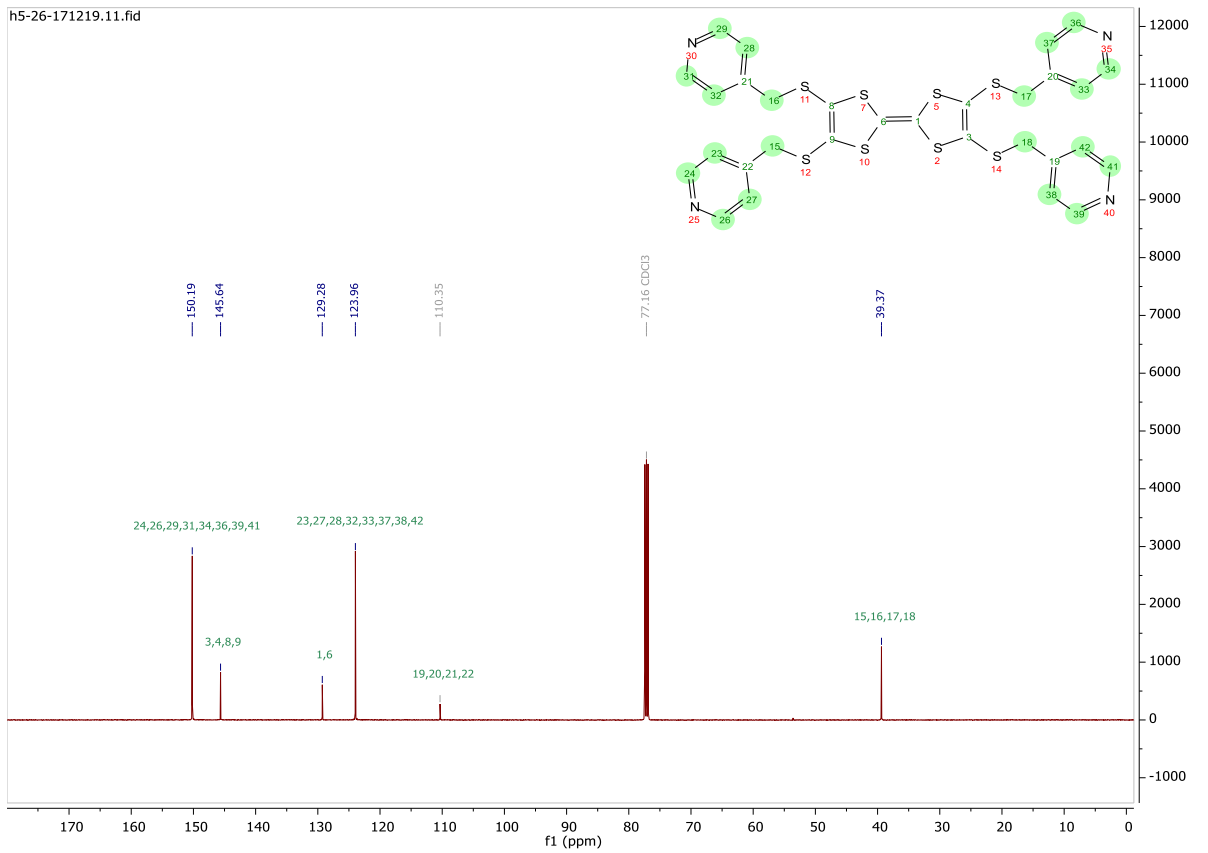
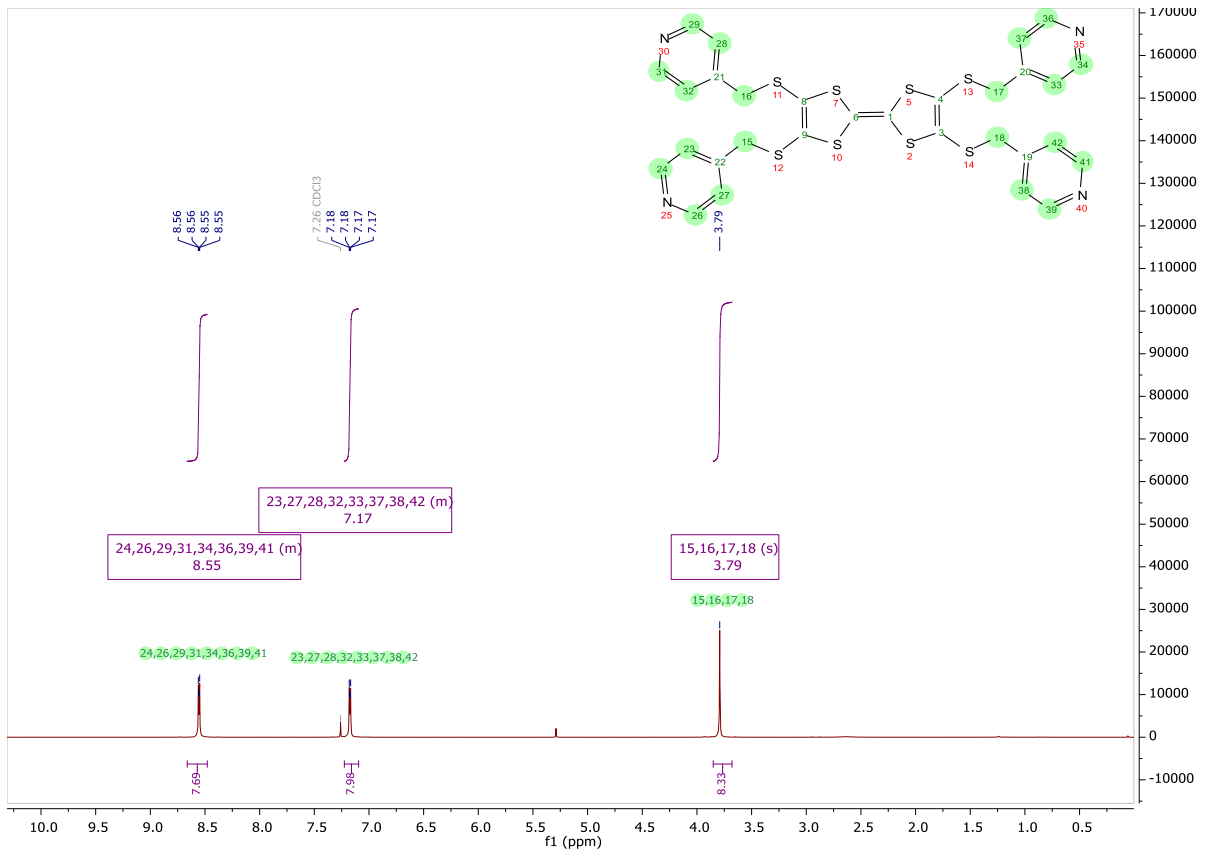
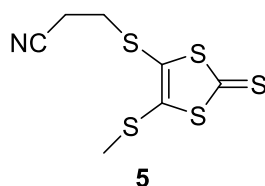


Table 2, Crystal data and structure refinement parameters for **TTF-3**.

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_8$
Formula weight	697.01
$T; K$	173(2)
Wavelength; \AA	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
$a; \text{\AA}$	5.7823(5)
$b; \text{\AA}$	16.1991(10)
$c; \text{\AA}$	18.0876(15)
α, deg	114.299(2)
β, deg	93.321(3)
γ, deg	94.938(2)
$V, \text{\AA}^3$	1530.3(2)
Z	2
Density (calculated), Mg/m^3	1.513
Absorption coefficient, mm^{-1}	0.614
$F(000)$	720
Theta range for data collection; deg	2.218 to 30.204°
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -21 \leq k \leq 17, -25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	29947
Independent reflections	8323 [R(int) = 0.0510]
Completeness to theta = 25.242°	96.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.976 and 0.952
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8323 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0378, wR_2 = 0.0877$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0550, wR_2 = 0.0963$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, $e.\text{\AA}^{-3}$	0.333 and -0.270



II.1.6 Compound 5:²



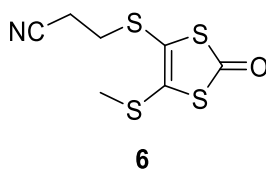
In 60 mL of acetonitrile, 930 mg (3 mmol, 1 eq) of **2** were dissolved and a mixture of 513 mg (3 mmol, 1 eq) of cesium hydroxide in 5 mL of methanol were added dropwise. After addition was complete, the solution was stirred for 30 min. Then 1.52 mL of methyl iodide were introduced and the solution was stirred for 30 additional minutes. To remove the excess of methyl iodide, the solution was degassed during 10 min. After removing the solvent under vacuum and washing the solid with 20 mL of DCM, the compound was purified with silica gel with DCM as eluent to afford a yellow solid (630 mg, **79%**).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.08 (t, ³J = 7.1 Hz, 2H), 2.75 (t, ³J = 7.1 Hz, 2H), 2.55 (s, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 210.10 (C=S), 145.12, 126.04, 117.28, 32.00, 19.10, 19.01.

II.1.7 Compound 6:²

In 100 mL of chloroform and few drops of acetic acid, 9 mmol (3 eq.) of mercury acetate and 3 mmol (1 eq) of dithiolthione **5** were mixed. The mixture was then stirred for 5h at room temperature. It was filtered over celite and washed twice with 30 mL of chloroform. The solvent was removed under vacuo and the resulting solid was dissolved in 50 mL of DCM were added. The organic phase was washed with 20 mL of a saturated solution of NaHCO₃ and washed twice with 20mL of deionized water and dried with MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure to give a yellowish solid (500 mg; **87%**).

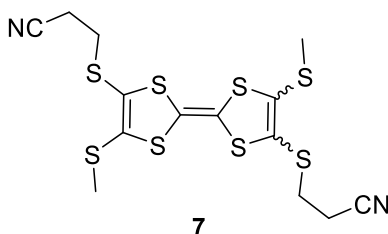


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.07 (t, ³J = 7.1 Hz, 2H), 2.74 (t, ³J = 7.1 Hz, 2H), 2.52 (s, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 188.90 (C=O), 135.84, 118.05, 117.42, 31.80, 19.31, 18.94.

II.1.8 Compound 7:

Under an argon atmosphere, 1 g of **6** was suspended in 5 mL of pure triethylphosphite. The mixture was heated to 110°C and a bright orange precipitate appeared after few minutes. The mixture was stirred and for one more hour. It was then filtered to give a bright orange powder (0.4 g, **77%**).



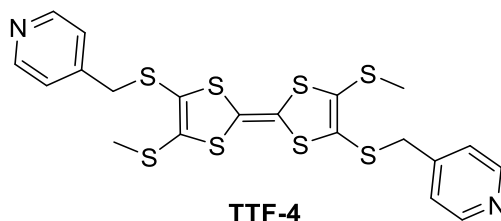
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.03 (t, ³J = 7.1 Hz, 4H), 2.71 (t, ³J = 7.2 Hz, 4H), 2.51 – 2.42 (m, 6H)*.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 135.52, 119.97, 117.72, 111.21, 31.36, 19.31, 18.92.

* Due to the presence of a mixture.

II.1.9 TTF-4:

In 10 mL of DMF previously degassed with argon, 300 mg (0,92 mmol; 1 eq) of **7** were solubilized. Then 324 mg (9.2mmol; 3eq) of cesium hydroxide in 3 mL of dry methanol were added dropwise. The solution was stirred for 30 minutes. The addition of 316 mg (1.9 mmol; 3 eq) of 4-chloromethylpyridine hydrochloride turned the solution red. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting orange solid was dissolved in DCM, filtered and the solvent was removed under vacuo. The resulting bright orange powder was purified by column chromatography on silica gel using DCM/10% MeOH as eluent to give a dark red solid (240 mg, **36%**).

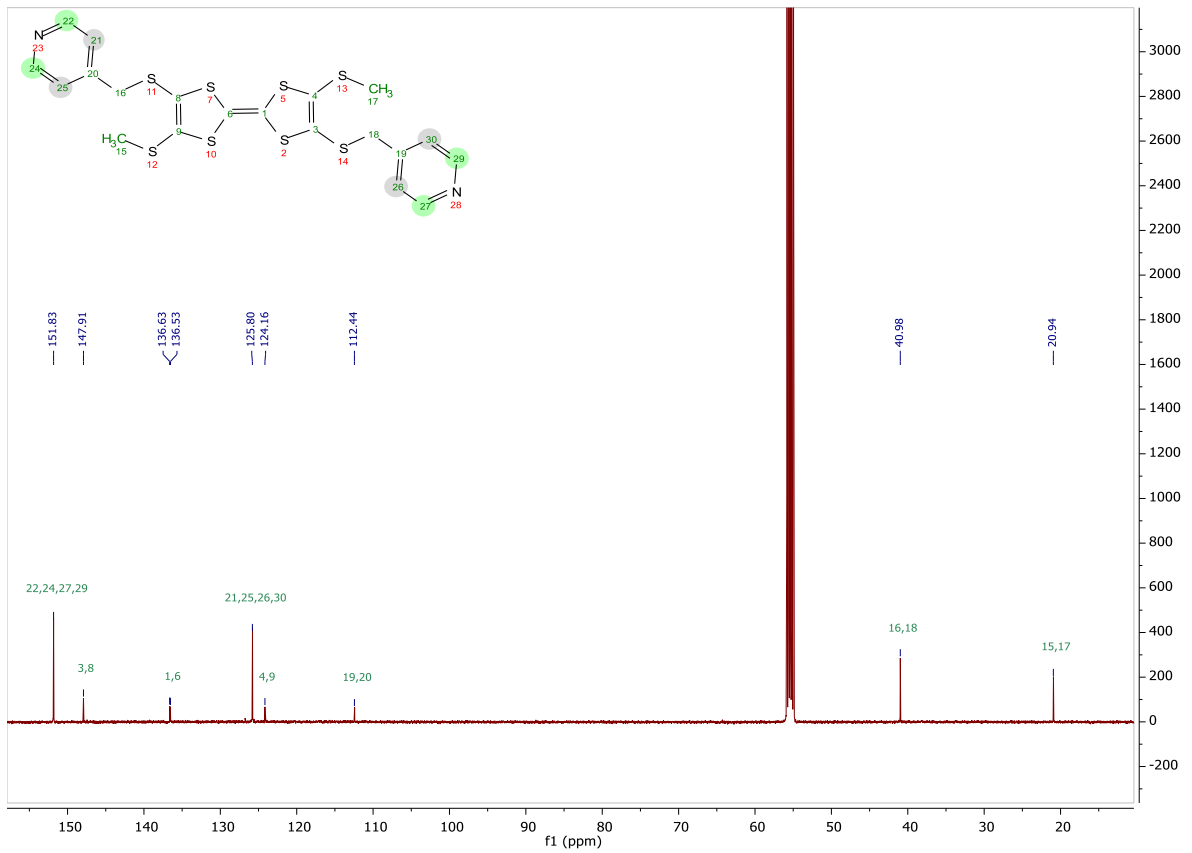


¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ(ppm) = 3.03 (t, ³J = 7.1 Hz, 4H), 2.71 (t, ³J = 7.2 Hz, 4H), 2.24 – 2.23 (s, 6H).

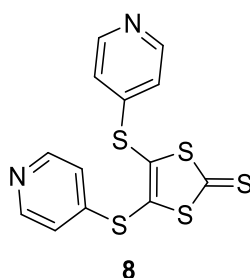
¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ(ppm) = 151.83, 147.91, 136.63, 125.80, 124.16, 112.44, 40.98, 20.94.

HR-MS (ESI): m/z calculated C₂₀H₁₈N₂S₈H⁺: 541.9308; found 542.9287.

* Due to the presence of a mixture.



II.1.10 Compound 8:

