



**HAL**  
open science

# Études structurales par diffraction des rayons X appliquées à des cages supramoléculaires et à des conducteurs moléculaires

Magali Allain

► **To cite this version:**

Magali Allain. Études structurales par diffraction des rayons X appliquées à des cages supramoléculaires et à des conducteurs moléculaires. Matériaux. Université de Rennes, 2022. Français. NNT : 2022REN1S081 . tel-04047026

**HAL Id: tel-04047026**

**<https://theses.hal.science/tel-04047026>**

Submitted on 27 Mar 2023

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

**Magali ALLAIN**

**Etudes structurales par diffraction des rayons X appliquées  
à des cages supramoléculaires et à des conducteurs  
moléculaires**

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 31 mai 2022

Unité de recherche : ISCR, UMR CNRS 6226

Thèse N° :

## **Rapporteurs avant soutenance :**

Philippe Guionneau    Professeur, Université de Bordeaux  
Arie van der Lee      Ingénieur de recherche CNRS, Université de Montpellier

## **Composition du Jury :**

Président :    Nathalie Audebrand    Professeur, Université de Rennes 1  
Examineurs : Sylvie Ferlay    Professeur, Université de Strasbourg  
                  Narcis Avarvari      Directeur de recherche CNRS, Université d'Angers  
Dir. de thèse : Marc Fourmigué    Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1



# REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement le Dr. Marc Fourmigué qui a accepté d'encadrer ce travail de thèse alors qu'aucun bénéfice pour ses projets de recherche n'était attendu. J'ai beaucoup d'estime pour Marc depuis qu'il a travaillé à Angers, pour son talent et sa rigueur scientifique, sa pédagogie et ce sentiment est toujours aussi présent actuellement. Marc, je suis très honorée et fière que tu sois mon directeur de thèse.

Je remercie aussi Messieurs Olivier Huisman et Frédérique Joly, respectivement Directeur Général des Services et Directeur des Ressources Humaines de l'Université d'Angers qui sont les initiateurs de cette thèse par la Validation des Acquis de l'Expérience et qui m'ont apporté leur soutien et leur confiance.

Mes remerciements vont bien sûr aux Pr. Marc Sallé et Dr. Philippe Blanchard, directeurs du laboratoire MOLTECH-Anjou, Dr. Philippe Leriche, directeur de la Faculté des Sciences et Dr. Eric Levillain, directeur la SFR MATRIX, qui m'ont continuellement soutenue et encouragée, à travers les compte-rendu des dossiers de carrière mais également lors de nos échanges oraux. Un merci particulier pour Eric qui a accepté que la SFR finance cette formation diplômante.

La majeure partie de ce mémoire de thèse concerne les matériaux conducteurs moléculaires, une des thématiques de recherche du Dr. Narcis Avarvari que j'admire beaucoup : un chercheur de haut niveau qui m'a toujours conseillée, orientée, motivée. Nos échanges sur cette thèse ont été très riches et continus. Oui Narcis, j'ai persévéré grâce à ton soutien et sans cela, ce travail n'aurait pu aboutir, donc un grand merci.

Une autre partie de ce mémoire concerne les grands assemblages moléculaires, une thématique de recherche des Pr. Marc Sallé et Dr. Sébastien Goeb. Ces cristaux sensibles m'ont donné bien du fil à retordre, voire même quelques insomnies il y a quelques années, mais grâce à eux j'ai progressé dans les affinements structuraux et j'ai découvert le grand équipement Synchrotron. Seb, tu es quelqu'un d'exceptionnel et j'ai grand plaisir à travailler avec toi et je n'oublie pas nos petits RDV autour du microscope pour sélectionner les échantillons, ni les verres de vin qu'on a bu en l'honneur des belles structures ! Merci pour tout Seb. Je remercie également les étudiants du groupe S<sub>2</sub>OMaF qui ont donné matière à ce travail en synthétisant les cristaux.

Je remercie également tous mes amis, collègues, étudiants du groupe CIMI mais aussi ceux du Laboratoire MOLTECH-Anjou avec lesquels j'ai plaisir à interagir. Une pensée particulière pour le Pr. Nicolas Mercier, qui, même s'il n'a pas participé de près à ce travail, y a contribué depuis de nombreuses années grâce à ses conseils précieux en cristallographie, nos échanges professionnels quotidiens : Nicolas, j'ai la chance de pouvoir m'épanouir dans mon travail et c'est en partie grâce à ton soutien et ta confiance. Merci.



## REMERCIEMENTS

J'adresse également un grand merci aux membres du réseau RECIPROCS : grâce à toutes les formations dispensées au sein du réseau, aux échanges sur les méthodes de travail j'ai pu me perfectionner tout au long de ma carrière et prendre de l'assurance.

Cette thèse ne serait rien sans le travail de ma très chère collègue et surtout amie, Cécile Mézière. Elle ne se doutait pas lorsqu'elle a commencé à synthétiser tous ces matériaux (et moi non plus) qu'elle jouerait un rôle crucial dans ce projet de thèse. Nous formons un binôme de choc, comme on nous le dit souvent, et si j'ai plaisir à travailler au laboratoire, c'est en partie grâce à toi Cécile et grâce à tous nos échanges quotidiens sur la vie du laboratoire ou personnelle. Cécile, cette thèse est un peu la tienne aussi.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille pour leurs pensées chaleureuses et amicales sur ce projet et plus particulièrement mon conjoint, Jérôme DESBROSSES qui m'a libéré du temps à la maison pour la rédaction de cette thèse et s'est mis à concocter de bons petits plats pour toute la famille le soir et les WE notamment. Ma fois, c'est une bonne chose car il cuisine très bien mais attention au dosage de certaines épices ;-)

# Table des matières

REMERCIEMENTS.....	1
INTRODUCTION GENERALE .....	7
CHAPITRE I : CARACTERISATION DE CAGES DE COORDINATION AUTO-ASSEMBLEES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X .....	9
<b>1. Les édifices auto-assemblés.....</b>	<b>11</b>
1.1. Introduction .....	11
1.2. Généralités.....	13
1.3. Synthèse du ligand.....	14
1.4. Synthèse des cages .....	14
1.5. Méthodes de cristallisation .....	15
<b>2. Sélection d'un cristal.....</b>	<b>16</b>
2.1. Outils de sélection de cristaux .....	16
2.2. Techniques de sélection de cristaux.....	17
2.3. Techniques de refroidissement de cristaux sous microscope.....	19
<b>3. Enregistrement et analyse des données .....</b>	<b>23</b>
3.1. Enregistrement .....	23
3.2. Introduction à la résolution de structure de cage.....	24
3.3. Résolution de structure .....	24
3.3.1. Solution et affinement de structure .....	25
3.3.2. Contraintes et limites d'affinement de structure .....	31
a) Les contraintes.....	31
b) Les limites .....	31
c) Autres instructions pratiques .....	32
d) Calcul théorique des distances angulaires .....	32
3.3.3. Affinement de structure plus rapide.....	33
<b>4. SQUEEZE .....</b>	<b>34</b>
4.1. Introduction .....	34
4.2. La théorie sur SQUEEZE .....	34
4.3. La procédure PLATON SQUEEZE .....	36
4.3.1. Détermination de la région accessible au solvant ( $V_g$ ) .....	37
4.3.2. Utilisation avec SHELXL.....	38
4.3.3. Limites de SQUEEZE .....	39
4.4. Applications sur une cage auto-assemblée par les métaux : exemple avec la cage dimère.....	40
4.4.1. Affinement de la cage dimère.....	40
4.4.2. Calcul du nombre de molécules de solvants.....	42
<b>5. Descriptions structurales des ligands et cages correspondantes.....</b>	<b>45</b>
5.1. Dérivés à base de ligand truxène .....	45
5.1.1. Structure cristalline de <i>syn</i> -Trux3Bu3Pyr .....	45
5.1.2. Structure cristalline d' <i>anti</i> -Trux3Bu3Pyr.....	48
5.2. Cages à base de ligand truxène .....	50
5.2.1. Structure cristalline de la cage monomère.....	50
5.2.2. Structure cristalline de la cage dimère .....	53
<b>6. Conclusion.....</b>	<b>57</b>
CHAPITRE II : ETUDES STRUCTURALES DE NOUVEAUX SELS DE RADICAUX CATIONS AVEC LES ANIONS $Ta_2F_{10}O^{2-}$ , $ReF_6^-$ ET LES MELANGES D'ANIONS $MF_6^-$ (M = Ta, Re, P) .....	59
Introduction .....	61
<b>1. L'anion <math>Ta_2F_{10}O^{2-}</math> : sa découverte et son rôle structurant dans les sels de radicaux cations .....</b>	<b>64</b>
1.1. Introduction .....	64
1.2. Synthèse et étude structurale de $(n-Bu_4N)TaF_6$ .....	65
1.3. Synthèse et étude structurale de $(n-Bu_4N)_2Ta_2F_{10}O$ .....	68
1.4. Synthèse et caractérisations de $(TMTTF)_3Ta_2F_{10}O$ et $(TMTSF)_3Ta_2F_{10}O$ .....	71

1.4.1.	Synthèse et études structurales de $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ et $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .....	71
1.4.2.	Mesures de conductivité .....	75
1.4.3.	Structure électronique.....	76
1.5.	Synthèse et caractérisations de $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .....	79
1.5.1.	Synthèse et étude structurale de $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .....	79
1.5.2.	Mesures de conductivité .....	82
1.5.3.	Structure électronique.....	83
1.6.	Synthèses et caractérisations de $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ et $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .....	86
1.6.1.	Synthèses et études structurales de $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ et $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .....	86
1.6.2.	Mesures de conductivité .....	90
1.6.3.	Structure électronique.....	91
1.7.	Synthèses et étude structurale de $(o\text{-DM-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .....	92
1.8.	Conclusion .....	97
<b>2.</b>	<b>Nouveaux matériaux conducteurs avec des anions hexafluorés.....</b>	<b>99</b>
2.1.	Introduction .....	99
2.2.	De nouveaux alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	100
2.2.1.	Synthèse et caractérisation des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	100
2.2.2.	Mesures de conductivité des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	106
2.3.	De nouveaux alliages $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	107
2.3.1.	Synthèse et caractérisation des phases $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	108
2.3.2.	Synthèse et caractérisation de la phase $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	112
2.3.3.	Mesures de conductivité sur la phase nominale $\delta_o\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$ et $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	116
2.3.4.	Caractérisation de la phase $\delta_o\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$ à basse température .....	117
2.4.	Conclusion .....	120
<b>3.</b>	<b>Première phase de Bechgaard avec un anion magnétique : <math>(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6</math> .....</b>	<b>122</b>
3.1.	Synthèse et études de la phase pure $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .....	122
3.1.1.	Les sels précurseurs de $\text{ReF}_6^-$ .....	122
3.1.2.	Etudes préalables .....	124
3.1.3.	Synthèse de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .....	125
3.1.4.	Etude structurale de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .....	126
3.1.5.	Mesures de conductivité de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .....	131
3.1.6.	Etudes cristallographiques en températures de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .....	133
	a) Etudes avec huile.....	133
	b) Etudes sans huile.....	134
	c) Etudes sur poudre.....	135
3.1.7.	Etudes de spectroscopie Raman de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .....	138
3.2.	Synthèse et études des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	139
3.2.1.	Synthèse et caractérisation des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	140
3.2.2.	Mesures de conductivité des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .....	142
3.3.	Conclusion .....	144
<b>4.</b>	<b>Des composés inattendus.....</b>	<b>146</b>
4.1.	Synthèse et étude structurale de $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .....	146
4.2.	Synthèse et étude structurale de $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O})\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	150
4.3.	Synthèse et études structurales de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ .....	157
4.3.1.	Caractérisation structurale de la phase 1 à 150 K et comparaison avec la phase à 295 K.....	157
	a) Introduction.....	157
	b) Comparaisons structurales entre les phases enregistrées à 293 K, 150 K, 100 K et 120 K .....	162
4.3.2.	Caractérisation structurale de la phase 2.....	167
4.4.	Conclusion .....	171
<b>5.</b>	<b>Détermination de la distribution de charge dans les phases à base de TMTSF.....</b>	<b>173</b>
5.1.	Origine de l'étude .....	173
5.2.	Les méthodes .....	174
5.2.1.	Méthode 1 : avec les distances de liaisons $a, b, c, d$ du TMTSF .....	174

5.2.2.	Méthode 2 : avec les distances de liaisons $a$ , $b$ et $d$ du TMTSF.....	177
5.3.	Comparaison des deux méthodes.....	181
5.4.	Conclusion .....	183
<b>6.</b>	<b>Synthèse et caractérisation structurale de (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Se<sub>3</sub>), Cl.....</b>	<b>185</b>
6.1.	Etude structurale.....	186
6.2.	Conclusion .....	190
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>191</b>
<b>ANNEXE.....</b>		<b>195</b>
<b>Sommaire ANNEXE.....</b>		<b>197</b>



## Introduction générale

Cette thèse a été rédigée dans le cadre de la validation des acquis de l'expérience (VAE). En tant qu'ingénieure d'études depuis 23 ans, et donc personnel d'appui à la recherche, j'apprécie de rendre service aux chercheurs, enseignant-chercheurs, doctorants et autres collaborateurs publics ou privés en les accompagnant par un service approfondi d'analyses cristallographiques. En effet, au sein de la SFR Matrix et du laboratoire MOLTECH-Anjou, je suis la seule personne d'appui à la recherche à maîtriser l'utilisation des diffractomètres et à caractériser une partie des échantillons cristallisés du laboratoire. Ainsi, j'interviens dans les activités scientifiques des cinq équipes de recherche (quatre en chimie et une en physique) que compte le laboratoire MOLTECH-Anjou, dont les activités sont les suivantes :

- L'équipe CIMI (Chimie Inorganique, Matériaux et Interfaces), dirigée par le Dr. Narcis Avarvari, développe des thématiques autour de la chimie moléculaire et supramoléculaire, la chimie de coordination, l'ingénierie cristalline, les matériaux moléculaires multifonctionnels organiques associant chiralité et tétrathiafulvalènes, de matériaux hybrides organiques-inorganiques tels que les pérovskites hybrides pour la conversion photovoltaïque.
- L'équipe ERDySS (Electrochimie, Réactivité, Dynamique et Structuration de Surfaces), dirigée par le Pr. Tony Breton, développe une méthodologie fondamentale basée sur des méthodes électrochimiques pour étudier les relations entre propriétés d'une molécule en solution *vs* immobilisée en milieu confiné, *i.e.* monocouches auto-assemblées (SAMs) ou multicouches. Cette approche est valorisée par l'étude de la réactivité interfaciale par transduction électrochimique et électrocatalyse.
- L'équipe SCL (Systèmes Conjugués Linéaires), dirigée par le Dr. Lionel Sanguinet, est spécialisée en synthèse organique et physico-chimie de systèmes conjugués pour l'électronique organique, de matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque et aux propriétés d'émission, de matériaux d'électrode à base de polymères conducteurs électro-générés, électronique et interrupteurs moléculaires.
- L'équipe SAMSON (Spectroscopie Atomique et Moléculaire, Structuration de surface et Optique Non linéaire), dirigée par le Pr. Régis Barillé, s'intéresse aux interactions moléculaires en milieux dilués et denses, à la structuration moléculaire photo-induite sur films minces organiques et au diagnostic des propriétés optiques non-linéaires.
- L'équipe S<sub>2</sub>OMaF (Synthèse Organique et Supramoléculaire de Matériaux Fonctionnels), dirigée par le Dr. Sébastien Goeb, est spécialisée dans le développement de matériaux fonctionnels ayant des propriétés optiques et/ou électroniques spécifiques. Ses champs de compétences tournent autour de la chimie organique et supramoléculaire de structures discrètes fonctionnelles auto-assemblées, d'organogels auto-assemblés photo- et électro- actifs, de foldamères électro- et photo-stimulables, et la synthèse de fullerènes et pérylène-diimides comme matériaux accepteurs d'électrons pour la conversion photovoltaïque.

Les analyses structurales par diffraction des rayons X que j'ai réalisées concernent majoritairement les groupes SCL, S<sub>2</sub>OMaF et CIMI du laboratoire, avec une répartition de mes publications à hauteur de 40%, 25% et 22% respectivement dans ces groupes. Les 13% restant ont été publiées avec d'autres laboratoires internes ou externes à l'Université d'Angers.

Ce mémoire traite principalement de la manière avec laquelle les résultats cristallographiques de deux thématiques de recherches indépendantes ont été obtenus en se focalisant sur la démarche scientifique suivie.

Dans le premier chapitre, je m'intéresse aux difficultés que j'ai rencontrées pour caractériser les cristaux de cages de coordination auto-assemblées par les métaux développées dans le groupe S<sub>2</sub>OMAF. Je décris ainsi les outils et techniques de sélections de cristaux que j'ai mis au point et une stratégie d'affinement de structure de grands édifices moléculaires de plusieurs centaines d'atomes indépendants. Je discute également des aspects théoriques du programme SQUEEZE et son application sur les cages moléculaires. Enfin, un comparatif structural entre deux ligands et les cages correspondantes est décrit.

Le second chapitre est focalisé sur une des thématiques de recherche du groupe CIMI, à savoir les matériaux moléculaires organiques conducteurs. Je m'intéresse tout d'abord à la mise en évidence d'un nouvel anion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>, les difficultés à le synthétiser et son rôle structurant dans l'arrangement cristallin lorsqu'il est électro-cristallisé avec différents donneurs organiques à base de tétrathiafulvalène (TTF) ou tétraméthyltétrasélénafulvalène (TMTSF). Dans un deuxième temps, les caractéristiques structurales et les propriétés de conduction de nouveaux matériaux conducteurs avec des anions hexafluorés sous forme pure ou sous forme d'alliage d'anions connus (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, TaF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ont été comparés aux phases pures correspondantes. Toute la méthodologie de synthèse, de caractérisation structurale à différentes températures, et les mesures de propriétés physiques seront détaillées pour la première phase de Bechgaard incorporant l'anion magnétique ReF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Nous décrivons des composés secondaires, issus des précédentes synthèses avec des particularités, tant au niveau structurales que des anions. Enfin, par analogie à des études de détermination de la distribution de charge dans les matériaux conducteurs à base de TTF ou BEDT-TTF, nous appliquerons les mêmes méthodologies afin de déterminer si ces algorithmes s'appliquent sur les phases à base de TMTSF. Cette étude a été menée à partir de nos propres structures et de celle de la base de données structurale de Cambridge (CSD).

Pour finir, je décrirai le sel de radical cation que j'ai synthétisé pendant la rédaction de ce mémoire, issu de la décomposition du TMTSF et associé à l'anion Cl<sup>-</sup>.

# **Chapitre I : Caractérisation de cages de coordination auto-assemblées par diffraction des rayons X**





# 1. Les édifices auto-assemblés

## 1.1. Introduction

Les structures discrètes auto-assemblées dirigées par les métaux sont des édifices de grande taille dont la caractérisation nécessite le recours à plusieurs techniques complémentaires (RMN  $^1\text{H}$  et DOSY, spectrométrie de masse). Pour élucider la structure précise des composés, la diffraction par les rayons X constitue la technique de choix. Toutefois, les cristaux sont généralement difficiles à obtenir et se dégradent rapidement en perdant leur cristallinité. Cela s'explique par la désorption de molécules de solvants piégées dans les cavités. J'ai caractérisé environ 35 structures moléculaires de type « cage » depuis 2011, dont 25 sont publiées. Quelques-unes de ces structures cristallographiques avec le détail des molécules utilisées pour les concevoir sont présentées dans le Tableau I.1.1. La particularité de ces édifices réside dans le fait que les cristaux sont très sensibles à la décomposition, et nécessitent la mise en œuvre de techniques particulières pour sélectionner les cristaux, outils et techniques que je décrirai par la suite. De plus, les cages comprennent beaucoup d'atomes indépendants et, en fonction de la symétrie et du nombre de cages par maille, ces systèmes cristallisent avec des paramètres de maille élevés dans les trois directions de l'espace avec généralement un pouvoir diffractant faible à grand angle. Les enregistrements des données cristallographiques sont donc très longs, de l'ordre de plusieurs jours, et nécessitent au préalable une sélection méticuleuse du cristal. Enfin, je ne présenterai dans ce chapitre que le travail d'analyse des données que je pratique actuellement. Je décrirai les particularités d'un affinement de structure de cage avec notamment la description et l'utilisation du logiciel SQUEEZE qui permet, pour les composés dont le solvant et les anions sont désordonnés, de s'affranchir de leur contribution dans la structure. Pour cette partie, je prendrais comme exemple une cage auto-assemblée à base d'un ligand truxène et d'un complexe de ruthénium.

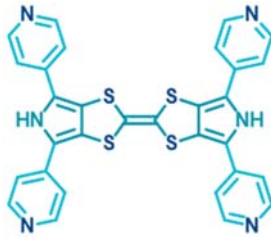
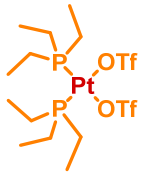
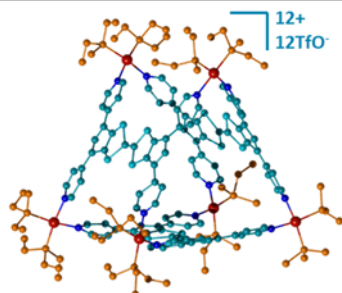
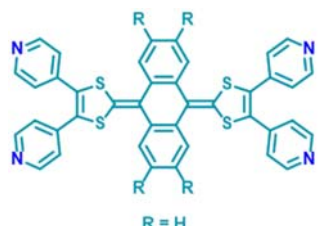
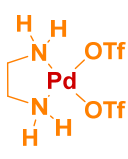
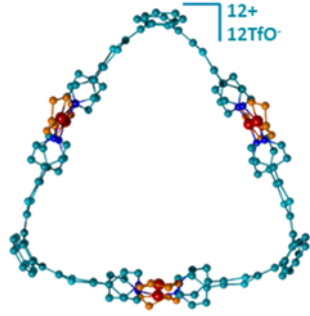
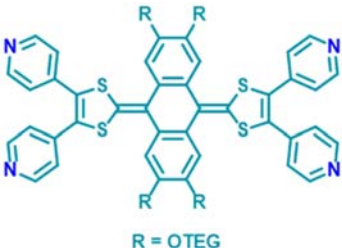
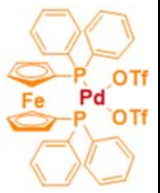
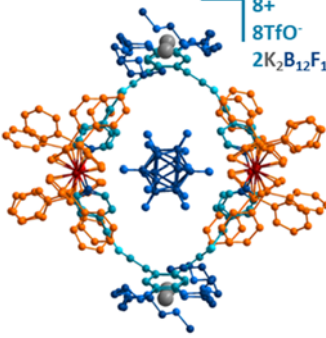
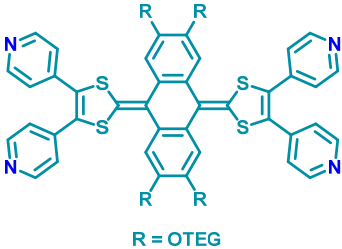
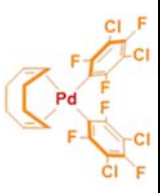
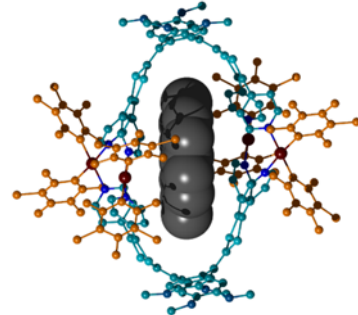
Ligand	Complexe	Paramètres cristallins	Structures cristallographiques
		$C_{162}H_{234}N_{18}O_{75}P_{12}Pt_6S_{12}$ <i>Pnma</i> $a = 41.62(1) \text{ \AA}$ $b = 34.203(4) \text{ \AA}$ $c = 19.61(1) \text{ \AA}$ $V = 27915(16) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $R1 = 0.1862$	 1
		$C_{136}H_{120}F_{12}N_{24}O_{12}Pd_6S_{16}$ <i>P2<sub>1</sub>/n</i> $a = 23.4015(2) \text{ \AA}$ $b = 34.9475(2) \text{ \AA}$ $c = 39.9599(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91.391(1)^\circ$ $V = 32670.5(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $R1 = 0.0917$	 2
		$C_{300}H_{302}B_{24}F_{48}Fe_4K_4N_{18}O_{70}$ $P_8Pd_4S_{16}$ <i>P-1</i> $a = 21.153(4) \text{ \AA}$ $b = 21.843(2) \text{ \AA}$ $c = 22.896(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 115.08(1)^\circ$ $\beta = 107.19(2)^\circ$ $\gamma = 94.65(1)^\circ$ $V = 8889(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$ $R1 = 0.1975$	 3
		$C_{226}H_{226}Cl_{16}F_{24}N_{26}O_{68}Pd_4S_8$ <i>P-1</i> $a = 17.8945(6) \text{ \AA}$ $b = 19.5103(6) \text{ \AA}$ $c = 20.5070(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.134(2)^\circ$ $\beta = 99.808(3)^\circ$ $\gamma = 110.635(3)^\circ$ $V = 6587.2(4) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$ $R1 = 0.1165$	 4

Tableau I.1.1: Représentation de plusieurs cages obtenues par auto-assemblage de ligands et de complexes, caractérisées sur le diffractomètre du laboratoire ou à Synchrotron Soleil.

<sup>1</sup> S. Bivaud, J.Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb and M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134** (29), 11968-11970.

<sup>2</sup> S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, F. Pop and M. Sallé. *Beilstein J. Org. Chem.* 2015, **11**, 966-971.

<sup>3</sup> V. Croué, S. Goeb, G. Szalóki, M. Allain and M. Sallé. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, **55** (5), 1746-1750.

<sup>4</sup> G. Szalóki, V. Croué, V. Carré, F. Aubriet, O. Alévêque, E. Levillain, M. Allain, J. Arago, E. Orti, S. Goeb and M. Sallé. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **56** (51), 16272-16276.

## 1.2. Généralités

La méthodologie d'auto-assemblage assistée par les métaux<sup>5</sup> a été décrite pour la première fois en 1990 par le groupe de M. Fujita.<sup>6</sup> Elle s'appuie sur le caractère labile de la liaison de coordination entre un métal et un ligand, ce qui permet la synthèse d'édifices moléculaires discrets sous contrôle thermodynamique. Les édifices ainsi obtenus sont bi- ou tridimensionnelles et de dimensions et géométries variées. On retrouve entre autre des carrés,<sup>6</sup> octaèdres,<sup>7</sup> triangles,<sup>8</sup> prismes,<sup>9</sup> ou encore ellipses,<sup>10</sup>... qu'il est possible d'atteindre en faisant varier la nature du métal et du ligand. Dans la multitude de combinaisons possibles, une approche basée sur l'utilisation de complexes précurseurs bimétalliques (Schéma I.1.1) a été étudiée dans l'équipe S<sub>2</sub>OMaF. Elle permet d'accéder à des auto-assemblages dans lesquels deux ligands se font face. En faisant varier la nature du ligand espaceur du complexe bis-métallique (typiquement oxalatoRu, benzoRu, naphtoRu ou tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazineRh (tpphzRh)), il est possible de moduler la distance entre les ligands et donc la taille de la cavité.<sup>11</sup> Si cette distance est supérieure à 7 Å, l'encapsulation de molécules aromatiques planes est possible.<sup>12,13</sup> C'est avec cet objectif qu'ont été conçus les édifices présentés par la suite à base d'un ligand truxène et du complexe bis-métallique **NaphtoRu**.

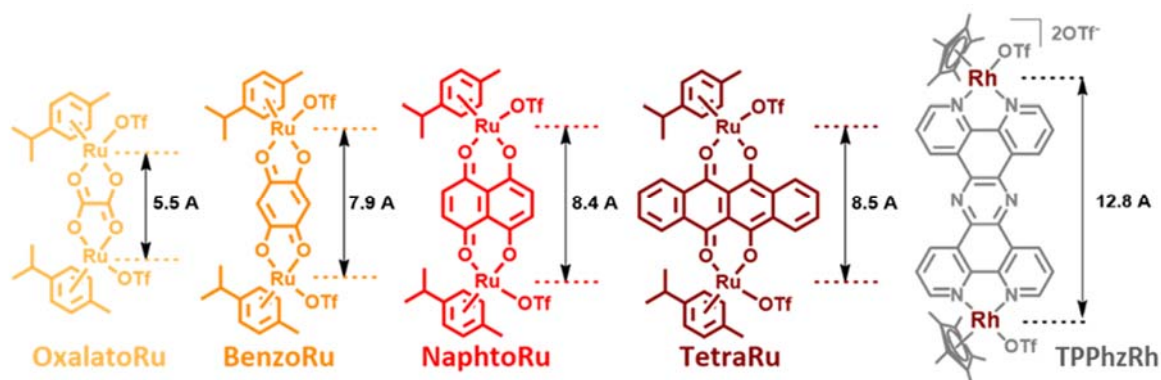


Schéma I.1.1 : Représentation de différents complexes bis-métalliques de ruthénium

<sup>5</sup>.a) Y. Sun, C. Chen, J. Liu and P.J. Stang. *Chem. Soc. Rev.* 2020, **49** (12), 3889–3919.

b) T. R. Cook and P. J. Stang. *Chem. Rev.* 2015, **115** (15), 7001-45.

c) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee and P. J. Stang. *Chem. Rev.* 2011, **111** (11), 6810-918.

<sup>6</sup> M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 5645-5647.

<sup>7</sup> M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi and K. Ogura, *Nature*, 1995, **378**, 469-471.

<sup>8</sup> J.-Y. Balandier, M. Chas, S. Goeb, P.I. Dron, D. Rondeau, A. Belyasmine, N. Gallego and M. Sallé, *New. J. Chem.* 2011, **35**, 165-168.

<sup>9</sup> S. Bivaud, J.-Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb and M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 11968-11970

<sup>10</sup> S. Bivaud, S. Goeb, V. Croue, P.I. Dron, M. Allain and M. Salle, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**(27), 10018-10021

<sup>11</sup> P. Govindaswamy, G. Süß-Fink and B. Therrien, *Organometallics*. 2007, **26**, 915-924.

<sup>12</sup> Y.-F. Han, W.-G. Jia, W.-B. Yu and G.-X. Jin, *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 3419-3434.

<sup>13</sup> J. Mattsson, O. Zava, A. K. Renfrew, Y. Sei, K. Yamaguchi and P. J. Dyson, *Dalton Trans.* 2010, **39**, 8248-8255.

### 1.3. Synthèse du ligand

Le truxène (**1**) ou 10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a ; 1',2'-c]fluorène, est une molécule polyaromatique heptacyclique présentant une symétrie  $C_3$ , et sur lequel il est facile d'introduire des groupements chélatants tels que la pyridine. La planéité et la polyaromaticité de sa structure le prédestinent à former des liaisons intermoléculaires fortes de type  $\pi$ - $\pi$ , qui le rendent quasi insoluble. Comme le truxène possède des ponts méthylènes en position 5, 10 et 15, il est possible de fonctionnaliser ces carbones  $sp^3$  par des chaînes alkyles solubilisantes et permettant d'éviter son agrégation. Ainsi a été synthétisé le ligand dérivé du truxène, fonctionnalisé avec trois chaînes butyles<sup>14</sup> et trois groupements pyridyles que je nommerai **Trux3Bu3Pyr** et qui est présenté sur le Schéma I.1.2. Le ligand **Trux3Bu3Pyr** a peut être obtenu sous deux formes, *anti* et *syn*, mais seule la forme *syn* a été utilisée pour la formation des cages car elle permet de bien différencier les deux faces du ligand, de générer des cavités permettant l'insertion d'invités et de former des espèces entrelacées.

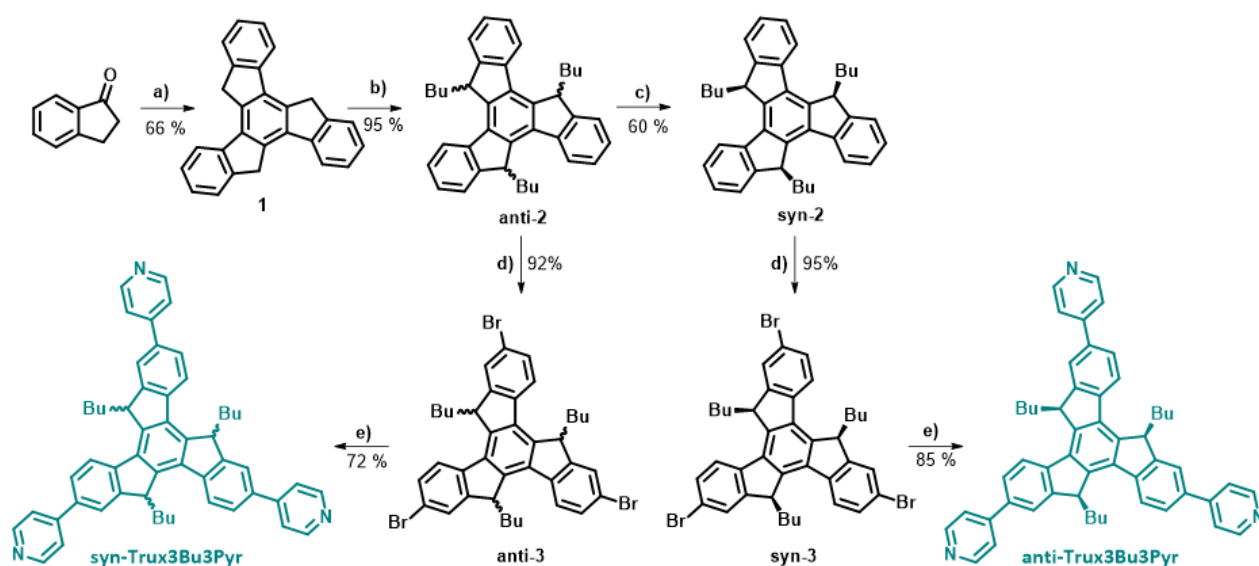


Schéma I.1.2 : Synthèse du truxène et du dérivé truxène. a) APTS.H<sub>2</sub>O, acide propanoïque, 1,2-dichlorobenzène, 20h, 105 °C ; b) *n*-BuLi, 1-bromobutane, THF, 18h, -78°C à t.a ; c) *t*-BuOK, *t*-BuOH, 1h, 90 °C ; d) Br<sub>2</sub>, dichlorométhane, une nuit, t.a ; e) Acide 4-pyridineboronique, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), toluène, éthanol, 72 h, 90°C.

### 1.4. Synthèse des cages

La synthèse de ces édifices s'opère en solution, dans le méthanol, à 50°C pendant une nuit par réaction entre 2 équivalents de ligand **Trux3Bu3Pyr** et 3 équivalents de cations métalliques Ru(II) (**NaphtoRu**). (Figure I.1.1). Selon la concentration, deux systèmes peuvent être obtenus sélectivement, une cage isolée (que j'appellerai monomère) ou deux cages entrelacées à l'image d'un caténane (appelée dimère). Les

<sup>14</sup> Thèse de Stéphane DIRING, Université de Strasbourg, 2009

études cristallographiques de ces motifs (ligands et cages) sont présentées dans le paragraphe I.5. Ces édifices ont été synthétisés dans le groupe du Dr. Sébastien Goeb.

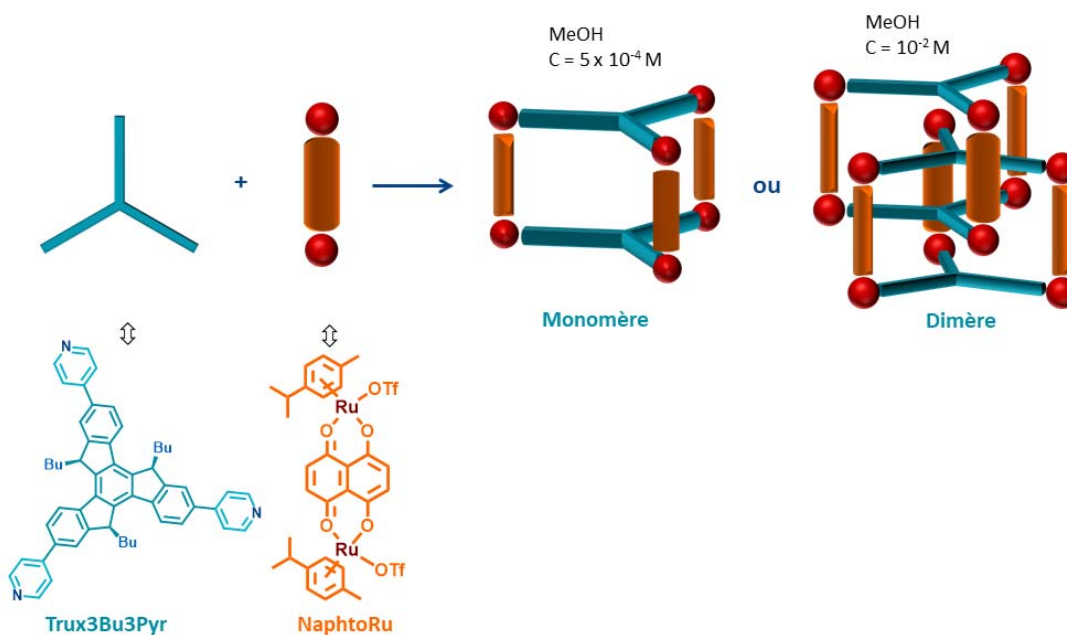


Figure I.1.1 : Représentation schématique du processus d'obtention des cages (auteur : Dr. Sébastien Goeb)

## 1.5. Méthodes de cristallisation

La plupart des monocristaux de cage sont obtenus par diffusion lente liquide-gaz. L'édifice moléculaire est solubilisé dans un solvant adéquat (MeOH, CH<sub>3</sub>CN, Acétone) dans un petit flacon, qui est inséré ouvert dans un flacon plus grand contenant un solvant dans lequel le composé n'est pas soluble (Et<sub>2</sub>O, MeOtBU, IPr<sub>2</sub>O, AcOEt...). Ce dernier est alors fermé hermétiquement.

Dans certains cas la diffusion liquide-liquide est plus efficace. Ce protocole s'opère généralement en tube de cristallisation (dimension équivalente aux tubes RMN). Le composé est solubilisé dans l'un des solvants décrits dans le paragraphe précédent. Celui-ci est alors gelé dans l'azote liquide puis le contre solvant est ajouté avant que le tube ne soit fermé hermétiquement.

Sous l'effet du contre-solvant, après généralement une à deux semaines de diffusion, l'assemblage précipite ou comme attendu cristallise avec insertion de solvant ou de contre-solvant dans le cristal.

## 2. Sélection d'un cristal

Les premiers essais de prélèvement d'un cristal de cage menés sans précautions particulières sous stéréomicroscope ont conduit en quelques secondes à leur décomposition avec l'apparition de nombreuses fissures sur leur surface. Les clichés de diffraction réalisés à 150 K sous un flux d'azote sur le diffractomètre ont montré des tâches de diffraction diffuses et seulement à bas angle  $\theta$ . Il était donc nécessaire de mettre en place un protocole spécifique et adapté à la fragilité de ces cristaux aussi bien pour leur sélection que leur transport jusqu'au flux d'azote froid du diffractomètre qui permet ensuite de les conserver dans un état stable pendant plusieurs jours.

### 2.1. Outils de sélection de cristaux

Les techniques de sélection des cristaux ont nettement évolué : il y a quelques années, les cristaux étaient collés sur une tige fine en verre avec de la colle forte à prise rapide, ce qui nécessitait d'avoir de nombreux supports et d'attendre que le cristal soit bien collé avant de l'analyser. Dorénavant, moyennant un coût supplémentaire, on peut attraper les cristaux rapidement à l'aide de boucles en plastique réutilisables, comme les boucles de chez Hampton Research<sup>15</sup> ou les plumes en capton de chez MiTeGen<sup>16</sup> (Figure I.2.1). Les boucles d'Hampton Research d'un diamètre de 10 à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'un diamètre d'ouverture de 0.1 à 1 mm et celles de MiTeGen avec un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  jusqu'à 1 mm permettent de « pêcher » les cristaux sans les abîmer. Les boucles sont montées sur une tige métallique, insérées dans une base magnétique s'adaptant sur une tête goniométrique classique, équipée également d'un adaptateur magnétique. Pour que le cristal s'agrippe sur la boucle, une huile visqueuse cryoprotectrice de type Paratone®<sup>17,18</sup> (Product Name and Number : Parabar 10312 – HR2-643) peut être utilisée. L'utilisation d'huile permet de protéger le cristal de la désolvatation et de réduire l'exposition à l'air. Il faut cependant utiliser l'huile avec parcimonie car trop d'huile autour du cristal crée de la diffusion de bruit de fond plus élevée à bas angle sur les clichés de diffraction et pour des analyses à température ambiante, un surplus d'huile peut faire glisser le cristal le long de la boucle et le sortir du faisceau de rayons X. Cette huile est cependant trop épaisse pour manipuler les échantillons rapidement et pas assez inerte pour les cristaux sensibles tels que ceux des cages. Après nous être renseigné auprès de chercheurs travaillant sur des cristaux sensibles, nous avons utilisé une huile perfluorée plus fluide et plus inerte (faible tension surfacique) vis-à-vis des cristaux du type Flomblin® Y<sup>19</sup> (Numéro CAS 69991-67-9). Différentes huiles de type Fomblin® sont accessibles sur le marché avec des viscosités cinématiques différentes. Par exemple,

---

<sup>15</sup> Hampton Research, 34 Journey Aliso Viejo, CA 92656-3317 USA. <https://hamptonresearch.com/>

<sup>16</sup> MiTeGen, 95 Brown Rd, MS 1034, Suite 183, Ithaca, NY 14850. <https://www.mitegen.com/>

<sup>17</sup> H. Hope, *Acta Cryst.*, 1988, **B44**, 22-26

<sup>18</sup> Paratone® is a registered trademark of Chevron Corporation :Chevron Oronite Company LLC 6001 Bollinger Canyon Rd San Ramon, California 94583-2324 U.S.A, <https://www.oronite.com/products-technology/viscosity-modifiers/paratone.aspx>

<sup>19</sup> <https://www.solvay.com/en/brands/fomblin-pfpe-lubricants/literature>



la Flomblin® Y que nous utilisons a une viscosité de 276 cSt (centiStokes, 1 cSt = 1 mm<sup>2</sup>/s) à 20°C, mais la viscosité de la Flomblin® peut varier entre 38 et 1850 cSt à 20°C (ou 47 cSt à 100°C), contre 641 cSt à 100°C pour la Paratone® N (équivalent sans doute à plus de 10000 cSt à 20°C – données non vérifiées obtenues par extrapolation d’une courbe viscosité/température des huiles Fomblin®).

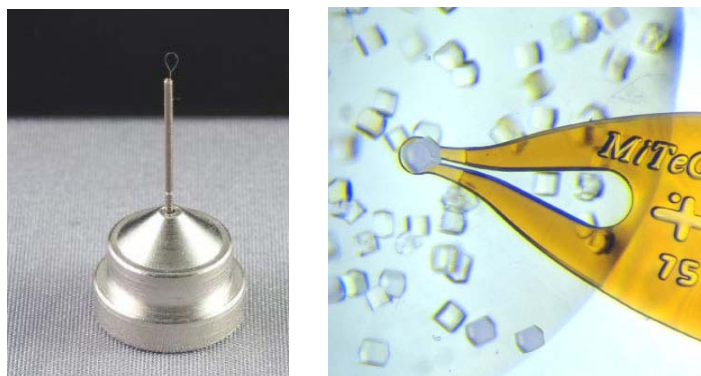


Figure I.2.1 : (gauche) boucle de chez Hampton Research ; (droite) boucle de chez MiTeGen. (Photos issues de leur site Web, ref 15,16)

## 2.2. Techniques de sélection de cristaux

Plusieurs méthodes ont été testées pour éviter la dégradation des cristaux en dehors du solvant avec pour objectif principal de réduire le temps entre le prélèvement et le placement sous flux d’azote. L’idéal est de positionner le microscope qui servira au prélèvement du cristal au plus près de la cage du diffractomètre.

**a)** La première méthode consiste à conserver les cristaux dans leur solvant et à prélever un cristal dans un fin tube capillaire en verre avec son solvant. Toutefois, les différents essais ne nous ont pas permis de ne prélever qu’un seul cristal à la fois car ces derniers sont souvent agglutinés au fond du flacon ou du tube de cristallisation. De plus, le solvant est parfois très foncé et ne nous permet pas une observation et une sélection rapide d’un cristal. Également, le solvant qui a solubilisé l’assemblage moléculaire est toujours présent et il y a un risque de re-dissoudre le cristal dans le solvant lors de la manipulation.

**b)** Pour les cristaux nageant dans un solvant transparent ou faiblement coloré, on peut en aspirer une très faible quantité directement dans leur solvant avec une pipette pasteur et les déposer directement dans une boîte en pétri en verre contenant l’huile fluide pour les prélever. De cette façon, les cristaux restent le plus longtemps possible dans leur solvant. En revanche, ils ont tendance à beaucoup bouger sans doute à cause de l’évaporation du solvant. Il faut donc les prélever rapidement en les faisant passer entre l’interface du solvant et de l’huile environnante (ce qui est parfois ardu à cause de la tension de surface entre les deux liquides).

**c)** L’huile Fomblin se caractérise par une densité très élevée (1.9 g/mL), largement supérieure à celle des solvants organiques considérés pour ce travail. Sur cette base, une autre méthode consiste à ajouter de l’huile directement dans le flacon contenant les cristaux. Celle-ci va se positionner au fond et les protéger



de la désolvatation. Le solvant surnageant est retiré avec une pipette pasteur. Ensuite, le contenu du flacon est transvasé dans une boîte de pétri en verre pour une observation et un prélèvement rapide (idéalement en quelques secondes, voire une minute).

**d)** Nous avons expérimenté une technique atypique pour les échantillons englués et ne pouvant être décollés des parois des flacons. Après avoir observé quelques beaux cristaux au travers de la paroi du flacon, on les entoure avec un feutre de couleur coté extérieur. Après avoir remplacé rapidement le solvant par l'huile (cf méthode c), on dépose le flacon ou le tube de cristallisation préalablement raccourci avec un couteau à verre dans une boîte de pétri en plastique. Une fois refermée, on casse, à l'aide d'un petit marteau, le flacon dans la boîte de pétri ! Le but est de retrouver rapidement les cristaux souvent colorés au milieu des morceaux de verre transparents et d'huile, notamment ceux qu'on avait marqué au feutre ! C'est une méthode relativement brutale pour des échantillons aussi fragiles mais elle a permis de nombreux enregistrements car elle est rapide.

**e)** Nous avons aussi utilisé l'huile fluide congelée pour augmenter la durée de vie du cristal ou maintenu l'huile congelée avec de la glace carbonique, mais la fusion de la glace carbonique créait des turbulences autour et l'huile est devenue trop visqueuse pour être manipulée. Nous avons tenté la manipulation avec de l'azote liquide directement dans la boîte de pétri mais cela générait beaucoup de vapeur d'azote ce qui empêchait l'observation du cristal et donc son prélèvement rapide.

**f)** Il existe différents systèmes pour maintenir un échantillon à basse température, mais cela devient plus complexe quand il s'agit de manipuler le cristal sous un stéréomicroscope avec une hauteur de travail réduite entre le support d'échantillon et l'objectif du microscope. Pour les matériels que j'utilise au laboratoire, dont le grossissement est suffisamment fort et qui sont équipés de filtre polarisant et d'un double éclairage épiscopique / diascopique, cette hauteur est comprise entre 3 et 4 cm. Nous avons pensé utiliser un système de refroidissement à azote liquide avec une canule qui, couplé à un contrôleur de température et de flux (comme sur un diffractomètre) pourrait refroidir l'échantillon sur le dessus/côté du support d'échantillon. Mais le flux d'azote gaz empêcherait de voir correctement les échantillons avec risque de formation de glace et serait dangereux en terme de sécurité pour les doigts du manipulateur et le risque d'asphyxie ! Différents équipements permettant la sélection d'échantillons sous microscope sous flux d'azote sont répertoriés ci-après.

### 2.3. Techniques de refroidissement de cristaux sous microscope

a) D. Stalke a développé un système de refroidissement à azote liquide<sup>20,21</sup> qui permet de refroidir et manipuler un cristal sous un stéréomicroscope de la température ambiante jusqu'à -120°C. Le module X-Temp2 (Figure I.2.2) est constitué d'un contrôleur de flux d'azote et de température, un dewar d'azote liquide incluant un évaporateur/refroidisseur. L'opération consiste à transférer avec un peu de liqueur mère, les échantillons dans une huile inerte perfluorée déposée sur une lame de microscope sous le flux d'azote du X-Temp2 permettant ensuite la manipulation et la sélection sur un support adéquat. La combinaison de flux de gaz et d'huile inertes protège les cristaux de l'humidité (glace) et de l'oxydation.



Figure I.2.2 : Système X-Temp2 de chez Stalke : à gauche : éléments séparés, à droite, système complet autour d'un stéréomicroscope et d'un ballon contenant la liqueur mère d'échantillons

Une fois sélectionné, le cristal et son support peuvent être transférés jusqu'au diffractomètre grâce à un petit système de transport en cuivre fourni par Stalke (Figure I.2.3) qu'on peut refroidir à l'azote liquide.



Figure I.2.3 : Système de transport d'échantillon proposé par Stalke

<sup>20</sup> T. Kottke and D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 615-619 ; <https://www.uni-goettingen.de/en/crystal+applicator/86674.html>

<sup>21</sup> D. Stalke, *Chem. Soc.Rev.*, 1998, **27**, 171.

Ce système nous semble très intéressant pour la manipulation et la sélection de cristaux pendant un temps suffisamment long pour pouvoir tester plusieurs échantillons sur le diffractomètre et sélectionner celui à enregistrer. En effet nous avons souvent dû choisir entre laisser un cristal dont nous n'étions pas pleinement satisfait par les images de diffraction ou tester un autre cristal au risque d'avoir un résultat moins bon et de perdre le 1<sup>er</sup> cristal voire tout le batch.

Un autre concept serait de refroidir l'échantillon par le dessous et en système ouvert.

**b)** Physitemp Instruments propose dans sa gamme d'instruments un modèle de platine thermique. Le modèle TS-4<sup>22</sup> (Figure I.2.4) comporte une platine fine en cuivre recouverte de nickel, relié à un module thermoélectrique sur un côté et pouvant être fixé sur la platine rotative du microscope. Le module est refroidi par effet Peltier via un système de circulation d'eau (avec pompe et réservoir d'eau) et régulé par un contrôleur de température pilotable par logiciel. D'autres modèles TS-4, conçus sur le même principe, permettent de contenir une boîte de pétri entre 35 et 100 mm mais la température de refroidissement ne descend pas en dessous de -15 et -5°C respectivement.

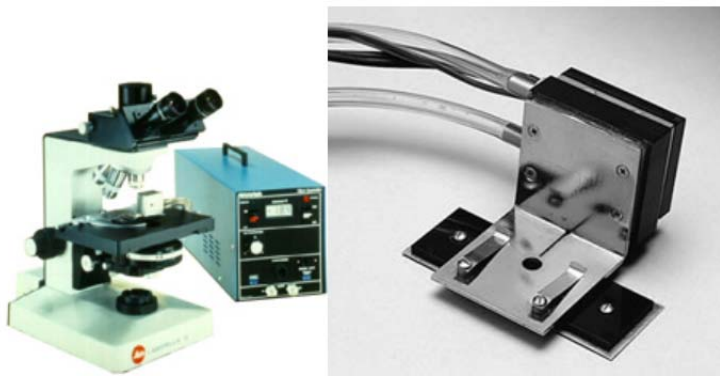


Figure I.2.4 : Platine thermique pour microscope (-20°C - +100°C)<sup>23</sup>

Nous n'avons cependant pas expérimenté ce modèle qui semble assez pratique pour la manipulation de cristaux et à priori est facile à mettre en œuvre. La gamme de refroidissement jusqu'à -20°C pour la lame de microscope ou -15°C pour celui avec la petite boîte de pétri pourrait convenir pour maintenir en vie nos échantillons.

**c)** LINKAM propose également une platine de température contrôlée de -195°C à +420°C, la LTS420<sup>24</sup>. Ce modèle (Figure I.2.5), que nous utilisons sur un microscope optique dédié à l'étude d'échantillons

---

<sup>22</sup> Physitemp Instruments LLC., 154 Huron Avenue, Clifton, New Jersey 07013, USA

<https://physitemp.com/products/heatcoolstagesmicro>

<sup>23</sup> [http://www.lintoninst.co.uk/Products/tabid/63/ProdID/595/Language/en-US/CatID/146/Heating\\_and\\_Cooling\\_Stages\\_for\\_Microscopes.aspx](http://www.lintoninst.co.uk/Products/tabid/63/ProdID/595/Language/en-US/CatID/146/Heating_and_Cooling_Stages_for_Microscopes.aspx)

<sup>24</sup> Linkam Scientific Instruments Ltd., Unit 8 Epsom Downs Metro Centre, Waterfield, Tadworth, Surrey, KT20 5LR, United Kingdom. <http://www.linkam.co.uk/lts420-features>

relativement plats sur lame de microscope est constitué d'une enceinte étanche de 2.5 cm d'épaisseur, de 17 cm de longueur et de 9 cm de largeur. La chambre de température, montée sur la platine tournante du microscope, est reliée à un contrôleur de débit d'azote, un dewar d'azote liquide et un contrôleur de température, lui-même connecté à l'ordinateur sur lequel est installé le logiciel de pilotage de la chambre.



Figure I.2.5 : Photos de notre platine de température Linkam LTS420, avec couvercle fermé (gauche), avec couvercle ouvert (droite).

Dans l'enceinte, les échantillons sont déposés sur une lame de microscope légèrement suspendue sur la paque chauffante/refroidissante (Figure I.2.5, droite) et sont recouvert d'un couvercle en argent fermant la plaque et constituant la partie four de la chambre. L'enceinte peut ensuite être fermée et mise sous atmosphère d'azote pour assurer la stabilité en température de l'échantillon. Dans notre cas, pour la manipulation de cristaux à froid, il faut travailler avec le couvercle ouvert mais la hauteur entre la lame de microscope et la partie basse de l'objectif du stéréomicroscope ne nous a pas permis de pouvoir manipuler aisément les échantillons. De plus, l'ensemble, microscope avec lumière, système de refroidissement complet, ordinateur, écran, est trop volumineux pour être déplacé régulièrement près du diffractomètre et donc le temps de transfert de l'échantillon entre le microscope et le diffractomètre peut dégrader ce dernier.

**d)** Enfin M. Solar et N. Trapp ont publié le modèle d'un appareil de refroidissement d'échantillon qui s'adapte sous un microscope : le  $\mu$ CHILL.<sup>25</sup> Cet équipement peut être entièrement fabriqué « à la maison ou dans un laboratoire » car quelques pièces peuvent être commandées dans les magasins de bricolage et le reste des pièces peut être imprimé à l'aide d'une imprimante 3D, les plans d'impression étant fournis en support d'information avec la publication. J'ai acheté et imprimé les différentes pièces et les ai assemblées pour refroidir nos échantillons sous microscope. L'appareil (Figure I.2.6) est constitué d'un dewar d'azote liquide et de deux tubulures enveloppées d'isolant thermique : la première amène le flux d'azote provenant du dewar d'azote liquide jusque sur une lame de verre placée au bout du tube sous le microscope, ce qui permet de maintenir une zone froide sous le microscope ; la deuxième plus petite provenant d'un flux d'azote gaz externe permet de mettre le dewar d'azote liquide sous pression (pour entraîner le flux d'azote

---

<sup>25</sup> M. Solar and N. Trapp , *J. Appl. Cryst.*, 2018, **51**, 541-548

liquide vers la lame de microscope) et d'éviter la formation de glace sur la lame de verre sous le microscope. Une troisième tubulure permet le passage d'un petit câble thermocouple de platine flexible dont l'embout est positionné dès la sortie du flux d'azote près de l'échantillon.

Toutes les parties de raccord en mauve sur la Figure Z ont été imprimées sur l'imprimante 3D (Ultimaker 2) de notre laboratoire avec un fil polymère d'acide polylactique (PLA).

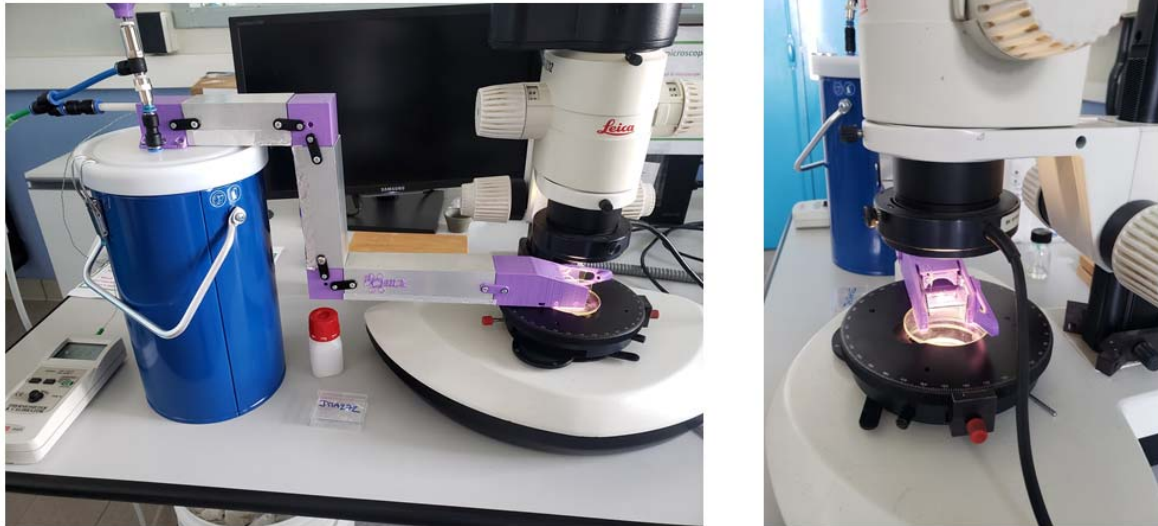


Figure I.2.6 : Appareil type  $\mu$ CHILL fabriqué dans notre laboratoire permettant le refroidissement d'échantillon sous flux d'azote gaz sous microscope

Les premiers essais ont permis d'atteindre en 30 minutes environ la température de refroidissement de 238-243K sur la plaque de verre où était déposé l'échantillon pendant environ 1 heure. La manipulation est légèrement réduite sur la gauche du microscope quand on manipule un échantillon avec la main droite ! De même la hauteur de manipulation est légèrement réduite du fait que la lame de verre est suspendue à 1 cm de la platine du microscope. Cependant pour les échantillons conservés dans leur liqueur mère ou dans l'huile fluide, le dépôt de solution contenant les cristaux sur la lame de verre n'est pas idéal car cette dernière n'est pas facilement positionnable et peut être légèrement oblique, ce qui entraîne la solution sur les côtés. J'envisage donc de faire évoluer ce système prochainement en travaillant notamment sur la zone de prélèvement avec la fabrication d'une boîte de pétri rectangulaire en verre de la dimension de la tête du  $\mu$ CHILL.

## 3. Enregistrement et analyse des données

### 3.1. Enregistrement

Une fois le cristal sélectionné et testé pour évaluer la qualité des images de diffraction, tant au niveau du contour des tâches de diffraction qu'en terme d'intensité à bas et haut angle, il faut définir une stratégie de collecte de données de diffraction (plans  $hkl$ ). La stratégie est définie automatiquement par le programme qui pilote le diffractomètre et comme les cages cristallisent dans des systèmes cristallins variés mais avec des paramètres et des volumes de maille élevés, le nombre d'images à collecter est important. De plus, comme le pouvoir diffractant de ces cristaux est faible à haut angle (Figure I.3.1), pour avoir un maximum d'informations de haute résolution ( $0.84 \text{ \AA}$ ), il faut compenser la faible diffraction par un temps d'irradiation élevé (entre 200 et 400 secondes par image à haut angle contre 50-150 secondes par image à bas angle). Pour ne pas monopoliser le diffractomètre pendant plus de deux jours consécutifs en semaine, tous les enregistrements de cristaux de cage se font durant le week-end. La sélection des cristaux a donc obligatoirement lieu le vendredi après-midi pour permettre un temps d'enregistrement d'environ 65 heures ( $> 2.5$  jours). Il n'y a que lorsque la symétrie est élevée (Système hexagonal notamment) qu'il est possible de raccourcir le temps d'enregistrement ou pour un temps identique, d'augmenter la redondance des données. Parfois, pour des symétries basses type triclinique, il est nécessaire de limiter la résolution (distance interréticulaire de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$  au lieu de  $0.837 \text{ \AA}$  en standard avec une source au cuivre ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) ou de baisser le temps d'exposition au risque de ne pas avoir d'intensité de diffraction à haut angle. L'idéal serait de s'équiper d'un nouveau diffractomètre avec une source plus brillante ou demander du temps de faisceau sur les grands instruments type Synchrotron.

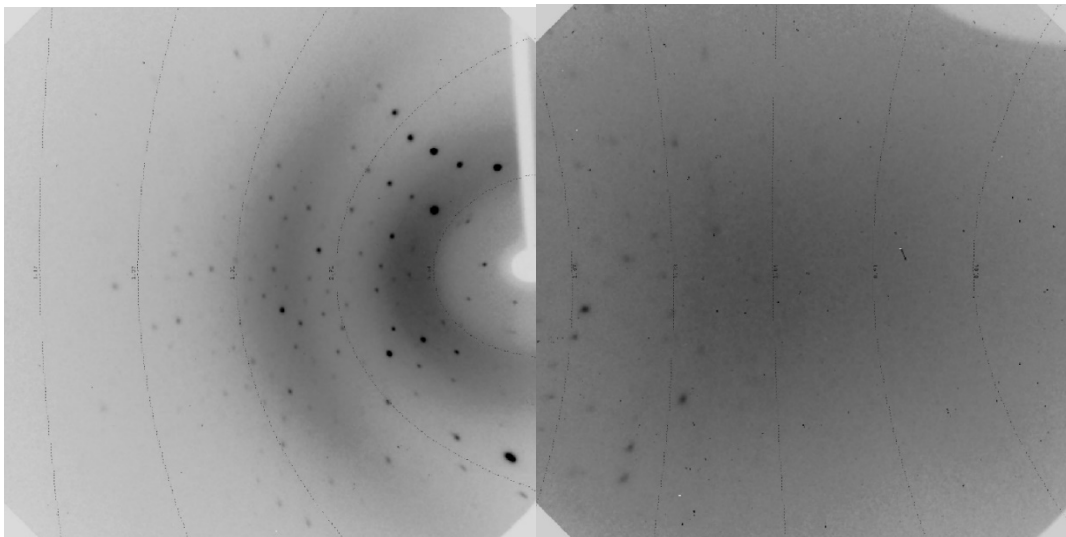


Figure I.3.1 : (gauche) Images de diffraction à bas angle  $\theta$  à 100 secondes d'exposition par image (diffraction visible jusqu'à environ  $1.40 \text{ \AA}$ ) ; (droite) Image de diffraction à haut angle  $\theta$  à 400 secondes d'exposition par image d'une cage diffraction visible jusqu'à environ  $1.04 \text{ \AA}$ )

Deux demandes de temps de faisceau ont été déposées dans ce sens, le premier projet ayant été accepté en format BAG classique au bout de 18 mois en 2013 puis un jour en 2015. Trois autres projets, déposés



via le réseau CNRS RECIPROCS, nous ont permis de réaliser de façon autonome, en 2018, 2020 et 2021, des enregistrements de données de diffraction sur plusieurs cages à Synchrotron Soleil. Cela a permis de collecter des données plus rapidement en 4-5 heures et d'augmenter légèrement les intensités de diffraction et donc la résolution mais pas de manière significative pour atteindre une résolution de 0.84 Å.

### 3.2. Introduction à la résolution de structure de cage

Le travail d'affinement d'un cristallographe est un travail personnel d'interprétation des données de diffraction par les rayons X. Il n'existe pas de protocole standardisé d'affinement de structure mais presque autant de possibilités d'affinements que de cristallographes, en tout cas en ce qui concerne l'affinement de grands ensembles moléculaires type « cage » ou toute autre structure complexe (c'est-à-dire présentant des défauts tels que du maclage ou du désordre). Pour ma part, en débutant ce travail en 2011, j'ai pensé ne pas aboutir dans ce challenge qui nécessite beaucoup de patience, de concentration et de temps comparé aux structures de petites molécules, tant en temps de travail personnel qu'en temps de calcul informatique. Il y a dix ans, les ordinateurs de calcul étaient bien sûr moins performants et affiner une structure de plusieurs centaines d'atomes nécessitait d'attendre plusieurs minutes (parfois 10 mn) entre deux cycles d'affinement. L'affinement de structure pour une cage enregistrée avec des données de moyenne qualité consiste en centaines de petits paramétrages (avec cycles d'affinement de plusieurs minutes chacun) à appliquer sur une structure et plusieurs jours de travail non consécutifs (voire semaines pour certaines) peuvent être nécessaires pour résoudre une structure donnée car plusieurs modèles peuvent être testés.

En 2011, le laboratoire a investi dans un ensemble d'ordinateurs de calcul dédié aux calculs théoriques et en 2014 le logiciel d'affinement y a été installé. Quelques lignes de commandes nouvelles à maîtriser en linux, et via un logiciel de transfert de données (FTP = File Transfert Protocol), les données sont récupérées rapidement entre deux cycles d'affinement. La première structure de cage enregistrée sur notre diffractomètre en 2011 a été finalisée et publiée en 2012<sup>26</sup> sans l'aide du serveur de calculs. Par la suite, les structures de cages résolues en 2014 et publiées en 2015<sup>27</sup> et suivantes, ont été réalisées à l'aide du serveur de calculs.

### 3.3. Résolution de structure

L'objectif d'une résolution de structure est de prouver grâce à différents facteurs de qualité que le modèle de molécule présenté (la molécule étant définie par la nature de ses atomes, leurs coordonnées cristallographiques et leurs agitations) est en accord avec les intensités de diffraction extraites du cristal

---

<sup>26</sup> S. Bivaud, J.Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb and M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134** (29), 11968-11970.

<sup>27</sup> S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, F. Pop and M. Sallé. *Beilstein J. Org. Chem.* 2015, **11**, 966-971.

contenant la molécule. Pour évaluer ces critères de qualité, on doit vérifier le fichier d'affinement final (fichier CIF (Crystallographic Information File) sur le site de l'IUCr<sup>28</sup> (International Union of Crystallography) grâce au module checkCIF et s'assurer que la structure ne présente pas ou peu d'alerte de type A (voire B) ou sinon, il faut les justifier.

Par la suite, je vais présenter les différentes étapes pour affiner une structure moléculaire type « cage ». Cette méthodologie n'engage que moi, elle n'est certainement pas parfaite, pourra sans doute être améliorée, allégée à l'avenir. Le programme d'interface que j'utilise pour trouver une solution, affiner les structures et analyser les données de diffraction des cristaux est WinGX<sup>29</sup> et toutes les figures suivantes sont issues de l'éditeur graphique (SXGRAPH) implémenté dans WinGX. Ce logiciel gratuit est soumis à une licence pour les utilisateurs académiques et peut être téléchargé sur le site de WinGX<sup>30</sup>.

### 3.3.1. Solution et affinement de structure

La première étape d'une résolution de structure consiste à trouver une solution, c'est-à-dire un modèle structural en adéquation avec les intensités de diffraction.

Pour trouver une solution, il existe différents logiciels qui ont tous fait leur preuve et qui sont intégrés dans les programmes d'affinement de structure courants. Quand un logiciel ne donne pas de solution de modèle, avant de modifier les paramétrages standard, il est plus simple de tester un deuxième ou troisième logiciel<sup>31</sup>.

En premier lieu, j'ai utilisé les logiciels qui appliquent les principes des méthodes directes pour trouver une solution de structure et principalement SHELXS<sup>32</sup>, puis j'ai privilégié ceux qui utilisent les méthodes de doubles-espace d'inversion de charge (Charge Flipping) tel que Superflip<sup>33</sup> et dorénavant j'utilise systématiquement le programme qui emploie un nouvel algorithme de double-espace pour résoudre le problème de phase, SHELXT<sup>34</sup> car le modèle est bien mieux caractérisé visuellement (plus d'atomes bien placés et de nature bien définie).

La Figure I.3.2 montre la différence de qualité obtenue lors de la détermination d'une solution pour la cage dimère en utilisant la version de 2013 de SHELXS et celle de 2018 de SHELXT.

On remarque une nette amélioration de la qualité du modèle obtenu avec SHELXT mais comme ce logiciel utilise une méthode itérative pour trouver une solution, cela prend un peu plus de temps également.

Il est parfois difficile de pouvoir observer distinctement un modèle ressemblant à la molécule synthétisée et donnée sous forme d'un document Chemdraw ! Mais quand on a la chance de distinguer une molécule ou une amorce de molécule d'environ 300 atomes, il faut ensuite attribuer la bonne nature aux atomes (C, N, O, S, Ru...) avec des numéros d'atomes aléatoires car le logiciel a classé les atomes en fonction de leur

---

<sup>28</sup> <https://checkcif.iucr.org/>

<sup>29</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 2012, **45**, 849-854.

<sup>30</sup> <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/wingx/>

<sup>31</sup> A. van der Lee, *J. Appl. Cryst.*, 2013, **46**, 1306-1315.

<sup>32</sup> G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, **A64**, 112-122.

<sup>33</sup> L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 786-790.

<sup>34</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **A71**, 3-8.



densité électronique et à cause de données expérimentales de qualité insuffisante, il a inversé la nature de certains atomes.

Visuellement, s'il y a beaucoup d'atomes à renommer, la tâche peut prendre un temps certain.

Je laisse les atomes ou ensembles d'atomes autour des molécules principales et je lance le premier affinement de structure avec SHELXL<sup>35</sup>.

Cette étape consiste à comparer les facteurs de structure calculés ( $F_c$ ) à partir du modèle affiné aux intensités de diffraction observées (ou  $F_o$  = facteurs de structure observés). Le résultat de ce calcul présente de nouveau le modèle normalement amélioré ou pas et également la densité électronique résiduelle permettant de positionner de nouveaux atomes (non visibles lors de la recherche de solution).

En effet pendant l'affinement, les atomes ont la possibilité de bouger à un endroit différent soit pour former un meilleur modèle de molécule, soit pour créer d'autres fragments de molécules comme les anions et ou le solvant.

L'étape suivante consiste à remodeler la structure avec la bonne nature d'atomes, de renommer si possible les atomes par ordre croissant et d'ajouter quelques atomes supplémentaires à l'endroit des pics de densité électronique (Figure I.3.3).

Lors de la numérotation, il est important de bien connaître la formule brute du ligand et des anions de façon à ce que le numéro du dernier atome corresponde exactement au nombre exact d'atomes attendus pour le ligand puis à la somme des atomes dans la formule. Toute erreur de numérotation ou oubli d'atomes à numéroter oblige à reprendre la numérotation à l'endroit où elle a été erronée.

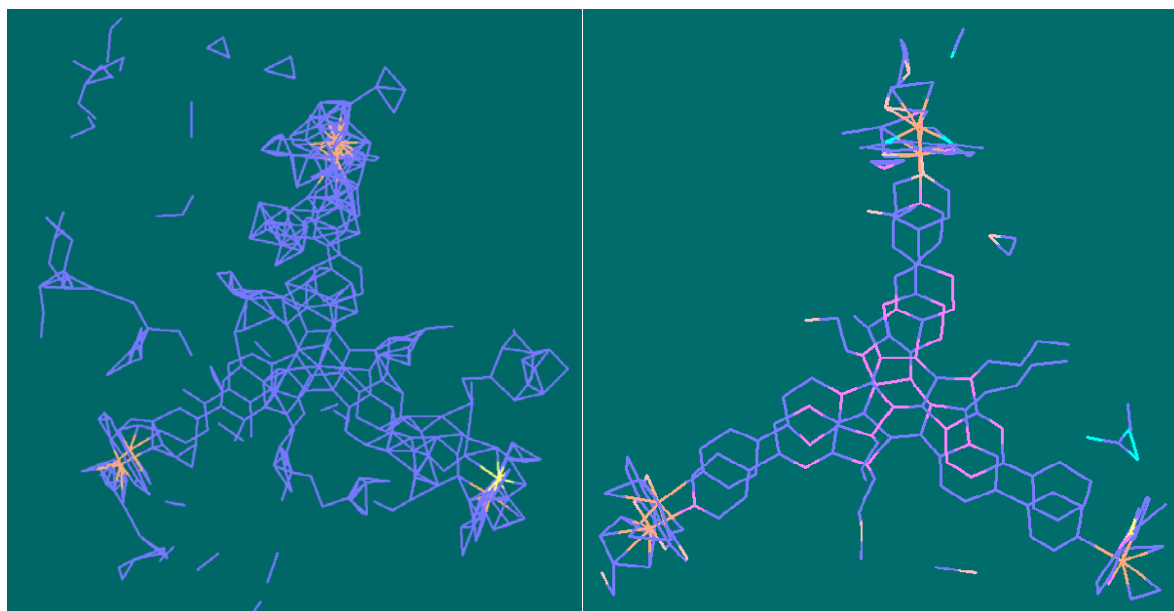


Figure I.3.2 : différence de solution pour la détermination de la structure du dimère entre les logiciels SHELXS (V2013/1) à gauche et SHELXT (V2018/2) à droite

---

<sup>35</sup> G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **C71**, 3–8.

Par exemple pour une formule du type  $C_{224}H_{278}F_{18}N_6O_{50}Ru_6S_6$  ou autrement définie par  $2(C_{54}H_{51}N_3)$ ,  $3(C_{30}H_{32}O_4Ru_2)$ ,  $6(CF_3SO_3)$ ,  $20(CH_3OH)$ , il faut que le dernier atome de carbone du premier ligand porte le numéro 54, et que le dernier atome de carbone du 2<sup>ème</sup> ligand le numéro 108. Si tous les atomes ne sont pas visibles sur la molécule principale, ce qui est souvent le cas pour les chaînes alkyles terminales, il faut sauter ces numéros pour pouvoir les ajouter ensuite si on arrive à trouver les atomes manquants au fur et à mesure de l'affinement. Les atomes des anions ou solvants sont numérotés en dernier dans la mesure où ils ne sont pas faciles à déterminer.

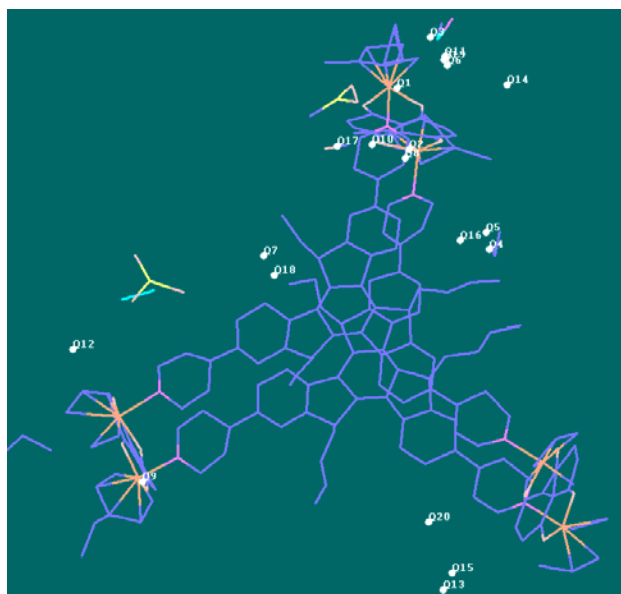


Figure I.3.3 : Modèle de la Figure 1.3.2 amélioré après l'attribution de la bonne nature des atomes de la molécule principale

Une fois qu'on a numéroté et ordonné les atomes de la molécule principale, il faut affiner les atomes en mode anisotrope pour autoriser plus de liberté de mouvement aux atomes. Puis il faut poursuivre en alternant l'ajout d'atomes (10 à 20 à chaque fois) pour compléter au maximum la structure (molécule principale, anions, solvant) et les cycles d'affinement. Les positions d'atomes doivent être géométriquement correctes (distances de liaisons ou angulaires raisonnables) et devront être contraintes si besoin (voir chapitre I.3.3.2 sur les contraintes / limites les plus utilisées).

Au bout d'un certain nombre d'ajouts d'atomes/cycles d'affinement (ne pas oublier les atomes d'hydrogène), plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

1/ Visuellement, [la structure est complète](#) (molécule principale complète, bon nombre d'anions, molécules de solvants bien caractérisées) : il faut faire un premier test au checkCIF pour évaluer les défauts d'affinement (alertes A ou B) et contrôler qu'il n'y a pas de volume inoccupé dans la structure pour lequel nous n'aurions pas attribué d'atomes. S'il y a des erreurs d'affinement cristallographiques sur plusieurs atomes, il faut leur appliquer des contraintes pour qu'elles disparaissent aux checkCIFs suivants (voir paragraphe sur les contraintes couramment utilisées pour l'affinement des cages en I.3.2.2). Si un volume vide est détecté dans la structure (VERY LARGE Solvent Accessible VOID(S) in Structure), il faut

caractériser ce volume en terme d'espace occupé et de nombre d'électrons présents dans ce volume grâce à la procédure SQUEEZE<sup>36</sup> intégrée dans PLATON<sup>37</sup> (voir chapitre I.4 sur l'utilisation de SQUEEZE)

2/ [La structure est incomplète avec la molécule principale totalement définie](#) (avec les atomes d'hydrogène) mais on n'arrive pas, même en ajoutant beaucoup d'atomes, à former des anions entiers (ici des anions triflates CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> qui possèdent un atome de soufre relativement lourd) ou de forme cohérente et généralement encore moins les molécules de solvant. Dans ce cas, il faut conserver les anions bien définis et supprimer tous les atomes d'anions et de solvant mal définis. Avant de lancer un cycle d'affinement, sauvegarder le fichier instruction de SHELX.

A ce stade de l'affinement, il faut s'assurer du bon nombre d'atomes attendus dans la maille sans anions et solvants pour voir si on est encore bien en adéquation avec la formule. Si aucun atome ne s'est déplacé pendant l'affinement, il faut lancer la procédure de calcul de volume vide SQUEEZE. Si quelques atomes se sont déplacés, il faut les contraindre sur des positions théoriques à l'aide des contraintes et ré-affiner. Si trop d'atomes bougent, on peut aussi fixer toutes les positions atomiques avant l'affinement puis utiliser SQUEEZE. Il ne faudra pas ensuite oublier de libérer les positions atomiques lors de l'affinement avec les données de SQUEEZE.

3/ [La structure est incomplète avec la molécule principale partiellement définie](#), souvent due au manque d'atomes sur les chaînes alkyles de la molécule principale ou des molécules p-cymènes des complexes de ruthénium, une conséquence du désordre de ces groupements. Une fois les atomes d'hydrogène positionnés sur les fragments de molécules complets (hors chaînes alkyles ou p-cymène incomplets), il faut appliquer les instructions énoncées en 2/.

Après l'application du logiciel SQUEEZE, il n'y a plus d'atomes à placer autour de la molécule principale puisque SQUEEZE a éliminé toutes les contributions de densité électronique des atomes ou ensemble d'atomes mal définis. Il suffit donc de poursuivre l'affinement jusqu'à convergence de celui-ci (le rapport maximum de déplacement sur les écart-type (max shift/esd) doit être quasi égal à 0 ). Cependant cette convergence est souvent très difficile à atteindre car les atomes bougent beaucoup et provoquent des alertes A au checkCIF. La Figure I.3.4 présente un rapport de checkCIF juste après l'utilisation de Squeeze pour le **dimère** et les limites appliquées dans le fichier instruction de SHELX pour les résoudre. Il y a notamment deux alertes du type « Atom C.. has ADP max/min Ratio...x prolat », 28 erreurs du type « Large Hirshfeld Difference Atome1 -Atome2 », 8 erreurs « High MainMol Ueq as compared to Neighbors of Atome Check » et 4 alertes « Low MainMol Ueq as compared to Neighbors of Atome Check » qui

---

<sup>36</sup> P. van der Sluis and A.L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 194–201.

<sup>37</sup> A.L. Spek, PLATON, Program for the Analysis of Molecular Geometry, University of Utrecht, The Netherlands, 2005.

correspondent toutes à des agitations anisotropes anormales pour les atomes indiqués. Pour toutes ces erreurs, il faut appliquer des contraintes pour basculer les alertes de niveau A en niveau B.

Alert Description	Value	Constraint
PLAT080_ALERT_2_A Maximum Shift/Error	0.32	DFIX 1.540 0.020 C196 C197
PLAT084_ALERT_3_A High wR2 Value (i.e. > 0.25)	0.51	DFIX 1.540 0.020 C169 C175
PLAT183_ALERT_1_A Missing_cell_measurement_reflns_used Value		DFIX 1.540 0.020 C176 C177
PLAT184_ALERT_1_A Missing_cell_measurement_theta_min Value		DFIX 1.540 0.020 C176 C178
PLAT185_ALERT_1_A Missing_cell_measurement_theta_max Value		DANG 2.540 0.040 C171 C176
PLAT213_ALERT_2_A Atom C44 has ADP max/min Ratio	5.8	DANG 2.540 0.040 C173 C176
PLAT213_ALERT_2_A Atom C164 has ADP max/min Ratio	6.4	DANG 2.510 0.040 C178 C177
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference Ru1	0.44	DANG 2.510 0.040 C198 C197
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference Ru2	0.32	ISOR 0.050 0.010 C27 C28 C29 C43 C44 C45 C81 C139 C143 C1
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference Ru5	0.59	ISOR 0.050 0.010 C156 C157 C158 C166 C167 C168 C169 C173
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference O1	0.35	ISOR 0.010 0.020 C164 C172 C180
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C28	0.74	ISOR 0.0001 0.0002 C176
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C81	0.59	DELU 0.010 0.010 RU2 C149
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C97	0.50	DELU 0.010 0.010 RU5 C183
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C114	0.33	DELU 0.010 0.010 RU5 C184
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C121	0.32	DELU 0.010 0.010 O1 C109
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C135	0.41	DELU 0.010 0.010 C28 C29
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C149	0.36	DELU 0.010 0.010 C42 C43
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C152	0.49	DELU 0.010 0.010 C43 C44
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C153	0.32	DELU 0.010 0.010 C44 C45
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C159	0.39	DELU 0.010 0.010 C81 C82
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C161	0.47	DELU 0.010 0.010 C82 C83
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C163	0.50	DELU 0.010 0.010 C97 C98
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C166	0.54	DELU 0.010 0.010 C135 C136
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C166	0.76	DELU 0.010 0.010 C149 C156
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C169	0.36	DELU 0.010 0.010 C151 C152
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C170	0.45	DELU 0.010 0.010 C152 C153
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C171	0.49	DELU 0.010 0.010 C159 C164
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C179	0.73	DELU 0.010 0.010 C161 C165
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C180	0.54	DELU 0.010 0.010 C163 C164
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C182	0.50	DELU 0.010 0.010 C166 C167
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C183	0.58	DELU 0.010 0.010 C166 C168
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C190	0.35	DELU 0.010 0.010 C169 C174
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C191	0.32	DELU 0.010 0.010 C169 C175
PLAT234_ALERT_4_A Large Hirshfeld Difference C193	0.37	DELU 0.010 0.010 C170 C171
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C28 Check		DELU 0.010 0.010 C171 C172
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C44 Check		DELU 0.005 0.005 C176 C178
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C144 Check		DELU 0.010 0.010 C179 C180
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C166 Check		DELU 0.010 0.010 C179 C184
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C169 Check		DELU 0.010 0.010 C180 C181
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C176 Check		DELU 0.010 0.010 C181 C182
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C180 Check		DELU 0.010 0.010 C182 C183
PLAT241_ALERT_2_A High MainMol Ueq as Compared to Neighbors of C184 Check		DELU 0.010 0.010 C183 C184
PLAT242_ALERT_2_A Low MainMol Ueq as Compared to Neighbors of Ru1 Check		DELU 0.010 0.010 C189 C194
PLAT242_ALERT_2_A Low MainMol Ueq as Compared to Neighbors of Ru1 Check		DELU 0.010 0.010 C190 C191
PLAT242_ALERT_2_A Low MainMol Ueq as Compared to Neighbors of Ru1 Check		DELU 0.010 0.010 C191 C192

Figure I.3.4 : (gauche) Premier rapport de checkCIF de la structure du dimère ne présentant que les alertes de type A ; (droite) Limites à ajouter dans le fichier instruction de SHELX pour diminuer les alertes spécifiées à gauche.