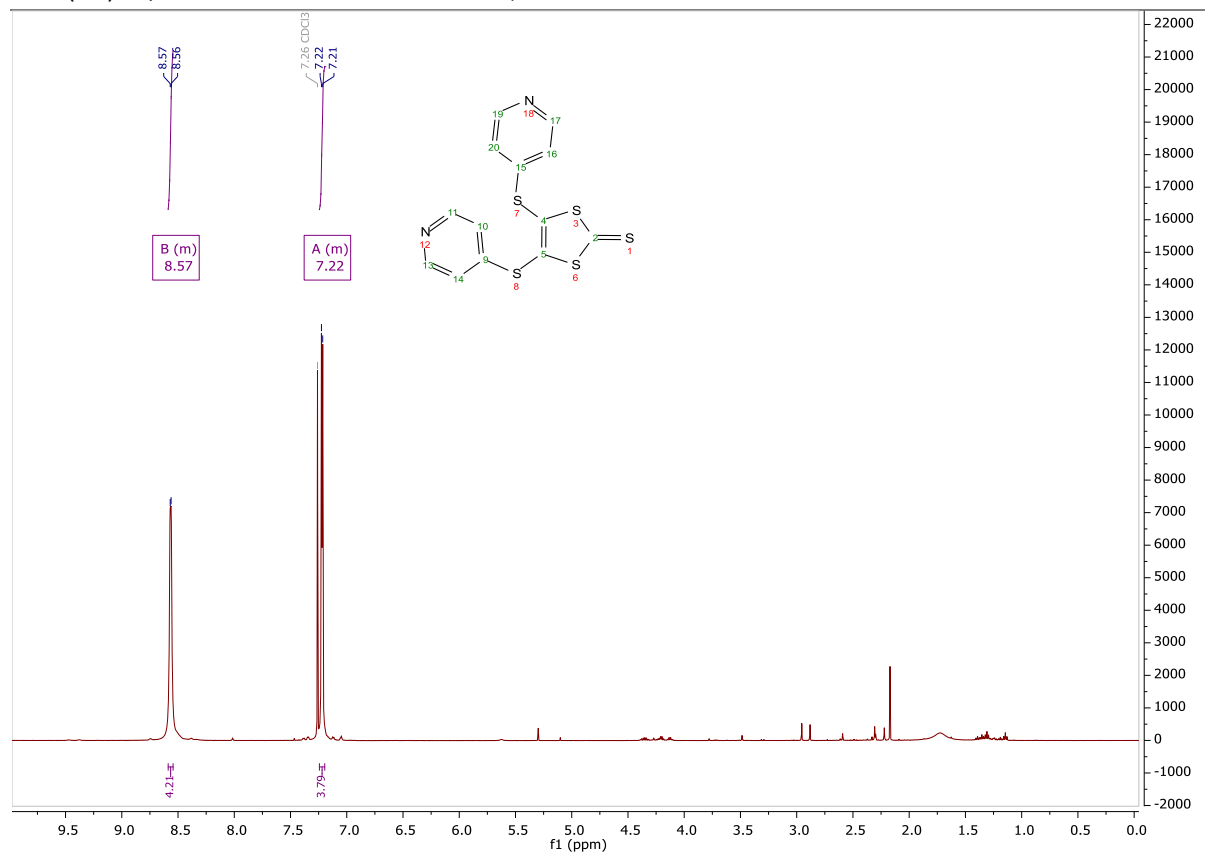


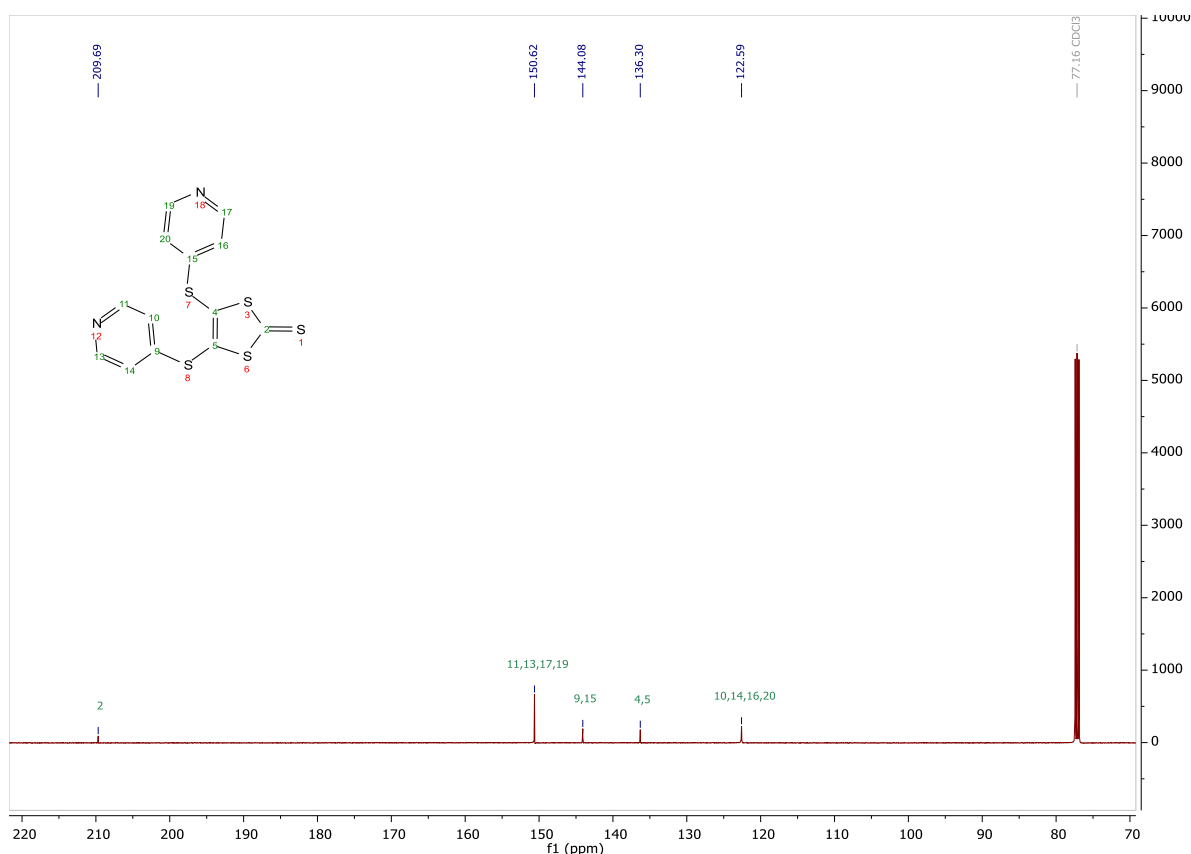
Under an argon atmosphere 80 mg (0.56 mmol; 0.2 eq) of Cu_2O , 0.13 mL (1.1 mmol; 0.4 eq) of ethyl acetoacetate were mixed in 4 mL of DMF. After stirring the solution for 15 min, 2 g (2.8 mmol; 1 eq) of **1** and 2.3 g (11.2 mmol; 4 eq) of 4-iodopyridine were added to the solution. The mixture was heated to 80°C overnight. Upon cooling down to room temperature, 30 mL of DCM were poured into the mixture. The resulting mixture was treated with 20 mL of an 8% NH_3 solution, 20 mL of a saturated solution of NH_4Cl and with 20 mL of H_2O . After drying over MgSO_4 , the solvents were removed under vacuo to give a red crystalline solid used without further purification (1.34 g, **68%**).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.57 (d, J = 3.8 Hz, 4H), 7.22 (d, J = 5.6 Hz, 4H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 209.69, 150.62, 144.08, 136.30, 122.59.

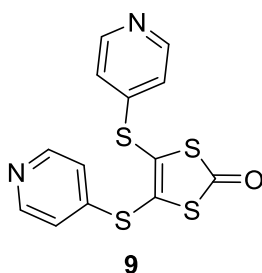
MS (ESI): m/z calculated $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_9\text{H}^+$: 352.94; found 352.93.





II.1.11 Compound 9:

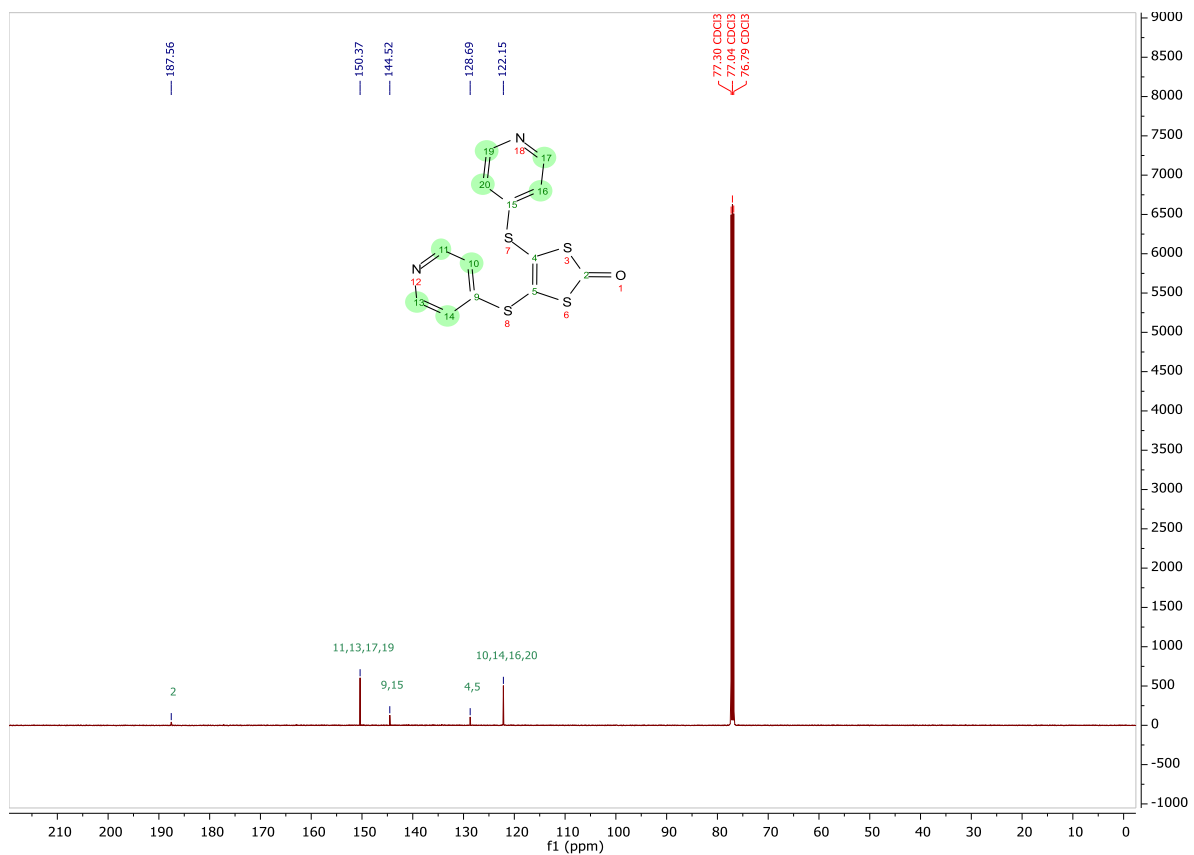
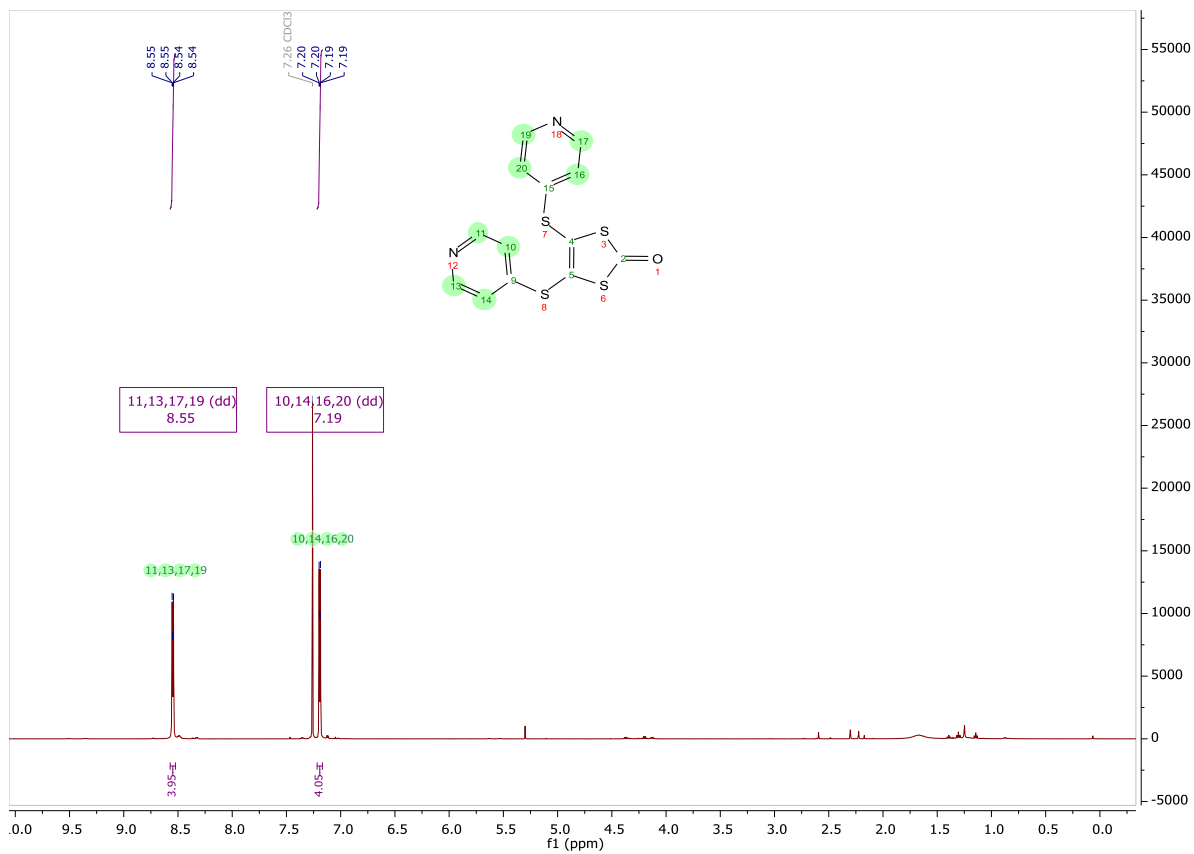
In 100 mL of chloroform and few drops of acetic acid, 2.61 g (9 mmol; 2.5 eq) of mercury acetate and 1 g (3mmol; 1eq) of dithiolthione **8** were mixed. The mixture was then stirred for 5h at room temperature. It was then filtered over celite and washed twice with 30 mL of chloroform. The solvent was removed under vacuo and the resulting solid was dissolved in 50 mL of DCM were added. The organic phase was washed with 20 mL of a saturated solution of NaHCO_3 and washed twice with 20 mL of deionized water. After drying over MgSO_4 , the solvent was removed under reduced pressure to give a yellowish solid (890 mg; **89%**).



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.55 (dd, $^3J = 6.0$, $^4J = 1.5$ Hz, 4H), 7.19 (dd, $^3J = 6.0$, $^4J = 1.5$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 187.56, 150.37, 144.52, 128.69, 122.15.

HR-MS (ESI): m/z calculated $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{OS}_8\text{H}^+$: 336.9592; found 336.9609.



II.1.12 TTF-5:

Under an argon atmosphere, 110 mg (0.33 mmol) of **8** and 5 mL of pure triethylphosphite were combined. The yellow mixture was heated at 110°C for 5h. After 30min, an orange precipitate appeared. The mixture was filtered, and the precipitate was washed with cold methanol to give **TTF-5** as a red solid. (70 mg; **68%**).

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ(ppm) = 8.49 (dd, ³J = 6.1 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 8H), 7.21 (dd, ³J = 6.1 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 8H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ(ppm) = 150.48, 144.99, 130.08, 122.40, 110.89.

HR-MS (ESI): m/z calculated C₂₆H₁₆N₄S₈H⁺: 640.9213; found 640.9195.

Elemental analysis calculated for C₂₆H₁₆N₄S₈: C, 48.72; H, 2.52; N, 8.74. Found: C, 48.50; H, 2.52; N, 8.73.

UV-Vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm), ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹): 335 (12300); 415 (2100).

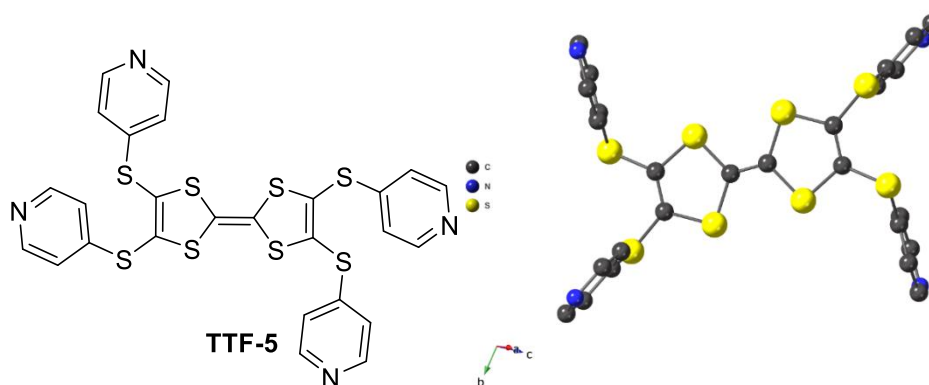
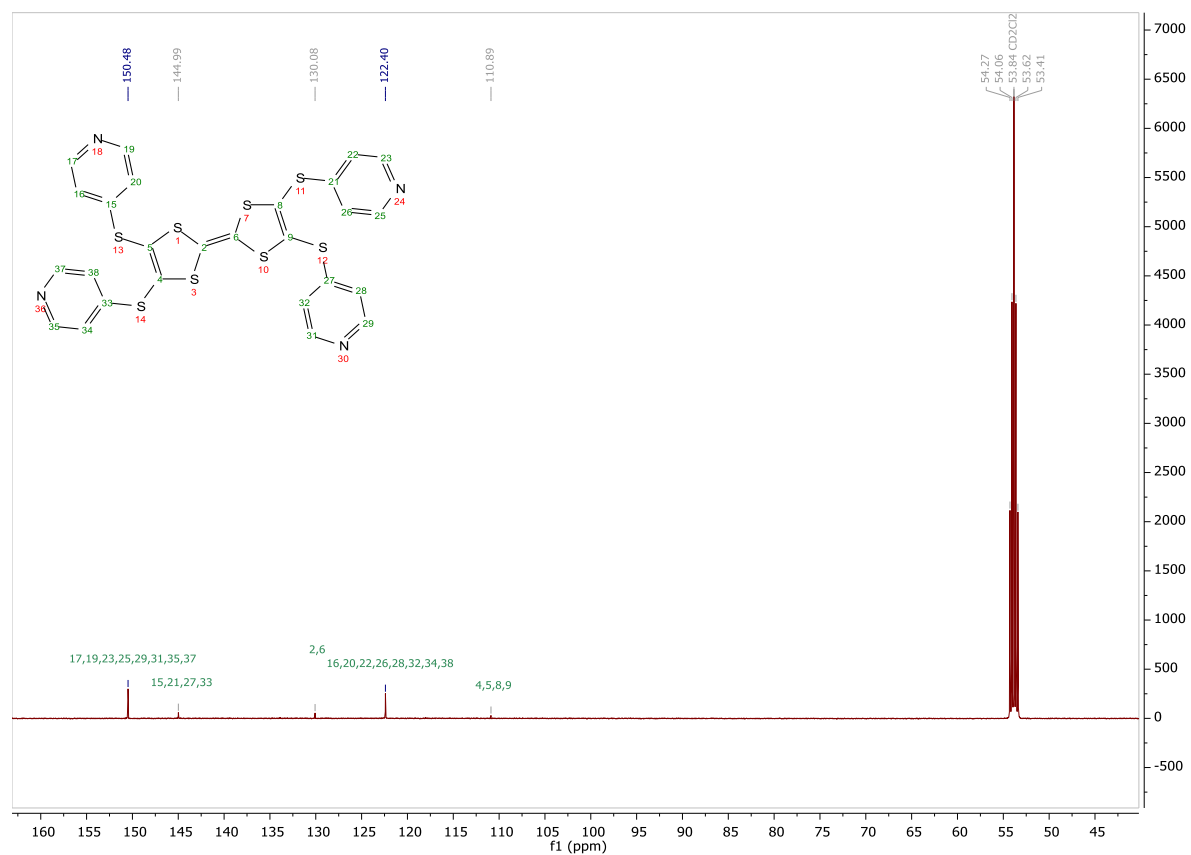
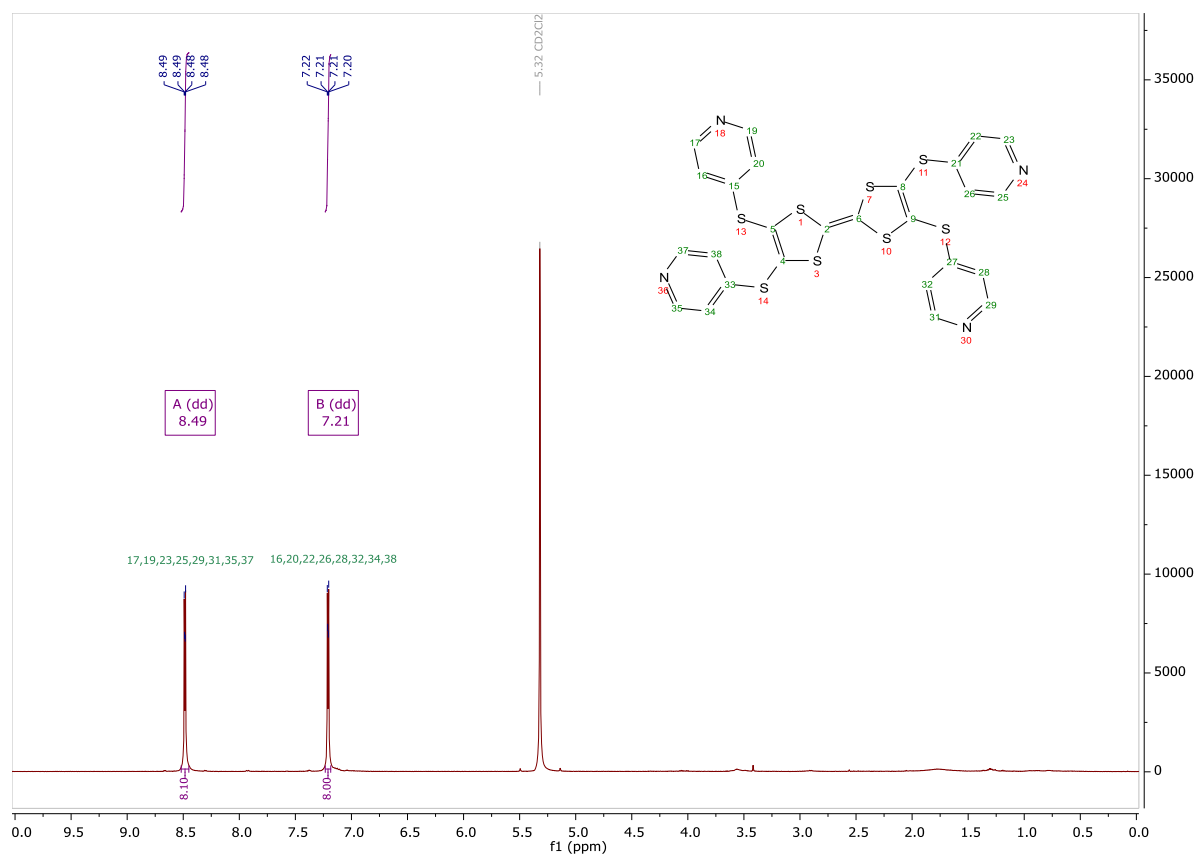


Table 3. Crystal data and structure refinement parameters for **TTF-5**.