Pour chaque alerte « Large Hirshfeld Difference Atome1 –Atome2 », le système indique qu’il y a une trop grande différence d’agitation anisotrope entre les deux atomes : cela peut se résoudre par l’application de la limite DELU sur tous les couples d’atomes. Attention cependant aux couples Ru – C pour lesquels l’agitation est normalement faible pour l’atome de Ru et forte pour l’atome de C et où il vaut mieux contraindre d’abord l’atome de C à avoir une agitation plus faible avec la contrainte ISOR. Ces contraintes (DELU, ISOR) sont définies plus bas, partie 3.3.2.

Pour chaque alerte « High MainMol Ueq as compared to Neighbors of Atome Check », le programme indique que cet atome s’agit trop par rapport à son atome voisin et donc qu’il faut le contraindre avec une contrainte de type ISOR. Pour l’alerte « Low MainMol Ueq as compared to Neighbors of Atome Check », cet atome doit être à côté d’un atome avec l’alerte « High... » et donc c’est ce dernier atome qu’il faut contraindre.

D'une façon générale, il vaut mieux avant d'appliquer la contrainte ISOR, appliquer la contrainte DELU car il est probable que les atomes concernés par le problème d'agitation « High » ou « Low » soient aussi concernés par celle de différence d'agitation entre deux atomes. Il faut ensuite repérer sur l'interface graphique SXGRAPH les deux atomes voisins pour définir la contrainte. Une fois la contrainte inscrite avec son écart-type dans le fichier « instruction » de SHELX, le plus rapide est de noter toutes les autres à la main en faisant un copier-coller de la ligne précédente, en renommant les atomes et en les mettant par ordre alphabétique puis relancer l'affinement.

Ensuite de façon cyclique, il faut répéter le protocole ci-dessous jusqu'à atteindre la convergence de l'affinement et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'alertes de type A au checkCIF :

- Ouvrir l'explorateur graphique et contrôler globalement toutes les positions d'atomes pour voir si un atome n'a pas dévié de sa position initiale lors de l'affinement,
- Lancer le checkCIF et pour chaque erreur de type A, appliquer la contrainte correspondante qui atténuera le problème pour le faire passer en alerte de type B,
- Lancer l'affinement.

Evidemment, il faut parcourir toutes les autres erreurs et résoudre celles qui ne dépendent pas des conditions expérimentales ou qui ne nécessitent pas l'ajout de contraintes supplémentaires : cela peut être, l'oubli d'ajout des distances X-H, des coordonnées d'atomes bloquées, des atomes avec des agitations isotropes au lieu d'anisotropes...

Si un atome bouge hors de sa position attendue (cycle aromatique cassé, chaîne alkyle rompue), il faut ajouter des contraintes de distances supplémentaires entre atomes de type DFIX ou AFIX 66 et relancer l'affinement. Ces contraintes sont définies plus bas, partie 3.3.2.

Durant les étapes d'affinement, il faut récupérer les informations issues de SQUEEZE, calculer le nombre d'atomes manquants (anions, solvant, chaînes alkyles...) et les ajouter dans le fichier instruction (SFAC) de SHELX pour avoir la bonne formule brute de la cage incluant le solvant, et calculer ainsi la masse molaire, le coefficient d'absorption ( $\mu$ ), la densité et la somme des facteurs de diffusion atomiques à  $\theta = 0$  équivalent au nombre total d'électrons dans la maille (F000).

A la fin quand plus aucune erreur de type A, n'est visible au checkCIF et que l'affinement converge bien, il n'y a plus qu'à compléter le fichier CIF avec les informations sur la collection de données, logiciels utilisés et justifier le calcul de SQUEEZE avec la formule finale de la structure (voir chapitre I.4).

Il arrive souvent qu'il reste des erreurs de type A qu'on ne peut pas enlever avec des limites et dans ce cas, il faut ajouter à la fin du fichier CIF, un formulaire répertoriant ces erreurs et les justifier (Validation reply form)(voir modèle en Annexe) . Ces réponses apparaissent ensuite dans le rapport du checkCIF (voir modèle en Annexe). La plupart du temps, ces erreurs sont dues à une basse résolution (pas de diffraction à haut angle  $\theta$ ) ou un rapport entre les réflexions observées et uniques trop bas, justifiable par la qualité médiocre du cristal !

### 3.3.2. Contraintes et limites d'affinement de structure

Lors de l'affinement d'une structure moléculaire, certains critères géométriques ne sont pas satisfaisants tels que les distances entre deux atomes, l'angle entre deux atomes, les facteurs d'agitation anisotrope trop élevés et on peut améliorer ces critères en appliquant des limites. Egalement le placement d'atomes d'hydrogènes sur des positions calculées puis affinés en utilisant le modèle de l'atome pivot auquel ils sont reliés est assimilé à des contraintes, tout comme le fait d'obliger un cycle aromatique à être bien plan. L'ajout de contraintes et limites aide à mieux structurer la molécule mais ajoute également des paramètres d'affinement dans le cas des limites et augmente les valeurs des facteurs d'accord du modèle. Il existe une multitude d'instructions<sup>38</sup> dans SHELX et ne sont énumérées ci-dessous que celles que j'utilise le plus souvent lors de l'affinement des cages.

#### a) Les contraintes

Les instructions AFIX/HFIX appliquent une contrainte et génèrent des coordonnées mathématiquement idéales pour les atomes. Voici quelques exemples utilisés lors de l'affinement de cages :

- HFIX 13 : génère un atome d'hydrogène sur un carbone sp (méthyne).
- HFIX 23 : génère deux atomes d'hydrogène sur un carbone sp<sup>2</sup> (méthylène).
- HFIX 33 : ajoute de façon aléatoire trois atomes d'hydrogène sur un carbone sp<sup>3</sup> (méthyl).
- HFIX 43 : ajoute un atome d'hydrogène sur un carbone aromatique.
- HFIX 137 : ajoute trois atomes d'hydrogène sur un carbone sp<sup>3</sup> (méthyl) en fonction de la densité électronique autour du carbone.
- AFIX 66 : Les cycles aromatiques à six atomes ne sont pas toujours bien formés et cette instruction permet de modéliser un cycle aromatique hexagonal plan avec des angles et distances de liaisons (1.39Å) quasi idéals. Il faut que les atomes soient positionnés dans l'ordre du cycle dans le fichier instruction de SHELX.
- AFIX56 : fonction identique à AFIX 66 mais pour les cycles pentagonaux à cinq atomes ( $d = 1.42 \text{ \AA}$ ).

#### b) Les limites

Les limites (ou « restraints » en anglais) correspondent à des ajouts de valeurs et leurs écart-types qui forcent les atomes à adopter des conformations idéales. Voici quelques exemples utilisés lors de l'affinement de cages :

- DFIX : la distance entre deux atomes consécutifs est contrainte à une valeur donnée avec un écart-type donné.
- DANG : la distance entre deux atomes liés à un atome central est contrainte à une valeur donnée avec un écart-type donné. Cette instruction est plutôt utilisée pour les distances 1,3 ou distance

---

<sup>38</sup> [http://shelx.uni-goettingen.de/shelxl\\_comlist.pdf](http://shelx.uni-goettingen.de/shelxl_comlist.pdf)

angulaire, c'est-à-dire pour contraindre un angle entre deux atomes séparés par un autre atome. Voir tableau ci-dessous pour le calcul théorique des distances « angulaires ».

- DELU : Deux atomes liés sont contraints à avoir un paramètre de déplacement anisotropique identique dans la direction de liaison.
- ISOR : les atomes désordonnés, c'est-à-dire, ayant une forte agitation anisotropique, sont restreints à avoir une composante anisotropique plus isotropique. Cette instruction est également utilisée sur les atomes ayant une agitation non-positive (non positive definite – NPD).

### c) Autres instructions pratiques

- BLOC : certains paramètres de calcul sont trop grands pour être résolus par certaines versions de SHELX et il faut diviser l'affinement par bloc (pour que le programme n'affiche pas l'erreur « Array B too small for this problem »). Il est important qu'il y ait suffisamment de recouvrement d'atomes entre les blocs pour que les mesures d'écart-type soient correctement estimées.
- FREE : si la distance entre 2 atomes est proche et s'ils ne sont pas censés être liés, cette fonction permet de supprimer la « liaison » entre les atomes spécifiés de la liste des connectivités. A utiliser quand on doit ajouter des hydrogènes par calcul sur des atomes de carbone trop connectés par exemple.

### d) Calcul théorique des distances angulaires

Pour calculer quelques distances 1,3 entre deux atomes (instruction DANG) (valeur  $c$  dans le Tableau I.3.1), j'utilise quelques théorèmes mathématiques de trigonométrie et définis la géométrie d'une liaison entre trois atomes à un triangle. Dans un triangle ABC tel que représenté sur la Figure I.3.5, chaque sommet correspond à un atome et chaque côté à une longueur entre atomes :

D'après la loi des cosinus ( $c^2 = a^2 + b^2 - 2.a.b.\cos\gamma$ ) et d'après les tables de distances de liaisons covalentes moyennes pour des liaisons simples<sup>39</sup> (Exemples :  $d_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-O} = 1.43 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-S} = 1.83 \text{ \AA}$ ) et d'après le principe de la méthode VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion), l'angle de liaison ( $\gamma$ ) entre trois atomes adoptant une géométrie type AX<sub>4</sub> (tétraèdre) est de 109.27°.

Dans le cas d'un cycle aromatique, type toluène, l'angle de liaison  $\gamma$  est de 120° et la distance  $d_{C \dots C} = 1.39 \text{ \AA}$ :



Figure I.3.5 : schéma représentant les distances de liaisons  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  entre trois atomes de géométrie AX<sub>4</sub> (gauche) ou AX<sub>3</sub> (droite)

<sup>39</sup> Livre: Crystal structure refinement : A crystallographer's guide to SHELX, P. Müller and al., Oxford University Press, 2006.

a (type de liaison)	b (type de liaison)	c (distance 1,3)	$\gamma$
1.54 (C-C)	1.54 (C-C)	2.51	109.27
1.54 (C-C)	1.43 (C-O)	2.42	109.27
1.54 (C-C)	1.83 (C-S)	2.75	109.27
1.83 (C-S)	1.83 (C-S)	2.98	109.27
1.43 (C-O)	1.43 (C-O)	2.33	109.27
1.54 (C-C)	1.47 (C-N)	2.45	109.27
1.39 (C...C)	1.54 (C-C)	2.54	120

Tableau I.3.1 : Calcul des distances 1,3 ou distances angulaires en Å.

### 3.3.3. Affinement de structure plus rapide

Le but d'une résolution est d'obtenir le modèle structural le plus en adéquation avec les intensités de diffraction. La qualité de cette concordance est mesurée notamment par divers facteurs de « reliabilité » ou facteurs d'accord comme le R,  $wR$  et S (ou GoF ou GooF = Goodness of fit). Pendant l'affinement de structure, ces trois principaux facteurs doivent converger vers un minimum pour R(F) et  $wR$  et vers 1 pour le GooF.

$$R(F) = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

$$wR (F^2) = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$GooF = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{ref} - N_p)} \right\}^{1/2}$$

où  $F_o$  est le facteur de structure observé,  $F_c$  le facteur de structure calculé,  $w$  le facteur de pondération,  $N_{ref}$  le nombre de réflexions indépendantes et  $N_p$  le nombre de paramètres affinés.

L'affinement des atomes en mode anisotropique, en autorisant les atomes à bouger de façon plus libre sous forme d'ellipse autour de leur position d'origine, diminue souvent fortement ces facteurs mais augmentent considérablement le nombre de paramètres à affiner et donc le temps d'affinement. Un compromis serait donc de basculer tous les atomes de carbone avec une agitation isotrope, comme l'a expliqué Fujita et ses collaborateurs pour l'affinement de sa cage géante<sup>40</sup>, de manière à ne plus avoir d'alertes de type A due à des problèmes d'agitation sur ces atomes. Cependant l'agitation isotrope des atomes qui avaient une forte agitation lorsqu'ils étaient affinés de façon anisotrope, reste énorme. Le test d'affinement dans ce mode a toutefois convergé rapidement avec 20 cycles d'affinement (max shift/esd = 0.002) et un R = 17.52% contre 14.74% en mode anisotrope pour tous les atomes.

Le checkCIF n'a décelé que trois erreurs de type A dues à des agitations trop élevées sur trois carbones mais il faudra les justifier dans le rapport de validation finale en spécifiant qu'il n'est pas possible de les enlever avec les limites utilisables uniquement en mode anisotrope.

<sup>40</sup> D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka and M. Fujita, *Chem* 1, 2016, 91-101.



## 4. SQUEEZE

### 4.1. Introduction

Les molécules de solvant remplissent souvent les cavités vides dans la structure cristalline sans interagir avec la structure hôte et sont donc enclines à être désordonnées ou à s'évaporer du cristal une fois celui-ci sorti de la solution mère. Bien qu'elles soient souvent essentielles à l'obtention de monocristaux, la finalisation d'une résolution de structure contenant du solvant désordonné (dynamiquement ou statiquement) est plus compliquée. En effet, le désordre se caractérise par deux ou plusieurs parties de molécules de solvant plus ou moins entrelacées et dont la densité électronique observée est plus difficilement modélisable. Pour obtenir un affinement de structure convenable, on utilise souvent des contraintes de liaisons ou d'angles pour satisfaire les critères géométriques ainsi que des contraintes de réduction d'agitation du fait d'une forte anisotropie des atomes désordonnés. Cela n'empêche cependant pas qu'il puisse rester des résidus de densité électronique non pris en compte dans le modèle de solvant, ce qui génère des valeurs finales de facteur d'accord  $R$  relativement fortes. Cette procédure est cependant celle à privilégier quand la nature du solvant est connue et que le modèle du désordre est bien défini. Mais ce traitement du désordre avec des contraintes sur une molécule discrète n'est pas envisageable dans les structures qui incluent des couches ou des canaux avec une distribution homogène de la densité électronique. Le problème est de pouvoir quantifier la contribution diffuse du solvant désordonné dans les facteurs de structure calculés comme une partie de l'affinement par moindres carrés de la structure.

Dans certains cas, on peut utiliser une approche mixte où toute la densité électronique du solvant ou des ions est répartie en une partie qui peut être modélisée et affinée classiquement et une partie de la densité électronique correspondant au solvant désordonné peut être convertie en contribution de solvant dans les facteurs de structure calculés.

L'outil PLATON SQUEEZE calcule cette contribution de solvant dans les facteurs de structures calculés par transformée de Fourier inverse de la densité électronique trouvée dans la région accessible au solvant (volume où se trouve le solvant désordonné).

Par la suite, je vais présenter cette méthode<sup>36</sup> implémentée dans le logiciel SQUEEZE<sup>41</sup> inclus dans le programme PLATON<sup>37</sup> et l'application de cette méthode dans les édifices auto-assemblés dirigés par les métaux sur lesquels j'ai travaillé.

### 4.2. La théorie sur SQUEEZE

L'idée première de SQUEEZE est montrée sur le diagramme Argand de la Figure I.4.1 : la transformée de Fourier de la densité électronique totale en facteurs de structure calculés pour la réflexion  $h$ ,  $F_h^c$ , est

---

<sup>41</sup> A.L. Spek, *Acta Cryst.*, 2015, **C71**, 9–18.

approximativement égale à la somme de deux transformées de Fourier : une définissant le modèle structural principal (noté  $m$ )  $F_h^m$ , l'autre définissant la région du solvant (noté  $s$ )  $F_h^s$ , selon la formule (toutes les formules et définitions ci-dessous sont issues de la référence [41] qui décrit SQUEEZE et la méthode de calcul de la contribution du solvant désordonné dans les facteurs de structure) :

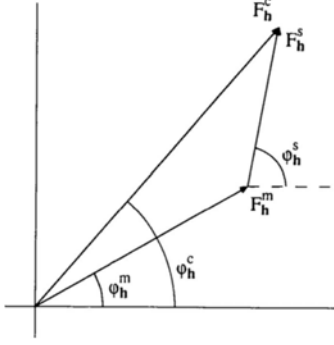


Figure.I.4.1 : Diagramme d'Argand montrant les facteurs de structure calculés  $F_h^c$ , utilisés dans l'affinement par moindres carrés contre les facteurs de structures observés  $|F_h^o|^2$ , et étant égaux à la somme vectorielle de  $F_h^m$  (modèle principal) et  $F_h^s$  (solvant).  $F_h^s$  est déterminé de façon itérative en utilisant SQUEEZE avec  $F_h^m$  fixé,  $F_h^c$  égal à  $|F_h^o|$  avec la phase  $\varphi_h^c$  et en commençant avec  $\varphi_h^s = \varphi_h^m$ . (Figure issue de la référence [41])

$$\begin{aligned}
 F_h^c &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp [2\pi i (\mathbf{h}\mathbf{r})] dV \\
 &= \int_{V_m} \rho^m(\mathbf{r}) \exp [2\pi i (\mathbf{h}\mathbf{r})] dV + \int_{V_s} \rho^s(\mathbf{r}) \exp [2\pi i (\mathbf{h}\mathbf{r})] dV,
 \end{aligned} \tag{1}$$

Où  $V$  est le volume total de la maille unitaire,  $V_m$  le volume de la partie du modèle principal,  $V_s$  le volume de la région contenant le solvant.

D'après le diagramme d'Argand de la Figure I.4.1,  $F_h^c = F_h^m + F_h^s$

$F_h^m$  est connu et calculé à partir des paramètres structuraux du modèle principal.

La densité électronique de ce modèle  $\rho^m(\mathbf{r})$  est approximativement égale à la somme des distributions de densité électronique atomique individuelle jusqu'à  $N$  atomes :

$$\rho^m(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \tag{2}$$

soit par transformation de Fourier :

$$F_h^m = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i (\mathbf{h}\mathbf{r}_j)], \tag{3}$$

Où  $f_j$  sont les facteurs de diffusion atomique incluant le facteur de température (ou de déplacement).

De façon similaire,  $\rho^s(\mathbf{r})$  correspond à la somme des densités électroniques sur une grille de points  $k$  (avec le volume de points dans la grille  $V_g$ ) dans la région accessible au solvant  $S$  et donnant par transformée de Fourier la contribution du solvant dans les facteurs de structures  $F_h$  :

$$F_h^s = V_g \sum_k \rho(\mathbf{r}_k) \exp [2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{r}_k)]. \quad (4)$$

L'algorithme SQUEEZE est conçu pour estimer l'amplitude  $|F_h^s|$  et la phase  $\varphi_h^s$  de  $F_h^s$  à partir des cartes de différence de densité électronique  $\Delta\rho(r)$  dans le volume  $V$  de la maille :

$$\begin{aligned} \Delta\rho(\mathbf{r}) = & \frac{1}{V} \sum_h [k|F_h^o| \exp(i\varphi_h^c) - |F_h^m| \exp(i\varphi_h^m)] \\ & \times \exp[-2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{r})] + \frac{F_0^s}{V}, \end{aligned} \quad (5)$$

où  $|F_h^o|$  sont les facteurs de structure observés et  $k$  est le facteur requis pour mettre  $|F_h^o|$  à l'échelle absolue de  $|F_h^c|$ .  $F_0^s$  est la partie du solvant pour  $F_{000}$  (c'est-à-dire le nombre d'électrons du solvant dans la maille), comme calculé selon l'équation (6).

Ce calcul doit être répété car initialement  $\varphi_h^c$ , la phase de la totalité des facteurs de structure calculés, utilisée pour trouver la phase des facteurs de structure observés  $|F_h^o|$ , a été mise égale à la phase des facteurs de structure calculés pour le modèle  $\varphi_h^m$ . L'itération de ce calcul permet d'obtenir une carte de différence de densité électronique avec une meilleure phase.

Le nombre d'électrons dans la région du solvant est calculé comme suit :

$$F_0^s = V_g \sum_k \rho(\mathbf{r}_k), \quad (6)$$

où la somme est sur tous les points de la grille  $k$  (avec le volume de points dans la grille  $V_g$ ) dans la région accessible au solvant.

Les affinements standards par moindres carrés avec les versions actuelles de SHELXL sont sur les  $|F_h^c|^2$  contre les  $|F_h^o|^2$ . Les paramètres du modèle principal sont donc affinés et la contribution du solvant reste fixe. Auparavant, dans les anciennes versions de SHELXL, la contribution du solvant était soustraite des intensités observées.

### 4.3. La procédure PLATON SQUEEZE

Tous les calculs de SQUEEZE basés sur les valeurs de  $F_{obs}$  et  $F_{calc}$  sont réalisés dans le système triclinique. Les réseaux de Bravais non primitif ne sont pas transformés en réseaux primitifs mais les réflexions

fournies sont étendues à une demi-sphère de réflexions moyennées de Friedel et les valeurs de  $F_{obs}$  pour les réflexions avec des intensités négatives sont mises à zéro.

#### 4.3.1. Détermination de la région accessible au solvant ( $V_g$ )

Dans une structure cristalline classique, environ 65% de l'espace disponible est rempli<sup>42</sup>, le reste est du vide entre les atomes, trop petit pour insérer un atome d'hydrogène.

On suppose que les molécules de solvant n'interagissent que par contacts de van der Waals avec la molécule principale et que les principaux contacts impliquent des atomes d'hydrogène avec un rayon de van der Waals de 1.2 Å. Ainsi dans la structure, la région accessible au solvant peut être définie comme la région pouvant accueillir au moins une sphère de rayon 1.2 Å qui ne se superpose pas avec d'autres sphères de van der Waals correspondant à chaque atome du modèle principal dans la structure.

Voici les différentes étapes pour localiser le volume vide accessible au solvant :

L'algorithme de recherche de vide de SQUEEZE fonctionne à partir d'une sonde de rayon 1.2 Å qui parcourt la maille unitaire quadrillée comme une grille de points distants de 0.2 Å.

Etape 1 : on exclut le volume occupé par les atomes du modèle principal assimilés à des sphères de van der Waals (région 0). Le volume restant n'appartenant pas à la région 0 est noté 1. (Figure I.4.2 (a))

Etape 2 : dès qu'un point de grille est trouvé à au moins 1.2 Å de toute surface de van der Waals représentant les atomes, cela constitue une zone de vide. On étend ce vide avec les points de grille voisins ayant les mêmes caractéristiques pour définir un volume central à une distance de 1.2 Å de la région 0 pouvant contenir un centre d'atomes de solvant (région 2) (aussi appelé volume Ohashi) (Figure I.4.2 (b))

Etape 3 : on étend le volume interne (région 2) à des points de grille distants de 1.2 Å de la région 2, formant la région 3 (Figure I.4.2 (c))

Les régions 2 et 3 forment le volume total accessible au solvant pour une zone de la maille.

Les étapes 1, 2 et 3 sont ensuite répétées pour trouver toutes les zones de vide dans la maille.

De plus, un vide dans une structure doit avoir au moins un volume de  $4\pi(1.2)^3/3 = 7.2 \text{ \AA}^3$  pour être pertinent, ce qui permet d'exclure les zones 1 sur la figure Xc. Même dans une structure ne contenant pas de solvant désordonné ou de vide, ces points peuvent constituer environ 30% du volume de la maille.

---

<sup>42</sup> PLATON/SQUEEZE workshop, Ton Spek, Chicago, 2010.

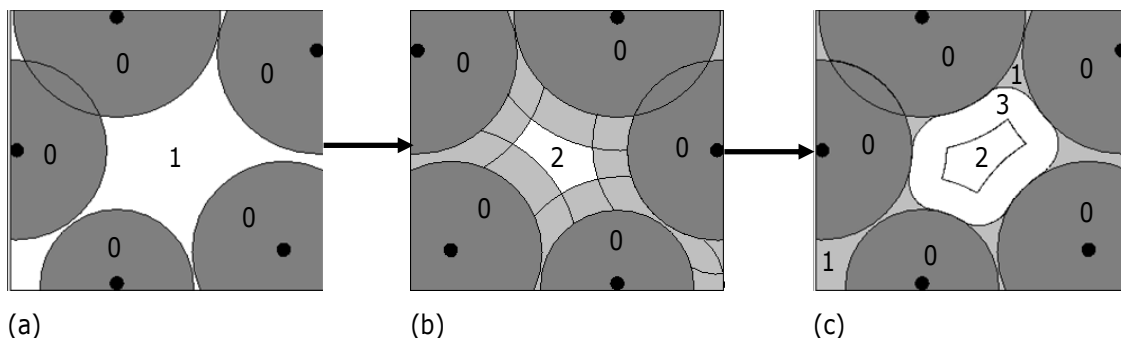


Figure I.4.2 : procédure schématisée de la détermination de l'aire du solvant accessible

La surface de vide peut être visualisée avec les fonctions graphiques SOLV PLOT ou CAVITY PLOT dans PLATON (voir exemple avec la cage au paragraphe I.4.4).

#### 4.3.2. Utilisation avec SHELXL

L'outil SQUEEZE est interfacé dans le programme PLATON<sup>43</sup> avec des fonctionnalités incluses dans les versions du programme d'affinement SHELXL<sup>32</sup> ou tout autre programme qui accepte les contributions fixes externes sur les facteurs de structures calculés tels que CRYSTALS<sup>44</sup>, ou OLEX2<sup>45</sup>.

L'utilisation de SQUEEZE combiné avec le programme SHELXL est détaillé par la suite.

On part du principe que le modèle principal de la structure est complet (traité avec du désordre ou pas), incluant les atomes d'hydrogène ainsi que la partie de solvant ordonnée qu'on souhaite conserver, s'il y en a une. La région accessible au solvant qui doit être *squeezée* doit être totalement vide.

La procédure SQUEEZE peut travailler sur les couples de fichiers d'entrée, soit *name.cif* et *name.fcf*, soit *name.ins* et *name.hkl* (à sélectionner dans les paramètres de PLATON) (*name* étant le nom du projet ou des données). La version exécutée à partir des fichiers *.cif* et *.fcf* est présentée ci-dessous :

Etape 1 : Affiner le modèle structural exempt de solvant à *squeezer* jusqu'à convergence en utilisant la dernière version de SHELXL et avec l'instruction ACTA pour générer le fichier *.cif* et le fichier *.fcf* (instruction LIST4 par défaut). Ne pas supprimer les fichiers *.res* et *.hkl* inclus dans le fichier *.cif* car ils seront utilisés dans l'étape 2.

Etape 2 : Démarrer le programme PLATON SQUEEZE. Les informations détaillées sur les calculs réalisés par SQUEEZE défilent sur l'écran et sont également répertoriés dans le fichier *name\_sq.lis*. Le résultat de ce calcul génère les nouveaux fichiers *name\_sq.ins*, *name\_sq.hkl* et *name\_sq.fab*. Le fichier *name\_sq.fab* contient la contribution du solvant dans les facteurs de structure calculés. Les détails sur les calculs de SQUEEZE sont ajoutés dans le fichier *.cif* et c'est ici aussi que seront mis les informations sur le solvant utilisé et sa quantité comptée grâce à SQUEEZE. Le fichier *name\_sq.hkl* est une copie du fichier *hkl* contenu

<sup>43</sup> PLATON, a multipurpose crystallographic tool, A.L. Spek, 1980-2020.

<sup>44</sup> CRYSTALS, Betteridge, *J. Appl. Cryst.*, 2003, **36**, 1487.

<sup>45</sup> Olex2 v1.2 © OlexSys Ltd. 2004 - 2020.

dans le fichier .cif initial. Egalement, le fichier *name\_sq.ins* est une copie du fichier .res contenu dans le fichier .cif initial avec en plus l'instruction ABIN pour dire à SHELXL de lire le fichier .fab. Des instructions d'affinement supplémentaires sur les cycles (L. S.) proportionnelles au nombre d'électrons calculés sur le nombre de motifs dans la maille (Z) sont également ajoutées pour palier à la baisse du nombre de paramètres affinés dû aux atomes de solvants « squeezés ».

**Etape 3** : Sélectionner les fichiers *name\_sq* comme nouveau nom de projet à affiner et renommer le fichier *name\_sq.fab* en *shelx.fab*. Continuer l'affinement de structure final jusqu'à convergence et satisfaction des critères au checkCIF.

**Etape 4** : Inspecter le fichier *name\_sq.cif* et ajouter en commentaire (insérer un # avant chaque ligne de commentaire sinon le checksum du CIF ne sera pas validé au checkCIF) les informations sur le solvant dans la partie détaillée de SQUEEZE (voir paragraphe Applications sur les cages I.4.4.)

**Cas avec du maillage** : Dans le cas d'un solvant désordonné couplé à un problème de maillage dans la structure, à l'étape 1, il faut générer un fichier .fcf avec l'instruction LIST 8 dans le fichier .ins de SHELX. A l'étape 3, le fichier .ins sera un fichier incluant les paramètres de maillage avec les instructions ACTA, LIST 8, TWIN, BASF, MERG 0 et HKLF5.

### 4.3.3. Limites de SQUEEZE

**a)** Pour obtenir des résultats de calcul de volume vide et de nombre d'électrons fiables avec SQUEEZE, cela suppose d'avoir un jeu complet d'enregistrement de données avec une résolution suffisante, c'est-à-dire avec  $[(\sin\theta)/\lambda] > 0.6$ . Le fait qu'il manque des réflexions de forte intensité dû à des contraintes géométriques, notamment à bas angle sur le diffractomètre rend le comptage des électrons moins fiable. Le calcul de la contribution du solvant dans les facteurs de structure demeure cependant fiable.

**b)** De même les réflexions mal mesurées due à des problèmes d'extinction dans l'affinement de structure pose le même problème. Soit une correction d'extinction est appliquée lors de l'affinement, soit on peut omettre ces réflexions du fichier .fcf et les estimer comme une partie dans les calculs de la carte de différence de densité électronique.

**c)** La densité électronique résiduelle doit être bien localisée en dehors de toute surface de van der Waals du modèle de structure principal. La région du solvant doit être constante et ne pas varier à cause du désordre qu'il peut y avoir sur la molécule principale.

**d)** Idéalement, le volume à *squeezer* ne doit pas être trop grand, c'est-à-dire moins de 30% du volume total de la maille.

**e)** SQUEEZE a été conçu pour les petites structures moléculaires

## 4.4. Applications sur une cage auto-assemblée par les métaux : exemple avec la cage dimère

### 4.4.1. Affinement de la cage dimère

Le dimère cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$  et l'unité asymétrique est constituée d'une cage entière, soit huit cages au total dans la maille pour un volume total de  $49000(4) \text{ \AA}^3$  ( $a = 50.233(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.9691(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 42.503(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.316(5)^\circ$ ,  $V = 49000(4) \text{ \AA}^3$ ) (voir données cristallographiques complètes en Annexe).

Avant l'utilisation de SQUEEZE, le facteur d'accord  $R1$  est égal à 18.68% avec environ 75 atomes (O, F, S) ajoutés en plus de la cage, tels que montrés sur la Figure I.4.3.

La cage formée pendant l'affinement est quasi complète mais il manque quelques atomes de carbone autour des groupements p-cymène au-dessus de deux ruthéniums sur les six présents car aucun des 75 atomes ajoutés en plus n'est venu compléter ces groupements p-cymène. De même, on distingue presque trois anions triflates sur les six censés être présents mais il manque souvent le carbone central du groupement  $\text{CF}_3$ .

Avant d'utiliser SQUEEZE, il faut supprimer ces 75 atomes mal définis et lancer un petit affinement (un ou deux cycles seulement) pour créer un fichier CIF correspondant au seul modèle principal de la cage. A ce stade, le facteur d'accord  $R1$  augmente à 28.45 %.

Il faut s'assurer qu'aucun atome n'a dévié de sa position, sinon il faut le contraindre, voire contraindre toutes les positions atomiques de la cage.

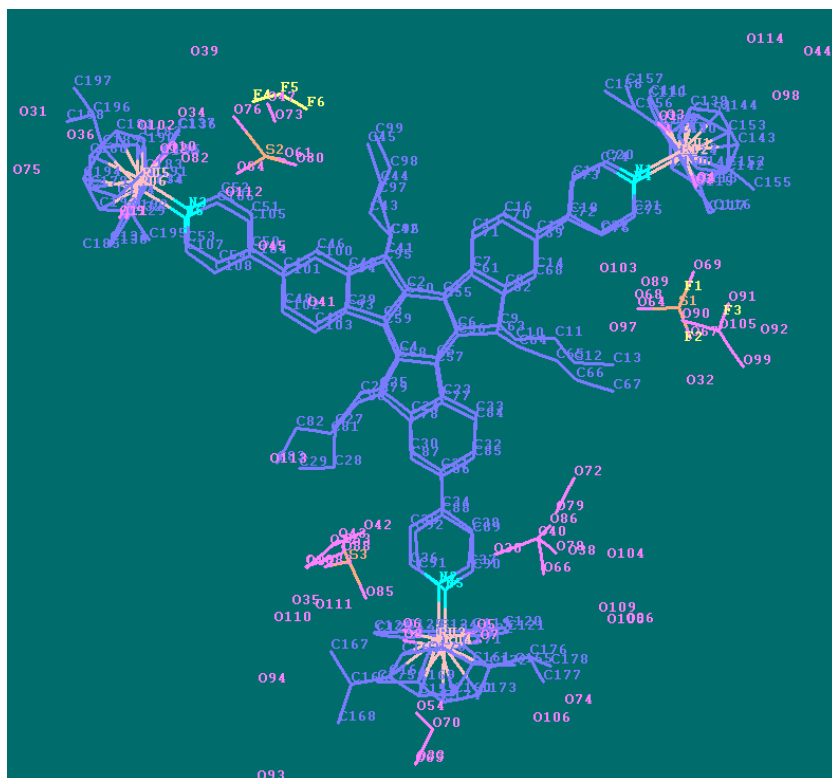


Figure I.4.3 : Vue de la cage dimère juste avant la suppression des atomes mal définis avant l'utilisation de SQUEEZE (rose : oxygène, jaune : fluor, orange : soufre, bleu foncé : carbone, bleu clair : azote, orange pâle : ruthénium) (atomes d'hydrogène omis pour plus de clarté)

Puis il faut lancer SQUEEZE et attendre la fin du calcul du vide avec plusieurs cycles: tous les vides sont détectés individuellement et reportés avec leur position (coordonnées xyz), volume et forme dans le fichier « platon\_sq.lis ».

La Figure I.4.4 montre deux extraits du fichier « platon\_sq.lis » résultant de l'utilisation de SQUEEZE en mode P1. Il indique notamment le volume de vide total accessible au solvant de 23159 Å<sup>3</sup> ainsi que le nombre total d'électrons dans ce vide de la maille de 7001 électrons.

```

PLATON - SQUEEZE

 921 0.023 0.194 0.631 0.56      C179 1.37; C184 1.47; C180 2.75; C183 2.85;
 922 0.453 0.222 0.271 0.55 void
 923 0.124 0.383 0.906 0.55      C48 0.86; C49 0.96; C47 1.96; C39 2.07;
 924 0.133 0.169 0.163 0.55      C22 0.69; C21 0.85; C18 1.73; N1 1.83;
 925 0.092 0.045 0.209 0.55      C141 2.53; C177 2.56; C142 2.91; C178 3.18;
 926 0.966 0.244 0.756 0.55 void
 927 0.177 0.370 0.411 0.55      C26 2.40; C165 2.80; C27 2.92; C28 2.97;
 928 0.992 0.284 0.270 0.55      C144 2.46; C143 2.69;
 929 0.090 0.402 0.912 0.55      C48 2.08; C49 2.65; C47 3.01;
 930 0.589 0.092 0.205 0.55 void
 931 0.089 0.360 0.859 0.55      C47 2.44; C50 2.56; C48 2.68; C54 2.82;
 932 0.866 0.062 0.752 0.55      C176 2.20; C177 2.69; C178 3.00; C172 3.14;
 933 0.269 0.157 0.538 0.55      C31 2.19; C32 2.32; C30 2.67; C34 2.78;
 934 0.309 0.383 0.621 0.55      C120 1.99; C121 2.67; C119 2.73; C99 2.95;
 935 0.087 0.223 0.795 0.55 void C52 3.00; C51 3.05;
 936 0.453 0.300 0.633 0.55 void
 937 0.745 0.195 0.880 0.55      C161 0.94; C165 1.26; C160 1.59; Ru3 1.86;
 938 0.090 0.452 0.276 0.55 void
 939 0.604 0.482 0.843 0.55      C136 2.21; C137 2.98; O10 3.14; C135 3.17;
 940 0.441 0.079 0.006 0.55      C75 1.92; C76 2.42; N4 2.98;
 941 0.648 0.375 0.017 0.55      C106 1.84; C105 2.23; N6 2.73;
 942 0.245 0.299 0.393 0.55      C161 0.89; C165 1.29; Ru3 1.85; C162 1.88;
 943 0.121 0.349 0.687 0.55 void
 944 0.630 0.069 0.765 0.55 void

Summary and Remarks : N = NOTE, W = WARNING, E = ERROR|
=====

W: NOMOVE option used.
:: >>> WARNING: 'CONNECTED INPUT SET' is assumed to be TRUE
:: >>> The Network Analysis may be INCORRECT when this assumption is FALSE
-----
W: Low density (check!) of ..... 0.904 gcm-3
W: Number of (Carbon) Atoms with no sp(x) assignment ..... 19
N: Number of modified (= #) ATOM labels ..... 3
W: Number of unusual anisotropic displacement parameters ..... 33
N: Total Potential Solvent Accessible Void Vol (SOLV-Map Value) ... 23159 Ang^3
N: Electron Count Voids / Cell = 7001
=====

```

Figure I.4.4 : Extraits des fichiers de calcul de SQUEEZE pour la structure du dimère : en haut une partie du calcul de vide ; en bas, le résumé avec les valeurs de volume vide et d'électrons

Toutes les positions de vide trouvées par SQUEEZE peuvent être visualisées avec l'option SOLV PLOT de PLATON (Figure I.4.5) ainsi que CAVITY PLOT pour voir la cavité occupée par des molécules de solvant mais cette dernière fonction ne fonctionne pas avec les cages du fait d'un trop grand nombre de points de vide dans ces structures. De même, les positions de vide étant très nombreuses, elles sont réparties partout dans la maille, dans et entre les cages.



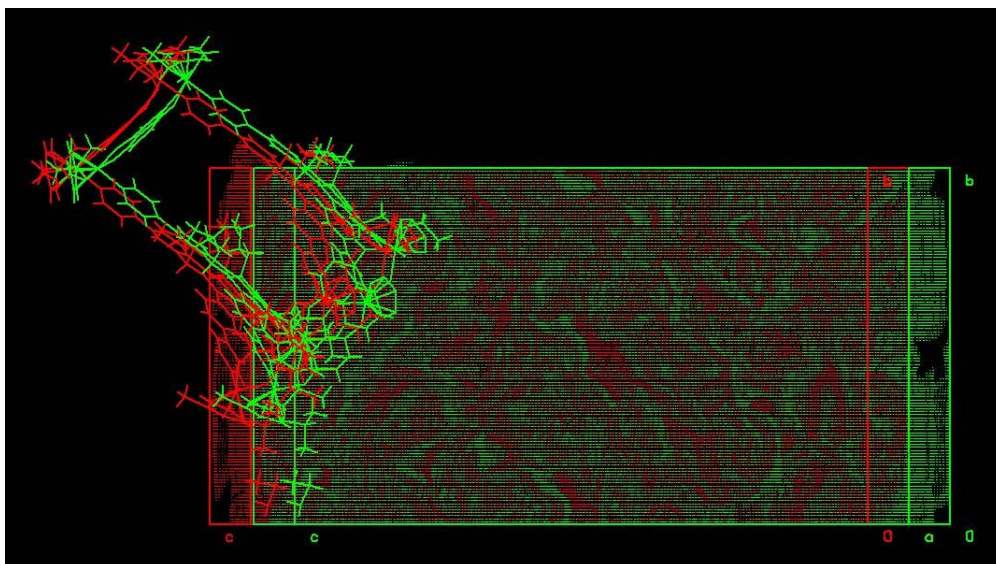


Figure I.4.5 : Visualisation du vide dans la maille grâce au module SOLV PLOT intégré dans PLATON (points verts et rouges), seule la cage indépendante est représentée pour plus de clarté.

L'affinement de structure avec les données de SQUEEZE juste après le calcul (fichiers platon\_sq.ins et .hkl et .fab) fait redescendre le facteur d'accord à 14.68%. Il faut ensuite poursuivre l'affinement en appliquant les limites (ISOR, DFIX, DANG, DELU...) tels que présentés paragraphe 1.3.3.2) pour réduire le nombre d'alertes A au checkCIF. Au final, la structure du dimère a convergé avec un facteur R1 = 14.74%, ce qui n'est pas beaucoup plus élevé que celui obtenu directement après le SQUEEZE et malgré l'ajout de nombreuses contraintes.

#### 4.4.2. Calcul du nombre de molécules de solvants

Le nombre d'électrons reportés obtenus à partir de l'intégration de la densité électronique présente dans la région du solvant est utilisé pour estimer le nombre de molécules de solvant incorporées dans la structure.

Pour cette cage, la formule de l'édifice principal tel qu'il est défini dans la Figure I.4.6 est pour Z=8,  $C_{204}H_{198}F_{18}N_6O_{30}Ru_6S_6$  ou  $2(C_{54}H_{51}N_3)$ ,  $3(C_{30}H_{32}O_4Ru_2)$ ,  $6(CF_3SO_3)$ .

Cristallographiquement cependant, comme nous n'avons pas réussi à positionner tous les atomes (quelques bribes de chaînes alkyle, les anions triflates et le solvant manquent), la formule donnée par WinGX est pour Z=8,  $C_{190}H_{170}N_6O_{12}Ru_6$  ou pour Z=1,  $C_{1520}H_{1360}N_{48}O_{96}Ru_{48}$  (Figure I.4.7).

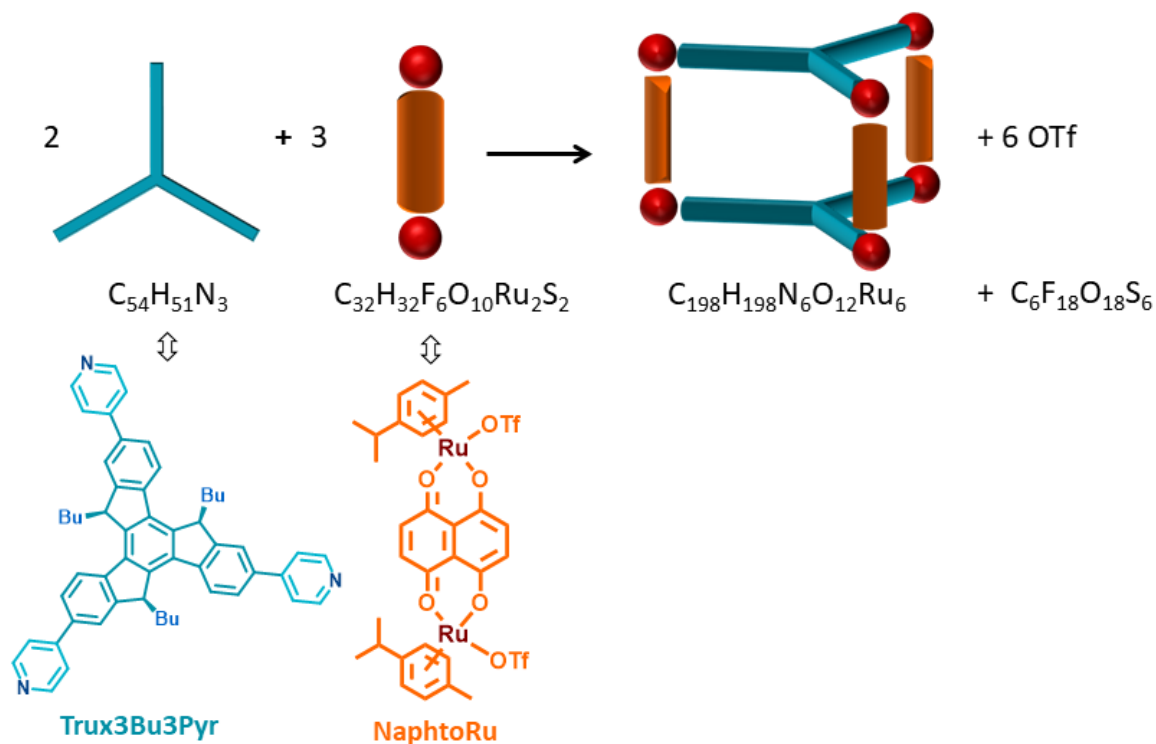


Figure I.4.6 : Schéma de la cage monomère (OTf = anion triflate  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )

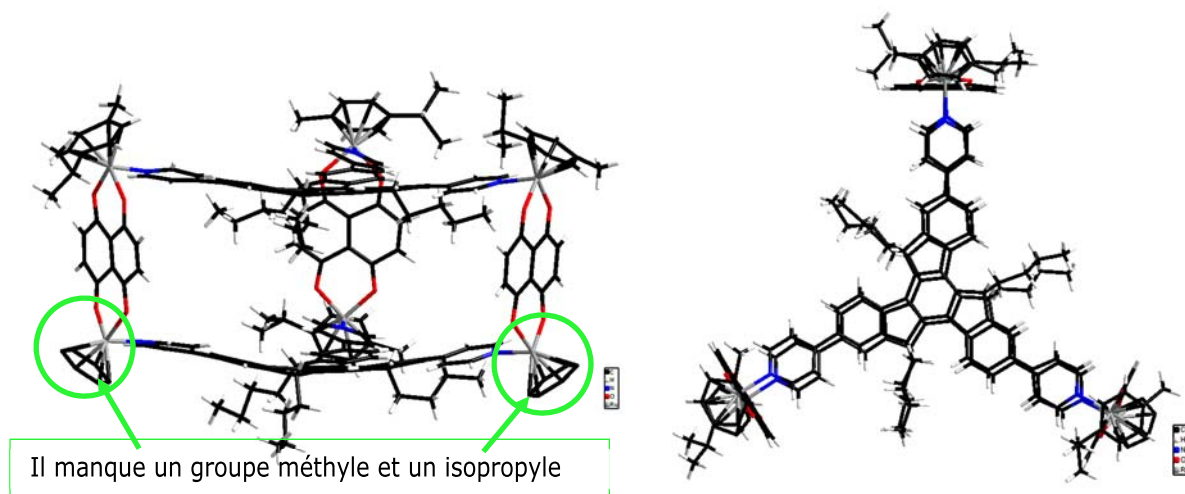


Figure I.4.7 : Structure moléculaire d'un fragment monomère issu de la cage dimère.

Pour déterminer le nombre de molécules de solvant, ici le méthanol à 18 électrons, présentes dans la maille, il faut soustraire du nombre total d'électrons dans la maille (7001 e<sup>-</sup>), le nombre d'électrons correspondant aux atomes manquants et dont on sait qu'ils sont présents (anions et atomes de chaînes alkyle). Le mieux est de raisonner par rapport au nombre total d'atomes dans la maille sans tenir compte des symétries. Dans notre cas, il ne manque que quelques atomes de carbone et d'hydrogène sur les cycles de deux groupements p-cymène (un méthyl et un isopropyl sur deux p-cymène, soit  $2 \times (\text{C}_4\text{H}_{14})$ ) ainsi que les anions triflates, et le méthanol à déterminer.

Le Tableau I.4.1 résume la démarche à prendre en compte avec les différentes formules du composé monomère pour aboutir à la formule finale du cristal.

La formule finale  $C_{1792}H_{2224}F_{144}N_{48}O_{400}Ru_{48}S_{48}$  est celle qui est introduite dans le fichier instruction de SHELX (modèle du fichier instruction de la cage **dimère** en Annexe) pour indiquer non seulement la formule globale dans la maille, mais pour calculer la masse molaire de la structure, ainsi que le coefficient d'absorption, le nombre total d'électrons dans la structure F000 et la densité correspondants à la nouvelle formule. Dans le fichier CIF final, figureront la formule brute  $C_{224}H_{278}F_{18}N_6O_{50}Ru_6S_6$  et la formule fractionnée  $2(C_{54}H_{51}N_3)$ ,  $3(C_{30}H_{32}O_4Ru_2)$ ,  $6(CF_3SO_3)$ ,  $20(CH_4O)$  qui sont dépendantes de la valeur de Z.

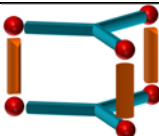
Espèces présentes dans la maille	8 	+ 48 $CF_3SO_3^-$ (73 e <sup>-</sup> )	+ x méthanol (18 e <sup>-</sup> )
Nb d'atomes de la cage attendus	$C_{1584}H_{1584}N_{48}O_{96}Ru_{48}$	+ $C_{48}F_{144}O_{144}S_{48}$	+ x $CH_4O$
Nb d'atomes de la cage cristallographiquement présent dans l'affinement	$C_{1520}H_{1360}N_{48}O_{96}Ru_{48}$		
Nb d'atomes manquants dans la maille et Nb d'électrons correspondants	$C_{64}H_{224} = 608 e^-$	+ $C_{48}F_{144}O_{144}S_{48} = 3504 e^-$	+ x $CH_4O = 18x e^-$
Calcul du nombre de méthanol dans la maille d'après le résultat de SQUEEZE	$7001 e^- - 608 e^-$	- $3504 e^-$	= $2889 e^-$ = $160 CH_4O$ = $C_{160}H_{640}O_{160}$
FORMULE FINALE de la cage	$C_{1792}H_{2224}F_{144}N_{48}O_{400}Ru_{48}S_{48}$ ou 8 $[C_{224}H_{278}F_{18}N_6O_{50}Ru_6S_6]$ ou 8 $[2(C_{54}H_{51}N_3), 3(C_{30}H_{32}O_4Ru_2), 6(CF_3SO_3), 20(CH_4O)]$		

Tableau I.4.1 : détermination de la formule finale de la structure du dimère en fonction du résultat de SQUEEZE

Enfin les résultats de SQUEEZE ainsi que le calcul menant au nombre de molécules de solvant doivent être explicités dans le fichier CIF dans la partie « platon\_squeeze\_details » tels que décrit dans l'encadré vert ci-dessous de la Figure I.4.8 :

```
# SQUEEZE RESULTS (Version = 270519)
# Note: Data are Listed for all Voids in the P1 Unit Cell
# i.e. Centre of Gravity, Solvent Accessible Volume,
# Recovered number of Electrons in the Void and
# Details about the Squeezed Material
loop_
  _platon_squeeze_void_nr
  _platon_squeeze_void_average_x
  _platon_squeeze_void_average_y
  _platon_squeeze_void_average_z
  _platon_squeeze_void_volume
  _platon_squeeze_void_count_electrons
  _platon_squeeze_void_content
  1 0.025 0.207 -0.030 23159 7001 ' '
  _platon_squeeze_void_probe_radius 1.20
  _platon_squeeze_details
```

The unit cell contains missing atoms, anions and solvent molecules not found by Fourier difference map which were not modelled but the corresponding density was taken into account using SQUEEZE/PLATON procedure. The unit cell contains one void of 7001 electrons / 23159 Å<sup>3</sup>, from which 4112 electrons can be attributed to anions and missing atoms (48(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>+ C<sub>64</sub>H<sub>224</sub>). The others 2889 electrons can be attributed to 160 methanol molecules in the unit cell. The new composition was included in the calculation of the empirical formula, formula weight, density, linear absorption coefficient and F(000).

Figure I.4.8 : extrait du fichier platon\_sq.sqf mais également présent dans le fichier CIF avec explication du calcul du nombre de molécule de solvant

## 5. Descriptions structurales des ligands et cages correspondantes

### 5.1. Dérivés à base de ligand truxène

Lors de la synthèse du ligand **Trux3Bu3Pyr**, un mélange de dérivés avec les conformations *syn* et *anti* a été obtenu et les deux types de cristaux ont pu être isolés. Dans la forme *syn*, les trois chaînes butyles sont positionnées du même côté du plan formé par le truxène alors que dans la forme *anti* une chaîne butyle est positionnée d'un côté du plan truxène et les deux autres chaînes sont localisés sur le côté opposé. La forme *syn* présente deux énantiomères : un énantiomère Horaire pour lequel les ponts méthylènes tournent dans le sens horaire (C) et un énantiomère Antihoraire (A) pour lequel les ponts méthylène tournent dans le sens opposé, en considérant les groupement butyles orientés vers le lecteur (Figure I.5.1). Les cristaux de *syn*-**Trux3Bu3Pyr** et d'*anti*-**Trux3Bu3Pyr** ont été synthétisés par les Dr. Antoine Labrunie et Dr. Sébastien Goeb respectivement, et leur caractérisation par diffraction des rayons X est présentée ci-dessous.



Figure I.5.1 : Représentation schématique des deux énantiomères du ligand *syn*-**Trux3Bu3Pyr** (Schéma extrait de la thèse du Dr. Simon Séjourne (2022)).

#### 5.1.1. Structure cristalline de *syn*-**Trux3Bu3Pyr**

Le composé chiral *syn*-**Trux3Bu3Pyr** a cristallisé sous forme de prismes jaunes par évaporation lente de chloroforme dans le groupe d'espace centrosymétrique trigonal *R*-3 (N°148 - axes hexagonaux) : les deux énantiomères sont donc présents dans la maille. L'unité asymétrique se compose d'un tiers de la molécule *syn*-**Trux3Bu3Pyr** et d'une demi molécule de chloroforme. Comme le cœur benzénique central est positionné sur l'axe z où se situe un axe d'ordre 3 (0, 0, z) de ce groupe d'espace, les deux autres fragments de la molécule de *syn*-**Trux3Bu3Pyr** sont générés par cet axe 3. Ce groupe *R*-3 (axes hexagonaux) ayant une multiplicité de 18, 6 molécules *syn*-**Trux3Bu3Pyr** et 9 molécules de chloroforme composent la maille cristalline.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau I.5.1 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure sont données en Annexe.

Formule	C <sub>111</sub> H <sub>105</sub> Cl <sub>9</sub> N <sub>6</sub> ou 2 (C <sub>54</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> ), 3 (CHCl <sub>3</sub> )
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	R-3
Température (K)	180
a (Å)	17.298(1)
b (Å)	17.298(2)
c (Å)	29.152(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å <sup>3</sup> )	7554(2)
Z	3
R1 [I > 2σ(I)]	0.0966

Tableau I.5.1 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de *syn*-Trux3Bu3Pyr.

Les cristaux jaunes transparents aussi gros soient-ils avaient tendance à se désolvater et à perdre leur transparence et plusieurs enregistrements ont été réalisés sur différents cristaux. Mais les données d'enregistrements même réalisées à basse température (150 K et 180 K) n'ont pas permis la caractérisation complète du chloroforme dans la structure et le traitement du désordre n'a pu aboutir. La contribution des intensités du chloroforme a donc été supprimée des intensités de diffraction grâce au programme PLATON/SQUEEZE. SQUEEZE a détecté un volume vide de 2001 Å<sup>3</sup> contenant 510 électrons, soit environ neuf molécules de chloroforme dans la maille.

Les vues ORTEP de *syn*-**Trux3Bu3Pyr** représentées sur la Figure I.5.2 montrent bien les chaînes butyles positionnées du même côté du plan du truxène et s'éloignant du cœur truxène en s'aplatissant, contrairement à la structure du tributyltruxène, dont les chaînes s'orientent quasi perpendiculairement au plan truxène.<sup>14</sup>

Le plan truxénique est légèrement courbé comme observé sur le tributyltruxène et les trois cycles pyridine sont inclinés d'un angle de rotation de 40° par rapport au plan central benzénique de la molécule, comme déjà observé sur l'analogue d'hexabutyl-truxène-pyridine.<sup>46</sup>

Dans la maille, deux molécules de *syn*-Trux3Bu3Pyr se superposent de façon éclipsee (décalage de 60°) pour former un dimère distant de 3.67 Å et avec les chaînes butyles orientées vers l'extérieur du dimère. Ces dimères sont liés par des interactions π-π entre les deux plateformes truxène et de faibles interactions C-H...π de 2.80 Å entre l'hydrogène du pont méthylène du fluorène et le cycle benzénique externe du motif truxène de la molécule voisine.

<sup>46</sup> S. Séjourné, A. Labrunie, C. Dalinot, A. Benchohra, V. Carré, F. Aubriet, M. Allain, M. Sallé and S. Goeb, *Inorganics*, 2020, **8**, 1.

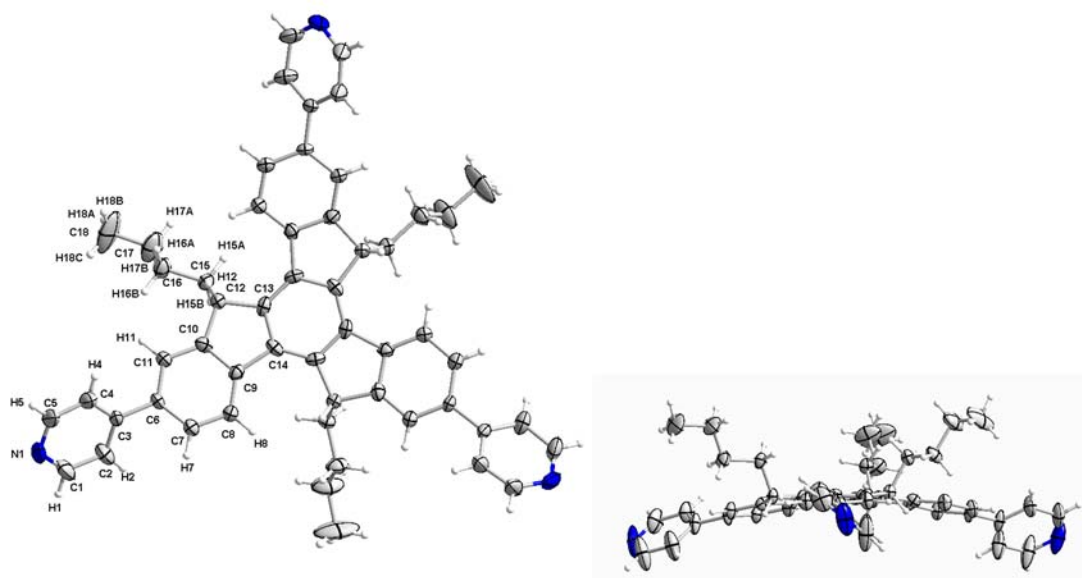


Figure I.5.2 : (gauche) Vue ORTEP de dessus avec numérotation atomique et (droite) vue de profil de *syn*-Trux3Bu3Pyr (ellipses dessinées avec une probabilité de 50%)

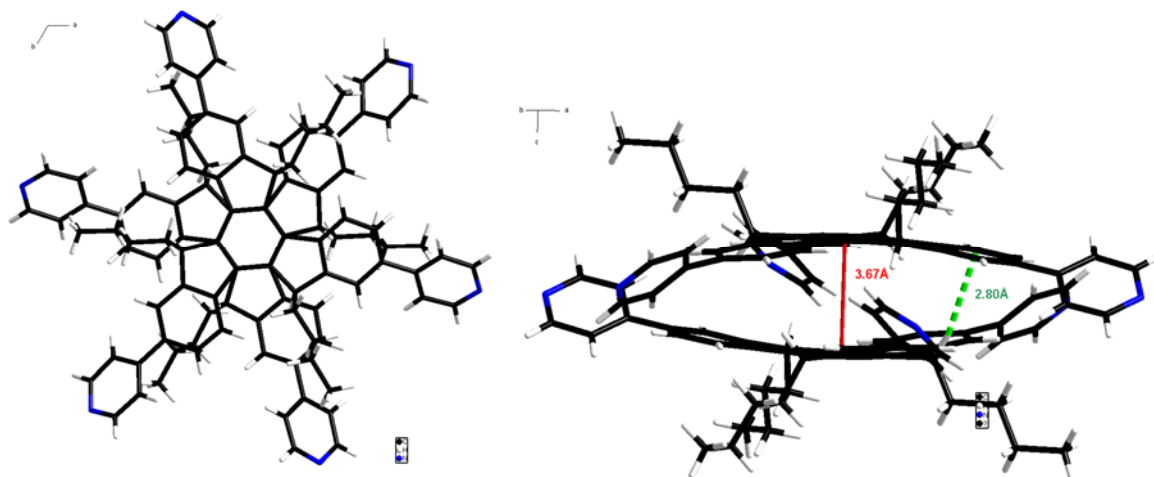


Figure I.5.3 : (gauche) Vue éclipée selon l'axe *c* entre deux molécules et (droit) distance entre deux molécules dimérisées (rouge) et interaction C-H... $\pi$  (vert) de *syn*-Trux3Bu3Pyr

Selon l'axe *c*, il y a alternance de colonnes de dimères de truxène-pyridine et de colonnes de chaînes butyles (Figure I.5.4 - gauche). Dans le plan (*ab*), pour assurer la cohésion du cristal, les dimères sont liés par différents types d'interactions : deux cycles pyridine de deux molécules voisines se superposent avec un léger décalage pour former des interactions  $\pi$ ... $\pi$  de l'ordre de 3.39 Å ; les azotes des pyridines forment de faibles liaisons hydrogène avec deux atomes d'hydrogènes aromatiques d'un cycle benzénique externe ( $d$  C7-H7...N1 = 2.816(4) Å) et d'un cycle pyridine ( $d$  C4-H4...N1 = 2.871(3) Å) d'un dimère voisin (Figure I.5.4- droite).



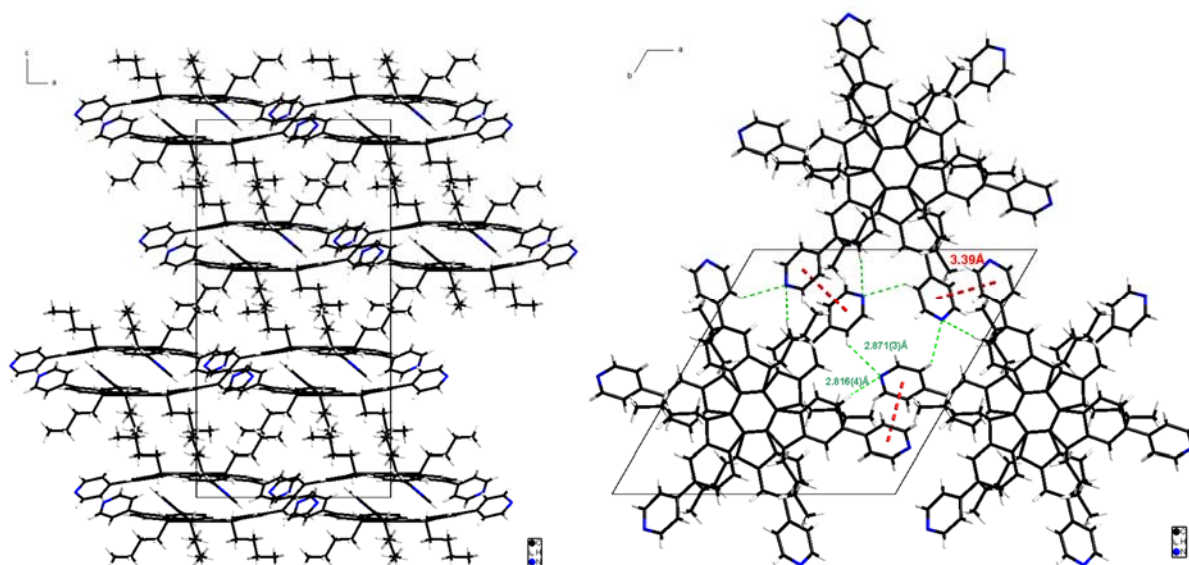


Figure I.5.4 : (gauche) Vue de l'empilement des colonnes alternées de dimères truxéniques et de chaînes butyles selon l'axe *b* et (droite) vue d'une couche de dimères selon l'axe *c* de *syn*-Trux3Bu3Pyr montrant les interactions  $\pi\cdots\pi$  des cycles pyridine (rouge) et les interactions hydrogènes (vert) entre molécules voisines

### 5.1.2. Structure cristalline d'*anti*-Trux3Bu3Pyr

Le composé *anti*-**Trux3Bu3Pyr** a également cristallisé sous forme de prismes jaunes par évaporation lente de chloroforme dans le groupe d'espace centrosymétrique triclinique *P*-1 ( $N^{\circ}2$ ). L'unité asymétrique se compose d'une molécule indépendante et la maille cristalline contient en tout deux molécules d'*anti*-**Trux3Bu3Pyr**. Deux cycles pyridine ainsi qu'une partie d'une chaîne butyle présentent un désordre statique de position. L'affinement de structure a convergé vers un taux d'occupation des quatre carbones de 0.59/0.41 pour une pyridine, de 0.72/0.28 pour la deuxième pyridine et 0.59/0.41 pour les deux carbones terminaux d'une chaîne butyle.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau I.5.2 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure sont données en Annexe.

Formule	C <sub>54</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub>
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Température (K)	150
<i>a</i> (Å)	11.6357(8)
<i>b</i> (Å)	11.7531(7)
<i>c</i> (Å)	16.456(1)
$\alpha$ (°)	109.317(5)
$\beta$ (°)	108.217(6)
$\gamma$ (°)	93.299(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1984.5(2)
<i>Z</i>	2
R1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0890

Tableau I.5.2: Paramètres cristallins et facteur d'accord du composé *anti*-Trux3Bu3Pyr.

Les vues ORTEP d'*anti*-**Trux3Bu3Pyr** représentées sur la Figure I.5.5 montrent un motif truxène-pyridine relativement plan avec deux chaînes butyles positionnées d'un côté et une chaîne butyle placée du côté opposé de ce plan. Contrairement au composé *syn*-**Trux3Bu3Pyr**, les chaînes sont orientées quasi perpendiculairement au plan formé par le motif truxène-pyridine.

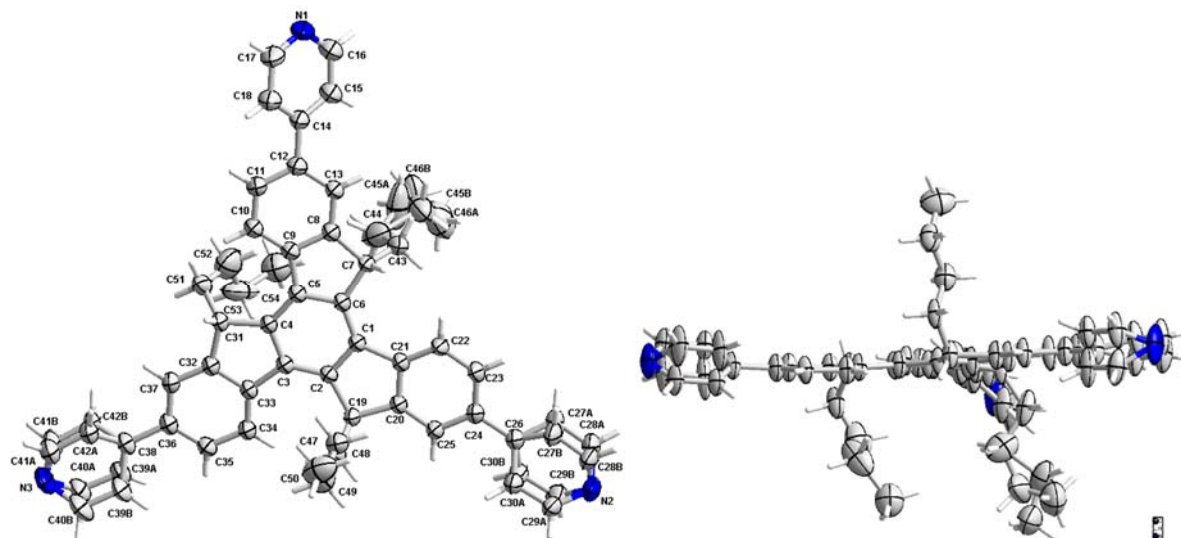


Figure I.5.5 : (gauche) Vue ORTEP de dessus avec numérotation atomique (sauf H) et (droite) vue de profil d'*anti*-Trux3Bu3Pyr (ellipses dessinées avec une probabilité de 50%).

Le cycle pyridine ordonné est twisté d'un angle de rotation de 45° par rapport au cœur benzénique central de la molécule, mais les deux autres cycles pyridine désordonnés sur deux positions forment un angle de torsion moindre de 21, 24, 28 et 34°.

Dans la maille, les molécules d'*anti*-**Trux3Bu3Pyr** s'empilent de façon décalée à l'image d'un escalier à cause de la gêne stérique entre chaînes butyle. Cependant deux molécules se font face en partageant des contacts  $\pi \dots \pi$  de l'ordre de 3.46 Å et 3.69 Å entre les deux cycles benzéniques externes du truxène.

Egalement des liaisons hydrogène entre l'atome d'azote de la pyridine ordonnée et deux hydrogènes aromatiques d'un cycle benzénique externe ( $d$  C25-H25...N1 = 2.845(5) Å) et d'un cycle pyridine ( $d$  C30-H30A...N1 = 2.633(4) Å) d'une molécule voisine (Figure I.5.6) assure la cohésion dans le cristal.



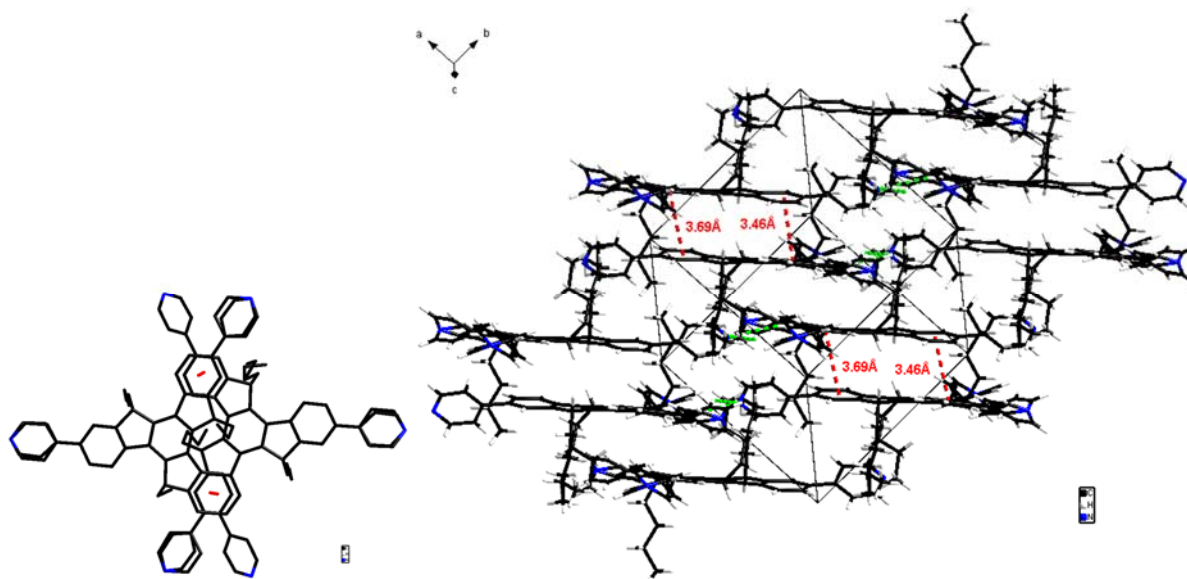


Figure I.5.6 : (gauche) Superposition de deux molécules (atomes d'H omis pour plus de clarté) et (droite) vue partielle de l'empilement d'*anti-Trux3Bu3Pyr* montrant les interactions  $\pi\cdots\pi$  des cycles benzène externes (rouge) et les interactions hydrogènes (vert) entre molécules voisines

## 5.2. Cages à base de ligand truxène

### 5.2.1. Structure cristalline de la cage monomère

La cage simple a été obtenue par diffusion lente d'éther isopropylique sur une solution contenant deux équivalents de ligand *syn-Trux3Bu3Pyr* et trois équivalents de complexe précurseur de ruthénium à une concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  M dans du méthanol (voir Figure I.1.1).

Le monomère a cristallisé sous forme de prismes noirs dans le groupe d'espace centrosymétrique trigonal  $R\bar{3}$  (N°148 - axes hexagonaux). Comme la cage est issue de l'assemblage de deux énantiomères (A) et (C), plusieurs cages stéréoisomères peuvent être obtenues. Cependant l'analyse montre la présence du couple d'énantiomères (CC) et (AA). L'unité asymétrique se compose d'un tiers d'une cage entière, soit deux fois  $1/3$  de chaque ligand et un complexe de ruthénium entier, ainsi qu'une molécule de méthanol. Comme pour la molécule *syn* seule, le cœur benzénique central est positionné sur l'axe z où se situe un axe d'ordre 3 (0, 0, z), les six autres fragments des deux ligands *syn-Trux3Bu3Pyr* composant la cage ainsi que les deux autres complexes de ruthénium sont générés par cet axe 3. Ce groupe  $R\bar{3}$  (axes hexagonaux) ayant une multiplicité de 18, 6 cages entières ainsi que 18 molécules de méthanol composent la maille cristalline.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau I.5.3 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure sont données en Annexe.

Comme précédemment annoncé, les cristaux noirs de cette cage étaient très sensibles à la désolvatation mais seul un enregistrement à 150 K a été nécessaire. Les données étaient de relativement bonne qualité puisqu' aucune contrainte de distance et d'angle n'a été utilisée et une seule contrainte d'agitation et quelques OMIT réflexions ont été appliqués pendant l'affinement de structure.


Formule	C <sub>207</sub> H <sub>210</sub> F <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>33</sub> Ru <sub>6</sub> S <sub>6</sub> ou 2 (C <sub>54</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> ), 3 (C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> ), 6 (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ), 3 (CH <sub>3</sub> OH)	
Système cristallin	Trigonal	
Groupe d'espace	R-3	
Température (K)	150	
a (Å)	33.0462(8)	
b (Å)	33.0462(8)	
c (Å)	31.831(1)	
α (°)	90	
β (°)	90	
γ (°)	120	
V (Å <sup>3</sup> )	30104(2)	
Z	6	
R1 [I > 2σ(I)]	0.0875	

Tableau I.5.3 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de la cage monomère et photo du cristal enregistré (droite)

Un désordre de position sur le dernier méthyle d'une chaîne butyle a également pu être traité. Ainsi, tous les atomes de la cage ont pu être déterminés sauf un anion triflate sur deux présents dans l'unité asymétrique et les molécules de solvant (méthanol). La contribution des intensités du méthanol et des 18 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> manquants dans la maille a donc été prise en compte dans les facteurs de structure calculés, grâce au programme PLATON/SQUEEZE. SQUEEZE a détecté un volume vide d'environ 5720 Å<sup>3</sup> et 1649 électrons, répartis dans environ 9 trous de 620 Å<sup>3</sup> contenant chacun 182 électrons. Ces 182 électrons ont été attribués à 2 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (2\*73 e<sup>-</sup>) et 2 CH<sub>3</sub>OH (2\*18 e<sup>-</sup>) par trou, soit 18 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> à ajouter à ceux déjà déterminés cristallographiquement et 18 CH<sub>3</sub>OH à inclure dans la formule dans la maille.

Les vues de dessus et la vue de côté de la cage monomère représentées sur les Figure I.5.7 et I.5.8 montrent une forte inclinaison des complexes de ruthénium positionnant les ligands de façon quasi éclatée l'un au dessus de l'autre. L'angle de rotation entre les complexes de ruthénium définis par une ligne passant par chaque métal et le plan benzénique central du cœur truxène est de 64° environ contre 90° si les complexes étaient orientés perpendiculairement aux deux ligands. Ce basculement des complexes de ruthénium est attribué à l'interaction π-π entre les deux cycles benzéniques du plan truxène distants de 3.54 Å.

Contrairement au ligand *syn*, les chaînes butyles de la cage sont orientées quasi perpendiculairement au plan truxène mais restent bien positionnées à l'extérieur du plan qui est également moins courbé que pour le ligand *syn* seul. Les six cycles pyridine sont toujours inclinés d'un angle de rotation plus élevé que pour le ligand seul d'environ 48° par rapport au plan central benzénique de chaque ligand.

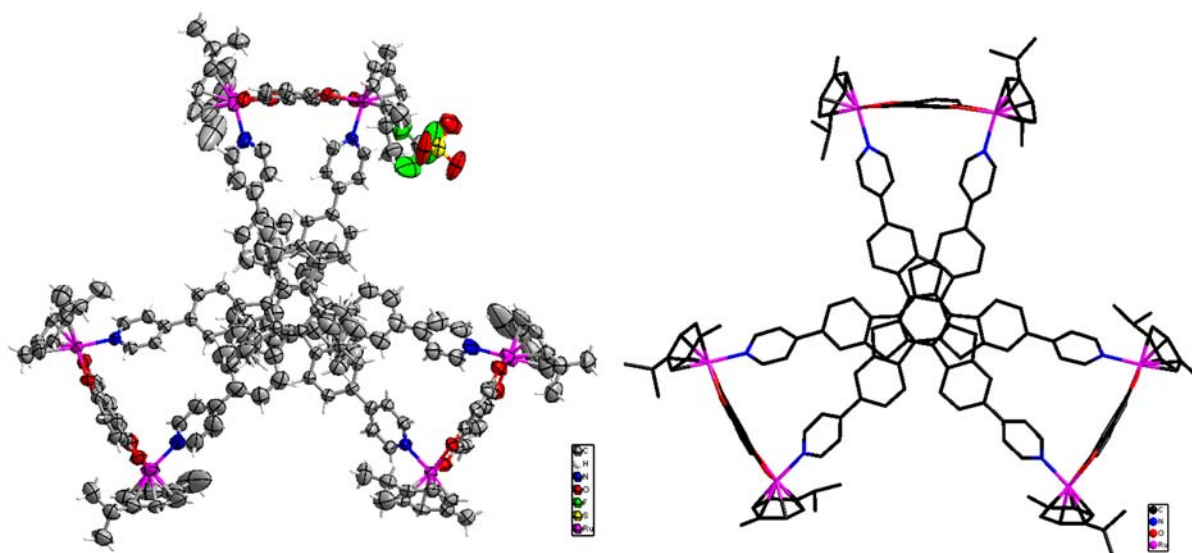


Figure I.5.7 : (gauche) Vue ORTEP de dessus de la cage monomère (ellipses dessinées avec une probabilité de 50%), (droite) Vue de dessus (atomes d'H, anion triflate et chaînes butyles omis pour plus de clarté)

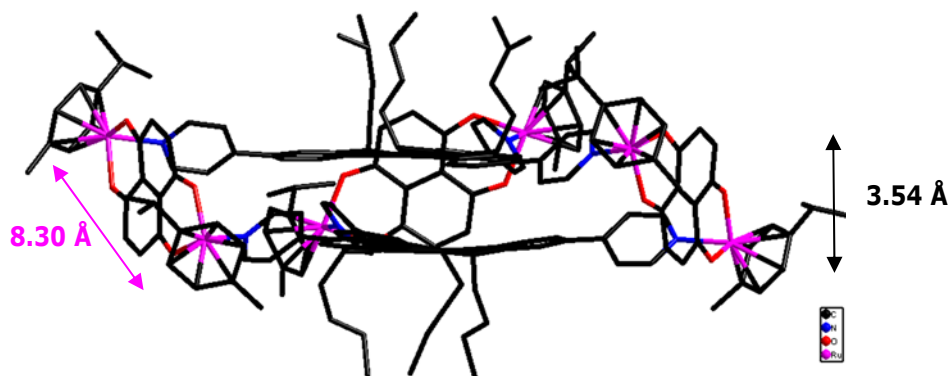
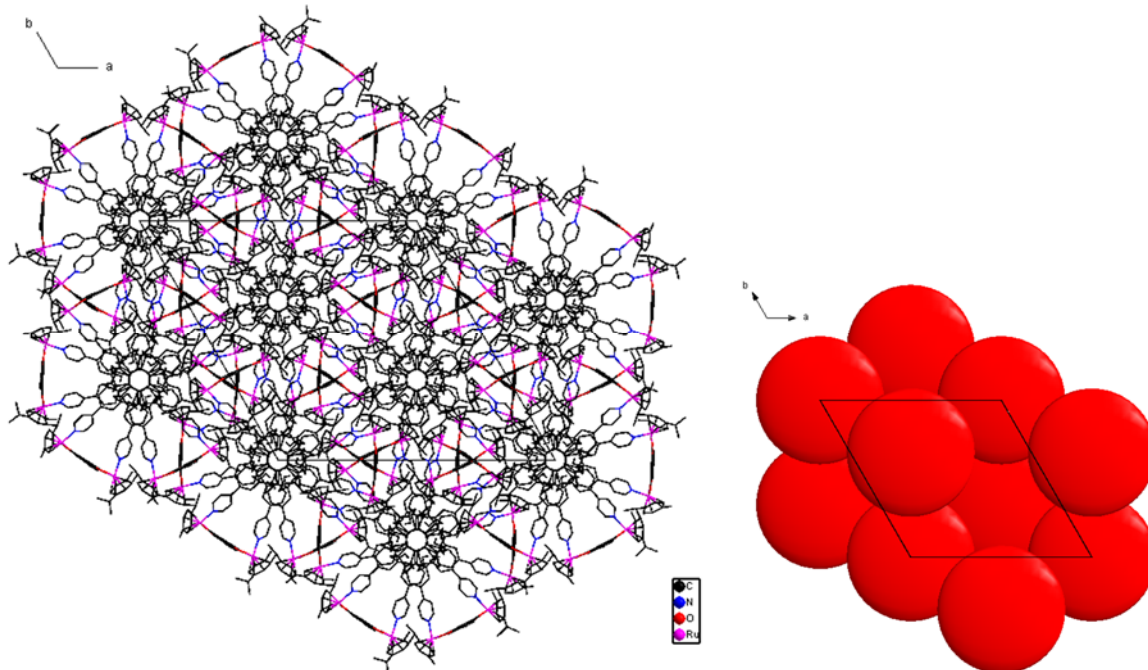


Figure I.5.8 : Vue de côté de la cage monomère (atomes d'H et anions triflate omis pour plus de clarté)



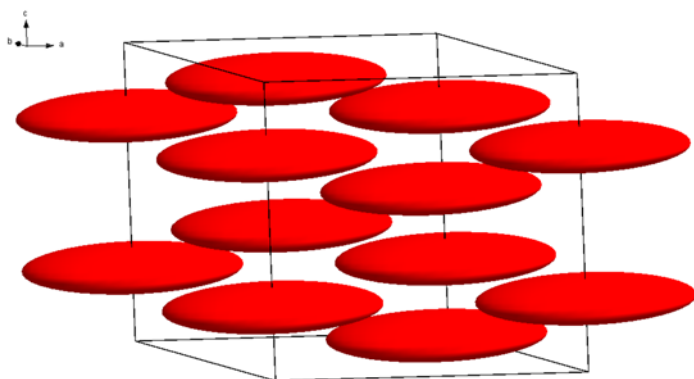


Figure I.5.9 : (dessus) Vue selon l'axe *c* de la cage monomère dans la maille (H et anions omis) et représentation schématique et (dessous) représentation schématique de l'empilement des cages dans la maille

Dans la maille, chaque cage est bien isolée (d'où le nom de monomère) et entourée par six autres cages (cf Figure I.5.9 et I.5.10), trois au dessus (en rouge) et trois en dessous (en bleu) de façon éclipée. Cela forme ainsi des couches de cages qui se superposent les unes sur les autres selon l'axe *c*. Les complexes de ruthénium des six cages (en rouge et bleu) s'insèrent entre les bras truxène-pyridine de la cage centrale (en vert).

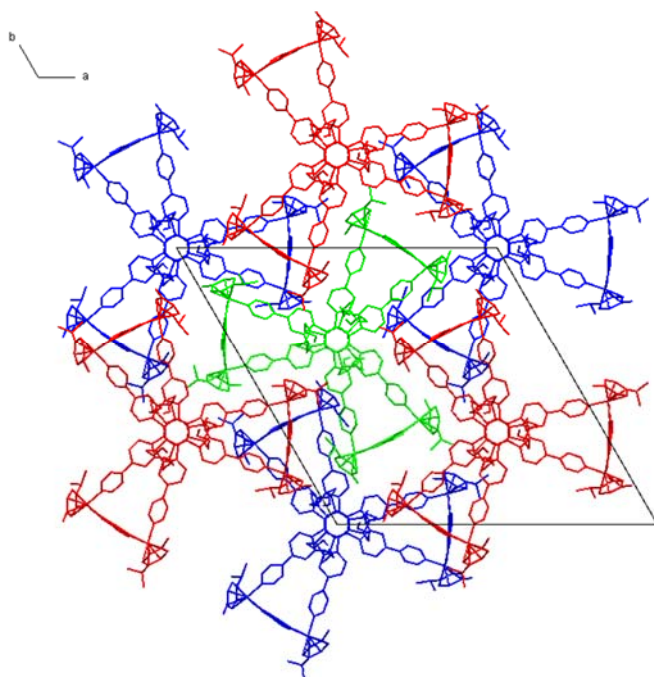


Figure I.5.10 : Vue selon *c* de l'environnement de la cage monomère dans la maille entourée par six autres cages

### 5.2.2. Structure cristalline de la cage dimère

Les cristaux de cages interpénétrées ont été obtenus par diffusion lente de méthyl tert-butyl éther sur une solution contenant deux équivalents de ligand *syn*-**Trux3Bu3Pyr** et trois équivalents de complexe précurseur de ruthénium de concentration  $5 \cdot 10^{-2}$  M dans du méthanol (voir Figure I.1.1).

Le dimère de cages entrelacées a cristallisé sous forme de prismes noirs dans le groupe d'espace centrosymétrique monoclinique  $C2/c$  (N° 15) : chaque dimère de cages entrelacées est constitué d'une cage (AA) et d'une cage (CC), donnant la forme méso (ACAC). L'unité asymétrique se compose d'une cage entière et de 20 molécules de méthanol, soit un total de 8 cages et 160 molécules de méthanol dans la maille.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau I.5.4 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure sont données en Annexe.

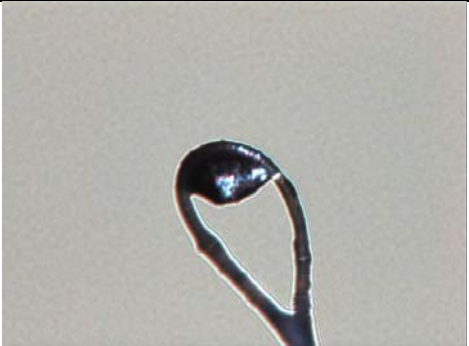
Formule	$C_{224}H_{278}F_{18}N_6O_{50}Ru_6S_6$ ou 2 $(C_{54}H_{51}N_3)$ , 3 $(C_{30}H_{32}O_4Ru_2)$ , 6 $(CF_3SO_3)$ , 20 $(CH_3OH)$	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$C2/c$	
Température (K)	150	
a (Å)	50.233(3)	
b (Å)	22.9691(8)	
c (Å)	42.503(2)	
$\alpha$ (°)	90	
$\beta$ (°)	92.316(5)	
$\gamma$ (°)	90	
V (Å <sup>3</sup> )	49000(4)	
Z	8	
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.1474	

Tableau I.5.4 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de la cage dimère et photo du cristal enregistré (droite)

Comme pour la cage monomère, un seul cristal sensible a été enregistré à 150 K. Les données n'étaient pas de qualité suffisante pour déterminer tous les atomes des groupements p-cymène, ni les anions triflates, ni le solvant. La contribution des intensités des carbones et hydrogènes manquants (64 C + 224 H), des 48  $CF_3SO_3$  et du solvant non visibles cristallographiquement dans la maille, a donc été prise en compte dans les facteurs de structure calculés, grâce au programme PLATON/SQUEEZE. SQUEEZE a détecté un seul gros volume vide dans la maille d'environ 23159 Å<sup>3</sup> et 7001 électrons, dont 4112 électrons sont attribués aux anions et atomes manquants ( $C_{112}H_{224}F_{144}O_{144}S_{48}$ ) et 2889 électrons sont comptabilisés pour les 160 méthanol (voir détail du calcul au chapitre I.4.4).

Comme pour le ligand seul *syn*-**Trux3Bu3Pyr** et contrairement à la cage monomère, les chaînes butyles de la cage dimère s'éloignent du plan truxène en s'aplatissant (Figure I.5.11) : cela peut être dû au fait que les six chaînes butyles ne sont pas orientées à l'extérieur de la cage (comme dans la cage monomère) mais trois chaînes d'un même ligand sont dirigées vers l'intérieur de la cage alors que les trois autres chaînes du ligand opposé sont dirigées vers l'extérieur.

Les six cycles pyridines sont beaucoup moins inclinés que ceux des ligands seuls (40°) et de la cage monomère (48°) avec des angles de rotation variant entre 11.4 et 20.2° assurant une quasi planéité du ligand sur ses trois longueurs. De plus, contrairement à la cage monomère, les complexes de ruthénium ne sont plus inclinés mais sont quasi perpendiculaires au plan truxène de chaque ligand (entre 86° et 89°). Cependant chaque ligand est légèrement courbé et leurs plans benzéniques centraux sont quasi parallèles



(déviation de  $0.6^\circ$ ) et distants de  $8.49 \text{ \AA}$ , ce qui est très légèrement supérieur à la distance entre deux atomes de ruthénium des complexes qui varie entre  $8.244(3) \text{ \AA}$  et  $8.300(3) \text{ \AA}$ . Malgré la présence des chaînes butyles à l'intérieur de la cavité, tous ces facteurs permettent l'interpénétration de deux cages (Figure I.5.12).

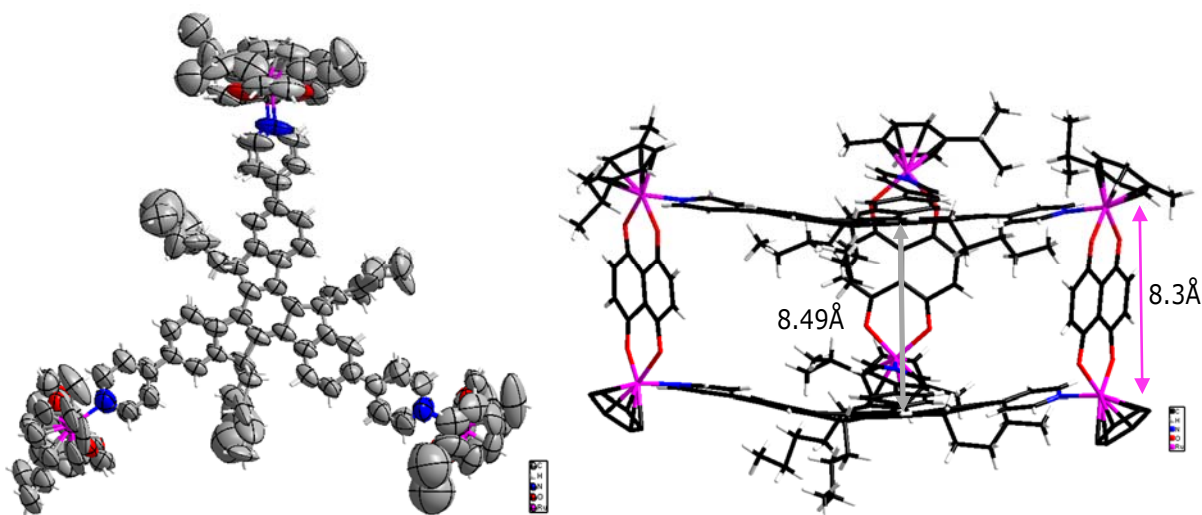


Figure I.5.11 : (gauche) Vue ORTEP de dessus de la cage (ellipses dessinées avec une probabilité de 50%), (droite) Vue de côté (modèle « bâton »)

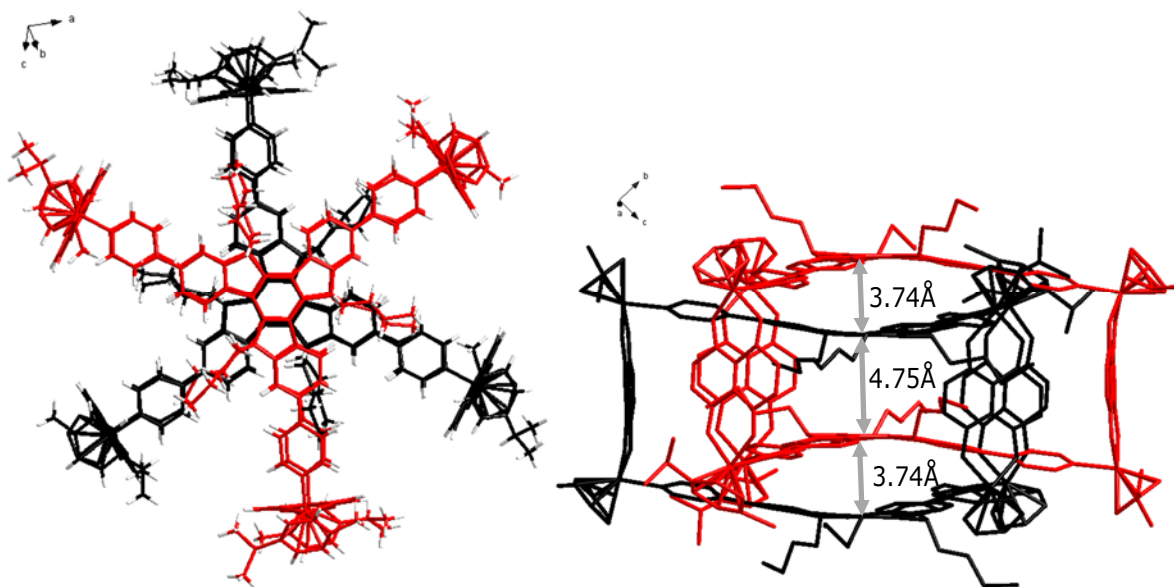


Figure I.5.12 : (gauche) Vue de dessus du dimère constitué de 2 cages (l'une en rouge, l'autre en noir) et (droite) vue de côté montrant les deux cages interpénétrées (atomes d'H omis pour plus de clarté)

Chaque dimère se compose de deux cages interpénétrées en position éclipée permettant un recouvrement quasi parfait des cycles benzènes centraux distants de  $3.74 \text{ \AA}$  et  $4.75 \text{ \AA}$ . De plus, les chaînes butyles de chaque ligand s'insèrent entre les bras contenant les cycles phényles externes du truxène et pyridine, créant de nombreux contacts H(butyle)... $C\pi$  de l'ordre de  $2.72 \text{ \AA} - 2.96 \text{ \AA}$ . Egalement, les atomes d'hydrogène méthine du pont méthylène de chaque cœur truxène engagent tous des contacts forts C-H... $C\pi$  entre  $2.74 \text{ \AA}$  et  $2.95 \text{ \AA}$  avec les phényles externe du cœur truxène de la molécule voisine, assurant ainsi la rigidité de

la structure. Entre chaque bras des truxènes, il reste de la place pour l'insertion des anions ou des molécules de solvants qui n'ont pu être positionnés dans la structure.

Pour mieux apprécier l'organisation des dimères, on peut représenter la double cage sous la forme d'un prisme avec une base hexagonale avec les douze atomes de ruthénium à leurs sommets (Figure I.5.13). Selon l'axe *a*, les prismes sont alignés tandis que selon l'axe *c*, les orientations des prismes alternent de façon quasi perpendiculaire les unes par rapport aux autres.

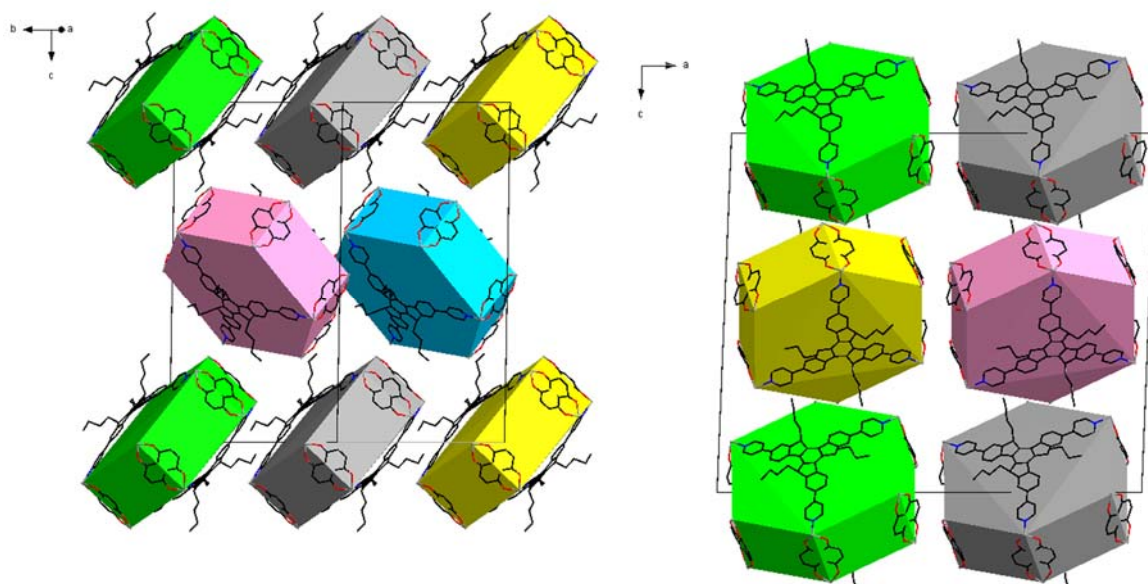


Figure I.5.13 : Représentation sous la forme d'un prisme hexagonal du dimère constitué de deux cages : (gauche) Vue selon l'axe  $(1,1,0)$  et (droite) vue selon l'axe *b* (les groupements *p*-cymène et les atomes d'H sont omis pour plus de clarté)

## 6. Conclusion

Les cristaux de cages construites par auto-assemblage dirigé par les métaux sont très difficiles à obtenir, et très sensibles à la désolvatation une fois sorti de la liqueur mère. Différentes techniques existent pour les maintenir dans un état suffisamment stable jusqu'à leur positionnement sous un flux d'azote dans le diffractomètre et notamment l'utilisation d'huile perfluorée très fluide qui englobe le cristal et ralentit la désolvatation. Également, plusieurs systèmes commerciaux de refroidissement de cristaux sous microscope ont été répertoriés. Ils permettent la manipulation des échantillons, le temps de sélectionner le cristal qui sera étudié par diffraction des rayons X. Nous avons aussi fabriqué à moindre coût, un appareil (type  $\mu$ CHILL) selon un modèle publié qui permet de stabiliser les échantillons sous un flux d'azote pour éviter leur dégradation pendant les manipulations.

Une fois le cristal de cage sélectionné et centré au sein du faisceau de rayons X, l'enregistrement des données de diffraction s'effectue exclusivement les week-ends du fait des grands paramètres de maille des cages et surtout du faible pouvoir diffractant de ces échantillons (résolution autour de 1.40 Å) qui nécessitent un fort temps d'irradiation.

Comme souvent les intensités de diffraction à haut angle  $\theta$  sont faibles, que ce soit sur un diffractomètre de laboratoire ou sur le grand équipement Synchrotron Soleil, la résolution de structures de cage est souvent problématique. J'ai donc décrit la méthodologie que j'utilise pour affiner ces types de structure et les rendre publiables. Comme les molécules de cages à caractériser comportent des centaines d'atomes indépendants, notamment le corps de la cage, les anions et le solvant, la recherche de solution de modèle est toujours incomplète. Différentes stratégies ont été proposées en fonction de l'état du modèle de départ, pour la numérotation, l'utilisation des contraintes ou des limites et plus particulièrement des distances angulaires pendant l'affinement. Comme la plupart du temps, tous les atomes ne peuvent être positionnés dans la structure de cage et notamment certains anions, bouts de chaînes alkyles et le solvant, on utilise le programme SQUEEZE pour tenir compte de la contribution électronique de ces atomes que l'on supprime cristallographiquement dans la structure. Une présentation du fonctionnement du programme SQUEEZE a été détaillée ainsi que toutes les étapes de son utilisation lors de l'affinement de structure jusqu'à la détermination de la formule globale d'une cage. Les structures cristallographiques de deux ligands avec des conformations de chaînes butyles différentes et les cages monomères et dimères (deux cages entrelacées) correspondantes ont été décrites en détaillant les résultats obtenus par SQUEEZE.





**Chapitre II : Etudes structurales de nouveaux  
sels de radicaux cations avec les anions  
 $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ ,  $\text{ReF}_6^-$  et les mélanges d'anions  $\text{MF}_6^-$   
(M = Ta, Re, P)**



## Introduction

Parmi les matériaux conducteurs à base de tétrathiafulvalène (TTF) ou tétrasélénafulvalène (TSF) (Schéma 1), les sels de Bechgaard, à base de tétraméthyl-tétrasélénafulvalène,  $(\text{TMTSF})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{TaF}_6^-, \text{ClO}_4^-$ , etc) occupent une place de choix depuis la découverte de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  en 1979 comme le premier matériau organique supraconducteur sous pression hydrostatique de 12 kbar avec une température critique  $T_c = 0.9 \text{ K}$ .<sup>47</sup> En particulier, la température critique de transition de supraconduction  $T_c$  évolue avec la pression appliquée et la taille de l'anion.<sup>48</sup>

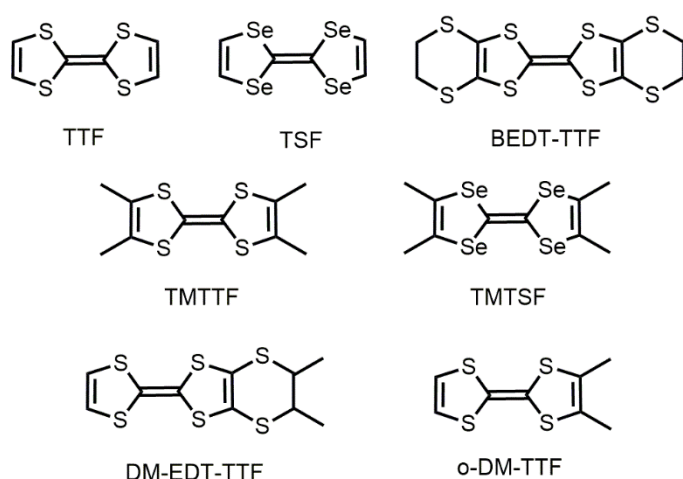


Schéma 1 : Donneurs électroactifs dérivés du TTF ou TSF

D'autre part, les sels de Fabre,  $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), ont montré un ordre de charge et la supraconductivité a ensuite été observée pour des pressions supérieures à 45 kbar.<sup>49</sup> La température de transition d'ordre de charge  $T_{\text{CO}}$  varie aussi avec la taille de l'anion comme une conséquence de la pression chimique exercée par l'anion. Par exemple, les valeurs de  $T_{\text{CO}}$  varient entre 65 K, 100 K, 155 K et 175 K pour des anions de plus en plus gros  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  et  $\text{TaF}_6^-$  respectivement.<sup>50</sup> Ainsi, la température  $T_{\text{CO}}$  diminue avec la taille de l'anion qui joue ainsi un rôle de pression chimique positive et à l'inverse, quand la taille de l'anion augmente, celui-ci a un effet de pression chimique négative. Ce phénomène de pression chimique positive est lié à la contraction des paramètres de maille avec la présence d'anion de plus en plus petits et inversement pour celle négative. Il est également confirmé dans les solutions solides où par

<sup>47</sup> D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, 1980, **41**, 95-98.

<sup>48</sup> a/ S. S. P. Parkin, M. Ribault, D. Jérôme and K. Bechgaard, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1981, **14**, 5305-5326.

b/ A. Maaroufi, C. Coulon, S. Flandrois, P. Delhaes, K. Mortensen and K. Bechgaard, *Solid State Commun.*, 1983, **48**, 555-559.

c/ J. M. Williams, M. A. Beno, J. C. Sullivan, L. M. Banovetz, J. M. Braam, G. S. Blackman, C. D. Carlson, D. L. Greer, D. M. Loesing and K. Carneiro, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1983, **28**, 2873-2876.

<sup>49</sup> a/ T. Adachi, E. Ojima, K. Kato, H. Kobayashi, T. Miyazaki, M. Tokumoto and A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3238-3239.

b/ M. Itoi, M. Kano, N. Kurita, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2007, **76**, 053703.

c/ M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2008, **77**, 023701.

<sup>50</sup> F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, **78**, 104717.

exemple pour la phase alliage  $(\text{TMTTF})_2(\text{AsF}_6)_x(\text{SbF}_6)_{1-x}$ , plus la proportion d'anion le plus petit ( $\text{AsF}_6^-$ ) est élevée, plus les paramètres de maille diminuent et plus la température  $T_{\text{CO}}$  diminue.

Curieusement, tandis que les sels de Bechgaard et de Fabre sont isostructuraux, les sels à valence mixte 2 : 1 à base de bis(éthylènedithio)-tétrathiafulvalène (BEDT-TTF ou ET), un autre dérivé très populaire dans le champ des conducteurs organiques et supraconducteurs, affichent une importante variété de structures avec les anions octaédriques  $\text{XF}_6^-$  et avec des arrangements structuraux et des comportements physiques différents. Des effets de pression chimique contradictoires ont été observés dans certaines phases alliages à base de BEDT-TTF. Ainsi, la contraction des paramètres de maille par ajout d'un plus petit anion pouvait être comparable à celle observée sous pression pour la phase pure contenant exclusivement l'anion le plus gros, dans le cas de  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{I}_3)_{1-x}(\text{IBr}_2)_x$ . A l'inverse, l'ajout d'un anion plus gros et donc l'augmentation du volume de maille (pression chimique négative) dans la phase  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$  (pour  $x < 0.3$ ) a joué le même effet que la pression physique appliquée sur le composé pur contenant le plus petit anion<sup>51</sup>.

Egalement, dans notre laboratoire, des sels à base de dérivés chiraux de TTF, comme le diméthyl-éthylènedithio-tétrathiafulvalène (DM-EDT-TTF) et d'anions  $\text{MF}_6^-$  ( $M = \text{P, As, Sb}$ ),  $(\text{DM-EDT-TTF})_2\text{MF}_6$ ,<sup>52</sup> ont montré une forte dépendance de la taille de l'anion avec l'empilement des donneurs. De même, une faible modification structurale d'un donneur, comme un Me-EDT-TTF<sup>53</sup> au lieu d'un DM-EDT-TTF, peut mener à des structures cristallines différentes tout en conservant le même anion.

A partir de ces observations, nous avons voulu associer les donneurs organiques en notre possession avec des anions octaédriques plus volumineux tels que l'hexafluorotantalate  $\text{TaF}_6^-$ , et/ou magnétique tel que l'hexafluororhénate  $\text{ReF}_6^-$ , voire encore plus volumineux comme l'anion bis-octaédrique undecafluorotantalate  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ . Pour ce dernier anion, deux sels de radicaux cations à base de TMTSF et BEDT-TTF, de formule  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ <sup>54</sup> et  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ ,<sup>55,56</sup> avaient été reportés mais avec peu de détails expérimentaux.

Dans la 1<sup>ère</sup> partie, je détaillerai les tentatives pour préparer les sels de radicaux cations à base d'anions fluorotantalate avec les donneurs TMTSF, TMTTF, BEDT-TTF, o-DM-TTF et aussi avec les donneurs chiraux DM-EDT-TTF. Les caractérisations structurales de ces sels seront décrites ainsi que les sels de tétrabutylammonium correspondants, présentant ainsi notre découverte de l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  qui, associé avec les cinq donneurs précédents, forment une série robuste de sels à valence mixte isostructuraux de

---

<sup>51</sup> M. Fourmigué, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 10557–10572.

<sup>52</sup> F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell and N. Avarvari, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12438–12441.

<sup>53</sup> N. Mroweh, P. Auban-Senzier, N. Vanthuyne, E. Canadell and N. Avarvari, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 12664–12673.

<sup>54</sup> C. Lenoir, K. Boubekour, P. Batail, E. Canadell, P. Auban, O. Traetteberg and D. Jérôme, *Synth. Met.*, 1991, **41–43**, 1939–1942.

<sup>55</sup> J. V. Acrivos, H. P. Hughes and S. S. P. Parkin, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 1780–1788.

<sup>56</sup> J. V. Acrivos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, **284**, 411–417.

stœchiométrie 3:1,<sup>57</sup> où des triades de donneurs s'organisent en colonnes parallèles de type  $\beta$ . Des mesures de conductivité et des calculs de structure de bande, montrant le caractère semi-conducteur des sels contenant l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ , compléteront ces caractérisations structurales.

Les deux parties suivantes sont consacrées à la caractérisation structurale et physique de la première phase de Bechgaard magnétique,  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , contenant l'anion  $\text{Re(V)F}_6^-$ , mettant en évidence le comportement inattendu de celle-ci. Puis, pour rendre plus stable les cristaux de cette nouvelle phase et en complément des expériences réalisées pour obtenir les composés avec l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ , nous avons synthétisé et caractérisé deux séries de phases alliages à base de rhénium et phosphore ou tantale et phosphore, menant aux sels Bechgaard de type  $(\text{TMTSF})_2(\text{MF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  ( $M = \text{Re}, \text{Ta}$ <sup>58</sup>). A partir des données cristallines et des affinements de structure, nous avons pu établir une équation proportionnelle entre le volume de maille et le taux de rhénium ou tantale présent dans les cristaux. Seront également décrites de nouvelles phases entre le BEDT-TTF et l'anion hexafluoré  $\text{TaF}_6^-$  et des mélanges d'anions  $\text{TaF}_6^-/\text{PF}_6^-$ .

Le 4<sup>ème</sup> sous-chapitre est focalisé sur quatre phases nouvelles à base de TMTSF que nous avons obtenues de manière inattendue lors des synthèses par électrocristallisation des précédents matériaux et pour lesquelles la détermination structurale a parfois été délicate.

Enfin, à partir des structures cristallographiques précédemment résolues et de structures issues de la base de données structurales de Cambridge (CSD) contenant le donneur TMTSF, nous avons comparé deux techniques permettant de calculer le degré d'oxydation des TMTSF dans les sels de radicaux cations à partir des distances de liaison intramoléculaires

---

<sup>57</sup> N. Mroweh, C. Meziere, M. Allain, P. Auban-Senzier, E. Canadell and N. Avarvari, *Chem. Sci.*, 2020, **11**(37), 10078-10091.

<sup>58</sup> M. Allain, C. Mézière, P. Auban-Senzier and N. Avarvari, *Crystals*, 2021, **11**, 386.

# 1. L'anion $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ : sa découverte et son rôle structurant dans les sels de radicaux cations

## 1.1. Introduction

Le but initial de ce projet était d'enrichir la série de sels de radicaux cations entre les donneurs organiques TMTTF, TMTSF, BEDT-TTF, DM-EDT-TTF et les anions fluorés  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$  et  $\text{ReF}_6^-$ . Initialement, l'intérêt autour des anions fluorotantalates a été motivé par la synthèse de sels chiraux à base de DM-EDT-TTF suivant la série  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  et  $\text{SbF}_6^-$  où il a été observé une modulation de l'empilement des donneurs avec la taille de l'anion.<sup>52,59</sup> D'autre part, l'utilisation des anions  $\text{Re(IV)F}_6^{2-}$  et  $\text{Re(V)F}_6^-$  en combinaison avec TMTTF et TMTSF était envisagée afin d'obtenir les premiers exemples de sels de Fabre et Bechgaard magnétiques. Notre choix s'est porté sur la méthode de synthèse par électrocristallisation<sup>60</sup> des donneurs en présence des sels des anions fluorés. Cette technique est présentée en Annexe.

En premier lieu, la préparation du sel  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$  a été tentée dans les conditions classiques d'électrocristallisation<sup>61,48</sup> avec un sel  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ , préparé il y a plus de 20 ans par Cécile Mézière. L'étude structurale des cristaux obtenus a cependant révélé des paramètres de maille et une structure cristalline similaires à celles du sel  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ ,<sup>54</sup> cité en introduction. En effet, ce composé  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  avait lui aussi été obtenu de manière inattendue à partir d'un mélange de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  et  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  comme sources d'anions. Egalement, les sels utilisant l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$  sont rares dans la littérature, et bien que Brownstein mentionnât que les tentatives d'isoler  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  à l'état solide ont échoué malgré une mise en évidence en solution par RMN du fluor,<sup>62</sup> Zacchini *et al.*<sup>63</sup> ont décrit plus récemment la structure cristallographique du sel de  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$  avec le radical cation 1,3 diméthoxybenzène et Tavcar *et al.*<sup>64</sup> celle d'un polymère de coordination de  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  avec  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$  comme anion pontant. Ces composés ont été synthétisés dans des conditions strictement anhydres et exemptes d'oxygène, suggérant que l'existence de l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$  à l'état solide requiert des conditions spéciales de préparation.

Surpris par l'obtention de ce matériau, nous avons caractérisé le supposé sel  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  afin de détecter la présence de l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ : l'analyse par RMN du fluor a montré un doublet à 32 ppm et un quintuplet à 9 ppm correspondant à l'intégration de 8 F et 2 F, respectivement avec une constante de couplage  $J = 35$  Hz, ce qui indique plutôt la présence du dianion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ . De plus, l'analyse par spectrométrie de masse (ESI-MS) montre un pic moléculaire à  $m/z = 810$ , correspondant à l'ion  $[(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]^-$ . L'analyse par diffraction des rayons X sur plusieurs monocristaux, a confirmé la structure du composé  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et non celle de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  ou  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ . L'identification du bon précurseur fluorotantalate est

---

<sup>59</sup> F. Pop, P. Auban-Senzier, A. Frackowiak, K. Ptaszynski, I. Olejniczak, J. D. Wallis, E. Canadell and N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17176–17186.

<sup>60</sup> P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué and J.-C. Gabriel, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3005-3015.

<sup>61</sup> K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen and N. Thorup, *Solid State Commun.*, 1980, **33**, 1119–1125.

<sup>62</sup> S. Brownstein, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 584–589.

<sup>63</sup> F. Marchetti, G. Pampaloni, C. Pinzino and S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 5755–5761.

<sup>64</sup> G. Tavcar and E. Goreshnik, *J. Fluorine Chem.*, 2016, **189**, 33–38.

cruciale dans cette étude, car la série que je décrirai par la suite, présente plusieurs donneurs organiques associés à un anion, le degré d'oxydation des donneurs dans les sels de radicaux cations à base de TTF pouvant varier entre 0 et +2. De plus, les différences cristallographiques entre les anions  $Ta_2F_{10}O^{2-}$  et  $Ta_2F_{11}^-$  sont infimes. Le dianion oxo-bis[pentafluorotantale(V)],  $Ta_2F_{10}O^{2-}$ , rarement mentionné dans la littérature, a été décrit pour la première fois sous forme de sel de tétraéthylammonium,  $(Et_4N)_2Ta_2F_{10}O$ , obtenu par l'hydrolyse douce de  $(Et_4N)TaF_6$  et caractérisé par diffraction des rayons X et RMN du  $^{19}F$ .<sup>65,66</sup> Plus tard, la synthèse du  $Ta_2F_{10}O^{2-}$  résultant de l'action du HF sur du  $Ta_2O_5$  est reportée deux fois dans des structures cristallines où le dianion est associé avec des cations à base d'aza éther couronne<sup>67</sup> ou de dihydro-phénanthroline.<sup>68</sup> En outre, lors de l'étude et la préparation du sel de Fabre  $(TMTTF)_2TaF_6$ , Nakamura *et al.* avaient mentionné la formation d'un sous-produit inattendu de formulation  $(TMTTF)_3TaF_{10}O$  sans apporter plus de détails sur sa structure.<sup>50</sup>

Tous les sels de tétrabutylammonium de fluorotantalate, présentés par la suite, ont été synthétisés par Cécile Mézière, ingénieure au laboratoire MOLTECH-Anjou, et toutes les synthèses par électrocristallisation ont été réalisées par Cécile Mézière pour les donneurs TTF, TMTTF, TMTSF, BEDT-TTF et par le Dr Nabil Mroweh, lors de sa thèse, pour les donneurs chiraux DM-EDT-TTF. Tous les matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, soit sur un diffractomètre Bruker KappaCCD ou un Rigaku Oxford Diffraction SuperNova. La sélection des cristaux, l'enregistrement des données de diffraction et les affinements de structure ont été effectués par moi-même sauf pour les phases avec le donneur DM-EDT-TTF où je n'ai réalisé que la résolution de structure. Tous les détails de synthèses par électrocristallisation ainsi que toutes les données de diffraction sont disponibles en Annexe.

## 1.2. Synthèse et étude structurale de $(n-Bu_4N)TaF_6$

### a) Méthode 1

Le sel de  $(n-Bu_4N)TaF_6$  utilisé lors de la 1<sup>ère</sup> électrocristallisation avec TMTSF, avait été préparé à partir du mode opératoire décrit par J. M. Williams *et al.* en 1986 pour  $(n-Bu_4N)PF_6$ .<sup>69</sup>  $HTaF_6$  est produit en premier lieu à partir de  $TaF_5$  dans une solution aqueuse à 40% de HF, suivi d'une métathèse avec  $(n-Bu_4N)HSO_4$  (schéma 1).

---

<sup>65</sup> J. C. Dewan, A. J. Edwards, J. Y. Calves and J. E. Guerschais, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 978–980.

<sup>66</sup> J. Sala-Pala, J. Y. Calves, J. E. Guerschais, S. Brownstein, J. C. Dewan and A. J. Edwards, *Can. J. Chem.*, 1978, **56**, 1545–1548.

<sup>67</sup> M. S. Fonari, V. C. Kravtsov, Y. A. Simonov, S. S. Basok, E. V. Ganin, V. O. Gelmboldt, K. Suwinska, J. Lipkowski, O. A. Alekseeva and N. G. Furmanova, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2049–2058.

<sup>68</sup> Z.-H. Meng, Y.-Q. Feng and X.-F. Chen, *Acta Cryst.*, 2012, **E68**, m561.

<sup>69</sup> J. M. Braam, C. D. Carlson, D. A. Stephens, A. E. Rehan, S. J. Compton and J. M. Williams, *Inorg. Synth.*, 1986, **24**, 130–143.



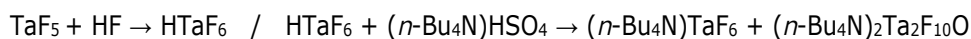


Schéma 1 : Protocole de synthèse du  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  selon la méthode 1.

Le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau puis purifié par dissolution dans le dichlorométhane, séché avec du  $\text{MgSO}_4$  et reprecipité dans l'éther diéthylique. Cependant, d'après la RMN du  $^{19}\text{F}$ , un mélange de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  et de 10% de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  est obtenu (voir Annexe) : un large singulet à 39 ppm, un doublet à 32ppm et un quintuplet à 9 ppm avec une intégration de 6 F, 8 F et 2 F respectivement, confirment la présence du monoanion  $\text{TaF}_6^-$  et du dianion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ .

On peut en conclure que la formation du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  n'est pas seulement issue d'un processus de vieillissement du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  sous atmosphère aérobie mais se forme dès la synthèse. Cette observation est en accord avec le processus de synthèse décrit par Dewan *et al.*<sup>66</sup>, lequel transforme par hydrolyse douce en  $(\text{Et}_4\text{N})\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  une solution méthanolique de  $(\text{Et}_4\text{N})\text{TaF}_6$  en présence d'une solution aqueuse méthanolique de  $\text{Et}_4\text{NOH}$ .

### b) Méthode 2

Comme la méthode 1 ne conduit pas à la formation du produit pur  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ , une deuxième méthode a été explorée, issue de la procédure décrite par Brownstein *et al.* en 1973.<sup>70</sup> Elle consiste en la réaction dans du dichlorométhane de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$  avec  $\text{TaF}_5$ , suivi de l'évaporation de tous les composés volatils dont le  $\text{BF}_3$  (schéma 2).

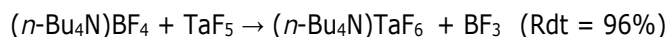


Schéma 2: Protocole de synthèse du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  selon la méthode 2.

Le solide blanc obtenu est recristallisé dans un mélange 50/50 de dichlorométhane et acétate d'éthyle pour donner le composé pur par RMN du  $^{19}\text{F}$  (un seul singulet à 39 ppm correspondant à la résonance des 6 F équivalents) (voir Annexe) de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ . Ce sel n'étant pas référencé dans la Cambridge Structural Database, sa description structurale est présentée ci-dessous.

### c) Méthode 3

Une variante de la méthode 2 a été également testée par action dans du dichlorométhane de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$  avec  $\text{KTaF}_6$ . Le  $\text{KBr}$  formé est filtré et le solvant évaporé pour donner un précipité blanc qui est ensuite recristallisé dans un mélange 50/50 de dichlorométhane et acétate d'éthyle.

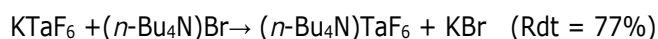


Schéma 3 : Protocole de synthèse du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  selon la méthode 3.

L'analyse élémentaire du composé confirme la présence unique de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ .

---

<sup>70</sup> S. Brownstein, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 584–589.

#### d) Etude structurale de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>

Les cristaux de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>, issus de la méthode 2, cristallisent sous la forme d'aiguilles incolores dans le groupe d'espace centrosymétrique monoclinique  $P2_1/c$  et l'unité asymétrique se compose d'un motif cationique de tétrabutylammonium et d'un motif d'hexafluorotantale, en positions générales (Figure II.1.1). Les distances de liaison Ta-F sont homogènes et oscillent entre 1.856(8) Å et 1.897(8) Å, ce qui est en accord avec celles reportées dans la littérature pour (Me<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub><sup>71</sup> et (Ph<sub>3</sub>PMe)TaF<sub>6</sub>.<sup>72</sup>

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau II.1.1 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> est répertoriée en Annexe.

Formule	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> F <sub>16</sub> NTa
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Température (K)	150
a (Å)	9.8905(7)
b (Å)	14.2131(7)
c (Å)	15.3276(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	91.104(6)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2154.3(3)
Z	4
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0539

Tableau II.1.1 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de la structure (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> à 150 K.

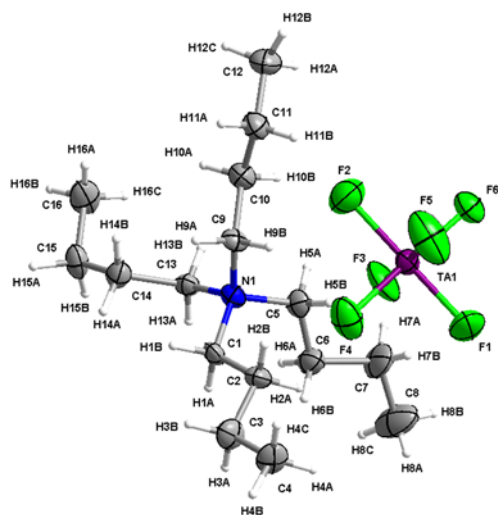


Figure II.1.1 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>.

<sup>71</sup> A. A. Udovenko, R. L. Davidovich, V. B. Logvinova and V. V. Tkachev, *J. Struct. Chem.*, 2016, **57**, 1584–1587.

<sup>72</sup> M. A. McLoughlin, N. L. Keder and W. C. Kaska, *Acta Cryst.*, 1992, **C48**, 1098–1099.

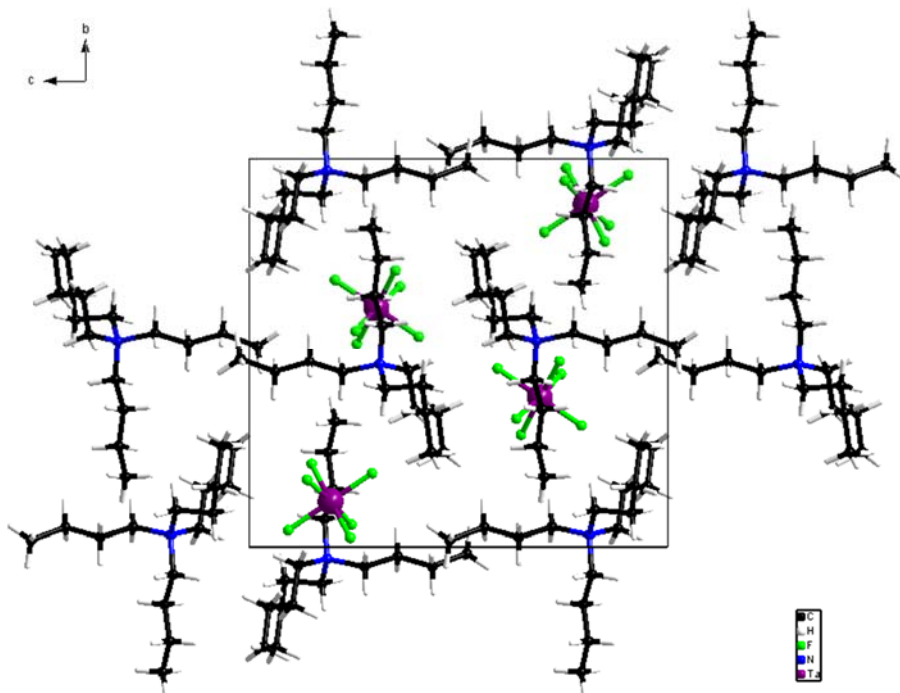


Figure II.1.2 : Vue selon l'axe *a* de la structure cristalline de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ .

Dans la maille, représentée sur la Figure II.1.2, chaque anion  $\text{TaF}_6^-$  est entouré par six cations tétrabutylammonium qui forment de très nombreux contacts C-H...F entre les atomes d'hydrogène des chaînes alkyles et les atomes de fluor de l'anion, compris entre 2.349(9) Å et 2.885(8) Å.

### 1.3. Synthèse et étude structurale de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

Comme notre but premier était la synthèse de plusieurs sels avec des anions fluorés dont le monoanion  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ , nous avons essayé, sans succès, de synthétiser le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  en mélangeant du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  avec une quantité équimolaire de  $\text{TaF}_5$  dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre,<sup>70</sup> comme décrit par Brownstein. D'autres protocoles de synthèse par mélange de composés à l'état solide ou activation par micro-ondes n'ont pas permis l'obtention du sel à l'état solide. Cependant après évaporation du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , avec le solide obtenu lors de la première synthèse ci-dessus, un essai d'électrocristallisation avec du TMTSF a été tenté mais le matériau cristallin obtenu correspondait à la phase de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$ .

Le sel de tétrabutylammonium d'oxo-bis[pentafluorotantale],  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , a été obtenu comme sous-produit de réaction (présent à hauteur de 10% environ) lors de la préparation du sel de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ , synthétisé selon la méthode 1 décrite précédemment. La RMN du  $^{19}\text{F}$  confirme la présence des deux entités. Le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  étant minoritaire lors de cette synthèse, la simple conservation des deux produits de synthèse en atmosphère aérobie transforme l'intégralité du mélange en un seul produit,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , confirmé par RMN du  $^{19}\text{F}$ . Cependant aucune étude de cinétique chimique d'évolution de l'espèce hexafluorée vers l'espèce oxifluorée n'a été menée. La recristallisation dans une solution 50/50 de

dichlorométhane et d'acétate d'éthyle du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  a conduit à la formation de cristaux transparents en forme de petits prismes. Un diagramme de poudre par diffraction des rayons X a validé la présence d'une phase unique de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  en comparaison avec le diagramme simulé obtenu à partir d'une analyse sur un monocristal (Figure II.1.3 et Annexe pour le spectre de RMN du  $^{19}\text{F}$ ).

Cependant, selon le protocole décrit par Dewan<sup>66</sup>, Cécile Mézière a aussi préparé le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , à l'état pur, par hydrolyse douce d'une solution de méthanol avec  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  en présence d'une solution méthanolique de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{OH}$  (schéma 4). La recristallisation dans un mélange 50/50 de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle permet la formation de petits cristaux transparents.

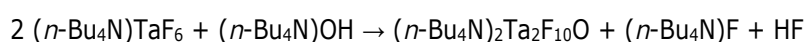


Schéma 4: Protocole de synthèse du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  selon la référence 66

Les cristaux de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  cristallisent sous la forme de prismes incolores, dans le groupe d'espace centrosymétrique monoclinique  $C2/c$  et l'unité asymétrique qui se compose d'un motif cationique de tétrabutylammonium et d'un demi motif  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , est représentée sur la Figure II.1.4. La 2<sup>ème</sup> moitié du motif  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  est générée par symétrie à partir de son oxygène central situé sur un axe de rotation d'ordre 2 en  $0, y, \frac{1}{4}$ . Comme dans les trois autres structures mentionnées en introduction, l'atome d'oxygène est donc également situé sur un élément de symétrie. Le carbone terminal d'une des quatre chaînes butyle est désordonné sur deux positions et converge lors de l'affinement de structure vers un taux d'occupation de 0.6/0.4.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau II.1.2 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure sont données en Annexe.

Formule	$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ta}_2$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	293
a (Å)	21.230(2)
b (Å)	14.206(1)
c (Å)	18.083(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	124.97(4)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	4469.1(7)
Z	4
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0439

Tableau II.1.2 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de la structure  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  à 293 K

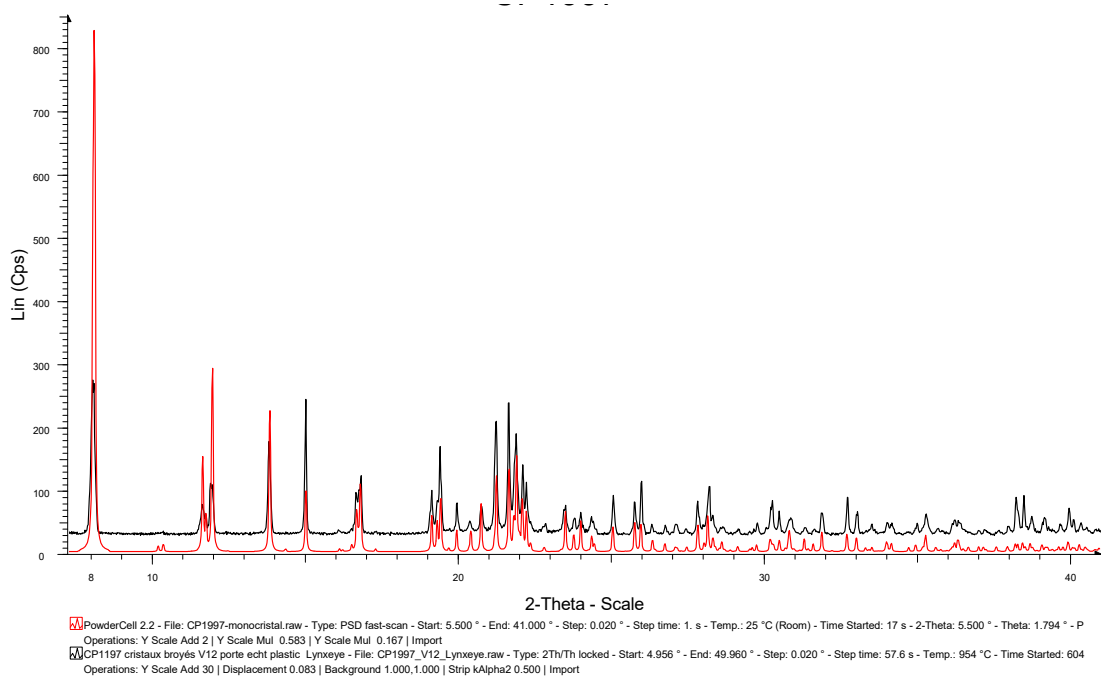


Figure II.1.3 : Diagrammes de poudre expérimental (noir) et simulé (rouge) à partir des données cristallines obtenues à partir d'un monocristal de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

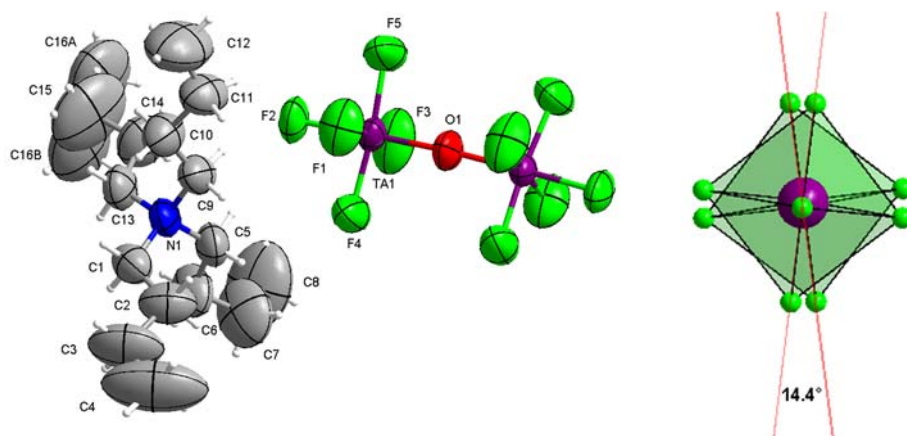


Figure II.1.4 : (Gauche) Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et (droite) vue légèrement décalée d'un bi-octaèdre  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$

L'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  peut être représenté par deux octaèdres liés par un sommet représenté par l'oxygène central. Les deux octaèdres sont légèrement distordus avec une déviation de  $14.4^\circ$  entre eux selon le grand axe longitudinal (Figure II.1.4) mais conserve un angle Ta-O-Ta\* quasi linéaire de  $177.5(4)^\circ$ .

La distance de liaison Ta-O est de  $1.8884(3)\text{Å}$ , les longueurs de liaisons équatoriales Ta-F<sub>eq</sub> oscillent entre  $1.868(4)\text{Å}$  et  $1.893(4)\text{Å}$  tandis que la longueur de liaison axiale Ta-F<sub>2</sub> de  $1.932(3)\text{Å}$  est légèrement plus longue que les autres équatoriales. Ces valeurs sont en accord avec celles observées pour  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{65}$ . Dans la maille, l'axe longitudinal des dianions  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  est orienté selon l'axe *a* entre lesquels viennent s'intercaler les cations ammonium (Figure II.1.5).

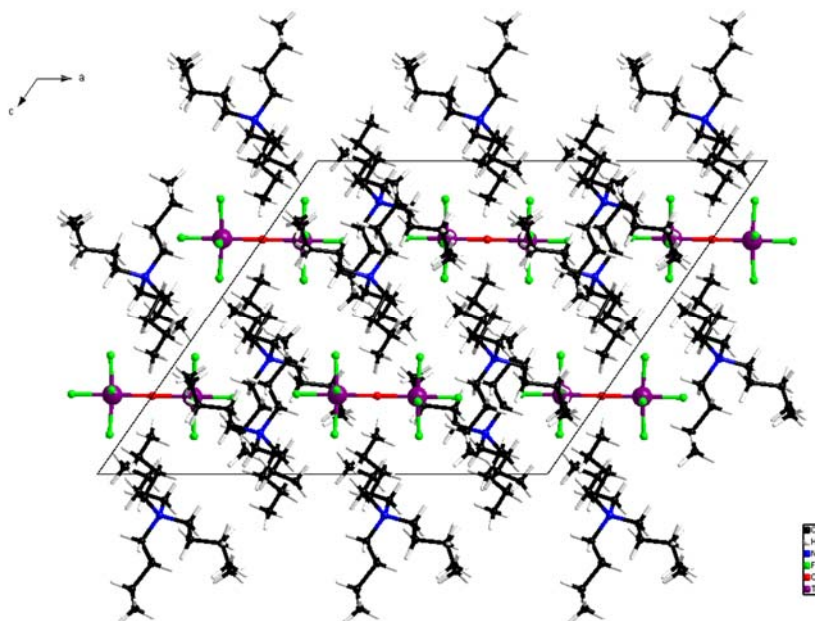


Figure II.1.5 : Vue selon  $b$  de la structure cristalline de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

## 1.4. Synthèse et caractérisations de $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ et $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

### 1.4.1. Synthèse et études structurales de $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ et $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

Les donneurs TMTTF et TMTSF ont été chacun dissous par sonication dans une solution de dichlorométhane puis ont été électrocristallisés à 20°C en présence de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ . Le processus d'électrocristallisation et les données expérimentales sont fournis en Annexe. De beaux cristaux noirs en forme de plaquettes ont été obtenus sur l'électrode de platine (anode) et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les deux composés sont isostructuraux et de formulation  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ ,  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  respectivement, en accord avec le composé inattendu mentionné par Nakamura *et al.*<sup>50</sup> De plus, les paramètres cristallins et l'empilement des donneurs sont similaires à ceux décrits pour le composé  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ <sup>54</sup> suggérant que le véritable anion dans ce cas était  $[\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{2-}$  et non pas  $[\text{Ta}_2\text{F}_{11}]^-$ . Le changement de la charge sur l'anion induit aussi un changement sur la répartition des degrés d'oxydation sur les donneurs, et de ce fait sur l'interprétation des propriétés de transport électronique corrélées aux calculs de structure de bande dont le remplissage change complètement par rapport au supposé anion  $[\text{Ta}_2\text{F}_{11}]^-$ .

Comme les deux matériaux sont cristallographiquement isostructuraux, je décrirai par la suite les deux sels mais ne présenterai qu'une seule figure sur deux pour les empilements de structure, les autres figures étant disponibles en Annexe.

Les sels de  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  cristallisent dans le groupe d'espace centrosymétrique triclinique  $P-1$  avec un donneur et demi indépendants et un demi motif  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  dans l'unité asymétrique. Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau II.1.3 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement des structures sont données en Annexe.

Composé	(TMTTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	(TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O
Formule	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> F <sub>10</sub> OS <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> F <sub>10</sub> OSe <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub>
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Température (K)	293	293
a (Å)	7.8130(1)	7.8356(9)
b (Å)	10.960(1)	10.993(1)
c (Å)	13.091(1)	13.558(2)
α (°)	86.153(7)	90.28(1)
β (°)	78.048(4)	80.09(1)
γ (°)	77.49(1)	77.836(8)
V (Å <sup>3</sup> )	1070.4(2)	1123.6(2)
Z	1	1
R1 [I > 2σ(I)]	0.0367	0.0287

Tableau II.1.3 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des structures (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

L'atome d'oxygène central de l'anion et la liaison centrale C=C du donneur centrosymétrique [noté B] sont situés sur un centre d'inversion, donnant ainsi une stœchiométrie 3:1 pour ces sels (Figure II.1.6). Les deux unités TaF<sub>5</sub>O formant l'anion ne sont donc plus décalées, contrairement à celles dans (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, et forment un angle linéaire parfait Ta-O-Ta\* de 180°. Les distances de liaisons Ta-O et Ta-F dans l'anion ont des valeurs comparables à celles du précurseur (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O. Le donneur centrosymétrique est pris en sandwich entre deux donneurs équivalents non centrosymétriques, comprenant les Ch1-Ch2-Ch3-Ch4 (Ch = chalcogène), créant une unité trimérique.

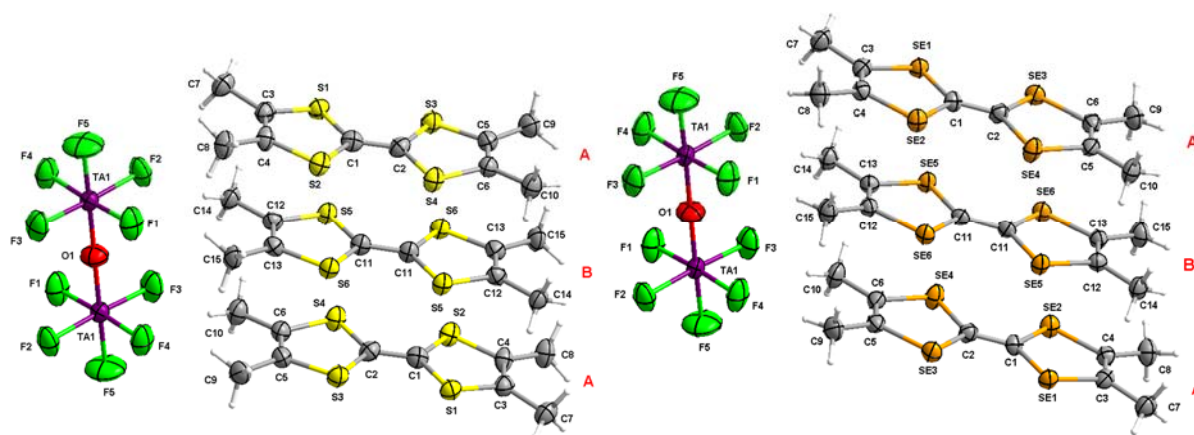


Figure II.1.6 : Vues ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O (Gauche) et de (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O (droite).

Dans les sels de radicaux cations ou à transfert de charge, les longueurs de liaisons intramoléculaires des donneurs organiques à base de TTF varient systématiquement avec la charge portée par ceux-ci. Ainsi la distance de liaison centrale C=C augmente proportionnellement avec la charge tandis que les liaisons C-Ch (Ch = S, Se) internes diminuent. Dans les trimères, le donneur centrosymétrique [B] possède des longueurs de liaisons centrales C11-C11 plus grandes que celles des liaisons C1-C2 (Tableau II.1.4), suggérant que le donneur central [B] est plus oxydé que les deux autres. En comparaison avec les distances C=C et C-Ch observées dans les donneurs neutres et sachant que la charge +2 du dianion doit être répartie sur les trois donneurs, on peut supposer que le donneur centrosymétrique [B] est oxydé au degré



d'oxydation +1, tandis que les deux donneurs [A] sont chacun dans un état d'oxydation à valence mixte de +0.5.

(TMTTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O			TMTTF <sup>73</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O			TMTSF <sup>74</sup>
A	C1—C2	1.364(10)	1.358(2)	A	C1—C2	1.356(6)	1.347(9)
	S1—C1	1.739(7)	1.761(1)		Se1—C1	1.871(4)	1.907(8)
	S2—C1	1.740(7)	1.764(1)		Se2—C1	1.887(4)	1.886(7)
	S3—C2	1.744(7)			Se3—C2	1.886(4)	
	S4—C2	1.732(7)			Se4—C2	1.886(4)	
B	C11—C11*	1.382(13)		B	C11—C11*	1.371(8)	
	S5—C11	1.717(6)			Se5—C11	1.856(4)	
	S6—C11	1.730(6)			Se6—C11	1.877(4)	

Tableau II.1.4: Distances de liaisons sélectionnées C=C et C-X (X=S, Se) pour (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et TMTTF (gauche) et (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et TMTSF (droite)

Les unités trimériques s'empilent dans la direction de l'axe *b* selon une organisation décalée type liaison sur cycle et interagissent latéralement avec leurs voisines selon l'axe *a*, formant ainsi des colonnes de donneurs organiques de type β, séparées par des anions, comme observé classiquement dans beaucoup de sels de radicaux cations à base de TTF (Figure II.1.7). L'axe longitudinal des anions Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> est orienté selon l'axe *b* et les anions sont ainsi orientés quasi perpendiculairement au plan des donneurs.

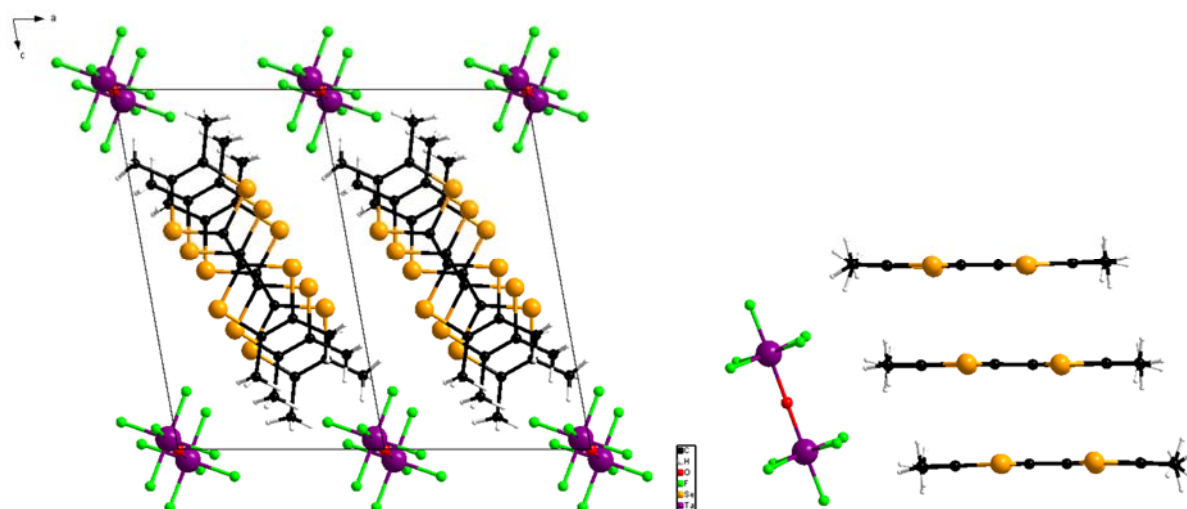


Figure II.1.7 : (gauche) Vue selon l'axe *b* de l'empilement des TMTSF et la ségrégation organique-inorganique et (droite) empilement des donneurs montrant l'axe longitudinal de l'anion parallèle à l'axe d'empilement des TMTSF dans un trimère de (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

<sup>73</sup> A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. Chesney, J. A. K. Howard, D. E. John, A. J. Moore, C. L. Wood, H. Gershtenman, J. Y. Becker, V. Y. Khodorkovsky, A. Ellern, J. Bernstein, I. F. Perepichka, V. Rotello, M. Gray and A. O. Cuello, *J. Mat. Chem.*, 2001, **11**, 2181-2191.

<sup>74</sup> P. Rani, G. Rajput, M. Srivastava and R. A. Yadav, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1175**, 1-12.



Au sein du trimère, les distances intermoléculaires Ch...Ch sont plus courtes en moyenne que les distances entre trimères.

Ainsi, dans le trimère  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , les contacts intermoléculaires Se...Se sont de l'ordre de 3.736-3.831 Å alors qu'ils sont de 4.128-4.208 Å entre deux trimères selon l'axe d'empilement *b* et de l'ordre de 3.956 -3.995 Å latéralement avec le trimère voisin selon l'axe *a* (Figure II.1.8).

Dans le trimère  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , les contacts intermoléculaires S...S avoisinent 3.553(3)-3.634(3) Å, sont supérieurs à 4.214(3) Å entre deux trimères selon l'axe d'empilement *b* et sont de l'ordre de 3.861(2) - 3.896(2) Å latéralement avec le trimère voisin selon l'axe *a*. Pour des résolutions de structure de qualité équivalente, il peut sembler curieux d'avoir des contacts S...S entre deux trimères plus longs que les contacts correspondants Se...Se de la structure sélénée.

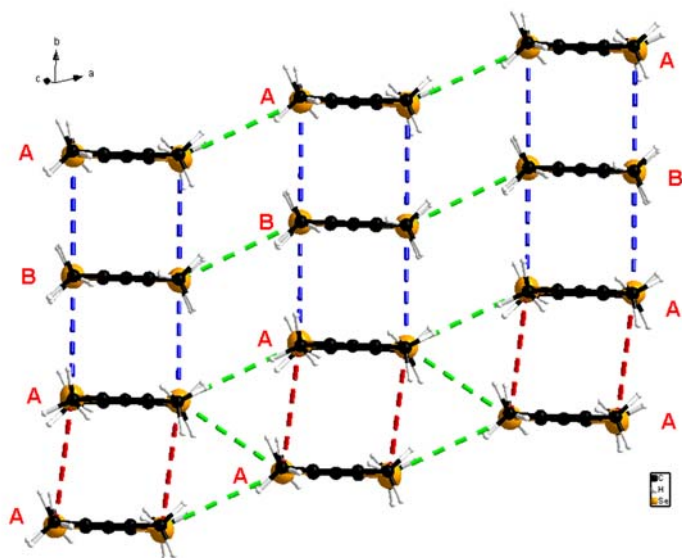


Figure II.1.8 : Empilement des donneurs dans  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  montrant les contacts Se...Se entre les donneurs : en bleu, les contacts intra-trimères (3.736-3.831 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères selon *b* (4.128-4.208 Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon *a* (3.956-3.995 Å)

Dans la maille, l'assemblage supramoléculaire entre les cations et les anions est rigidifié par plusieurs contacts intermoléculaires de type hydrogène, notamment selon l'axe *a* : en ne considérant que les contacts inférieurs à la somme des rayons de van der Waals des atomes de fluor et d'hydrogène, six atomes de fluor de l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  s'engagent dans des liaisons hydrogène intermoléculaires avec les atomes d'hydrogène des groupements méthyle présents sur les donneurs (Figure II.1.9 et Tableau II.1.5), comprises entre 2.470(3) et 2.569(4) Å pour la structure sélénée. Pour le composé soufré, les contacts hydrogène sont légèrement plus courts, entre 2.43 Å et 2.67 Å mais en revanche beaucoup plus nombreux (11 contacts F...H recensés engageant tous les F de l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ ) (voir Annexe).

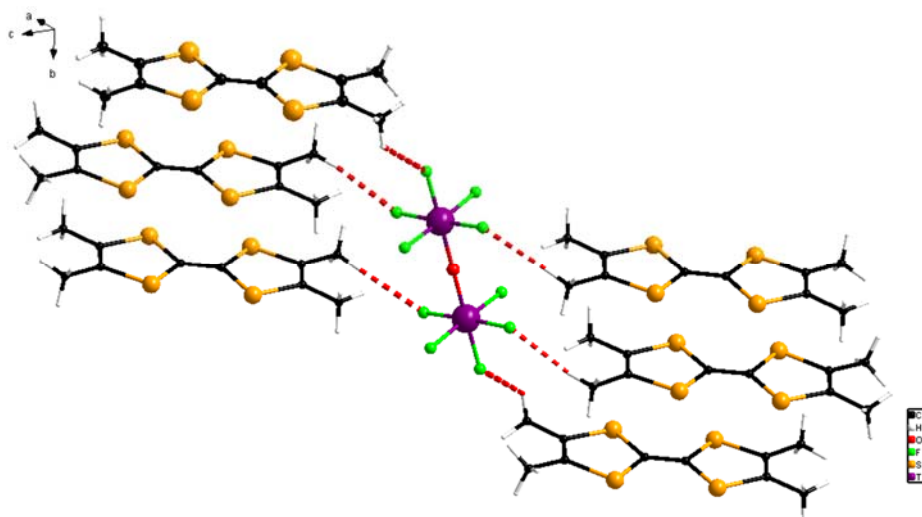


Figure II.1.9: Liaisons hydrogène dans  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  dans le plan  $bc$  (haut) et selon  $b$  (bas) avec des distances C-H...F comprises entre 2.47 et 2.57 Å

$(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$				
Type	C—H.....F	d (H.....F) Å	d(C—F) Å	$\angle(\text{C—H.....F})^\circ$
CH <sub>3</sub>	C10—H10A.....F3	2.470(3)	3.400(6)	163.0(3)
	C14—H14A.....F2	2.547(3)	3.492(6)	168.1(3)
	C8—H8C.....F5	2.569(4)	3.257(7)	128.7(3)

Tableau II.1.5 : Distances, angles de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

#### 1.4.2. Mesures de conductivité

Des mesures de résistivité électrique en fonction de la température sur les différents matériaux à base de  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  ont été réalisées sur des monocristaux par le Dr Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

Sur la surface plane des monocristaux longs de 0.5-0.8 mm de  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  (Figure II.1.11-bas), des contacts d'or ont été collés en quatre points pour connecter les électrodes permettant la mesure de résistivité.

Les composés  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , qui ont exactement les mêmes paramètres et arrangements cristallins, avec la même orientation de l'anion vis-à-vis de l'axe d'empilement des donneurs, présentent une courbe de résistivité qui augmente lorsque la température diminue et ils ont donc tous les deux un comportement semi-conducteur (Figures II.1.10 et II.1.11).

Cependant, avec une conductivité  $\sigma_{\text{RT}}$  de  $0.25 \text{ S.cm}^{-1}$  et  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et une énergie d'activation  $E_a$  de 500 K et 1250 K (valeurs extraites à partir de la loi d'Arrhenius) pour les sels de TMTSF et TMTTF respectivement, le composé  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  est cent fois plus conducteur que son homologue soufré. Cette différence est en accord avec les différentes valeurs d'énergie de band gap (cf ci-dessous) entre les deux composés.

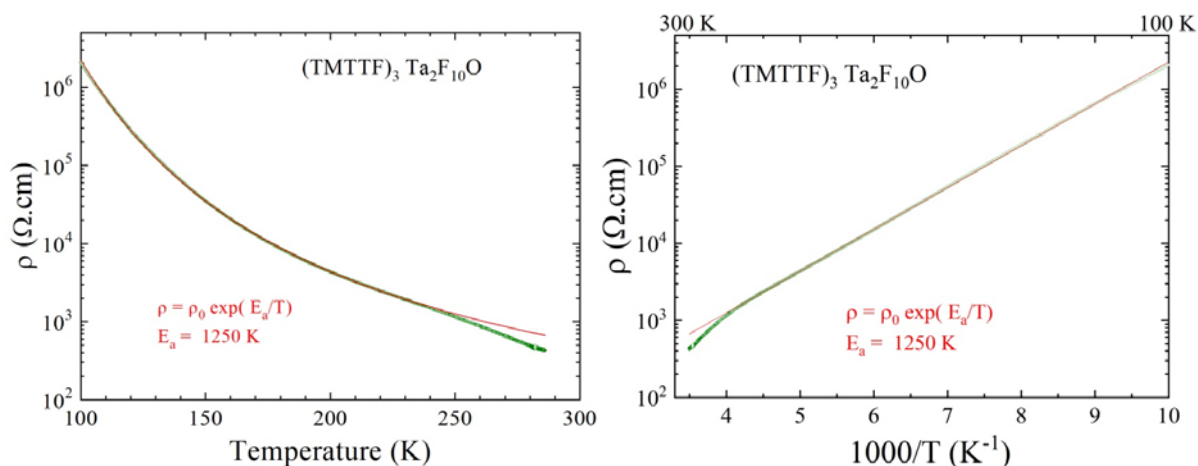


Figure II.1.10: Résistivité électrique en fonction de la température avec  $\log \rho$  versus  $T$  (gauche) et avec  $\log \rho$  versus  $1/T$  (droite) pour un monocristal de  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ . La ligne rouge est la régression linéaire donnant l'énergie d'activation à partir de la loi  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$  déterminée entre 100 et 290 K.

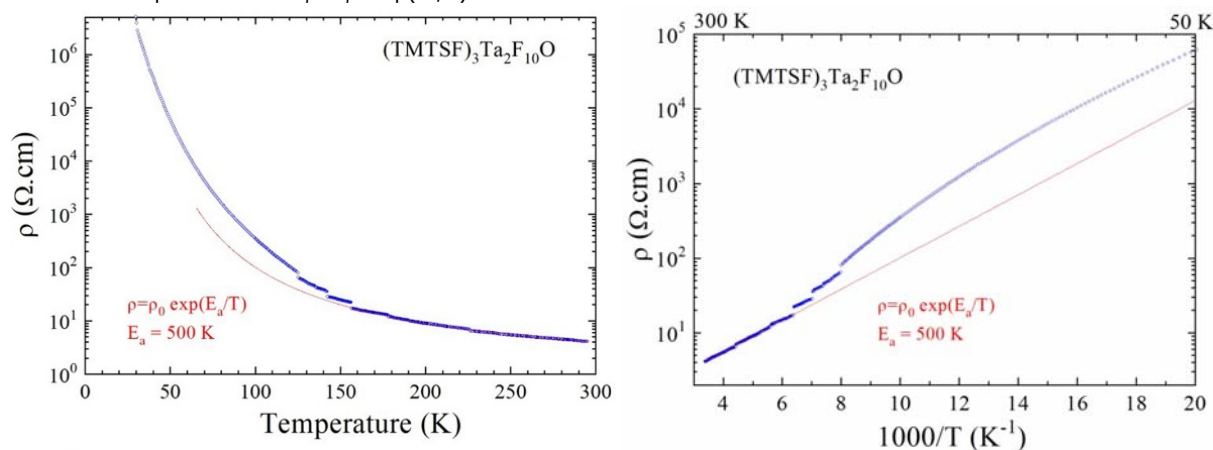


Figure II.1.11: Résistivité électrique en fonction de la température avec  $\log \rho$  versus  $T$  (gauche) et avec  $\log \rho$  versus  $1/T$  (droite) pour un monocristal de  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ . La ligne rouge est la régression linéaire donnant l'énergie d'activation à partir de la loi  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$  déterminée entre 160 et 300 K. Le petit saut sur la courbe vers 150 K correspond à des microfissures dans le cristal qui surviennent lors du refroidissement de l'échantillon. (bas) Vue du cristal avec les quatre points de contacts en or alignés.

### 1.4.3. Structure électronique

Dr Enric Canadell de l'ICMAB (Institut de Ciència de Materials de Barcelona) à Barcelone, a procédé au calcul des interactions entre les donneurs organiques grâce aux calculs de l'énergie d'interaction et de structure de bande selon la méthode de Hückel étendue.<sup>57</sup>

Pour les deux sels, l'interaction entre les donneurs A et B dans les trimères est de loin la plus forte.

Pour  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , toutes les autres interactions sont très faibles et en conséquence, l'absence de délocalisation électronique forte au sein de ce matériau est cohérente avec la faible conductivité et le caractère semi-conducteur mesuré précédemment.

Pour  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , toutes les autres interactions sont très faibles sauf les interactions inter-trimères entre 2 donneurs A le long de l'axe d'empilement, interaction qui est seulement deux fois plus faible que l'interaction intra-trimère. Pour ce matériau, les trimères sont donc visiblement couplés et donc une meilleure conduction est attendue, ce qui est confirmé par sa conductivité 100 fois plus élevée que celle du composé soufré.

Les calculs de structures de bandes pour les deux sels révèlent une bande interdite importante, ce qui est en accord avec le comportement semi-conducteur des deux sels.

Pour  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , les bandes sont relativement plates dans toutes les directions avec une grande bande interdite (0.60 eV) et confirment un système d'interactions localisées entre trois donneurs n'interagissant pas avec les autres donneurs voisins et donc une faible conductivité.

Pour  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , les bandes sont plus dispersées indiquant que la conductivité sera plus anisotrope, avec une meilleure conductivité dans la direction des chaînes, ce qui est en accord avec les mesures de conductivité et d'interactions selon l'axe *b* précédemment montrées. De plus, la bande interdite calculée (0.24 eV) est 40% plus petite que celle du  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , ce qui est en accord avec le ratio entre les énergies d'activation expérimentales des deux composés (1250 K versus 500 K).

On peut conclure que le composé  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  est un semi-conducteur anisotropique à deux-dimensions (2D), et ces calculs ont confirmé qu'il est meilleur conducteur que  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .

Il est à noter que dans la littérature peu de composés avec le motif TMTTF ou TMTSF s'associent sous forme de trimère chargé +2 avec un contre anion dianionique pour former des sels de stœchiométrie 3:1. Sachant que les propriétés physiques des matériaux conducteurs dépendent de la répartition de la charge sur les donneurs ainsi que de leur arrangement structural, nous avons trouvé intéressant de récapituler dans les Tableaux II.1.6 et II.1.7 les sels  $(\text{TMTTF})_3\text{A}$  et  $(\text{TMTSF})_3\text{A}$  (A = dianion) respectivement, avec leur arrangements cristallins et leurs propriétés de conduction. Ces sels de stœchiométrie 3:1 sont issus de la base de données structurales de Cambridge (CSD).

	Type structural	Répartition des charges	Conductivité $\sigma_{RT}$ (S.cm <sup>-1</sup> )
Notre composé (TMTTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O <sup>57</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.5 / +1 / +0.5	2.5.10 <sup>-3</sup> semi-conducteur
(TMTTF) <sub>3</sub> Pt(qS) <sub>2</sub> <sup>a75</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.5 / +1 / +0.5	4.10 <sup>-5</sup> semi-conducteur
(TMTTF) <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> F <sub>10</sub> <sup>76</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.5 / +1 / +0.5	3.10 <sup>-3</sup> semi-conducteur
(TMTTF) <sub>3</sub> Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> , 2CH <sub>3</sub> CN <sup>77</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	0 / +1 / +1	2.2.10 <sup>-4</sup> semi-conducteur
(TMTTF) <sub>3</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>78</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.66 / +0.66	0.55 semi-conducteur

Tableau II.1.6 : Relation structure/propriété pour différents sels de type (TMTTF)<sub>3</sub>A (A = dianion). <sup>a</sup> qS = 5-sulfo-8-quinolinol.

	Type structural	Répartition des charges	Conductivité $\sigma_{RT}$ (S.cm <sup>-1</sup> )
Notre composé (TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O <sup>57</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.5 / +1 / +0.5	0.25 semi-conducteur
(TMTSF) <sub>3</sub> [Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ], 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sup>79</sup>	- empilement 1D - ségrégation donneurs-anions/solvant	+1 / +0 / +1	10 <sup>-3</sup> semi-conducteur
(TMTSF) <sub>3</sub> [Ti <sub>2</sub> F <sub>8</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )] <sup>80</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	non reporté	3.10 <sup>-3</sup> semi-conducteur
(TMTSF) <sub>3</sub> W <sub>6</sub> O <sub>19</sub> , 2DMF <sup>81</sup>	- empilement 1D - ségrégation donneurs-anions	+0.5 / +1 / +0.5	3.10 <sup>-3</sup> semi-conducteur
(TMTSF) <sub>3</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> <sup>78</sup> (TMTSF) <sub>3</sub> Ni(CN) <sub>4</sub>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.66 / +0.66 (Pt) +0.66 / +0.66 (Ni)	0.25 (Pt) 0.43 (Ni) semi-conducteur

Tableau II.1.7 : Relation structure/propriété pour différents sels de type (TMTSF)<sub>3</sub>A (A = dianion).

<sup>75</sup> A. Frackowiak, B. Barszcz, I. Olejniczak, M. Tomasik, N. Jarzyniak, R. Świetlik, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, O. Jeannin and F. Camerel, *New J Chem*, 2020, **44**, 15538-15548.

<sup>76</sup> H. Akutsu, K. Ozeki, T. Ozaki, K. Nozawa, M. Kinoshita, K. Kozawa and T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 1869-1873.

<sup>77</sup> E. W. Reinheimer, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, H. Zhao, M. Fourmigué and K. R. Dunbar, *J. Mol. Struct.*, 2008, **890**, 81- 89.

<sup>78</sup> L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes and M. Bencharif, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 1989, 1038-1041.

<sup>79</sup> O. N. Kazheva, N. D. Kushch, O.A. Dyachenko and E. Canadell, *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 457-463.

<sup>80</sup> A. Penicaud and P. Batail, *Synth Met.*, 1988, **22**, 201-207.

<sup>81</sup> S. Triki, L. Ouahab, J.-F. Halet, O. Pena, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange and P. Delhaes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1992, 1217-1227.

## 1.5. Synthèse et caractérisations de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

### 1.5.1. Synthèse et étude structurale de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

Le composé BEDT-TTF a été dissout par sonication dans une solution de dichlorométhane puis a été électrocrystallisé à 20°C en présence de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O. Le processus d'électrocrystallisation et les données expérimentales sont donnés en Annexe. De beaux cristaux noirs en forme de plaquettes ont été obtenus sur l'électrode de platine (anode) et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Le matériau obtenu, de formulation (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O possède lui aussi les mêmes paramètres cristallins et le même empilement des donneurs que ceux décrits pour le composé (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.<sup>55,56</sup> Aucun détail expérimental sur la synthèse de ce dernier composé n'a été reporté mais la structure cristalline de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub> est décrite comme étant pseudo-orthorhombique avec un angle  $\beta$  de 90.23°. <sup>55</sup>

Notre composé (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique monoclinique *P*2<sub>1</sub>/*a* avec un angle  $\beta$  de 90.234(9)° (Tableau II.1.8). L'unité asymétrique se compose d'un donneur et demi indépendants et un demi motif Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O avec l'atome d'oxygène central de l'anion et la liaison centrale C=C du donneur centrosymétrique situés sur un centre d'inversion, conférant ainsi une stœchiométrie 3:1 pour ce sel (Figure II.1.12). Les deux unités TaF<sub>5</sub>O formant l'anion sont éclipsées, contrairement à celles dans (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, et forment un angle linéaire parfait Ta-O-Ta\* de 180°. Les deux atomes de carbone formant un des deux ponts éthylène externes du donneur non centrosymétrique comprenant S1-S4 sont désordonnés sur deux positions menant à des taux d'occupation affinés de 0.68 et 0.32.

Composé	(BEDT-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O
Formule	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> F <sub>10</sub> OS <sub>24</sub> Ta <sub>2</sub>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>
Température (K)	293
<i>a</i> (Å)	12.615(1)
<i>b</i> (Å)	11.984(1)
<i>c</i> (Å)	16.747(1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90.234(9)
$\gamma$ (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2531.8(3)
<i>Z</i>	2
R1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0650

Tableau II.1.8 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

Comme pour les sels (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O ou (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, dans le trimère de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O la liaison centrale C11-C11 du donneur centrosymétrique [B] est plus longue que la liaison C1-C2 (Tableau II.1.9) du donneur non-centrosymétrique [A] et du donneur neutre, suggérant que le donneur central [B] est plus oxydé que les deux autres. Sachant que les donneurs sont associés à un dianion, la charge +2 doit être répartie sur les trois donneurs et on peut supposer que le donneur centrosymétrique [B] est complètement oxydé en radical cation +1, tandis que les deux donneurs [A] sont chacun dans un état d'oxydation à valence mixte de +0.5.