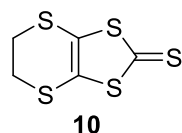
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₆ N ₄ S ₈
Formula weight	640.91
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
a; Å	5.5750(2)
b; Å	10.0695(5)
c; Å	12.6027(6)
α, deg	102.074(2)
β, deg	91.263(2)
γ, deg	93.737(2)
V, Å ³	689.90(5)
Z	1
Density (calculated), Mg/m ³	1.543
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.673
F(000)	328
Theta range for data collection; deg	2.074 to 30.210°
Index ranges	-7<=h<=5, -14<=k<=14, -17<=l<=17
Reflections collected	21466
Independent reflections	3741 [R(int) = 0.0341]
Completeness to theta = 25.242°	96.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.986 and 0.960
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3741 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0742
R indices (all data)	R ₁ = 0.0507, wR ₂ = 0.0819
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.269 and -0.285



II.2 Chapter II:

II.2.1 Compound 10:²

To a solution of **1** (2.0 g; 2.7 mmol; 1 eq) in 100 mL of acetonitrile, dibromoethane (0.48 mL; 5.6 mmol; 2 eq) was introduced and the mixture was heated to reflux for 1h. Then the mixture was cooled to room temperature and the precipitate was filtered. The resulting filtrate was concentrated under vacuum and dissolved in 100 mL of DCM. The organic phase was washed with 50 mL of deionized water, dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Recrystallization from isopropanol gave compound **10** as yellow needles (1.0g, **80%**).



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 3.41 (s, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 207.93, 122.79, 29.60.

II.2.2 TTF-6:

Compound **9** (500 mg; 1.4 mmol; 1 eq) and **10** (333 mg; 1.4 mmol; 1 eq) were finely ground and added to 12 mL of dry toluene. Then, 4 mL of dry triethylphosphite were introduced and the mixture was heated at 110°C overnight. After 30 min, the solution turned deep red. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography with DCM/5%MeOH as eluent to give **TTF-6** as a red solid. (210 mg; **29%**).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 8.51 (dd, ³J = 6.1, ⁴J = 1.6 Hz, 4H), 7.18 (dd, ³J = 6.1, ⁴J = 1.6 Hz, 4H), 3.31 (s, 4H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 150.10, 145.47, 129.82, 121.93, 114.05, 113.02, 110.54, 30.29

HR-MS (ESI): m/z calculated C₂₆H₁₂N₄S₈H⁺: 640.9213; found 640.9195

UV-Vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm), ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹): 310 (17900); 339 (13600); 410 (2800).

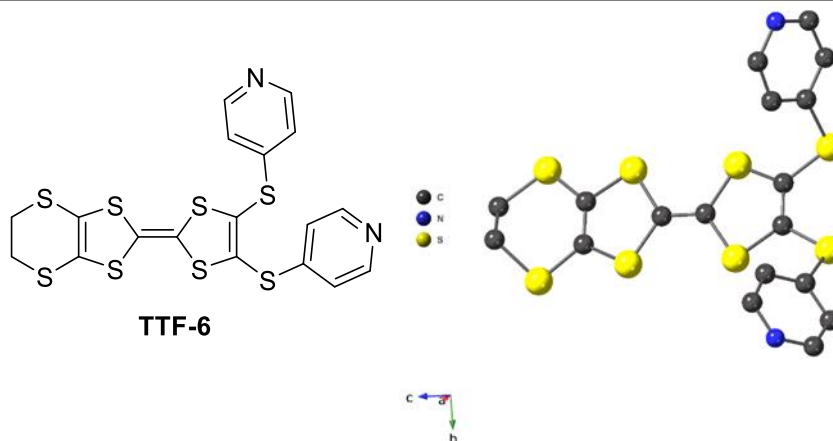
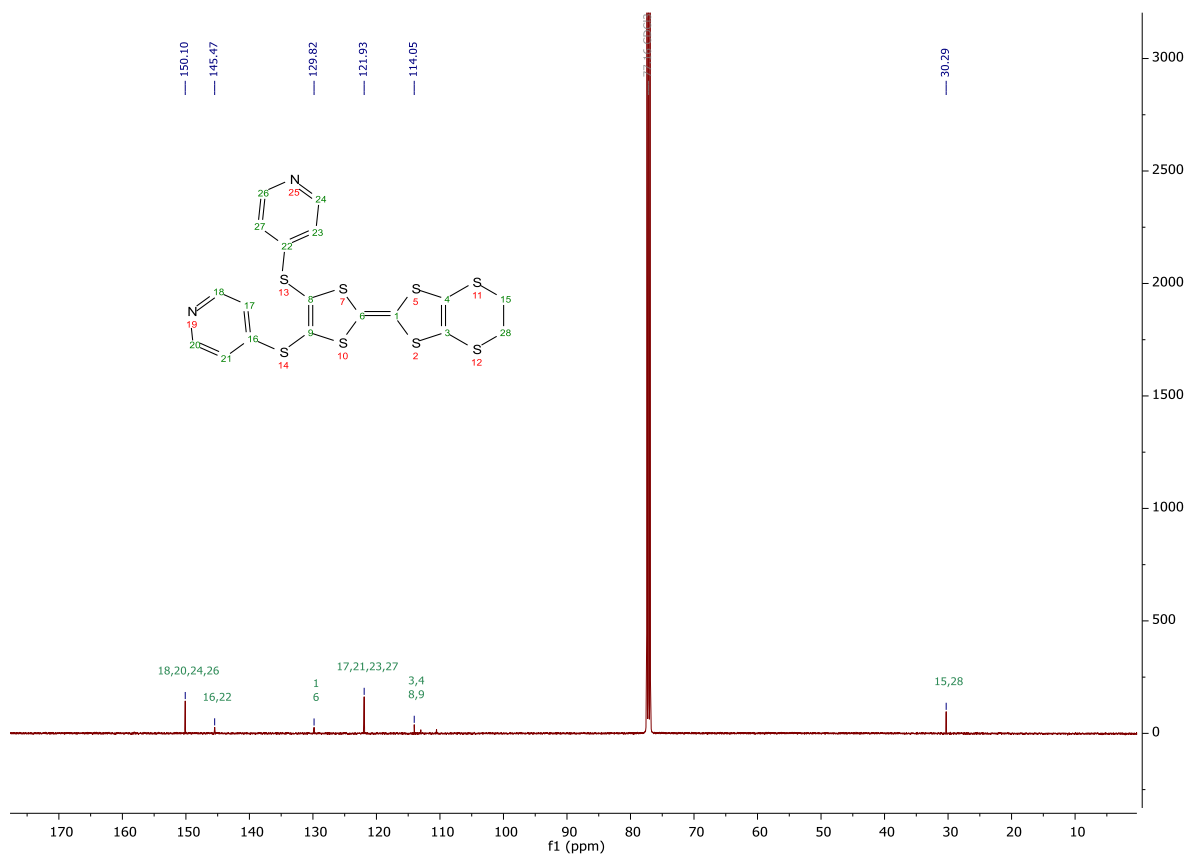
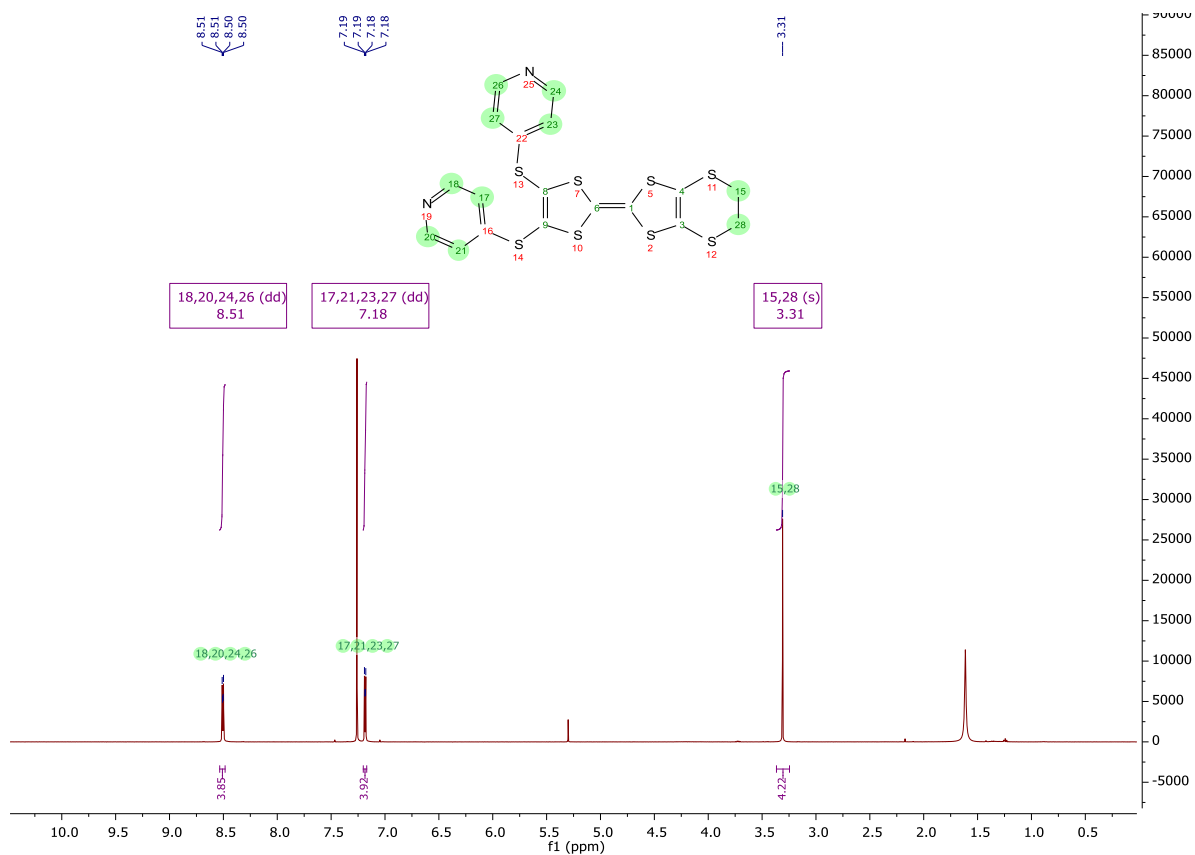


Table 4, Crystal data and structure refinement parameters for TTF-6.

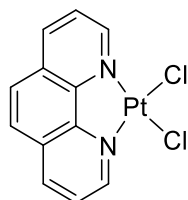
Empirical formula	$C_{18}H_{12}N_2S_8$
Formula weight	512.84
T ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
a ; Å	13.6086(6)
b ; Å	12.8562(6)
c ; Å	11.7791(6)
α , deg	90
β , deg	97.382(2)
γ , deg	90
V , Å ³	2043.73(17)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.667
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.883
$F(000)$	1048
Theta range for data collection; deg	2.188 to 30.160°
Index ranges	-17<= h <=19, -18<= k <=18, -16<= l <=15
Reflections collected	23088
Independent reflections	6025 [R(int) = 0.0480]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.956 and 0.932
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6025 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F^2	1.020
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0309$, $wR_2 = 0.0720$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0424$, $wR_2 = 0.0790$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.411 d -0.328



Chapter III:

II.2.3 Compound 11:

In 20 mL of a 6M HCl solution, 119 mg (0.6 mmol, 1 eq) of 1,10-phénantroline were mixed with 250 mg of K_2PtCl_4 (0.6 mmol, 1eq) and heated under reflux for 12h. The solution was initially red and turned yellow after few hours. Then, the yellow precipitate was filtered and washed several times with deionized water and ethanol to give a poorly soluble yellow solid (198 mg; **74%**).

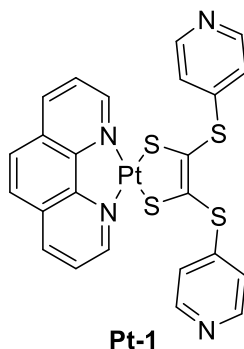


11

MS (ESI): m/z calculated $C_{12}H_8Cl_2N_2PtH^+$: 445.97; found 445.96.

II.2.4 Pt-1:

Under an argon atmosphere, 10 mg of Na(s) were added to 10 mL of MeOH. Then, 75 mg (0.22mmol; 1eq) of **9** were added. The solution was stirred for one hour and turned orange. 100 mg (0.22 mmol; 1 eq) of compound **11** is directly added and the mixture was stirred for an additional hour, upon which it turned purple. The solvents were removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with MeOH and Et_2O . The solid was then purified by column chromatography on silica gel with DCM/5%MeOH as eluant to afford a black purple solid (61 mg; **41%**).



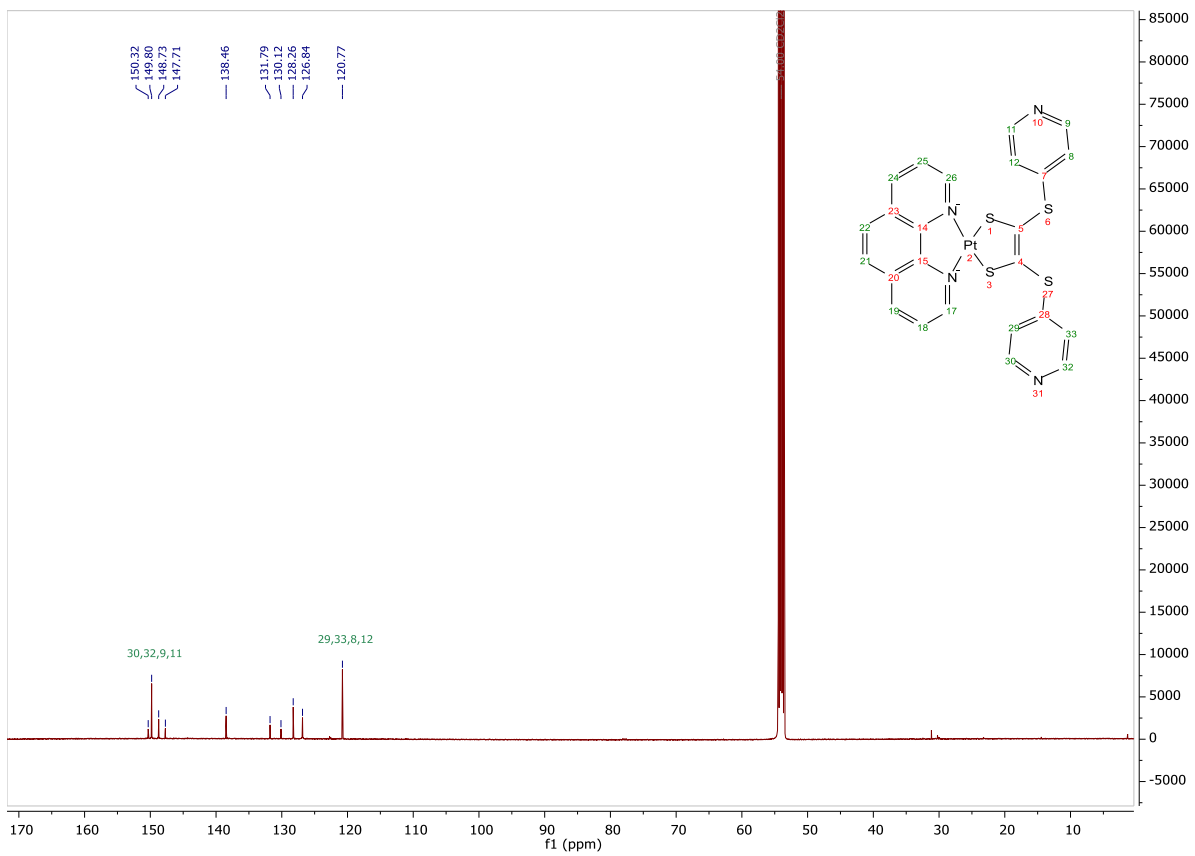
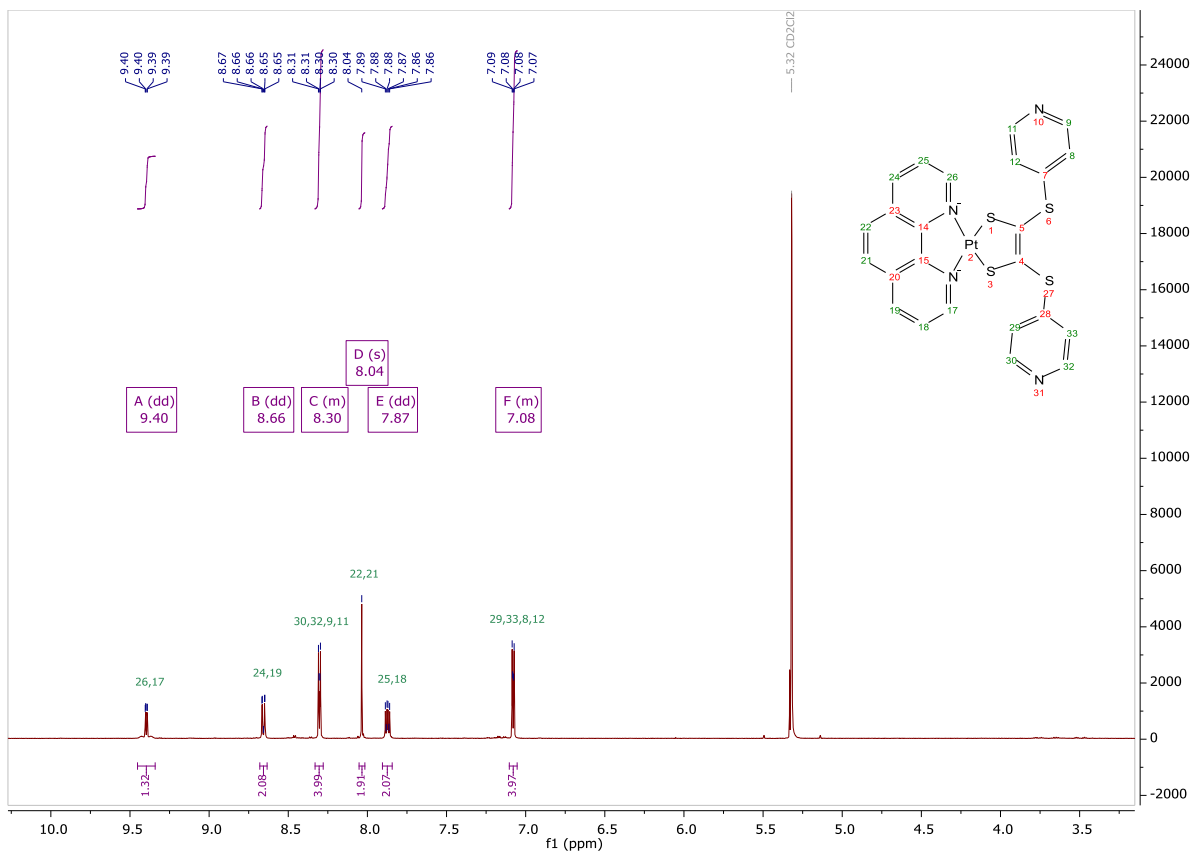
Pt-1

1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 9.40 (dd, $^3J = 5.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H), 8.66 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H), 8.33 – 8.28 (m, 4H), 8.04 (s, 2H), 7.87 (dd, $^3J = 8.2$, $^3J = 5.3$ Hz, 2H), 7.10 – 7.05 (m, 4H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 150.32, 149.80, 148.73, 147.71, 138.46, 131.79, 130.12, 128.26, 126.84, 120.77.