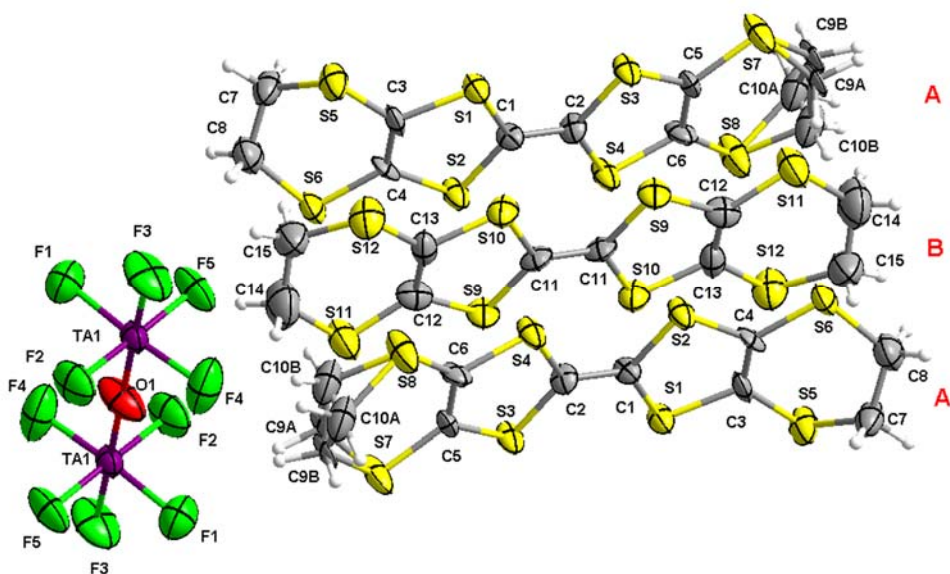


Figure II.1.12 : (gauche) Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) dans  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

$(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$		$\text{BEDT-TTF}^{82}$	
A	C1—C2	1.360(8)	1.320(6)
	S1—C1	1.750(9)	1.761(6)
	S2—C1	1.745(9)	1.764(5)
	S3—C2	1.750(10)	1.753(6)
	S4—C2	1.742(9)	1.753(6)
B	C11—C11*	1.392(12)	
	S9—C11	1.727(10)	
	S10—C11	1.720(10)	

Tableau II.1.9: Distances de liaisons sélectionnées C=C and C-S pour  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et BEDT-TTF à 293K

Egalement, le donneur centrosymétrique [B] est pris en sandwich entre deux donneurs équivalents non-centrosymétriques [A], créant une unité trimérique. Dans la maille, ces triades s'organisent aussi en colonnes parallèles selon un arrangement de type  $\beta$ .

Par contre, l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  dont le grand axe longitudinal est orienté selon l'axe  $b$  est tourné de  $90^\circ$  par rapport à l'axe  $a$  d'empilement des donneurs (Figure II.1.13). De plus, dans le trimère, les donneurs sont pratiquement éclipsés alors qu'ils étaient plutôt décalés dans les sels de TMTTF et TMTSF préjugant de la présence d'un fort recouvrement S...S entre les cœurs TTF des BEDT-TTF.

Ainsi, dans le trimère  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , les contacts intermoléculaires S...S sont de l'ordre de 3.579(3)-3.680(3) Å alors qu'ils sont de 4.100(3)-4.165(3) Å entre deux trimères selon l'axe d'empilement  $a$ , dû au fort décalage des trimères entre eux le long de leur grand axe longitudinal. De plus, de nombreux contacts

<sup>82</sup> H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 301.



S...S latéraux forts compris entre 3.391(4) et 3.694(4) Å sont observés latéralement avec le trimère voisin selon l'axe *b* (Figure II.1.14).

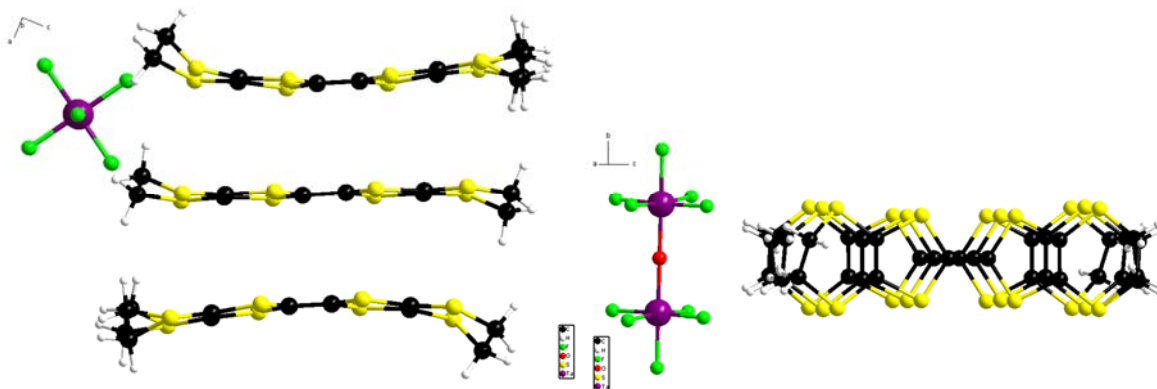


Figure II.1.13 : Vue de l'anion perpendiculaire au plan des donneurs (gauche) et vue éclipsée des donneurs (droite) dans  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

De façon similaire, l'assemblage moléculaire entre les cations et les anions est rigidifié par la présence de nombreux contacts intermoléculaires de type hydrogène: chaque anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  est entouré par huit BEDT-TTF et tous ses atomes de fluor engagent des liaisons hydrogène intermoléculaires avec les atomes d'hydrogène des groupements éthylène des donneurs comprises entre 2.144(5) et 2.630(5) Å. (Figure II.1.15 et Tableau II.1.10).

Cette fois, c'est le donneur non-centrosymétrique [B] dont le pont éthylène désordonné est positionné au même niveau que l'atome d'oxygène central de l'anion, qui engage les liaisons hydrogène les plus fortes (2.14-2.18-2.34-2.37 Å) avec les atomes de fluor des deux moitiés  $\text{TaF}_5$  de l'anion.

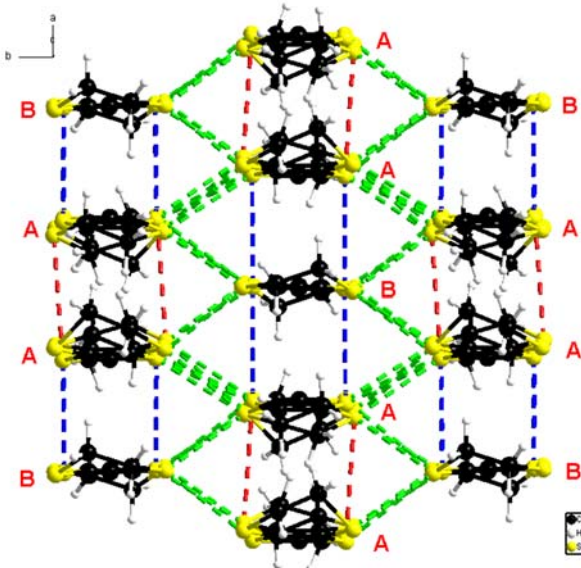


Figure II.1.14 : Empilement des donneurs dans  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  montrant les contacts S...S entre les donneurs : en bleu, les contacts intra-trimère (3.579-3.680 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères selon *a* (4.10 Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon *b* (3.391-3.694 Å)



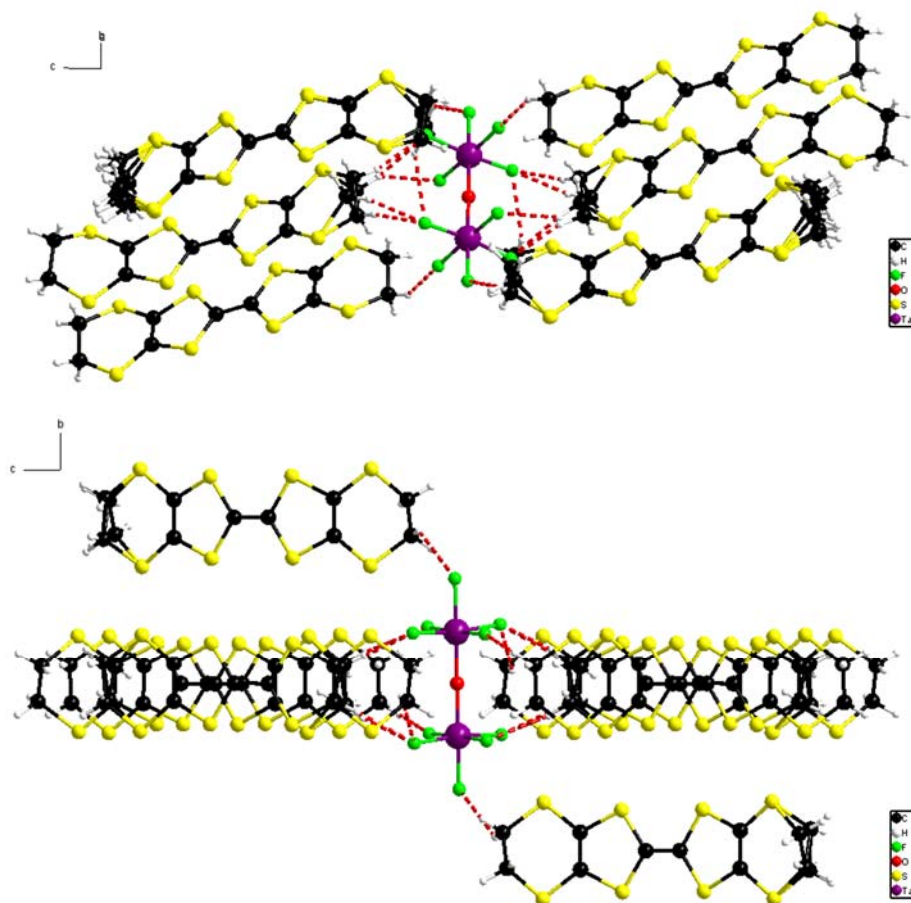


Figure II.1.15: Liaisons hydrogène dans  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  avec des distances C-H...F comprises entre 2.14 et 2.63 Å

$(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$				
Type	C—H.....F	d (H.....F) Å	d(C—F) Å	$\angle(\text{C—H.....F})^\circ$
CH <sub>2</sub>	C10B—H10B.....F1	2.144(5)	3.05(2)	155(1)
	C9B—H9D.....F4	2.181(6)	3.08(2)	153.9(9)
	C10A—H10A.....F1	2.342(6)	3.28(4)	162(2)
	C9A—H9B.....F4	2.377(6)	3.29(3)	157(2)
	C7—H7B.....F1	2.561(6)	3.21(1)	124.5(6)
	C9A—H9B.....F5	2.616(5)	3.39(3)	136(2)
	C8—H8B.....F3	2.628(6)	3.28(1)	124.8(6)
	C15—H15B.....F2	2.630(5)	3.49(1)	148.1(7)

Tableau II.1.10 : Distances, angles de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des ponts éthylène des donneurs dans  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

### 1.5.2. Mesures de conductivité

Comme la surface des plaquettes de  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  était trop courte (0.3-0.4 mm de long), il n'a pas été possible d'évaporer des contacts d'or sur cette petite surface. Donc les quatre points de contact utilisés pour mesurer la résistivité dans le plan ont été créés directement à partir de fils collés avec de la pâte d'argent (Figure II.1.16 - bas).

Le comportement conducteur de  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  est similaire à celui de  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  avec une conductivité à température ambiante  $\sigma_{\text{RT}}$  de  $0.30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et une énergie d'activation  $E_a$  de 800 K. (Figure II.1.16 - haut). Cependant, la résistivité augmente plus fortement que la loi d'activation en dessous de 130 K, ce qui peut être le signe d'une transition de phase vers un état plus isolant.

On peut remarquer que dans les articles concernant  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ <sup>6</sup> et  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ <sup>7,8</sup>, les deux sels étaient mentionnés comme ayant un comportement métallique alors qu'aucune courbe de résistivité en fonction de la température n'était fournie pour la phase avec BEDT-TTF, mais seulement des analyses par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique).

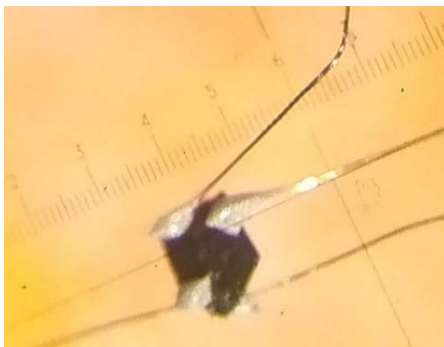
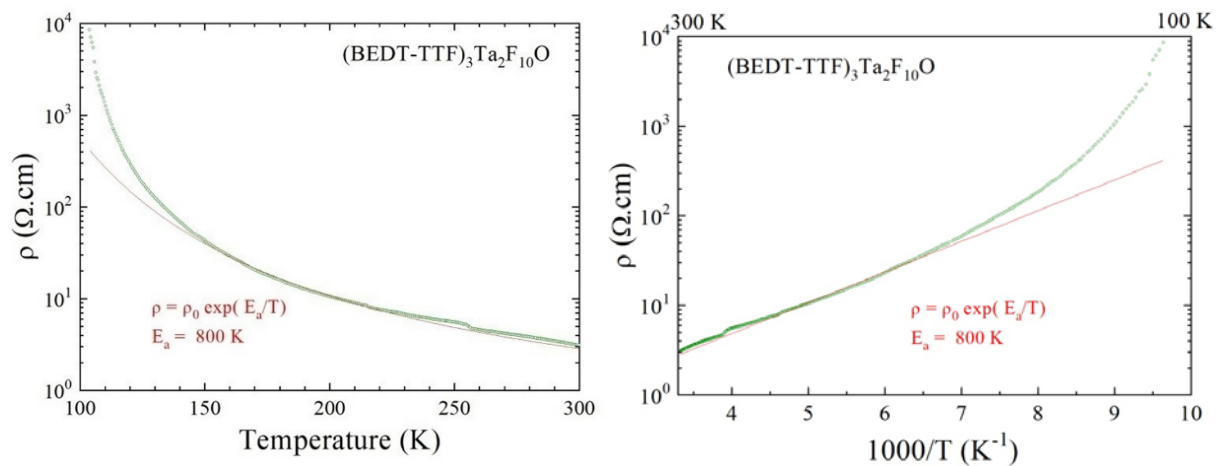


Figure II.1.16: Résistivité électrique en fonction de la température (haut) avec  $\log \rho$  versus  $T$  (gauche) et avec  $\log \rho$  versus  $1/T$  (droite) pour un monocristal de  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ . La ligne rouge est la régression linéaire donnant l'énergie d'activation à partir de la loi  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$  déterminée entre 135 et 300 K. (bas) Vue du cristal utilisé pour mesurer la résistivité dans le plan avec les 4 points de contacts.

### 1.5.3. Structure électronique

Dans le sel de  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , deux donneurs différents A et B s'empilent en colonne selon l'axe  $a$  avec l'enchaînement A-B-A-A-B-A-A-B-A-etc (Figure II.1.14) comme pour les sels de TMTXF.

Comme pour les sels précédents, la force d'interaction intra-chaîne est nettement plus forte que celle inter-chaîne et est comparable aux valeurs observées pour le sel de TMTSF, confirmant ainsi la force du trimère. Les calculs de structure de bande révèlent une bande interdite (gap indirect) de 0.45 eV, confirmant le caractère semi-conducteur 2D diamagnétique de  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .

Comme pour les composés TMTXF (X = S, Se), le Tableau II.1.11 récapitule les arrangements cristallins et les propriétés de conduction pour différents sels (BEDT-TTF)<sub>3</sub>A (A = dianion) issus de la CSD, incluant notre travail actuel.

	Structure type	Répartition des charges	Conductivité $\sigma_{RT}$ (S.cm <sup>-1</sup> )
Notre composé (BEDT-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O <sup>57</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	+0.5 / +1 / +0.5	0.30 semi-conducteur
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> F <sub>12</sub> <sup>83</sup>	- empilement type $\beta$ - ségrégation donneurs-anions	Non reporté	0.18 semi-conducteur
-(BEDT-TTF) <sub>3</sub> CoCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>84</sup> -(ET) <sub>3</sub> (CoCl <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (GaCl <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (x = 0, 0.62, 0.57, 0.54)	- empilement type $\alpha$ - ségrégation donneurs-anions-solvant	+1 / +1 / 0	1.66  14 (x = 0.62) 3.3 (x = 0.54) semi-conducteur
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> MnCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>85</sup>	- empilement type $\beta'$ - ségrégation donneurs-anions-solvant	0.66	35 semi-conducteur
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> [Sb <sub>2</sub> (L-tart) <sub>2</sub> ] CH <sub>3</sub> CN <sup>86,a</sup>	- empilement type $\alpha$ - ségrégation donneurs-anions-solvant	+1 / +1 / 0	~1 semi-conducteur
-(BEDT-TTF) <sub>3</sub> CoBr <sub>4</sub> <sup>87</sup> -(BEDT-TTF) <sub>3</sub> ZnBr <sub>4</sub> (BEDT-TTF) <sub>3</sub> MnBr <sub>4</sub> (BEDT-TTF) <sub>3</sub> CdBr <sub>4</sub> (BEDT-TTF) <sub>3</sub> CdBr <sub>3.5</sub> Cl <sub>0.5</sub>	- empilement en ruban - pas de ségrégation donneurs-anions	+0.60 / +0.44 / +0.95	0.5 0.4 3 2 4 semi-conducteurs
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> NiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sup>88</sup>	- empilement type $\beta''$ - ségrégation donneurs-anions-solvant	+0.66 / +0.66 / +0.66	20 métallique
(BEDTTF) <sub>3</sub> [FeNO(CN) <sub>5</sub> ], EG <sup>89,b</sup>	- empilement type $\beta''$ - ségrégation donneurs-anions-solvant	> 0.66 / > 0.66 / < 0.66	10 métallique
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> OsNOCl <sub>5</sub> <sup>90</sup>	- empilement type $\beta''$ - ségrégation donneurs-anions	+1 / 0 / +1	non reporté

<sup>83</sup> G. K. R. Senadeera and T. Mori, *Bull. Mater. Sci.*, 2005, **28**, 25-29.

<sup>84</sup> H. Mori, M. Kamiya, M. Haemori, H. Suzuki, S. Tanaka, Y. Nishio, K. Kajita and H. Moriyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1251-1260.

<sup>85</sup> T. Naito, T. Inabe, K. Takeda, K. Awaga, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Kakiuchi, H. Sawa, T. Yamamoto and H. Tajima, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2221-2227.

<sup>86</sup> E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, A. Murcia-Martinez and E. Canadell, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 8072.

<sup>87</sup> E.I. Zhilyaeva, K.A. Dzyuba, S.A. Torunova, A.M. Flakina, G.V. Shilov, A.V. Kulikov and R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, 2015, **209**, 329-336.

<sup>88</sup> J. D. Martin, E. Canadell, J. C. Fitzmaurice, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1995-2004.

<sup>89</sup> S. V. Simonov, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, I. Yu. Shevyakova, L. I. Buravov, E. B. Yagubskii and E. Canadell, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 787-794.

<sup>90</sup> L. Zorina, S. Simonov, E. Canadell and R. Shibaeva, *Crystals*, 2012, **2**, 627-642.

(BEDT-TTF) <sub>3</sub> HgCl <sub>6</sub> <sup>91</sup>	- empilement non classique - ségrégation donneurs-anions	Publication non trouvée	Publication non trouvée
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> CuCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sup>92</sup>	- empilement type β'' - ségrégation donneurs-anions-solvant	+0.66 / +0.66 / +0.66	140(20) (σ <sub>  </sub> ) ou 20(2) (σ <sub>⊥</sub> ) métallique
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub> <sup>93</sup> (BEDT-TTF) <sub>3</sub> CuBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>94</sup>	- empilement type α - ségrégation donneurs-anions-solvant	0 / +1 / +1	1 ((ET) <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub> ) semi-conducteur

Tableau II.1.11 : Relation structure/propriété pour différents sels de type (BEDT-TTF)<sub>3</sub>A (A = dianion).

<sup>a</sup> L-tart = (2R,3R)-(+)-Tartrate / <sup>b</sup> EG = éthylene glycol

Les trois matériaux précédemment décrits présentent tous des donneurs centrosymétriques associés à un dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> également centrosymétrique. Cette caractéristique s'exprime au sein du cristal par le positionnement d'un donneur et de l'anion sur un centre d'inversion pour former un composé de stœchiométrie 3 : 1. Bien qu'il soit commun de rencontrer des sels isostructuraux avec le TMTTF et le TMTSF quand ils sont associés au même anion, il est plus rare de voir des caractéristiques structurales très similaires avec un donneur différent tel que le BEDT-TTF. L'organisation commune des trois donneurs organiques sous forme de trimères qui s'associent avec un anion pour former des sels de même stœchiométrie et avec la même distribution de charge est très probablement déterminée par la forme particulière du dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>, sa charge et son aptitude à former un vaste réseau de liaisons hydrogène. Afin d'éclaircir le rôle joué par la symétrie du donneur organique dans l'organisation des phases 3 : 1 avec le dianion, un donneur dissymétrique à base de TTF, le DM-EDT-TTF (diméthyléthylènedithiotétrathiafulvalène) a été utilisé soit sous forme racémique soit sous forme d'énantiomère (*S,S*) en association avec le dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>. L'utilisation du donneur énantiomère permettra d'obtenir un composé cristallisant dans un groupe non-centrosymétrique, empêchant ainsi l'anion d'être sur un centre d'inversion, comme observé sur les sels précédents. Les détails expérimentaux de synthèse et les caractéristiques structurales sont présentés dans le paragraphe suivant.

<sup>91</sup> R. P. Shibaeva, L. P. Rozenberg, M. Z. Aldoshina and R. N. Lyubovskaya, *Kristallografiya*, 1988, **33**, 125.

<sup>92</sup> P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I. R. Marsden, R. H. Friend, F. L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic and L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10722-10729.

<sup>93</sup> a/ P. Guionneau, G. Bravic, J. Gaultier, D. Chasseau, M. Kurmoo, D. Kanazawa and P. Day, *Acta Cryst.*, 1994, **C50**, 1894-1896.

b/ J. I. Yamaura, K. Suzuki, Y. Kaizu, T. Enoki, K. Murata, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1996, **65**, 2645-2654.

<sup>94</sup> S. Hebrard, G. Bravic, J. Gaultier, D. Chasseau, M. Kurmoo, D. Kanazawa and P. Day, *Acta Cryst.*, 1994, **C50**, 1892-1894.

## 1.6. Synthèses et caractérisations de [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et [(*S,S*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

### 1.6.1. Synthèses et études structurales de [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et [(*S,S*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

Ces sels ont été préparés par Nabil Mroweh dans le cadre de sa thèse. Les donneurs dissymétriques (*rac*)- et (*S,S*)-DM-EDT-TTF ont été chacun dissous par sonication dans une solution de chloroforme puis ont été électrocrystallisés à 20°C en présence de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O. Le processus d'électrocrystallisation et les données expérimentales sont donnés en Annexe. De beaux cristaux noirs en forme d'aiguilles ont été obtenus sur l'électrode de platine (anode) et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les deux sels obtenus sont isostructuraux et encore de stœchiométrie 3:1, de formulation [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et [(*S,S*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O respectivement.

Le sel [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique monoclinique *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* tandis que le sel [(*S,S*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique orthorhombique *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, dans les deux cas avec trois donneurs et un motif Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O indépendants en position générale dans l'unité asymétrique (Figure II.1.17). Ces deux sels représentent le premier exemple de composés cristallisés où le dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> n'est pas sur un élément de symétrie (centre d'inversion ou axe de rotation), sans doute grâce au donneur dissymétrique.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau II.1.12 et la totalité des données cristallographiques d'enregistrement et d'affinement de la structure sont données en Annexe. Seuls les Figures et Tableau de contacts H avec le sel [(*S,S*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O sont présentés ci-après, ceux de [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O étant fournis en Annexe.

Dans le composé [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, tous les atomes de carbone des ponts éthylène des trois donneurs indépendants sont désordonnés sur deux positions menant à des taux d'occupation affinés autour de 0.55(1) et 0.45(1) sur chaque donneur donnant lieu à la coexistence des deux énantiomères sur un même site cristallographique. Les substituants méthyle sont positionnés de façon équatoriale par rapport au plan de la molécule comme souvent observés dans les sels de cations radicaux de DM-EDT-TTF<sup>95,96</sup> par rapport au donneur neutre où les deux groupements méthyle sont en position axiale.

Comme pour les autres sels, la charge +2 est répartie sur les trois donneurs mais avec des distances quasi équivalentes entre les donneurs. Malgré une précision assez faible sur les distances de liaisons C=C et C-S (cf Tableau II.1.13), on peut supposer une répartition homogène de la charge sur les 3 donneurs. Cependant le donneur C du composé racémique semble plus oxydé que ses deux voisins A et B.

---

<sup>95</sup> F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, G. L. J. A. Rikken and N. Avarvari, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3757.

<sup>96</sup> F. Pop, P. Auban-Senzier, A. Frackowiak, K. Ptaszynski, I. Olejniczak, J. D. Wallis, E. Canadell and N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17176–17186.

Composé	$[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$	$[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$
Formule	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{OS}_{18}\text{Ta}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{OS}_{18}\text{Ta}_2$
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
Température (K)	150	295
a (Å)	12.5633(6)	10.8773(2)
b (Å)	10.7252(9)	12.6267(2)
c (Å)	34.292(2)	34.4236(8)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	93.226(5)	90
$\gamma$ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	4613.3(5)	4727.9(2)
Z	4	4
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0952	0.0438

Tableau II.1.12 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des structures  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

Les deux unités  $\text{TaF}_5\text{O}$  formant l'anion ne sont plus linéaires comme précédemment observé, mais sont légèrement coudées et forment un angle Ta1-O-Ta2 de  $161.1(8)^\circ$  et  $156.7(6)^\circ$  pour les formes (*rac*) et (*S,S*) respectivement. L'orientation des anions par rapport aux donneurs ressemble à celle observée dans  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , avec l'axe Ta1-O-Ta2 perpendiculaire à l'axe d'empilement des donneurs (Figure II.1.18).

Dans les deux sels, les trois donneurs s'organisent de façon alternée et forment des empilements parallèles, similaires à l'arrangement structural observé dans les phases  $\beta$  des sels à valence mixte de BEDT-TTF, et orientés selon l'axe *a* pour le composé (*S,S*) et selon l'axe *b* pour le composé (*rac*).

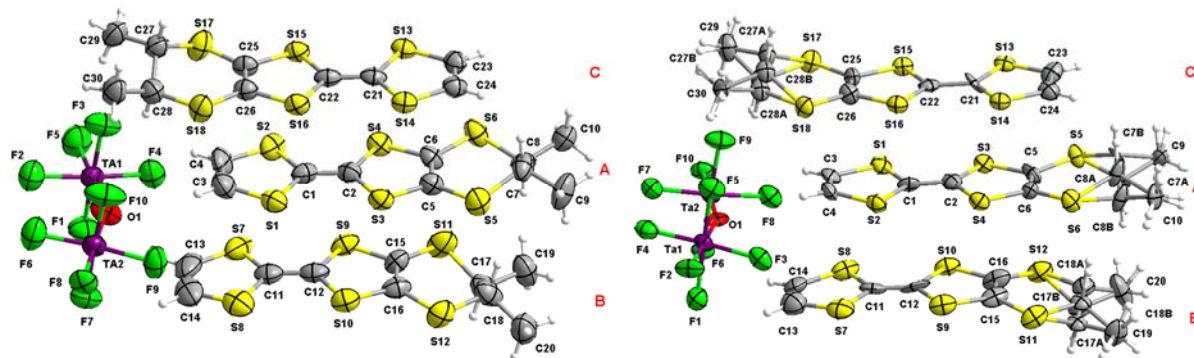


Figure II.1.17 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) (gauche) de  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et (droite) de  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

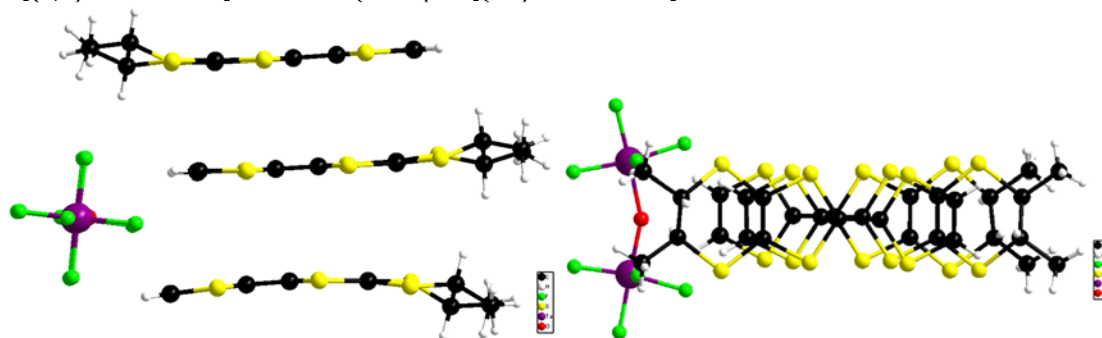


Figure II.1.18: Vue de l'anion perpendiculaire à l'axe d'empilement des donneurs (gauche) et vue éclipsée des donneurs (droite) dans  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$



[(S,S)-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O			(S,S)-DM-EDT-TTF <sup>96</sup>
A	C1—C2	1.358(17)	1.332(5)
	S1—C1	1.737(14)	1.771(6)
	S2—C1	1.739(13)	1.762(6)
	S3—C2	1.731(13)	1.748(5)
	S4—C2	1.734(18)	1.759(5)
B	C11—C12	1.374(19)	
	S7—C11	1.718(15)	
	S8—C11	1.723(15)	
	S9—C12	1.743(14)	
	S10—C12	1.720(14)	
C	C21—C22	1.375(16)	
	S13—C21	1.736(12)	
	S14—C21	1.723(12)	
	S15—C22	1.729(12)	
	S16—C22	1.725(12)	

[(rac)-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O			(rac)-DM-EDT-TTF*
A	C1—C2	1.35(3)	1.332(6)
	S1—C1	1.766(18)	1.766(7)
	S2—C1	1.733(18)	1.779(7)
	S3—C2	1.722(19)	1.750(6)
	S4—C2	1.76(2)	1.748(6)
B	C11—C12	1.34(4)	
	S7—C11	1.75(2)	
	S8—C11	1.73(2)	
	S9—C12	1.73(3)	
	S10—C12	1.74(2)	
C	C21—C22	1.41(3)	
	S13—C21	1.701(18)	
	S14—C21	1.73(2)	
	S15—C22	1.722(19)	
	S16—C22	1.72(2)	

Tableau II.1.13: Distances de liaisons sélectionnées C=C and C-S pour [(S,S)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et [(rac)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et les donneurs neutres correspondants. \* Moyenne des distances des 2 énantiomères R,R et S,S DM-EDT-TTF<sup>96</sup>

Dans une unité trimérique, les cœurs TTF centraux des donneurs sont légèrement éclipsés d'un donneur à l'autre (Figures II.1.18 et II.1.19) et tous les atomes de soufre de cœur engagent des contacts S...S très courts entre eux de l'ordre de 3.538(5) à 3.631(5) Å, et plus courts que les contacts inter trimères (3.748(5)-3.817(5) Å). Selon l'axe *b*, entre les colonnes de donneurs, les distances S...S sont supérieures à la somme des rayons de van des Waals du soufre et sont comprises entre 3.648(6) et 4.036(4) Å.

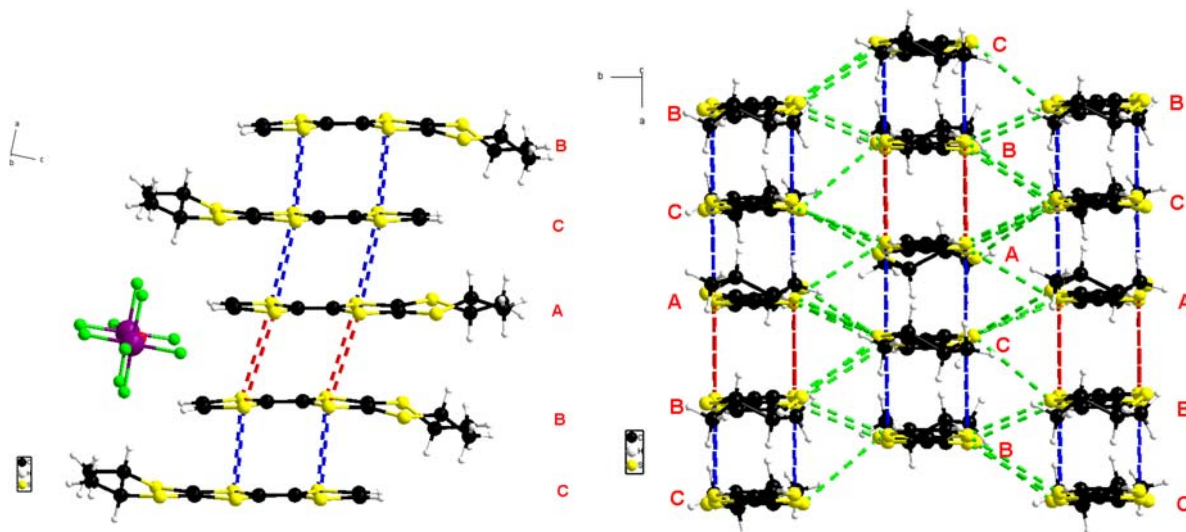


Figure II.1.19 : Empilement des donneurs dans [(S,S)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O montrant les contacts S...S dans et entre les donneurs : en bleu, les contacts intra-trimère (3.538-3.631 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères selon *a* (3.748-3.817 Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon *b* (3.64-4.04 Å)

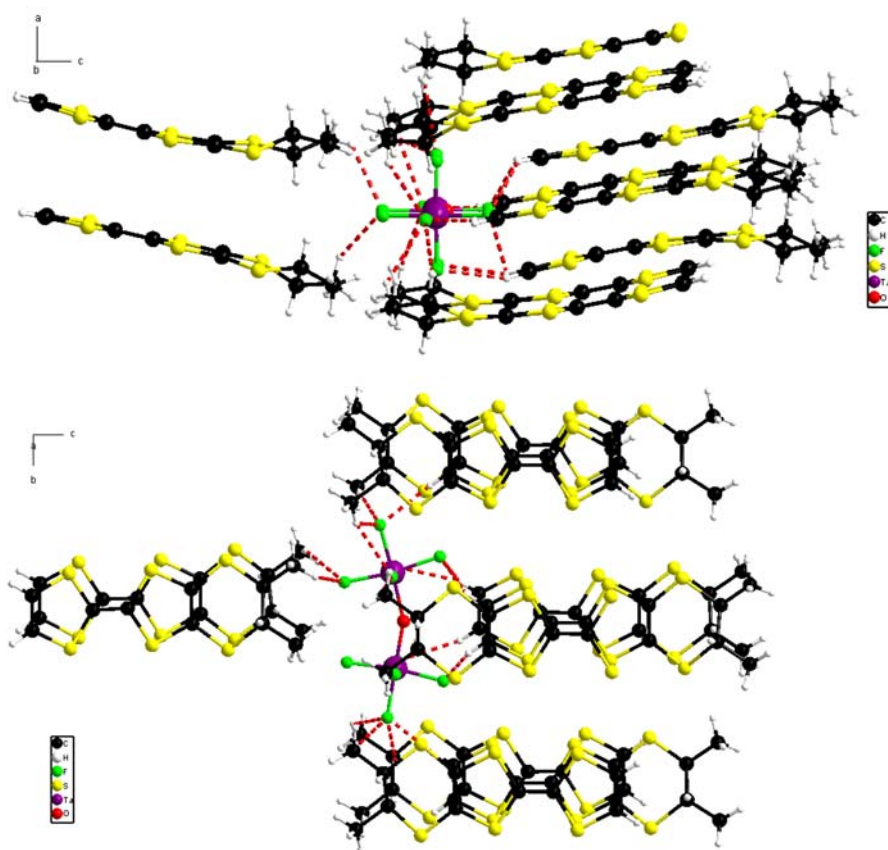


Figure II.1.20: Liaisons hydrogène dans  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  avec des distances C-H...F comprises entre 2.22 et 2.669Å

Encore une fois, l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  est entouré par de nombreuses molécules de donneurs (12) et engage de très nombreux contacts (2.223(6) - 2.669(7) Å) entre les atomes d'hydrogène des groupements vinyle, méthyle et méthine des donneurs et les atomes de fluor de l'anion, jouant un rôle très important dans l'organisation structurale des donneurs (Figure II.1.20 et Tableau II.1.14).

Dans le sel racémique, les contacts S...S intra-trimères avoisinent les 3.486(8)-3.561(8) Å et sont supérieurs à 3.745(8) Å entre les trimères. Latéralement, selon l'axe *a*, les contacts S...S sont plus courts que dans le composé *S,S* et oscillent de 3.581(7) Å jusqu'à 4.005(6) Å. De même, un vaste réseau de liaisons hydrogène (2.24(1) - 2.64(1) Å) entre les donneurs et l'anion renforce la cohésion de l'édifice structural (voir Annexe).



[(S,S)-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O		
Type	C—H.....F	d (H.....F) Å
CH <sub>vinyl</sub>	C23—H23.....F8	2.223(6)
	C4—H4.....F4	2.40(1)
	C3—H3.....F9	2.44(1)
	C24—H24.....F5	2.44(1)
	C14—H14.....F7	2.53(1)
	C13—H13.....F1	2.54(1)
	C13—H13.....F4	2.61(1)
CH <sub>3</sub>	C9—H9A.....F2	2.48(1)
	C20—H20A.....F5	2.49(1)
	C9—H9B.....F5	2.53(1)
	C9—H9B.....F3	2.56(1)
	C20—H20C.....F2	2.56(1)
	C10—H10A.....F8	2.573(8)
	C19—H19C.....F8	2.622(8)
C29—H29A.....F3	2.641(8)	
CH	C17—H17.....F8	2.669(7)

Tableau II.1.14 : Principales distances de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle, vinyle ou méthine des donneurs dans [(S,S)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

### 1.6.2. Mesures de conductivité

Les cristaux de [(S,S)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O étaient de taille suffisante pour évaporer de l'or et poser quatre points de contact en or mais pour les cristaux de [(rac)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, plus petits (0.25 mm), la résistivité a été mesurée à partir de deux fils de contact en or directement collés aux extrémités du cristal, ce qui peut sous-estimer les valeurs de conductivité.

Comme pour les précédents sels à l'arrangement structural similaire, les composés avec les donneurs dissymétriques DM-EDT-TTF présentent également un comportement semi-conducteur. Le sel énantiopur S,S est cependant 3 fois plus conducteur que son homologue racémique avec une conductivité  $\sigma_{RT}$  de 0.1-0.3 S.cm<sup>-1</sup> et 1.1 S.cm<sup>-1</sup> et une énergie d'activation  $E_a$  de 1300 K et 1050 K pour les composé [(rac)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et [(S,S)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O respectivement (Figure II.1.21).

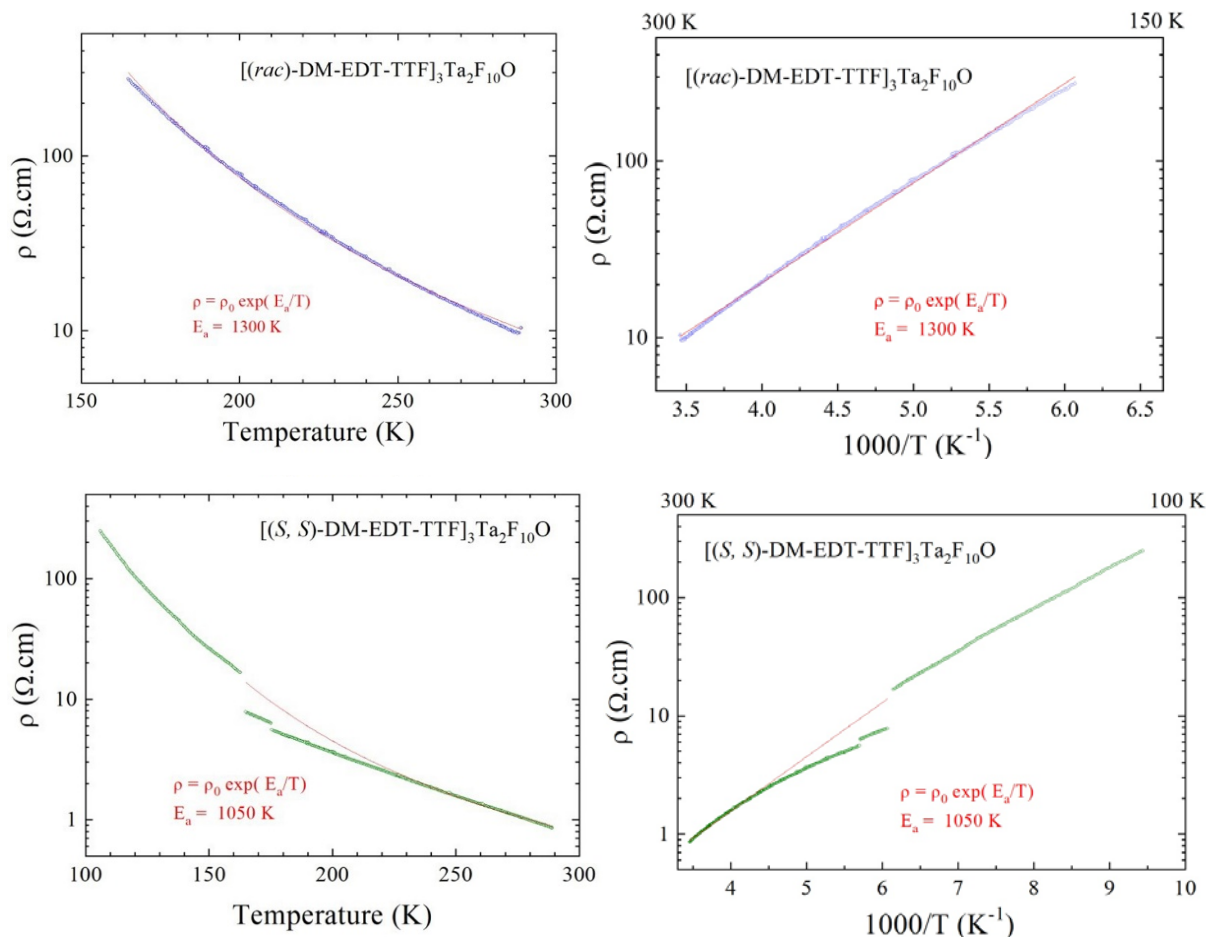


Figure II.1.21: Résistivité électrique en fonction de la température avec  $\log \rho$  versus  $T$  (gauche) et avec  $\log \rho$  versus  $1/T$  (droite) pour un monocristal de  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  (haut) et  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  (bas). La ligne rouge est la régression linéaire donnant l'énergie d'activation à partir de la loi  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$  déterminée entre 165 - 290K (haut) et 200 - 290 K (bas). Le petit saut sur la courbe de résistivité de  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  vers 170K correspond à des microfissures dans le cristal qui surviennent lors du refroidissement de l'échantillon

### 1.6.3. Structure électronique

Dans les sels de de  $[\text{DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , nous avons décrit la présence de trois donneurs différents A, B et C qui s'empilent en colonnes selon a pour le sel (S,S) et selon b pour le sel (rac), et selon l'enchaînement A-B-C-A-B-C-etc (Figure II.1.19).

Des interactions fortes entre les donneurs selon l'axe d'empilement laisse supposer pour ces sels une organisation plutôt *pseudo*-1D construite à partir d'une unité de trois donneurs qui se répète. Le sel  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  semble plus proche d'une chaîne construite à partir de trimères qui interagissent les uns avec les autres comme pour les sels de TMTXF alors que le composé  $[(S,S)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  semble moins trimérisé.

Les calculs de structures de bande pour les deux sels révèlent que la dispersion des HOMO est plus marquée selon  $a$  pour [(*S,S*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et selon  $b$  pour le [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O qui correspondent respectivement à l'axe d'empilement des donneurs.

Le matériau [(*rac*)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O présente cependant une bande interdite plus grande que son homologue *S,S* (0.43 eV vs 0.19 eV), ce qui est concordant avec les mesures de conductivité plus faible du composé racémique.

## 1.7. Synthèses et étude structurale de (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

Dans la continuité des cinq phases précédemment décrites, dans la mesure où l'anion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> semble jouer un rôle favorable dans la formation de sels de cations radicaux à valence mixte, et notamment de stœchiométrie 3 :1, nous avons continué le travail d'investigation pour former de nouveaux matériaux avec d'autres donneurs à base de TTF en notre possession. Après la publication des résultats<sup>57</sup>, des tentatives d'électrocrystallisation entre le (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O avec le TTF, le o-DM-TTF (*ortho*-diméthyl-TTF ou 3,4-diméthyl-TTF), le BEDO-TTF (bis(éthylènedioxo)-TTF) ont été effectuées. Les matériaux semblent avoir une propension à cristalliser mais les cristaux obtenus étaient de qualité médiocre. Cependant, après plusieurs tests sur des cristaux, un échantillon de meilleure qualité provenant du composé à base de o-DM-TTF a été étudié et est présenté ci-dessous.

Le donneur dissymétrique o-DM-TTF a été dissout par sonication dans une solution de dichlorométhane puis a été électrocrystallisé à 20°C en présence de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O. Le processus d'électrocrystallisation et les données expérimentales sont données en Annexe. Différentes formes de cristaux noirs en forme de très petites aiguilles et de gros blocs ont été obtenus sur l'électrode de platine (anode). Un cristal provenant d'un fragment d'un des gros blocs a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. Le matériau nouvellement obtenu, bien qu'ayant deux groupements méthyle en moins sur le donneur, a des paramètres cristallins très similaires à ceux des sels de TMTXF (Tableaux II.1.15 et II.1.16).

Il cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique triclinique  $P-1$  avec un donneur et demi indépendants et un demi motif Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O dans l'unité asymétrique. L'atome d'oxygène central de l'anion est de nouveau sur un centre d'inversion, tout comme l'atome C9 du demi donneur désordonné donnant un sel de stœchiométrie 3 :1 et de formulation (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O. Ces positions cristallographiques particulières de l'anion et d'un donneur sur un centre d'inversion va à l'encontre des résultats observés précédemment avec le composé dissymétrique DM-EDT-TTF où on a justifié la présence d'un anion entier et de trois donneurs en positions cristallographiques générales, grâce à la dissymétrie du donneur. Et même si le donneur o-DM-TTF est « moins » dissymétrique que le DM-EDT-TTF avec juste deux groupements méthyle en plus, on ne peut avoir un demi donneur sur un centre d'inversion sauf si celui-ci est désordonné, comme c'est le cas ici. Des tests de résolution de structure avec le groupe non centrosymétrique  $P1$  ou avec des mailles de plus grandes dimensions (même si le cristal était très bien indexé dans la petite maille) ont été effectués. Ils ont tous montré systématiquement la présence des

donneurs ordonnés et désordonnés avec le même ratio que celui obtenu pour le matériau (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, à savoir deux donneurs ordonnés pour un donneur désordonné. Le désordre de position présent ici est statique mais la présence du centre d'inversion induit l'obligation de fixer le taux d'occupation de tous les atomes désordonnés à exactement 0.5 pour satisfaire un taux d'occupation identique sur une même molécule.

Composé	(o-DM-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O
Formule	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> F <sub>10</sub> OS <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub>
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Température (K)	150
a (Å)	7.2807(3)
b (Å)	10.7410(5)
c (Å)	12.0055(3)
α (°)	92.767(4)
β (°)	99.418(4)
γ (°)	93.841(4)
V (Å <sup>3</sup> )	922.44(7)
Z	1
R1 [I > 2σ(I)]	0.0306

Tableau II.1.15 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O à 150K

Donc comme pour les sels de TMTXF, le donneur désordonné centrosymétrique est pris en sandwich par deux donneurs non centrosymétriques, créant une unité trimérique (Figure II.1.22). Au sein du trimère, la distance de liaison centrale C9-C10 du donneur désordonné [B] est plus grande que celle (C1-C2) du donneur ordonné [A], suggérant que le donneur central désordonné est oxydé au degré d'oxydation +1, tandis que les donneurs environnants sont dans un état de valence mixte de +0.5. Pour information, lors de l'affinement de structure, aucune contrainte de distance de liaison n'a été appliquée sur les molécules de donneurs et anions.

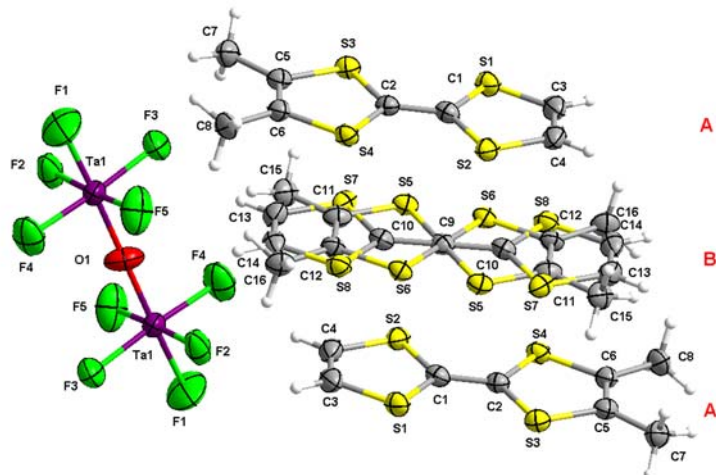


Figure II.1.22 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

(o-DM-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O		o-DM-TTF neutre <sup>97</sup>	
A	C1—C2	1.381(6)	1.340(4)
	S1—C1	1.734(4)	1.765(3)
	S2—C1	1.732(5)	1.767(3)
	S3—C2	1.729(4)	1.753(3)
	S4—C2	1.726(4)	1.762(3)
B	C9—C10*	1.400(9)	
	S5—C9	1.764(2)	
	S6—C9	1.665(2)	
	S7—C10	1.718(9)	
	S8—C10	1.722(9)	

Tableau II.1.16: Distances de liaisons sélectionnées C=C and C-S pour (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et o-DM-TTF

Les unités trimériques s'empilent dans la direction de l'axe *b* mais avec un donneur désordonné et décalé, celui -ci est soit parfaitement éclipsé, soit parfaitement décalé (de type liaison sur cycle) avec les deux donneurs environnants. L'axe longitudinal des anions Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> est orienté selon l'axe *b* et les anions sont ainsi orientés quasi perpendiculairement au plan des donneurs donc parallèle à leur axe d'empilement comme pour les sels de TMTXF (Figure II.1.23).

Dans le trimère de donneurs o-DM-TTF, les contacts intermoléculaires S...S sont de l'ordre de 3.431(2) - 3.543(2) Å, sont légèrement plus grands de 3.576(1) et 3.643(1) Å entre deux trimères selon l'axe d'empilement *b* et avoisinent 3.707(3) - 3.829(1) Å latéralement avec le trimère voisin selon l'axe *a* (Figures II.1.24 et II.1.25). Toutes ces distances sont nettement inférieures à celles observées dans le sel de (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, particulièrement celles entre deux trimères qui sont environ 0.6 Å plus courtes pour (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O.

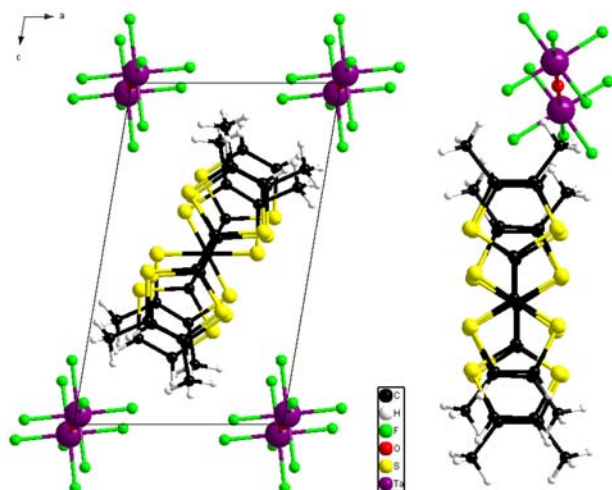


Figure II.1.23 : (gauche) Vue selon l'axe *b* de l'empilement des donneurs et la ségrégation organique-inorganique et (droite) vue décalée des donneurs dans un trimère de (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

<sup>97</sup> C.E. Uzelmeier, M. Fourmigué and K. R. Dunbar, *Acta Crystallogr*, 1998, **C54**, 1047-1049.

Cependant ici, comme le donneur B est désordonné avec un taux d'occupation de 0.5, il est orienté soit dans un sens, soit dans l'autre entre deux donneurs A mais interagit de la même façon en créant les mêmes contacts S...S avec ces donneurs, ainsi qu'avec l'anion environnant (Figures II.1.24 et II.1.25).

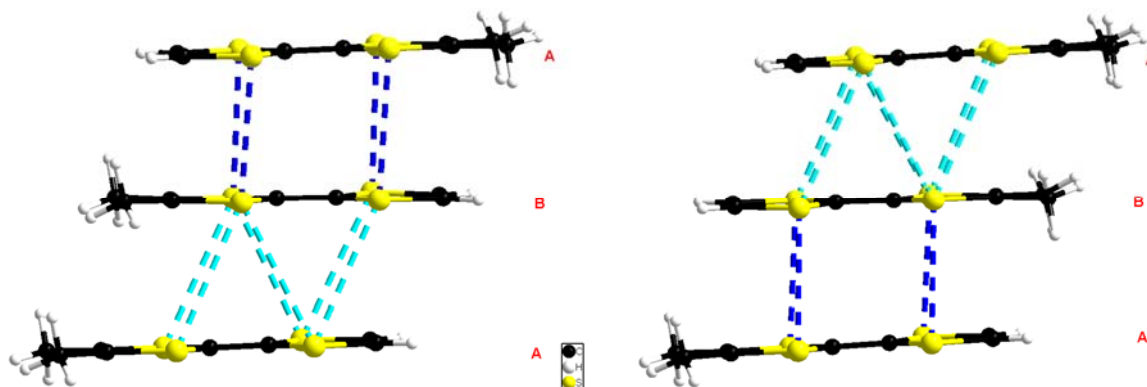


Figure II.1.24 : Empilement des donneurs dans  $(o\text{-DM-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  montrant les contacts S...S entre les donneurs, le donneur B étant positionné dans un sens (gauche) ou dans l'autre (droite) : en bleu foncé, les contacts intra-trimère A-B (3.431-3.543 Å) ; en bleu clair, les contacts intra-trimère A-B avec le donneur désordonné opposé (3.697-3.847 Å)

Dans le sel de  $(o\text{-DM-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , les deux donneurs différents A et B s'empilent en colonne selon l'axe  $b$  selon l'enchaînement A-B-A-A-B-A-A-B-A-etc comme dans les sels de TMTXF avec une chaîne de donneurs par maille unitaire.

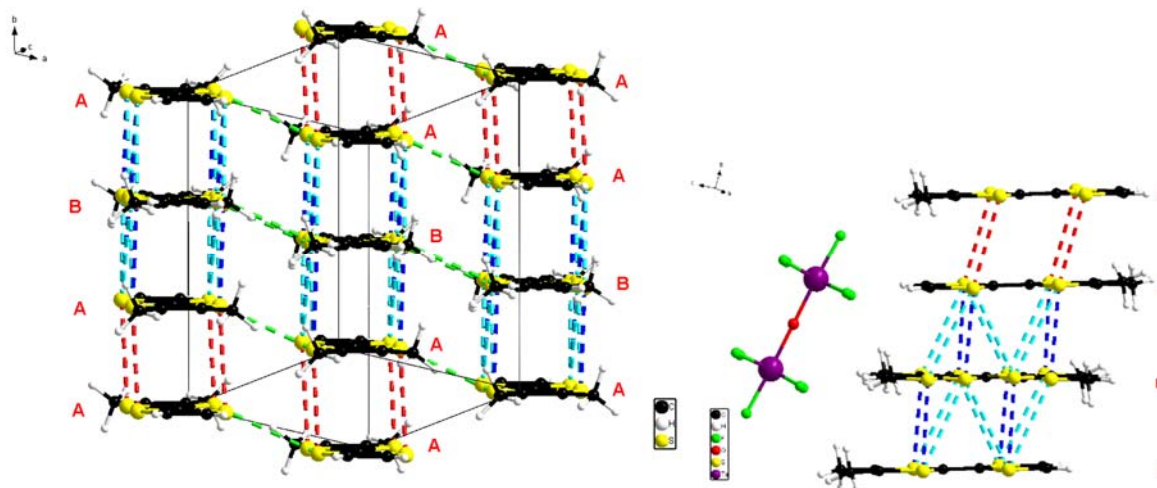


Figure II.1.25 : Empilement des donneurs dans  $(o\text{-DM-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  montrant les contacts S...S dans et entre les trimères : en bleu foncé, les contacts intra-trimère A-B (3.431-3.543 Å) ; en bleu clair, les contacts intra-trimère A-B avec le donneur désordonné opposé (3.697-3.847 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères A-A selon  $b$  (3.576-3.643 Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon  $a$  (3.707-3.829 Å).

Chaque anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  est entouré par quatorze molécules de donneurs et ici aussi, tous les atomes de fluor de l'anion engagent des liaisons hydrogène intermoléculaires avec les atomes d'hydrogène des groupements méthyle et vinyloxy présents sur les donneurs non désordonnés (Figure II.1.26 et Tableau II.1.17), comprises entre 2.338(4) et 2.601(4) Å mais également avec le donneur désordonné selon son orientation (2.356(4) - 2.658(4) Å). Contrairement aux sels TMTXF, le donneur B n'est plus positionné



face à l'atome d'oxygène central de l'anion : selon son orientation dans la maille, pour un anion donné, il engage des liaisons hydrogène soit avec les atomes de fluor des deux moitiés TaF<sub>5</sub> de l'anion quand son groupement méthyle pointera vers l'anion, soit avec une seule moitié TaF<sub>5</sub> quand les hydrogènes vinyliques interagiront avec l'anion.

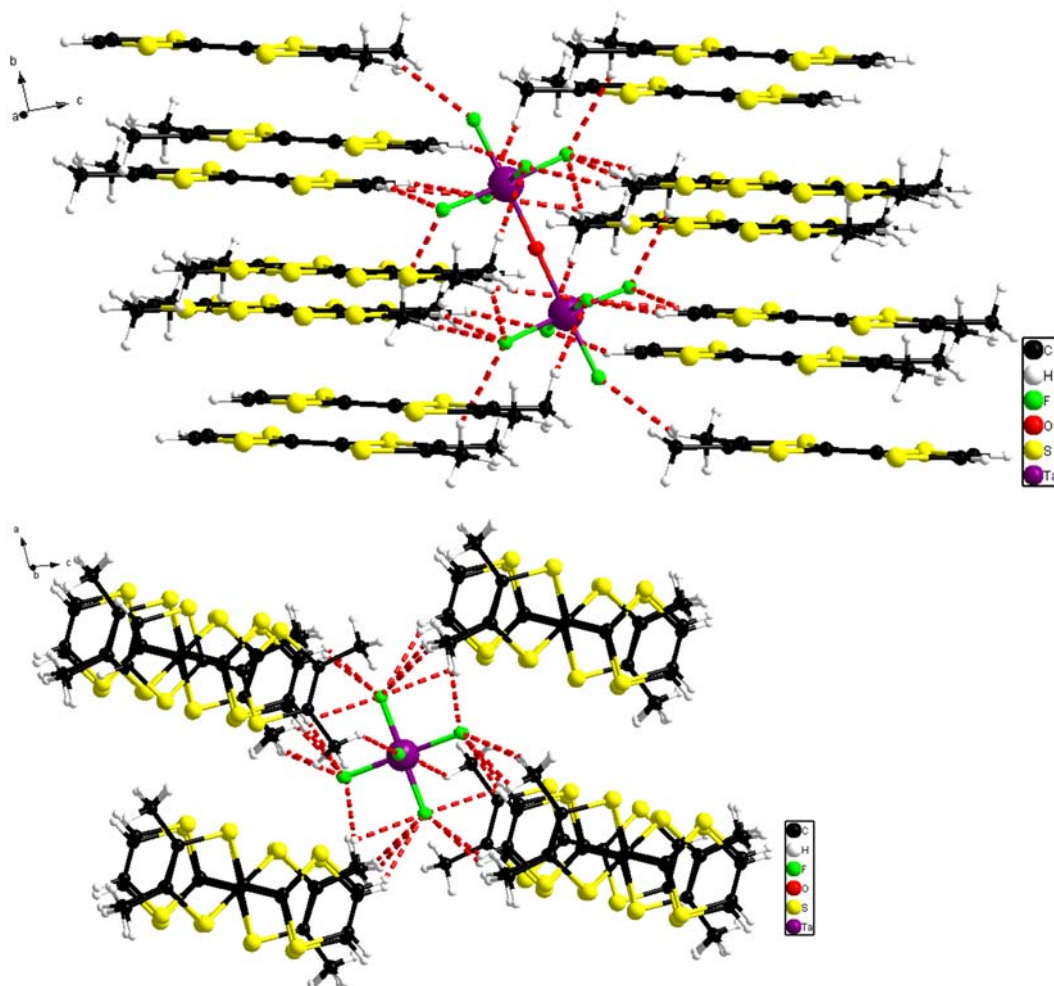


Figure II.1.26: Liaisons hydrogène dans (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O dans le plan *bc* et selon *b* avec des distances C-H...F comprises entre 2.34 et 2.69 Å.

Les mesures de conductivité et les calculs de structure de bande seront prochainement réalisés mais au vu des résultats préliminaires, on peut penser que le nouveau matériau (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O sera comme ses analogues un semi-conducteur avec peut-être une meilleure conductivité que son homologue (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, du fait d'interactions entre trimères plus fortes.

(o-DM-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O		
Type	C—H.....F	d (H.....F) Å
CH <sub>3</sub>	C7—H7C.....F3	2.528(4)
	C7—H7A.....F1	2.549(6)
	C8—H8A.....F2	2.591(4)
CH	C4—H4.....F4	2.338(4)
	C3—H3.....F2	2.532(4)
	C3—H3.....F5	2.564(4)
	C4—H4.....F2	2.601(4)
CH ou CH <sub>3</sub> donneur B	C15—H15C.....F4	2.356(4)
	C16—H16B.....F3	2.372(4)
	C13—H13.....F3	2.396(4)
	C15—H15A.....F3	2.532(4)
	C14—H14.....F5	2.534(4)
	C16—H16A.....F5	2.600(4)
	C16—H16B.....F2	2.658(4)

Tableau II.1.17 : Principales distances de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle ou vinyle des donneurs dans (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O

## 1.8. Conclusion

Après la découverte et la caractérisation complète du sel de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, plusieurs sels de radicaux cations à base de dérivés du TTF et du dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> ont été préparés par électrocristallisation. Tous les donneurs, qu'ils soient symétriques, tels que le TMTTF, TMTSF ou BEDT-TTF ou dissymétriques, tels que le donneur o-DM-TTF ou les donneurs racémique et énantiopure *S,S* du DM-EDT-TTF ont cristallisé avec le Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> pour donner des matériaux de stœchiométrie 3:1.

Dans ces sels, des unités trimériques de donneurs, avec une répartition de charge inégale entre les donneurs, s'empilent selon un arrangement structural similaire en formant de nombreux contacts S...S ou Se...Se entre les donneurs le long de l'axe d'empilement ou entre les colonnes de donneurs. Egalement tous les atomes de fluor de l'anion créent un riche réseau de liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène des groupements méthyle ou méthine ou vinyle des donneurs. L'orientation de l'anion selon son grand axe longitudinal Ta-O-Ta est soit parallèle (TMTTF, TMTSF, o-DM-TTF) ou perpendiculaire (BEDT-TTF, DM-EDT-TTF) à la direction d'empilement des donneurs. On peut donc penser que la forme particulière de l'anion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> en double octaèdre linéaire ou légèrement incliné et son rôle template à former de nombreux contacts F...H avec n'importe quel donneur favorise la formation de matériaux de même stœchiométrie 3 :1.

Les mesures de résistivité sur des monocristaux des cinq premiers sels montrent un comportement semi-conducteur avec des valeurs de conductivité à température ambiante entre 0.25 et 1.1 S.cm<sup>-1</sup> sauf pour le sel de TMTTF qui est beaucoup moins conducteur que les autres. Le sel énantiopure *S,S* de DM-EDT-TTF est quant à lui plus que 3 fois plus conducteur que son homologue racémique. Ces différences corrélées avec précision avec les valeurs d'énergie d'interactions obtenues par calcul de structure de bandes sont en accord avec un comportement semi-conducteur à bande interdite pour les 5 matériaux. Malgré une architecture commune de colonnes d'unités trimériques qui s'empilent dans le cristal, des variations dans



les interactions intra et inter trimères modulent les structures de bandes avec des dispersions d'énergie et des valeurs de bande interdite différentes. Pour les deux sels isostructuraux TMTTF et TMTSF, les colonnes de donneurs sont constituées de trimères qui interagissent les uns avec les autres dans le cas du TMTSF mais qui ont une interaction inter-trimère quasi nulle dans le sel de TMTTF, ce qui conduit à une bande interdite de plus grande énergie et donc une plus faible conductivité pour ce dernier. Le composé à base de BEDT-TTF est aussi composé de trimères qui interagissent et se comporte comme un semi-conducteur isotrope 2D diamagnétique. Dans les sels DM-EDT-TTF, il y a de fortes interactions intra et inter trimères et les donneurs s'organisent donc plus en chaîne de donneurs qu'en trimères surtout pour le composé énantiopur qui affiche une bande interdite plus petite et donc une meilleure conductivité. Tout comme le sel de TMTSF, les deux sels de DM-EDT-TTF sont des semi-conducteurs 2D anisotropes avec une conductivité accrue dans la direction des chaînes de donneurs.

Comme annoncé en introduction, une partie de ce travail consistait à synthétiser des sels de cations radicaux, notamment avec le monoanion  $Ta_2F_{11}^-$ . Nos tentatives pour synthétiser le  $(n-Bu_4N)Ta_2F_{11}$  et les sels décrits  $(TMTSF)Ta_2F_{11}$ <sup>54</sup> et  $(BEDT-TTF)Ta_2F_{11}$ <sup>55,56</sup> ont toutes échouées. Ces essais sont en cohérence avec l'impossibilité d'isoler  $(n-Bu_4N)Ta_2F_{11}$  à l'état solide, discutée par Brownstein,<sup>62</sup> et, au contraire, avec la facilité à obtenir le sel  $(Et_4N)_2Ta_2F_{10}O$  par hydrolyse douce comme relaté par Dewan *et al.*<sup>66</sup> Nos expériences d'électrocristallisation effectuées à partir du sel de  $(n-Bu_4N)TaF_6$ , seul ou avec du  $(n-Bu_4N)PF_6$  comme reporté par Jérôme *et al.*<sup>54</sup>, non stockés sous condition d'atmosphère inerte ont conduit à la formation du sel de Bechgaard  $(TMTSF)_2TaF_6$  et du  $(TMTSF)_3Ta_2F_{10}O$ . D'ailleurs Nakamura *et al.* avaient mentionné la formation du  $(TMTTF)_3Ta_2F_{10}O$  comme produit secondaire du  $(TMTTF)_2TaF_6$ <sup>50</sup>**Erreur ! Signet non défini.** Tous ces faits expérimentaux suggèrent que la présence du monoanion  $[Ta_2F_{11}]^-$  dans les précédents sels cités est peu probable et qu'il s'agit en fait du dianion  $[Ta_2F_{10}O]^{2-}$ . De plus, en supposant que les sels de  $(TMTSF)_3Ta_2F_{11}$  et  $(BEDT-TTF)_3Ta_2F_{11}$  aient pu être synthétisés, il semble fortement improbable que chaque sel soit isostructural avec son homologue à base de dianion  $[Ta_2F_{10}O]^{2-}$  décrit ici. A notre connaissance, aucun sel isostructural de cations radicaux à base de TTF avec un monoanion et un dianion n'existe. Mais en l'absence de protocole expérimental sur la synthèse de  $(BEDT-TTF)_3Ta_2F_{11}$ , on ne peut exclure la possibilité de l'existence d'un tel sel, bien qu'on ait utilisé les méthodes standards de synthèse par électrocristallisation.

## 2. Nouveaux matériaux conducteurs avec des anions hexafluorés

### 2.1. Introduction

Dans nos différentes tentatives pour synthétiser des sels de cations radicaux avec l'anion  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ , nous avons tout d'abord essayé de préparer le sel de tétrabutylammonium,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  qui serait le précurseur idéal pour l'électrocristallisation avec des donneurs dérivés du TTF. Mais comme décrit précédemment, l'obtention de ce sel à base de  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$  s'est avérée infructueuse.

Par la suite, nous avons voulu vérifier la formation des matériaux  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  et  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  en suivant le protocole décrit par Jérôme *et al.*<sup>54</sup> qui, en plus d'utiliser le sel de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ , a aussi inclus du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  dans le processus d'électrocristallisation avec le donneur TMTSF. A priori, sans le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ , le matériau formé est le sel classique de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$ , ce qui suggérerait que le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  joue un rôle dans la condensation de  $\text{TaF}_6^-$  en  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ , selon ce rapport. Nous rappelons que, selon les conclusions de nos études exposées dans le chapitre précédent, l'anion présent dans ce matériau est  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  et non pas  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ .

Nous avons réussi à synthétiser et isoler le sel  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  décrit au chapitre II.1.2 et l'avons donc utilisé en électrocristallisation en présence de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  en proportions variables avec les donneurs TMTSF et BEDT-TTF.

Cependant, ces expériences d'électrocristallisation n'ont jamais conduit à la formation des phases  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  ou  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  à partir des deux sels précurseurs de tantale et de phosphore. Nous avons en revanche obtenu la phase Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{XF}_6$  ( $X = \text{P}, \text{Ta}$ ) avec un rapport Ta/P variable en fonction de la proportion initiale respective des deux sels  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  et  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ , et le sel  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  comme produit secondaire.

Avec le BEDT-TTF, nous avons obtenu deux sels  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XF}_6$  ( $X = \text{Ta}, \text{P}$  en proportion variable) et une nouvelle phase 1 : 1,  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Bien que la phase  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$  ait été précédemment décrite par Bechgaard *et al.*<sup>98</sup> en 1983 et celle de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  par Bechgaard *et al.*<sup>99</sup> en 1981, la première phase n'était pas référencée dans la base de données cristallographiques, la Cambridge Structural Database (CSD). De plus, le désordre sur l'anion avait donné lieu à des imprécisions sur les distances de contact entre les atomes de sélénium des donneurs et les atomes de fluor de l'anion alors que l'hypothèse de supraconductivité était annoncée comme liée à ces distances entre cation (donneur) et anion. Egalement, la qualité des intensités collectées à cette époque n'avait pas permis la détermination des atomes d'hydrogène sur les groupements méthyle.

---

<sup>98</sup> N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, I. Johannsen, K. Mortensen and K. Bechgaard, *J. Phys., Colloq.*, 1983, **44**, 1017-1020.

<sup>99</sup> N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling and K. Bechgaard, *Acta Cryst.*, 1981, **B37**, 1236-1240.

Ainsi, nous avons réalisé des enregistrements de données cristallines à différentes températures pour la phase  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$  mais également pour différents cristaux alliages isostructuraux en modulant le ratio Ta/P.

Nous comparerons par la suite les différents volumes de maille et les distances de liaison dans l'anion entre les phases pures  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$  et  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et alliages correspondants  $(\text{TMTSF})_2\text{MF}_6$  ( $M = \text{Ta/P}$ ) pour déterminer des équations de relation entre ces volumes et distances et le taux Ta/P présent dans les cristaux. Des mesures de résistivité sur certaines de ces phases alliages à base d'anions  $\text{TaF}_6^-/\text{PF}_6^-$  seront présentées.

## 2.2. De nouveaux alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Pour modifier les propriétés d'onde de densité de spin dans les matériaux  $(\text{TMTSF})_2X$  ( $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{ClO}_4\dots$ ), l'introduction de désordre dans les structures a été réalisée au moyen d'alliages. Ainsi les propriétés physiques de conduction, de constante diélectrique ou la mise en ordre des anions de différentes phases telles que  $(\text{TMTSF})_2(\text{PF}_6)_{0.5}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ <sup>100</sup>,  $(\text{TMTSF})_2(\text{AsF}_6)_{1-x}(\text{SbF}_6)_x$ <sup>101,102</sup> ou  $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ <sup>103,104</sup> ont été précédemment étudiées. Lors de nos études sur la phase  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et la phase hypothétique  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ , nous avons obtenu des sels de Bechgaard comportant des alliages  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{PF}_6^-$ . Comme ces alliages Ta/P n'étaient pas connus dans la série des sels de Bechgaard, nous avons procédé à une étude systématique de ces matériaux.

### 2.2.1. Synthèse et caractérisation des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Lorsque nous avons voulu synthétiser le matériau  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ , le protocole proposé dans la publication<sup>54</sup> consistait à ajouter du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  à hauteur de 20% en plus du sel précurseur  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  présent à hauteur de 80%. Comme à priori le sel précurseur de départ était du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  et non pas du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ , le matériau obtenu fut donc, selon nos analyses, du  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ <sup>57</sup>. Quand Cécile Mézière a réussi à synthétiser et isoler le sel  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$ , nous l'avons donc associé à du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  pour respecter le mode opératoire de la publication et confirmer ou infirmer la formation du composé  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{11}$ .

---

<sup>100</sup> Y. M. Kim, G. Mihály, H. W. Jiang and G. Grüner, *Synth Met*, 1995, **70**, 1287-1290.

<sup>101</sup> O. Trætteberg, G. Kriza, C. Lenoir, Y.-S. Huang, P. Batail and D. Jérôme, *Synth Met*, 1993, **56**, 2785-2790.

<sup>102</sup> O. Trætteberg, G. Kriza, C. Lenoir, Y.-S. Huang, P. Batail, and D. Jérôme, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 409-412.

<sup>103</sup> N. Joo, C. Pasquier, P. Auban Senzier, D. Jérôme and K. Bechgaard, *J. Phys. IV France*, 2004, **114**, 107.

<sup>104a/</sup> S. Ravy, R. Moret, J. P. Pouget and R. Comes, *Physica*, 1986, **143**, 542-546.

b/ V. Ilakovac, S. Ravy, K. Boubekour, C. Lenoir, P. Batail, and J. P. Pouget, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 13878.

Partant du vrai précurseur (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>, nous avons obtenu par électrocrystallisation avec du TMTSF uniquement la phase connue de Bechgaard, (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub>, dont les données structurales à différentes températures sont reportées dans le Tableau II.2.1 . Les atomes de fluor de la partie anionique de la phase (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> sont désordonnés sur deux positions à 293 K et 150 K avec des taux d'occupation de 0.61/0.39 et 0.87/0.13, respectivement. Ils sont parfaitement ordonnés quand les cristaux sont refroidis à 100 K (Figure II.2.1).

Cependant, associé avec 20% de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub>, comme dans la référence<sup>54</sup>, nous avons obtenu deux sortes de cristaux identifiés comme suit :

- des aiguilles noires correspondant à la phase de Bechgaard avec une insertion de l'ordre de 16% de PF<sub>6</sub> dans la structure (taux affiné lors de la résolution de structure)
- des prismes noirs correspondant à la phase (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O (décrite au chapitre II.1.4)

A cause d'une ambiguïté notée sur le cahier d'expériences de C. Lenoir et ce qui est écrit dans la publication, nous avons aussi réalisé la synthèse du sel inverse contenant 20% de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> et 80% de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub>, même si à priori pour synthétiser à la base ce qui devait être le sel de Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub>, il valait mieux mettre majoritairement du (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>. Puis pour compléter la série, la phase issue d'une proportion équivalente 50/50 de chaque précurseur a aussi été synthétisée.

Température (K)	293	150	100
a (Å)	7.3131(8)	7.1508(3)	7.1344(4)
b (Å)	7.7519(7)	7.7156(5)	7.7255(5)
c (Å)	13.898(1)	13.7717(7)	13.7204(9)
α (°)	82.854(7)	83.297(5)	83.378(5)
β (°)	85.340(8)	86.958(4)	87.118(5)
γ (°)	71.728(9)	70.407(5)	70.200(6)
V (Å <sup>3</sup> )	741.6(1)	710.86(7)	706.72(8)
R1 [I > 2σ(I)]	0.0476	0.0282	0.0317

Tableau II.2.1 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des structures d'un seul cristal de (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> à 293 K, 150 K et 100 K

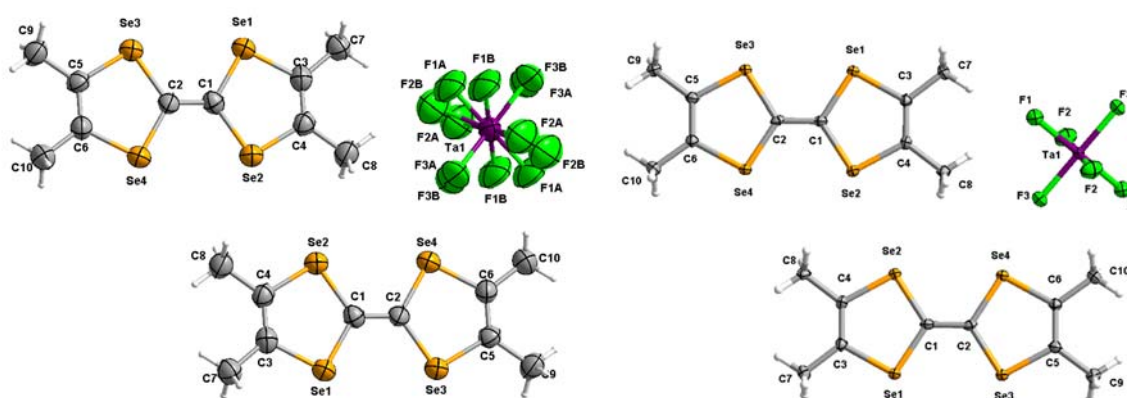


Figure II.2.1 : : Vues ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> à 293 K (Gauche) et à 100 K (droite), montrant les anions TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> désordonnés et ordonnés respectivement.

Les résultats d'enregistrement de ces phases mixtes sont présentés dans le Tableau II.2.2 et la Figure II.2.2 en fonction de la proportion des sels précurseurs initiaux ( $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  et  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ ) (Taux nominal) incorporés dans les cellules d'électrocristallisation et le taux affiné déterminé dans les structures cristallines. Pour ces affinements de structures, l'anion étant sur un centre d'inversion, l'atome central P est donc sur une position spéciale (0 0 0) et donc l'ajout d'un 2<sup>ème</sup> atome central de nature différente (Ta) sur la même position n'est pas soumis à imposer une contrainte de position. Cependant, une contrainte d'agitation équivalente a été appliquée pour affiner le taux d'occupation de chaque atome. A 293 K, les atomes de fluor sont désordonnés comme pour les structures initiales à base de Ta ou P et sont donc positionnés sur deux positions distinctes avec un taux d'occupation affiné (cf Annexe). Lors de la résolution de structure de la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.84}(\text{PF}_6)_{0.16}$  avec 80% de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  et 20% de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ , le début d'affinement avec 100% de Ta convergeait difficilement avec un facteur d'accord correcte R1 de 0.0474, puis l'ajout de P sur la même position que Ta a fait diminuer le facteur d'accord à 0.0354. Ce phénomène a également été observé sur la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.12}(\text{PF}_6)_{0.88}$  enregistré à 293 K, où l'affinement convergeait difficilement avec 100% de P vers  $R1=0.060$  puis à 0.0380 avec l'ajout de Ta. Pour confirmer si le taux de tantale est constant dans tout le batch de cristaux, nous aurions dû enregistrer les données cristallographiques d'un grand nombre de cristaux mais nous n'avions pas le temps de faisceau nécessaire pour effectuer ces enregistrements. Nous avons donc dissous des cristaux des différentes phases  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  dans du DMSO deutéré (DMSO-d6) et les avons analysés par RMN du fluor : l'intégration des signaux de  $\text{PF}_6$  qui apparaissent vers -70 ppm, comparés aux signaux des atomes de fluor connectés au Ta(V), fournit le ratio  $\text{TaF}_6/\text{PF}_6$  dans le batch de cristaux dissous. Les ratios estimés par RMN du  $^{19}\text{F}$  et ceux déterminés lors des affinements de structures sont en bon accord (Tableau II.2.2).

Taux nominal	100%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{PF}_6$ <sup>105</sup>	20%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{TaF}_6$ 80%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{PF}_6$	50%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{TaF}_6$ 50%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{PF}_6$	80%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{TaF}_6$ 20%-( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $\text{PF}_6$
Taux affiné (Ta/P)	0/1	0.12/0.88	0.44/0.56	0.84/0.16
Formule	$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	$(\text{TMTSF})_2$ $(\text{TaF}_6)_{0.12}(\text{PF}_6)_{0.88}$	$(\text{TMTSF})_2$ $(\text{TaF}_6)_{0.44}(\text{PF}_6)_{0.56}$	$(\text{TMTSF})_2$ $(\text{TaF}_6)_{0.84}(\text{PF}_6)_{0.16}$
Formule	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{Se}_8\text{Ta}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{P}_{0.88}\text{Se}_8\text{Ta}_{0.12}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{P}_{0.56}\text{Se}_8\text{Ta}_{0.44}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{P}_{0.16}\text{Se}_8\text{Ta}_{0.84}$
Température (K)	293	296	293	293
a (Å)	7.2799(7)	7.2868(8)	7.2916(4)	7.2911(8)
b (Å)	7.6900(7)	7.708(1)	7.7185(4)	7.7323(9)
c (Å)	13.506(1)	13.5513(8)	13.6966(5)	13.8709(8)
$\alpha$ (°)	83.397(3)	83.285(8)	83.021(4)	82.821(7)
$\beta$ (°)	86.298(3)	86.195(6)	85.826(4)	85.416(7)
$\gamma$ (°)	71.016(3)	71.09(1)	71.339(5)	71.658(10)
V (Å <sup>3</sup> )	709.9(1)	714.8(1)	724.44(6)	735.8(1)
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0387	0.0380	0.0274	0.0354
Analyse par RMN du $^{19}\text{F}$ - (Ta/P)		0.32 / 0.68	0.48/0.52	0.84/0.16

Tableau II.2.2 : Paramètres cristallins, facteurs d'accord des structures de  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  enregistrées à température ambiante. Taux Ta/P dans les phases nominales  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  estimé par RMN  $^{19}\text{F}$

<sup>105</sup> Yoon-Kyoung Han, Kyung-In Son, Woun Kang, Chang Seop Hong and Dong-Youn Noh, *Synthetic Metals*, 2007, 157(10-12), 492-496

Cependant des valeurs très précises en RMN sont difficiles à obtenir car bien que les signaux de  $\text{TaF}_6^-$  sortent comme un singulet vers 41 ppm et ceux de  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$  comme un doublet vers 33.7 ppm, d'autres signaux de plus faible intensité correspondant sans doute à des espèces solvatées de  $\text{TaF}_5$  sont également observés sur les spectres RMN (voir Annexe pour les spectres RMN).