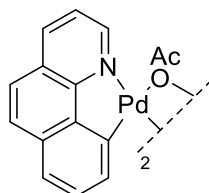
MS (ESI): m/z calculated $C_{24}H_{17}N_4PtS_4H^+$: 684.00; found 684.01.

UV-Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (nm), ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 270 (59687);349 (9114); 569(7411).



II.2.5 Compound 12:

The procedure was adapted from the literature.⁵ Under an argon atmosphere 114 mg (0.63 mmol; 1 eq) of Benzo[*h*]quinoline and 141 mg of Pd(OAc)₂ (0.63mmol; 1eq) were added to 10 mL of MeOH. The solution was stirred at room temperature and, after 1 hour, a yellow precipitate appeared. The yellow residue was filtered and washed with cyclohexane (5 mL) to give a bright yellow solid (125 mg; 57%).



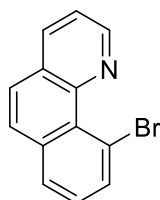
12

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 9.18 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 8.32 (dd, *J* = 6.1, 1.5 Hz, 2H), 8.16 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.13 – 8.05 (m, 1H), 7.54 (td, *J* = 6.3, 5.7, 3.4 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 6.1, 1.5 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 155.54, 149.90, 149.22, 148.75, 138.64, 129.97, 127.88, 123.00, 120.35.

II.2.6 Compound 13:

In a 10 mL vial, 168 mg (0.97 mmol; 1.1 eq) of *N*-bromosuccinimide, 159 mg (0.89 mmol; 1 eq) of Benzo[*h*]quinoline and 3 mg (5 %mol) of **12** in 7.5 mL of ACN. The vial was sealed, and the black solution was heated at 100°C for 2 days. The solvent was removed under reduced pressure, the crude solid was purified by flash chromatography with 10% AcOEt/PE as eluent (151mg; 65%).



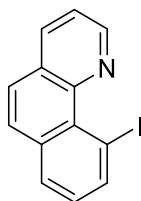
13

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 9.12 (dd, *J* = 4.3, 1.9 Hz, 1H), 8.18 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 8.11 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.89 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.78 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 8.0, 4.3 Hz, 1H), 7.47 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 147.07, 146.01, 136.30, 135.70, 135.54, 128.43, 128.36, 128.19, 127.98, 127.40, 126.58, 121.92, 119.48 (C-Br).

II.2.7 Compound 14:

Under an argon atmosphere, to 2 mL of dioxane, 6 μ L of 1,2-Dimethylethylenediamine, 125 mg (0.48 mmol; 1 eq) of **10**, 145 mg (0.96 mmol; 2 eq) of sodium iodide and 5 mg (5 %mol) of copper(I) iodide were added. The solution was heated under reflux overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the crude solid was purified by flash chromatography with 5%AcOEt/PE as eluent to afford a white solid (60 mg; **41%**).



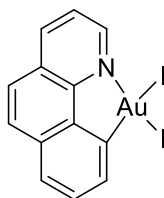
14

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 9.11 (dd, J = 4.3, 1.9 Hz, 1H), 8.55 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 8.18 (dd, J = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 8.0, 4.3 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 7.6 Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 145.98, 144.61, 143.54, 135.76, 135.33, 129.36, 129.23, 128.60, 128.29, 126.94, 126.31, 122.31, 88.98 (C-I).

II.2.8 Compound 15:

In 5 mL of toluene, 60 mg (0.20 mmol; 1 eq) of compound **14** mixed with 63 mg (0.20 mmol; 1 eq) of gold iodide (I) were heated at 60°C overnight. The solution turned red. The solvent was removed under reduced pressure and purified by column chromatography on silica gel using DCM as eluent to afford a red solid (106 mg; **84%**).



15

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 10.31 (dd, J = 5.6, 1.3 Hz, 1H), 8.88 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.63 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 8.7, 5.1 Hz, 2H), 7.83 (dd, J = 8.1, 5.6 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.61 (t, J = 7.7 Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 154.83, 153.68, 150.07, 140.62, 140.27, 135.5, 134.55, 131.40, 130.33, 129.25, 126.30, 124.06, 122.61.

II.2.9 Au-1:

Under an argon atmosphere, 5 mg of Na(s) were added to 4 mL of MeOH. Then, 54 mg (0.16 mmol; 1 eq) of **9** were added. The solution was stirred for one hour and turned orange. 110 mg (0.16 mmol; 1 eq) of compound **15** in 3 mL of DMF were then added dropwise and the mixture was stirred for an additional hour. The solvents were removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with MeOH and Et₂O to afford the desired product as an orange solid (44 mg; **28%**).

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ(ppm) = 9.10 (dd, ³J = 5.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H), 8.60 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H), 8.37 (ddd, ³J = 6.1 Hz, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4H), 7.97 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H), 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.81 – 7.75 (m, 2H), 7.72 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.3 Hz, 1H), 7.15 (td, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ(ppm) = 159.11, 155.23, 150.16, 149.01, 147.21, 141.13, 140.23, 136.12, 132.31, 131.95, 131.06, 129.65, 128.50, 126.63, 124.88, 123.95, 121.59, 120.81.

HR-MS (ESI): m/z calculated C₂₅H₁₆AuN₃S₄H⁺: 683.9966; found 683.9984.

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm), ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹): 282 (6300); 314 (3900); 400 (540).

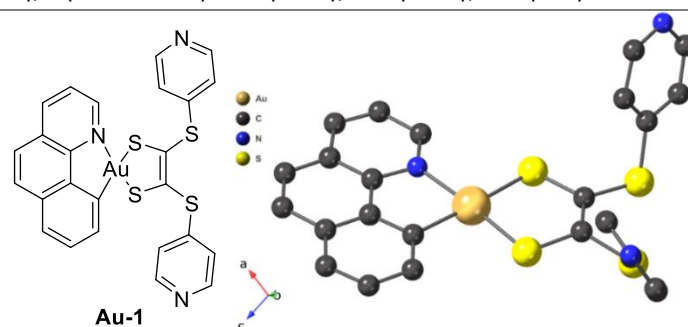
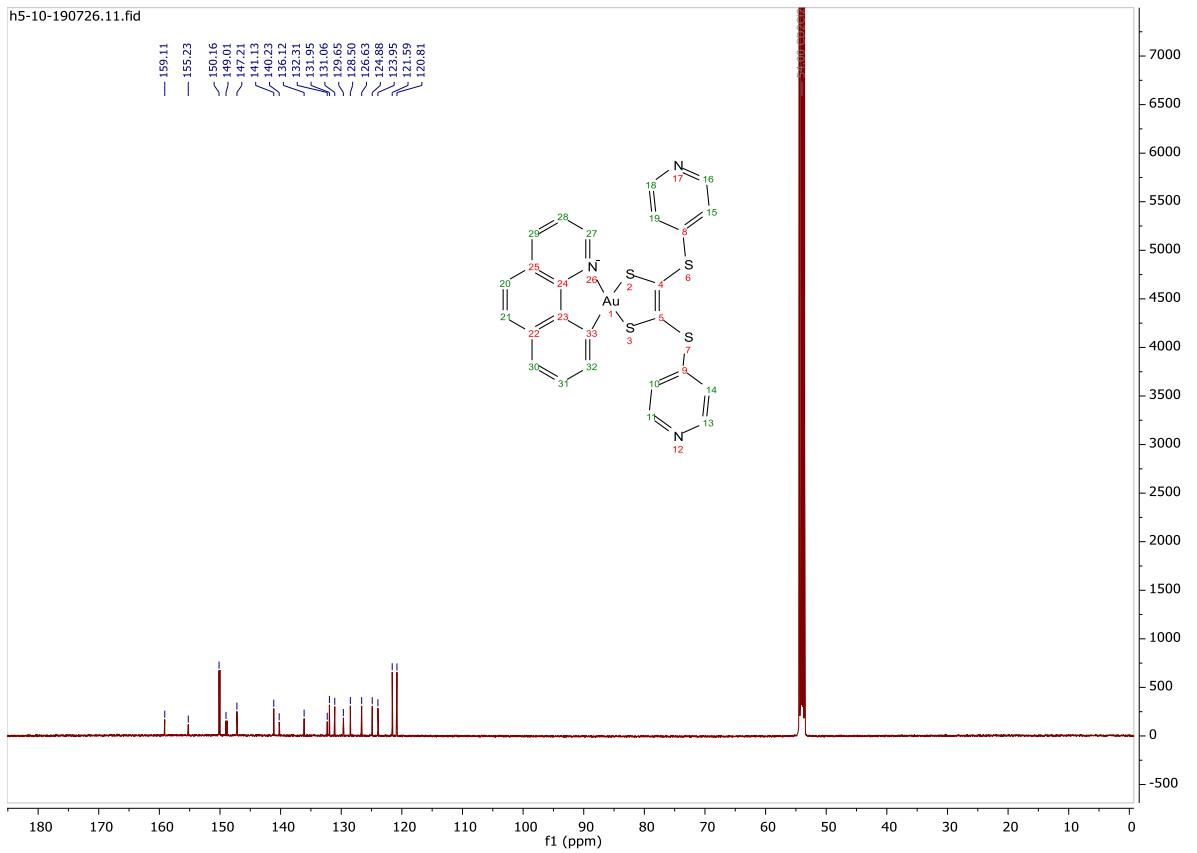
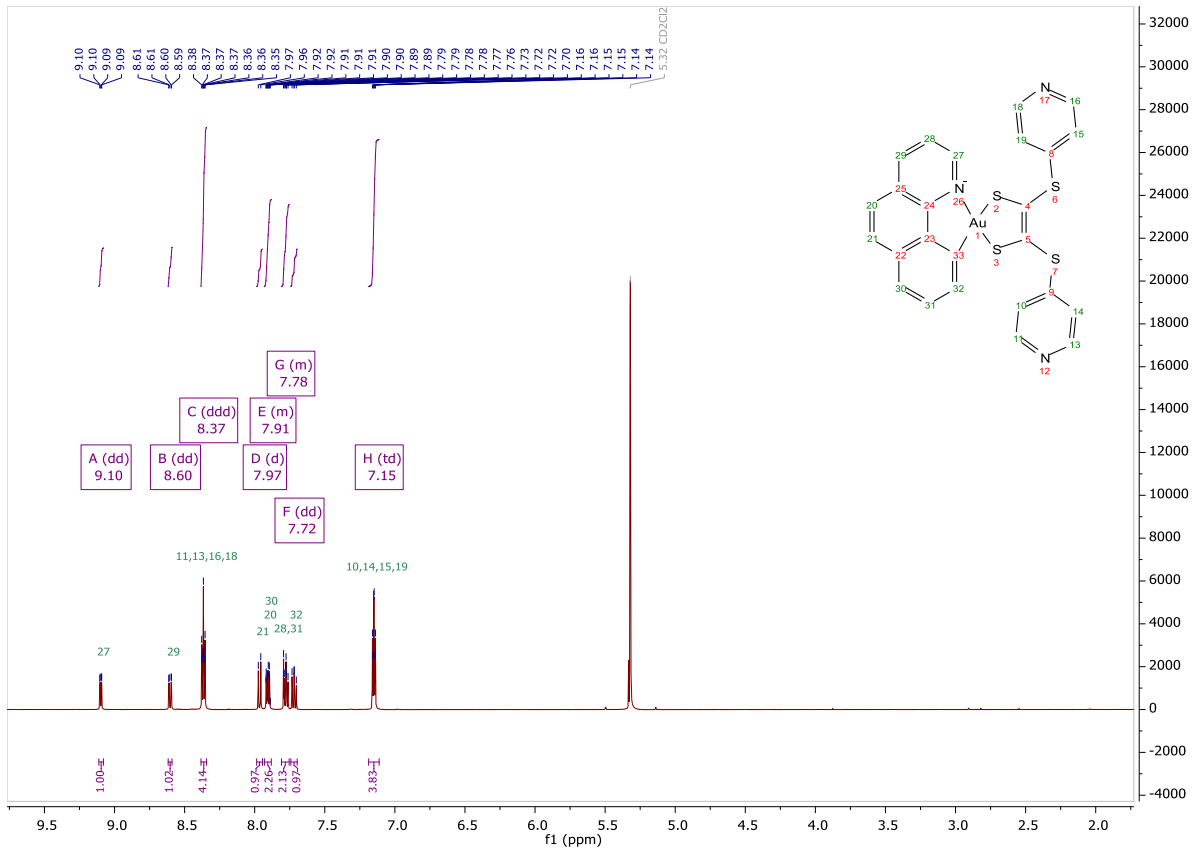


Table 5. Crystal data and structure refinement parameters for **Au-1**.

Empirical formula	C ₂₅ H ₁₆ AuN ₃ S ₄
Formula weight	683.66
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
a; Å	17.0312(9)
b; Å	10.1352(9)
c; Å	26.7022(15)
α, deg	90
β, deg	98.850(3)
γ, deg	90
V, Å ³	4554.3(5)
Z	8
Density (calculated), Mg/m ³	1.994
Absorption coefficient, mm ⁻¹	6.848
F(000)	2639
Theta range for data collection; deg	2.346 to 30.189°
Index ranges	-24<h<=24, -14<k<=14, -37<l<=30
Reflections collected	80529
Independent reflections	6714 [R(int) = 0.0591]
Completeness to theta = 25.242°	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.683 and 0.683
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6714 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0694
R indices (all data)	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0713
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.579 and -1.534



II.2.10 (PPh₄)[Au-2]:

Under inert atmosphere, 14 mg of Na_(s) was added (0.594 mmol; 2 eq) to a degassed anhydrous methanol (10 mL). Then, 200 mg of dithiolone **9** (0.594 mmol; 2 eq) in 10 mL of anhydrous methanol were added. After the solution became clear yellow orange, 165 mg of KAuBr₄ (0.297 mmol; 1 eq) in 10 mL of anhydrous methanol were added. After stirring for 30 minutes, the reaction mixture became dark green. Then, 112 mg of PPh₄Cl in 30 mL of distilled water (0.297 mmol; 1 eq) was added and a green-brown precipitate formed. The solid was centrifuged and washed with MeOH and diethyl ether. The resulting dark green powder was then dissolved into the minimum amount of DMF and purified by diethyl ether vapor diffusion and, after 48h, dark green crystals of [Au-2]PPh₄ were isolated (74 mg; 22%).

¹H NMR (500 MHz, THF-d⁸) δ(ppm) = 8.25 – 8.22 (m, 8H), 7.95 – 7.90 (m, 6H), 7.81 – 7.72 (m, 14H), 7.06 – 7.03 (m, 8H).

¹³C NMR (126 MHz, THF-d⁸) δ(ppm) = 150.58, 150.16, 136.59, 135.89, 135.81, 131.59, 131.48, 121.19.

HR-MS (ESI): m/z calculated C₂₄H₁₆AuN₄S₈H⁺: 812.8812; found 812.8805.

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm), ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹): 277 (5300); 355 (2900).