On peut remarquer une différence entre la proportion de sel précurseur à base de Ta et P introduit dans la cellule et le taux déterminé lors de l'affinement de structure : le taux affiné de l'élément (Ta ou P) majoritaire est légèrement supérieur au pourcentage de ce même élément introduit dans la cellule. On pouvait s'attendre à avoir toujours un peu plus de P que de Ta dans les structures mixtes car il y avait systématiquement des cristaux de  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  en plus des phases mixtes  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ . La variation entre la proportion de sel introduite et le taux affiné peut s'expliquer selon les hypothèses suivantes :

- soit le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  était partiellement transformé en  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  avant l'électrocrystallisation, et donc la proportion de sel précurseur de  $\text{TaF}_6$  était inférieure à celle du sel de  $\text{PF}_6$ . Les analyses RMN réalisées juste après la synthèse du sel de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  ne montraient cependant pas de présence de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ ,
- soit la phase  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  se forme avant ou en même temps que le  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  et réduit donc la quantité de sel de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  dans la cellule d'électrocrystallisation et favorise ainsi la formation de phases plus riches en phosphore,
- soit la phase  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  se forme après le  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  avec le reste de sel de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  disponible. J'ai d'ailleurs souvent observé des aiguilles dont les paramètres de maille correspondaient à la phase de Bechgaard, sur lesquelles avaient poussés des petits prismes carrés correspondant à la phase  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ .

Comme l'atome de tantale est beaucoup plus gros que l'atome de phosphore, plus on ajoute de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  dans la cellule d'électrocrystallisation, plus le volume de maille des phases mixtes Ta/P formées augmente en fonction de la proportion de chaque atome (Figure II.2.15). Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  croissent très légèrement avec l'augmentation du taux de tantale (+0.033-0.062 Å) alors que le paramètre  $c$  augmente bien davantage (0.39 Å). Cette variation peut être attribuée aux courtes distances intermoléculaires entre les TMTSF et les anions qui sont observées selon l'axe  $c$ , correspondant à de faibles interactions C-H...F, tandis que selon  $a$  et  $b$ , les distances entre deux anions sont plus longues et moins sensibles à la taille de l'anion.

Le volume de maille augmente proportionnellement au taux de tantale présent dans les phases et est donc en accord avec la loi de VEGARD, où dans le cas de solution solide où il y a miscibilité sur toute l'échelle de concentration, la maille élémentaire de la solution solide varie de façon linéaire entre les paramètres respectifs des deux composés purs. On a pu ainsi déterminer par régression linéaire l'équation de corrélation avec un facteur d'accord correct ( $R^2 = 0.9983$ ) entre le volume de maille des phases  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  et le taux de tantale présent dans les structures (0 ; 0.12 ; 0.44 ; 0.84 ; 1) :

$$\mathbf{V \text{ maille} = 710.51 + 30.809 * (\text{taux Ta})}$$

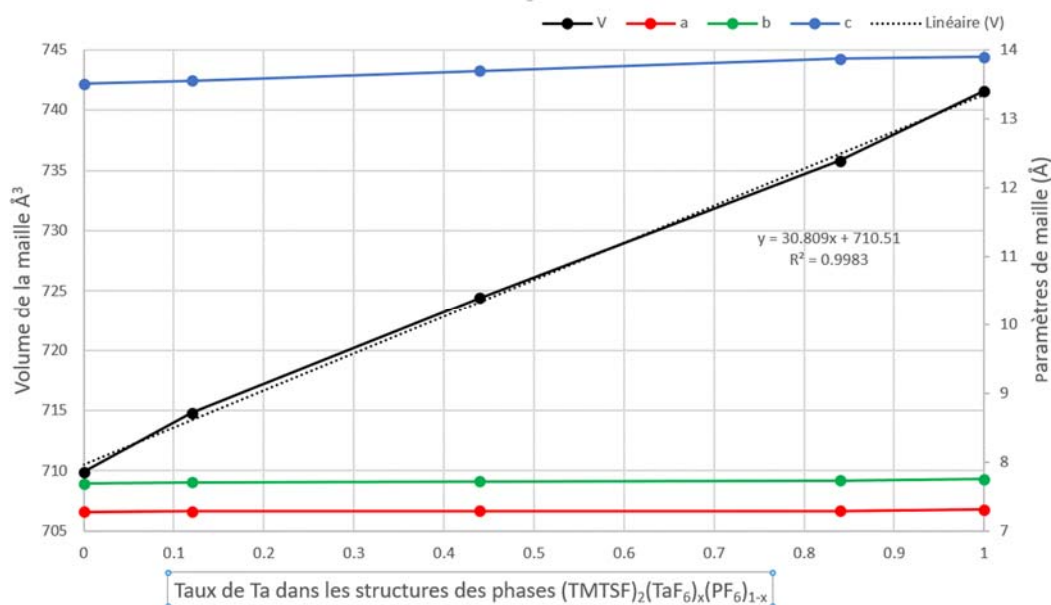


Figure II.2.2 : Variation des paramètres de maille a (rouge), b (vert), c (bleu) (Å) et du volume de maille (Å<sup>3</sup>) (noir) avec courbe de tendance linéaire (en pointillé noir) en fonction du taux affiné de tantale dans les structures des phases (TMTSF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>

Lors des affinements de structure, aucune contrainte de distance n'a été appliquée sur les distances Ta/P-F ; en revanche, les atomes de fluor ont été affinés par deux avec des facteurs d'agitation thermique identiques afin de mieux évaluer leur taux d'occupation respectif. On remarque que les distances moyennes Ta/P-F augmentent aussi proportionnellement avec le taux de tantale présent dans les structures (Figure II.2.3 et Tableau II.2.3) ce qui a permis de déterminer l'équation de corrélation avec un bon facteur d'accord ( $R^2 = 0.9917$ ) entre les distances de liaisons moyennes d (Ta/P-F) et le taux de tantale présent dans les structures.

$$d(\text{Ta/P-F}) = 1.5454 + 0.327 * (\text{taux Ta})$$

Distance Ta/P-F	(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> <sup>105</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.84</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.16</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub>
X-F1/F1A	1.579(4)	1.58(4)	1.69(2)	1.82(1)	1.89(1)
X-F1B		1.632(9)	1.708(5)	1.80(2)	1.81(3)
X-F2/F2A	1.564(4)	1.46(7)	1.68(6)	1.83(1)	1.85(1)
X-F2B		1.610(13)	1.68(1)	1.84(2)	1.89(2)
X-F3/F3A	1.543(5)	1.50(8)	1.60(4)	1.87(2)	1.91(2)
X-F3B		1.637(15)	1.735(8)	1.82(3)	1.87(3)
Moyenne	1.562(4)	1.57(4)	1.68(2)	1.83(2)	1.87(2)

Tableau II.2.3 : Distances de liaisons Ta/P-F dans (TMTSF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub> à 293K

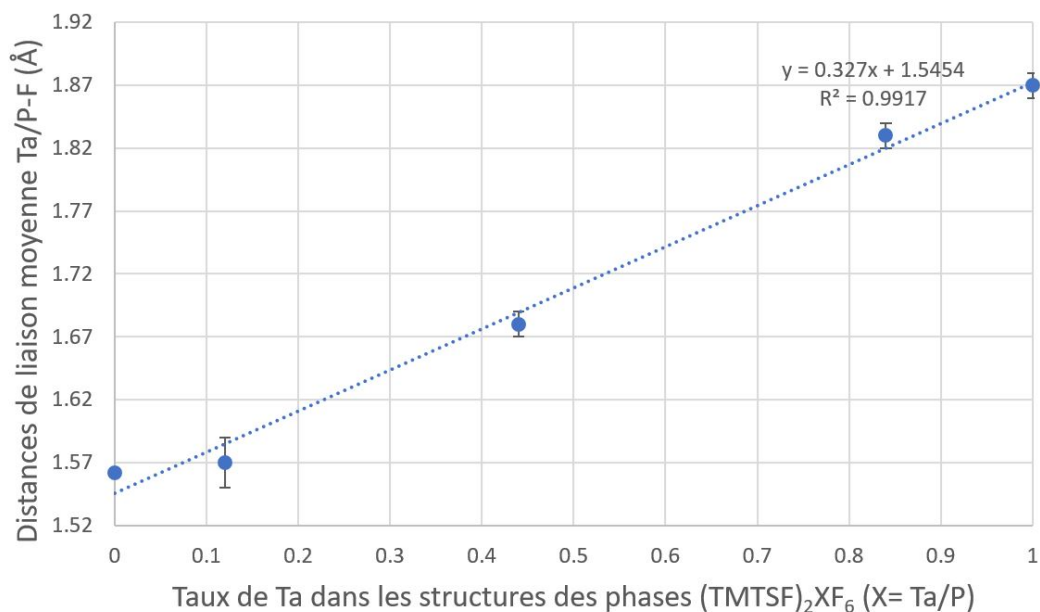


Figure II.2.3 : Variation des distances de liaisons moyennes Ta/P-F (Å) en fonction du taux affiné de tantale avec courbe de tendance linéaire (en pointillé) dans les structures des phases  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Un nouveau batch de cristaux de la phase à 50/50 de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$  et  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$  a été préparé afin d'utiliser ces cristaux pour les mesures de conductivité. Pour confirmer le taux d'insertion de Ta/P dans les cristaux, un enregistrement de données cristallines à 293 K a été effectué. Le volume de maille de  $727.65 \text{ \AA}^3$  suggère d'après notre formule inverse précédemment définie ( $(\text{Taux Ta}) = (\text{V maille} - 710.51)/30.809$ ), un taux d'insertion de Ta de 0.56. L'affinement de structure a confirmé exactement ce taux pour donner un composé de formule  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.56}(\text{PF}_6)_{0.44}$ . D'une synthèse à l'autre pour une même quantité introduite de sels précurseurs, on obtient donc des phases de composition légèrement différente et la simple détermination du volume de maille permet de déterminer de façon fiable le ratio Ta/P dans les cristaux de  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ .

Comme dans les phases de Bechgaard, toute la série de phases isostructurales  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ , présente un empilement des donneurs TMTSF selon l'axe  $a$  et une ségrégation des parties organiques-inorganiques selon l'axe  $c$  (Figure II.2.4). De même, les distances de liaisons centrales C=C et internes C-S sont typiques des sels de Bechgaard, indiquant l'état de valence mixte des TMTSF.



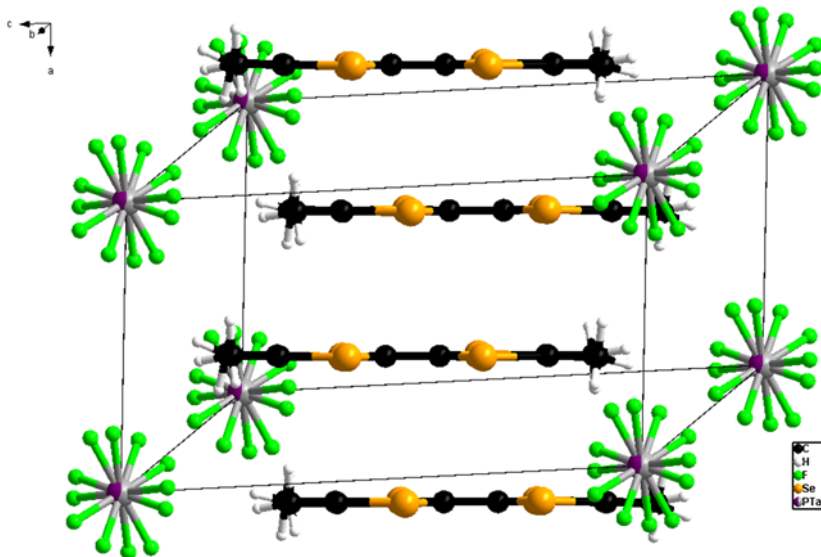


Figure II.2.4 : Diagramme d'empilement type des phases  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  dans la structure  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.44}(\text{PF}_6)_{0.56}$ . Les atomes de fluor sont désordonnés sur 2 positions à température ambiante.

### 2.2.2. Mesures de conductivité des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Les composés purs  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$  passent d'un état métallique à un état supraconducteur à 0.9 K sous une pression de 12 kbar<sup>47</sup> et à 1.35 K sous une pression de 11 kbar<sup>48</sup> respectivement. Sous une pression de 10 kbar, le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$  subit seulement une transition métal-isolant. On peut penser, dans la mesure où les phases mixtes contenant les deux atomes de phosphore et de tantale sont isostructurales des phases pures, que les nouveaux alliages  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  vont présenter des propriétés physiques conductrices similaires.

Des mesures de résistivité électrique sur les deux phases nominales  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  ont donc été réalisées sur des monocristaux en fonction de la température par le Dr Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

La Figure II.2.5 présente la résistivité électrique mesurée en deux points de contact du sel  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$  à pression ambiante en fonction de la température. A température ambiante, le cristal présente une forte conductivité de l'ordre de 80 S/cm ( $\rho \approx 12\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Il devrait sans doute présenter un comportement métallique si l'aiguille avait été suffisamment grosse pour connecter quatre points de contacts. Dans notre cas, il y a beaucoup de cassures due à la finesse de l'aiguille, ce qui provoque une faible localisation vers 250K. Cependant, lors de son refroidissement avec une vitesse de refroidissement constante de 0.3K/min, le cristal présente une transition métal/onde de densité de spin vers 12K, comme observé dans les phases pures  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ .

Une mesure de conductivité en quatre points sans dépôts d'or, effectuée à température ambiante sur la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.8}(\text{PF}_6)_{0.2}$  a révélé une très forte conductivité de  $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ( $\rho \approx 10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>58</sup>.

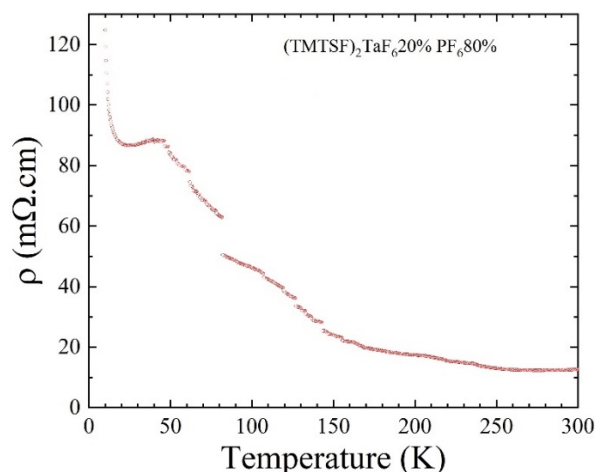


Figure II.2.5 : Résistivité électrique  $\rho$  à pression ambiante en fonction de la température  $T$  (K) de  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$

A cause de la petite taille des aiguilles, la résistivité de  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.5}(\text{PF}_6)_{0.5}$  n'a pu être mesurée qu'avec deux contacts donnant une résistivité maximale de  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$  à température ambiante.

### 2.3. De nouveaux alliages $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Contrairement au TMTSF qui, associé à des anions hexafluorés, fournit principalement des sels de Bechgaard, les sels de BEDT-TTF avec ces mêmes anions, offrent une variété de structures cristallines polymorphes et donc des propriétés de conduction différentes. Ainsi, la phase triclinique  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  montre un caractère semi-conducteur<sup>106</sup> tandis que le sel orthorhombique  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  possède un caractère métallique avec une transition métal-isolant à  $297 \text{ K}$ <sup>107</sup>. Cette même phase orthorhombique préparée avec l'anion  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{AsF}_6$ <sup>108</sup> conserve ses propriétés métalliques tandis que son polymorphe monoclinique<sup>109</sup> est semi-conducteur. Un autre polymorphe monoclinique très proche structuralement du précédent,  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{AsF}_6$  et son homologue  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{SbF}_6$  ont également été observés.<sup>110</sup> Enfin, avec le plus gros anion  $\text{TaF}_6^-$ , deux phases, l'une monoclinique  $\delta_m$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TaF}_6$  et l'autre orthorhombique  $\delta_o$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TaF}_6$  montrant une transition semi-conducteur-isolant proche de la température ambiante<sup>111</sup> ont été récemment reportés en plus du sel monoclinique isolant de Mott  $\kappa$ -

<sup>106</sup> H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 1983, **12**, 759–762.

<sup>107</sup> H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 1983, **12**, 581–584.

<sup>108</sup> Y. Nogami and T. Mori, *J. Phys. IV Fr.*, 2002, **12**, 233–234.

<sup>109</sup> P. C. W. Leung, M. A. Beno, G. S. Blackman, B. R. Coughlin, C. A. Miderski, W. Joss, G. W. Crabtree and J. M. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 1984, **40**, 1331–1334.

<sup>110</sup> R. Laversanne, J. Amiell, P. Delhaes, D. Chasseau and C. Hauw, *Solid State Commun.*, 1984, **52**, 177–181.

<sup>111</sup> T. Kawamoto, K. Kurata, T. Mori and R. Kumai, *Magnetochemistry*, 2017, **3**, 14.

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub>.<sup>112</sup> Ces deux phases  $\delta$  ressemblent cristallographiquement aux phases monoclinique et orthorhombique  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> respectivement.

Lors de nos études sur la phase (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et la phase hypothétique (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub>, nous avons obtenu deux sels comportant des alliages TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, l'un isostructural de  $\delta_m$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> et l'autre de  $\delta_o$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> ainsi qu'une nouvelle phase pure (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, décrits ci-dessous.

### 2.3.1. Synthèse et caractérisation des phases (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>

Comme précédemment mentionné, nous n'avons pas trouvé de protocole expérimental pour la synthèse de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>55,56</sup>, et pour écarter tout doute sur la formation de ce sel, nous avons appliqué le même protocole que pour le TMTSF, à savoir associer le BEDT-TTF avec un mélange de sels (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> et (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub>.

Le donneur BEDT-TTF a été dissout par sonication dans une solution de dichlorométhane puis a été électrocrystallisé à 20°C en présence de 100% (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>, puis 80% (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> / 20% (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub> et 20% (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> / 80% (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub>.

Les résultats d'enregistrement de ces phases sont présentés dans le Tableau II.2.4 en fonction de la proportion des sels précurseurs initiaux ((*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> et (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub>) (taux nominal) incorporés dans les cellules d'électrocrystallisation, le taux affiné déterminé dans les structures cristallines et celui déterminé par RMN du <sup>19</sup>F.

Contrairement aux phases avec le TMTSF, les atomes de fluor des anions sont peu désordonnés et ne nécessitent pas d'être positionnés sur deux positions. En revanche, comme souvent rencontré dans les sels de BEDT-TTF, les atomes de carbone des ponts éthylène s'agitent beaucoup et ont tous été dédoublés avec un taux d'occupation affiné proche de 0.75/0.25 et 0.63/0.38 sur les deux groupements éthylènes des deux sels mixtes (voir Annexe). Faute de suffisamment de cristaux, l'étude par RMN du <sup>19</sup>F n'a pu être réalisée que sur la phase nominale (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.8</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.2</sub> mais les résultats sont en très bon accord avec le taux de tantale affiné lors de la résolution de structure.

Quand le BEDT-TTF est électrocrystallisé en présence du seul sel de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>, la phase connue  $\delta_o$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub><sup>111</sup>, isostructurale de la phase orthorhombique  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub><sup>107</sup> est formée avec cependant, quelques plaquettes noires de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, comme sous-produit.

---

<sup>112</sup> T. Kawamoto, K. Kurata and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2018, **87**, 083703.

Taux nominal	20%-( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 80%-( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	80%-( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 20%-( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>
Taux affiné (Ta/P)	0.43/0.57	0.94/0.06
Composé	$\delta_o$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.43</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.57</sub>	$\delta_m$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.94</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.06</sub>
Formule	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.57</sub> S <sub>16</sub> Ta <sub>0.43</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.06</sub> S <sub>16</sub> Ta <sub>0.94</sub>
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	Pnna	I2/a
Température (K)	295	298
a (Å)	14.9866(4)	14.939(1)
b (Å)	33.0248(7)	6.6793(4)
c (Å)	6.6706(1)	33.584(1)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	93.914(5)
$\gamma$ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3301.5(1)	3343.1(3)
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0359	0.0450
Z	4	4
Analyse par RMN du <sup>19</sup> F (Ta/P)	-	0.94/ 0.06

Tableau II.2.4 : Paramètres cristallins, facteurs d'accord des structures de (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>. Taux Ta/P dans la phase nominale (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.8</sub> estimé par RMN <sup>19</sup>F

Avec un taux nominal de sels Ta/P de 0.2/0.8, le BEDT-TTF forme la même phase orthorhombique isostructurale de  $\delta_o$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> et que nous nommerons donc  $\delta_o$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.43</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.57</sub>. Elle cristallise sous forme d'aiguilles noires dans le groupe d'espace *Pnna* avec un donneur indépendant et un demi anion positionné sur un axe 2 dans l'unité asymétrique (Figure II.2.6). Le volume de maille de 3301.5 Å<sup>3</sup> est bien intermédiaire à ceux reportés dans les références précédentes, à savoir 3315 Å<sup>3</sup> pour le sel au tantale<sup>111</sup> et 3254.6 Å<sup>3</sup> pour le sel avec l'anion PF<sub>6</sub><sup>-107</sup>. On remarque que le taux d'insertion du tantale est fort par rapport au taux mis dans la cellule d'électrocristallisation.

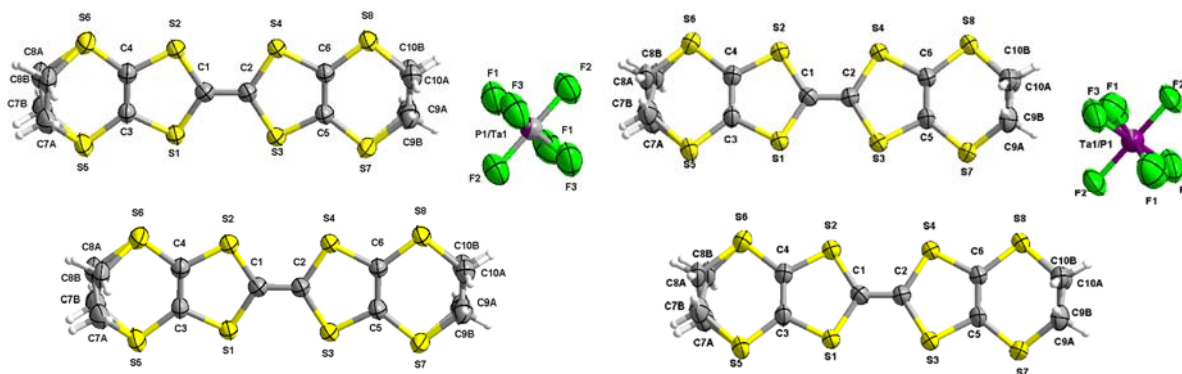


Figure II.2.6 : Vues ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de  $\delta_o$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.43</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.57</sub> (gauche) et de  $\delta_m$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.94</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.06</sub> (droite).

Les distances de liaisons centrales plus longues pour C=C et plus courtes pour C-S du BEDT-TTF oxydé (Tableau II.2.5) par rapport au BEDT-TTF neutre, suggèrent que les deux donneurs sont dans un état d'oxydation à valence mixte +0.5, satisfaisant ainsi la charge -1 de l'anion.

	$\delta_{o^-}$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.43</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.57</sub>	$\delta_{m^-}$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.94</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.06</sub>	BEDT-TTF <sup>82</sup>
C1—C2	1.362(4)	1.356(7)	1.320(6)
S1—C1	1.732(3)	1.735(5)	1.761(6)
S2—C1	1.737(3)	1.745(6)	1.764(5)
S3—C2	1.738(3)	1.739(5)	1.753(6)
S4—C2	1.738(3)	1.737(5)	1.753(6)

Tableau II.2.5: Distances de liaisons sélectionnées C=C et C-S pour  $\delta_{o^-}$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.43</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.57</sub> (gauche) et de  $\delta_{m^-}$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.94</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.06</sub> (milieu) comparé au BEDT-TTF neutre (droite).

Les phases pures au tantale et phosphore ayant déjà été décrites, je les décrirai donc succinctement.

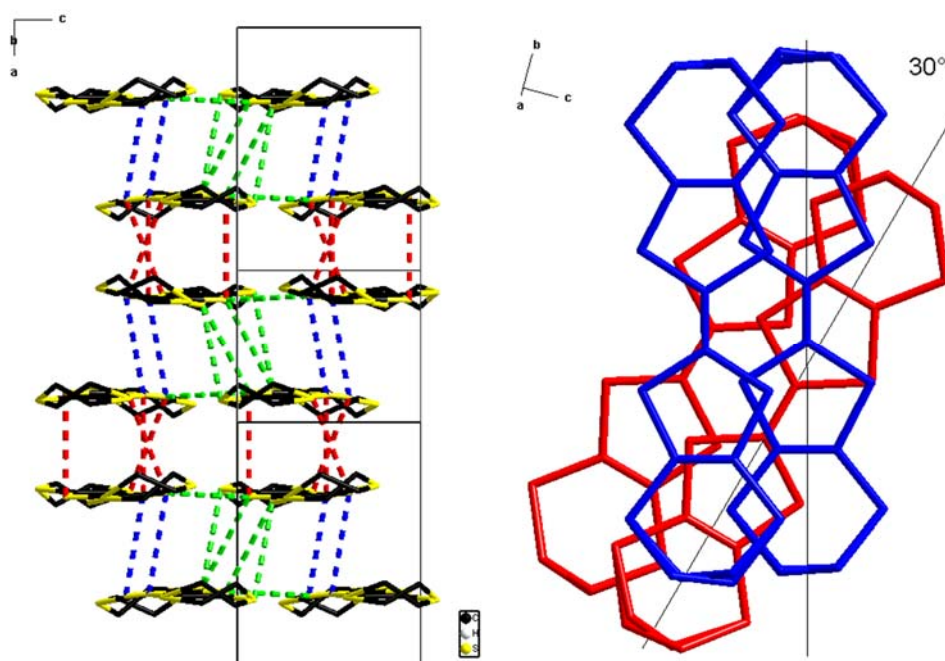


Figure II.2.7 : Empilement des donneurs dans  $\delta_{o^-}$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.43</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.57</sub> montrant les contacts S...S entre les BEDT-TTF : en bleu, les contacts intra-dimères (3.724(1) Å) ; en rouge les contacts inter-dimères selon *a* (3.825-3.836 Å) ; en vert, les contacts entre donneurs selon *c* (3.826-3.855 Å)

Dans la phase  $\delta_{o^-}$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.43</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.57</sub>, les BEDT-TTF s'empilent par deux selon l'axe *a* avec un angle de déviation entre chaque dimère de 30.3°. Dans un dimère, les BEDT-TTF sont légèrement décalés selon l'axe *c* et interagissent l'un avec l'autre selon un seul côté de chaque BEDT-TTF via des contacts S...S de 3.724(1) Å (Figure II.2.7). Entre chaque dimère, selon l'axe *a*, les contacts intermoléculaires S...S oscillent entre 3.825(1) Å et 3.836(1) Å. Latéralement selon l'axe *c*, ils sont de l'ordre de 3.826(1) Å - 3.855(1) Å. Selon l'axe *b*, on peut observer la ségrégation organique-inorganique avec une alternance en chevrons des donneurs (Figure II.2.8).

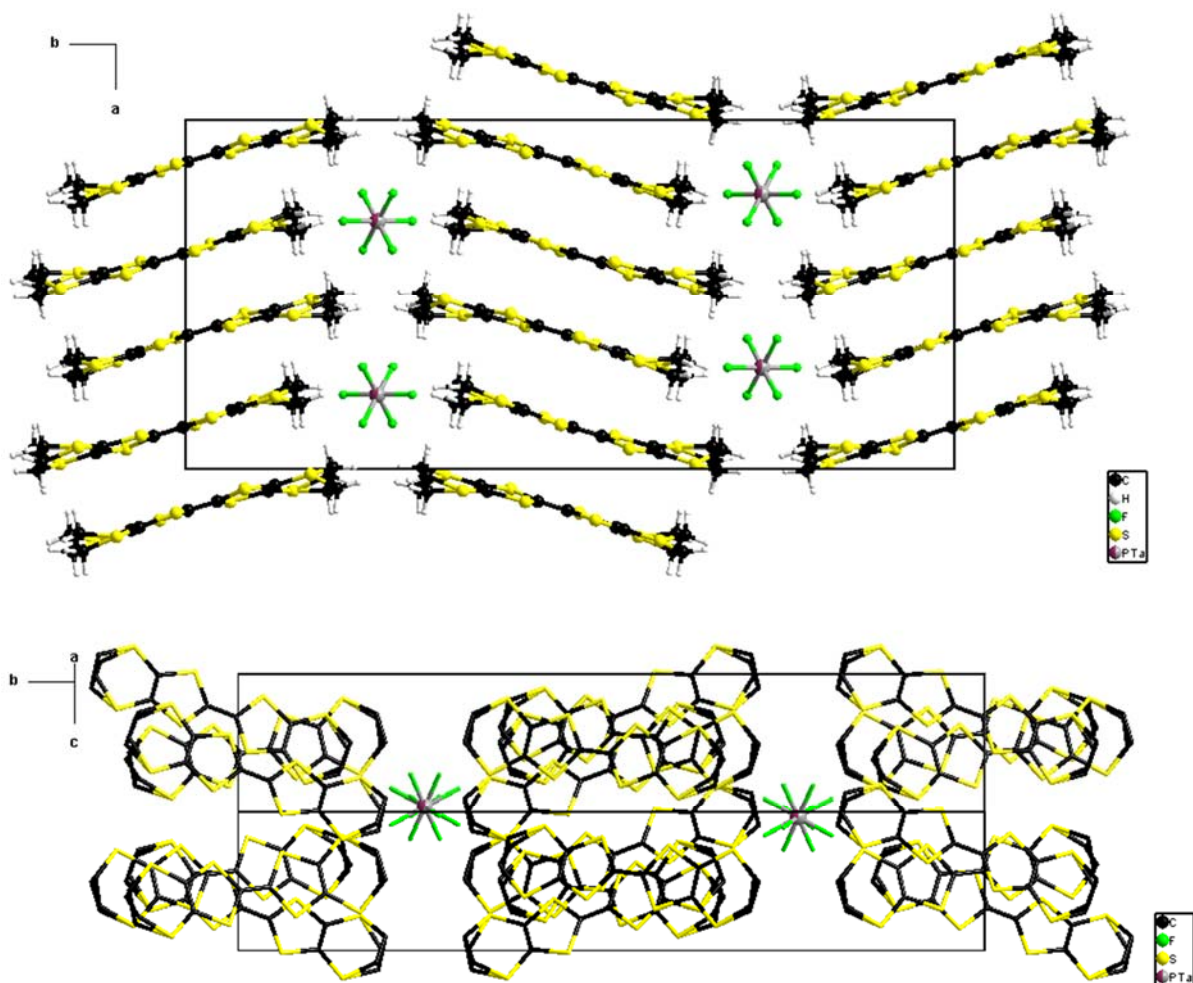


Figure II.2.8 : Empilement des donneurs dans  $\delta_o$ -(BEDT-TTF) $_2$ (TaF $_6$ ) $_{0.43}$ (PF $_6$ ) $_{0.57}$  selon  $c$  (haut) et selon (101) (bas) montrant la ségrégation entre les BEDT-TTF et les anions selon l'axe  $b$

Avec un taux nominal inverse de sels Ta/P de 0.8/0.2, le BEDT-TTF forme cette fois la phase monoclinique isostructurale de  $\delta_m$ -(BEDT-TTF) $_2$ TaF $_6$  et que nous nommerons donc  $\delta_m$ -(BEDT-TTF) $_2$ (TaF $_6$ ) $_{0.94}$ (PF $_6$ ) $_{0.06}$ . De nouveau, l'anion TaF $_6^-$  s'insère plus facilement dans ces structures que l'anion PF $_6^-$ . Elle cristallise sous la forme de plaquettes noires dans le groupe d'espace monoclinique  $I2/a$  avec un donneur indépendant et un demi anion positionné sur un centre d'inversion dans l'unité asymétrique. Le volume de maille de 3343.1 Å $^3$  est comme attendu légèrement inférieur à celui reporté pour  $\delta_m$ -(BEDT-TTF) $_2$ TaF $_6$  de 3349 Å $^3$ <sup>111</sup>. Cette phase est très similaire structurellement à la phase  $\delta_o$ -(BEDT-TTF) $_2$ TaF $_6$  mais à la différence de morphologie des cristaux (aiguilles vs plaquettes) et l'angle  $\beta$  différent de 90°, la principale différence est l'inversion entre les axes  $b$  et  $c$ . La ségrégation organique-inorganique est donc pour  $\delta_m$ -(BEDT-TTF) $_2$ (TaF $_6$ ) $_{0.94}$ (PF $_6$ ) $_{0.06}$  selon l'axe  $c$  (Figure II.2.9) mais avec cette fois les donneurs orientés de façon parallèle. L'angle de déviation entre deux dimères BEDT-TTF est de 29.9° contre 30.3° pour la phase  $\delta_o$  et les contacts intra dimères sont de 3.731(1) Å. Entre chaque dimère, selon l'axe  $a$ , les contacts intermoléculaires S...S oscillent entre 3.818(2) Å et 3.822(2) Å et latéralement selon l'axe  $b$ , ils sont de l'ordre de 3.808(3) Å - 3.835(2) Å, donc légèrement plus courts que ceux de la phase  $\delta_o$ .



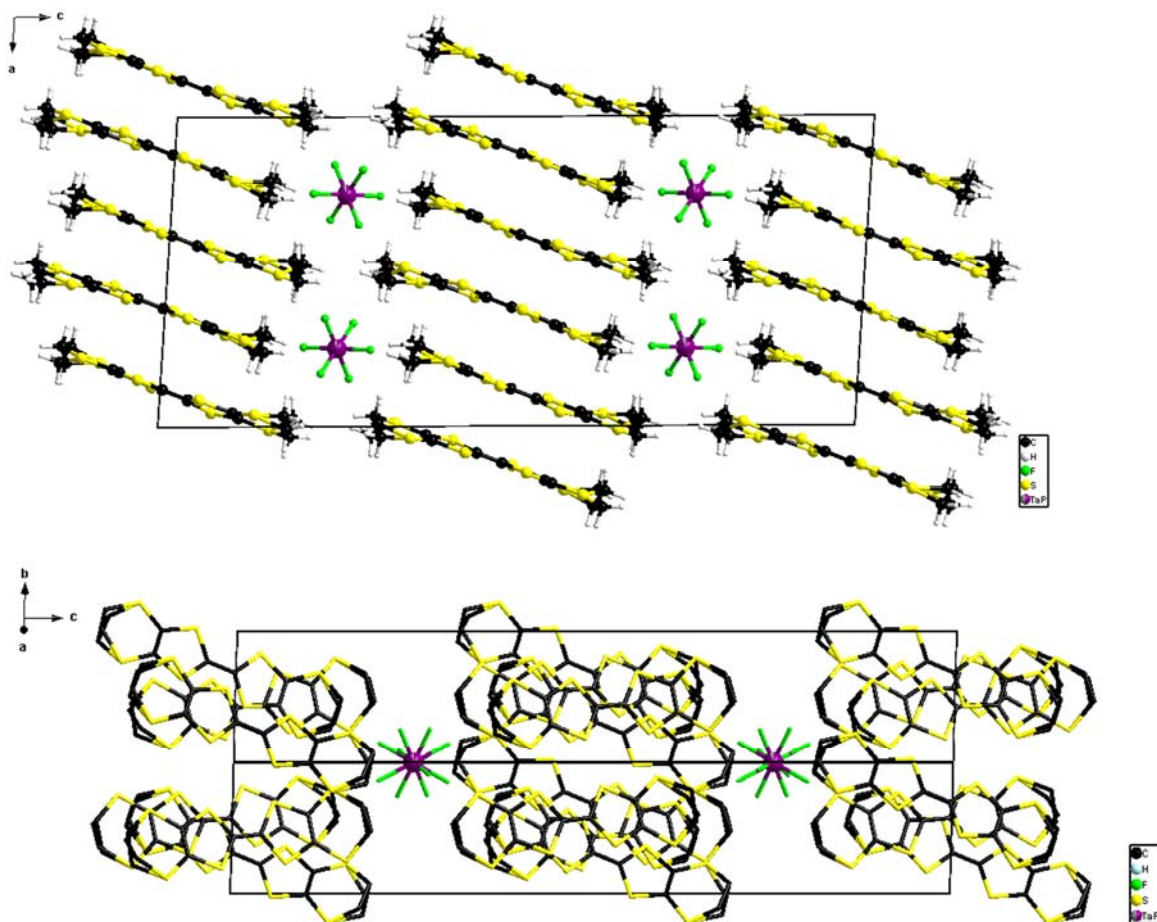


Figure II.2.9 : Empilement des donneurs selon  $b$  dans  $\delta_0$ -(BEDT-TTF) $_2$ (TaF $_6$ ) $_{0.94}$ (PF $_6$ ) $_{0.06}$  selon  $b$  (haut) et selon (110) (bas) montrant la ségrégation entre les BEDT-TTF et les anions selon l'axe  $c$

### 2.3.2. Synthèse et caractérisation de la phase (BEDT-TTF) $_2$ (TaF $_6$ ) $_2$ .CH $_2$ Cl $_2$

Une dernière tentative pour synthétiser le sel (BEDT-TTF) $_3$ Ta $_2$ F $_{11}$  a consisté à électrocristalliser à 20°C dans le dichlorométhane, le BEDT-TTF avec un mélange équimolaire de ( $n$ -Bu $_4$ N)TaF $_6$  et TaF $_5$ . Des cristaux en forme d'aiguilles noires épaisses ont poussé sur l'anode, correspondant au sel (BEDT-TTF) $_2$ (TaF $_6$ ) $_2$ .CH $_2$ Cl $_2$ . Cette phase cristallise dans le groupe d'espace triclinique  $P$ -1 (Tableau II.2.6) avec un BEDT-TTF, un anion TaF $_6^-$  et une demi molécule de dichlorométhane indépendants dans l'unité asymétrique.

Comme pour les précédentes phases, les atomes de carbones des ponts éthylène s'agitent beaucoup et ont été dédoublés avec un taux d'occupation affiné de 0.51/0.49 et 0.62/0.38 (Figure II.2.10). La demi molécule de dichlorométhane est désordonnée et est placée de part et d'autre d'un centre d'inversion : les atomes C et Cl sont donc sur des positions générales et les taux d'occupation du carbone et des deux hydrogènes ont été divisés par deux pour satisfaire la stœchiométrie du CH $_2$ Cl $_2$ . Un test d'affinement du taux d'occupation individuel du C et du Cl a convergé vers 0.48 et 0.96 respectivement. De plus, après avoir supprimé le solvant dans l'affinement, PLATON/SQUEEZE a déterminé 43 électrons (100 Å $^3$ ) dans la maille, ce qui correspond bien à une molécule entière de CH $_2$ Cl $_2$  (42 e $^-$ ) dans la maille, soit une demi dans

l'unité asymétrique ( $Z=2$ ). Cependant, le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  étant bien déterminé dans la structure, il a été conservé dans l'affinement structural.

Composé	$(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Formule	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{S}_{16}\text{Ta}_2$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P-1$
Température (K)	295
$a$ (Å)	8.2558(2)
$b$ (Å)	9.8754(4)
$c$ (Å)	12.7497(5)
$\alpha$ (°)	80.069(3)
$\beta$ (°)	85.341(3)
$\gamma$ (°)	79.823(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1006.41(6)
$Z$	1
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0316

Tableau II.2.6 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  enregistré à température ambiante

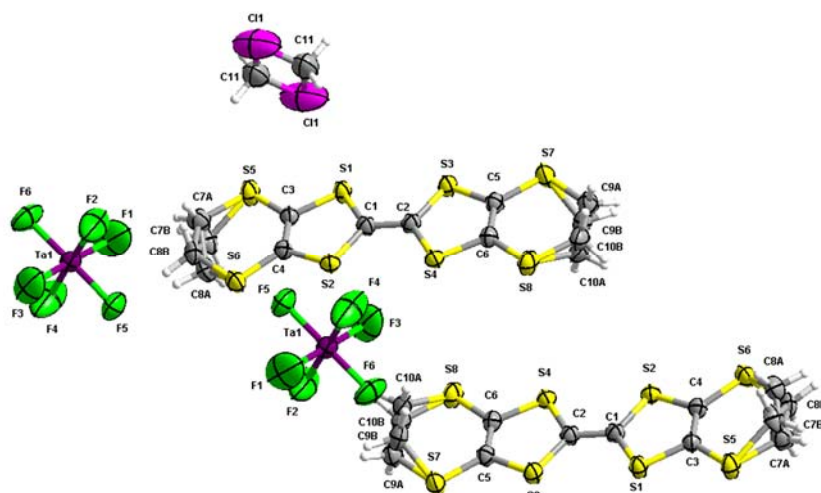


Figure II.2.10 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

La distance de liaison centrale  $\text{C}=\text{C}$  bien supérieure à celle du BEDT-TTF neutre et celles des liaisons  $\text{C}-\text{S}$  du BEDT-TTF oxydé (Tableau II.2.7) bien inférieures au donneur neutre, sont en accord avec un donneur totalement oxydé  $+1$ , satisfaisant ainsi la charge  $-1$  de l'anion. De plus, le TTF jusqu'aux soufres des pont éthylènedithio est parfaitement plan ce qui est caractéristique d'un BEDT-TTF complètement oxydé.

	$(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	BEDT-TTF <sup>82</sup>
$\text{C1}-\text{C2}$	1.386(5)	1.320(6)
$\text{S1}-\text{C1}$	1.721(4)	1.761(6)
$\text{S2}-\text{C1}$	1.716(4)	1.764(5)
$\text{S3}-\text{C2}$	1.721(4)	1.753(6)
$\text{S4}-\text{C2}$	1.720(4)	1.753(6)

Tableau II.2.7: Distances de liaisons sélectionnées  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}-\text{S}$  pour  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (gauche) comparé au BEDT-TTF neutre (droite) à 293 K.



Dans la maille, les donneurs s'organisent en dimères décalés de type liaison sur cycle, conduisant à des recouvrements entre les donneurs avec des interactions intermoléculaires S...S comprises entre 3.660(1) Å et 3.922(2) Å (Figure II.2.11).

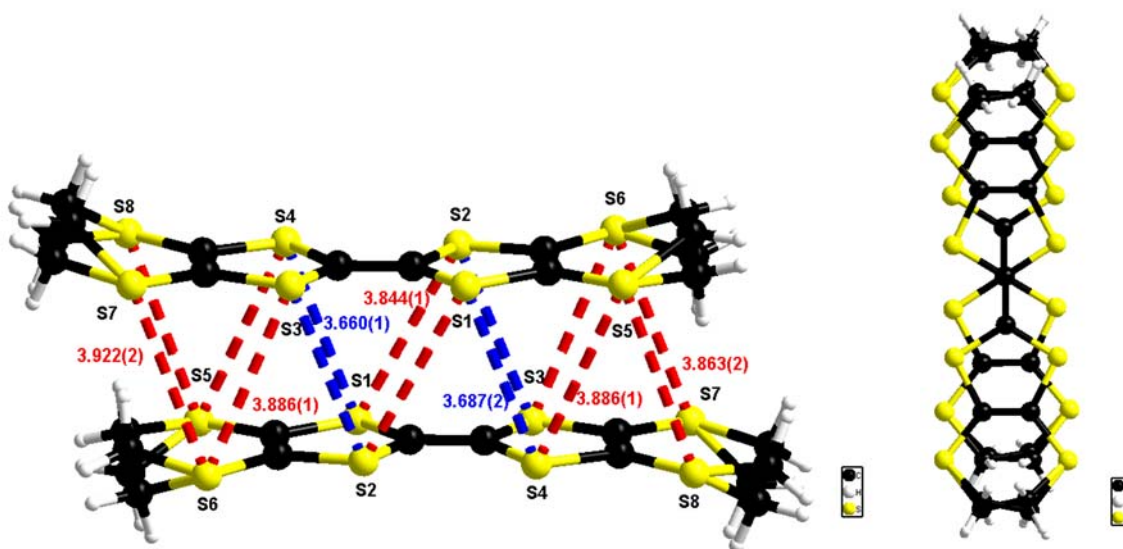


Figure II.2.11 : Vues décalées des donneurs dans un dimère de  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , montrant les interactions S...S courtes (bleu) et plus longues (rouge) et le recouvrement type liaison sur cycle

Les dimères sont complètement isolés les uns des autres par les anions et les molécules de solvant (Figure II.2.12) sans observer pour autant une réelle ségrégation entre les parties organiques et inorganiques (Figure II.2.13-gauche). Cependant, des contacts intermoléculaires S...S relativement courts sont observés entre 3.676(2) Å et 3.713(2) Å entre les BEDT-TTF de deux colonnes latérales dans le plan (*ab*) (Figure II.2.13-droite-contacts en vert).

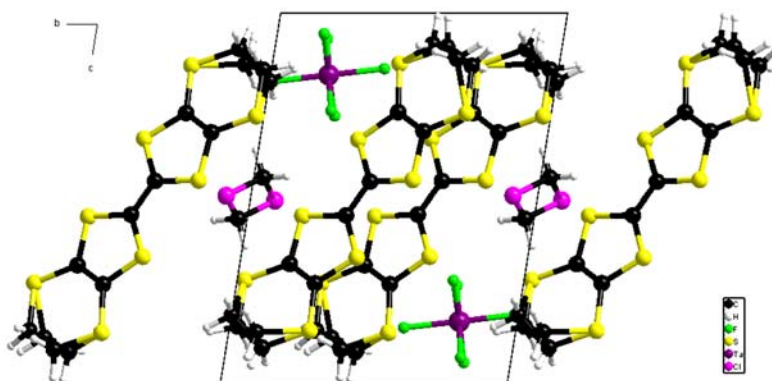


Figure II.2.12 : Empilement selon *a* dans  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

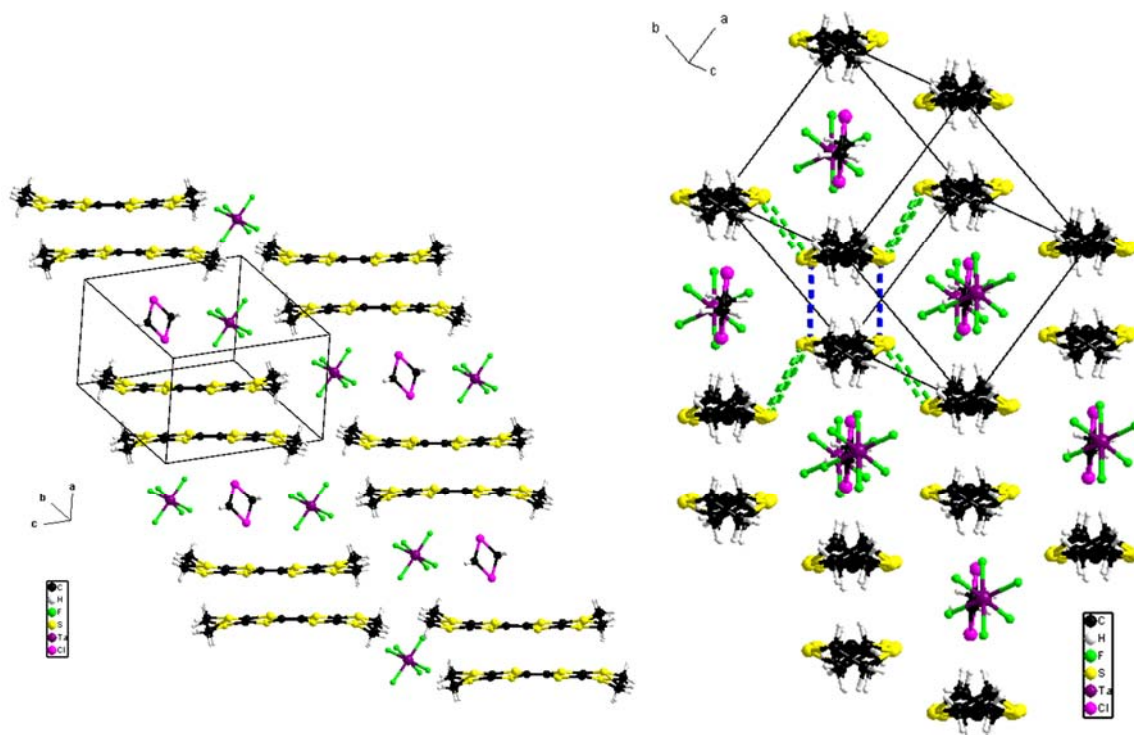


Figure II.2.13 : Vues de l'empilement des donneurs et des anions/molécules de solvant dans  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour deux colonnes d'empilement consécutives selon  $c$  (gauche) et une feuille de colonnes dans le plan  $(ab)$  (droite) montrant les contacts  $\text{S} \dots \text{S}$  intra dimère (bleu) et latéralement entre les dimères (vert).

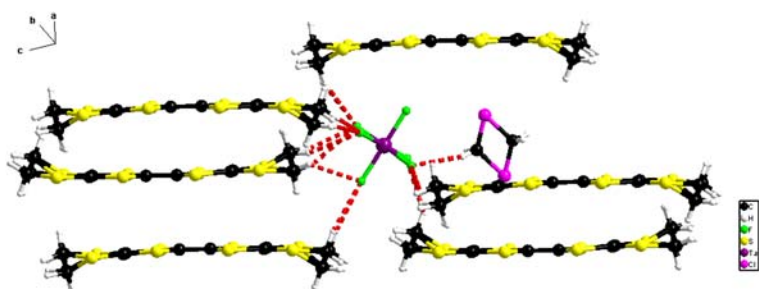


Figure II.2.14: Liaisons hydrogène dans  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec des distances  $\text{C-H} \dots \text{F}$  comprises entre 2.37 et 2.71 Å

Chaque anion  $\text{TaF}_6^-$  est entouré de six BEDT-TTF et interagit avec eux en formant de nombreux contacts hydrogène entre les groupements éthylènes des donneurs et les atomes de fluor, allant de 2.367(4) Å à 2.668(4) Å (Figure II.2.14 et Tableau II.2.8), rigidifiant ainsi l'ensemble de la structure. De plus, les deux atomes d'hydrogène du dichlorométhane interagissent avec l'anion avec deux contacts  $\text{H} \dots \text{F}$ , un court et un long, de 2.435(5) Å et 2.707(6) Å.

C—H....F	d (H....F) Å
C8—H8B.....F5	2.367(4)
C11—H11A.....F6	2.435(5)
C9—H9A.....F1	2.476(7)
C9—H9C.....F6	2.483(4)
C7—H7D.....F5	2.494(4)
C8—H8A.....F5	2.524(4)
C9—H9D.....F1	2.530(7)
C10—H10B.....F3	2.546(6)
C7—H7B.....F2	2.583(6)
C10—H10C.....F2	2.588(6)
C8—H8C.....F5	2.602(4)
C9—H9B.....F2	2.634(6)
C7—H7C.....F1	2.645(7)
C7—H7B.....F6	2.668(3)

Tableau II.2.8 : Distances de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements éthylènes des donneurs ou du dichlorométhane dans  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

### 2.3.3. Mesures de conductivité sur la phase nominale $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$ et $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Des mesures de résistivité électrique sur la phase nominale  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$  correspondant à  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.43}(\text{PF}_6)_{0.57}$  et sur le sel  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ont été réalisées sur des monocristaux en fonction de la température par le Dr Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

La conductivité électrique de la phase nominale  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$ , déterminée en quatre points de contacts à température ambiante est estimée à  $\sigma \approx 0.16\text{-}0.5 \text{ S/cm}$  ( $\rho \approx 2\text{-}6 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Les mesures de résistance en fonction de la température montrent une énergie d'activation de 2000 K (0.17 eV) (Figure II.2.15). Une forte augmentation de la résistance entre 300 et 270 K, correspondant à une transition entre deux phases semi-conductrices est observée et est analogue à l'anomalie observée vers 280-300 K sur les courbes de résistivité des phases pures  $\delta_{o^-}$  et  $\delta_{m^-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{TaF}_6$ , anomalie identifiée comme une transition d'ordre de charge.<sup>111</sup>

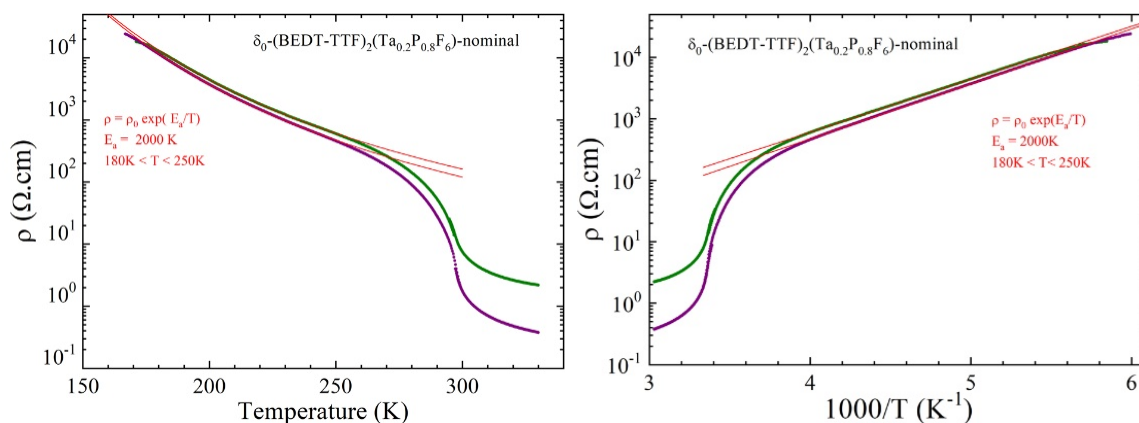


Figure II.2.15: Résistivité électrique en fonction de la température pour deux monocristaux de  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$  avec  $\log \rho$  versus  $T$  (gauche) et  $\log \rho$  versus  $1/T$  (droite). La ligne rouge est la régression linéaire donnant l'énergie d'activation à partir de la loi  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$  déterminée en dessous de 250K.

La conductivité sur  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  a été déterminé en deux points de contacts à cause de larges valeurs de résistance. A température ambiante, elle présente un comportement non-ohmique avec des valeurs de résistance variant de 2000 à 300  $\Omega \cdot \text{cm}$  (conductivité de 0.0005 à 0.0033 S/cm) pour une tension appliquée de 0.1 à 1 V (Figure II.2.16).

Lors du refroidissement du monocristal #3, l'énergie d'activation est de l'ordre de 1200 K (0.1 eV) pour une tension appliquée de 1V et augmente légèrement quand la tension baisse (1500 K (0.13 eV) à 0.2 V (Figure II.2.17). Ces valeurs correspondent bien à une phase 1:1 et au caractère non-ohmique qui dépend de l'échantillon.

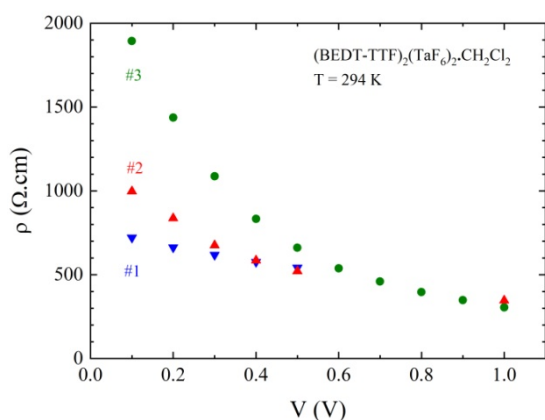


Figure II.2.16 : Résistivité électrique à température ambiante de trois monocristaux de  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  en fonction de la tension appliquée

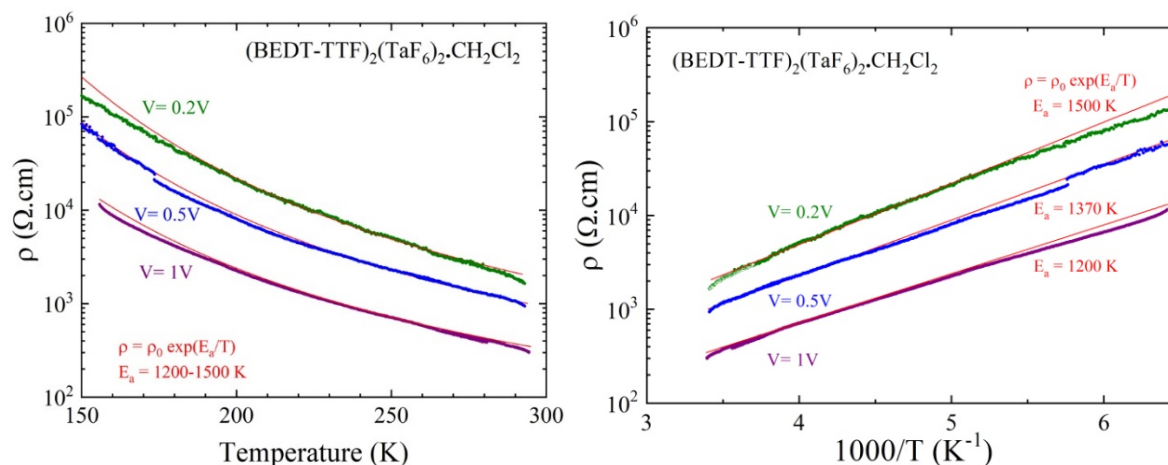


Figure II.2.17: Résistivité électrique en fonction de la température pour le monocristal #3 de  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec  $\log \rho$  versus  $T$  (gauche) et  $\log \rho$  versus  $1/T$  (droite), mesurée avec différentes tensions : 0.2, 0.5 et 1V. La ligne rouge est la régression linéaire donnant l'énergie d'activation à partir de la loi  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$  déterminée entre 150 K et 295 K.

### 2.3.4. Caractérisation de la phase $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$ à basse température

A la suite des mesures de conductivité indiquant une transition d'ordre de charge vers 280-300 K, nous avons enregistré les données de diffraction à 200 K avec le même cristal  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.43}(\text{PF}_6)_{0.57}$

précédemment caractérisé à 295 K. Des tâches de surstructure ont été nettement identifiées dans les trois directions de la maille correspondant à un doublement de tous les paramètres de maille de la phase à 295 K (Tableau II.2.9).

Taux nominal	20%-( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 80%-( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>
Taux affiné (Ta/P)	0.43/0.57
Composé	(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.86</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>1.14</sub>
Formule	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> F <sub>12</sub> P <sub>1.14</sub> S <sub>32</sub> Ta <sub>0.86</sub>
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Fdd2
Température (K)	200
a (Å)	65.815(2)
b (Å)	29.6144(8)
c (Å)	13.2790(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	25882(1)
Z	16
R1 [I > 2σ(I)]	0.0383

Tableau II.2.9 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de la phase (BEDT-TTF)<sub>4</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.86</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1.14</sub> à 200K

Le sel (BEDT-TTF)<sub>4</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.86</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1.14</sub> cristallise à 200 K également dans un groupe d'espace orthorhombique mais cette fois non centrosymétrique et plus symétrique que la phase enregistrée à 295 K, à savoir, *Fdd2* avec quatre donneurs indépendants et deux anions dans l'unité asymétrique. En comparaison, la phase δ<sub>σ</sub>- (BEDT-TTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub><sup>111</sup> avait subi une transition de phase avec un volume de maille presque doublé et un groupe d'espace centrosymétrique de plus basse symétrie (*P2/c*), ce qui correspondait également à quatre donneurs BEDT-TTF indépendants. Leur tentative à affiner dans un groupe non-centrosymétrique n'avait pas abouti faute de convergence. Pour notre phase, la convergence a également été très difficile et malgré l'utilisation de nombreuses contraintes d'agitation (EADP et ISOR), seule la contrainte DAMP a permis une convergence de l'affinement mais au détriment des valeurs d'écart-type sur les distances de liaisons. Curieusement, les quatre donneurs BEDT-TTF sont tous désordonnés au niveau du soufre des deux ponts éthylènedithio d'un seul côté de la molécule avec un taux d'occupation de 0.62/0.38. Les deux ponts éthylène des quatre donneurs sont également tous désordonnés. Lors de l'affinement, le ratio Ta/P a convergé vers les mêmes valeurs que pour la phase à l'ambiante, 0.43 TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> pour 0.57 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. En tenant compte de l'inversion des axes *a* et *b* entre la structure à 295 K et celle à 200K, les molécules de la surstructure s'organisent de façon similaire à l'empilement rencontré pour la phase enregistrée à température ambiante.



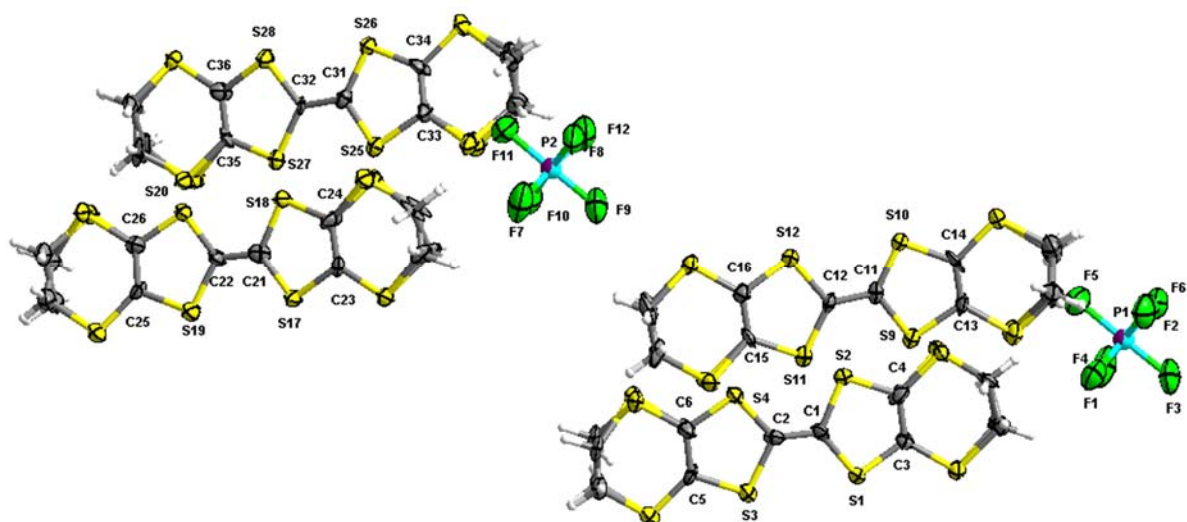


Figure II.2.18 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique partiel (sauf H) de  $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{TaF}_6)_{0.86}(\text{PF}_6)_{1.14}$  à 200 K

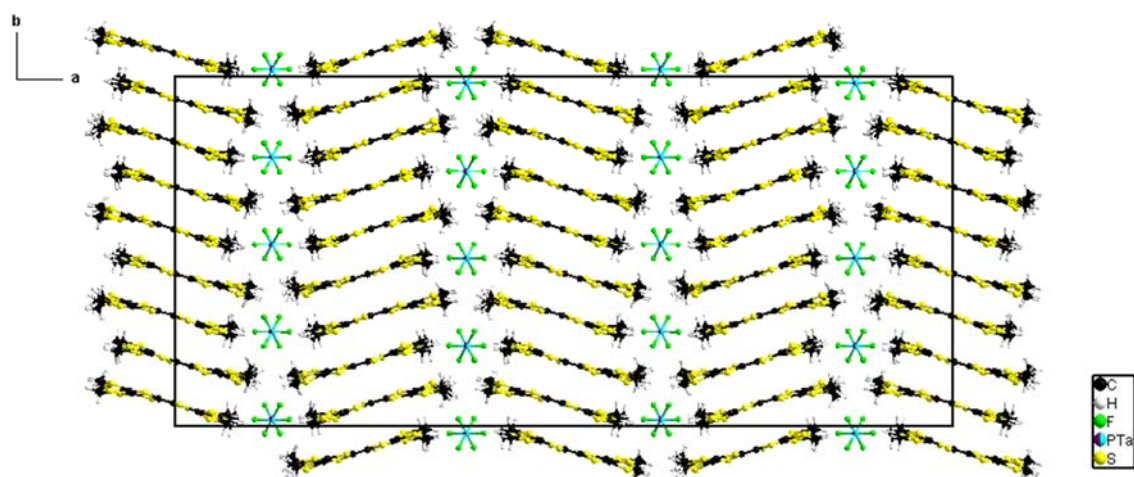


Figure II.2.19 : Empilement des donneurs dans  $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{TaF}_6)_{0.86}(\text{PF}_6)_{1.14}$  selon  $c$  montrant la ségrégation entre les BEDT-TTF et les anions selon l'axe  $a$

Cependant, comme supposé par les mesures de conductivité lors de la transition vers 280-300 K, les deux structures semblent se distinguer par des distances de liaison centrales du cœur TTF différentes. Ainsi, pour la structure à 295 K, où il n'y a qu'un seul BEDT-TTF indépendant, les distances C=C centrale et externes sont légèrement plus longues (1.362 vs 1.320 Å et 1.344 vs 1.332) et la moyenne des distances C-S légèrement plus courtes (1.736 vs 1.758 Å) que leurs homologues du BEDT-TTF neutre<sup>82</sup> indiquant que le donneur est dans un état de valence mixte +0.5 (cf Tableau II.2.5 et II.2.10). En comparaison, dans cette même phase enregistrée à 200 K, on distingue deux types de molécules avec des caractéristiques de liaisons similaires : les molécules A et C et les molécules B et D. Les distances de cœur des molécules A et C ressemblent à celles de la phase à 295 K, mais la liaison externe C=C est significativement plus longue (moyenne de 1.37 et 1.36 Å vs 1.34 Å). Pour les molécules B et D, la distance centrale C=C est nettement plus forte que son homologue à 295 K (1.386 Å vs 1.362 Å) et à l'inverse, la

distance externe C=C est similaire. Les moyennes des distances C-S sont quasi équivalentes autour de 1.74 Å.

Les écarts-type sur les distances de liaison sur la structure à 200 K étant trop élevés pour statuer correctement sur l'état de charge des donneurs BEDT-TTF, nous avons utilisé une méthode empirique pour déterminer le degré d'oxydation des donneurs à partir des distances de liaisons<sup>113</sup> :  $Q_A = 0.72$ ,  $Q_B = 0.71$ ,  $Q_C = 0.66$ ,  $Q_D = 0.70$ . Cette méthode sera décrite et utilisée de façon plus approfondie au chapitre II.5 avec les donneurs TMTSF.

	$\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.43}(\text{PF}_6)_{0.57}$	$(\text{BEDT-TTF})_4(\text{TaF}_6)_{0.86}(\text{PF}_6)_{1.14}$			
Température	295 K	200 K			
Distances		Molécule A (C1-C6)	Molécule B (C11-C16)	Molécule C (C21-C26)	Molécule D (C31-C36)
<b>a</b>	1.362	1.360	1.387	1.359	1.384
<b>b</b>	1.736	1.740	1.733	1.739	1.731
<b>c</b>	1.743	1.742	1.740	1.742	1.746
<b>d</b>	1.344	1.368	1.331	1.360	1.337
<b>Charge calculée Q</b>	<b>+0.57</b>	<b>+0.72</b>	<b>+0.71</b>	<b>+0.66</b>	<b>+0.70</b>

Tableau II.2.10: Distances de liaisons a, b, c et d pour  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.43}(\text{PF}_6)_{0.57}$  (gauche) et de  $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{TaF}_6)_{0.86}(\text{PF}_6)_{1.14}$  (droite) avec a = distance C=C centrale du BEDT-TTF, b = moyenne des 4 distances C-S internes du cœur TTF, c = moyenne des 4 distances C-S externes du cœur TTF, d = moyenne des 2 distances C=C externes du cœur TTF du BEDT-TTF.

Il semble donc qu'à l'inverse du composé  $\delta_{o^-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{TaF}_6$ , l'ordre de charge sur les BEDT-TTF avec alternance des charges 0 ou +1 dans ce dernier est nettement moins visible avec les paramètres cristallographiques de notre phase  $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{TaF}_6)_{0.86}(\text{PF}_6)_{1.14}$ . Pour statuer sur l'apparition de cet ordre de charge, il faudrait réaliser des études Raman en fonction de la température.

## 2.4. Conclusion

Dans la suite de nos précédentes études sur TMTSF et les dérivés du TTF et notre volonté d'éclaircir le mystère sur l'existence du monoanion  $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ , nous avons strictement suivi le protocole opératoire<sup>54</sup> en utilisant un mélange de sels anioniques de  $\text{TaF}_6^-/\text{PF}_6^-$ . Cependant, nous avons confirmé la formation du sel de  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  comme sous-produit de la synthèse des sels de Bechgaard contenant l'anion  $\text{TaF}_6^-$ . Avec un taux nominal de chaque précurseur  $\text{TaF}_6^-/\text{PF}_6^-$  de 0.8/0.2, 0.5/0.5 et 0.2/0.8, nous avons synthétisé par électrocrystallisation trois sels de radicaux cations de type  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  dont la

<sup>113</sup> P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo and P. Day, *Synth. Met.*, 1997, **86**, 1973-1974.

composition proche du taux nominal du mélange a été caractérisée précisément par analyse cristallographique et confirmé par RMN du fluor sur le batch des cristaux.

Avec le BEDT-TTF et un taux nominal de 0.8/0.2 et 0.2/0.8 d'anions  $\text{TaF}_6^-/\text{PF}_6^-$  dans les cellules d'électrocrystallisation, deux nouveaux alliages avec un taux de tantale majoritaire  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  et isostructuraux de deux phases connues,  $\delta_m-(\text{BEDT-TTF})_2\text{TaF}_6$  et  $\delta_o-(\text{BEDT-TTF})_2\text{TaF}_6$ , ont été synthétisés. En présence de  $\text{TaF}_6^-/\text{TaF}_5$ , le BEDT-TTF a donné lieu par électrocrystallisation à une nouvelle phase 1 :1 où les donneurs s'assemblent en dimères isolés et alternent avec des couches d'anions/dichlorométhane. Les mesures de résistivité montrent un caractère semi-conducteur pour la phase nominale  $\delta_o-(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.2}(\text{PF}_6)_{0.8}$  probablement associé à un ordre de charge sur les donneurs vers 280 K. Une transition structurale est nettement observée sur cette dernière à 200 K, mais les caractéristiques structurales de moyenne qualité ne nous ont pas permis de statuer sur la mise en ordre des charges sur les donneurs BEDT-TTF.

Dans ces phases alliages à base de Ta et P, le remplacement du phosphore par un atome de tantale plus gros provoque une augmentation du volume de maille cristalline et plus particulièrement du paramètre de maille  $c$ . En effet, c'est selon l'axe  $c$  que sont observées des interactions C-H ...F faibles entre les donneurs et les anions favorisant des distances courtes entre eux sensibles à la taille de l'anion. Différentes équations de proportionnalité entre le taux du métal inséré dans les structures et le volume de la maille cristalline ont été établies permettant avec une simple détermination de maille d'un cristal donné de déterminer de façon très précise le taux du métal présent dans le cristal.

Des mesures de conductivité sur les phases alliages  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  montrent un caractère conducteur métallique typique des phases Bechgaard avec une forte conductivité de l'ordre de 100 S/cm à température et pression ambiantes.



### 3. Première phase de Bechgaard avec un anion magnétique : $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$

En parallèle des travaux sur le système  $\text{TaF}_6/\text{PF}_6$ , à partir de différents sels précurseurs hexafluorures de rhénium (IV/V), nous avons synthétisé dans un premier temps, par électrocristallisation, une nouvelle phase incorporant l'anion magnétique  $\text{ReF}_6^-$  (Spin  $S = 3/2$  pour  $\text{Re}^{\text{IV}}$  et  $S = 1$  pour  $\text{Re}^{\text{V}}$ ) (Schéma II.3.1), isostructurale des phases de Bechgaard,  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ . L'étude structurale complète et les caractéristiques physiques de conductivité seront présentées. Cette phase présentant un comportement instable à basse température, une étude à différentes températures sur monocristal et sur poudre a été réalisée. Pour information, très peu de structures cristallines avec un anion rhénate hexafluoré sont référencées dans la Cambridge Structurale Database : cinq références avec un  $\text{ReF}_6$  isolé (deux avec  $\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_6^{114}$  / trois avec  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6^{115,116,117}$ ), une référence avec  $\text{Re}^{\text{V}}_2\text{F}_{11}^{118}$ , trois références avec  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6$  complexé.<sup>115,116</sup> De plus, associé avec un sel de  $\text{PF}_6^-$ , une série de phases mixtes isostructurales contenant un mélange de rhénium ou de phosphore a aussi été synthétisée et comme pour les phases alliages précédentes (Ta/P), une étude entre les volumes et distances de liaison et le taux Re/P présent dans les cristaux ainsi que des mesures de conductivité seront présentées.

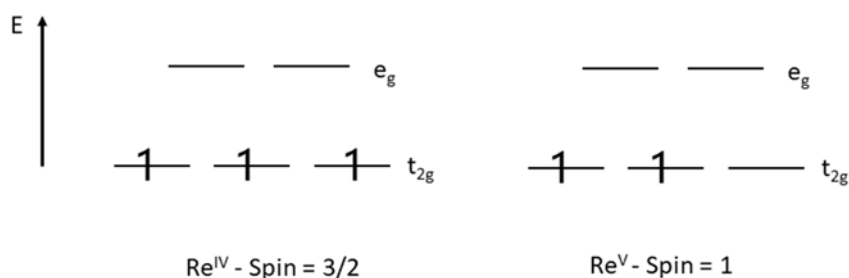


Schéma II.3.1 : Niveau d'énergie des orbitales 5d du  $\text{Re}^{\text{IV}}$  à 3 électrons (exemple  $\text{ReF}_6^{2-}$ ) et du  $\text{Re}^{\text{V}}$  à 2 électrons (exemple  $\text{ReF}_6^-$ ) sous l'influence de ligands (ici  $\text{F}^-$ ) dans un champ octaédrique.

#### 3.1. Synthèse et études de la phase pure $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$

##### 3.1.1. Les sels précurseurs de $\text{ReF}_6^-$

Deux sels précurseurs à base de rhénium ont été utilisés pour la synthèse de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  : les premières phases ont été synthétisées à partir du sel  $(\text{Ph}_3\text{P-N-PPh}_3)_2\text{ReF}_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Ph}_3\text{P-N-PPh}_3$  noté PPN) où le rhénium est au degré d'oxydation +IV, puis directement à partir du sel  $(\text{PPh}_4)\text{ReF}_6$  où le rhénium est au

<sup>114</sup> a/ J. H. Holloway, J. B. Senior and A. C. Szary, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1987, 741-745.

b/ M. Malischewski, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer and K. Seppelt, *Science*, 2016, **353**, 678-682.

<sup>115</sup> K. S. Pedersen, M. Sigrist, M. A. Soerensen, A. L. Barra, T. Weyhermueller, S. Piligkos, C. A. Thuesen, H. Mutka, H. Weihe, R. Clerac and J. Bendix, *Angew.Chem.,Int.Ed.*, 2014, **53**, 1351-1354.

<sup>116</sup> V. Bulicanu, K. S. Pedersen, M. Rouziers, J. Bendix, P. Dechambenoit, R. Clerac and E. A. Hillard, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 17748-17751.

<sup>117</sup> N. D. Kushch, L. I. Buravov, P. P. Kushch, G. V. Shilov, H. Yamochi, M. Ishikawa, A. Otsuka, A. A. Shakin, O. V. Maximova, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev and E. B. Yagubskii, *Inorg.Chem.*, 2018, **57**, 2386-2389.

<sup>118</sup> D. M. Bruce, J. H. Holloway and D. R. Russell, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 1978, 1627-1631.

degré +V. Ces deux sels précurseurs sont synthétisés, caractérisés et fournis par des collaborateurs danois, le Dr. Kasper Pedersen et le Prof. Jesper Bendix de l'Université de Copenhague (Danemark).

Le sel  $(PPN)_2ReF_6 \cdot 6(H_2O)$ , dont la structure a été résolue dans le groupe de Bendix et Pedersen, cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/n$  avec un monocation  $PPN^+$ , un demi anion  $ReF_6^{2-}$  et trois molécules d'eau (dont une désordonnée) dans l'unité asymétrique.

Ce sel a recristallisé dans le compartiment cathodique (où a lieu la réduction) lors d'une synthèse par électrocristallisation et s'est transformé en un nouveau sel déshydraté de formule  $(PPN)_2ReF_6$ , dont j'ai résolu la structure. Ce nouveau sel cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pbcn$  et l'unité asymétrique se compose d'un monocation  $PPN^+$  et un demi anion  $ReF_6^{2-}$  positionné sur un axe 2, ce qui confirme la conservation du degré d'oxydation +IV de l'atome de rhénium.

La Figure II.3.1 présente les vues ORTEP des deux sels  $(Ph_3-PPN-Ph_3)_2ReF_6 \cdot x(H_2O)$  ( $x=0$  ou 6) avec l'indication des distances de liaison Re-F. Ces distances oscillent entre 1.943(3) et 2.031(5) Å et sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature (1.95-1.97 Å) pour des fluorures de rhénium à l'état d'oxydation +IV.<sup>115,116</sup>

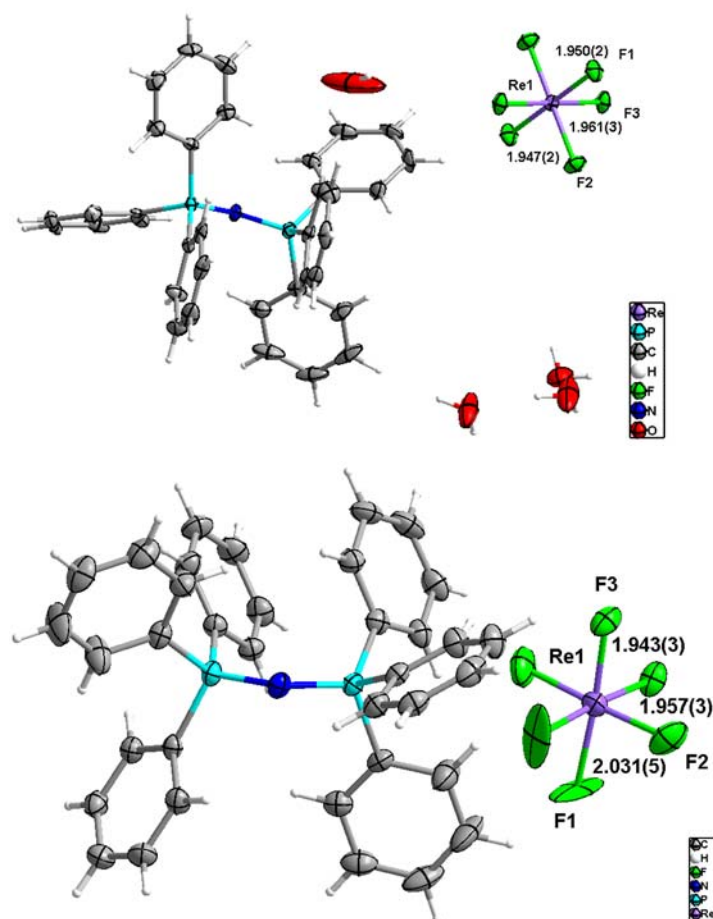


Figure II.3.1 : (haut) Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique des anions et distances de liaisons Re-F de  $(Ph_3-PPN-Ph_3)_2ReF_6 \cdot 6(H_2O)$  et (bas) de  $(Ph_3-PPN-Ph_3)_2ReF_6$

La structure cristalline du sel  $(PPh_4)ReF_6$ , où le rhénium est oxydé au degré +V, a aussi été résolue dans le groupe de Bendix et Pedersen. Ce sel cristallise dans le groupe d'espace quadratique  $I-4$  avec un quart de cation  $P(Ph_4)^+$  et un quart d'anion  $ReF_6^-$  dans l'unité asymétrique. Les distances de liaison Re-F de

1.87080(8) Å et 1.90288(8) Å (Figure II.3.2) sont inférieures à celles mesurées dans les sels de rhénium IV ci-dessus et sont en accord avec celles trouvées dans les sels  $\text{Re}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Re}_2\text{F}_{11}$ <sup>118</sup> et  $[(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Fe}), 2(\text{ReF}_6), 2(\text{HF})]^{114(2)}$  où les distances Re-F oscillent entre 1.84-1.89 Å et 1.76-1.92 Å (Re-F désordonnées) respectivement.

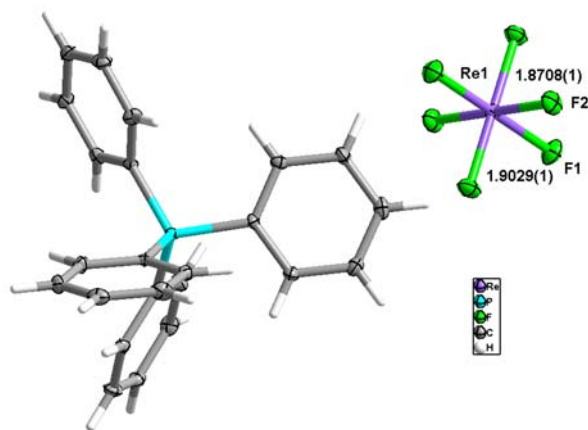


Figure II.3.2 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique de l'anion et distances de liaison Re-F de  $(\text{PPh}_4)\text{ReF}_6$

### 3.1.2. Etudes préalables

En premier lieu, le sel  $(\text{PPN})_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  en notre possession a été utilisé lors d'une synthèse par électrocrystallisation avec du TMTTF. La synthèse et l'étude cristallographique du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{ReF}_6$  obtenu ont été réalisées par le Dr Flavia Pop. Ce matériau cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P-1$  avec un donneur TMTTF et un demi anion  $\text{ReF}_6$  sur un centre d'inversion (Figure II.3.3). Les distances de liaison Re-F sont comprises entre 1.948(5) Å et 1.973(7) Å et correspondent donc à un anion  $\text{ReF}_6^{2-}$  où le rhénium a conservé le degré d'oxydation +IV malgré l'oxydation par électrocrystallisation (Cf plus bas la discussion sur les potentiels redox du  $\text{ReF}_6$ ).

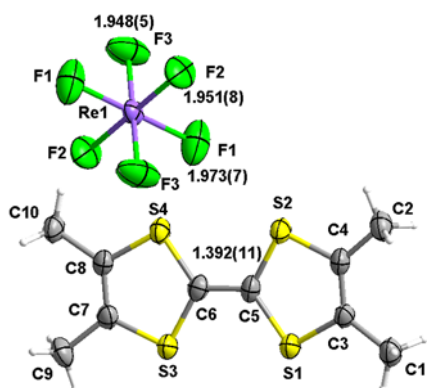


Figure II.3.3 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) et distances de liaison Re-F et C=C centrale de  $(\text{TMTTF})_2\text{ReF}_6$

De ce fait, le donneur TMTTF est complètement oxydé et porte donc une charge +1, ce qui est confirmé par la longueur de liaison centrale C=C du TMTTF de 1.39(1) Å, caractéristique d'un donneur à l'état d'oxydation +1. En comparaison, dans notre sel (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, le donneur B totalement oxydé a une distance C=C centrale de 1.38(1) Å tandis que celle du donneur neutre est de 1.359(2) Å<sup>119</sup>.

### 3.1.3. Synthèse de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub>

Par la suite, Cécile Mézière a utilisé le sel de (PPN)<sub>2</sub>Re<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>.6(H<sub>2</sub>O) et l'a électrocrystallisé avec du TMTSF à 20°C dans un mélange de solvants, acétonitrile et 1,1,2-trichloroéthane.

Plusieurs formes de cristaux ont été obtenus dans le compartiment anodique de la cellule d'électrocrystallisation et ont été caractérisés par diffraction des rayons X :

- des petits cubes noirs brillants de composition (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub> où le rhénium a conservé son degré d'oxydation IV et dont la caractérisation est discutée dans le chapitre II.3,
- de beaux cristaux noirs en forme d'aiguilles directement cristallisés sur l'électrode de platine (anode) et de composition (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> où le rhénium a été oxydé à l'anode au degré +V lors du processus d'électrocrystallisation.

Fort de cette nouvelle phase avec un rhénium au degré +V, et pour être sûr de pouvoir l'obtenir comme phase unique, le sel (PPN)<sub>2</sub>Re<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>.6(H<sub>2</sub>O) a été, pour les expériences suivantes, préalablement oxydé seul dans une cellule d'électrocrystallisation avec un fort courant de 10-15 µA pendant 3 à 5 jours puis l'intensité du courant a été diminuée aux valeurs normales d'électrocrystallisation (~1-2 µA) avant d'ajouter le donneur à oxyder.

Finalement, l'équipe de Kasper Pedersen et Jesper Bendix a réussi à obtenir de façon fiable le sel (PPh<sub>4</sub>)Re<sup>V</sup>F<sub>6</sub> présenté plus haut.

Selon les courbes de voltammétrie cyclique du sel (PPh<sub>4</sub>)Re<sup>V</sup>F<sub>6</sub> dans le dichlorométhane (Figure II.3.4), le rhénium IV s'oxyde en rhénium V vers -0.09 V (référence avec une électrode d'Ag/AgNO<sub>3</sub>). Le potentiel de première oxydation (E<sub>1/2</sub>) de TMTSF en TMTSF<sup>+</sup> étant de 0.17 V, il est donc légèrement supérieur à celui du sel de rhénium et n'est pas oxydé par ce dernier. En revanche, avec le TMTTF, nous avons observé la formation immédiate d'une coloration verte dans la cellule avant le début de l'électrocrystallisation quand celui-ci a été mélangé au sel contenant Re<sup>V</sup> : bien que leur potentiel de demi vague soit presque équivalent (0 V pour TMTTF et -0.09 V pour le sel Re<sup>IV</sup>/Re<sup>V</sup>), on peut penser qu'une réaction d'oxydo-réduction a eu lieu entre ces deux espèces. De fait, nous n'avons pas réussi à obtenir un sel de TMTTF associé à l'anion Re<sup>V</sup>F<sub>6</sub><sup>-</sup>. D'ailleurs, c'est dans une cellule avec du TMTTF où le

---

<sup>119</sup> A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. Chesney, J. A. K. Howard, D. E. John, A. J. Moore, C. L. Wood, H. Gershtenman, J. Y. Becker, V. Y. Khodorkovsky, A. Ellern, J. Bernstein, I. F. Perepichka, V. Rotello, M. Gray and A. O. Cuello, *J. Mat. Chem.*, 2001, **11**, 2181-2191.

précurseur  $(PPN)_2ReF_6$  a recristallisé et dont l'analyse structurale, présentée précédemment, a prouvé la conservation du degré d'oxydation +IV du rhénium : cependant dans la mesure où ce sel était dans le compartiment cathodique, s'il a été préalablement oxydé, il a aussi pu être réduit lors de l'électrocristallisation. Ainsi, nous avons également réussi à obtenir des phases de Bechgaard  $(TMTSF)_2Re^VF_6$  en pré-oxydant le précurseur ainsi que d'autres phases nouvelles aux degrés d'oxydation supérieurs, tel que +V et +VII et avec décomposition de l'hexafluorure de rhénium en oxychlorure de rhénium (voir chapitre II.4).

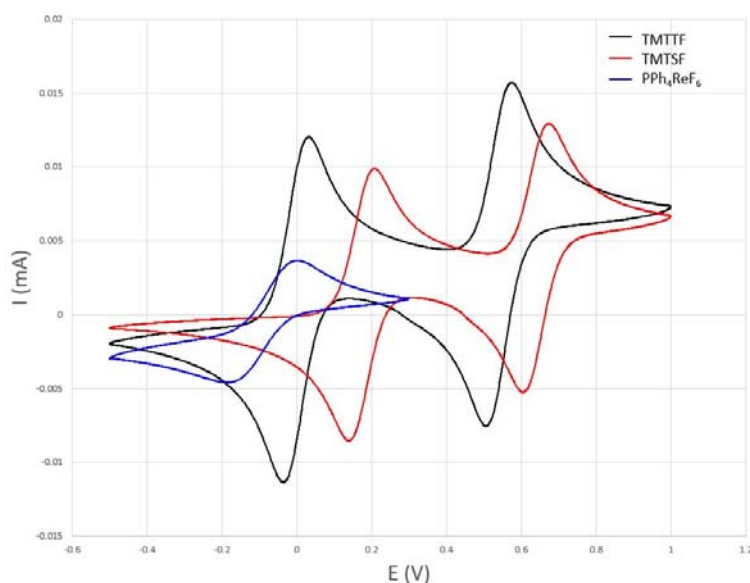


Figure II.3.4 : Voltammogrammes de TMTTF (noir), TMTSF (rouge) et  $(PPh_4)Re^VF_6$  (bleu) (ref  $Ag/AgNO_3$ ,  $n-Bu_4NPF_6$  0.1M dans le dichlorométhane, 0.1 V/s) à  $T_{ambiante}$

Ensuite, toutes les phases  $(TMTSF)_2Re^VF_6$  décrites ci-après ont été synthétisées uniquement à partir du sel  $(PPh_4)Re^VF_6$ . Toutes les données expérimentales de synthèse et de caractérisation structurale complètes sont fournies en Annexe, y compris pour la toute première phase obtenue à partir du  $(PPN)_2Re^{IV}F_6 \cdot 6(H_2O)$  non oxydé au préalable.

Le donneur TMTSF a donc été dissout par sonication dans un mélange acétonitrile et 1,1,2 trichloroéthane puis a été électrocristallisé à 20°C en présence de  $(PPh_4)Re^VF_6$ . De belles aiguilles noires, bien plus grosses que celles obtenues avec la première phase synthétisée avec du  $(PPN)_2Re^{IV}F_6 \cdot 6(H_2O)$ , ont été obtenues et caractérisées par diffraction des rayons X.

### 3.1.4. Etude structurale de $(TMTSF)_2ReF_6$

Plusieurs enregistrements de données structurales à différentes températures ont été réalisés sur ce sel car les cristaux se sont avérés sensibles à la pression (notamment lors des mesures de conductivité) mais

aussi à la température. Je vais tout d'abord décrire la structure cristallographique de ce nouveau sel à 100 K dans la mesure où l'anion, désordonné à 293 K s'ordonne progressivement quand on le refroidit jusqu'à s'ordonner à 100 K. Puis je présenterai les mesures de conductivité et quelques études en fonction de la température.

Le sel  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  est isostructural des sels Bechgaard<sup>98</sup> et cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P-1$  avec un donneur et un demi anion  $\text{ReF}_6^-$  indépendant, l'atome de rhénium étant positionné sur le centre d'inversion donnant ainsi une stœchiométrie 2:1. Les paramètres cristallins de la structure du même cristal enregistré à 293 K et 100 K montrent la légère contraction des paramètres  $a$  et  $c$  et la constance (voire légère augmentation) du paramètre  $b$  lors du refroidissement (Tableau II.3.1).

Température (K)	293	100
$a$ (Å)	7.2801(1)	7.1092(2)
$b$ (Å)	7.7196(1)	7.7203(2)
$c$ (Å)	13.8269(2)	13.6665(3)
$\alpha$ (°)	82.870(1)	83.394(2)
$\beta$ (°)	85.663(1)	87.482(2)
$\gamma$ (°)	71.495(1)	70.051(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	730.65(2)	700.39(3)
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0242	0.0311
	ReF6 désordonné	ReF6 ordonné

Tableau II.3.1 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des structures de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 293K et 100K

Dans l'anion, les distances de liaison Re-F (sur lesquelles aucune contrainte de distances Re-F n'a été appliquée lors de l'affinement de structure) (Tableau II.3.2) sont comprises entre 1.875(3) Å et 1.890(3) Å pour la structure à 100 K et entre 1.840(6) Å et 1.88(1) Å pour celle à 293 K, ce qui correspond bien aux distances rencontrées dans  $(\text{PPh}_4)\text{ReF}_6$  et donc à l'anion  $\text{ReF}_6^-$  avec le rhénium au degré +V. La Figure II.3.5 présente la vue ORTEP de la structure du même cristal enregistré à 293 K, montrant l'anion  $\text{ReF}_6^-$  avec tous les fluors désordonnés sur deux positions (taux d'occupation affiné à 0.57(A)/0.43(B)) et 100 K montrant la mise en ordre des anions qui s'agitent normalement.

L'analyse des distances de liaisons C=C et C-Se du donneur dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  (Tableau II.3.2) sont comparables à celles du donneur A dans  $(\text{TMTSF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  à la même température de 293 K, suggérant que le donneur est oxydé à l'état de valence mixte de +0.5. Pour la structure à 100 K, la faible distance centrale suggérerait presque un donneur à l'état neutre mais elle est toutefois supérieure à celle mesurée sur un cristal de TMTSF à 150 K au laboratoire et sur un autre cristal enregistré à 100 K, cette distance est de 1.360(9) Å.

Distance	(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>		TMTSF <sup>74</sup>	TMTSF*	Distance	(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>	
	293	100	293	150		293	100
C1—C2	1.355(5)	1.341(8)	1.347(9)	1.338(5)	Re1-F1/F1A	1.851(6)	1.875(3)
Se1—C1	1.874(3)	1.884(5)	1.907(8)	1.895(2)	Re1-F1B	1.84(1)	
Se2—C1	1.878(3)	1.888(5)	1.886(7)	1.903(2)	Re1-F2/F2A	1.840(6)	1.876(4)
Se3—C2	1.879(3)	1.881(5)			Re1-F2B	1.856(8)	
Se4—C2	1.877(3)	1.886(5)			Re1-F3/F3A	1.869(8)	1.890(3)
					Re1-F3B	1.88(1)	

Tableau II.3.2: Distances de liaisons sélectionnées C=C, C-Se et Re-F dans (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 293 K et 100 K, comparées à celles de TMTSF neutre (\* cristal de TMTSF enregistré sur notre diffractomètre)

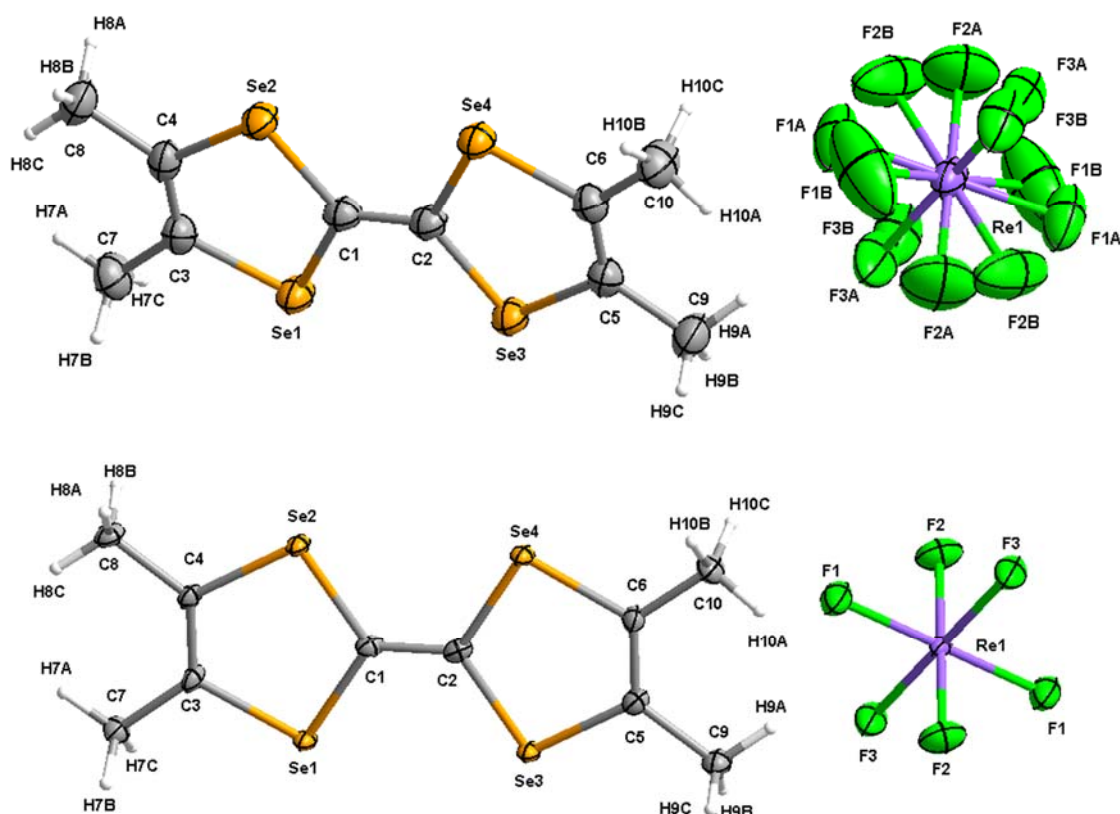


Figure II.3.5 : Vues ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 293 K (haut) et à 100 K (bas)

Par la suite, je présenterai les caractéristiques structurales du composé (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> enregistré à 100K car les atomes de fluor sont ordonnés au sein de l'anion ReF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Dans la maille, les donneurs TMTSF parfaitement plans s'empilent en zig-zag selon l'axe *a* (Figure II.3.6) et de façon inversée et décalée type liaison sur cycle, conduisant à des recouvrements entre les donneurs. La distance moyenne entre deux plans de donneurs est de 3.55 Å, ce qui est très proche de la moitié du paramètre de maille *a* (3.5545 Å), et donc proche d'un empilement régulier presque parfait comme décrit par Bechgaard *et al.*<sup>99</sup>

Cependant, comme le plan moyen moléculaire (TSF) du donneur est dévié de 1.5° par rapport à l'axe *a* d'empilement et que les deux molécules positionnées de part et d'autre d'une molécule donnée sont



généérées par une opération de translation unitaire selon  $a$ , cela génère deux distances cristallographiquement indépendantes autour de la molécule donnée. Même si ces deux distances sont quasiment égales (3.55 Å) pour notre composé (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> contrairement à (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (3.63 et 3.66 Å), il existe deux gammes de distances de contacts Se...Se : ils sont de 3.8129(7) Å et 3.8640(7) Å pour les contacts les plus courts (en bleu sur la Figure II.3.6) et légèrement plus élevés de 3.8839(8) Å à 3.9655(7) Å (en rouge sur la Figure II.3.6), indiquant la présence d'une légère dimérisation, tout en étant supérieur à la somme des rayons de van der Waals Se...Se (3.80 Å).

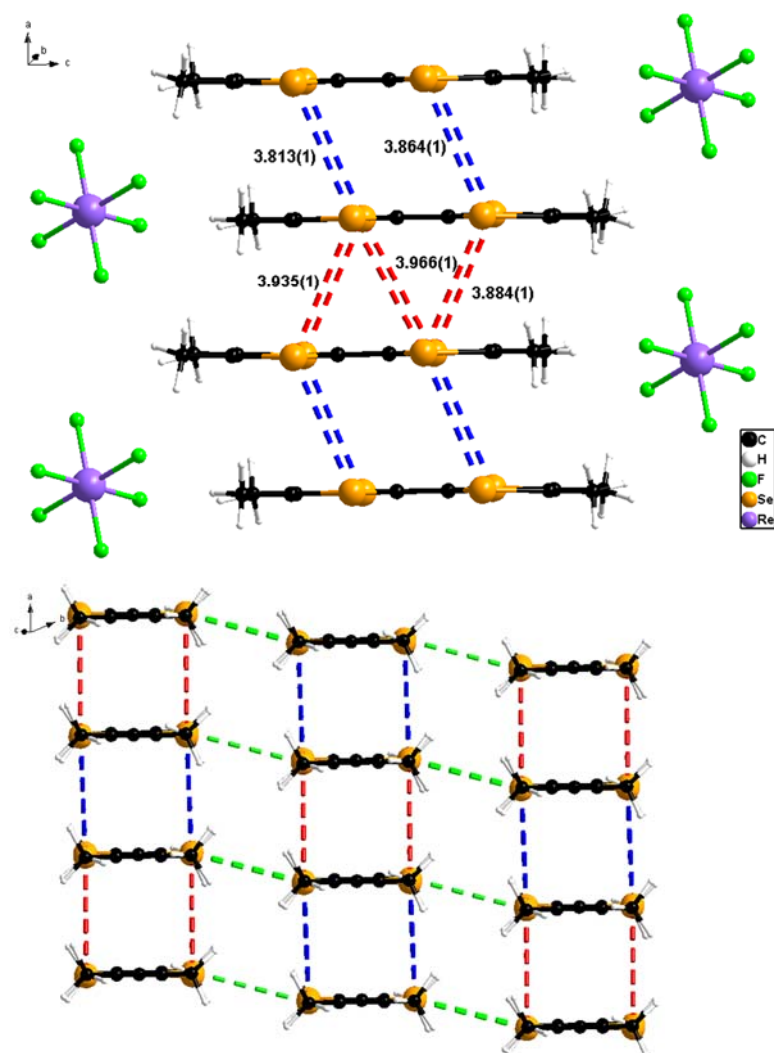


Figure II.3.6 : Empilement des TMTSF selon l'axe  $a$  dans (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> montrant les contacts Se...Se entre les donneurs : (haut) en bleu, les contacts les plus courts de 3.81 - 3.86 Å ; en rouge, les contacts de 3.88-3.96 Å, (bas) en vert les contacts transverses de 3.79-3.89 Å

Selon l'axe  $c$ , il y a une ségrégation entre les colonnes de donneurs et les feuillets d'anions. Les contacts transverses entre les atomes de sélénium de deux colonnes d'empilement varient entre 3.7951(6) Å et 3.8893(6) Å (Figures II.3.6 et II.3.7) et deux d'entre eux sont plus courts que ceux observés dans la direction d'empilement des donneurs, ce qui n'était pas le cas pour les sels de TMTXF précédemment décrits où les contacts entre donneurs latéraux étaient plus longs que les contacts intra trimères.

Les anions hexafluororhénates  $\text{ReF}_6^-$  sont situés sur les centres d'inversion (en 0,0,0) dans les cavités entre les TMTSF et forment des plans d'anions parallèles au plan (ab). Chaque anion  $\text{ReF}_6^-$  est entouré de six donneurs et interagit avec eux en formant quelques contacts hydrogène entre les groupements méthyle des donneurs et les atomes de fluor, allant de 2.472(2) à 2.630(4) (Figure II.3.8 et Tableau II.3.3), rigidifiant ainsi l'ensemble de la structure.

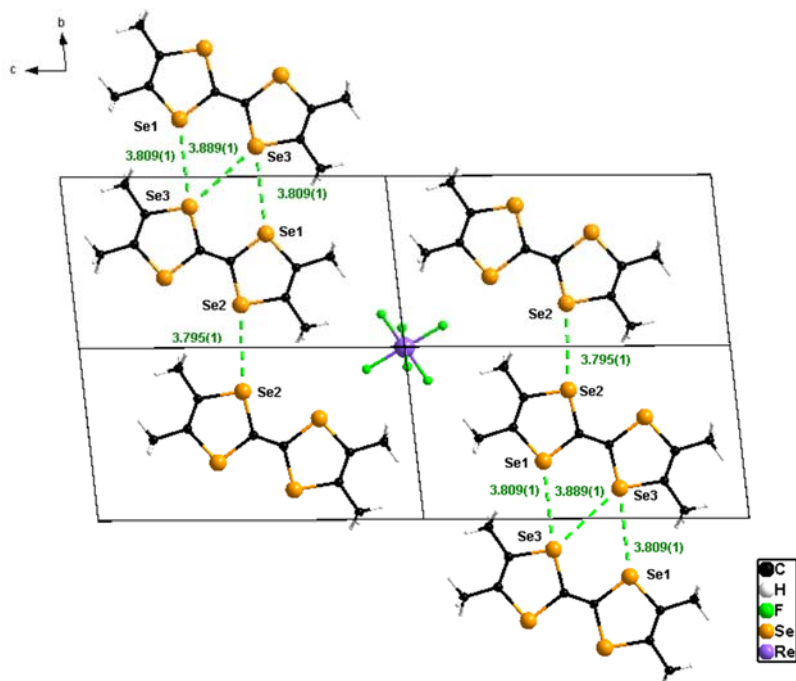


Figure II.3.7 : Vue selon l'axe  $a$  dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  montrant les contacts transverses  $\text{Se}\dots\text{Se}$  entre les donneurs de 3.79-3.89 Å (en vert)

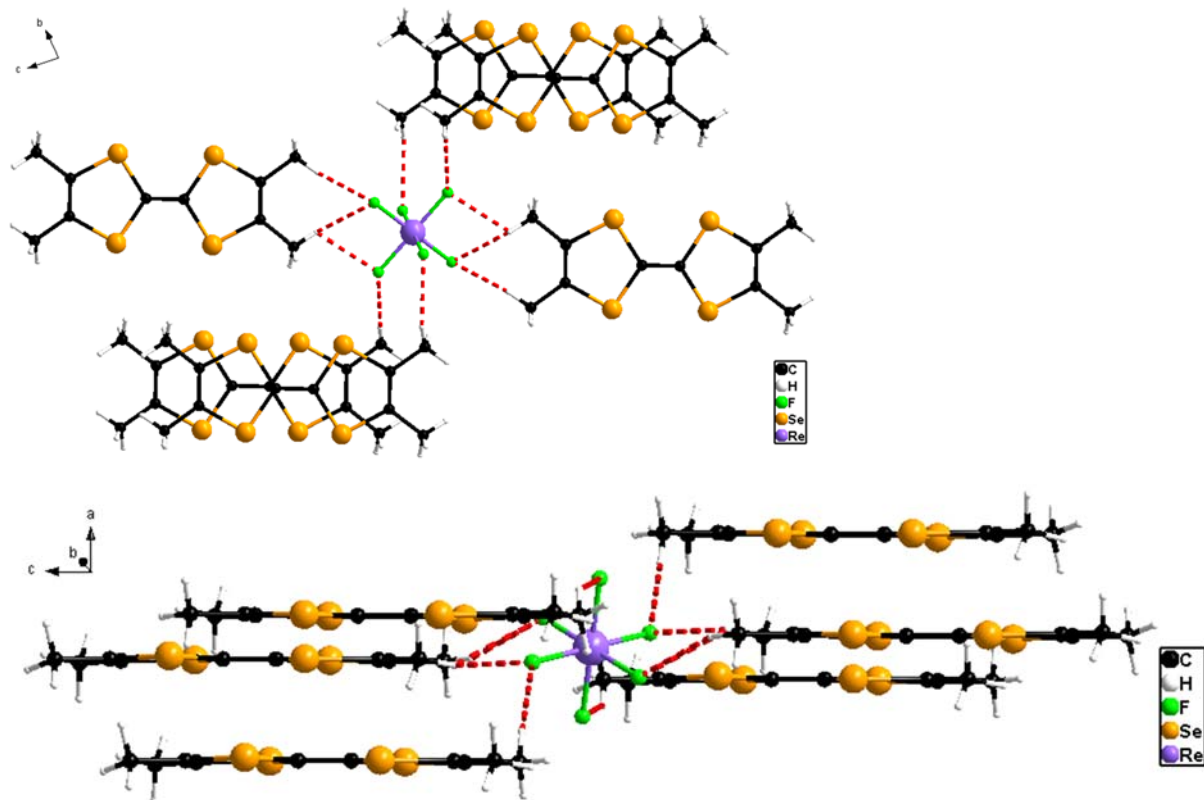


Figure II.3.8: Liaisons hydrogène dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  avec des distances  $\text{C-H}\dots\text{F}$  comprises entre 2.47 et 2.63 Å

C—H....F	d (H....F) Å
C7—H7A.....F1	2.472(4)
C8—H8C.....F1	2.575(4)
C8—H8C.....F3	2.596(3)
C10—H10B.....F2	2.604(4)
C7—H7C.....F3	2.630(4)

Tableau II.3.3 : Distances de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$

### 3.1.5. Mesures de conductivité de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$

Des mesures de résistivité électrique sur différents échantillons de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  ont été réalisées sur des monocristaux en fonction de la température et de la pression par le Dr Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

Les premières mesures à pression ambiante montrent que le cristal se casse entre 200 K et 150 K. De même sous une pression de 11 et 15 kbar, vers 150 K, les cristaux se fissurent puis se cassent et donc on ne peut pas certifier que la baisse de la résistivité sur la Figure II.3.9 (gauche) correspond au comportement d'un composé métallique ou s'il est dû au fait que le courant ne passe plus car le cristal est cassé. Un autre cristal non enduit d'huile a cependant résisté sous pression et montre une transition métal-isolant vers 10 K.

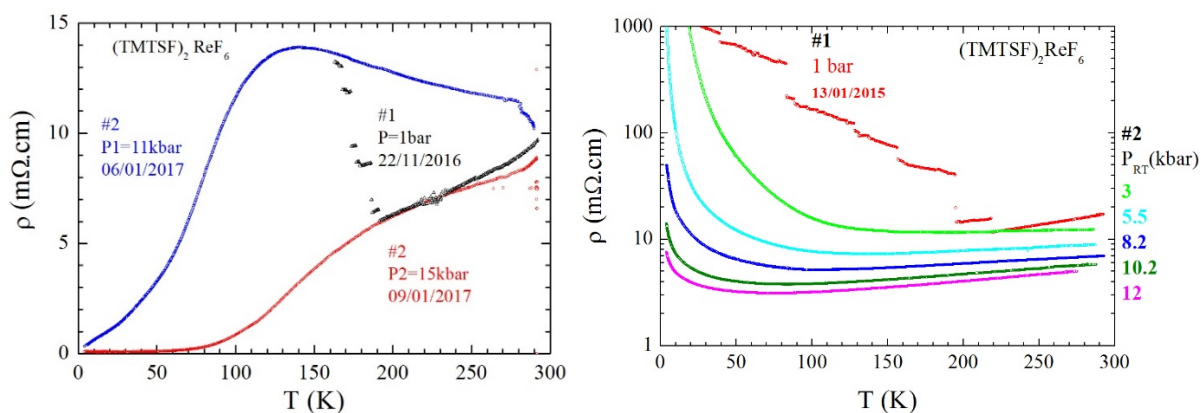


Figure II.3.9 : Résistivité électrique  $\rho$  en fonction de la température (gauche) sur 2 échantillons et en fonction de la température et de la pression (droite) de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  (sans huile)

Le 3<sup>ème</sup> échantillon étant plus stable, il affiche à température ambiante une conductivité croissante en fonction de la pression exercée (Figure II.3.10). Le cristal testé était enduit d'huile et donc la pression exercée sur le cristal est limitée à 21 kbar à cause du gel de l'huile à cette pression. Le sel  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  a un comportement métallique à température ambiante avec une conductivité  $\sigma_{\text{RT}}$  de  $600 \text{ S.cm}^{-1}$  mais la résistivité se localise ensuite vers 50 K puis remonte légèrement vers 30 K, ce qui peut correspondre à une transition métal-isolant.

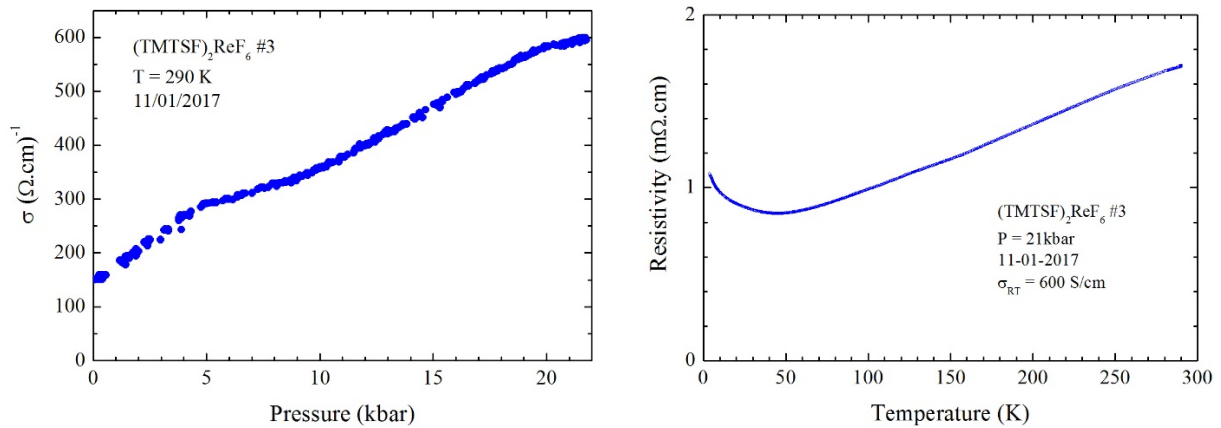


Figure II.3.10 : (gauche) Conductivité à température ambiante en fonction de la pression et (droite) résistivité électrique  $\rho$  en fonction de la température d'un 3<sup>ème</sup> échantillon de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  (enduit d'huile)

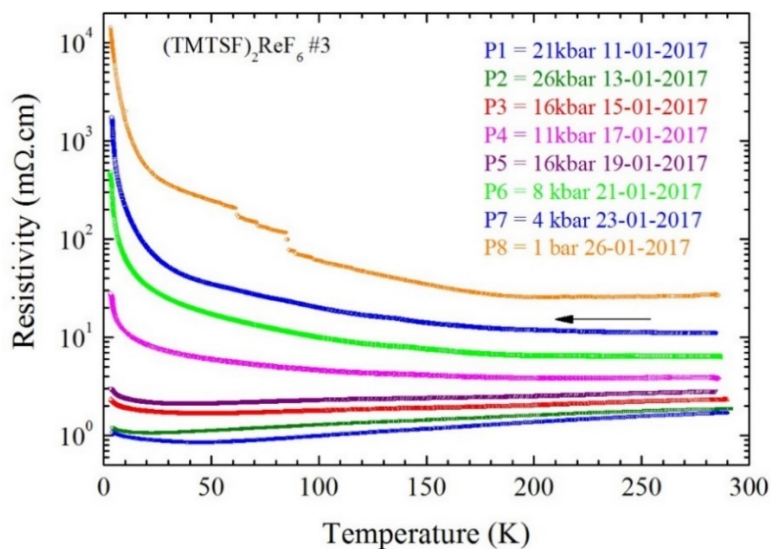


Figure II.3.11: Résistivité électrique en fonction de la pression et de la température avec  $\log \rho$  versus T sur le 3<sup>ème</sup> échantillon de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  (enduit d'huile)

Plusieurs cycles de mesures de résistivité sur ce même cristal en faisant varier la pression et la température ont ensuite été effectués (Figure II.3.11). Le cristal a été en premier lieu mis sous haute pression à 21 kbar puis la pression a été diminuée. Plus la pression baisse, moins le matériau est conducteur : à 11 kbar, la résistivité du matériau augmente plus nettement vers 20 K et davantage encore pour les pressions plus basses, ce qui indique que la transition métal-isolant diminue quand la pression augmente. Une 2<sup>ème</sup> mesure à 16 kbar a été réalisée après celle à 11 kbar qui montre un comportement identique à la première mesure avec toutefois une résistivité plus élevée la 2<sup>ème</sup> fois, sans doute en raison de microfissures qui augmentent le facteur géométrique  $L/S$  (la surface  $S$  diminuant). L'échantillon ne se casse plus à pression ambiante mais il est aussi moins métallique car il a accumulé quelques micro-cassures.

Des mesures de susceptibilité magnétique sur  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  ont été réalisées par Rodolphe Clérac du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux. Ces analyses ne seront pas présentées ici mais elles ont montré un amortissement de la susceptibilité magnétique au cours des cycles de mesures et un caractère instable de l'échantillon.

### 3.1.6. Etudes cristallographiques en températures de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$

De notre côté, en même temps que ces mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique et bien avant les mesures Raman, nous avons remarqué que les cristaux de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , synthétisés deux mois plus tôt, présentent des tâches de diffraction diffuses de nettement moins bonne qualité que les premières caractérisations par diffraction des RX à 293 K. Supposant une instabilité, tous les cristaux de cette phase ont ensuite été conservés au congélateur pour maintenir un état de cristallinité satisfaisant. Utilisant un batch nouvellement synthétisé, nous avons mesuré des mailles et refroidi un cristal progressivement à la vitesse de 100 K/h jusqu'à 100 K puis à 85 K, c'est -à-dire au plus bas que nous le permet notre système de refroidissement à azote liquide installé sur le diffractomètre.

#### a) Etudes avec huile

Suite aux observations lors des mesures de susceptibilité magnétique sur la possibilité que nos cristaux soient dans un état métastable, nous avons effectué un recuit pour essayer de les stabiliser, en chauffant puis en refroidissant un cristal directement sur le diffractomètre selon les conditions expérimentales suivantes :

- Maille à 293 K
- Chauffage à 313 K : maille
- Maintien du chauffage à 313 K pendant 15 h (une nuit) : maille + petit enregistrement (environ 1h30)
- Chauffage à 323 K : maille
- Maintien du chauffage à 323 K pendant 1h : maille
- Refroidissement à 100 K/h jusqu'à 100 K puis 85 K : maille + petit enregistrement

Les paramètres cristallins en fonction de la température avec l'indication de la mise en ordre de l'anion sont répertoriés dans le Tableau II.3.4.

Température (K)	323	313	100	85
a (Å)	7.296(5)	7.2944(8)	7.1146(5)	7.1095(6)
b (Å)	7.701(5)	7.6944(8)	7.6976(5)	7.6869(7)
c (Å)	13.843(9)	13.853(1)	13.656(1)	13.636(1)
$\alpha$ (°)	82.98(5)	82.908(8)	83.451(7)	83.479(8)
$\beta$ (°)	85.68(5)	85.734(8)	87.604(7)	87.636(8)
$\gamma$ (°)	71.72(6)	71.62(1)	70.012(7)	70.221(8)
V (Å <sup>3</sup> )	732.4(8)	731.7(1)	698.3(1)	696.7(1)
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	-	0.0345	0.0387	0.0573
	-	ReF6 désordonné ( $\tau = 0.694/0.306$ )	ReF6 ordonné	ReF6 ordonné

Tableau II.3.4 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des structures de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à différentes températures. Pour celle à 323 K, seuls les paramètres de maille ont été mesurés.

L'analyse des différentes structures n'a pas montré de différences majeures. Cependant, en testant les échantillons pour s'assurer de leur qualité, plusieurs cristaux ont disparu des boucles supports à 150 K. Ce phénomène étrange nous a amené à réaliser d'autres tests en température pour évaluer la stabilité de cette phase.

Ainsi, de façon surprenante, il est apparu que dépendant de la façon dont on sélectionne le cristal, celui-ci est plus ou moins stable à basse température. En effet, la méthode actuelle de sélection d'un cristal s'effectue au moyen d'une boucle en plastique que l'on trempe dans l'huile pour faire adhérer le cristal sur celle-ci. Si le cristal est bien séparé de ses congénères, l'attraper sur la boucle est relativement simple ; en revanche, quand il fait partie d'un amas de cristaux collés, il peut être nécessaire de l'enduire d'huile pour le séparer des autres et le nettoyer. Dans ce cas, l'huile à basse température se contracte et exerce une légère pression sur le cristal. On suppose que cette infime pression exercée par l'huile nous a permis de maintenir les cristaux « en vie » sur la boucle pour des températures inférieures à 150 K.

En effet, tous les cristaux déposés sur une boucle sans huile (ou huile non visible sur une boucle sous microscope) ont explosé au bout d'un certain temps lorsqu'ils ont été mis sous un flux d'azote à des températures inférieures ou égales à 150 K. Cela confirme les observations lors des mesures de conductivité où le cristal s'est cassé entre 200 K et 150 K.

## b) Etudes sans huile

De nouveaux tests sur des cristaux non enduits d'huile ont été effectués, soit directement en les refroidissant de la température ambiante jusqu'à 150 K, soit en leur faisant subir un traitement thermique jusqu'à 440 K puis un refroidissement jusqu'à 150 K.

Pour la première expérience (Tableau II.3.5), le cristal non enduit d'huile a résisté à 150 K à un enregistrement d'1h30 puis il s'est décomposé sans qu'on puisse déterminer sa durée de vie. Comme quelques fragments étaient restés sur la boucle, un recentrage sur un fragment puis un enregistrement a été lancé mais les clichés de diffraction étaient de mauvaise qualité car provenant de multiples cristallites et donc inexploitable pour un affinement ( $R1 > 29\%$  !). Un des fragments restés sur la boucle a été isolé, nettoyé à température ambiante sous microscope puis repositionné sur le diffractomètre (Tableau II.3.5 - colonne 3) mais aucune différence structurale entre les enregistrements effectués avant et après l'explosion n'est remarquée. Un autre cristal a été refroidi dans les mêmes conditions mais le cristal a explosé au bout de 15 mn à 150 K.

Température (K)	150	150	150
Conditions	Enregistrement 1h30 avant la nuit	Enregistrement des cristallites sans les sortir du flux d'azote	Enregistrement d'un cristal isolé à Tamb et nettoyé après explosion
a (Å)	7.1368(2)	7.159(4)	7.1402(3)
b (Å)	7.7174(3)	7.725(5)	7.7166(4)
c (Å)	13.6931(5)	13.761(8)	13.6895(7)
$\alpha$ (°)	83.360(3)	83.11(5)	83.372(4)






$\beta$ (°)	87.181(3)	86.73(5)	87.150(4)
$\gamma$ (°)	70.211(4)	70.12(5)	70.251(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	704.84(5)	710.4(7)	705.11(6)
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0420	0.2957	0.0413
Photo du cristal enregistré			

Tableau II.3.5 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des cristaux sans huile de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 150 K.

Pour la deuxième expérience, les cristaux ont été chauffés à plus haute température (440 K) que ceux de l'étude avec huile car un 1<sup>er</sup> test à 380 K pendant trois heures puis un refroidissement à 293 K n'a montré aucun changement structural. Plusieurs tests de maille entre 405 K et 440 K (Tableau II.3.6-colonnes 2 et 3) ont montré une bonne stabilité du cristal, des images de diffraction de qualité et un taux d'indexation de la maille proche de 97%. Puis le cristal a été refroidi et conservé au congélateur quelques jours avant d'être refroidi à 150 K (Tableau II.3.6-colonne 4) et enregistré pendant la nuit. Le lendemain, seuls deux fragments sont restés sur la boucle, toute la partie centrale ayant disparue ; le centrage d'un fragment sans le sortir du flux d'azote permet de réaliser un enregistrement (avec un affinement correct (Tableau II.3.6-colonne 5)). Cependant aucun changement structural n'est remarqué.






Température (K)	293	405	440	150	150
a (Å)	7.2822	7.3971(6)	7.415	7.1318(5)	7.1435(5)
b (Å)	7.6945	7.7437(6)	7.887	7.7175(5)	7.7140(5)
c (Å)	13.8370	13.8490(9)	13.746	13.7033(8)	13.7057(9)
$\alpha$ (°)	83.017	82.546(6)	81.846	83.439(5)	83.357(5)
$\beta$ (°)	85.602	84.959(6)	84.308	87.240(5)	87.090(5)
$\gamma$ (°)	71.326	72.195(7)	72.500	70.276(6)	70.255(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	728.48	747.9(1)	757.59	705.29(8)	706.02(9)
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	-	5.36	-	5.33	4.65
Photo du cristal					

Tableau II.3.6 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des cristaux sans huile de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à différentes températures.

### c) Etudes sur poudre

Comme les expériences précédentes ont été réalisées sur des monocristaux avec des évolutions de la résistance à basse température plus ou moins marquées, nous avons voulu voir si un changement structural avait lieu sur un ensemble de cristallites. Des analyses par diffraction de rayons X sur poudre à basse température ont été réalisées sur un batch de cristaux nouvellement synthétisés. Les expériences ont été réalisées sur un diffractomètre de poudre BRUKER D8 Advance, de géométrie Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  et équipé d'une source au cuivre, d'un détecteur rapide Lynxeye et d'une chambre de température Anton Parr TTK450 (-100°C/+450°C). La chambre a été mise sous vide pour éviter la formation de givre sur le porte échantillon et également pour permettre à la chambre de descendre à très basse température (ce



qui n'est techniquement pas possible à pression ambiante). Les échantillons ont été préparés de deux façons : la première en broyant légèrement les cristaux de façon à avoir un échantillon homogène et pour éviter les phénomènes d'orientation préférentielle ; la deuxième en laissant les cristaux intacts, ce qui a permis de les prendre en photo avant et après expérience (Figure II.3.14).

Différents diagrammes de poudre sur des cristaux broyés et non broyés de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  ont été réalisés à différentes températures entre 293 K et 100 K. Les diagrammes des deux sortes de cristaux sont relativement similaires mais celui des cristaux non broyés est plus cristallisé (moins amorphe) que celui des cristaux broyés et c'est donc le premier qui est présenté sur la Figure II.3.12 et comparé au diagramme simulé à partir d'une structure résolue sur monocristal de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 100 K : à partir de 175 K, quelques pics apparaissent vers  $7.71^\circ$  (hormis sur celui des cristaux broyés),  $13.63^\circ$ ,  $15.14^\circ$  et  $15.79^\circ$  et s'accroissent au fur et à mesure que la température descend.

Nous avons essayé de déterminer une maille à partir du diagramme à 100 K avec les trois raies supplémentaires observées (sauf celle à  $7.7^\circ$ ) mais sans doute à cause du diagramme de qualité moyenne, nous n'avons trouvé aucune maille satisfaisante.

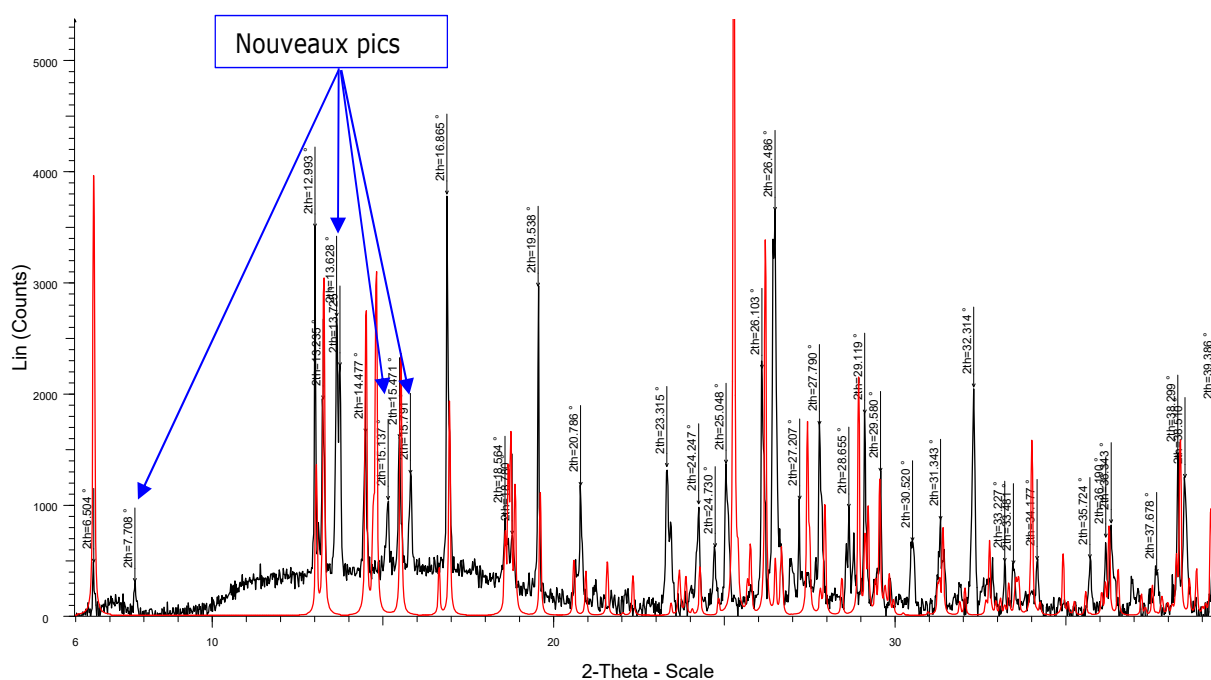


Figure II.3.12 : Diagrammes de poudre (courbe noire) des cristaux non broyés de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 100 K superposé sur un diagramme simulé à partir d'une structure résolue sur monocristal de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 100 K (courbe rouge)

A l'inverse, quand la température remonte jusqu'à 293 K, cette série de pics disparaît. Les diagrammes de poudre de la même phase enregistrée à température ambiante avant le début de l'expérience et après le refroidissement à 100 K, montre que les deux diagrammes sont similaires et se superposent parfaitement à un diagramme simulé à partir d'une structure résolue sur monocristal de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 293 K (Figure II.3.13). Le diagramme à 293 K du composé refroidi à 100 K est même de qualité cristalline meilleure que celui enregistré avant l'expérience. En effet, les cristaux initialement sous forme d'aiguilles ont explosé pendant l'expérience à basse température pour se transformer en un échantillon de poudres cristallines

plus homogène (Figure II.3.14). (avec moins d'orientation préférentielle), donnant accès à la diffraction de tous les plans réticulaires et notamment ceux peu visibles avant l'expérience à cause des cristaux mal orientés tels que les plans (-101), (110), (111), (102) et (112) respectivement positionnés à 14.6, 14.7, 15.3, 17.9 et 18.4°. Ces plans ne correspondent cependant pas aux faces d'indice (100) ( $2\theta = 12.82^\circ$ ) perpendiculaires au grand axe longitudinal des aiguilles de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .

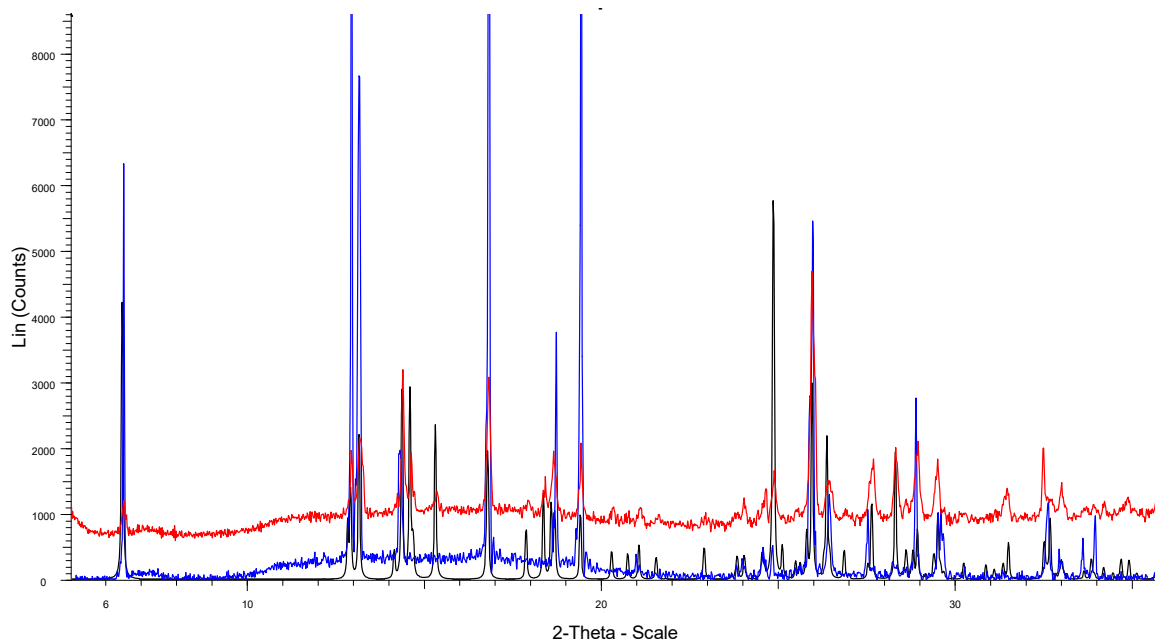


Figure II.3.13 : Diagrammes de poudre des cristaux non broyés de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 293 K avant (courbe bleue) et après le refroidissement à 100 K (courbe rouge). En noir, le diagramme simulé à partir d'une structure résolue sur monocristal de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 293 K

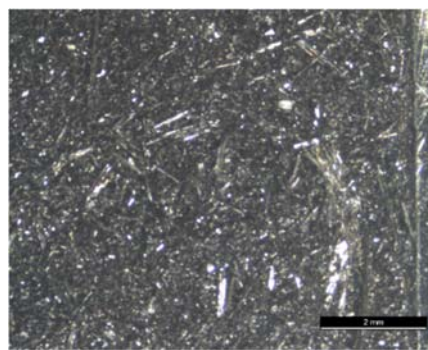
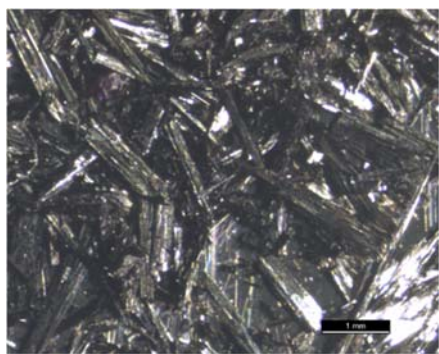


Figure II.3.14 : (gauche) Photo des cristaux non broyés de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à 293K avant le refroidissement à 100K. (droite) Photo des cristaux de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  réduits en poudre après le refroidissement à 100K

En conclusion, la phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  est sensible à basse température à partir de 175 K avec un phénomène complètement visible à 150 K : soit le matériau subit une transition partielle avec présence des deux phases basse et haute température, soit il subit une transition totale vers une nouvelle phase basse température relativement semblable à la phase haute température mais que nous n'avons pas réussi à indexer. Dans tous les cas, une grande partie des cristaux ont explosé et, visuellement, ce sont surtout les gros cristaux qui ont explosé. Nous avons de nouveau réalisé un enregistrement à 100 K sur un petit monocristal resté intact dans le batch d'échantillons qui avait été refroidi à 100 K sur le diffractomètre de poudre : les paramètres sont très proches de ceux répertoriés dans le Tableau II.3.4 (colonne 3) et ne se

distinguent pas par rapport aux précédentes phases basse température. En effet, aucune tâche de surstructure n'est visible sur les clichés de diffraction, ni aucune trace de diffusion diffuse.

Des mesures récentes de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) sur des cristaux de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  ont été réalisées en fonction de la température mais ne seront pas détaillées dans ce chapitre. Cependant elles ont révélé la présence d'un transfert de charge à basse température entre le TMTSF vers l'anion  $\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_6^-$  provoquant ainsi le changement du degré d'oxydation du  $\text{Re}^{\text{V}}$  en  $\text{Re}^{\text{IV}}$ . On peut donc penser que cette réduction du  $\text{Re}^{\text{V}}$  provoque un allongement des distances Re-F au sein du matériau, provoquant la destruction des cristaux à basse température et plus particulièrement des gros échantillons où la pression cumulée sur la distorsion des liaisons Re-F sera plus forte.

### 3.1.7. Etudes de spectroscopie Raman de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$

Des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées très récemment sur des cristaux de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  par le Dr Iwona Olejniczak (Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences) à Poznań en Pologne.

Beaucoup de cristaux se sont cassés lors du refroidissement vers 120 K et plus particulièrement les « vieux cristaux » mais plusieurs échantillons nouvellement synthétisés ont pu être mesurés en fonction de la température et les spectres Raman d'un gros cristal sont représentés sur la Figure II.3.15-gauche. Ces spectres, réalisés en mode sensible à la charge, reflètent le degré d'oxydation sur les donneurs TMTSF : au démarrage de l'expérience à température ambiante (290 K-courbe rouge), le spectre montre un maximum vers  $1460\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique d'un TMTSF à l'état de valence mixte +0.5 comme dans notre composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ . Lors du refroidissement jusqu'à 190 K (courbe verte), cet état est conservé. Entre 150 K et 120 K, un déplacement du maximum non continu opère jusqu'à  $1400\text{ cm}^{-1}$ , avec parfois une trace des deux états. Ce maximum est stable jusqu'à 20 K (courbe bleue) et correspond à un TMTSF chargé +1 : en dessous 150 K, on peut donc penser qu'un transfert électronique a eu lieu entre les anions et les donneurs, faisant passer le Re au degré +IV et les deux TMTSF au degré +1.

Au retour à température ambiante lors du chauffage, plusieurs échantillons se sont dégradés et n'ont pu être mesurés, mais les plus résistants ont montré de nouveau un déplacement brusque en sens inverse à  $1458\text{ cm}^{-1}$  à 295 K (courbe rouge - 295 K), prouvant un état réversible du transfert électronique et donc un retour au degré +V du rhénium de l'anion.

Les études en température présentées dans le sous chapitre précédent ont montré une stabilité en température de notre phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  quand les cristaux sont enduits d'huile. De ce fait, des mesures de spectroscopie Raman ont également été effectuées sur des cristaux enduits de graisse (type Apiezon) (Figure II.3.15 - droite) et révèlent le blocage de la transition (de  $1460$  vers  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) jusqu'à presque 30 K (courbe bleue c30). En refroidissant à 10 K et jusqu'à 60 K en chauffant (courbes bleue c10-verte h60), on observe la présence des deux états de charge +0.5 et +1 puis un retour à l'état initial (atome de Re au degré +V) à partir de 90 K (courbe vert clair c90).

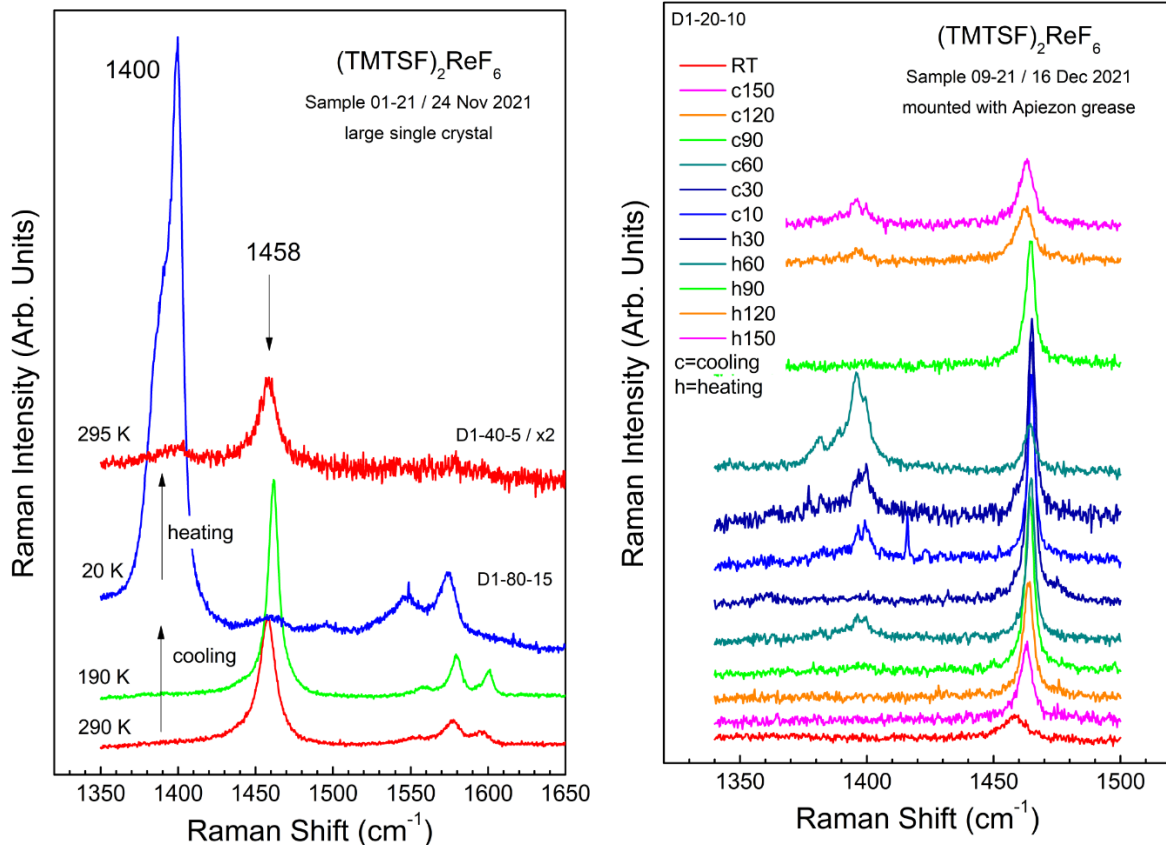


Figure II.3.15: Mesures de spectroscopie Raman en fonction de la température de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  sur un cristal non enduit d'huile (gauche) et sur un cristal enduit de graisse (droite). Les mesures commencent à température ambiante (RT-290K) avec les courbes rouge en bas de chaque figure.

Ces mesures par spectroscopie Raman confirment donc bien les conclusions établies suite aux analyses XANES précédemment mentionnées et le transfert de charge à basse température entre le TMTSF vers l'anion  $\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_6^-$  provoquant ainsi l'oxydation des deux TMTSF de +0.5 à +1 et la réduction de l'atome de rhénium de  $\text{Re}^{\text{V}}$  en  $\text{Re}^{\text{IV}}$ .

### 3.2. Synthèse et études des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Partant du constat que le taux de présence du tantale et du phosphore dans les précédentes structures de Bechgaard était proportionnel (approximativement) au pourcentage de ces mêmes sels insérés dans la cellule d'électrocristallisation, nous avons synthétisé différentes phases de  $(\text{TMTSF})_2\text{XF}_6$  en faisant varier cette fois le taux Re/P. En effet, sachant que le matériau  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  est supraconducteur avec une température de transition  $T_c = 0.9 \text{ K}$  à 12 kbar, nous avons fait l'hypothèse que l'insertion du phosphore dans la phase au rhénium permettrait d'une part de stabiliser à basse température la phase contenant 100% de rhénium et d'autre part d'atteindre potentiellement un état supraconducteur pour certaines phases mixtes. En effet, la dilution de l'anion  $\text{ReF}_6^-$  par un anion plus petit  $\text{PF}_6^-$  dans le matériau

(TMTSF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X =Re, P) peut provoquer une augmentation de la pression chimique au sein du matériau et stabiliser la phase pure au rhénium, sensible justement à la pression.

### 3.2.1. Synthèse et caractérisation des alliages (TMTSF)<sub>2</sub>(ReF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>

Cécile Mézière a synthétisé par électrocristallisation trois phases intermédiaires avec le TMTSF et les sels précurseurs (PPh<sub>4</sub>)Re<sup>V</sup>F<sub>6</sub> et (*n*-Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub> en proportion variable (25/75, 50/50 et 75/25). Les paramètres cristallins et le taux de chaque atome (Re/P) inséré dans chaque structure sont présentés dans le Tableau II.3.7.

Proportion des sels précurseur	25% - (PPh <sub>4</sub> )ReF <sub>6</sub> 75% - ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	50% - (PPh <sub>4</sub> )ReF <sub>6</sub> 50% - ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	75% - (PPh <sub>4</sub> )ReF <sub>6</sub> 25% - ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>
Taux affiné Re/P	0.29/0.71	0.61/0.39	0.88/0.12
Composé	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.29</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.71</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.61</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.39</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub>
Formule	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.71</sub> Re <sub>0.29</sub> Se <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.39</sub> Re <sub>0.61</sub> Se <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.12</sub> Re <sub>0.88</sub> Se <sub>8</sub>
Température (K)	293	293	293
a (Å)	7.2826(4)	7.2831(5)	7.2744(3)
b (Å)	7.7016(3)	7.7156(4)	7.7171(3)
c (Å)	13.5849(5)	13.674(1)	13.7844(5)
α (°)	83.232(3)	83.046(5)	82.920(3)
β (°)	86.170(3)	86.919(5)	85.770(3)
γ (°)	71.156(4)	71.272(5)	71.376(4)
V (Å <sup>3</sup> )	715.75(6)	721.91(8)	727.22(5)
R1 [I > 2σ(I)]	0.0362	0.0286	0.0281

Tableau II.3.7 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord des structures de (TMTSF)<sub>2</sub>(ReF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub> à température ambiante

Contrairement aux phases avec le tantale et le phosphore, celles contenant du rhénium et du phosphore ont un taux d'insertion du rhénium dans les structures, toujours supérieur au taux de rhénium présent au départ dans la cellule d'électrocristallisation. Le volume de maille augmente bien proportionnellement au taux de rhénium présent dans les structures et le paramètre *c* augmente davantage (+0.32 Å) que *a* et *b* (+0 - +0.030 Å) comme déjà observé dans les phases avec du tantale (Figure II.3.16).

Comme pour les structures mixtes Ta/P, lors des affinements des phases, aucune contrainte de distance n'a été appliquée sur les distances Re/P-F et les facteurs d'agitation thermique des atomes de fluor dédoublés à cause du désordre ont été affinés de façon identique. On remarque que les distances Re/P-F augmentent bien proportionnellement avec le taux de rhénium présent dans les structures (0 ; 0.29 ; 0.61 ; 0.88 ; 1) (Tableau II.3.8 et Figure II.3.17).

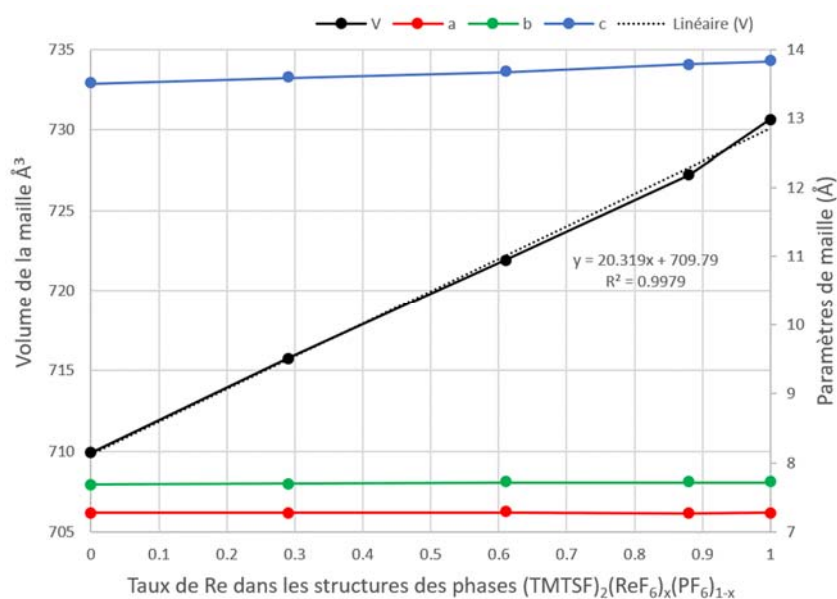


Figure II.3.16 : Variation des paramètres de maille a (rouge), b (vert), c (bleu) (Å) et du volume de maille (Å<sup>3</sup>) (noir) avec courbe de tendance linéaire (en pointillé noir) en fonction du taux affiné de rhénium dans les structures des phases (TMTSF)<sub>2</sub>(ReF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>

Distances	(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> <sup>105</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.29</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.71</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.61</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.39</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub>	(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>
X-F1/F1A	1.579(4)	1.654(4)	1.762(6)	1.837(5)	1.851(6)
X-F1B		1.68(2)	1.715(18)	1.816(14)	1.84(1)
X-F2/F2A	1.564(4)	1.652(6)	1.742(8)	1.825(7)	1.840(6)
X-F2B		1.55(3)	1.76(3)	1.835(18)	1.856(8)
X-F3/F3A	1.543(5)	1.677(6)	1.792(10)	1.882(7)	1.869(8)
X-F3B		1.53(4)	1.64(4)	1.76(2)	1.88(1)
Moyenne	1.562(4)	1.624(27)	1.735(19)	1.826(12)	1.856(8)

Tableau II.3.8: Distances de liaisons Re/P-F dans (TMTSF)<sub>2</sub>(ReF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub> à 293 K

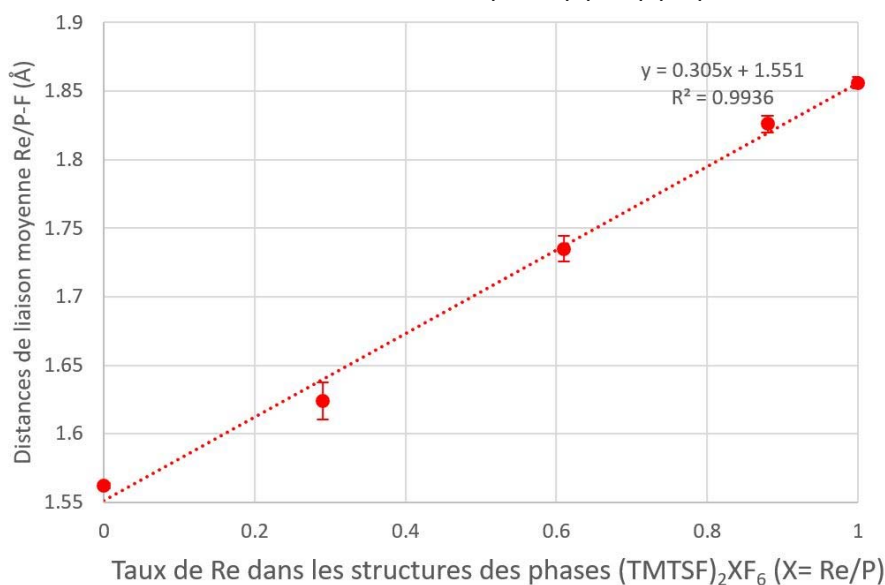


Figure II.3.17 : Variation des distances de liaisons Re/P-F (Å) en fonction du taux affiné de rhénium avec courbe de tendance linéaire (en pointillé) dans les structures des phases (TMTSF)<sub>2</sub>(ReF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>

De la même manière que pour les phases au tantale, l'analyse de ces différentes courbes nous a permis de déterminer des équations de corrélation avec de bon facteur d'accord entre les volumes de maille des phases  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ , les distances de liaisons moyennes  $d$  (Re/P-F) et le taux de rhénium présent dans les structures :

$$\mathbf{V \text{ maille} = 709.79 + 20.319 * (\text{taux Re})}$$

et

$$\mathbf{d \text{ (Re/P-F)} = 1.551 + 0.305 * (\text{taux Re})}$$

Comme les cristaux de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  explosaient à basse température quand ils n'étaient pas enduits d'huile, nous avons procédé à plusieurs trempes des différentes phases alliages à base d'anions  $\text{ReF}_6^-/\text{PF}_6^-$  directement sous un flux d'azote à 100 K et sans huile : tous les cristaux ont résisté. Les sels mixtes  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  semblent donc plus stables que la phase pure  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .

### 3.2.2. Mesures de conductivité des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$

Des mesures de résistivité électrique sur les trois phases nominales  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  ont été réalisées sur des monocristaux en fonction de la température et de la pression par le Dr Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

Les premières mesures à pression ambiante montrent que les trois alliages composés de 25, 50 et 75% de rhénium nominal sont métalliques (111, 91 et 502 S/cm respectivement) et avec une localisation vers 10 K (transition métal-isolant) (Figure II.3.18 et II.3.19). Ils montrent beaucoup de cassures mais pas la transition structurale destructrice comme observé sur la phase pure à 100% de rhénium. Les mesures de résistivité confirment ainsi la stabilité des  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  par rapport à la phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ .

Des mesures de résistivité à différentes pressions et en fonction de la température ont également été réalisées sur la phase alliage  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_{0.50}(\text{PF}_6)_{0.50}$ . Les mesures n'ont pu être menées à plus haute pression du fait de la perte d'un contact sur le monocristal. Comme pour la phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , plus la pression augmente, plus le matériau est conducteur : vers 10 kbars, la résistivité du matériau diminue plus nettement vers 10 K, ce qui indique que la transition métal-isolant diminue quand la pression augmente. On peut remarquer que la transition abrupte observée vers 150 K sur la Figure II.3.19 (gauche) est supprimée sous pression (Figure II.3.19 (droite))



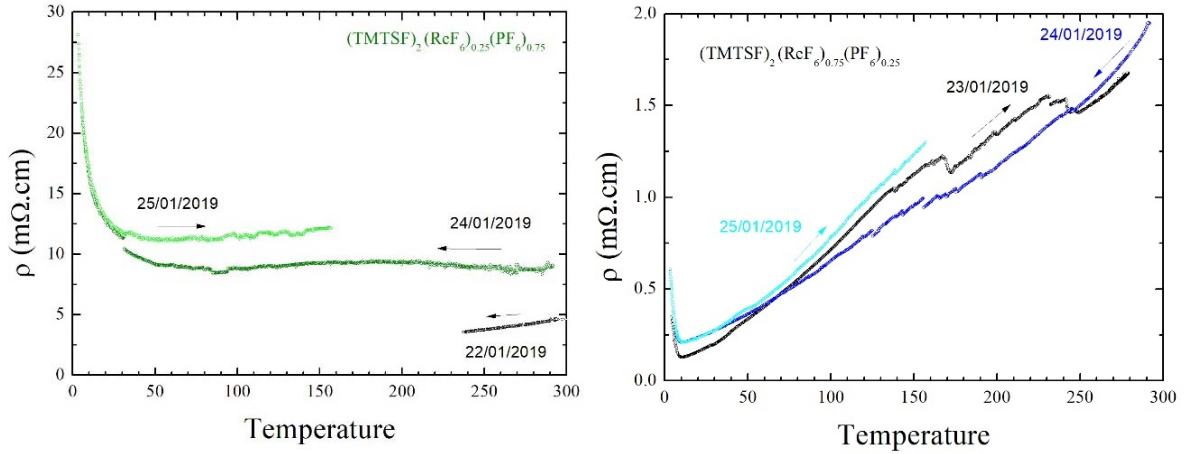


Figure II.3.18 : Résistivité électrique  $\rho$  à pression ambiante en fonction de la température  $T$  (K) de  $(TMTSF)_2(ReF_6)_{0.25}(PF_6)_{0.75}$  (gauche) et de  $(TMTSF)_2(ReF_6)_{0.75}(PF_6)_{0.25}$  (droite)

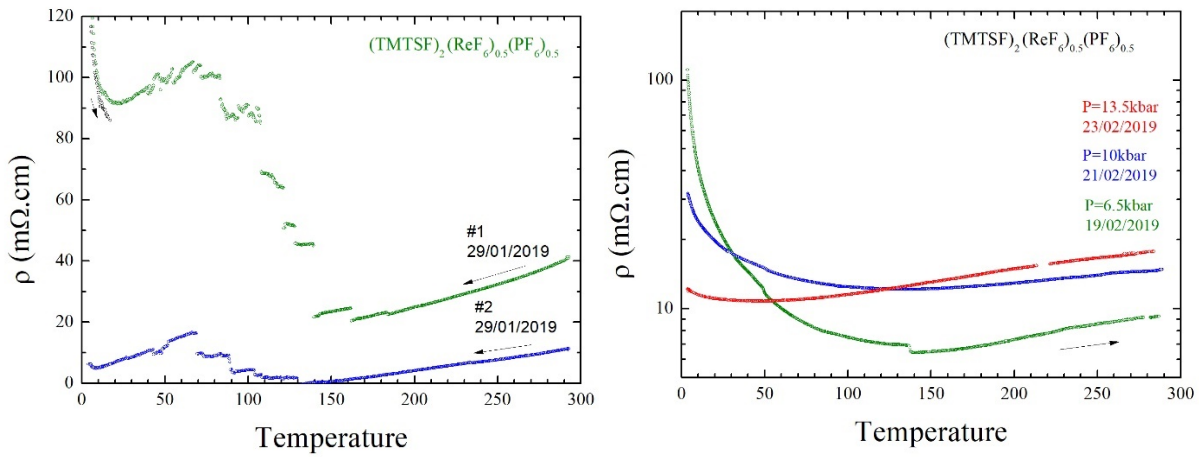


Figure II.3.19 : Résistivité électrique  $\rho$  en fonction de la température  $T$  (K) de  $(TMTSF)_2(ReF_6)_{0.50}(PF_6)_{0.50}$  à pression ambiante (gauche) et à différentes pressions (droite)

A partir de ces observations, nous avons établi sur la figure II.3.20, un diagramme de phase indiquant l'état conducteur des alliages  $(TMTSF)_2(ReF_6)_x(PF_6)_{1-x}$  en fonction du taux de chaque anion présent et de la température à pression ambiante.

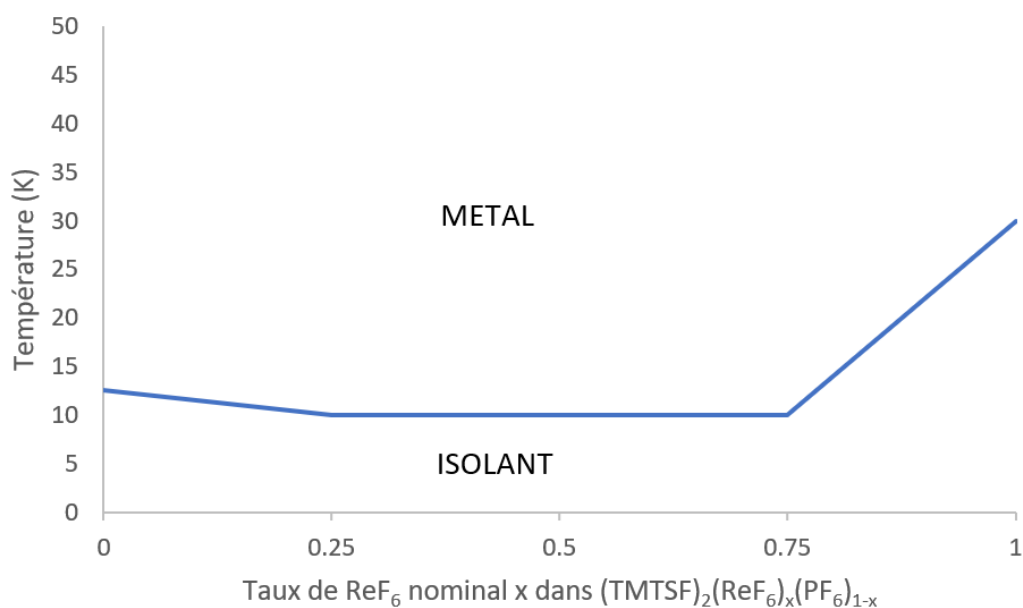


Figure II.3.20 : Diagramme de phase montrant l'état conducteur des alliages  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$  en fonction de la température à pression ambiante

### 3.3. Conclusion

Dans notre projet pour synthétiser des sels de Bechgaard contenant des anions magnétiques, nous avons utilisé deux sels précurseurs différents à base de  $\text{Re}^{\text{IV}}$  puis  $\text{Re}^{\text{V}}$  pour obtenir la phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ . Les mesures précises des distances Re-F par analyse cristallographique ont confirmé le degré d'oxydation +V du rhénium. Cette première phase de Bechgaard à anion magnétique montre un empilement de colonnes de donneurs TMTSF qui alternent régulièrement avec des contacts Se...Se courts ou longs selon l'axe d'empilement et légèrement plus courts latéralement. Des mesures de susceptibilité magnétique, de conductivité, de XANES et de Raman ont montré un comportement instable de cette phase à basse température vers 150 K, lié à un transfert de charge entre le donneur TMTSF et l'anion, entraînant l'oxydation des TMTSF et la réduction du  $\text{Re}^{\text{V}}$  en  $\text{Re}^{\text{IV}}$ . Ce changement d'oxydation au sein de l'anion provoque une augmentation des distances Re-F au sein du matériau et donc la destruction des cristaux et plus particulièrement les gros échantillons. Cette phase présente cependant un comportement métallique fort à température ambiante de 600 S/cm puis une transition métal-isolant vers 30K. Nous avons aussi remarqué une plus grande stabilité des cristaux de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  à basse température lorsqu'ils sont enduits d'huile car celle-ci exerce en refroidissant, une pression qui stabilise les cristaux. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre a confirmé l'état instable avec l'apparition de nouveaux pics de diffraction réversibles vers 175 K, pic dont la nature n'a pas encore pu être expliquée.

Parallèlement, pour stabiliser la phase pure  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , les phases alliages  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ , avec un taux nominal de chaque précurseur  $\text{ReF}_6^-/\text{PF}_6^-$  de 0.75/0.25, 0.5/0.5 et 0.25/0.75 ont été

préparées. Les nouvelles phases dont la composition est proche du taux initial de précurseurs sont plus stables à basse température que leur homologue contenant 100% de rhénium.

Comme pour les phases alliages à base de Ta et P, nous avons déterminé des équations de proportionnalité entre le taux du métal inséré dans les structures et le volume de la maille cristalline.

En ce qui concerne le caractère conducteur des phases alliages  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_x(\text{PF}_6)_{1-x}$ , la phase nominale contenant le plus de Re (0.75) est plus conductrice avec environ 500 S/cm que les deux sels contenant 25% et 50% de Re ( $\approx 100$  S/cm). On observe également pour ces phases une transition métal-isolant vers 10 K comme pour la phase contenant 100% de rhénium.

## 4. Des composés inattendus

Comme dans toute synthèse de composés, la maîtrise du processus de synthèse n'est jamais totalement acquise et de nombreux matériaux nouveaux sont ainsi obtenus de manière inattendue. Les composés présentés ci-dessous sont issus des processus de synthèse par électrocristallisation pour obtenir les sels de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$  et ont donné lieu à de nouvelles phases, où pour les deux premières la détermination de la nature du matériau formé a été parfois hésitante.

### 4.1. Synthèse et étude structurale de $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Lors de la synthèse par électrocristallisation à 3 °C de TMTSF avec  $(\text{PPN})_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  en solution dans un mélange d'acétonitrile et de 1,1,2-trichloroéthane, deux sortes de cristaux ont été obtenues : des petites aiguilles noires correspondant à la phase de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_6$  discutée précédemment et des petits cubes noirs de formule  $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  où le rhénium est resté au degré d'oxydation +IV. Les chlorures proviennent du solvant trichloré et sont venus se substituer aux fluorures initialement coordonnés au rhénium.

Le composé cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P-1$  avec 1.5 donneur et un demi anion  $\text{ReCl}_2\text{F}_4^{2-}$  indépendant, l'atome de rhénium étant positionné sur un centre d'inversion, donnant le matériau de stœchiométrie 3:1,  $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

Lors de la résolution de structure, un des trois fluorures indépendants de l'anion s'agitait négativement et son remplacement par un ion chlorure a permis de diminuer le facteur d'accord R1 de plus de 1% tout en satisfaisant une distance de liaison qui aurait été élevée pour un fluor et qui est plutôt cohérente pour un chlore avec une distance Re-Cl de 2.32 Å. De plus, des résidus avec quatre faibles pics de densité électronique autour d'un centre d'inversion (en  $0 \frac{1}{2} 0$ ) ont été identifiés mais sans pouvoir placer de façon pertinente une demi molécule d'acétonitrile sur cette position spéciale. Probablement, qu'un enregistrement sur un diffractomètre plus récent aurait amélioré les données mais comme cette phase n'était pas souhaitée et qu'elle ne présente pas de propriétés physiques intéressantes, nous n'avons pas poussé l'investigation. Donc le logiciel PLATON/SQUEEZE a été utilisé pour intégrer cette contribution électronique dans les facteurs de structure calculés: SQUEEZE a détecté la présence de 25 électrons dans un volume de 49 Å<sup>3</sup>, ce qui correspond approximativement à la présence d'une molécule de CH<sub>3</sub>CN (22 électrons) dans la maille. Cette molécule non positionnée cristallographiquement (mais dont l'origine se trouve en  $0, 0.5, 0$ ) a été ajoutée à la formule finale du matériau.

Dans l'anion, les distances Re-F sont égales à 1.951(3) Å et 1.953(3) Å (Figure II.4.1) et sont en accord avec celles observées sur les deux sels précurseurs de  $(\text{PPN})_2\text{ReF}_6\cdot x(\text{H}_2\text{O})$  ( $x = 0, 1$ ) ou  $(\text{TMTTF})_2\text{ReF}_6$  où le rhénium a conservé sa charge +IV. On peut donc conclure que le rhénium de notre composé est aussi à l'état d'oxydation +IV et que l'anion est un dianion  $\text{ReCl}_2\text{F}_4^{2-}$ . Cet anion a été précédemment synthétisé à partir d'un mélange de pastilles de  $\text{K}_2\text{ReF}_6$  et  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  chauffées à 350°C puis isolé par HPLC et caractérisé

par spectrométrie UV-Visible par H. Mueller et M. Idilbi<sup>120</sup> mais aucune structure cristallographique contenant ce dianion n'est répertoriée sur la CSD.

Un résumé des paramètres de maille est présenté dans le Tableau II.4.1 : on retrouve des paramètres de maille a, b, et c et des caractéristiques structurales similaires à la phase (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O. Ainsi, le donneur centrosymétrique B comprenant les atomes Se5-Se6 est pris en sandwich entre deux donneurs équivalents non centrosymétriques A, comprenant les atomes Se1-Se2-Se3-Se4, créant une unité trimérique.

Formule	C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> NReSe <sub>12</sub>
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Température (K)	150
a (Å)	7.9969(7)
b (Å)	11.072(1)
c (Å)	13.171(1)
α (°)	77.707(9)
β (°)	75.377(7)
γ (°)	73.42(1)
V (Å <sup>3</sup> )	1068.9(2)
Z	1
R1 [I > 2σ(I)]	0.0358

Tableau II.4.1 : Paramètres cristallins et facteur d'accord à 150 K de la structure de (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CN

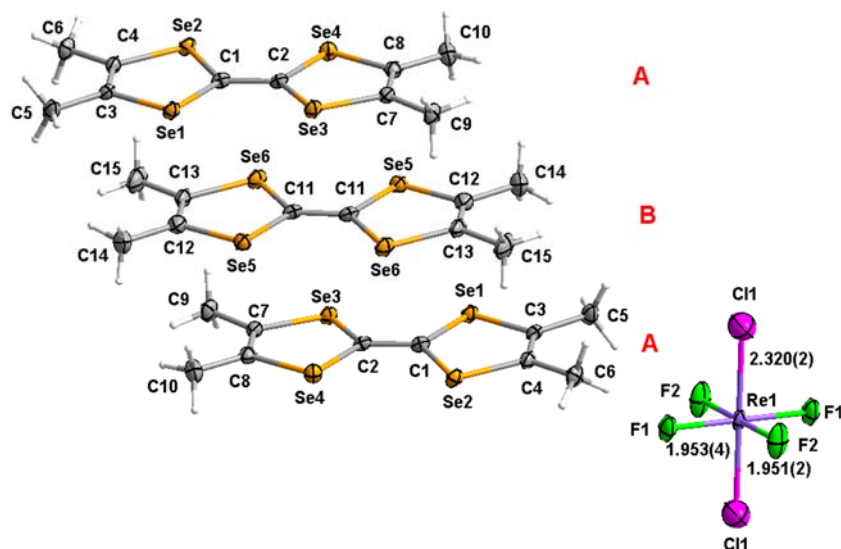


Figure II.4.1: Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) et indication des distances de liaisons Re-F et Re-Cl de (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CN (le CH<sub>3</sub>CN n'est pas visible puisqu'il a été squeezé)

Par contre, à l'inverse des phases (TMTXF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, la distance de liaison centrale C11-C11 du donneur centrosymétrique B est nettement inférieure à celle du donneur A (Tableau II.4.2) suggérant que le donneur B est moins, voire n'est pas oxydé par rapport au donneur A. Sachant que les TMTSF sont associés à un dianion, la charge +2 est répartie sur les trois donneurs (deux donneurs A et un donneur B) et on

<sup>120</sup> H. Mueller and M. Idilbi. *Fresenius, J. of Anal. Chem.*, 1998, **360**(6), 729-731.

peut supposer que le donneur A est complètement oxydé en radical cation +1 et le donneur B n'est pas du tout oxydé et est resté à l'état neutre. De ce fait, on peut penser que ce matériau sera isolant.