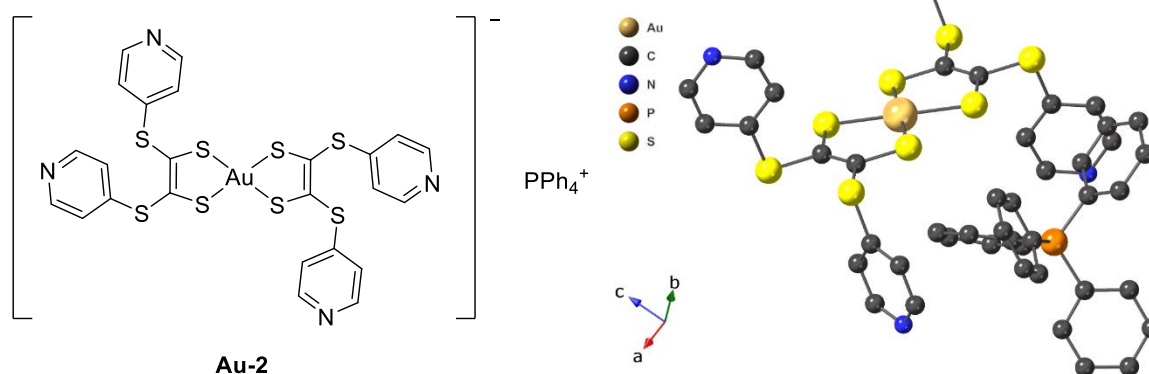
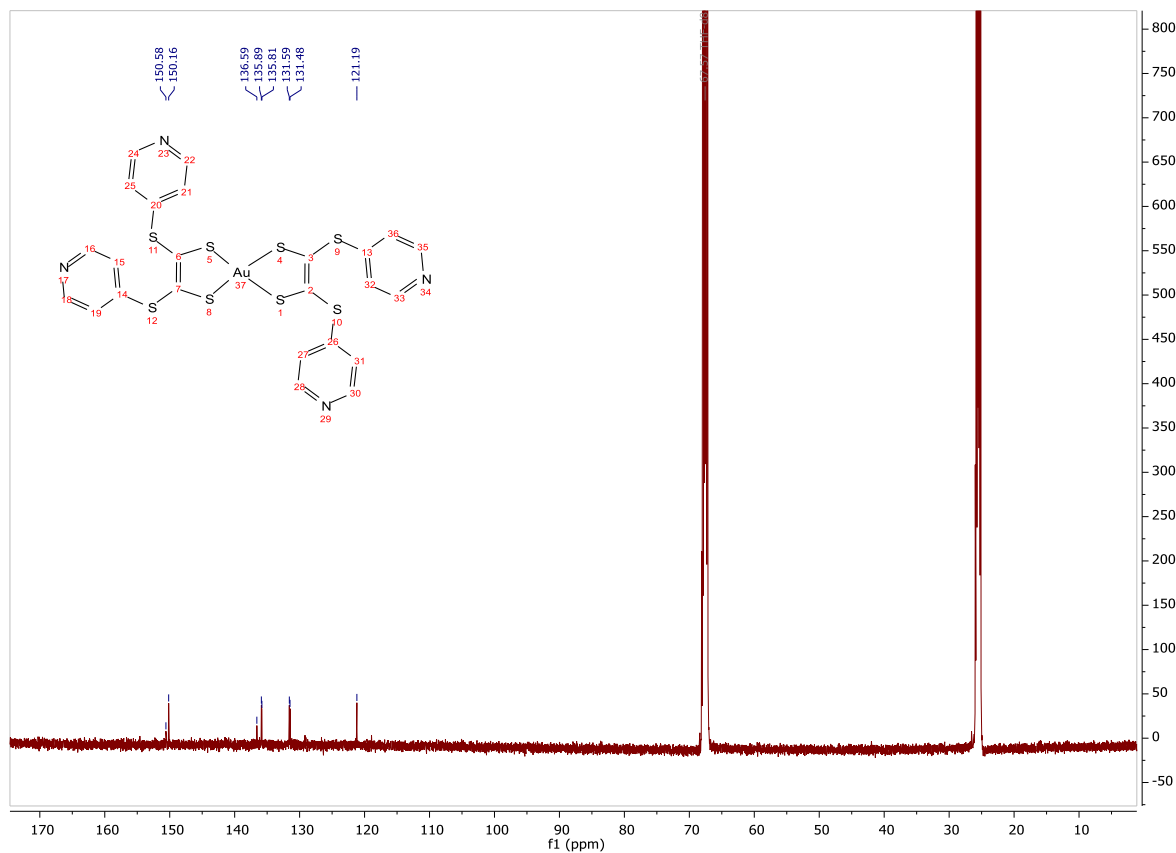
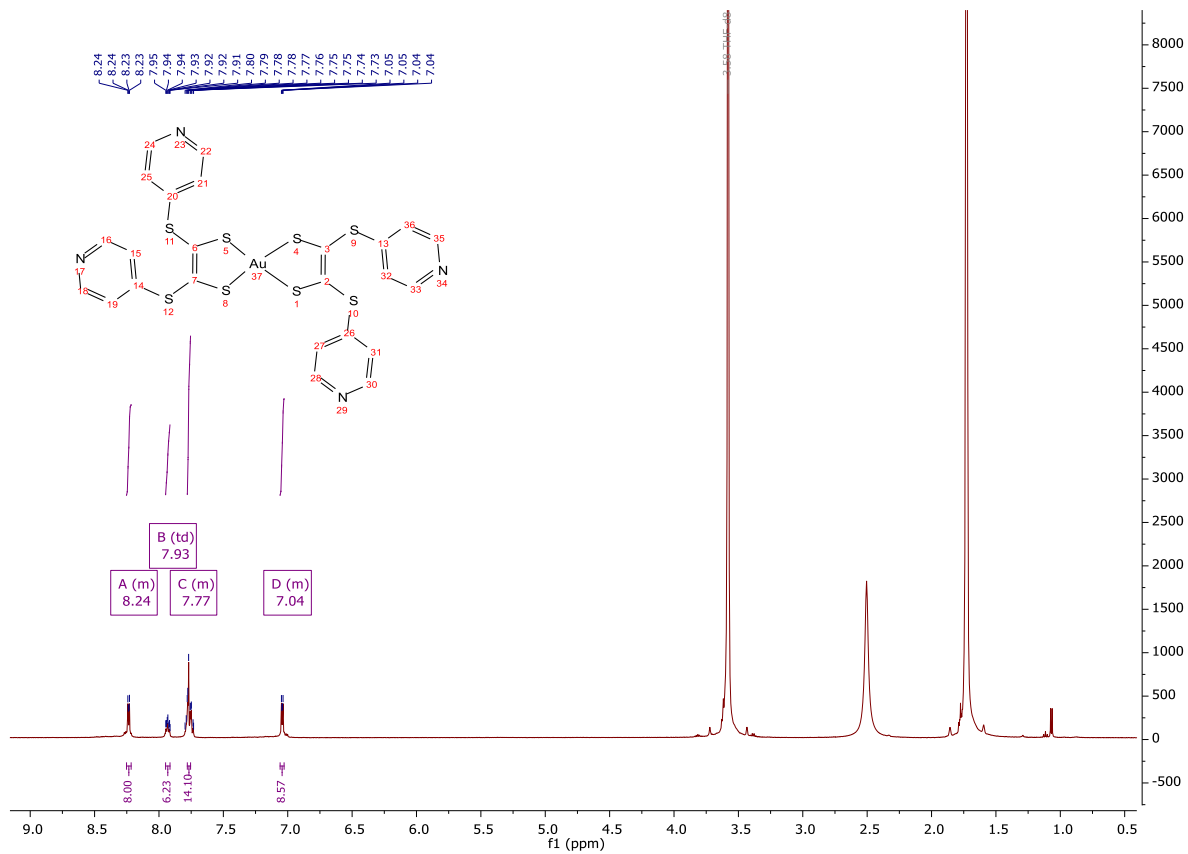


Table 6, Crystal data and structure refinement parameters for Au-2.

<i>Empirical formula</i>	<i>C₂₅H₁₆AuN₃S₄</i>
<i>Formula weight</i>	683.66
<i>T ; K</i>	173(2)
<i>Wavelength ; Å</i>	0.71073
<i>Crystal system</i>	Monoclinic
<i>Space group</i>	C 2/c
<i>a; Å</i>	17.0312(9)
<i>b; Å</i>	10.1352(9)
<i>c; Å</i>	26.7022(15)
<i>α, deg</i>	90
<i>β, deg</i>	98.850(3)
<i>γ, deg</i>	90
<i>V, Å³</i>	4554.3(5)
<i>Z</i>	8
<i>Density (calculated), Mg/m³</i>	1.994
<i>Absorption coefficient, mm⁻¹</i>	6.848
<i>F(000)</i>	2639
<i>Theta range for data collection; deg</i>	2.346 to 30.189°
<i>Index ranges</i>	-24<=h<=24, -14<=k<=14, -37<=l<=30
<i>Reflections collected</i>	80529
<i>Independent reflections</i>	6714 [R(int) = 0.0591]
<i>Completeness to theta = 25.242°</i>	100 %
<i>Absorption correction</i>	Semi-empirical from equivalents
<i>Max. and min. transmission</i>	0.683 and 0.683
<i>Refinement method</i>	Full-matrix least-squares on F ²
<i>Data / restraints / parameters</i>	6714 / 0 / 298
<i>Goodness-of-fit on F2</i>	1.087
<i>Final R indices [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0694
<i>R indices (all data)</i>	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0713
<i>Extinction coefficient</i>	n/a
<i>Largest diff. peak and hole, e.Å⁻³</i>	1.579 and -1.534



III. Coordination polymers: crystal structures

III.1 Chapter I

III.1.1 [(TTF-2)-(CuCl- μ Cl)₂]

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of **TTF-2** (0.8 mL, 4.5 mM) was layered with a MeOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer, and then a MeOH solution of CuCl₂ (0.8mL, 22mM) was added. Dark orange crystals were obtained after few days.

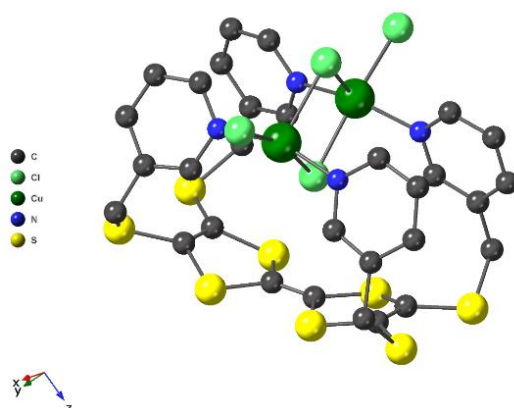


Table 7. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-2)-(CuCl- μ Cl)₂].

Empirical formula	$C_{30}H_{24}Cl_4Cu_2N_4S_8$
Formula weight	965.89
T ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a ; Å	16.9339(5)
b ; Å	11.8452(3)
c ; Å	19.0946(5)
α , deg	90
β , deg	103.4230(10)
γ , deg	90
V , Å ³	3725.47(18)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.722 Mg/m ³
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.908 mm ⁻¹
$F(000)$	1944
Theta range for data collection; deg	2.039 to 30.203
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -16 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	140824
Independent reflections	11027 [R(int) = 0.1590]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.927 and 0.831
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	11027 / 0 / 433
Goodness-of-fit on F^2	0.918
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0481$, $wR_2 = 0.1211$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0865$, $wR_2 = 0.1343$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.756 and -1.147

III.1.2 [(TTF-2)-(ZnI₂)₂]

In a crystallization tube, a DMF solution of **TTF-2** (0.8 mL, 4.5 mM) was layered with a MeOH/DMF (0.2 mL, 1/1) buffer before a MeOH solution of ZnI₂ (0.8 mL, 9 mM) was added. After few days of diffusion, the solution was put under vapor diffusion of Et₂O to give orange crystals after few days.

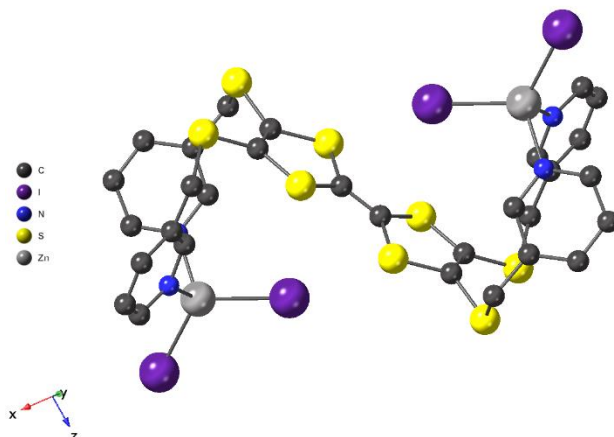


Table 8, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-3)-(ZnI₂)₂].

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₄ I ₄ Zn ₂ N ₄ S ₈
Formula weight	1335.35
T ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a; Å	17.2421(16)
b; Å	13.0801(17)
c; Å	9.2269(13)
α, deg	90
β, deg	96.721(2)
γ, deg	90
V, Å ³	2066.6(4)
Z	2
Density (calculated), Mg/m ³	2.146
Absorption coefficient, mm ⁻¹	4.581
F(000)	1264
Theta range for data collection; deg	2.379 to 30.060
Index ranges	-23<=h<=19, -18<=k<=18, -12<=l<=12
Reflections collected	87278
Independent reflections	5985 [R(int) = 0.0511]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.913 and 0.656
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5985 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0399, wR ₂ = 0.0963
R indices (all data)	R ₁ = 0.0557, wR ₂ = 0.1032
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.242 and -1.354 e.Å ⁻³

III.1.3 [(TTF-3)-CdBr₂]

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-3 (0.8 mL, 4.5 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer, and then an EtOH solution of CdBr₂ (0.8 mL, 11 mM) was added. Light orange crystals were obtained after one or two days.

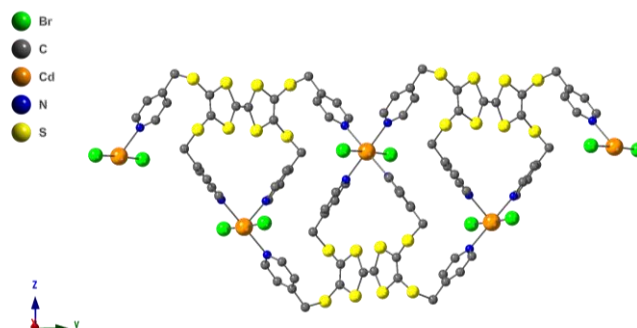


Table 9. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-3)-CdBr₂].

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₄ Br ₂ CdN ₄ S ₈
Formula weight	969.23
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnna
a; Å	12.0341(4)
b; Å	16.1287(5)
c; Å	24.4255(9)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	4740.9(3)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.358
Absorption coefficient, mm ⁻¹	2.521
F(000)	1912
Theta range for data collection; deg	2.270 to 30.111
Index ranges	-16<=h<=15, -22<=k<=22, -34<=l<=34
Reflections collected	61732
Independent reflections	6993 [R(int) = 0.0873]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.927 and 0.842
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6993 / 0 / 204
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0649, wR ₂ = 0.1531
R indices (all data)	R ₁ = 0.1245, wR ₂ = 0.1787
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.676 and -1.070

III.1.4 [(TTF-3)-CoCl₂]

In a crystallization tube, a TCE solution of **TTF-3** (0.8 mL, 4.5 mM) was layered with a MeOH/TCE (0.2 mL, 1/1) buffer and then with a MeOH solution of CoCl₂ (0.8 mL, 23 mM). Dark blue crystals were obtained after few days.

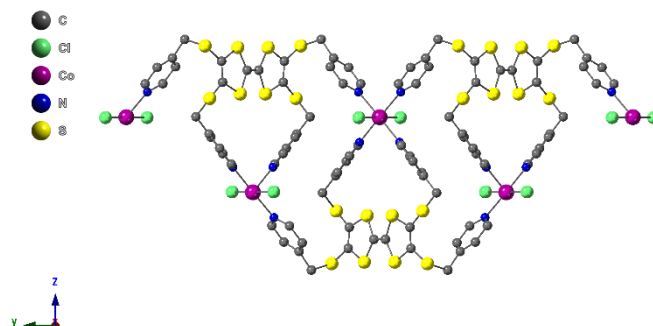


Table 10. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-3)-CoCl₂].

Empirical formula	<i>C</i> ₃₀ <i>H</i> ₂₄ <i>Cl</i> ₂ <i>CoN</i> ₄ <i>S</i> ₈
Formula weight	826.84
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pnna</i>
<i>a</i> ; Å	11.8790(3)
<i>b</i> ; Å	16.0705(4)
<i>c</i> ; Å	23.5188(5)
α , deg	90
β , deg	90
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	4489.77(19)
<i>Z</i>	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.2233
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.896
<i>F</i> (000)	1684
Theta range for data collection; deg	1.535 to 30.143
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Reflections collected	64938
Independent reflections	6630 [R(int) = 0.0985]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.981 and 0.956
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6630 / 0 / 204
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0602, <i>wR</i> ₂ = 0.1642
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1052, <i>wR</i> ₂ = 0.1899
Extinction coefficient	<i>n/a</i>
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.333 and -0.518

III.1.5 [(TTF-3)-MnCl₂]

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of **TTF-3** (0.8 mL, 4.5 mM) was layered with a MeOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer before a MeOH solution of MnCl₂ (0.8 mL, 11 mM) was added. Orange crystals were obtained after few days.

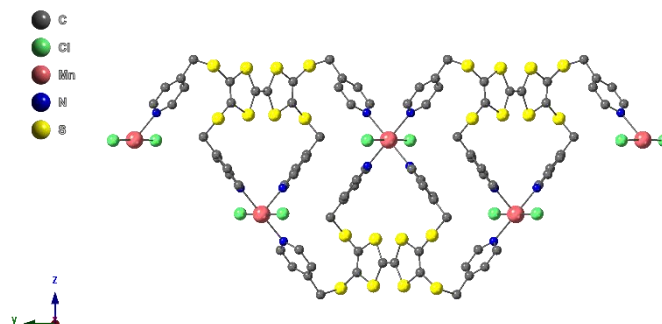


Table 11. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-3)-MnCl₂].

Empirical formula	<i>C</i> ₃₀ <i>H</i> ₂₄ <i>Cl</i> ₂ <i>MnN</i> ₄ <i>S</i> ₈
Formula weight	822.85
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pnna</i>
<i>a</i> ; Å	11.9066(8)
<i>b</i> ; Å	16.0145(9)
<i>c</i> ; Å	23.6934(18)
α , deg	90
β , deg	90
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	4517.8(5)
<i>Z</i>	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.210
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.8031
<i>F</i> (000)	1676
Theta range for data collection; deg	1.535 to 30.073
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Reflections collected	50431
Independent reflections	6595 [R(int) = 0.0881]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.968 and 0.938
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6595 / 0 / 204
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.076
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0939, <i>wR</i> 2 = 0.2202
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1336, <i>wR</i> 2 = 0.2386
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.686 and -0.601

III.1.6 [(TTF-4)₂-Fe(NCS)₂]

In a crystallization tube, a TCE solution of **TTF-4** (0.8 mL, 3.6 mM) was layered with an EtOH/TCE (0.2 mL, 1/1) buffer, and then with an EtOH solution of Fe(NCS)₂ (0.8 mL, 17 mM). Dark-orange crystals were obtained after few days.

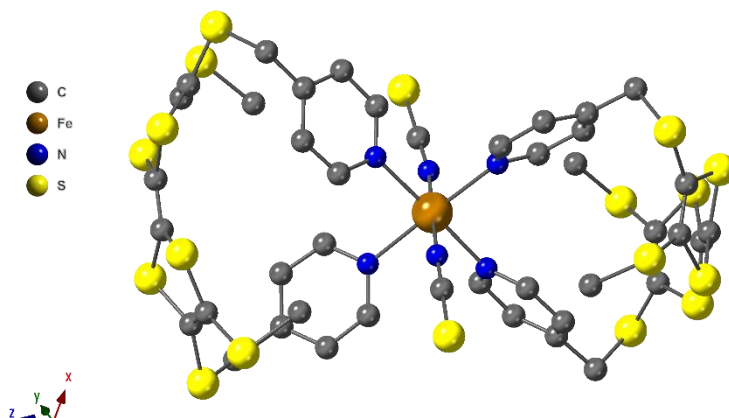


Table 12. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-4)₂-Fe(NCS)₂].

Empirical formula	<i>C</i> ₄₂ <i>H</i> ₃₆ <i>FeN</i> ₆ <i>S</i> ₁₈
Formula weight	1257.70
<i>T</i> ; <i>K</i>	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> ; Å	13.6008(6)
<i>b</i> ; Å	13.0408(5)
<i>c</i> ; Å	30.8770(13)
α , deg	90
β , deg	93.255(3)
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	5467.7(4)
<i>Z</i>	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.528
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.001
<i>F</i> (000)	2576
Theta range for data collection; deg	1.696 to 30.256
Index ranges	-19<= <i>h</i> <=19, -17<= <i>k</i> <=15, -43<= <i>l</i> <=43
Reflections collected	252637
Independent reflections	15842 [R(int) = 0.0925]
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.960 and 0.888
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	15842 / 0 / 608
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.058
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0470, <i>wR</i> ₂ = 0.0915
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0900, <i>wR</i> ₂ = 0.1075
Extinction coefficient	<i>n/a</i>
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.706 and -0.584

III.1.7 [(TTF-4)₂-Co(NCS)₂](TCE)₂

In a crystallization tube, a TCE solution of TTF-4 (0.8 mL, 3.6 mM) was layered with an EtOH/TCE (0.2 mL, 1/1) buffer and then an EtOH solution of Co(NCS)₂ (0.8 mL, 17 mM) was added. Dark-orange crystals were obtained after few days.

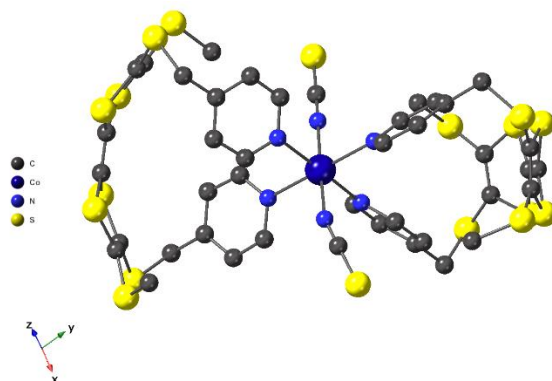


Table 13. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-4)₂-Co(NCS)₂](TCE)₂.

Empirical formula	C ₄₆ H ₄₀ Cl ₈ CoN ₆ S ₁₈
Formula weight	1596.45
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a; Å	14.2981(6)
b; Å	15.8479(6)
c; Å	16.8608(8)
α, deg	96.478(2)
β, deg	105.291(2)
γ, deg	109.165(2)
V, Å ³	3396.7(3)
Z	2
Density (calculated), Mg/m ³	1.561
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.159
F(000)	1618
Theta range for data collection; deg	1.694 to 30.153
Index ranges	-20<=h<=20, -19<=k<=21, -23<=l<=23
Reflections collected	70982
Independent reflections	18402 [R(int) = 0.0448]
Completeness to theta = 25.242°	96.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.954 and 0.902
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18402 / 4 / 772
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0444, wR ₂ = 0.1094
R indices (all data)	R ₁ = 0.0600, wR ₂ = 0.1212
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.164 and -1.268

III.1.8 [(TTF-5)-(CdI₂)₂]₂(CHCl₃)₅

In a chromatography tube, a CHCl₃ solution of TTF-5 (8 mL, 2.3 mM) was layered with an ACN/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer and an ACN solution of CdI₂ (8 mL, 7 mM) was added. Orange crystals were obtained after few days (13 mg; 25% based on TTF-5).

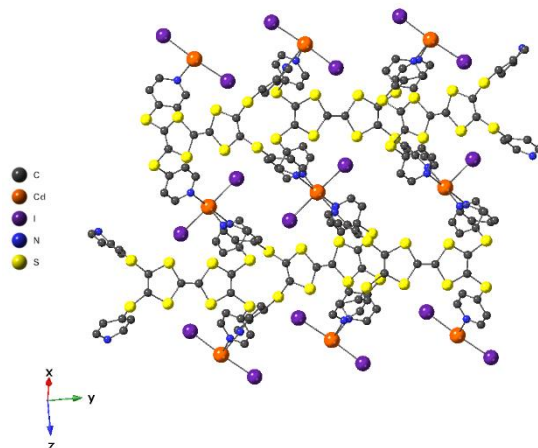


Table 14. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-(CdI₂)₂]₂(CHCl₃)₅.

Empirical formula	<i>C</i> ₆₁ <i>H</i> ₄₃ <i>Cd</i> ₂ <i>Cl</i> ₁₅ <i>I</i> ₄ <i>N</i> ₁₀ <i>S</i> ₁₆
Formula weight	2693.16
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> ; Å	31.6596(13)
<i>b</i> ; Å	17.1527(6)
<i>c</i> ; Å	21.3471(9)
α , deg	90
β , deg	126.101(3)
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	9366.5(7)
<i>Z</i>	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.910
Absorption coefficient, mm ⁻¹	2.600
<i>F</i> (000)	5192
Theta range for data collection; deg	1.526 to 30.392
Index ranges	-37<= <i>h</i> <=42, -24<= <i>k</i> <=24, -30<= <i>l</i> <=28
Reflections collected	212393
Independent reflections	13639 [R(int) = 0.0620]
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.902 and 0.780
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	13639 / 0 / 549
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0596, w <i>R</i> ₂ = 0.1587
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0920, w <i>R</i> ₂ = 0.1847
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	2.730 and -2.575

III.1.9 [(TTF-5)-(CdI₂)₃]

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-5 (0.8 mL, 2.3 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer before adding an EtOH solution of CdI₂ (0.8 mL, 7 mM). Orange crystals were obtained after few days.

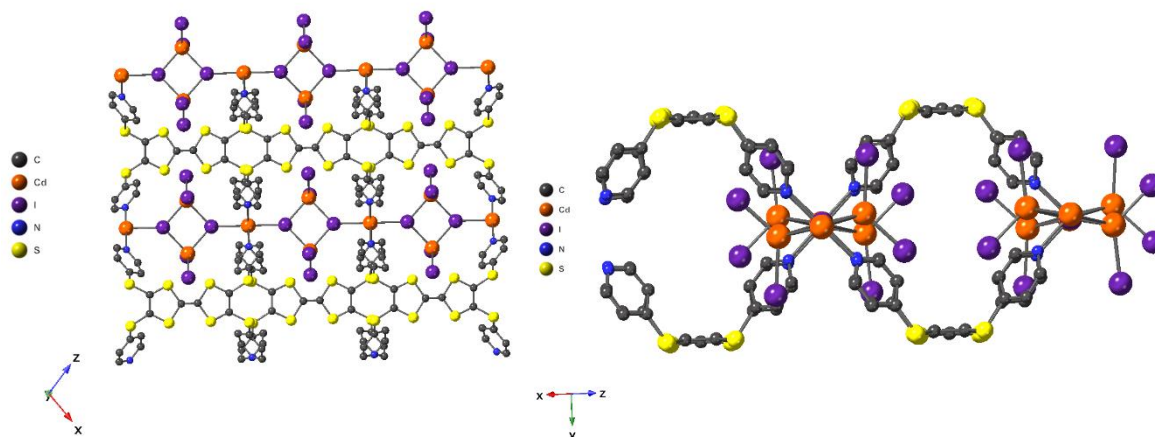


Table 15. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-(CdI₂)₃].

Empirical formula	$C_{26}Cd_3Cl_4I_6N_4S_8$
Formula weight	869.75
$T; K$	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
$a; \text{Å}$	15.311(7)
$b; \text{Å}$	25.687(11)
$c; \text{Å}$	15.209(6)
α, deg	90
β, deg	102.898(8)
γ, deg	90
$V, \text{Å}^3$	5831(4)
Z	8
Density (calculated), Mg/m^3	1.982
Absorption coefficient, mm^{-1}	4.566
$F(000)$	3160
Theta range for data collection; deg	1.578 to 30.228
Index ranges	$-21 \leq h \leq 20, -32 \leq k \leq 36, -21 \leq l \leq 18$
Reflections collected	16972
Independent reflections	8601 [R(int) = 0.0840]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	
Max. and min. transmission	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8601 / 0 / 213
Goodness-of-fit on F^2	1.494
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1820, wR_2 = 0.4685$
R indices (all data)	$R_1 = 0.2795, wR_2 = 0.5219$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, $e.\text{Å}^{-3}$	8.728 and -6.078

III.1.10 [(TTF-5)-Cd(NO₃)₂]₂(CHCl₃)₇(EtOH)

In a chromatography tube, a CHCl₃ solution of TTF-5 (8 mL, 2.3 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of Cd(NO₃)₂ (8 mL, 10 mM). Orange crystals were obtained after few days (10 mg; 19%). Elemental analysis calculated for C₅₉H₄₃Cd₂Cl₁₅N₁₂O₁₃S₁₆: C, 29.55; H, 1.8; N, 7.01. Found: C, 29.47; H, 1.73; N, 7.36.

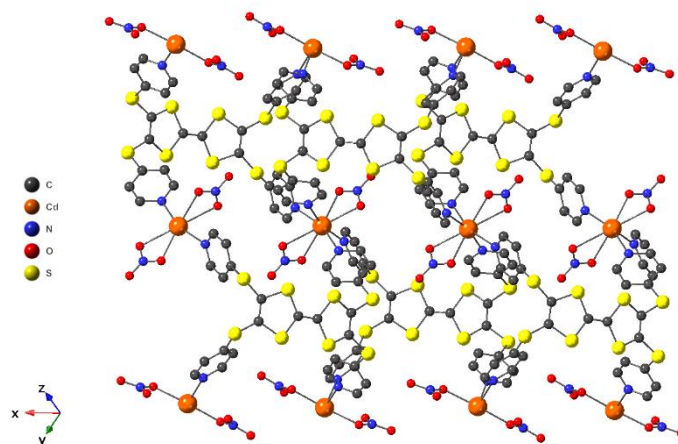


Table 16, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Cd(NO₃)₂]₂(CHCl₃)₇(EtOH).

Empirical formula	C ₆₁ H ₄₅ Cd ₂ Cl ₂₁ N ₁₂ O ₁₃ S ₁₆
Formula weight	2636.30
<i>T</i> ; <i>K</i>	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> ; Å	17.5072(8)
<i>b</i> ; Å	18.2272(9)
<i>c</i> ; Å	19.2922(8)
α , deg	70.432(2)
β , deg	63.379(2)
γ , deg	65.013(2)
<i>V</i> , Å ³	4907.3(4)
<i>Z</i>	2
Density (calculated), Mg/m ³	1.784
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.406
<i>F</i> (000)	2616
Theta range for data collection; deg	1.465 to 30.123°
Index ranges	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	207712
Independent reflections	26466 [R(int) = 0.0792]
Completeness to theta = 25.242°	96.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.932 and 0.871
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	26466 / 1 / 1128
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.025
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0596, <i>wR</i> ₂ = 0.1377
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1190, <i>wR</i> ₂ = 0.1633
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.248 and -1.052

III.1.11 [(TTF-5)-Cd(NCS)₂](CHCl₃)₂

In a chromatography tube, a CHCl₃ solution of **TTF-5** (8 mL, 2.3 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer layer, before addition of an EtOH solution of Cd(NCS)₂•(4Py)₄ (8 mL, 4 mM). Orange crystals were obtained after few days (2 mg; **10%**). Elemental analysis calculated for C₂₉H₁₇CdCl₃N₆S₁₀: C, 35.22; H, 1.73; N, 8.49. Found: C, 35.50; H, 1.82; N, 8.64.

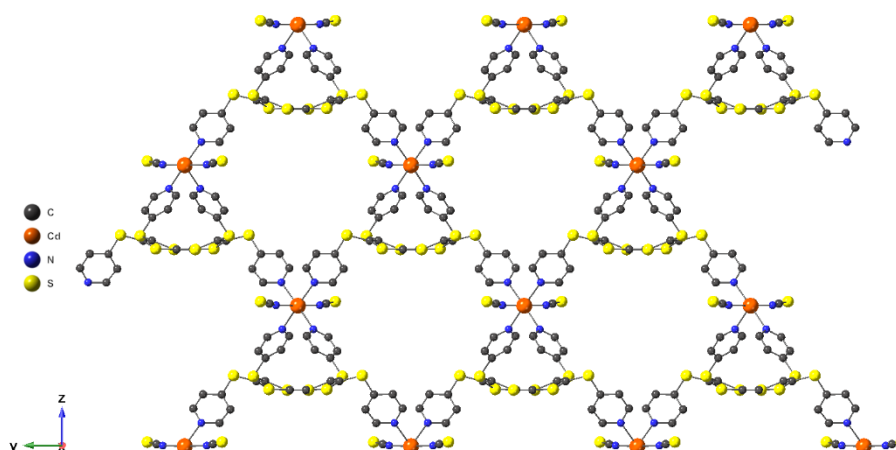


Table 17, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Cd(NCS)₂](CHCl₃)₂.

Empirical formula	C ₃₀ H ₁₈ CdCl ₆ N ₆ S ₁₀
Formula weight	1108.20
<i>T</i> ; <i>K</i>	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Fddd</i>
<i>a</i> ; Å	13.5247(8)
<i>b</i> ; Å	33.182(4)
<i>c</i> ; Å	41.083(5)
α , deg	90
β , deg	90
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	18437(3)
<i>Z</i>	16
Density (calculated), Mg/m ³	1.597
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.305
<i>F</i> (000)	8800
Theta range for data collection; deg	1.578 to 30.191
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -46 ≤ <i>k</i> ≤ 46, -58 ≤ <i>l</i> ≤ 58
Reflections collected	183286
Independent reflections	6567 [R(int) = 0.0864]
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.925 and 0.902
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6567 / 0 / 240
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.037
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0717, <i>wR</i> ₂ = 0.1932
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1187, <i>wR</i> ₂ = 0.2305
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.733 and -1.225

III.1.12 [(TTF-5)-Co(NCS)₂]

In a chromatography tube, a DMF solution of TTF-5 (8 mL, 2.3 mM) was layered with an EtOH/DMF (2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of Co(NCS)₂•(4Py)₄ (8 mL, 4 mM). Orange crystals were obtained after few days (3.9 mg; 25%). Elemental analysis calculated for C₃₁H₂₇CoN₇O₃S₁₀: C, 40.24; H, 2.94; N, 10.59. Found: C, 40.19; H, 3.18; N, 10.47.

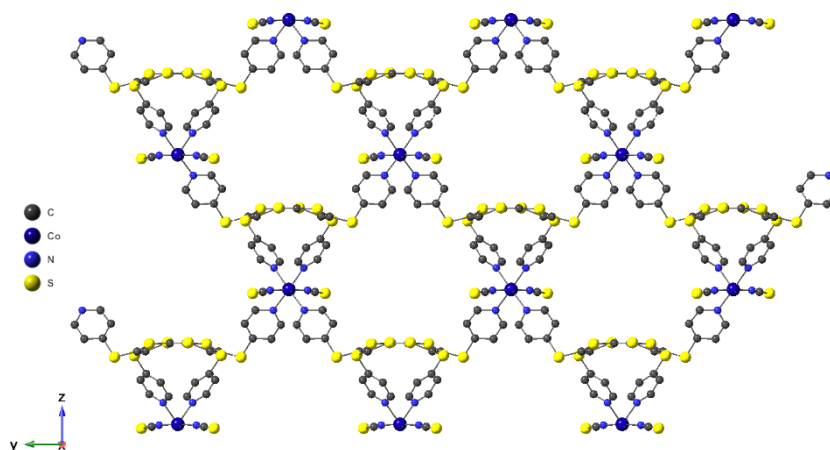


Table 18. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Co(NCS)₂].

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₆ CoN ₆ S ₁₀
Formula weight	816.00
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fddd
a; Å	13.1462(8)
b; Å	33.0327(17)
c; Å	40.021(3)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	17379.5(18)
Z	16
Density (calculated), Mg/m ³	1.247
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.900
F(000)	6608
Theta range for data collection; deg	1.743 to 30.085
Index ranges	-18<=h<=18, -45<=k<=32, -51<=l<=56
Reflections collected	39169
Independent reflections	6375 [R(int) = 0.0711]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.955 and 0.930
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6375 / 0 / 204
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1347
R indices (all data)	R1 = 0.0809, wR2 = 0.1534
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.913 and -0.678

III.1.13 [(TTF-5)-Mn(NCS)₂]

In a chromatography tube, a CHCl₃ solution (8 mL, 2.3 mM) of **TTF-5** was layered with an EtOH/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer before adding an EtOH solution (8 mL, 4 mM) of Mn(NCS)₂•(4Py)₄. Orange crystals were obtained after few days (15mg; **62%**). Elemental analysis calculated for C₂₉H₁₉MnCl₃N₆OS₁₀: C, 36.68; H, 2.01; N, 8.85. Found: C, 36.80; H, 2.45; N, 8.32.

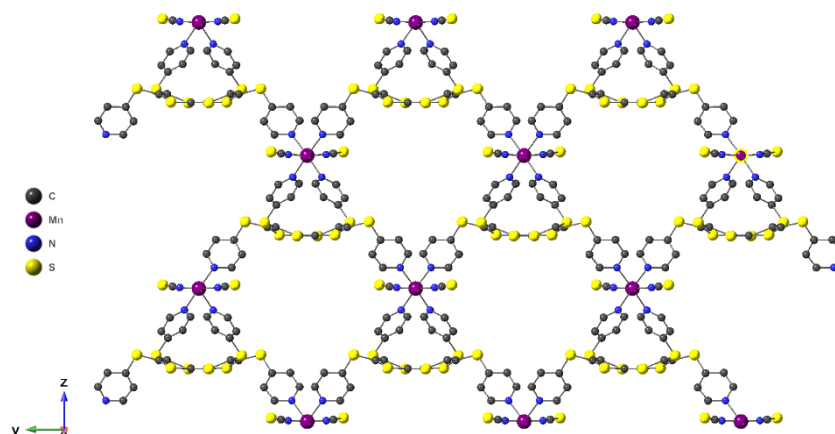


Table 19, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Mn(NCS)₂].

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₆ MnN ₆ S ₁₀
Formula weight	812.01
T ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fddd
a; Å	13.2346(9)
b; Å	32.997(2)
c; Å	40.420(3)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	17641(2)
Z	16
Density (calculated), Mg/m ³	1.222
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.797
F(000)	6576
Theta range for data collection; deg	2.244 to 30.062
Index ranges	-18<=h<=17, -46<=k<=46, -42<=l<=56
Reflections collected	29746
Independent reflections	6472 [R(int) = 0.0871]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.975 and 0.968
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6472 / 0 / 204
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0604, wR ₂ = 0.1721
R indices (all data)	R ₁ = 0.1121, wR ₂ = 0.1989
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.301 and -0.564

III.1.14 [(TTF-5)-Fe(NCS)₂]

Under an argon atmosphere in a chromatography tube, a DMF solution of **TTF-5** (8 mL, 2.3 mM) was layered with by an EtOH/DMF (2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of Fe(NCS)₂•(4Py)₄ (8 mL, 4 mM). Red crystals were obtained after few days (3.9mg; **25%**). Elemental analysis calculated for C₂₉H₁₉FeN₇O₃S₁₀: C, 40.37; H, 2.95; N, 10.63. Found: C, 40.97; H, 3.61; N, 10.24.

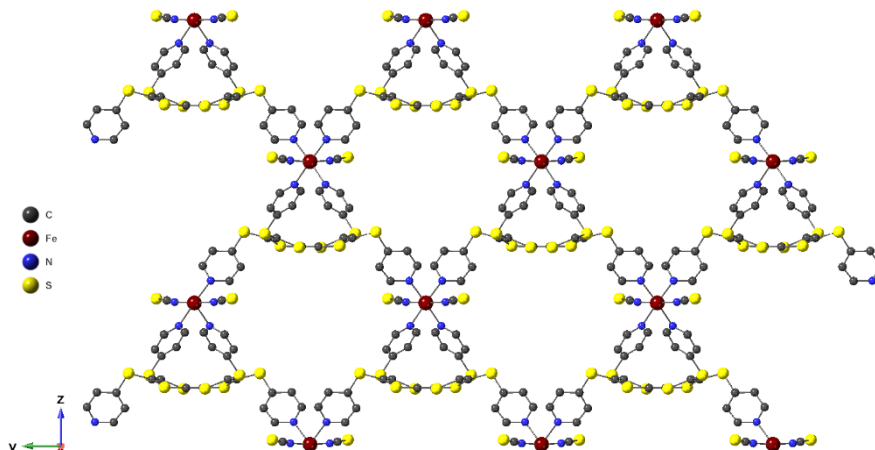


Table 20, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Fe(NCS)₂].