(TMTSF) <sub>3</sub> ReCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub>		TMTSF <sup>(ce travail)</sup>	
A	C1—C2	1.389(7)	1.338(3)
	Se1—C1	1.867(5)	1.896(2)
	Se2—C1	1.864(5)	1.903(3)
	Se3—C2	1.868(5)	
	Se4—C2	1.865(5)	
B	C11—C11*	1.34(1)	
	Se5—C11	1.895(5)	
	Se6—C11	1.899(5)	

Tableau II.4.2: Distances de liaisons sélectionnées C=C and C-Se pour (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CN et TMTSF à 150K

Au sein du trimère (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CN, les donneurs s'empilent en colonne selon l'axe *b* avec un recouvrement décalé de type liaison sur cycle. Chaque trimère s'empile en zigzag par rapport au trimère voisin et selon l'enchaînement observé dans les phases de (TMTXF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, à savoir A-B-A-A-B-A-A-B-A-etc. avec une chaîne de donneur par maille unitaire.

Dans le trimère (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CN, les contacts intermoléculaires Se...Se sont de l'ordre de 3.883-3.949 Å alors qu'ils sont bien plus courts de 3.468 et 3.634 Å entre deux donneurs A-A de deux trimères voisins selon l'axe d'empilement *b* (Figure II.4.2), ce qui est lié au degré d'oxydation +I des deux donneurs A-A tandis que le donneur B neutre n'interagit pas ou peu avec les donneurs oxydés voisins.

Quelques contacts latéraux Se...Se selon l'axe *a* sont également plus courts que les contacts intra-trimères avec des distances de 3.6718(8) Å entre deux trimères B-B et 3.7575(8) Å entre deux trimères A-A (Figure II.4.3).

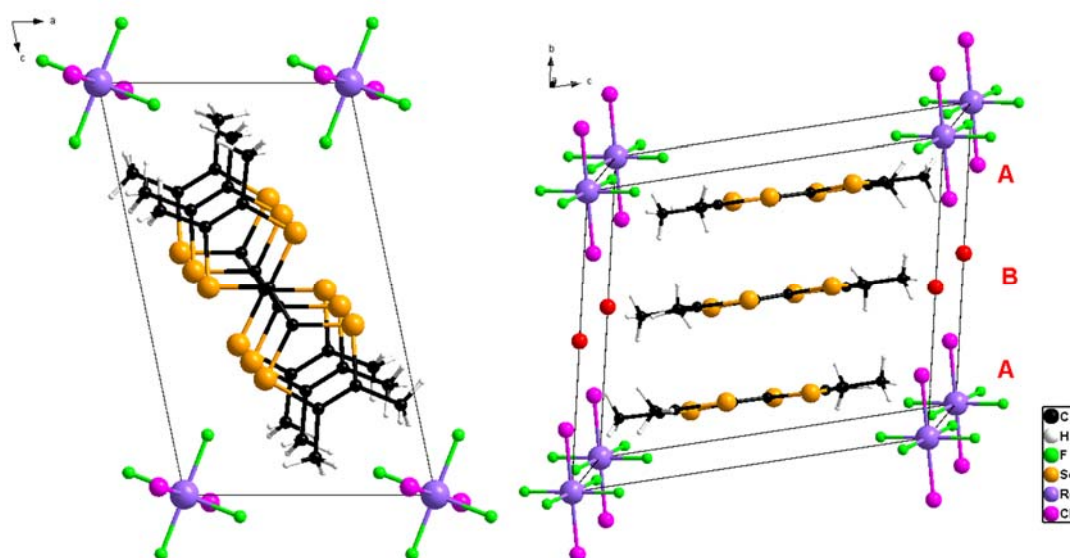


Figure II.4.2 : (gauche) Vue selon l'axe *b* de l'empilement des donneurs et la ségrégation organique-inorganique de (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CN ; (droite) Vue de l'empilement des donneurs par rapport aux anions et au solvant (symbolisé par une sphère rouge sur les axes de la maille)

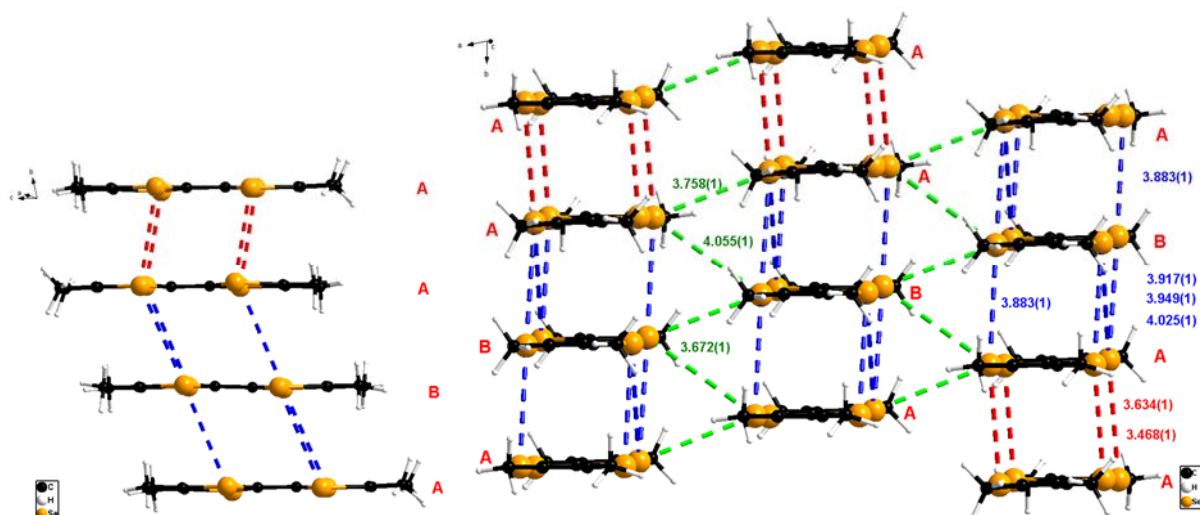


Figure II.4.3 : Empilement des donneurs dans  $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  montrant les contacts Se...Se dans et entre les trimères : en bleu, les contacts intra-trimères (3.883-3.949 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères selon  $b$  (3.468-3.634 Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon  $a$  (3.672-3.758 Å)

Comme pour les autres structures, il existe plusieurs contacts intermoléculaires de type hydrogène entre les atomes de fluor et de chlore et les atomes d'hydrogène des groupements méthyle compris entre 2.306(4) Å et 2.670(3) Å pour les contacts fluorés. Ils sont en revanche supérieurs à la somme des rayons de van der Waals (2.95 Å) pour les contacts chlorés avec des valeurs de 2.975(2) Å et 3.093(2) Å (Figure II.4.4 et Tableau II.4.3). Etant donné que la molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}$  manquante cristallographiquement était positionnée au centre des arêtes de la maille sur l'axe  $b$  entre deux atomes de chlore de deux anions, on peut supposer que ceux-ci formaient des interactions  $\text{Cl}\dots\text{H}$  avec les molécules de solvant. De même, les contacts  $\text{F}\dots\text{H}$  ne concernent que les donneurs A puisque le donneur B, placé au centre de la maille, est trop éloigné des anions positionnés aux sommets de la maille (Figure II.4.2).

La force des interactions hydrogène peut être quantifiée par un coefficient de réduction RR (reduction ratio) équivalent au ratio de la distance d'interaction  $\text{X}\dots\text{H}$  sur la somme des rayons de van der Waals des deux atomes interagissant :

$$\text{RR} = (d_{\text{X}\dots\text{H}}) / (\sum (r_{\text{vdW X}} + r_{\text{vdW H}}))$$

Plus RR est petit, plus l'interaction hydrogène est forte. On peut remarquer que les deux contacts  $\text{H}\dots\text{F}$  les plus forts ( $\text{RR} = 0.86\text{-}0.91$ ) appartiennent au même TMTSF et forment une pince à sept atomes avec l'atome F1 de l'anion. Egalement, les deux contacts suivants ( $\text{RR} = 0.92$ ) appartiennent à un deuxième TMTSF placé sous le précédent TMTSF et forment une pince similaire avec ce même atome F1 (Figure II.4.4).



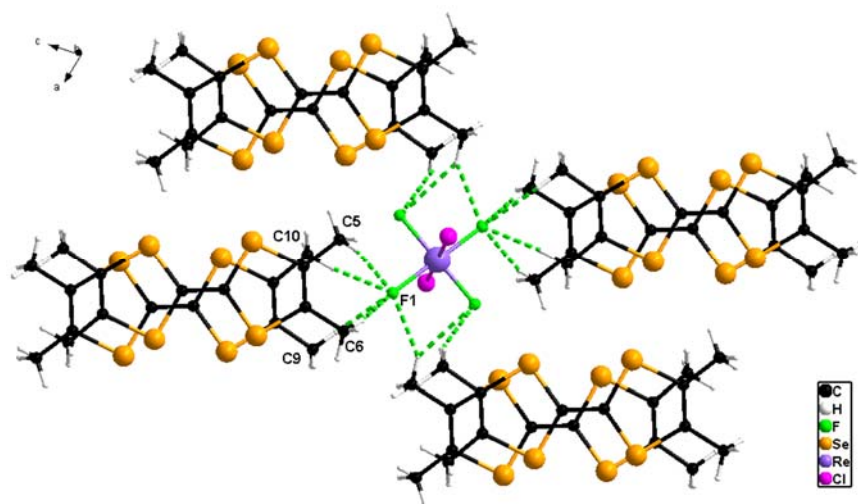


Figure II.4.4: Liaisons hydrogène dans  $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  dans le plan  $ac$  avec des distances C-H...F comprises entre 2.306 et 2.670 Å.

C—H.....F	d (H.....F) Å	RR	C—H.....Cl	d (H.....Cl) Å	RR
C6—H6A.....F1	2.306(4)	0.86	C6—H6B.....Cl1	2.975(2)	1.00
C5—H5C.....F1	2.424(3)	0.91	C5—H5C.....Cl1	3.093(2)	1.05
C9—H9A.....F1	2.459(3)	0.92			
C10—H10A.....F1	2.466(3)	0.92			
C9—H9B.....F2	2.504(4)	0.94			
C6—H6B.....F1	2.527(3)	0.95			
C6—H6B .....F2	2.670(3)	1.00			

Tableau II.4.3 : Distances de liaisons (en Å) hydrogène entre les atomes de fluor et de chlore de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans  $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

#### 4.2. Synthèse et étude structurale de $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ce composé est issu de l'électrocrystallisation à 20°C de  $(\text{PPN})_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  préalablement oxydé seul pendant cinq jours à 10  $\mu\text{A}$  en solution dans le dichlorométhane, puis auquel a été ajouté du TMTSF avec une intensité de courant réduite à 1-2  $\mu\text{A}$  pendant quinze jours. Le but était d'obtenir la phase Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_6$  mais c'est un nouveau matériau à base d'oxychlorures et d'ions rhénate à différents degrés d'oxydation qui a été obtenu :  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Sans doute que la présence d'eau et d'oxygène dans le milieu, même si le mélange solvant-donneur-sel précurseur a été dégazé à l'argon avant l'électrocrystallisation, a favorisé l'insertion d'oxygène dans l'anion. Les chlorures proviennent du solvant chloré.

Lors de la résolution de structure, la détermination de l'anion  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5]^{2-}$  a été relativement simple d'après les distances de liaison (Figure II.4.5-bas) qui sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature

(CSD) pour le sel de  $[\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{CH}_3]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5]^{121}$ . En revanche, la détermination du 2<sup>ème</sup> anion hexacoordiné a été plus complexe : cet anion est positionné sur un élément de symétrie avec deux distances Re-Cl de 2.357(4) Å et 2.360(4) Å, une distance double Re-O de 1.66(2) Å et une dernière distance de 2.25(1) Å pour laquelle il a fallu déterminer la nature de l'atome lié au rhénium. J'ai tout d'abord affiné la structure avec un atome de chlore qui s'agitait de façon nettement plus élevée que ses congénères voisins, puis j'ai testé l'affinement avec un fluor dont l'agitation était correcte mais la distance de liaison anormalement longue pour une distance Re-F (Re au degré +IV ou +V). Nous avons donc émis l'hypothèse d'avoir les 3 degrés d'oxydation du rhénium dans notre matériau avec la formule  $(\text{TMTSF})_5(\text{Cl}_4\text{ORe}^{\text{V}}\text{ORe}^{\text{VII}}\text{O}_3)_2(\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}_4\text{F}) \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Quelques recherches sur la base de données de Cambridge (CSD) a permis de recenser plusieurs structures contenant le motif  $\text{ReCl}_4\text{O}$  coordonné à un autre substituant. Liz Tadeusz et Malgorzata Holynska<sup>121</sup> ont décrit et caractérisé par diffraction des rayons X, la décomposition des pentachlorooxidorhénates (rhénium au degré +VI) en différents anions  $[\text{Re}^{\text{VO}}\text{Cl}_4\text{X}]^-$  (X= molécule de solvant) ou  $[\text{Cl}_4\text{ORe}^{\text{V}}\text{ORe}^{\text{VII}}\text{O}_3]^{2-}$  ou  $[\text{Re}^{\text{VO}}\text{Cl}_5]^{2-}$  ou  $[\text{Re}^{\text{VO}}\text{Cl}_4]^-$ . L'analyse des distances de liaison dans la structure  $[\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{ReOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$  et d'autres structures contenant un solvant oxygéné ont permis de mettre en évidence une distance simple Re-O de 2.26 Å pour un oxygène provenant d'une molécule d'eau ou de méthanol. D'ailleurs, la distance simple centrale Re-O de l'anion  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5]^{2-}$  est également longue à 2.12(1) Å. En accord avec ces valeurs, j'ai donc finalisé la structure de notre composé avec l'anion  $[\text{Re}^{\text{VO}}\text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O}]^-$  en remplaçant lors de l'affinement de structure, le fluor précédemment positionné par un oxygène. Cependant, au vu de la qualité de l'enregistrement des données, il n'a pas été possible de positionner les deux hydrogènes par synthèse de Fourier Difference sur l'oxygène. Les programmes d'affinement WINGX et Olex ont chacun proposé deux positions possibles et différentes : les positions des H fournies par WINGX semblaient aberrantes car orientés vers les deux atomes de chlore de ce même anion  $[\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}]^-$  auquel l'oxygène de l'eau est attaché tandis que les deux positions d'hydrogène proposées par Olex2 sont orientées vers deux atomes d'oxygène de deux anions voisins  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5]^{2-}$  et tout en respectant les conditions de distances et d'angles (Figure II.4.5). Ces hydrogènes étant positionnés sur un oxygène d'un plan miroir, ils sont désordonnés sur deux positions. Bien sûr ces positions n'étant pas déterminées en fonction de leur densité électronique, leur discussion doit être limitée et un enregistrement à basse température sur un diffractomètre plus récent permettrait certainement d'ôter le doute sur leurs positions.

De plus des molécules de dichlorométhane sont présentes dans la structure cristalline : une molécule bien définie et une autre désordonnée (avec un Cl positionné sur un axe 2) et dont le taux d'occupation a été affiné à 0.45, puis fixé à 0.5 pour avoir une formule entière  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Donc à partir d'un  $\text{Re}^{\text{IV}}$ , nous avons obtenu une phase contenant deux degrés d'oxydation du rhénium,  $\text{Re}^{\text{V}}$  et  $\text{Re}^{\text{VII}}$ .

---

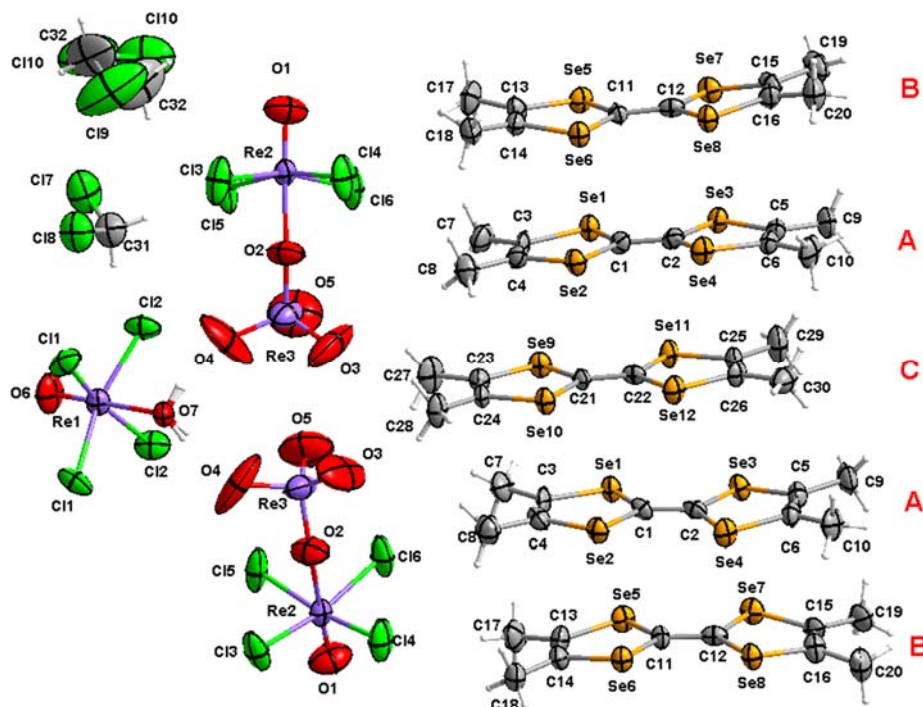
<sup>121</sup> M. Holynska, L. Tadeusz, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **419**, 96-104.

Ce matériau qui cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique orthorhombique  $Pbcm$  et dont les paramètres de maille sont définis dans le Tableau II.4.4, est composé dans l'unité asymétrique de : deux donneurs en position générale (nommés A et B), un demi donneur positionné sur un plan miroir (nommé C), un dianion  $[Re_2Cl_4O_5]^{2-}$ , un demi anion  $[ReOCl_4, H_2O]^- \cdot 1.5 CH_2Cl_2$ .

Les distances de liaison centrale C=C (Tableau II.4.5) sont toutes supérieures à 1.38 Å et on peut supposer, bien que la précision sur ces distances soit faible, que les trois donneurs sont complètement oxydés en radical cation +1. Dans la formule,  $(TMTSF)_5(Re_2Cl_4O_5)_2, (ReOCl_4, H_2O) \cdot 3 CH_2Cl_2$ , la charge +5 des cinq donneurs est donc bien compensée par les deux dianions  $[Re_2Cl_4O_5]^{2-}$  et l'anion  $[ReOCl_4, H_2O]^-$  et confirme donc les degrés d'oxydation attribués aux atomes de rhénium.

Formule	$C_{53}H_{68}Cl_{18}O_{12}Re_5Se_{20}$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Pbcm$
Température (K)	293
a (Å)	11.803(1)
b (Å)	22.782(3)
c (Å)	36.783(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	9891(2)
Z	4
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0614

Tableau II.4.4 : Paramètres cristallins et facteur d'accord à 293K de la structure de  $(TMTSF)_5(Re_2Cl_4O_5)_2(ReOCl_4, H_2O) \cdot 3 CH_2Cl_2$



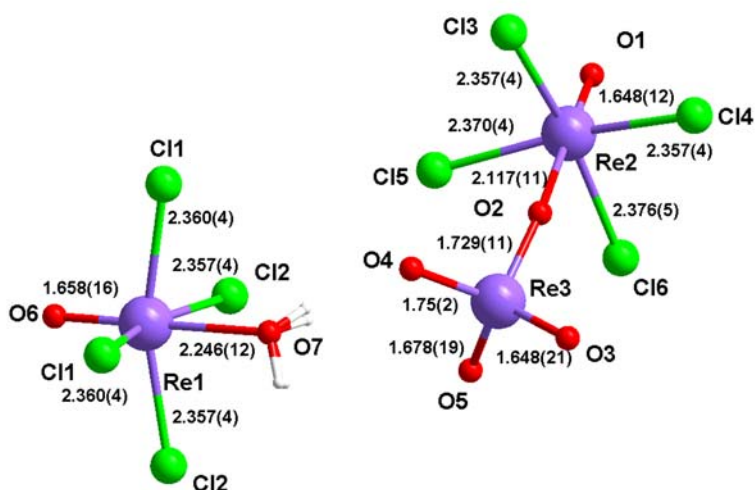


Figure II.4.5 : (Haut) Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H); (bas) Distances de liaison dans les anions de  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2, (\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O})$		$\text{TMTSF}^{24}$	
A	C1—C2	1.41(2)	1.347(9)
	Se1—C1	1.85(1)	1.907(8)
	Se2—C1	1.86(1)	1.886(7)
	Se3—C2	1.86(1)	
	Se4—C2	1.85(1)	
B	C11—C12	1.42(2)	
	Se5—C11	1.87(1)	
	Se6—C11	1.85(1)	
	Se7—C12	1.85(1)	
	Se8—C12	1.85(1)	
C	C21—C22	1.39(2)	
	Se9—C21	1.88(2)	
	Se10—C21	1.87(2)	
	Se11—C22	1.85(1)	
	Se12—C22	1.85(1)	

Tableau II.4.5: Distances de liaisons sélectionnées C=C and C—Se (Å) pour  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  et TMTSF à 293K

Malgré l'association avec plusieurs anions et plusieurs molécules de solvant, les donneurs TMTSF s'empilent dans la maille selon l'axe  $c$  mais avec une nette ségrégation entre les donneurs et les anions/solvants : les colonnes de donneurs alternent avec les colonnes d'anions/solvants dans la direction des axes  $a$  et  $b$  (Figure II.4.6) ne laissant aucune interaction possible entre les donneurs selon l'axe  $a$ .

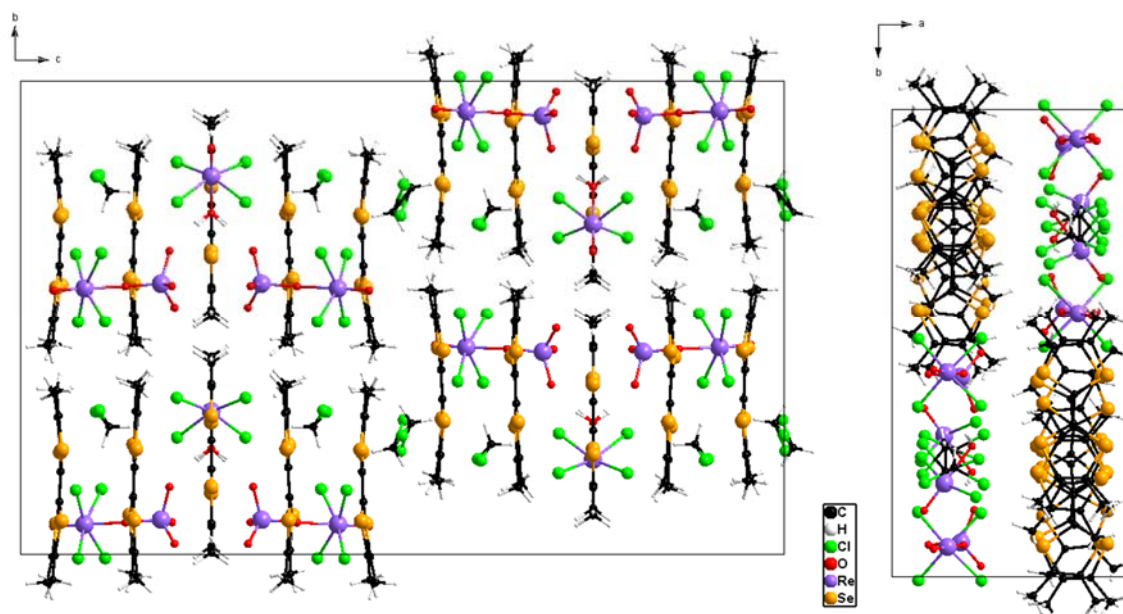


Figure II.4.6 : (gauche) Vue selon  $a$  montrant l'empilement des TMTSF selon l'axe  $c$  ; (droite) Vue selon  $c$  montrant la ségrégation entre les donneurs et les anions dans  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}).3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Dans une colonne de donneurs, le donneur C parfaitement plan puisque positionné sur un plan miroir perpendiculaire à l'axe  $c$  est entouré par deux donneurs A eux-mêmes entouré par un donneur B selon l'axe  $c$ . Les donneurs s'empilent donc par 5 selon l'enchaînement BACAB et le motif suivant BACAB est décalé d'un demi donneur dans la direction de l'axe  $b$ . Les donneurs A et B sont légèrement courbés et leurs cœurs TSF se rapprochent pour former des contacts courts Se...Se compris entre 3.511(2) Å et 3.569(2) Å. De ce fait, le cœur TSF du donneur A s'éloigne du donneur C et forment des contacts plus longs à partir de 3.893(2) Å. Juste pour confirmer le décalage du motif BACAB suivant, des contacts Se...Se à partir de 4.171(2) Å sont observés entre les deux donneurs B de deux motifs BACAB consécutifs (Figure II.4.7).

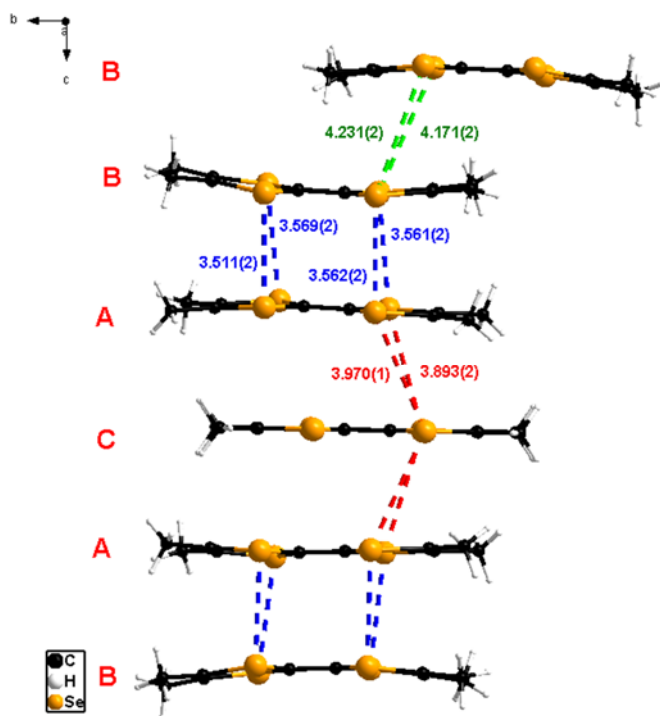


Figure II.4.7 : Empilement des donneurs selon  $c$  dans  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}).3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  montrant les contacts Se...Se : en bleu, les contacts les plus courts (3.51-3.57 Å) ; en rouge les contacts entre donneurs A et C (3.89-3.97 Å) ; en vert, les contacts inter-pentamères (> 4.17 Å)

Dans la maille, la structure est rigidifiée par la présence de nombreux contacts entre les atomes d'hydrogène des groupements méthyle des trois donneurs et les atomes d'oxygène et de chlore des anions et solvants de l'ordre de 2.44(2) Å et 2.76(7) - 2.93(7) Å (Figure II.4.8 et Tableau II.4.6) respectivement. Egalement, les anions et les molécules de dichlorométhane interagissent entre eux grâce aux contacts hydrogène-chlore (2.73(2)-2.90(2) Å) et des ratios de réduction RR similaires aux contacts avec les donneurs: c'est notamment le dichlorométhane désordonné qui assure le contact selon l'axe  $c$  avec l'anion voisin de la série des cinq donneurs suivants (C-H32a...Cl3). Si les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont correctement positionnés, ils peuvent interagir avec des contacts très courts (RR = 0.70-0.71) avec deux atomes d'oxygène de deux anions voisins assurant ainsi la cohésion entre les trois anions.

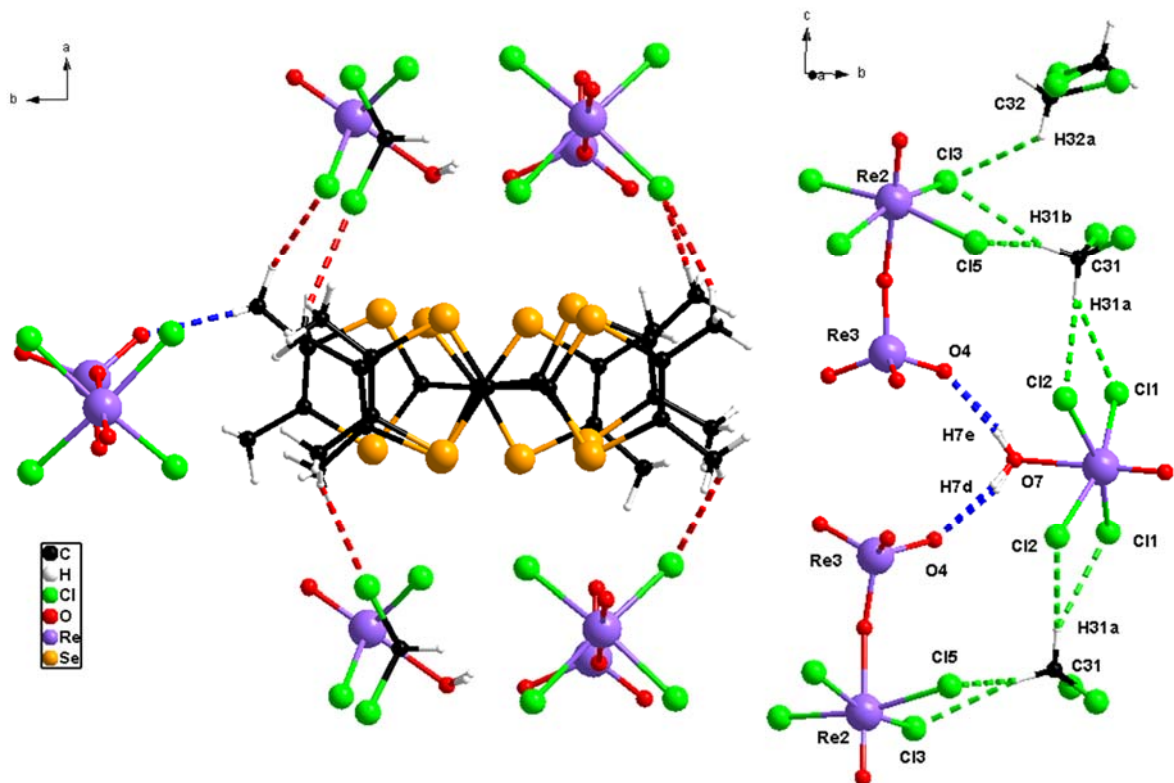


Figure II.4.8 : Liaisons hydrogène dans  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}).3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  montrant les contacts X-H...Cl/O entre les donneurs et anions ou solvants (gauche) et entre les anions et solvants (droite): en bleu, les contacts C-H...O ou O-H...O (2.44 ou 1.90-1.93 Å) ; en rouge les contacts C-H...Cl avec les TMTSF (2.76-2.93 Å) ; en vert, les contacts entre les anions et solvants (2.73-2.90 Å).

Donneur C—H.....Cl/O	d (H.....Cl / O) Å	RR	anions X.....H.....Cl / O	d (H.....Cl / O) Å	RR
C10—H10B.....Cl4	2.76(7)	0.94	C31—H31B.....Cl5	2.73(2)	0.93
C20—H20C.....Cl4	2.81(5)	0.95	C31—H31B.....Cl3	2.79(2)	0.95
C28—H28A.....Cl1	2.82(1)	0.96	C31—H31A.....Cl2	2.82(2)	0.96
C18—H18B.....Cl8	2.92(7)	0.99	C32—H32A.....Cl3	2.87(4)	0.97
C19—H19B.....Cl6	2.93(7)	0.99	C31—H31A.....Cl1	2.90(2)	0.98
C28—H28B.....O3	2.44(3)	0.90	O7—H7D.....O4	1.90(2)	0.70
C28—H28C.....O3	2.44(3)	0.90	O7—H7E.....O4	1.93(2)	0.71

Tableau II.4.6 : Distances de contacts (en Å) hydrogène entre les atomes de chlore et d'oxygène des anions et des solvants et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs et des anions et des solvants dans  $(\text{TMTSF})_5(\text{Re}_2\text{Cl}_4\text{O}_5)_2(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}).3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$



### 4.3. Synthèse et études structurales de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$

Lors de la synthèse par électrocristallisation à 20°C de  $(\text{PPN})_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  préalablement oxydé seul pendant cinq jours à 10  $\mu\text{A}$  en solution, puis auquel a été ajouté du TMTSF avec une intensité de courant réduite à 1-4  $\mu\text{A}$ , deux phases polymorphes avec l'anion  $\text{ReO}_4^-$  au lieu de  $\text{ReF}_6^-$  souhaitée ont été obtenues, dans deux solvants distincts :

- Phase 1 : plaquettes noires de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  obtenu dans un mélange de solvants de tétrahydrofurane et dichlorométhane
- Phase 2 : prismes noirs de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  obtenu dans un mélange de solvants d'acétonitrile et de 1,1,2 trichloroéthane

La phase 1  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  a d'abord été caractérisée à 150 K et une nouvelle maille, de volume double par rapport aux volumes des phases de Bechgaard et non référencée jusqu'à présent, a été déterminée. Sa correspondance avec la phase de Bechgaard et donc sa sensibilité à la température et à la pression nous ont fait réaliser des expériences supplémentaires à différentes températures.

La phase 2  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  est une phase nouvelle avec une organisation structurale différente des phases de Bechgaard.

#### 4.3.1. Caractérisation structurale de la phase 1 à 150 K et comparaison avec la phase à 295 K

##### a) Introduction

La phase de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ , à l'instar des anions hexafluorés centrosymétriques  $\text{XF}_6^-$ , a la particularité d'incorporer un anion non centrosymétrique positionné sur un centre d'inversion dans la structure cristalline, provoquant le dédoublement de tous les atomes d'oxygène de l'anion dans le groupe d'espace  $P-1$ . En  $P1$  cependant, à température ambiante, les oxygènes de l'anion sont désordonnés et doivent être traités aussi sur deux positions. De ce fait, cette structure est systématiquement décrite en  $P-1$ .<sup>122</sup> A basse température, cette phase subit une transition métal-isolant ( $T_{\text{AO}}$ ) à 182 K associée d'une part à la mise en ordre de l'anion  $\text{ReO}_4^-$ , dont l'orientation alterne dans les trois directions cristallographiques sous la température  $T_{\text{AO}}$ <sup>123</sup> et d'autre part à une transition de Peierls.<sup>124,125</sup> Cette mise en ordre de l'anion, accompagnée de distorsions des anions et des donneurs organiques dans la structure,

---

<sup>122</sup> G. Rindorf, H. Soling and N. Thorup, *Acta Cryst.*, 1982, **B38**, 2805-2808.

<sup>123</sup> R. Moret, J. P. Pouget, R. Comès, and K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* 1982, **49**, 1008-1012.

<sup>124</sup> G. Rindorf, H. Soling and N. Thorup, *Acta Cryst.*, 1984, **C40**, 1137-1139.

<sup>125</sup> C S Jacobsen, H J Pedersen, K Mortensen, G. Rindorf, N. Thorup, J B Torrance and K Bechgaard, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, **15** 2651-2663

induit la formation d'une superstructure caractérisée par un doublement des trois directions cristallographiques. Ces différents paramètres cristallins sont indiqués dans le tableau II.4.7 pour les phases à température ambiante et à 120 K, sous pression atmosphérique.

120 K <sup>124</sup>	182 K	295 K <sup>122,124</sup>
ISOLANT	Semi-conducteur non magnétique	METAL
a=14.295(3) b=15.419(2) c=26.649(3) $\alpha=83.96(1)$ $\beta=88.75(1)$ $\gamma=69.39(1)$ V=5466.64		a=7.284(3) b=7.751(1) c=13.483(1) $\alpha=83.23(1)$ $\beta=86.56(2)$ $\gamma=70.08(2)$ V=710.5

Tableau II.4.7 : Paramètres cristallins de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> en fonction de la température avec la nature physique du matériau à pression ambiante.

Pour information, à 120 K, la première structure de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub><sup>122</sup>, avait été décrite avec des paramètres de maille analogues à ceux de la phase à 295K (a=7.154 Å, b=7.710 Å, c=13.310 Å,  $\alpha = 83.88^\circ$ ,  $\beta = 88.41^\circ$ ,  $\gamma = 69.12^\circ$ , V= 681.9 Å<sup>3</sup>) avec un modèle moyen de structure bien que les paramètres doublés de la superstructure aient été indiqués. Dans une autre publication, la superstructure à 120 K avec les paramètres de maille doublés selon les trois axes et donc un volume octuplé <sup>124</sup>(Tableau II.4.7 et Tableau II.4.9-colonne 4), aurait dû être décrite avec huit donneurs TMTSF et quatre anions ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> indépendants. Cependant, pour faciliter la comparaison avec la structure à température ambiante et la première structure moyenne à 120 K, et du fait que les trois paramètres de maille sont doublés, N. Thorup *et al* ont choisi de décrire la structure avec un groupe d'espace non conventionnel en triclinique faces centrées *F*-1 avec deux donneurs TMTSF et un anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> indépendants.

Notre phase 1 de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> obtenue par hasard lors de nos tentatives à synthétiser (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub>, a été analysée par diffraction des rayons X en premier lieu à 150 K. Les paramètres de maille de cette phase sont complètement différents des structures déjà référencées et correspondent à un volume double de la phase de Bechgaard à température ambiante (maille HT pour maille haute température ou dans ce cas température ambiante). Notre phase, que nous définirons comme la maille de température intermédiaire (ou maille IT) cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 avec deux donneurs TMTSF pour un anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> indépendants. Au premier abord, les quatre atomes d'oxygène de l'anion semblent ordonnés puisque leurs agitations thermiques semblent normales (Figure II.4.7-gauche). Cependant, quatre forts pics de résidus de densité électronique sont observés autour de l'anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> en forme tétraédrique, indiquant la présence d'un léger désordre autour de l'anion. Ce désordre a été affiné et le taux d'occupation de chaque atome d'oxygène a convergé avec un ratio de 0.84(A)/0.16(B) (Figure II.4.7-droite).

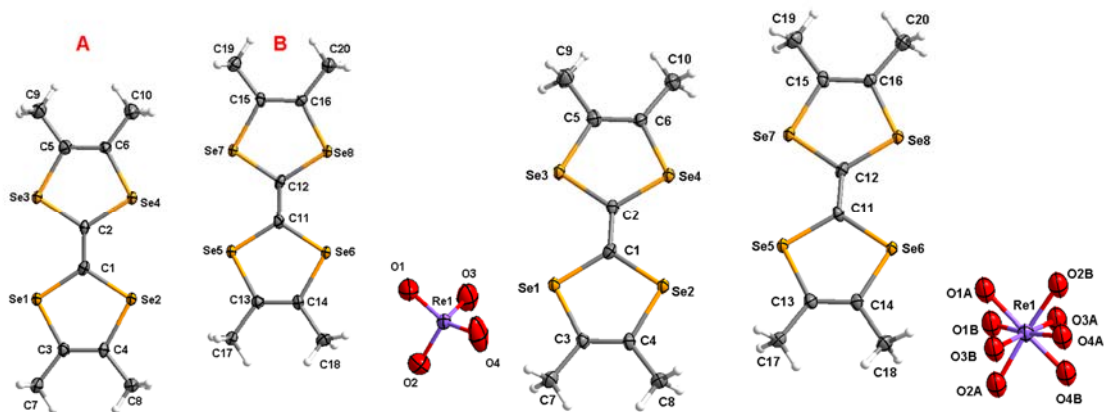


Figure II.4.7 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de la phase 1 (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 150K avec l'anion ordonné (gauche) et désordonné (droite).

Les paramètres de la maille IT sont notés dans le Tableau II.4.9-colonne 3 et correspondent à la maille réduite de la surstructure décrite par N. Thorup *et al.*,<sup>124</sup> où les paramètres de maille sont tous doublés et où l'anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> est complètement ordonné à 120 K (Tableau II.4.9 - colonne 4)(maille BT pour maille basse température). Notre maille IT de 1375 Å<sup>3</sup> est elle-même une surstructure de la maille HT de la phase de Bechgaard : en appliquant les matrices de conversion ci-dessous déterminées avec le programme PLATON, on peut passer de notre maille IT à la maille HT ou de la maille BT à la maille IT, en conservant le groupe d'espace *P*-1.

Maille BT (120 K)		$\begin{bmatrix} -0.5 & 0.5 & 0 \\ 0.5 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0.5 & -0.5 \end{bmatrix}$	Maille IT (150 K)		$\begin{bmatrix} -0.5 & 0.5 & 0 \\ 0.5 & 0.5 & 0 \\ 0.5 & 0.5 & -1 \end{bmatrix}$	Maille HT (150 K)	
14.30	83.96		8.48	69.06		7.17	83.53
15.42	88.75		12.25	75.10		7.73	87.94
26.65	69.39		14.66	85.39		13.36	69.32
5466.6			1374.8			687.4	

Tableau II.4.8 : De gauche à droite, paramètres des mailles BT, IT et HT avec les matrices de conversion pour passer d'une maille à l'autre (dans le sens de gauche à droite)

Formule	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ReSe <sub>8</sub> (notre travail)	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ReSe <sub>8</sub> (ref 122)	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ReSe <sub>8</sub> (notre travail)	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ReSe <sub>8</sub> (ref 124)	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ReSe <sub>8</sub> (notre travail)
Phase	HT	HT	IT	BT	IT
Température (K)	295	295	150	120	100
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>F</i> -1	<i>P</i> -1
a (Å)	7.2815(2)	7.284(3)	8.4819(3)	14.295(3)	8.4567(5)
b (Å)	7.7388(2)	7.751(1)	12.2544(4)	15.419(2)	12.203(1)
c (Å)	13.4761(4)	13.483(1)	14.6567(5)	26.649(3)	14.681(1)
α (°)	83.296(2)	83.23(1)	69.058(3)	83.96(1)	68.550(8)
β (°)	86.541(2)	86.56(2)	75.099(3)	88.75(1)	75.191(6)
γ (°)	70.198(2)	70.08(2)	85.392(3)	69.39(1)	85.361(6)
V (Å <sup>3</sup> )	709.42(4)	710.5	1374.83(9)	5466.64	1363.1(2)
Z	1	1	2	8	2
R1 [I > 2σ(I)]	0.0462	0.045	0.0437	0.0520	0.0482

Tableau II.4.9 : Paramètres cristallins et facteurs d'accord de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 295 K, 150 K, 120 K et 100 K (référence et notre cristal).

A 150 K, sur les clichés de diffraction, on observe nettement entre les nœuds du réseau réciproque de la maille HT dans les trois directions  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  (en jaune sur la Figure II.4.8), des réflexions supplémentaires positionnées au centre du quadrillage formé par les réflexions qui indexent la maille HT. Ces tâches en plus correspondent à la surstructure observée et s'indexent parfaitement (> 98%) dans la maille IT (en vert sur la Figure II.4.8).

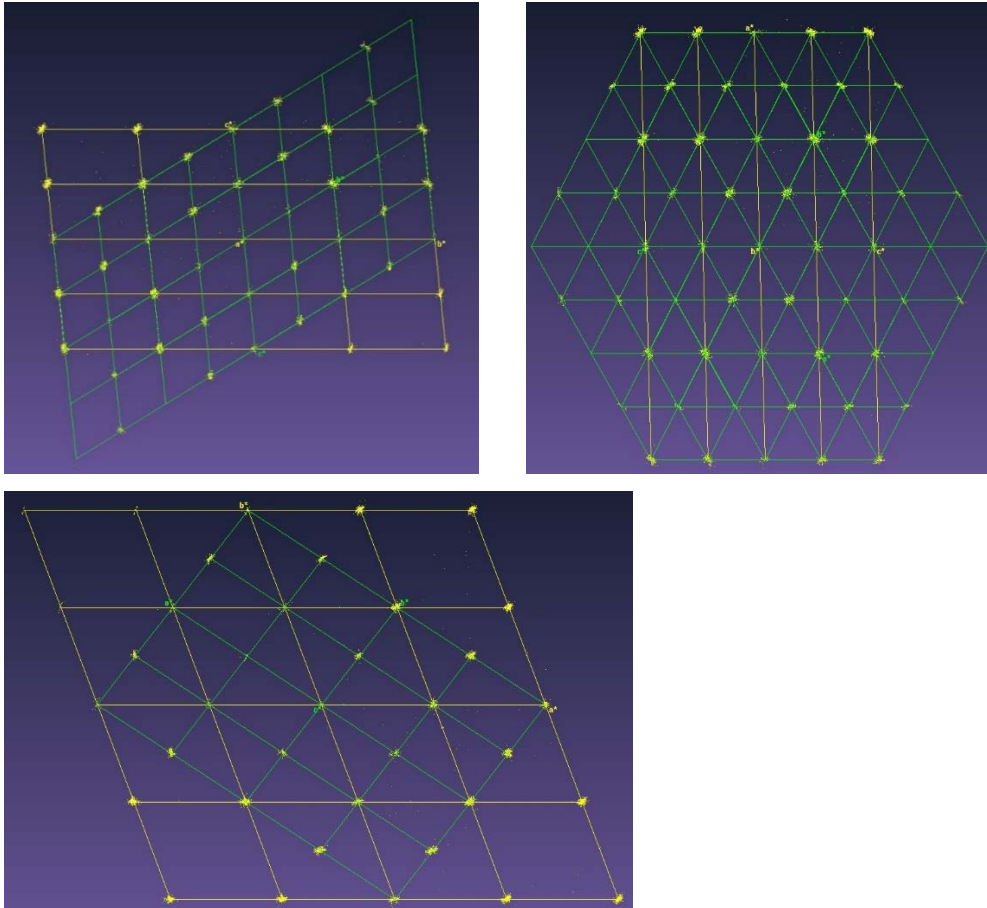


Figure II.4.8 : Clichés de diffraction (vue selon  $a^*$  (haut-gauche), selon  $b^*$  (haut-droite) et selon  $c^*$  (bas-gauche)) des nœuds du réseau réciproque de la phase IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> avec indication des mailles HT (en jaune) et IT (en vert).

Un 2<sup>ème</sup> regard sur les images d'enregistrement de cette phase a permis de constater que :

- Le cristal était parfaitement indexé à 98% dans la maille IT à  $1375 \text{ \AA}^3$
- Le programme de détermination de la maille n'a pas du tout proposé la maille HT à  $687 \text{ \AA}^3$ , ni la maille BT à  $5467 \text{ \AA}^3$

Nous avons refroidi notre cristal et d'autres supplémentaires jusqu'à 100 K pour voir si la maille IT évoluait vers la maille BT mais la maille IT est celle qui indexe le mieux l'ensemble des tâches de diffraction des cristaux testés et un enregistrement complet et une résolution de structure ont aussi été réalisés à 100 K dans la maille IT (Tableau II.4.9 - colonne 5). Dans la phase IT à 100 K, l'anion  $\text{ReO}_4^-$  est cette fois complètement ordonné et par la suite une comparaison entre les caractéristiques structurales des phases IT à 150 K et 100 K et la phase BT à 120 K est proposée.

A partir de l'enregistrement des données à 100 K, une indexation manuelle en multipliant tous les paramètres par deux à partir de la maille HT ont permis d'intégrer les intensités de diffraction dans la grande maille BT avec les paramètres suivants :  $a = 14.27 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 26.64 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.94^\circ$ ,  $\beta = 88.57^\circ$ ,  $\gamma = 69.38^\circ$ ,  $V = 5449.7 \text{ \AA}^3$ . La résolution de la structure dans le groupe d'espace  $P-1$  a conduit à affiner les positions de huit donneurs TMTSF et quatre anions  $\text{ReO}_4^-$  indépendants dans l'unité asymétrique. La convergence de l'affinement a été très difficile à atteindre ( $R1 = 0.0726$ ) et les anions  $\text{ReO}_4^-$  s'agitent même plus que ceux de la phase IT à 150K. Des résidus d'électrons sont également observés autour des anions, comme pour la phase IT mais n'ont pas pu être traités sous forme de désordre. De fait les écarts-type sur les distances de liaisons sont élevés ne permettant pas une comparaison pertinente.

Une analyse structurale sur le même cristal à 293 K a confirmé la phase de Bechgaard avec les paramètres de maille HT (Tableau II.4.9-colonne 1) avec un TMTSF et un demi anion  $\text{ReO}_4^-$  désordonné (taux d'occupation 0.5 pour les oxygènes) indépendants : le cristal avait donc bien subi une transition d'ordre structural lors de notre enregistrement à 150 K.

Nous avons testé aussi l'affinement de la structure HT issue de la conversion de la maille IT à 150 K, soit, les paramètres  $a = 7.166 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.727 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.355 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.53$ ,  $\beta = 87.94$ ,  $\gamma = 69.32$ ,  $V = 687.4 \text{ \AA}^3$ . Avec un TMTSF moyenné, un demi anion complètement désordonné, l'affinement a convergé avec un facteur d'accord  $R1 = 0.0374$ , donc légèrement meilleure que celui de la maille IT ( $R1 = 0.0437$ ).

Une représentation superposée du contenu des deux mailles IT (en noire) avec indication de la maille HT (en violet) est indiquée sur la Figure II.4.9. Les distances entre les atomes de Re qui qualifient la maille HT (atomes de Re à l'origine de la maille) sont très différentes dans notre maille IT à 150 K, respectivement (7.035-7.299 / 7.605-7.851 / 13.286-13.426) pour les trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la maille HT (7.166 / 7.727 / 13.355) issue de la conversion de la maille IT à 150 K. Ceci montre bien la distorsion du réseau d'anions et la nécessité d'indexer la structure dans la maille IT plus grande.

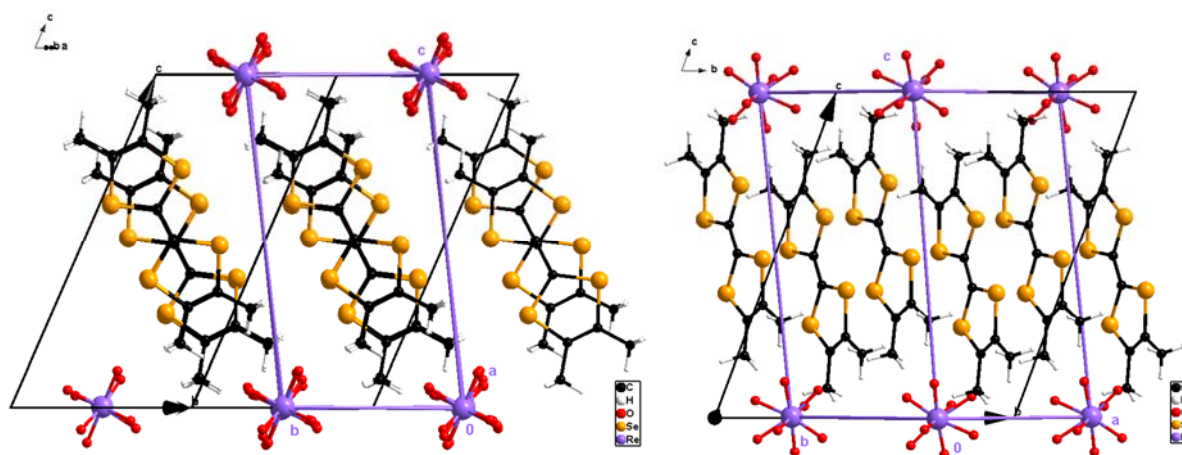


Figure II.4.9 : Représentation de la structure cristalline de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  dans la maille IT (en noir) avec indication de la maille HT (en violet)

Un test de résolution de structure avec le groupe d'espace  $P1$  dans la maille IT a conduit à l'obtention de quatre TMTSF et deux anions indépendants mais l'affinement ne convergeait pas avec de nombreux atomes agités négativement, les distances de liaison centrales  $\text{C}=\text{C}$  étaient identiques sur les quatre donneurs et

il y avait toujours de la densité électronique autour des anions ; donc nous avons privilégié l'affinement en P-1 avec deux TMTSF et un anion indépendants.

### b) Comparaisons structurales entre les phases enregistrées à 293 K, 150 K, 100 K et 120 K

Dans notre structure IT, les deux donneurs TMTSF ont des distances de liaisons C=C et C-Se très similaires, avec des distances C=C centrales supérieures et des distances C-Se inférieures à celle du TMTSF neutre, suggérant un degré d'oxydation de +0.5 sur chaque donneur (Tableau II.4.10). Les distances C=C de la phase BT étaient particulièrement petites, comparées à celles que nous avons obtenues.

(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>		293 K	150 K	120 K <sup>124,122</sup>	100 K	TMTSF*
A	C1–C2	1.364(7)	1.354(8)	1.3135(2)	1.356(9)	1.338(5)
	Se1–C1	1.873(5)	1.877(6)	1.8911(3)	1.878(6)	1.895(2)
	Se2–C1	1.878(5)	1.891(5)	1.8790(3)	1.889(6)	1.903(2)
	Se3–C2	1.880(5)	1.889(5)	1.8751(3)	1.889(6)	
	Se4–C2	1.868(5)	1.876(5)	1.881(6)	1.881(6)	
B	C11–C12	-	1.355(8)	1.3243(2)	1.375(8)	
	Se5–C11	-	1.862(5)	1.8975(3)	1.862(6)	
	Se6–C11	-	1.885(5)	1.8872(3)	1.877(6)	
	Se7–C12	-	1.888(5)	1.8953(3)	1.878(6)	
	Se8–C12	-	1.872(6)	1.8947(3)	1.867(6)	

Tableau II.4.10: Distances de liaisons sélectionnées C=C et C-Se pour (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 293 K, 150 K, 120 K et 100 K, comparées à celles de TMTSF neutre (\* cristal de TMTSF enregistré sur notre diffractomètre).

L'anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> a une forme tétraédrique quasi parfaite avec des distances Re-O et des angles O-Re-O très proches comme observé aussi pour la phase BT à 120 K, ce qui est moins le cas pour la structure à 150 K (Tableau II.4.11) et encore moins le cas pour les structures avec l'anion désordonné à 293 K et 150 K (distances en Annexe).

Distances	(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>		
	150 K -phase IT ordonnée	100 K -phase IT	120 K -ref 124
Re1-O1	1.701(7)	1.730(6)	1.702(7)
Re1-O2	1.725(7)	1.720(5)	1.707(8)
Re1-O3	1.714(7)	1.718(5)	1.702(9)
Re1-O4	1.672(7)	1.706(6)	1.727(7)

Angles	(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>		
T (K)	150 K -phase IT ordonnée	100 K -phase IT	120 K -ref 124 - phase BT
O1-Re1-O2	107.0(3)	107.8(3)	108.3(3)
O1-Re1-O3	107.9(4)	108.7(3)	109.6(4)
O1-Re1-O4	112.2(5)	110.6(3)	110.6(4)
O2-Re1-O3	109.4(4)	109.8(3)	110.4(4)
O2-Re1-O4	111.3(4)	110.4(3)	108.9(4)
O3-Re1-O4	108.9(3)	109.6(3)	109.0(4)

Tableau II.4.11 : Distances de liaisons et angles dans l'anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans les phases ordonnées (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 150 K, 100 K et 120 K.

Dans la maille IT, les deux TMTSF indépendants s'empilent selon un enchaînement AABBA etc. (Figure II.4.10 - droite) exactement comme dans la phase BT à 120 K<sup>124</sup> qui avait été affinée en *F*-1 avec deux donneurs et un anion moyennés indépendants au lieu de huit donneurs et quatre anions indépendants. On peut remarquer dans cet empilement trois séries consécutives de contacts plus courts inférieurs à 3.90 Å (en bleu) (somme des rayons de van der Waal entre Se...Se = 3.80 Å) entre les donneurs A-B et B-B alors que les contacts entre les donneurs A-A sont plutôt proches de 4 Å. Les contacts latéraux entre colonnes de TMTSF sont comme pour les phases de Bechgaard plus courts entre 3.70 et 3.86 Å (Tableau II.4.13). Dans la phase HT à 293 K, il y a une stricte alternance de donneurs A et B et donc de contacts courts (bleu) et longs (rouge) (Figure II.4.10 - gauche).

Les TMTSF dans la maille IT s'empilent donc avec deux donneurs A qui alternent avec deux donneurs B avec une déviation angulaire entre un plan A et un plan B de 0.46(1)° pour la phase IT contre 0.81(1)° pour la structure BT. La distance entre deux plans moyens défini chacun par les dix atomes constituant le cœur TSF, varie entre les plans A et B puisqu'ils ne sont pas parallèles et sont comparables entre les deux phases IT et BT (Tableau II.4.12). La distance B-B est en accord avec les contacts courts Se...Se précédemment observés entre les donneurs B-B, de même que la distance plus longue entre deux TMTSF A-A, est en adéquation avec les contacts plus longs Se...Se entre les donneurs A-A.

TMTSF	100 K -phase IT	120 K - phase BT <sup>124</sup>
A-A	3.605	3.60
A-B	3.584	3.61
B-A	3.567	3.59
B-B	3.510	3.50

Tableau II.4.12 : Distances entre plans de TMTSF (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 100 K et 120 K



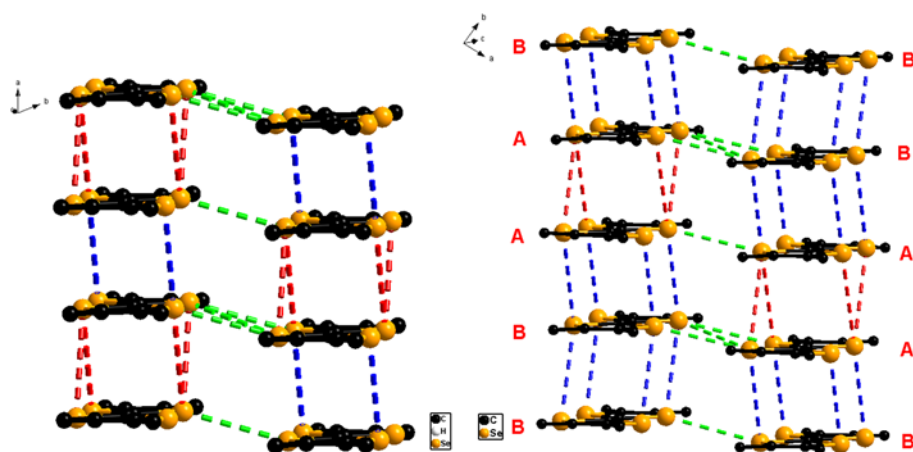


Figure II.4.10 : Empilement des donneurs dans la phase 1 (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> enregistrée à 293 K (gauche) et à 150 K (droite) montrant les contacts Se...Se : en bleu, les contacts inférieurs à 3.90 Å; en rouge les contacts supérieurs à 3.90 Å; en vert, les contacts transverses entre les TMTSF (voir Tableau II.4.13) pour les distances de contacts.

	Donneurs	Phase HT à 293 K	Phase IT à 150 K	Phase IT à 100 K	Phase BT à 120 K <sup>124</sup>
Contacts entre les donneurs (Figure II.4.9 : contacts bleus (< 3.90 Å) et rouges (> 3.90 Å))	A-B	3.8701(8)	3.8136(8)	3.802(1)	3.810
	A-B		3.8308(8)	3.8300(9)	3.842
	A-B		3.8499(8)	3.8383(9)	3.845
	A-B		3.8945(8)	3.8906(9)	3.901
	B-B		3.8638(8)	3.8360(9)	3.837
	B-B		3.8886(8)	3.8470(9)	3.837
	A-A	3.9755(9)	3.9815(8)	3.9750(9)	3.990
	A-A	4.0372(8)	4.0026 (8)	3.9924(9)	3.995
Contacts latéraux (en vert sur la Figure II.4.9)	A-A	3.8224(7)	3.7042(9)	3.6785(9)	3.685
	B-B	3.9014(7)	3.7266(9)	3.713(1)	3.726
	A-B	3.9388(7)	3.8036(9)	3.7775(9)	3.783
	A-B		3.8192(9)	3.798(1)	3.806
	A-B		3.8645(9)	3.860(1)	

Tableau II.4.13 : distances de contacts Se...Se (Å) dans les TMTSF pour la phase (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à différentes températures.

Comme pour la phase BT à 120 K, on distingue deux types de contacts Se...O entre les TMTSF et l'anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> à 100 K : un contact court entre le TMTSF (nommé B) et O1 de 2.978(7) Å et un contact long entre le TMTSF (nommé A) et O4 de 3.666(8) Å (Figure II.4.11). Ces valeurs étaient comparables à celles observées dans la phase BT à 120 K, avec respectivement 2.991(7) Å et 3.661(8) Å. Les contacts Se...Se entre TMTSF latéraux et dans l'axe d'empilement (voir Tableau II.4.13) sont similaires entre les structures IT à 100 K et BT à 120 K avec des contacts légèrement plus courts à 100 K.

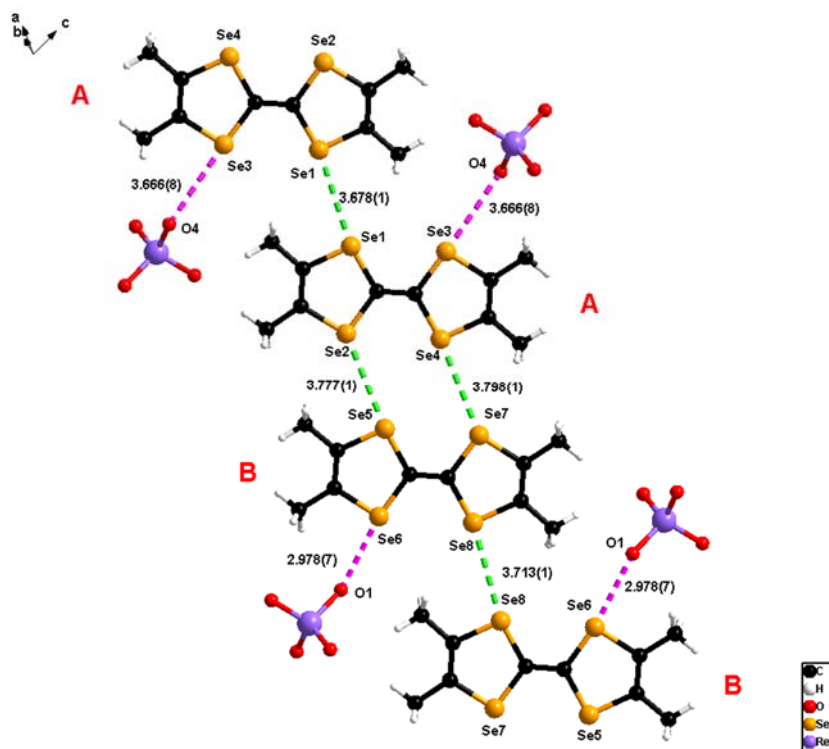


Figure II.4.11 : Vue de IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 100 K avec les contacts intermoléculaires Se...Se et Se...O.

Dans la maille IT, selon l'axe *c*, il y a une ségrégation entre les colonnes de donneurs et les feuillets d'anions. Les anions tétraédriques, dans le plan (*ab*), s'organisent en ligne dans un sens selon l'axe *a* et de façon alternée dans l'autre sens selon l'axe *b* (Figure II.4.12 -droite).

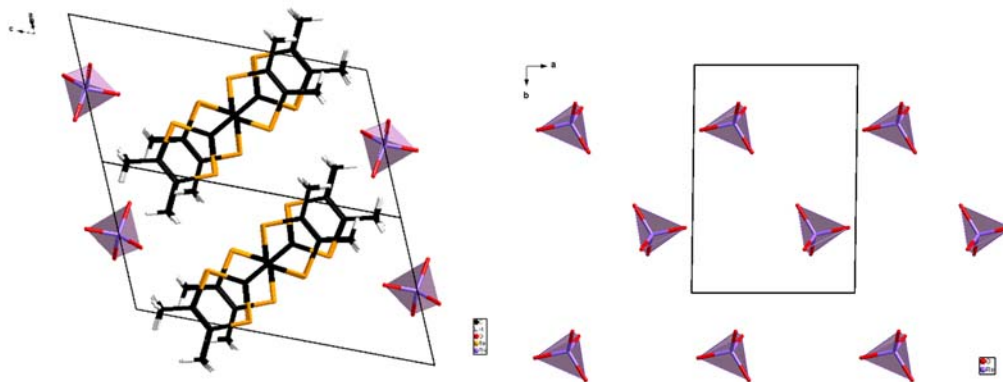


Figure II.4.12 : Empilement des TMTSF et orientation des tétraèdres de ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> selon la direction (1,1,0) (gauche) ; A droite, feuillet de tétraèdres d'anions dans le plan (*ab*) dans IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 150K.

On retrouve exactement le même enchaînement des tétraèdres dans la phase BT. En comparaison, dans la maille HT à 293 K, comme observés dans les phases de Bechgaard ou notre phase (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub>, les TMTSF s'empilent en zig zag selon l'axe *a* avec une ségrégation feuillets d'anions - donneurs selon l'axe *c*. Les anions étant désordonnés, ils sont tous identiques et non distinguables les uns par rapport aux autres.

Dans la structure ordonnée à 150 K ou 100 K, tous les atomes d'oxygène de l'anion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> engagent des interactions de type hydrogène avec les groupements méthyle des TMTSF avec des distances très courtes

bien inférieures à la somme des rayons de van der Waals O...H (2.72 Å). Dans la structure légèrement désordonnée à 150 K, les huit atomes d'oxygène de l'anion désordonné engagent presque deux fois plus de contacts tout aussi courts avec les atomes d'hydrogène des donneurs (Figure et Tableau en Annexe). En comparaison avec notre structure HT à 293 K (la structure HT précédemment référencée<sup>122</sup> n'incluait pas les atomes d'hydrogène, donc aucune information sur les contacts hydrogène n'était mentionnée), seuls six atomes d'oxygène sur les huit désordonnés présents de l'anion engagent des contacts avec les atomes d'hydrogène des TMTSF avec des distances à partir de 2.57 Å. Cette différence de distances d'interactions O...H est relativement énorme entre 0.160 et 0.177 Å pour le contact le plus fort, soit plus de 6% d'écart entre ces deux contacts. Et plus la température baisse, plus le nombre de contacts O...H augmente avec particulièrement trois contacts plus forts à 100 K provenant du même TMTSF(A), qui contribuent certainement à la distorsion du réseau.

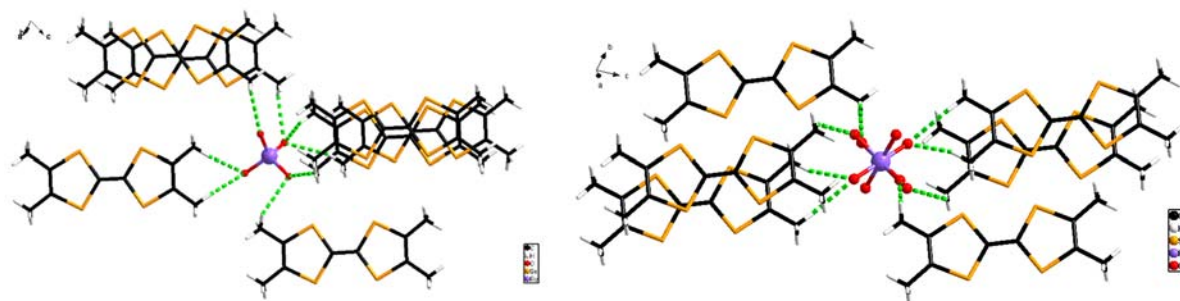


Figure II.4.13 : Liaisons hydrogène dans IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> avec des distances C-H...O à partir de 2.41 Å pour la structure IT à 150 K (gauche) et à partir de 2.57 Å pour la structure HT (droite).

Phase HT à 293 K		Phase IT à 150 K		Phase IT à 100 K	
Anion ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> désordonné		Anion ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ordonné		Anion ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ordonné	
Donneur C—H.....O	d (H..... O) Å	Donneur C—H.....O	d (H..... O) Å	Donneur C—H.....O	d (H..... O) Å
C7—H7C.....O1A	2.57(2)	C7—H7A.....O2	2.411(7)	C7—H7A.....O2	2.394(6)
C8—H8A.....O1A	2.60(2)	C8—H8A.....O2	2.476(6)	C8—H8A.....O2	2.425(5)
C10—	2.61(2)	C10—H10B.....O1	2.597(7)	C10—H10B.....O1	2.421(5)
H10B.....O2B	2.66(2)	C19—H19B.....O4	2.64(1)	C19—H19B.....O4	2.63(1)
C8—H8B.....O1B		C9—H9B.....O3	2.64(1)	C18—H18B.....O1	2.651(6)
		C18—H18B.....O1	2.661(8)	C9—H9A.....O4	2.671(7)
		C20—H20C.....O3	2.673(7)	C20—H20C.....O3	2.650(5)
		C18—H18A.....O3	2.692(7)	C20—H20C.....O1	2.691(5)
				C18—H18A.....O3	2.692(7)
				C9—H9B.....O3	2.706(7)

Tableau II.4.13 : Distances (en Å) de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 293 K, 150 K et 100 K.

La transition structurale observée à basse température n'implique pas seulement une mise en ordre des anions mais également un léger déplacement des anions et des TMTSF dans la maille. Rindorf *et al.* avaient observé un déplacement de l'atome de Re de 0.072 Å, 0.0611 Å et 0.0538 Å, respectivement selon les axes *a*, *b* et *c* avec un déplacement total par rapport à un point d'origine (0.25/0/0) de 0.1185(1) Å. De façon comparable, on a pu calculer une déviation par rapport à un point d'origine proche de notre atome de Re en (0.25/0.25/0), de 0.0245 Å, 0.0787 Å et 0.0545 Å selon *a*, *b* et *c* respectivement, soit une

distance totale par rapport au point d'origine de 0.1091(3)Å. D'ailleurs, les distances entre les atomes de Re qui qualifie la maille HT (atomes de Re à l'origine de la maille) sont très différentes dans notre maille IT à 100 K respectivement (6.968-7.308 / 7.553-7.850 / 13.243-13.41) correspondant aux trois axes *a*, *b* et *c* de la maille HT (7.136 / 7.697/ 13.328) issue de la conversion de la maille IT à 100 K. Cette différence de distance montre bien le net déplacement qu'opèrent les atomes de rhénium de part et d'autres du point de référence d'origine de la maille.

Notre maille IT étant complètement différente des phases HT et BT, les déplacements des TMTSF de la structure BT à 120 K par rapport aux TMTSF de la structure moyenne HT à 120K, reportés par Rindorf (0.068(5) Å) n'ont cependant pas pu être quantifiés mais on peut penser que les déplacements des anions induit également un déplacement des TMTSF.

De l'observation de ces faits et malgré le facteur d'accord moins bon avec la structure résolue dans la maille IT à 150 K ( $R_1 = 0.0437$  vs 0.0374), l'affinement dans la maille IT est le plus pertinent puisqu'en outre l'indexation de toutes les tâches de diffraction supplémentaires à basse température, il est en accord avec la mise en ordre des atomes d'oxygène de l'anion et de l'apparition d'une distorsion du réseau, comme déjà relaté pour cette structure. La surstructure mentionnée à partir de 1982 avec un doublement des trois paramètres dans toutes les directions indexe aussi parfaitement toutes les tâches de diffraction sous la température de transition métal-isolant mais ces réflexions supplémentaires s'indexent aussi intégralement dans notre maille IT plus petite. Les moyens d'analyse automatique de l'époque n'avaient pas proposé cette maille plus petite. L'analyse visuelle avec des réflexions supplémentaires entre les réflexions déjà présentes à 293 K et ce, dans les trois directions de l'espace, pouvait cependant justifier le choix de doublement des paramètres de maille (maille BT). Les caractéristiques structurales entre les deux modèles sont toutefois très similaires et l'affinement de structure converge bien plus facilement dans la maille IT.

#### 4.3.2. Caractérisation structurale de la phase 2

Cette phase est une nouvelle phase polymorphe de la phase de Bechgaard (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub><sup>124</sup>. Malgré d'intenses recherches sur les sels de Bechgaard, la synthèse de ces matériaux par électrocristallisation a régulièrement, pour ne pas dire toujours, abouti à la phase classique triclinique, mentionnée précédemment. Ce n'est qu'en 2005 que P. Batail *et al.*<sup>126</sup> ont décrit les trois premières phases monocliniques polymorphes des sels de Bechgaard et de Fabre avec les donneurs TMTTF ou TMTSF associés aux anions ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ces phases présentent la particularité d'avoir été synthétisées par électrocristallisation dans un environnement confiné<sup>127</sup>, c'est-à-dire en utilisant deux substrats en verre

---

<sup>126</sup> S. Perruchas, J. Fraxedas, E. Canadell, P. Auban-Senzier and P. Batail, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 209-212.

<sup>127</sup>A. Deluzet, S. Perruchas, H. Bengel, P. Batail, S. Molas and J. Fraxedas, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 123-128.

très rapprochés l'un de l'autre (dont un recouvert partiellement d'un fin film d'or servant d'anode) dans le but de synthétiser des cristaux minces ou film minces cristallisés (normalement de composés connus).

Notre phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  est isostructurale avec le composé nommé  $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ClO}_4$  décrit par P. Batail *et al.*<sup>126</sup> mais elle a été obtenue via un processus d'électrocrystallisation classique avec cependant un sel précurseur dont l'anion initial ( $\text{ReF}_6^-$ ) est différent de celui obtenu ( $\text{ReO}_4^-$ ) : en accord avec cette référence, elle sera notée  $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ReO}_4$ .

La phase  $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ReO}_4$  cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique monoclinique  $C2/c$  avec un donneur TMTSF et un demi anion  $\text{ReO}_4^-$  positionné sur un axe 2. Le donneur est donc à l'état d'oxydation +0.5, confirmée par une distance centrale C=C légèrement supérieure à celle du donneur neutre et des distances C-Se légèrement plus courtes (Tableau II.4.11). Un des deux atomes d'oxygène de l'anion s'agite plus que l'autre mais le traitement du désordre n'a pas diminué significativement les facteurs d'agitation thermique, ni amélioré le facteur d'accord R1, donc aucun traitement de désordre n'a été appliqué (Figure II.4.11). La structure est cependant bien résolue et les paramètres cristallins sont répertoriés dans le Tableau II.4.10.

Formule	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{ReSe}_8$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	150
a (Å)	11.7777(3)
b (Å)	8.7928(2)
c (Å)	27.0167(6)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	95.461(2)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2785.1(1)
Z	4
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0252

Tableau II.4.10 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de la phase  $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ReO}_4$  à 150 K.

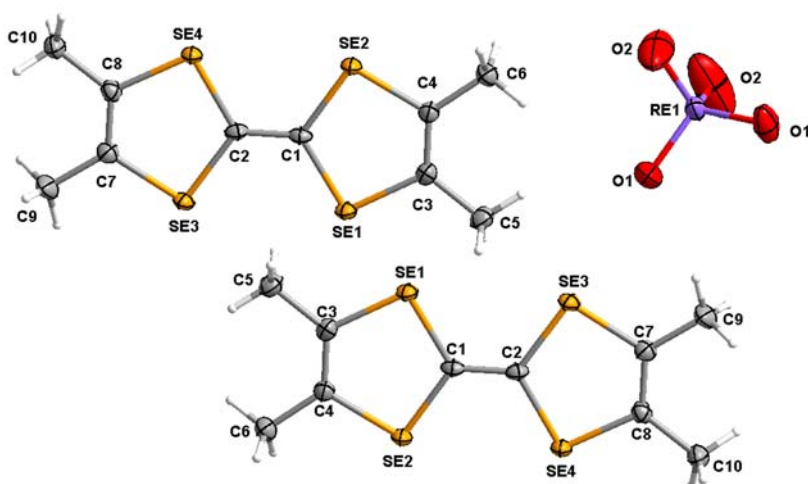
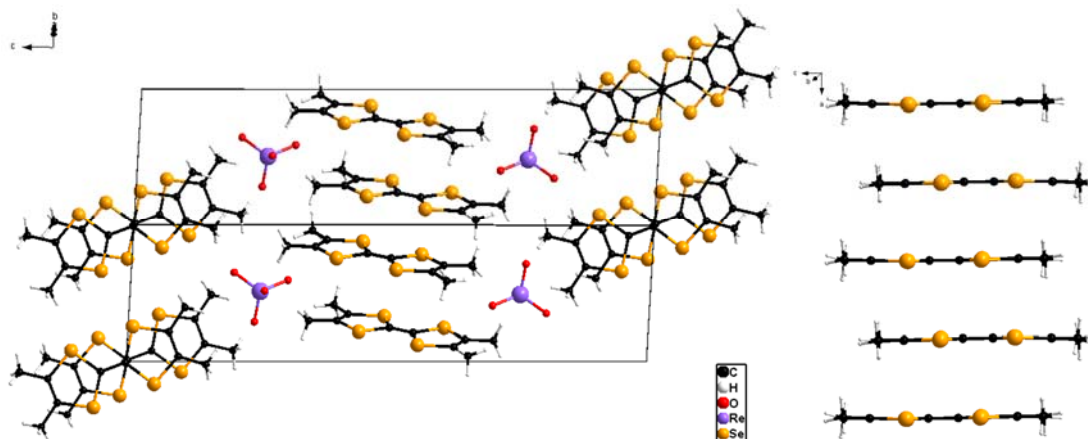


Figure II.4.11 : Vue ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de la phase  $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ReO}_4$  à 150K.

Distance	(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	TMTSF*
C1—C2	1.350(5)	1.338(5)
Se1—C1	1.882(3)	1.895(2)
Se2—C1	1.875(3)	1.903(2)
Se3—C2	1.881(3)	
Se4—C2	1.883(3)	

Tableau II.4.11: Distances de liaisons sélectionnées C=C, C–Se, comparées à celles de TMTSF neutre (\* cristal de TMTSF enregistré sur notre diffractomètre) à 150 K

En comparaison avec la phase de Bechgaard, notre sel se compose de colonnes de donneurs qui s'empilent à peu près de la même façon en léger zigzag mais l'orientation des colonnes est différente selon l'axe *c* alors que tous les donneurs s'empilent uniformément selon l'axe *a* dans le sel de Bechgaard (Figure II.4.12). De plus, l'anion, relativement ordonné est localisé sur un axe 2 dans notre phase et est toujours désordonné et localisé sur un centre d'inversion pour le matériau triclinique à la même température de 150 K. La principale différence réside dans la distance d'empilement entre les TMTSF qui est quasi similaire de 3.66 ou 3.68 Å mais avec des contacts de recouvrement Se...Se relativement longs par rapport à ceux observés précédemment, supérieurs à 3.911(1) Å (Figure II.4.13). Dans la phase de Bechgaard, à 293 K, les distances entre les plans de TMTSF sont légèrement plus courtes à 3.64 Å mais avec des contacts longs également compris entre 3.98 et 4.04 Å<sup>124</sup>. En comparaison, à température identique (150 K), notre phase 1 de Bechgaard moyennée (phase 1 résolue dans la petite maille), les contacts sont plus courts à partir de 3.82 Å (voir Tableau II.4.9) et avec des distances entre plans de donneurs plus courtes aussi de 3.57 et 3.59 Å. Par conséquent, les interactions entre les molécules de TMTSF dans les couches organiques sont plus faibles pour cette phase 2, ce qui est plus favorable à la localisation des électrons. P Batail *et al.* avaient fait le même constat sur leur composé μ''-(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> et les calculs de surfaces de Fermi pour les deux phases triclinique et monoclinique avaient montré de légères différences qui laissaient supposer des interactions différentes entre les colonnes de donneurs. Malheureusement, ils n'ont pu valider cet écart entre les propriétés physiques des deux phases, car les cristaux étaient trop petits pour pouvoir effectuer des mesures de conductivité et ils n'ont pu être reproduits. Comme nos cristaux de μ''-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> sont plus gros car synthétisés par électrocristallisation classique, il serait donc intéressant de réaliser des calculs de structure de bandes et des mesures de conductivité.





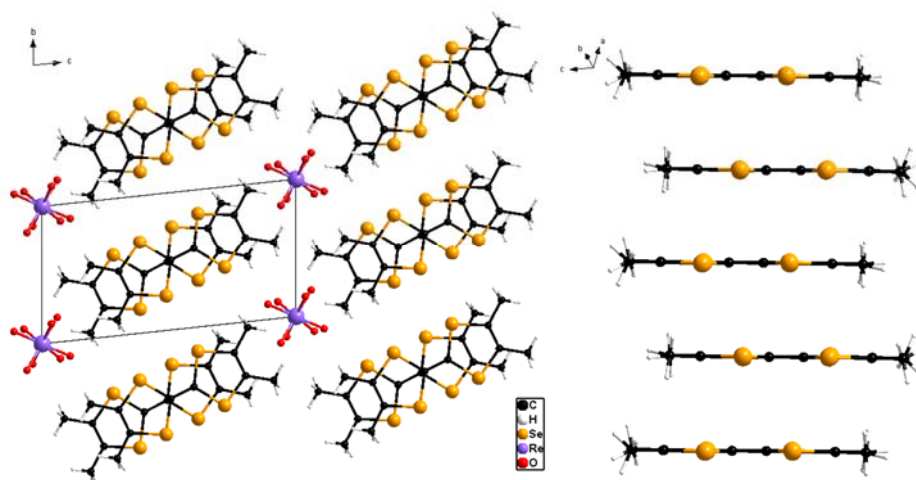


Figure II.4.12 : (Haut) Empilement des donneurs de la phase monoclinique  $C2/c \mu''$ - $(TMTSF)_2ReO_4$  et (bas) Empilement des donneurs de la phase triclinique  $P-1$   $(TMTSF)_2ReO_4$  montrant leur différence d'orientation selon l'axe  $c$ .

Les contacts latéraux sont plus courts (3.78-3.81-3.99 Å) que ceux intra-stacks ( $> 3.91$  Å), mais aussi toujours un peu plus longs que ceux de notre phase 1 de Bechgaard moyennée dans la petite maille à 150 K ( $> 3.71$  Å) mais moins longs que ceux de la phase à température ambiante ( $> 3.827$  Å).