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₆ FeN ₆ S ₁₀
Formula weight	812.92
<i>T</i> ; <i>K</i>	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Fddd</i>
<i>a</i> ; Å	13.1578(5)
<i>b</i> ; Å	33.0511(13)
<i>c</i> ; Å	40.2845(16)
α , deg	90
β , deg	90
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	17518.9(12)
<i>Z</i>	16
Density (calculated), Mg/m ³	1.233
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.846
<i>F</i> (000)	6592
Theta range for data collection; deg	2.022 to 30.138
Index ranges	-18<= <i>h</i> <=18, -46<= <i>k</i> <=46, -56<= <i>l</i> <=56
Reflections collected	83057
Independent reflections	6478 [R(int) = 0.0550]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.974 and 0.966
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6478 / 0 / 204
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.037
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0318, <i>wR</i> ₂ = 0.0813
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0404, <i>wR</i> ₂ = 0.0866
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.716 and -0.770

III.1.15 [(TTF-5)-Cd(NCS)₂](CHCl₃)₅

In a chromatography tube, a CHCl₃ solution of TTF-5 (8 mL, 2.3 mM) was layered with a MeOH/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer, before adding a MeOH solution of Cd(NCS)₂•(4Py)₄ (8 mL, 4 mM). Few light orange crystals were obtained after few days.

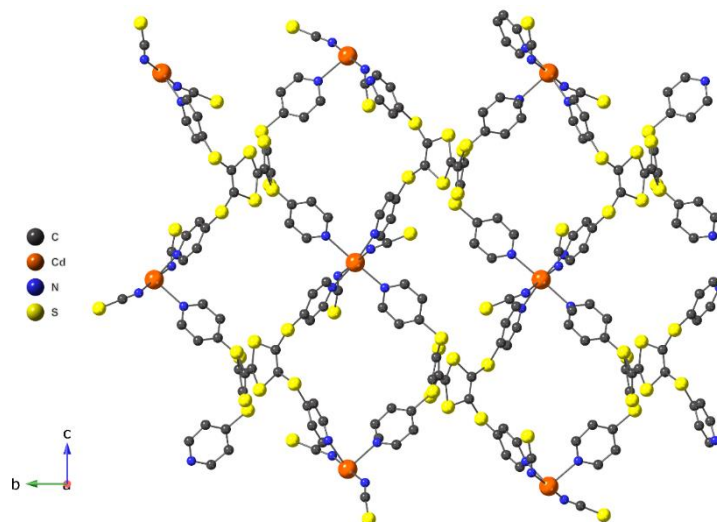


Table 21, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Cd(NCS)₂](CHCl₃)₅.

Empirical formula	<i>C</i> ₃₃ <i>H</i> ₂₁ <i>CdCl</i> ₁₅ <i>N</i> ₆ <i>S</i> ₁₀
Formula weight	1466.31
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> -2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> ; Å	9.7191(3)
<i>b</i> ; Å	23.1913(9)
<i>c</i> ; Å	24.7330(9)
α , deg	90
β , deg	90
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	5574.8(3)
<i>Z</i>	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.747
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.520
<i>F</i> (000)	2896
Theta range for data collection; deg	1.647 to 30.179°
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Reflections collected	197382
Independent reflections	16506 [R(int) = 0.0650]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.941 and 0.887
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	16506 / 8 / 591
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.048
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0629, <i>wR</i> ₂ = 0.1708
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0787, <i>wR</i> ₂ = 0.1863
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	2.145 and -1.649

III.1.16 [(TTF-5)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₂

In a chromatography tube, a CHCl₃ solution of TTF-5 (8 mL, 2.3 mM) was layered with a MeOH/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer and then a MeOH solution (8 mL, 4 mM) of Cd(NCS)₂•(4Py)₄ was added. Red crystals were obtained after few days (4.8 mg; **19%**). Elemental analysis calculated for C₃₂H₁₈Cd₂Cl₆N₈S₁₂: C, 28.75; H, 1.36; N, 8.36. Found: C, 29.37; H, 1.36; N, 8.24.

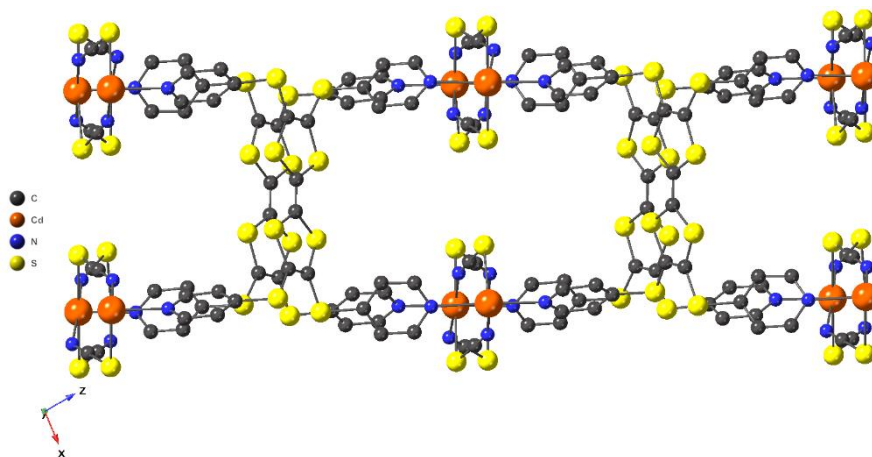


Table 22, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-5)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₂.

Empirical formula	C ₃₂ H ₁₈ Cd ₂ Cl ₆ N ₈ S ₁₂
Formula weight	1336.76
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> ; Å	15.1033(6)
<i>b</i> ; Å	11.0625(6)
<i>c</i> ; Å	28.9002(15)
α , deg	90
β , deg	97.076(2)
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	4791.9(4)
<i>Z</i>	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.853
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.782
<i>F</i> (000)	2624
Theta range for data collection; deg	1.973 to 30.205°.
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Reflections collected	149453
Independent reflections	13517 [R(int) = 0.0646]
Completeness to theta = 25.242°	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.964 and 0.915
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	13517 / 0 / 560
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.047
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0529, <i>wR</i> ₂ = 0.1161
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0919, <i>wR</i> ₂ = 0.1399
Extinction coefficient	<i>n/a</i>
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.544 and -1.948

III.2 Chapter II

III.2.1 [(TTF-6)-(ZnI₂)]

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-6 (0.8 mL, 2.9 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of ZnI₂ (0.8 mL, 9 mM). Orange crystals were obtained after few days.

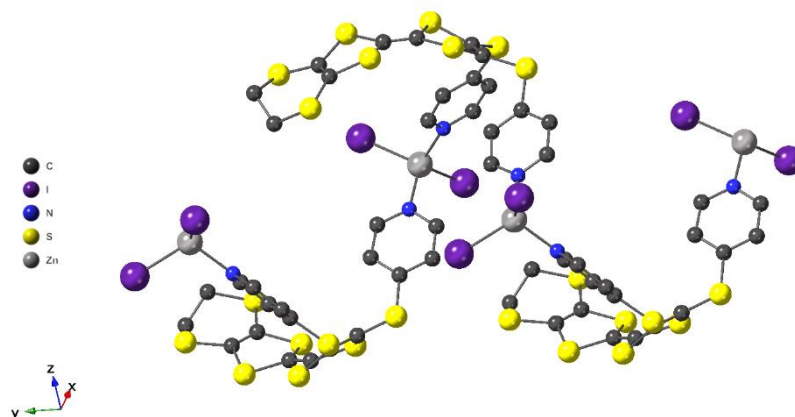


Table 23, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-6)-(ZnI₂)].

Empirical formula	$C_{18}H_{12}I_2ZnN_2S_8$
Formula weight	831.95
T ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
a ; Å	13.1968(5)
b ; Å	12.7964(4)
c ; Å	30.6496(12)
α , deg	90
β , deg	90
γ , deg	90
V , Å ³	5362.7(4)
Z	8
Density (calculated), Mg/m ³	2.135
Absorption coefficient, mm ⁻¹	3.992
$F(000)$	3184
Theta range for data collection; deg	2.037 to 30.109
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 18, -17 ≤ k ≤ 16, -43 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	26003
Independent reflections	7592 [R(int) = 0.0898]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.889 and 0.795
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7592 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F^2	1.020
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0621$, $wR_2 = 0.1425$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1206$, $wR_2 = 0.1726$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	2.226 and -1.524

III.2.2 [(TTF-6)-(CdI₂)]

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-6 (0.8 mL, 2.9 mM) was layered with an ACN/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer before adding an ACN solution of CdI₂ (0.8 mL, 7 mM). Orange crystals were obtained after few days of diffusion.

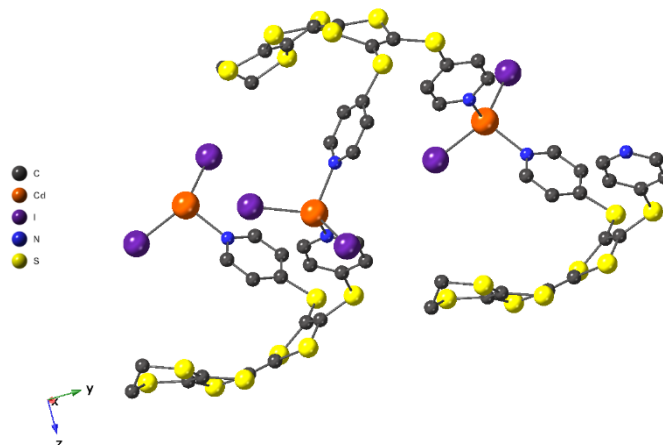


Table 24. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-6)-(CdI₂)].

Empirical formula	C ₁₈ H ₁₂ CdI ₂ N ₂ S ₈
Formula weight	878.98
T ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
a; Å	13.2833(5)
b; Å	13.0534(5)
c; Å	30.9281(12)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	5362.7(4)
Z	8
Density (calculated), Mg/m ³	2.177
Absorption coefficient, mm ⁻¹	3.752
F(000)	3328
Theta range for data collection; deg	2.021 to 30.147
Index ranges	-17<=h<=14, -18<=k<=18, -43<=l<=43
Reflections collected	361787
Independent reflections	7697 [R(int) = 0.0765]
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.928 and 0.805
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7697 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.143
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0411, wR ₂ = 0.0922
R indices (all data)	R ₁ = 0.0658, wR ₂ = 0.1052
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.813 and -0.885

III.2.3 [(TTF-6)-(Zn(MeOH)₂(H₂O)₂)]SiF₆

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-6 (0.8 mL, 2.9 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of ZnSiF₆ (0.8 mL, 12 mM). Orange crystals were obtained after several months.

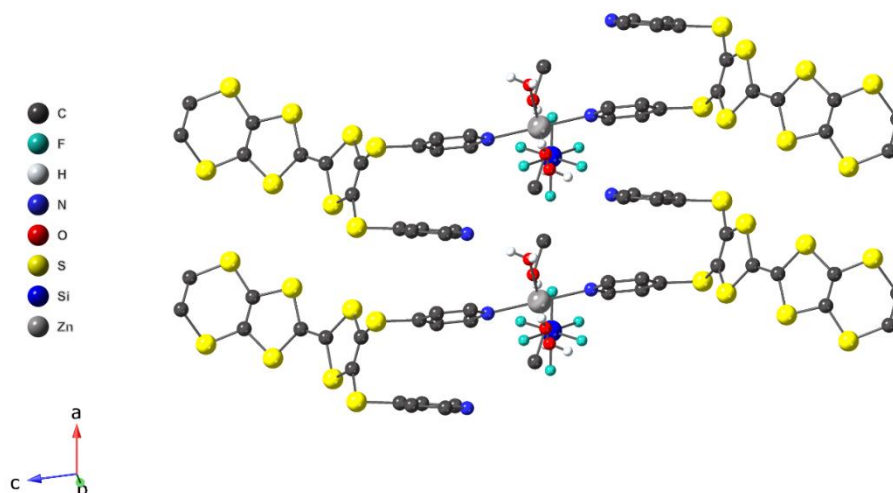


Table 25. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-6)-(Zn(MeOH)₂(H₂O)₂)]SiF₆.

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₆ F ₆ N ₄ O ₄ S ₁₆ SiZn
Formula weight	1333.13
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a; Å	7.0692(3)
b; Å	10.0250(4)
c; Å	18.0584(8)
α, deg	90.969(2)
β, deg	97.518 (2)
γ, deg	106.086(2)
V, Å ³	1217.20(9)
Z	1
Density (calculated), Mg/m ³	1.819
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.286
F(000)	678
Theta range for data collection; deg	2.279 to 30.124
Index ranges	-9<=h<=9, -13<=k<=11, -25<=l<=25
Reflections collected	42803
Independent reflections	6567 [R(int) = 0.0296]
Completeness to theta = 25.242°	96.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.937 and 0.881
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6567 / 0 / 329
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0342, wR ₂ = 0.0842
R indices (all data)	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.0880
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.887 and -0.485

III.2.4 [(TTF-6)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₃

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-6 (0.8 mL, 2.9 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer, before adding an EtOH solution of Cd(NCS)₂•(4Py)₄ (0.8 mL, 4 mM). Orange crystals were obtained after few days. (18 mg; 41%). Elemental analysis calculated for C₄₃H₂₇Cd₂Cl₉N₈S₂₀: C, 28.05; H, 1.47; N, 6.08. Found: C, 28.74; H, 1.65; N, 6.31.

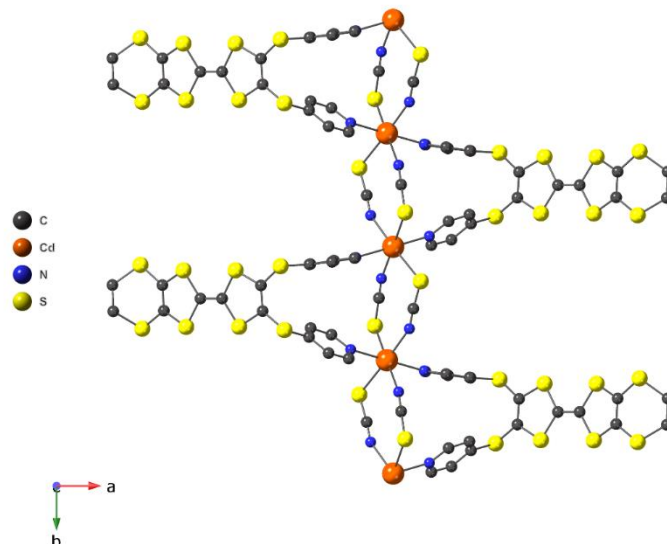


Table 26. Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-6)-Cd₂(NCS)₄](CHCl₃)₃.

Empirical formula	C ₄₃ H ₂₇ Cd ₂ Cl ₉ N ₈ S ₂₀
Formula weight	1840.77
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a; Å	19.1104(7)
b; Å	11.7987(4)
c; Å	14.6441(6)
α, deg	90
β, deg	94.126(2)
γ, deg	90
V, Å ³	3293.4(2)
Z	2
Density (calculated), Mg/m ³	1.856
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.686
F(000)	1820
Theta range for data collection; deg	2.030 to 30.094
Index ranges	-26<=h<=26, -16<=k<=12, -20<=l<=20
Reflections collected	38417
Independent reflections	9685 [R(int) = 0.0735]
Completeness to theta = 25.242°	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.937 and 0.881
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9685 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0543, wR ₂ = 0.1203
R indices (all data)	R ₁ = 0.1043, wR ₂ = 0.1436
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.403 and -1.607

III.2.5 [(TTF-6)₂-Co(NCS)₂](CHCl₃)₃

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-6 (8 mL, 2.9 mM) was layered with an EtOH/ CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer and then an EtOH solution of Co(NCS)₂•(4Py)₄ (8mL, 4mM) was added. Orange crystals were obtained after few days (11.8 mg; **33%**). Elemental analysis calculated for C₄₁H₂₇Cl₉CoN₆S₁₈: C, 31.59; H, 1.74; N, 5.39. Found: C, 31.94; H, 1.82; N, 5.49.

IR(ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})/\text{strength}$: 2921(w); 2049(s); 1585(s); 1539; 1482(s); 1410(s); 1321(w); 1284(w); 1217(m); 1104(w); 1052(m); 1009(m); 898(w); 854(w); 812(m); 749(s); 712(s); 665(m); 491(s); 436(w).

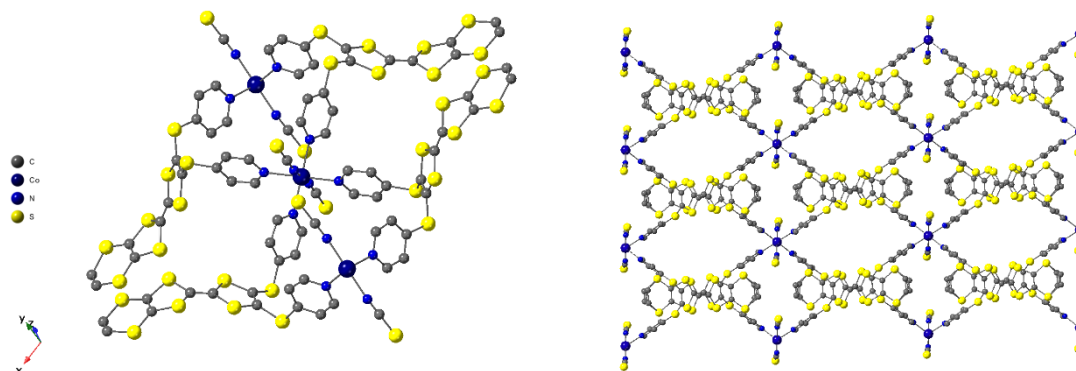


Table 27, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-6)₂-Co(NCS)₂](CHCl₃)₃.

Empirical formula	C ₄₁ H ₂₇ Cl ₉ CoN ₆ S ₁₈
Formula weight	1558.74
T ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a; Å	36.6636(17)
b; Å	9.5680(5)
c; Å	20.1665(13)
α , deg	90
β , deg	121.372(4)
γ , deg	90
V, Å ³	6040.1(6)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.714
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.344
F(000)	3132
Theta range for data collection; deg	2.021 to 30.299
Index ranges	-50<=h<=51, -13<=k<=13, -28<=l<=26
Reflections collected	215279
Independent reflections	8812 [R(int) = 0.0440]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.960 and 0.923
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8812 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0604, wR ₂ = 0.1663
R indices (all data)	R ₁ = 0.0698, wR ₂ = 0.1762
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.584 and -1.573

III.2.6 [(TTF-6)₂-Fe(NCS)₂](CHCl₃)₃

Under an argon atmosphere, in a crystallization tube, a CHCl₃ solution of TTF-6 (8 mL, 2.3 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of Fe(NCS)₂•(4Py)₄ (8 mL, 4 mM). Orange crystals were obtained after few days (10 mg; **28%**). Elemental analysis calculated for C₄₁H₂₇Cl₉FeN₆S₁₈: C, 31.65; H, 1.75; N, 5.40. Found: C, 32.39; H, 1.88; N, 5.63.

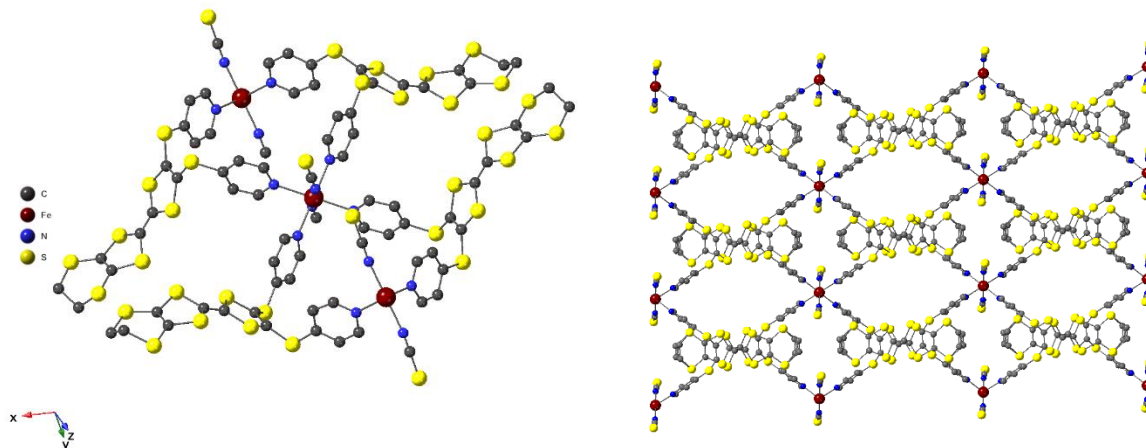


Table 28, Crystal data and structure refinement parameters for [(TTF-6)₂-Fe(NCS)₂](CHCl₃)₃.

Empirical formula	C ₄₁ H ₂₇ Cl ₉ FeN ₆ S ₁₈
Formula weight	1555.66
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a; Å	36.701(4)
b; Å	9.6026(9)
c; Å	20.2170(19)
α, deg	90
β, deg	121.187(2)
γ, deg	90
V, Å ³	6095.3(10)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	1.695
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.298
F(000)	3128
Theta range for data collection; deg	2.016 to 30.079
Index ranges	-51<=h<=51, -13<=k<=12, -24<=l<=28
Reflections collected	33714
Independent reflections	8904 [R(int) = 0.0634]
Completeness to theta = 25.242°	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.974 and 0.949
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8904 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0605, wR ₂ = 0.1391
R indices (all data)	R ₁ = 0.1056, wR ₂ = 0.1610
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	1.348 and -1.190

III.3 Chapter III

III.3.1 [(Pt-1)₄-(CdI₂)₄](CHCl₃)₉

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of **Pt-1** (0.8 mL, 2.7 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer before adding an EtOH solution of CdI₂ (0.8 mL, 7 mM). Purple crystals were obtained after few days.

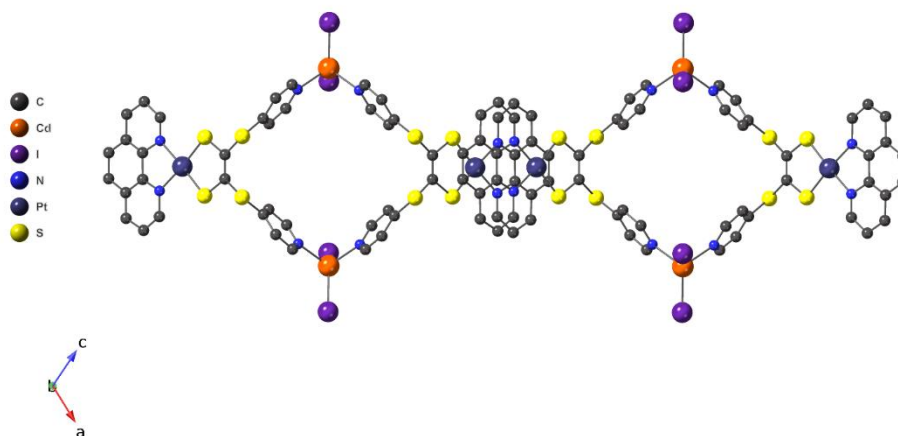


Table 29. Crystal data and structure refinement parameters for [(Pt-1)₄-(CdI₂)₄](CHCl₃)₉.

Empirical formula	C ₁₀₅ H ₇₃ Cd ₄ Cl ₂₇ I ₈ N ₁₆ Pt ₄ S ₁₆
Formula weight	5274.06
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a; Å	34.427(2)
b; Å	9.0884(6)
c; Å	35.201(2)
α, deg	90
β, deg	114.192(3)
γ, deg	90
V, Å ³	10046.6(11)
Z	2
Density (calculated), Mg/m ³	1.743
Absorption coefficient, mm ⁻¹	4.980
F(000)	4916
Theta range for data collection; deg	2.15 to 27.68
Index ranges	-44<=h<=44, -11<=k<=11, -45<=l<=45
Reflections collected	177180
Independent reflections	10642 [R(int) = 0.0784]
Completeness to theta = 25.242°	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6780 and 0.6250
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10642 / 20 / 410
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.1175, wR ₂ = 0.3025
R indices (all data)	R ₁ = 0.1273, wR ₂ = 0.3103
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	7.629 and -2.629

III.3.2 [(Au-1)₂-Mn(NCS)₂](CHCl₃)₂

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of **Au-1** (0.8 mL, 2.8 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer, then an EtOH solution of Mn(NCS)₂•(4Py)₄ (0.8 mL, 4 mM) was added. Light orange crystals were obtained after few days.

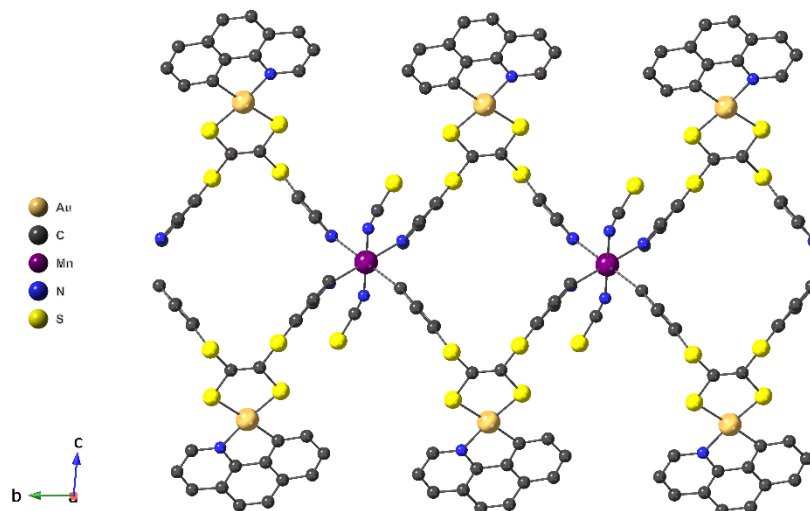


Table 30. Crystal data and structure refinement parameters for [(Au-1)₂-Mn(NCS)₂](CHCl₃)₂.

Empirical formula	<i>C</i> ₅₄ <i>H</i> ₃₄ <i>Au</i> ₂ <i>Cl</i> ₆ <i>MnN</i> ₈ <i>S</i> ₁₀
Formula weight	1777.06
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> ; Å	9.2529(4)
<i>b</i> ; Å	11.2570(5)
<i>c</i> ; Å	17.2470(7)
α , deg	93.549(2)
β , deg	105.442(2)
γ , deg	92.552(2)
<i>V</i> , Å ³	1724.80(13)
<i>Z</i>	1
Density (calculated), Mg/m ³	1.711
Absorption coefficient, mm ⁻¹	4.998
<i>F</i> (000)	859
Theta range for data collection; deg	2.270 to 30.312
Index ranges	-13<= <i>h</i> <=13, -15<= <i>k</i> <=15, -24<= <i>l</i> <=23
Reflections collected	132896
Independent reflections	9509 [R(int) = 0.0401]
Completeness to theta = 25.242°	96.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.635 and 0.635
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9509 / 0 / 368
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0268, <i>wR</i> ₂ = 0.0658
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0315, <i>wR</i> ₂ = 0.0681
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	2.209 and -1.645

III.3.3 [(Au-1)₂-Co(NCS)₂]

In a crystallization tube, a TCE solution of **Au-1** (0.8 mL, 2.8 mM) was layered with an EtOH/TCE (0.2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of Co(NCS)₂•(4Py)₄ (0.8 mL, 4 mM). Light orange crystals were obtained after few days.

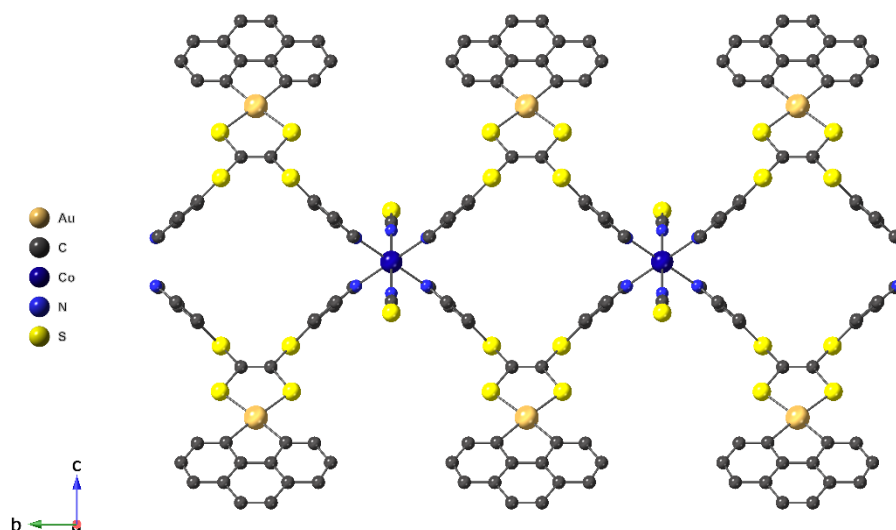


Table 31, Crystal data and structure refinement parameters for [(Au-1)₂-Co(NCS)₂].

Empirical formula	<i>C</i> ₅₂ <i>H</i> ₃₂ <i>Au</i> ₂ <i>CoN</i> ₈ <i>S</i> ₁₀
Formula weight	1546.32
<i>T</i> ; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> ; Å	9.6303(5)
<i>b</i> ; Å	12.2272(6)
<i>c</i> ; Å	17.1845(8)
α , deg	90
β , deg	96.342(2)
γ , deg	90
<i>V</i> , Å ³	2011.12(17)
<i>Z</i>	1
Density (calculated), Mg/m ³	1.277
Absorption coefficient, mm ⁻¹	4.133
<i>F</i> (000)	747
Theta range for data collection; deg	2.048 to 30.358
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	140168
Independent reflections	6191 [R(int) = 0.1547]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.819 and 0.732
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6191 / 0 / 173
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.154
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0788, <i>wR</i> ₂ = 0.1913
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0927, <i>wR</i> ₂ = 0.1994
Extinction coefficient	<i>n/a</i>
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	4.616 and -3.521

III.3.4 [(Au-1)₂-(Cd(NCS)₂)₂]₂

In a crystallization tube, a CHCl₃ solution of **Au-1** (0.8 mL, 2.8 mM) was layered with an EtOH/CHCl₃ (0.2 mL, 1/1) buffer and then with an EtOH solution of Cd(NCS)₂•(4Py)₄ (0.8 mL, 4 mM). Light orange crystals were obtained after few days.

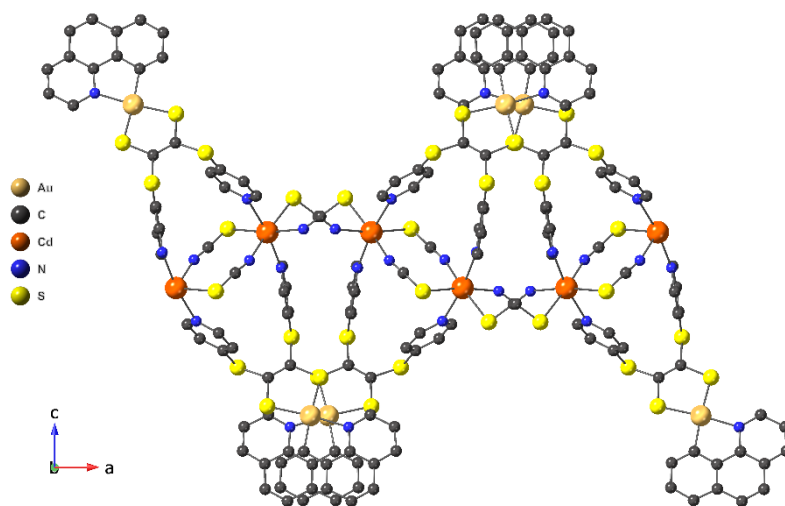


Table 32, Crystal data and structure refinement parameters for [(Au-1)₂-(Cd(NCS)₂)₂]₂.

Empirical formula	C ₂₇ H ₁₆ AuCdN ₅ S ₆
Formula weight	1824.35
T; K	173(2)
Wavelength; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
a; Å	20.1754(12)
b; Å	7.5445(4)
c; Å	37.558(2)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	5716.9(6)
Z	4
Density (calculated), Mg/m ³	2.120
Absorption coefficient, mm ⁻¹	6.338
F(000)	3488
Theta range for data collection; deg	2.292 to 30.111
Index ranges	-28<=h<=28, -10<=k<=10, -51<=l<=53
Reflections collected	256169
Independent reflections	8423 [R(int) = 0.0810]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.883 and 0.701
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8423 / 0 / 361
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0278, wR ₂ = 0.0504
R indices (all data)	R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.0539
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	0.947 and -1.114

III.3.5 [(Au-2)-Co(N(CN)₂)₂]

In a crystallization tube, a DMF solution of [Au-2]PPh₄ (2 mL, 1.8 mM) was layered with an EtOH/DMF (0.2 mL, 1/1) buffer before adding an EtOH solution of Co(N(CN)₂)₂ (0.8 mL, 5.2 mM). Orange crystals were obtained after few days.

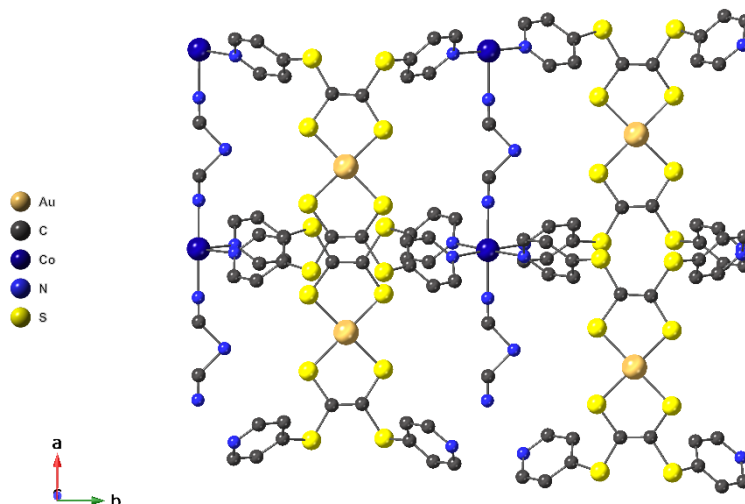


Table 33, Crystal data and structure refinement parameters for [(Au-2)-Co(N(CN)₂)₂].

Empirical formula	C ₂₆ H ₁₆ AuCoN ₇ S ₈
Formula weight	2859.26
T ; K	173(2)
Wavelength ; Å	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Cmca
a ; Å	17.2166(7)
b ; Å	24.8010(8)
c ; Å	25.0137(12)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	10680.6(8)
Z	8
Density (calculated), Mg/m ³	3.556
Absorption coefficient, mm ⁻¹	30.042
F(000)	9802
Theta range for data collection; deg	1.654 to 30.178
Index ranges	-24<=h<=24, -33<=k<=24, -35<=l<=35
Reflections collected	102363
Independent reflections	8063 [R(int) = 0.1578]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.584 and 0.314
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8063 / 0 / 188
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0876, wR ₂ = 0.1984
R indices (all data)	R ₁ = 0.1599, wR ₂ = 0.2345
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole, e.Å ⁻³	2.518 and -1.654

References

- (1) Hansen, T. K.; Becher, J.; Jorgensen, T.; Varma, K. S.; Khedekar, R.; Cava, M. P. *Organic Syntheses* **1996**, *73*, 270.
- (2) Simonsen, K. B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mørk, P.; Kristensen, G. J.; Becher, J. *Synthesis* **1996**, *3*, 407.
- (3) Serra, J.; Parella, T.; Ribas, X. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 946.
- (4) Sun, J.; Lu, X.; Shao, J.; Cui, Z.; Shao, Y.; Jiang, G.; Yu, W.; Shao, X. *RSC Advances* **2013**, *3*, 10193.
- (5) Dick, A. R.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2300.

Oral Communications

Janvier 2019, *Journée de Chimie de Coordination – Société Chimique de France*

Montpellier, France

Mai 2019, *GECOM Cooncord*

Roz Armor Village, France

Poster Communication

Mai 2018, *1^{er} congrès français des MOFs*

Paris, France

Polymères de coordination cristallins conducteurs à base de dérivés du tétrathiafulvalène

Résumé :

Les polymères de coordination poreux ou Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont des architectures cristallines possédant des propriétés intéressantes pour le stockage, la séparation de gaz et la catalyse. Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur la promotion d'une propriété moins courante pour ce type de matériau, et est basé sur l'utilisation de dérivés coordinants du tétrathiafulvalène (TTF) : la conductivité électrique.

Deux approches ont été étudiées pour induire un chemin de conduction efficace. Dans une première partie, une série de TTFs symétriques portant des connecteurs thioéther-pyridine et thio-pyridine a été développée et employée pour la formation de MOFs pouvant présenter des empilements des cœurs électro-actifs par interpénétration.

Dans une seconde partie, un TTF dyssymétrique a été préparé puis mis en jeu dans une approche alternative, consistant à former des empilements des unités soufrées par interdigitation. Cette stratégie a permis la synthèse de deux matériaux *isostructuraux*, pour lesquels l'oxydation des TTFs par réaction avec du diode a été établie par spectroscopie RPE. La conductivité des réseaux résultants a été étudiée sur monocristaux et sur pastilles.

Dans une troisième partie, l'approche d'interdigitation de systèmes a été transposée avec succès à des complexes homo- et hétéro-leptiques de dithiolène.

Mot clés : *tétrathiafulvalène, réseaux de coordination, MOFs, conductivité, tectonique moléculaire, chimie de coordination, résonance paramagnétique électronique.*

Abstract :

Porous coordination polymers or Metal-Organic Frameworks (MOFs) are crystalline architectures displaying interesting properties such as gas storage, gas separation and catalysis. Investigations described in this PhD dissertation focused on a property less explored for these materials, using coordinating tetrathiafulvalene (TTF) derivatives: electronic conductivity.

Two approaches have been studied to promote an efficient conductivity pathway. In a first part, a series of symmetrical coordinating TTFs bearing thioether-pyridine or thio-pyridine spacers were synthesized. These TTFs were then employed for the formation of interpenetrated systems to generate stacks of electro-active moieties in the solid state.

In a second part, a dissymmetrical TTF was developed and implemented in an alternative approach involving the formation of stacks of sulfur-rich units through interdigitation. This strategy allowed the synthesis of two *isostructural* materials. Studies of the oxidation state of the TTF within the networks were performed by EPR spectroscopy, followed by measurements of the electronic conductivity of these networks.

In a third part, the interdigitation approach has been successfully extended to homo and heteroleptic dithiolene complexes.

Keywords : *tetrathiafulvalene, coordination networks, MOFs, conductivity, molecular tectonics, coordination chemistry, electron paramagnetic resonance.*