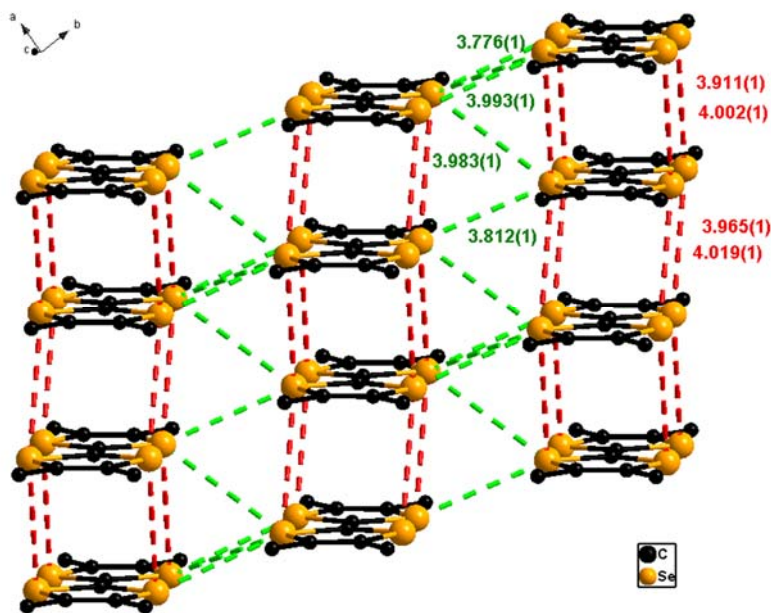


Figure II.4.13 : Empilement des donneurs dans  $\mu''$ - $(TMTSF)_2ReO_4$  montrant les contacts Se...Se : en rouge les contacts entre donneurs (3.91-4.02 Å) ; en vert, les contacts latéraux (3.78-3.99 Å)

Dans la maille, la structure est rigidifiée par la présence de contacts entre les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs et les atomes d'oxygène de l'anion. Chaque oxygène engage deux contacts C-H...O entre 2.48 et 2.69 Å, inférieurs à la somme des rayons de van der Waals (2.72 Å) (Figure II.4.14).



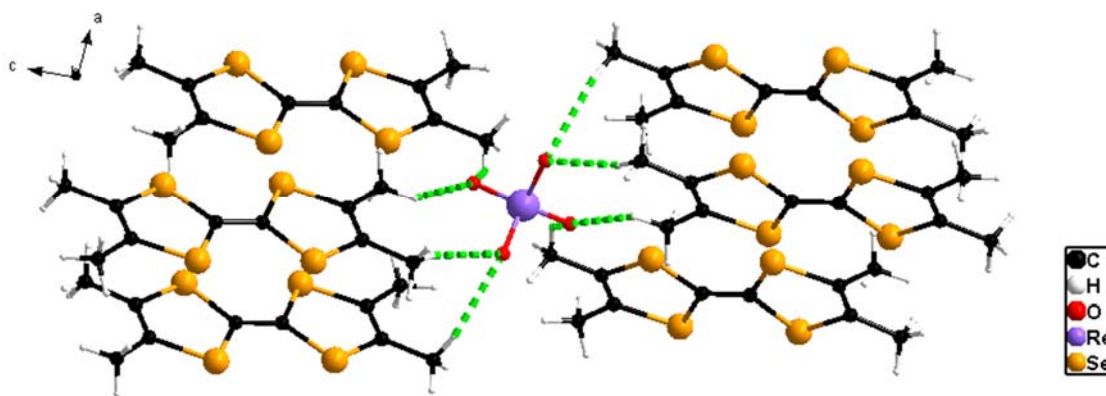


Figure II.4.14 : Liaisons hydrogène dans  $\mu''$ -(TMTSF) $_2$ ReO $_4$  avec des distances C-H...O à partir de 2.48 Å.

Donneur C—H.....O	d (H....O) Å	RR
C6—H6C.....O2	2.484(3)	0.913
C9—H9B.....O1	2.489(3)	0.915
C9—H9C.....O2	2.557(3)	0.94
C5—H5C.....O1	2.69(3)	0.99

Tableau II.4.6 : Distances de contacts (en Å) hydrogène entre les atomes d'oxygène des anions et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans  $\mu''$ -(TMTSF) $_2$ ReO $_4$

#### 4.4. Conclusion

Lors des synthèses par électrocrystallisation des phases (TMTSF) $_2$ ReF $_6$ , plusieurs sels de radicaux cations à base de TMTSF ont été obtenus en fonction du degré d'oxydation du sel de départ et des solvants utilisés. Le sel précurseur de rhénium hydraté au degré +IV, (PPN) $_2$ Re<sup>IV</sup>F $_6$ .6(H $_2$ O) s'oxyde plus ou moins dans le compartiment anodique de la cellule d'électrocrystallisation. Lorsqu'il s'oxyde au degré +V, le sel (TMTSF) $_2$ ReF $_6$  est formé. En combinaison avec un solvant chloré et l'acétonitrile, le sel (TMTSF) $_3$ ReCl $_2$ F $_4$ .CH $_3$ CN a été obtenu. L'affinement structural a montré l'existence de liaisons longues correspondant à des distances Re-Cl (2.32 Å) et des distances plus courtes Re-F de l'ordre de 1.95 Å correspondant à des liaisons Re<sup>IV</sup>-F et non Re<sup>V</sup>-F, prouvant la non oxydation du sel précurseur de rhénium. Le sel se compose, comme dans les phases (TMTXF) $_3$ Ta $_2$ F $_{10}$ O, d'une unité trimérique de donneurs qui s'empilent en formant de nombreux contacts Se...Se entre les donneurs le long de l'axe d'empilement ou entre les colonnes de donneurs. De nombreux contacts C-H...F assurent la rigidité de l'édifice cristallin. Cependant, dans le trimère, deux donneurs sont au degré +1 et le 3ème au degré 0 laissant supposer un caractère isolant pour ce sel.

En pré-oxydant le sel précurseur au Re<sup>IV</sup>, en solution dans le dichlorométhane, le TMTSF s'est associé à différents anions à base d'oxychlorures et d'ions rhénates à différents degrés d'oxydation : (TMTSF) $_5$ (Cl $_4$ ORe<sup>V</sup>ORe<sup>VII</sup>O $_3$ ) $_2$ (Re<sup>V</sup>OCl $_4$ , H $_2$ O).3 CH $_2$ Cl $_2$ . Sachant qu'en fonction du degré d'oxydation du rhénium, les distances de liaisons varient pour un substituant donné (F notamment), l'attribution de la

nature des substituants (Cl, O ou F) n'a pas été simple. Cependant, tous les donneurs indépendants de cette phase sont oxydés, et la charge +5 est équilibrée avec les deux dianions  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^{2-}$  et l'anion  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4, \text{H}_2\text{O}]^-$ . Dans la maille, il y a alternance de colonnes de donneurs TMTSF et d'un réseau anions-solvants liés par liaisons hydrogène, ne laissant aucune interaction possible entre les colonnes de donneurs.

Egalement, après oxydation du sel précurseur au  $\text{Re}^{\text{IV}}$ , dans des mélanges de solvants, deux phases polymorphes de  $(\text{TMTSF})_2\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4$  ont été obtenues. La première correspond à la phase de Bechgaard bien connue mais pour laquelle une nouvelle maille de volume double, différente de celles précédemment décrites, a été découverte à basse température (150 K). L'arrangement structural est de ce fait similaire à celui rencontré dans ces phases avec des TMTSF qui s'arrangent en zig-zag et une ségrégation donneurs-anions selon l'axe  $c$ . Cependant, à plus basse température à 100 K, la surstructure décrite à 120 K en 1982 avec un volume octuplé par rapport à la phase de Bechgaard, n'est pas proposée mais la maille double reste en revanche parfaitement indexée. En comparant les deux arrangements cristallins entre notre nouvelle maille double et la maille octuplée, de très fortes similitudes sur les empilements des donneurs, les distances de liaisons, les interactions Se..Se et Se...O, l'orientation des anions et les déplacements des anions et des donneurs par rapport à la phase de Bechgaard caractérisée à 293 K ont été mentionnées. Les ressemblances entre les caractéristiques structurales décrites dans les deux mailles, laissent à penser que la plus petite maille de volume double décrit parfaitement le modèle moléculaire correspondant au changement structural observé lors de la transition métal -isolant sous 182 K.

La 2<sup>ème</sup> phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  est une phase polymorphe monoclinique des phases de Bechgaard avec des paramètres structuraux complètement différents et un anion  $\text{ReO}_4^-$  bien ordonné à 150 K. Cette nouvelle phase obtenue par électrocristallisation classique, est isostructurale de la phase connue  $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ClO}_4$  qui n'avait été obtenue que par électrocristallisation confinée. Cette phase s'organise en colonnes de donneurs qui changent d'orientation selon l'axe  $c$ , la distance minimale entre deux donneurs dans une colonne étant relativement longue à partir de 3.91 Å. Les interactions latérales entre les séléniums sont légèrement plus courtes.

Le sel précurseur avec un rhénium au degré +IV,  $(\text{PPN})_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , semble particulièrement sensible à l'oxydation puisqu'il passe facilement à des degrés d'oxydation supérieurs et multiples. Il se décompose aussi facilement en perdant ses ions fluorures au profit d'oxydes et de chlorures présents en solution (eau d'hydratation ou solvants chlorés). A l'inverse, le sel de rhénium au degré +V,  $(\text{PPh}_4)\text{Re}^{\text{(V)}}\text{F}_6$  a toujours conduit par électrocristallisation au sel de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , donc sans subir d'oxydation au degré +VI ou +VII, ni en permutant ses atomes de fluor par des atomes de chlore.

## 5. Détermination de la distribution de charge dans les phases à base de TMTSF

### 5.1. Origine de l'étude

Dans les sels de radicaux cations ou les sels à transfert de charge, l'évaluation de la charge portée par les donneurs organiques, et plus particulièrement les dérivés du tétrathiafulvalène, a souvent été menée à partir des longueurs de liaisons intramoléculaires du donneur plus ou moins oxydé<sup>128</sup>. Ainsi, à partir des nombreuses structures à base de TMTSF que nous avons caractérisées et présentées préalablement, nous avons à chaque fois formulé une hypothèse de la charge portée par la molécule organique en fonction des distances de liaison intramoléculaires du cœur TSF. En effet, la différence du degré d'oxydation entre deux donneurs voisins joue un rôle important sur les interactions intermoléculaires et les structures de bande, qui définissent les propriétés physiques des matériaux.

Ainsi, P. Day *et al.* ont développé une méthode pour déterminer expérimentalement les charges sur les molécules de BEDT-TTF à partir de nombreuses structures cristallographiques : comme la variation de la distance de liaison centrale C=C utilisée pour estimer la charge sur le BEDT-TTF n'était pas de précision suffisante, P. Day *et al.* se sont basés sur les distances de liaisons centrales intramoléculaires du cœur du BEDT-TTF (C=C et C-S) pour estimer la charge de ce dernier. Ils ont ainsi pu déterminer une équation de la charge du donneur (Q) en fonction d'un coefficient de corrélation ( $\delta$ ) qui dépend des distances de liaison a-d (Figure II.5.1).<sup>113</sup> :

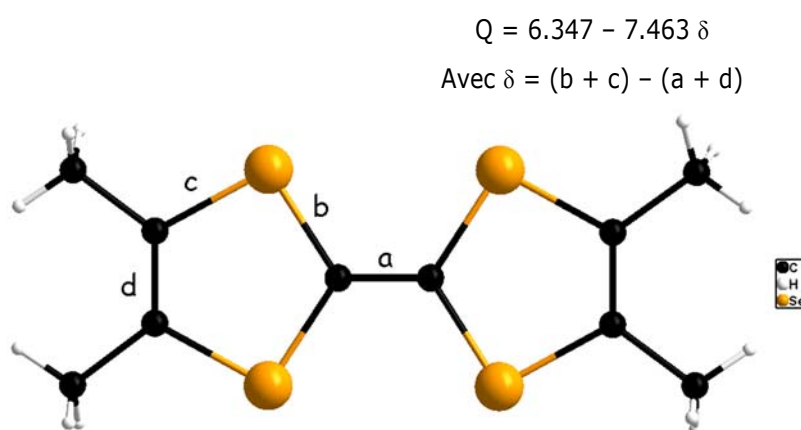


Figure II.5.1 : Numérotation des distances de liaisons C=C (a, d) et C-Se (b, c) dans le TMTSF

P. Guionneau, qui avait participé à la détermination de cette équation pour le BEDT-TTF, avait déjà essayé de définir cette équation pour les TMTSF pendant sa thèse mais n'avait pas abouti, faute de structures cristallographiques suffisamment pertinentes en 1996.

J. T. Ritzert *et al.*, se basant sur leurs précédents calculs effectués sur le TTF<sup>129</sup>, ont quant à eux préféré utiliser seulement les trois distances de liaison du TMTSF qui subissent la plus forte modification de leur

<sup>128</sup> T. C. Umland, S. Allie, T. Kuhlmann and P. Coppens, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 6456-6460.

<sup>129</sup> S. V. Rosokha, S. M. Dibrov, T. Y. Rosokha and J. K. Kochi, *Photochem and Photobiol Sci*, 2006, **5**, 914-924.

valeur entre un donneur neutre et un donneur complètement oxydé<sup>130</sup>, à savoir  $a$ ,  $b$  et  $d$ . Ils ont estimé la charge ( $Q$ ) du donneur sur la base de la somme des charges individuelles portées par chacune des trois liaisons dans le donneur oxydé. Cette charge est calculée à partir des longueurs de liaison du donneur oxydé à étudier, du donneur neutre et du donneur sous forme de radical-cation +1.

En utilisant ces deux méthodes, avec les structures cristallographiques précédemment étudiées, d'autres non répertoriées dans ce manuscrit et certaines issues de la base cristallographique Cambridge Structural Database (CSD), nous avons déterminé les coefficients de corrélation ( $\delta$ ) à partir des distances de liaison du cœur tétrasélénafulvalène des TMTSF, défini une équation de distribution de la charge des TMTSF en fonction du coefficient  $\delta$  et testé cette équation sur différentes structures pour évaluer la charge des donneurs TMTSF. Nous avons également directement calculé cette charge à partir de l'équation de J. T. Ritzert *et al.* puis établi une comparaison entre les deux méthodes.

## 5.2. Les méthodes

### 5.2.1. Méthode 1 : avec les distances de liaisons $a$ , $b$ , $c$ , $d$ du TMTSF

La méthode proposée par P. Day *et al* consiste tout d'abord à moyenniser les distances chimiquement équivalentes C=C (une distance  $a$ , deux distances  $d$ ) et C-Se (quatre distances  $b$ , quatre distances  $c$ ) dans notre cas, afin d'obtenir les valeurs moyennes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $d$  correspondantes (Figure II.5.1).<sup>113</sup> Comme pour les molécules de TTF ou BEDT-TTF et comme remarqué dans les structures des chapitres précédents, l'oxydation des molécules de TMTSF provoque l'allongement des distances  $a$  et  $d$  (combinaison C=C liante) et le raccourcissement des distances  $b$  et  $c$  (combinaison C-S antiliante) selon la HOMO de ces donneurs (Schéma II.5.2).

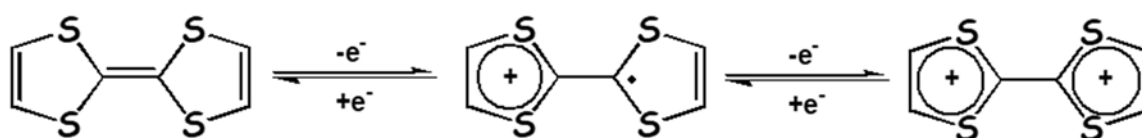


Schéma II.5.1 : schéma d'oxydation du TTF en radical cation TTF<sup>•+</sup> et en dication TTF<sup>2+</sup>

Pour le TTF neutre (ou TMTSF), la liaison centrale C=C est une liaison double alors que les liaisons C-S sont simples. Quand un électron est arraché au système, le TTF s'oxyde, la distance centrale C=C passe dans un état simple favorisant son allongement alors que les distances des cycles dithioliums prennent un caractère aromatique, provoquant l'allongement de la distance  $d$  (passage de liaison double à aromatique) et le raccourcissement des distances C-S (passage de liaison simple à aromatique). La deuxième oxydation accentue le phénomène sur les deux cycles dithioliums (Schéma II.5.1).

<sup>130</sup> S. V. Rosokha, C. L. Stern and J. T. Ritzert, *Cryst Eng Comm*, 2013, **15**, 10638-10647.

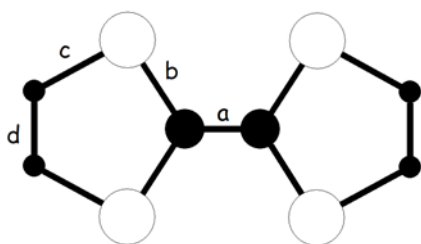


Schéma II.5.2 : HOMO du TTF

Concernant la HOMO du TTF (ou TMTSF) (Schéma II.5.2), la combinaison liante est forte sur la distance centrale C=C,  $a$ , mais faible sur la distance externe  $d$ . L'oxydation du donneur va donc avoir un impact plus important sur la distance  $a$  que sur  $d$ . Egalement, la combinaison antiliante C-S est plus forte sur la distance  $b$  que sur  $c$  et l'oxydation du donneur va favoriser le caractère antiliant avec la délocalisation de l'électron sur le cycle dithiolium et provoquer une plus forte diminution de  $b$  par rapport à  $c$ .

Pour déterminer une relation empirique entre les distances intramoléculaires et la charge portée par les molécules de TMTSF, différents critères sont importants :

- sélection des sels dont la charge sur le donneur TMTSF est incontestable : les différentes charges trouvées sont +0, +1/2, +1. Eviter les structures de sels à transfert de charge.
- structures cristallographiques résolues avec un bon facteur d'accord  $R1$  ( $< 8\%$ ) ou écart-type sur les distances de liaisons inférieur à  $0.01 \text{ \AA}$

Nous n'avons pas trouvé d'exemples de structures contenant le degré d'oxydation +2. De ce fait, par analogie avec la phase de  $(\text{TMTTF})(\text{ClO}_4)_2$ <sup>131</sup>, j'ai préparé avec Cécile Mézière une cellule d'électrocrystallisation pour synthétiser la phase  $(\text{TMTSF})(\text{ClO}_4)_2$ . Le donneur s'est cependant transformé pendant le processus d'électrocrystallisation pour former le sel  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{Se}_3)^+\text{Cl}^-$  (Schéma II.5.3) avec une délocalisation de la charge +1 sur les trois atomes de sélénium. Cette nouvelle phase sera décrite à la fin de ce chapitre en II.6.

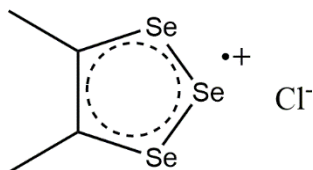


Schéma II.5.3 : schéma de  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{Se}_3)^+$ ,  $\text{Cl}^-$

Comme mentionné plus haut, parmi les nombreux paramètres considérés, la relation trouvée pour donner le maximum de concordance avec un minimum de déviation avec chaque état de charge dans les molécules de BEDT-TTF est<sup>113</sup>:

$$\delta = (b + c) - (a + d)$$

<sup>131</sup> R. P. Shibaeva, *Kristallografiya*, 1984, **29**, 480.

Nous avons appliqué cette relation sur nos structures à base de TMTSF et également sur celles fournies par la CSD. Les Tableaux II.5.1 et II.5.2 présentent pour diverses structures synthétisées et analysées au laboratoire (a) ou issues de la CSD (b), la formule, l'année, la température d'enregistrement et les valeurs  $R_1$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\delta$  en fonction du degré d'oxydation des donneurs (0, +0.5, +1) : trois références de donneurs à l'état neutre, dix-sept références de donneurs au degré d'oxydation +0.5 et sept références de donneurs au degré +1 y sont répertoriées. Les moyennes de  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\delta$  sont indiquées en rouge dans ces deux tableaux et leur variation respective est représentée sur la Figure II.5.4 en fonction du degré d'oxydation (0, 0.5 et 1) des donneurs TMTSF. Le coefficient  $\delta$  peut être très dispersé pour un état d'oxydation donné et il diminue linéairement en fonction de la charge  $Q$  du TMTSF, comme pour le BEDT-TTF. L'équation de cette droite définie par régression linéaire avec par contre un mauvais coefficient de détermination  $R^2$  de 0.7412 est :

$$Q \text{ (charge du TMTSF)} = 10.764 - 9.515 \delta \quad (1)$$

La distance moyenne C=C,  $a$ , augmente légèrement de 1.349 Å à 1.379 Å tandis que  $d$  oscille entre 1.326 et 1.341 Å quand le degré d'oxydation du donneur passe de 0 à +1. Les distances moyennes C-Se,  $b$  et  $c$ , diminuent légèrement et de façon similaire, 1.896-1.862 Å et 1.906-1.884 Å respectivement, quand la charge  $Q$  augmente.

Mais on peut remarquer que le facteur  $\delta$ , pour un donneur dans un état d'oxydation donné, varie peu pour un donneur neutre (+/- 0.006), mais varie plus avec +/- 0.071 pour un TMTSF demi-oxydé et +/- 0.057 pour un TMTSF au degré +1. Cette dispersion du facteur  $\delta$  est nettement plus élevée que celle recensée pour les analogues de BEDT-TTF de l'ordre de 0.012<sup>113</sup> pour deux degrés d'oxydation différents.

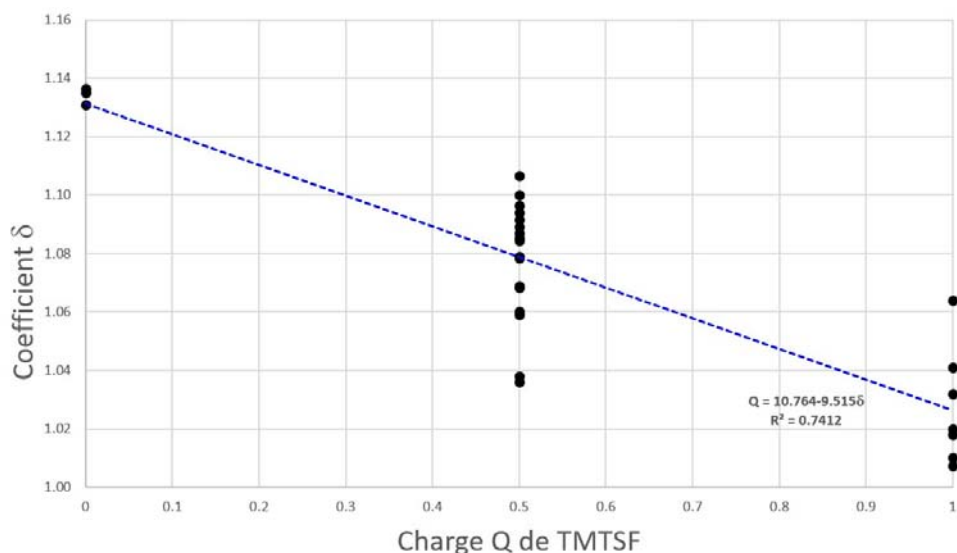


Figure II.5.4 : Variation du coefficient  $\delta$  (noir) en fonction du degré d'oxydation des TMTSF ( $Q$ ) avec courbe de tendance linéaire (en pointillé bleu) et équation de régression linéaire.

Ainsi, le plus faible  $\delta$  du TMTSF oxydé +0.5 BALWEQ11 de 1.036 est même inférieur au facteur  $\delta$  (1.064) du TMTSF complètement oxydé +1, QABBEA.

Donc on peut penser que malgré des règles strictes pour sélectionner des sels avec de bons facteurs d'accord, et de bons écart-type sur les distances de liaison, il peut être difficile sur un échantillon donné, aussi bons que soient ses paramètres cristallographiques, de déterminer de façon fiable la charge sur le donneur TMTSF.

### 5.2.2. Méthode 2 : avec les distances de liaisons $a$ , $b$ et $d$ du TMTSF

La méthode proposée par Jeremy T. Ritzert *et al*<sup>130</sup>, pour estimer la charge portée par un donneur TMTSF, est basée sur la comparaison des longueurs de liaisons dans ce TMTSF chargé avec ces mêmes distances dans le TMTSF neutre et dans ses sels de radicaux cations. Comme pour la précédente méthode, il faut moyenner les distances chimiquement équivalentes C=C et C-Se pour obtenir les trois distances  $a$ ,  $b$  et  $d$  (Figure II.5.1). J. T. Ritzert n'utilise pas la distance  $c$  car il estime que la variation de sa valeur en fonction du degré d'oxydation n'est pas assez significative entre un donneur neutre et un donneur oxydé (0.017Å pour  $c$  contre 0.03-0.05 Å pour  $a$ ,  $b$  ou  $d$  respectivement) (Tableau II.5.3).

Notamment, ces variations pour  $a$ ,  $b$  et  $d$  sont plus élevées que les écart-type des liaisons correspondantes. La charge portée par les TMTSF est ainsi calculée selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{1}{n} \sum Q^i = \frac{1}{n} \sum (l^i - l_N^i) / (l_{CR}^i - l_N^i) \quad (2)$$

où  $l^i$ ,  $l_N^i$  et  $l_{CR}^i$  sont les longueurs de liaisons  $a$ ,  $b$  ou  $d$  dans un TMTSF  $i$  à étudier, dans le même donneur à l'état neutre (N) et sous forme de radical cation oxydé au degré +1 (CR) ;  $n$  correspond au nombre de liaisons utilisées dans le calcul et  $Q^i$  est l'estimation basée sur une liaison en particulier.

La limite de cette méthode décrite en 2013 pour une structure contenant quatre molécules de TMTSF indépendantes réside dans le fait que J. T. Ritzert *et al.* s'appuient sur les données cristallographiques et donc les distances de liaison d'une seule structure pour le donneur neutre, TMBDSE (que j'ai aussi utilisé, cf Tableau II.5.1) et deux donneurs TMTSF<sup>+</sup> (CAQJAF et DOXQAI). J'ai utilisé les données du composé DOXQAY (Tableau II.5.1) mais je n'avais pas sélectionné CAQJAF, du fait des écart-types trop élevés sur ses distances de liaisons.

Par la suite, j'utiliserai donc les distances de liaisons moyennées obtenues à partir des différents composés sélectionnés dans le Tableau II.5.1, qui sont légèrement différentes de celles de la publication de J. T. Ritzert *et al.*, soit :



Distances (Å)	Notre travail			Publication – ref 130		
	$l_N$	$l_{CR}$	Variation	TMBDSE N	CAQJAF/DOXQAI moyenné CR	Variation
a	1.346	1.379	0.033	1.352	1.405	0.053
b	1.896	1.862	0.034	1.893	1.851	0.042
d	1.323	1.339	0.016	1.315	1.344	0.029

Tableau II.5.3 : Comparaison des distances  $a$ ,  $b$  et  $d$  moyennées et celles utilisées dans la publication (Ref 130) pour  $a$ ,  $b$  et  $d$  pour un donneur neutre (N) ou complètement oxydé (CR).

On peut remarquer que les variations sur la distance entre un donneur oxydé et neutre sont de 0.033-0.034 pour  $a$  et  $b$  mais de seulement 0.016 pour  $d$ , donc bien inférieures à celles de J. Ritzert *et al.* De plus, pour le paramètre exclu  $c$ , cette variation est au contraire supérieure à celle calculée par J. Ritzert *et al.* avec 0.023 contre 0.017. Donc avec nos valeurs moyennées, ce n'est pas  $c$  qu'il faudrait exclure dans le calcul mais plutôt  $d$  dont la variation est très faible. Cependant, nous avons réalisé la comparaison en suivant le même protocole établi par J. Ritzert *et al.* en utilisant tout de même le paramètre  $d$  et en excluant  $c$ .

Ainsi, dans une molécule de TMTSF, la charge sur le donneur entier correspond à la somme des charges de chaque longueur individuelle, divisée par 7, le nombre de liaisons utilisées (sachant que le cœur TSF se compose d'une distance  $a$ , deux distances  $d$  et quatre distances  $b$ ):

$$\Sigma Q_i = \frac{1}{7} (Q_a + 4Q_b + 2Q_d) \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} Q_a &= (a^i - a_N) / (a_{CR} - a_N) \\ Q_b &= (b^i - b_N) / (b_{CR} - b_N) \\ Q_d &= (d^i - d_N) / (d_{CR} - d_N) \end{aligned} \quad (3)$$

REFERENCE	Formule - unité asymétrique	Année	Temp	R1	$a$ (Å)	$b$ moyen (Å)	$c$ moyen (Å)	$d$ moyen (Å)	$\delta=(b+c)-$ ( $a+d$ )
CHARGE 0									
TMTSF <sup>a</sup>	½TMTSF	2020	150	2.36	1.338	1.900	1.906	1.333	1.135
TMBDSE <sup>b</sup>	½ TMTSF	1979	295	5.2	1.352	1.892	1.906	1.315	1.131
TMBDSE01 <sup>b</sup>	½TMTSF	2018	293	5.25	1.348	1.897	1.909	1.321	1.137
<b>Moyenne</b>					<b>1.346</b>	<b>1.896</b>	<b>1.907</b>	<b>1.323</b>	<b>1.134</b>
CHARGE +1									
CP72-6 <sup>a</sup>	TMTSF + Br	2018	293	6.38	1.381	1.869	1.889	1.336	1.041
CP69-6c <sup>a</sup>	TMTSF + ClO <sub>4</sub>	2019	294	4.79	1.381	1.859	1.883	1.343	1.018
DOXQAI <sup>b</sup>	TMTSF + complexe Cr	2000	295	4.44	1.381	1.858	1.888	1.333	1.032
NIBWAX <sup>b</sup>	TMTSF+0.5(C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	2007	113	5.8	1.385	1.865	1.881	1.354	1.007
QABBEA <sup>b</sup>	TMTSF + NO <sub>3</sub>	1997	295	2.47	1.36	1.864	1.883	1.323	1.064
XADQAY <sup>b</sup>	TMTSF + CH <sub>6</sub> B <sub>11</sub> Br <sub>6</sub>	2020	150	3.31	1.382	1.859	1.885	1.342	1.020
XADQIG <sup>b</sup>	TMTSF + C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub>	2020	150	3.22	1.383	1.858	1.88	1.345	1.010
<b>Moyenne</b>					<b>1.379</b>	<b>1.862</b>	<b>1.884</b>	<b>1.339</b>	<b>1.027</b>

Tableau II.5.1 : Calcul des valeurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\delta$  pour différents matériaux synthétisés au laboratoire (a) ou issus de la Cambridge Structural Database (b) en fonction de leur charge : neutre (haut) ou +1 (bas). Les valeurs en rouge correspondent aux valeurs moyennes pour chaque état de charge, des distances  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\delta$ .

REFERENCE	Formule - unité asymétrique	Année	Temp	R1	a (Å)	b moyen (Å)	c moyen (Å)	d moyen (Å)	$\delta=(b+c)-$ (a+d)
CHARGE +½									
CP21-5a-aig <sup>a</sup>	TMTSF + ½ ReF <sub>6</sub>	2016	150	2.63	1.356	1.885	1.902	1.346	1.085
CP162-5 <sup>a</sup>	TMTSF + ½ ReF <sub>6</sub>	2016	293	2.43	1.355	1.877	1.894	1.338	1.079
CP162-5-100K <sup>a</sup>	TMTSF + ½ ReF <sub>6</sub>	2016	100	3.11	1.342	1.885	1.900	1.337	1.107
CP22-6 <sup>a</sup>	TMTSF + ½ TaF <sub>6</sub>	2017	150	2.82	1.362	1.877	1.895	1.342	1.068
CP22-6-100K <sup>a</sup>	TMTSF + ½ TaF <sub>6</sub>	2017	100	3.17	1.352	1.881	1.901	1.336	1.094
CP48-5a <sup>a</sup>	TMTSF + ½ ReO <sub>4</sub>	2017	150	2.52	1.350	1.880	1.893	1.338	1.085
CP169-5-100K <sup>a</sup>	TMTS F+ ½ ReF <sub>6</sub>	2017	100	3.87	1.360	1.877	1.907	1.333	1.092
CP169-5-313K <sup>a</sup>	TMTSF + ½ ReF <sub>6</sub>	2017	313	3.45	1.348	1.878	1.899	1.333	1.097
CP90-6-150K <sup>a</sup>	TMTSF + ½ ReF <sub>6</sub>	2018	150	2.97	1.356	1.879	1.900	1.334	1.089
CP119-6 <sup>a</sup>	TMTSF+½[0.61(ReF <sub>6</sub> ), 0.39(PF <sub>6</sub> )]	2019	293	2.86	1.346	1.879	1.891	1.345	1.079
BALWEQ11 <sup>b</sup>	TMTSF + ½ ClO <sub>4</sub>	2004	293	3.27	1.374	1.872	1.889	1.351	1.036
BEBVOT <sup>b</sup>	TMTSF + ½ AsF <sub>6</sub>	1982	295	3.1	1.344	1.881	1.897	1.347	1.087
COTKUR01 <sup>b</sup>	TMTSF + ½ SiF <sub>5</sub>	1984	295	3.2	1.334	1.887	1.896	1.349	1.100
HENREY <sup>b</sup>	TMTSF + ½ complexe Co	2007	293	6.88	1.35	1.878	1.89	1.358	1.060
LINFAQ <sup>b</sup>	TMTSF + ½ complexe Fe	2007	293	4.22	1.378	1.872	1.893	1.349	1.038
MESEFV <sup>b</sup>	TMTSF + ½ PF <sub>6</sub>	1981	295	3.8	1.369	1.875	1.892	1.329	1.069
MESEFV14 <sup>b</sup>	TMTSF + ½ PF <sub>6</sub>	2007	293	3.87	1.369	1.873	1.894	1.339	1.059
<b>Moyenne</b>					<b>1.356</b>	<b>1.879</b>	<b>1.896</b>	<b>1.341</b>	<b>1.078</b>

Tableau II.5.2 : Calcul des valeurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\delta$  pour différents sels chargés +0.5 synthétisés au laboratoire (a) ou issus de la Cambridge Structural Database (b). Les valeurs en rouge correspondent aux valeurs moyennes des distances  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\delta$ .

### 5.3. Comparaison des deux méthodes

Les deux équations ((**1**) et (**3**)) des méthodes 1 et 2 ont ensuite été testées sur différents sels à base de TMTSF synthétisés au laboratoire ou issus de la Cambridge Structural Database et qui n'ont pas été sélectionnés pour établir la 1<sup>ère</sup> équation car ils présentent plusieurs donneurs cristallographiquement indépendants ou bien ce sont des phases alliages. Les mêmes critères de sélection de phases ont été conservés.

Les valeurs individuelles de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  pour la 1<sup>ère</sup> méthode et  $Qa$ ,  $Qb$  et  $Qd$  pour la 2<sup>ème</sup> méthode pour les différents sels sont répertoriées dans un tableau en Annexe.

Le côté gauche du Tableau II.5.4 se réfère à la méthode 1 et présente le paramètre  $\delta$  (issu de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ ) ainsi que la charge calculée avec notre équation (**1**) pour chaque donneur TMTSF ( $Q$  calculée), la somme de ces charges calculées en fonction de la formule du matériau (Charge totale dans le sel - CT), la charge réelle dépendante du/des anions présents en rouge et la différence entre la charge réelle et la charge totale du sel, classée de façon croissante. Le côté droit du Tableau II.5.4 se réfère, quant à lui, à la méthode 2 et présente la somme des charges pour chaque TMTSF ( $\Sigma Qi$ ), la charge totale proportionnelle au nombre de TMTSF et à la formule du sel et la différence entre la charge réelle et cette charge totale.

La première référence répertoriée est le cas idéal selon la méthode 1 et correspond à notre phase mixte  $(TMTSF)_2(TaF_6)_{0.44}(PF_6)_{0.56}$  avec des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  égaux à 0.002 Å près à la moyenne des distances obtenues pour les dix-sept composés chargés +0.5 (Tableau II.5.2). Selon la méthode 2, la charge du TMTSF indépendant est nettement surestimée (0.67 contre 0.5 attendue).

La 2<sup>ème</sup> référence,  $DIQCUD^{130}$  correspond au sel décrit par J. T. Ritzert *et al.* : la charge totale selon la méthode 1 est plus proche de la valeur attendue (2) que celle de la méthode 2, qui s'en écarte de 0.30. Pour information, cette même charge calculée avec ses propres références (TMBDSE, CAQJAF et DOXQAI) était égale à 1.69 contre 2.30 avec la méthode 2 issue de valeurs moyennes.

La charge de la 3<sup>ème</sup> référence correspondant à la phase  $(TMTSF)_2(ReF_6)_{0.88}(PF_6)_{0.12}$  est elle aussi bien calculée selon la méthode 1 et moins bien selon la méthode 2.

Le degré neutre des deux phases FIBVIV et RUGNOY semble être bien défini avec une différence maximale de 0.12 par rapport à la charge 0 attendue selon la méthode 1 ; pourtant les deux TMTSF de FIBVIV sont bien courbés dans la structure cristalline. Cette déviation est cependant bien plus importante selon la méthode 2 pour FIBVIV avec une déviation de 0.57 et correcte pour RUGNOY avec une faible différence de -0.09.

Pour les autres références, la déviation par rapport à la charge réelle est plus ou moins importante que ce soit selon la méthode 1 ou 2 (sauf pour notre référence CP20-6a, pour laquelle, la méthode 2 a estimé correctement la charge réelle).

Une vue globale de la répartition des charges calculées selon les deux méthodes en fonction de la charge réelle des quinze sels référencés est représentée sur la Figure II.5.5.

REFERENCE	Formule - unité asymétrique	Donneur	R1	Méthode 1				Charge réelle	Méthode 2		
				$\delta=(b+c)-(a+d)$	Q calculée	Charge totale dans le sel (CT)	Charge réelle - CT		$\Sigma Q_i$	Charge totale dans le sel	Charge réelle - CT
CP45-7 <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub>	A	2.74	1.077	0.50	1 (2A)	0	<b>1</b>	0.67	1.35	-0.35
DIQCUD <sup>b</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> <sup>-</sup> , TMTSF <sup>+</sup> , 0.5(TMTSF), 0.5(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	A	3.59	1.047	0.80	2.01 (0.5A+B+0.5C+D)	-0.01	<b>2</b>	0.93	2.30	-0.30
		B		1.071	0.56				0.66		
		C		1.038	0.89				0.94		
		D		1.068	0.60				0.70		
CP120-6a	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub>	A	2.81	1.079	0.48	0.96(2A)	0.04	<b>1</b>	0.67	1.35	-0.35
FIBVIV <sup>b</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> , 2C <sub>60</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	A	6.08	1.126	0.01	0.07 (A+B)	-0.07	<b>0</b>	0.37	0.57	-0.57
		B		1.121	0.06				0.15		
RUGNOY <sup>b</sup>	TMTSF, C <sub>18</sub> F <sub>12</sub> Hg <sub>3</sub>	A	3.66	1.139	-0.12	-0.12	-0.12	<b>0</b>	-0.09	-0.09	0.09
CP190-6b <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.84</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.16</sub>	A	3.54	1.088	0.39	0.78 (2A)	0.22	<b>1</b>	0.55	1.09	-0.09
CP113-5b <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> , ReO <sub>4</sub>	A	4.25	1.092	0.35	0.78 (A+B)	0.22	<b>1</b>	0.52	1.14	-0.14
		B		1.085	0.43				0.61		
CP21-5acube <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> , ReCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	A	3.58	1.020	1.08	2.23 (2A+B)	-0.23	<b>2</b>	1.19	2.52	-0.52
		B		1.121	0.07				0.14		
CP20-6a <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	A	2.87	1.085	0.43	1.76 (2A+B)	0.24	<b>2</b>	0.48	1.99	0.01
		B		1.037	0.90				1.03		
XADQEC <sup>b</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>36</sub> B <sub>11</sub> <sup>-</sup> , TMTSF <sup>+</sup> , 0.33(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	A	5.12	1.049	0.78	2.49 (A+B+C)	0.51	<b>3</b>	0.77	2.48	0.52
		B		1.040	0.88				0.99		
		C		1.045	0.82				0.71		
GAWXIL <sup>b</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> [Ti <sub>2</sub> F <sub>8</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )]	A	3.07	1.034	0.94	2.56 (2B+A)	-0.56	<b>2</b>	1.15	3.08	-1.08
		B		1.047	0.81				0.96		
XADCOM <sup>b</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> <sup>-</sup> , TMTSF <sup>+</sup> , 0.5(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	A	6.2	1.006	1.21	2.73 (A+B)	-0.73	<b>2</b>	1.29	2.86	-0.86
		B		0.976	1.51				1.57		
EMAMIO <sup>b</sup>	2(TMTSF <sup>+</sup> ), TMTSF, N <sub>5</sub> O <sub>15</sub> Y <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)	A	4.48	1.142	-0.15	1.26 (A+2B)	0.74	<b>2</b>	-0.02	1.24	0.76
		B		1.057	0.70				0.63		
CP123-6 <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.71</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.29</sub>	A	3.62	1.116	0.11	0.22 (2A)	0.78	<b>1</b>	0.36	0.71	0.29
CP107-5c <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> , ReCl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , Re <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> , 1.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A	6.14	1.005	1.22	6.73 (2A+2B+C)	-1.73	<b>5</b>	1.06	6.53	-1.53
		B		0.974	1.53				1.55		
		C		1.006	1.21				1.33		

Tableau II.5.4 : Calcul de  $\delta$ , des charges individuelles (Qcalculée et  $\Sigma Q_i$ ) pour chaque donneur TMTSF, la somme des charges calculée dans chaque sel (charge totale), la charge réelle (rouge) et la différence entre ces charges pour différents matériaux synthétisés au laboratoire (a) ou issus de la CSD (b) selon les méthodes 1 et 2.

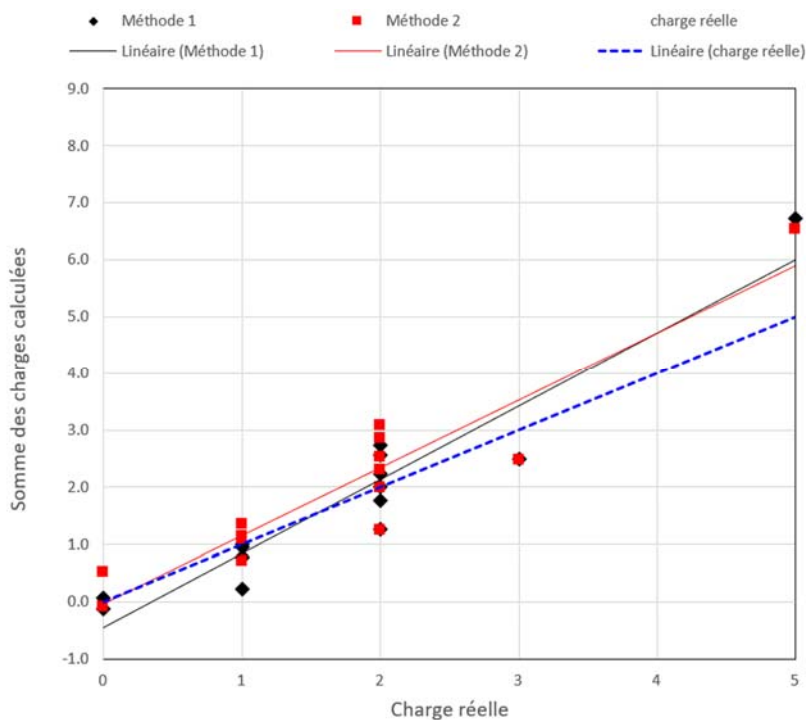


Figure II.5.5 : Somme totale des charges calculées pour selon la méthode 1 (noire) et 2 (rouge) à partir des quinze références du Tableau II.5.4 en fonction de la charge réelle de chaque sel (courbe de tendance en bleu).

La courbe en pointillés bleus correspond à la charge réelle attendue et les courbes en noir et rouge représentent les courbes de régression linéaires pour les méthodes 1 et 2, respectivement. On remarque que ces courbes de tendances des charges calculées selon les deux méthodes ne suivent pas la courbe de la charge réelle.

Pour un ensemble de points, par exemple pour un sel chargé +1, la variation peut être très forte : 0-0.78 selon la méthode 1 et -0.35-+0.29 selon la méthode 2. Pour un sel chargé +2, la dispersion varie entre -0.73 et +0.74 pour la méthode 1 et entre -1.08 à +0.76.

D'une façon générale la dispersion des points est cependant légèrement plus faible selon la méthode 2, comme le prouve la courbe rouge de tendance sur la Figure II.5.5 qui est plus proche de la courbe de tendance en pointillé bleu de la charge réelle dans les sels.

## 5.4. Conclusion

A partir de deux méthodes précédemment décrites pour déterminer la distribution des charges sur les donneurs organiques de sels de radicaux cations<sup>113,130,130</sup>, nous avons utilisé nos propres structures cristallines à base du donneur TMTSF ainsi que d'autres issues de la Cambridge Structural Database pour calculer la charge portée par chaque TMTSF indépendamment cristallographiquement et donc la charge totale dans les sels concernés. Cette analyse est basée sur des structures cristallographiques de très bonne qualité, comprenant des facteurs d'accord R1 inférieurs à 7% et des écart-type sur les distances de liaison

inférieurs à 0.01Å. La 1<sup>ère</sup> méthode utilise les distances (C=C et C-Se)  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  du cœur TSF pour déterminer un coefficient de corrélation  $\delta$ . Nous avons déterminé à partir de vingt-sept références, une équation de corrélation parfaitement proportionnelle entre la charge  $Q$  de chaque TMTSF et le paramètre  $\delta$ .

Partant du principe que les quatre distances C-Se externes du TSF varient peu en fonction de la charge 0 et +1 du TMTSF, la 2<sup>ème</sup> méthode utilise seulement les distances (C=C et C-Se)  $a$ ,  $b$  et  $d$  pour calculer la charge portée par chaque liaison en fonction de la distance de liaison correspondante du donneur neutre et oxydé. La somme des charges individuelles des liaisons donne la charge totale de chaque TMTSF et donc du sel.

Nous avons calculé pour quinze références différentes de celles utilisées pour la détermination de la 1<sup>ère</sup> équation, la charge totale de chaque sel selon les deux méthodes. Celles-ci présentent des écarts plus ou moins importants par rapport à la charge réelle de chaque sel et donc pour un sel donné nouveau, l'utilisation de l'une ou l'autre de ces deux méthodes pour estimer précisément la charge portée sur chaque donneur TMTSF est à considérer avec précaution.



## 6. Synthèse et caractérisation structurale de $(C_4H_6Se_3)_2Cl$

L'étude de la détermination du coefficient de corrélation entre le degré d'oxydation du BEDT-TTF et les distances du cœur TTF a été menée sur la gamme complète d'oxydation du BEDT-TTF entre 0 et +2. Comme aucune structure cristallographique contenant le TMTSF au degré +II n'est répertoriée dans la CSD, j'ai tenté de synthétiser un matériau avec un donneur TMTSF doublement oxydé. Pour ne pas favoriser la formation des phases de Bechgaard lors de la synthèse par électrocristallisation des sels de radicaux-cation de TMTSF, nous avons décidé d'utiliser un mélange de solvants très solubilisant avec du DMSO pour permettre une plus forte oxydation du TMTSF.

Par analogie avec la phase existante de  $TMTTF^{2+}$  et l'anion perchlorate,  $(TMTTF)(ClO_4)_2$ <sup>132</sup>, j'ai préparé avec Cécile Mézière une cellule d'électrocristallisation pour synthétiser la phase  $(TMTSF)(ClO_4)_2$ . Le donneur TMTSF a été dissout par sonication dans un mélange 50/50 de dichlorométhane et de DMSO puis a été électrocristallisé à 20°C en présence de  $(n-Bu_4N)ClO_4$ . Nous avons soumis la solution à un fort courant (15  $\mu A$ ) pendant 2 mois pour ne pas favoriser la formation de la phase  $(TMTSF)_2(ClO_4)_2$ <sup>133</sup>. De petits cristaux vert foncé brillant ont été obtenus et analysés par diffraction des rayons X.

Le TMTSF s'est cependant cassé pendant l'expérience puisque le matériau obtenu est un radical cation trisélénié à sept électrons de formulation  $C_4H_6Se_3Cl$ .

Les seuls sels de radicaux cations répertoriés sur la CSD et présentant une unité cyclique  $C_2Se_3$ , avec les anions  $Cl^-$  ( $C_6H_4Se_3Cl$ ) et  $CF_3SO_3^-$  ( $C_6H_4Se_3,CF_3SO_3$ ) ont plutôt été obtenus par voie chimique à partir de l'addition de Se sur une liaison Se-halogène.<sup>134</sup> Dans ce dernier, les molécules sont dimérisées avec la partie triséléniée presque parfaitement superposée avec les trois atomes de sélénium de la molécule voisine, ce qui favorise de forts contacts Se...Se entre les trois séléniums de chaque molécule, compris entre 3.15 et 3.28 Å (Figure II.6.1).

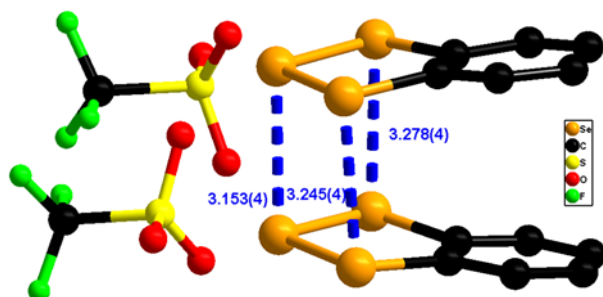


Figure II.6.1 : Empilements des dimères de  $C_6H_4Se_3,CF_3SO_3$  montrant les contacts Se...Se

<sup>132</sup> R. P. Shibaeva, *Kristallografiya*, 1984, **29**, 480.

<sup>133</sup> K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, and J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2440-2442.

<sup>134</sup> G. Wolmershauser and G. Heckmann, *Angew. Chem., Int.Ed.Engl.*, 1992, **31**, 779-780.

## 6.1. Etude structurale

Notre composé  $C_4H_6Se_3,Cl$  dont les paramètres cristallins sont présentés dans le tableau II.6.1 cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $I2/m$  avec un demi motif trisélénié où l'atome de sélénium central est positionné sur un plan miroir et un demi atome de chlore placé sur un axe 2, donnant une stœchiométrie 1:1 (Figure II.6.2).

Formule	$C_4H_6ClSe_3$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/m$
Température (K)	150
a (Å)	7.550(1)
b (Å)	13.441(2)
c (Å)	7.625(1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	98.75(2)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	764.8(2)
Z	4
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0443

Tableau II.6.1 : Paramètres cristallins et facteur d'accord de  $C_4H_6Se_3,Cl$ .

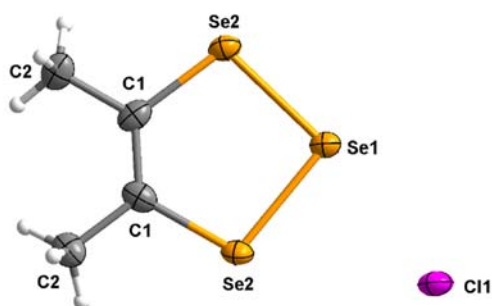


Figure II.6.2 : Vues ORTEP (ellipsoïdes dessinées à 50% de probabilité) avec numérotation atomique (sauf H) de  $C_4H_6Se_3,Cl$ .

La molécule est complètement plane et s'associe en colonne de dimères où les deux molécules sont tête-bêche selon l'axe  $c$  (Figure II.6.3). Dans le dimère, les contacts intermoléculaires Se..Se sont de 3.306(1) Å, ce qui est nettement inférieur à la somme des rayons de van des Waal du sélénium (3.80 Å) mais aucun contact court Se..Se n'est observé entre les dimères.

En ce qui concerne les distances intramoléculaires, la distance C-Se est comparable à celles observées dans le composé  $C_6H_4Se_3,CF_3SO_3$  (Tableau II.6.2). Par contre, la distance Se-Se est légèrement plus longue que celles observées dans le composé  $C_6H_4Se_3,CF_3SO_3$  et est en revanche similaire à celles observées dans deux composés neutres. Cet allongement de la distance Se-Se peut s'expliquer par un transfert de charge électronique partiel entre les atomes de sélénium vers l'anion  $Cl^-$  dû à la présence de forts contacts dans le prolongement de la liaison Se-Se entre les atomes de sélénium et l'anion, interactions de type liaison chalcogène qui sera détaillée par la suite.

	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Se <sub>3</sub> ,Cl	2(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> ,CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sup>134</sup>		Composés neutres avec motif C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>135</sup>
Se1—Se2	2.330(1)	2.298(5)	2.275(5)	2.323(2)
Se2—Se3		2.294(5)	2.280(5)	
Se2—C1	1.885(8)	1.88(3) 1.91(4)	1.85(3) 1.89(3)	1.933(1)
C1—C1*	1.356(15)	1.41(4)	1.39(4)	1.37(1)

Tableau II.6.2: Distances de liaisons sélectionnées de C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Se<sub>3</sub>,Cl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>,CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et dans deux composés neutres comprenant le motif C<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (moyenne des distances observées dans les deux structures)<sup>135</sup>

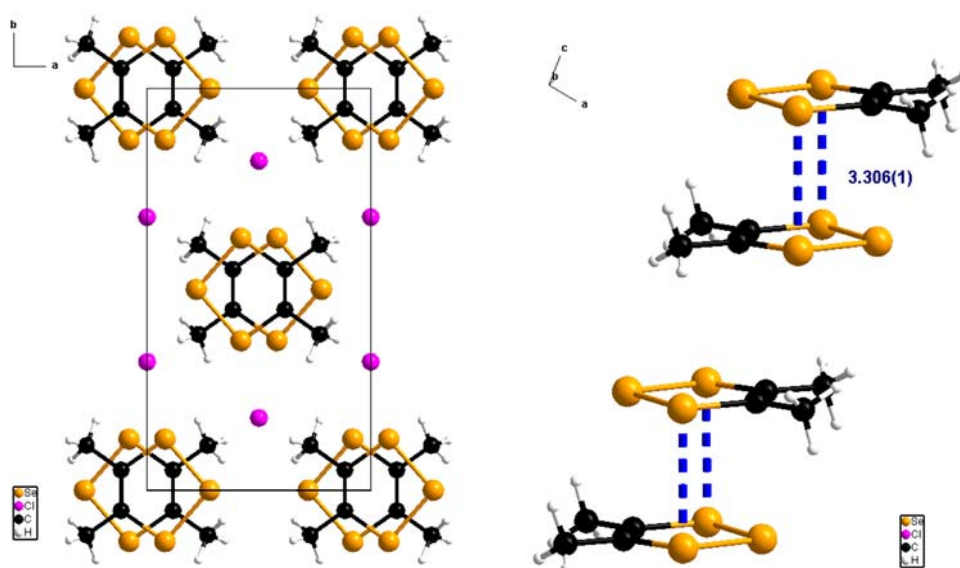


Figure II.6.3 : (gauche) Vue selon l'axe *c* de l'empilement tête-bêche des donneurs triséliénés. (droite) Vue montrant les contacts Se...Se intra dimères de 3.306 Å dans le sel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Se<sub>3</sub>,Cl.

La cohésion dans le cristal est assurée par un réseau de liaisons très directionnelles chalcogène-halogène entre les atomes de sélénium du donneur et les atomes de chlore de l'anion comme souvent rencontrées dans les matériaux comprenant des chalcogènes et des bases de Lewis ou anions halogénés.<sup>136</sup>

En effet, selon les études relatant du rôle de la liaison halogène, les atomes halogénés peuvent créer des contacts très courts et très directionnels avec des atomes de la même famille (type liaison halogène) ou des espèces type base de Lewis. Ces interactions où l'halogène (X) joue le rôle d'un électrophile vers une base de Lewis (BL) sont caractérisées par des distances courtes X...BL et très directionnelles avec des angles C-X...BL proches de 180°. Ces interactions sont dues à la polarisation du nuage électronique autour de l'atome d'halogène avec une réduction de sa charge (trou sigma ou «  $\sigma$ -hole » ) dans le prolongement de la liaison C-X. La région comprenant cette diminution de la densité électronique autour de l'atome

<sup>135</sup> T.Kimura, A.Yomogita, T.Matsutani, T.Suzuki, I.Tanaka, Y.Kawai, Y.Takaguchi, T.Wakahara and T.Akasaka, *J. of Org. Chem.*, 2004, **69**, 4716-4723.

<sup>136</sup> M. Fourmigué and A. Dhaka, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **403**, 213084.

d'halogène devient alors légèrement positive et peut interagir de façon électrostatique avec les bases de Lewis ou autres anions.

Par analogie, les dérivés chalcogénés et plus particulièrement les composés sélénés ont la particularité de posséder deux sites «  $\sigma$ -hole » sur chaque atome de chalcogène, dans la direction de la liaison covalente formée avec l'atome de sélénium (C-Se ou Se-Se). Ce double caractère électrophile sur l'atome de sélénium favorise des interactions très directionnelles avec des bases de Lewis (composés possédant des hétéroatomes N, O par exemple) ou des anions halogènes avec des angles Se(C)-Se...X de l'ordre de 170-180°. Les atomes de sélénium jouent donc le rôle de donneur d'interactions de liaison chalcogène et les bases de Lewis ou anions, celui d'accepteur d'interactions de liaison chalcogène.

La force des interactions chalcogène peut être quantifiée par un coefficient de réduction RR (reduction ratio) équivalent au ratio de la distance d'interaction Se...X sur la somme des rayons de van der Waals des deux atomes interagissant :

$$RR = (d \text{ Se...X}) / (\Sigma (r_{vdW} \text{ Se} + r_{vdW} \text{ X}))$$

Plus RR est petit, plus l'interaction chalcogène est forte, ce qui se traduit par un allongement de la distance Se-Se dans les composés disélénés lié à un transfert de la charge électronique vers la base de Lewis. Les interactions «  $\sigma$ -hole » sont de plus activées dans les systèmes disélénés cationiques associés à des anions halogénés avec une interaction souvent plus forte le long de la liaison Se-Se par rapport à la liaison C-Se, supplantant peut-être même la force des interactions hydrogènes qui peuvent avoir lieu avec les anions. Ainsi, dans notre composé trisélénié cationique, seul l'atome terminal Se1 forme en direction des deux atomes Cl1 environnant, dans le même plan que le motif trisélénié, des contacts courts de 2.962(2) Å, bien inférieurs à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes (3.65 Å), correspondant à un RR très petit de 0.81 avec un angle  $Se2 - \widehat{Se1} - Cl1$  de 172.16(2)°. L'autre atome de sélénium Se2 forme également des contacts de 3.491(2) Å (RR = 0.96) avec un atome Cl1 qui n'est pas dans le plan de la molécule. On peut remarquer un contact court de 3.355(1) Å entre Se2 et Cl1 qui est presque dans le prolongement de la liaison C-Se avec un angle  $Cl1 - \widehat{Se2} - Cl1$  de 158.4(2)° (RR = 0.92) (Figure II.6.4 et Tableau II.6.3).

	d(Se...Cl) (Å)	RR	Directionnalité (°)	Angle (°)
Se1...Cl1	2.962(2)	0.81	$Se2 - \widehat{Se1} - Cl1$	172.16(2)
Se2...Cl1	3.491(2)	0.96	$Se1 - Se2 - Cl1$	142.99(3)
Se2-Cl1	3.355(1)	0.92	$Cl1 - \widehat{Se2} - Cl1$	158.4(2)

Tableau II.6.3: Distances de contacts Se...Cl dans C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Se<sub>3</sub>,Cl.

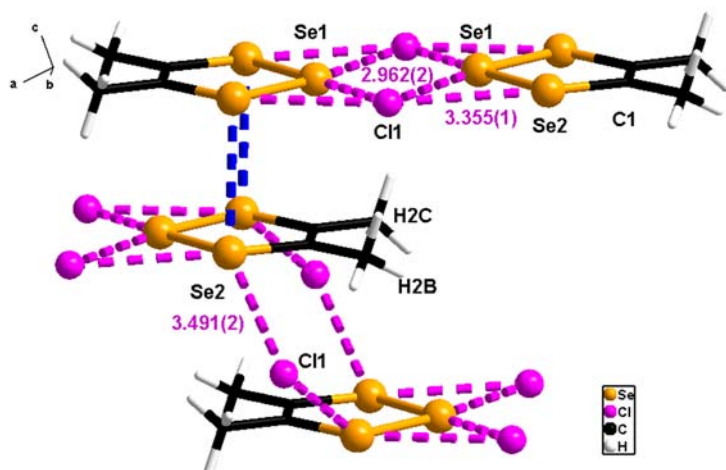


Figure II.6.4 : Interaction chalcogènes-halogènes dans  $C_4H_6Se_3,Cl$  avec des contacts  $Se...Cl$  de 2.96, 3.36 et 3.49 Å (rose). En bleu les contacts  $Se...Se$  de 3.306 Å dans le dimère.

De plus, l'atome de chlore engage des contacts hydrogène intermoléculaires avec les atomes d'hydrogène des groupements méthyle de chaque donneur trisélénié assurant encore plus la cohésion dans et entre les dimères avec des distances de l'ordre de 2.75 Å selon l'axe d'empilement  $c$  (Figure II.6.5).

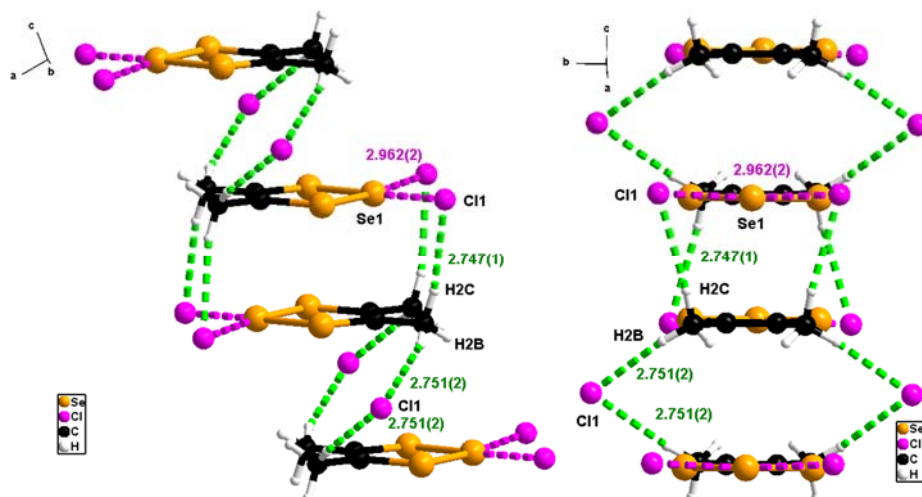


Figure II.6.5 : Liaisons hydrogène dans  $C_4H_6Se_3,Cl$  avec des distances  $C-H...Cl$  d'environ 2.75 Å.

En tout, sans compter le contact  $Se2...Cl1$  de 3.355Å, l'anion  $Cl^-$  est coordonné par quatre contacts  $Se...Cl$  de façon tétraédrique ainsi que par quatre autres contacts  $Cl...H$  également en géométrie tétraédrique mais décalé (Figure II.6.6) assurant une forte cohésion au sein du cristal.

Donneur C—H.....Cl	d (H....Cl) Å	RR
C2—H2C.....Cl1	2.747(1)	0.93
C2—H2B.....Cl1	2.751(2)	0.93

Tableau II.6.4 : Distances de contacts (en Å) hydrogène entre les atomes de chlore et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans  $C_4H_6Se_3,Cl$

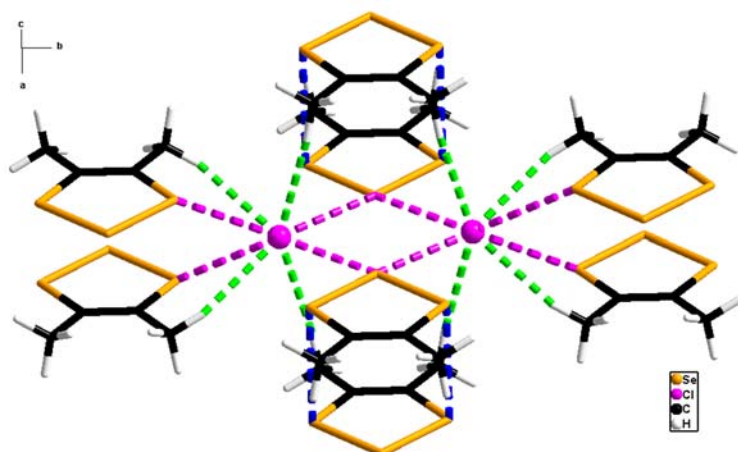


Figure II.6.6 : Bilan des interactions dans  $C_4H_6Se_3,Cl$  avec des distances C-H...Cl d'environ 2.75 Å (vert), des contacts Se..Se de 3.306 Å (bleu) et des interactions chalcogène-halogène de 2.96 et 3.49 Å (rose).

## 6.2. Conclusion

En augmentant considérablement l'intensité de courant dans la cellule d'électrocrystallisation pour synthétiser un TMTSF au degré +II, ce dernier s'est cassé pour former un nouveau radical cation. Cela montre l'instabilité du TMTSF par rapport aux dérivés du TTF et pourquoi aucun  $TMTSF^{2+}$  n'a jusqu'à présent été synthétisé ou recensé sous forme de sel de dications.

Cette petite molécule m'a permis d'introduire le concept d'interactions «  $\sigma$ -hole » ou interactions de liaisons chalcogènes qui orientent les contacts entre atomes selon des directions très privilégiées et ouvrent la voie pour les stratégies d'ingénierie cristalline. Cependant, l'empilement sous forme de dimères tel que ceux rencontrés dans les sels de radicaux cations conducteurs est conservé ainsi que les nombreux contacts hydrogène-anions. Se pose donc la question de la compétition entre ces interactions et de la force qui avantage l'une ou l'autre dans le cristal.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail est le fruit de travaux de recherche initiés il y a plusieurs années : en 2011, j'ai commencé la caractérisation par diffraction des rayons X des édifices supramoléculaires dirigés par les métaux développés dans le groupe S<sub>2</sub>OMAF et c'est vers la fin 2014 qu'a commencé l'histoire sur les sels conducteurs avec les anions hexafluorés puis le dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>.

Etant donné la complexité du travail de sélection de cristaux et le temps nécessaire à la résolution de structure des cages auto-assemblées, il me semblait évident de consacrer un chapitre de ma thèse à la description de ma contribution à cet axe. Celle-ci commence par la sélection du cristal : en fonction du contenant et de la stabilité de l'échantillon, on peut utiliser différents types d'huile et/ou de systèmes de refroidissement d'échantillons sous microscope pour éviter la dégradation du composé une fois sorti du solvant. Lorsqu'un cristal, centré sous le flux d'azote et au cœur du faisceau de rayons X d'un diffractomètre de laboratoire, est de qualité suffisante, l'enregistrement des données de diffraction est optimisé pour extraire un maximum d'intensité de diffraction sur la durée d'un week-end. Cependant, du fait du faible pouvoir diffractant de ces grands édifices, la résolution est limitée et l'enregistrement souvent incomplet. C'est sur cette base que commence alors le travail de résolution puis d'affinement de structure en utilisant différents logiciels de traitement des données, de contraintes de positions, de distances, d'agitations des atomes de façon méthodique. Comme les positions cristallographiques des tous les atomes ne peuvent être déterminées, plus particulièrement les atomes de solvant, de certains anions et parfois de quelques chaînes alkyles terminales, le programme SQUEEZE est utilisé pour compter les résidus électroniques des atomes manquants autour des positions atomiques bien définies cristallographiquement. Le principe de fonctionnement du programme SQUEEZE a été explicité et son application sur un affinement de structure de cage a été détaillé jusqu'au calcul de la formule globale du composé. Deux types de ligand truxène *syn* et *anti* ainsi que deux cages, l'une isolée et l'autre entrelacée, à base de ligand truxène et d'espaces naphthoquinato, ont été décrites structurellement en détaillant leurs particularités de déformation et les résultats obtenus par SQUEEZE.

J'ai choisi de consacrer le deuxième chapitre de ce mémoire aux conducteurs moléculaires organiques car l'histoire de leur caractérisation a été riche en rebondissements. Nous avons tout d'abord décrit les synthèses par électrocristallisation et les caractéristiques structurales de six sels de radicaux cations de stœchiométrie 3:1, à base de dérivés du TTF (TMTTF, BEDT-TTF, DM-EDT-TTF et o-DMTTF) ou du TMTSF et du dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>. Nous avons montré que le sel précurseur, (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O, a d'abord été obtenu à partir de la décomposition lente du sel (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub> mais qu'il peut également être obtenu à l'état pur par un procédé d'hydrolyse douce. Sa similitude avec le monoanion Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>, l'impossibilité de synthétiser des sels avec ce dernier et les caractéristiques structurales identiques entre les sels de (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O et (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub>, nous ont fait douter de l'existence de cette dernière phase. Les six sels de radicaux cations avec le dianion Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sup>2-</sup> présentent un arrangement structural similaire avec de nombreuses

interactions S..S ou Se..Se et le rôle template du dianion est mis en évidence par la présence de nombreux contacts H...F qui favorise la formation de matériaux de stœchiométrie 3:1. Des études de résistivité sur les cinq premières phases ont montré un caractère semi-conducteur avec des valeurs de conductivité très variables d'une phase à l'autre, liées à la force des interactions entre les donneurs organiques.

Ensuite, en faisant varier le ratio d'anions  $\text{TaF}_6^-/\text{PF}_6^-$ , nous avons synthétisé et caractérisé différents sels d'alliages, avec le TMTSF, type phase de Bechgaard, et avec le BEDT-TTF comme donneurs. En présence de  $\text{TaF}_6^-/\text{TaF}_5$ , une nouvelle phase de stœchiométrie 1:1 a été obtenue avec le BEDT-TTF. Des mesures de résistivité ont été réalisées sur la plupart de ces phases et ont montré un caractère semi-conducteur pour une phase avec le BEDT-TTF et un caractère conducteur métallique sur les phases avec le TMTSF.

Deux équations de proportionnalité entre le taux du métal inséré dans les structures et le volume de la maille cristalline ou les distances de liaison Ta/P-F ont été établies sur les phases avec le TMTSF.

Puis, la première phase de Bechgaard contenant un anion magnétique  $(\text{TMTSF})_2\text{Re}_2\text{F}_6$  a été synthétisée, à partir de deux sels précurseurs de degrés d'oxydation différents. Différentes techniques de caractérisation ont confirmé le degré d'oxydation +V de l'anion mais également son instabilité à basse température, lié à un transfert de charge entre le donneur et l'anion. Cette sensibilité à la température est cependant stoppée lorsque les échantillons sont enduits d'huile. Des mesures de résistivité ont montré un fort caractère métallique à température ambiante et une transition métal isolant à 30 K. En faisant varier le ratio d'anions  $\text{ReF}_6^-/\text{PF}_6^-$ , différents sels d'alliages ont été obtenus et caractérisés. Les alliages sont stables en diminuant la température, à la différence de la phase pure.

A travers les synthèses précédentes, différents sels à base de TMTSF et d'anions inattendus ont été obtenus. En effet, au lieu de préparer des phases avec l'anion  $\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_6^-$  à partir de l'oxydation du sel précurseur de rhénium au degré +IV, des sels avec le dianion  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\text{F}_4^{2-}$ , ou avec les deux anions  $[\text{Cl}_4\text{ORe}^{\text{V}}\text{ORe}^{\text{VII}}\text{O}_3]^{2-}$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4, \text{H}_2\text{O}]^-$ , coexistant dans la même structure, et deux phases cristallines différentes contenant l'anion  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$  ont été caractérisés. Ces deux dernières phases avec l'anion  $\text{ReO}_4^-$  sont polymorphes de la phase connue de Bechgaard mais ont des paramètres cristallins différents. Cependant, la première caractérisée à basse température (150 K), possède un volume de maille double de celle de Bechgaard et correspond à une nouvelle maille jamais recensée jusqu'à présent mais dont l'arrangement cristallin ressemble en tout point à celui décrit pour la phase de Bechgaard de volume octuplé à 120 K, et qui a subi une transition métal-isolant. La 2<sup>ème</sup> phase  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  est une phase polymorphe monoclinique des phases de Bechgaard.

Au vu du grand nombre de structures caractérisées avec le donneur TMTSF et par analogie avec deux méthodes décrites pour déterminer expérimentalement les charges sur les molécules de BEDT-TTF et TTF/TMTSF en fonction des distances de liaisons du cœur des donneurs, nous avons calculé les coefficients propres à chaque méthode sur des dizaines de structures et selon des critères cristallographiques rigoureux et les avons comparés. Cependant celles-ci présentent des écarts plus ou moins importants entre la charge réelle et la charge calculée sur chaque donneur ne permettant pas de statuer sur la méthode la plus appropriée pour déterminer le degré d'oxydation des TMTSF dans les sels de radicaux cations.



Enfin, en oxydant fortement le TMTSF pour avoir une structure cristallographique avec un dication  $\text{TMTSF}^{2+}$ , celui-ci s'est dégradé pendant l'électrocristallisation pour former un sel trisélénié original,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Se}_3\text{Cl}$ . Celui-ci présente les caractéristiques typiques d'empilement des donneurs séléniés, d'interactions  $\text{H}\dots\text{Cl}$  mais aussi des interactions de liaisons chalcogènes type «  $\sigma$ -hole » entre les liaisons  $\text{Se-Se}$  et les anions  $\text{Cl}^-$ .

A l'avenir, il serait souhaitable d'étudier plus en détail ce nouveau composé trisélénié en essayant de comprendre le mécanisme de formation issu de la décomposition du TMTSF. Des calculs théoriques permettraient de voir la délocalisation des électrons au sein du radical et nous pourrions compléter les caractérisations par des études magnétiques ou de RPE à l'état solide. L'anion  $\text{Cl}^-$  provenant vraisemblablement du solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nous pouvons envisager de compléter la série des halogènes avec de plus gros contre-ions, tels que l'anions  $\text{Br}^-$  en utilisant comme solvant le bromoforme ou le dibromométhane, ou les anions iodure  $\text{I}^-$  ou triiodure  $\text{I}_3^-$  en milieu iodoforme ou diiodométhane.

En ce qui concerne mon activité de résolution de structure de cages supramoléculaires, je souhaite désormais relever de nouveaux défis. En particulier, je suis impliquée dans un projet financé par l'ANR en 2021 et porté par le groupe  $\text{S}_2\text{OMaF}$  qui vise à obtenir des cages à base de truxène de plus grande taille capables d'accueillir deux invités ou encore de former des polymères supramoléculaires de type polycaténanes qui sont des cages entrelacées avec deux autres cages. Dans le cadre de ma collaboration avec le groupe  $\text{S}_2\text{OMaF}$ , je suis également impliquée dans un projet qui s'intéresse à l'étude de la dynamique de foldamères. Ces composés sont des molécules hélicoïdales présentes en solution sous forme d'hélices simples ou doubles, qui emprisonnent généralement beaucoup de molécules de solvants, notamment grâce à de fortes interactions hydrogène entre les amides qui constituent le squelette des foldamères et les atomes d'oxygène des solvants. Comme les cages de coordination, ces composés sont sensibles à la désolvatation mais ont toutefois un pouvoir de diffraction bien supérieur, ce qui facilite leur analyse. Puisque la structure de ces systèmes est étroitement liée à la présence de molécules de solvants dans la cavité, ces dernières doivent être correctement caractérisées. Deux projets en lien avec les foldamères ont été financés récemment et me permettront de contribuer activement à la caractérisation structurales de ces espèces hélicoïdales.

Concernant les matériaux conducteurs moléculaires, de nombreuses transitions structurales restent à explorer et notamment par des études sous pression dans des cellules à enclume diamant. J'ai déjà participé à ce type de mesure sous rayonnement synchrotron à SOLEIL, et je m'y rendrais à nouveau pour effectuer des mesures sur de nouvelles phases sensibles structurellement à la pression.



# Annexe



## Sommaire ANNEXE

<b>1.</b>	<b>Electrocristallisation .....</b>	<b>199</b>
1.1.	Principe .....	199
1.2.	Matériels et paramètres expérimentaux .....	199
1.3.	Conditions expérimentales des électrocristallisations pour l'obtention des matériaux présentés au chapitre II .....	201
<b>2.</b>	<b>Spectres RMN <sup>19</sup>F.....</b>	<b>204</b>
2.1.	Spectre RMN <sup>19</sup> F de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> .....	204
2.2.	Spectre RMN <sup>19</sup> F de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> .....	205
2.3.	Spectre RMN <sup>19</sup> F de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O .....	206
2.4.	Spectre RMN <sup>19</sup> F du batch de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.20</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.80</sub> (taux nominal) .....	207
2.5.	Spectre RMN <sup>19</sup> F du batch de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.50</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.50</sub> (taux nominal) .....	207
2.6.	Spectre RMN <sup>19</sup> F du batch de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.50</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.50</sub> (taux nominal) .....	208
2.7.	Spectre RMN <sup>19</sup> F du batch de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.80</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.20</sub> (taux nominal) .....	208
2.8.	Spectre RMN <sup>19</sup> F du batch de (BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.80</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.20</sub> (taux nominal) .....	209
<b>3.</b>	<b>Voltammétrie cyclique.....</b>	<b>209</b>
<b>4.</b>	<b>Caractérisation par diffraction des rayons X et affinements de structure.....</b>	<b>210</b>
4.1.	Données cristallographiques de syn-Trux3Bu3Pyr.....	211
4.2.	Données cristallographiques de <i>anti</i> -Trux3Bu3Pyr .....	213
4.3.	Données cristallographiques de la cage monomère .....	216
4.4.	Données cristallographiques de la cage dimère .....	220
4.5.	Partie du fichier Instruction (fichier d'affinement de SHELX) de la cage dimère .....	227
4.6.	Validation Reply Form de la cage dimère.....	229
4.7.	CheckCIF de la cage dimère avec les alertes de type A justifiées .....	229
4.8.	Données cristallographiques de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> .....	230
4.9.	Données cristallographiques de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O.....	232
4.10.	Données cristallographiques de (TMTTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O.....	234
4.11.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O .....	237
4.12.	Données cristallographiques de (BEDT-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O.....	239
4.13.	Données cristallographiques de ( <i>rac</i> )-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O .....	242
4.14.	Données cristallographiques de ( <i>S,S</i> )-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O .....	246
4.15.	Données cristallographiques de ( <i>o</i> -DM-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O .....	249
4.16.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub> à 293K .....	252
4.17.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub> à 150K .....	254
4.18.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub> à 100K .....	256
4.19.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub> .....	258
4.20.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub> .....	260
4.21.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub> .....	262
4.22.	Données cristallographiques (TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.84</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.16</sub> .....	264
4.23.	Données cristallographiques de $\delta_o$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.43</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.57</sub> .....	266
4.24.	Données cristallographiques de $\delta_m$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.94</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.06</sub> .....	268
4.25.	Données cristallographiques de (BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	270
4.26.	Données cristallographiques de $\delta_m$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.94</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.06</sub> à 200 K.....	272
4.27.	Données cristallographiques de (Ph <sub>3</sub> -PNP-Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> .....	276
4.28.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 150 K. 1ère phase obtenue à partir de (Ph <sub>3</sub> -PNP-Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Re <sup>IV</sup> F <sub>6</sub> .....	279
4.29.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 293 K. 2ère phase obtenue à partir de (PPh <sub>4</sub> )Re <sup>V</sup> F <sub>6</sub> .....	281
4.30.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 100 K.....	283
4.31.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 313 K.....	285
4.32.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 100 K après chauffage à 323 K.....	287
4.33.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 85 K après chauffage à 323 K .....	289
4.34.	Données cristallographiques de (TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> à 150 K, cristal sans huile avant refroidissement la nuit à 150 K.....	291

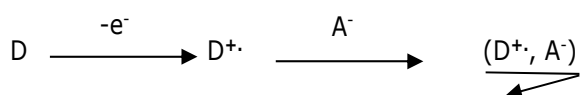
4.35.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ à 405 K.....	293
4.36.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , fragment de cristal chauffé à 440 K, refroidi à 150 K, cassé sur la boucle puis isolé à 150 K pour l'enregistrement .....	295
4.37.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_{0.29}(\text{PF}_6)_{0.71}$ .....	297
4.38.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_{0.61}(\text{PF}_6)_{0.39}$ .....	299
4.39.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_{0.88}(\text{PF}_6)_{0.12}$ .....	301
4.40.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_3\text{ReCl}_2\text{F}_4$ , $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	303
4.41.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_5(\text{ReOCl}_4\text{ReO}_4)_2$ , $(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O})$ , $3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	305
4.42.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (phase IT) à 150 K – anion désordonné .....	308
4.43.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (phase IT) à 150 K – anion ordonné.....	311
4.44.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (phase HT) à 295 K .....	313
4.45.	Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (phase IT) à 100 K .....	315
4.46.	Données cristallographiques de $\mu''\text{-(TMTSF)}_2\text{ReO}_4$ .....	317
4.47.	Données cristallographiques de $(\text{C}_4\text{H}_6\text{Se}_3)$ , $\text{Cl}$ .....	319
<b>5.</b>	<b>Tableau de calcul de <math>\delta</math> (selon la méthode 1) et de <math>\Sigma Q_i</math> (selon la méthode 2).....</b>	<b>321</b>

# 1. Electrocrystallisation

## 1.1. Principe

La technique de synthèse par électrocrystallisation permet d'obtenir des cristaux de grande pureté sous forme de sels de radicaux cations ou de radicaux anions. Elle consiste à oxyder (ou réduire) en solution une espèce électroactive en radical cation (ou radical anion) par voie électrochimique. L'espèce chargée formée est susceptible ensuite de co-cristalliser avec l'espèce anionique (ou cationique) présente dans la solution sous forme d'électrolyte support ou sel de fond.

Lorsque l'espèce électroactive est une molécule organique donneuse d'électrons (D) tels que les TTF et ses dérivés, elle s'oxyde à l'anode en radical cation  $D^{\bullet+}$  sous l'application d'un courant faible entre les 2 électrodes et peut s'associer à l'anion présent dans le sel de fond  $A^-$  pour former un sel de cation radical selon l'équation ci-dessous :



Si le radical cation cristallise avec une molécule de donneur neutre, on peut obtenir des sels à valence mixte du type  $D_2^{\bullet+}, A^-$ . Des molécules de solvant peuvent aussi bien sûr s'associer aux différents sels.

La croissance et la qualité des monocristaux obtenus dépendent de la combinaison réussie de plusieurs paramètres : le solvant, la température, l'intensité de courant, la concentration des espèces qui doivent être de très grande pureté mais aussi du matériel d'électrocrystallisation qui est minutieusement nettoyé entre chaque utilisation.

## 1.2. Matériels et paramètres expérimentaux

La cellule d'électrocrystallisation est constituée d'un tube de verre en forme de U, avec un verre fritté (voir Schéma ci-dessous) qui sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique, créant ainsi une barrière entre les espèces présentes dans chaque compartiment. Deux électrodes de platine de 1mm de diamètre et environ 2cm de longueur sont insérées dans chaque compartiment et seront en contact avec les matériaux à électro-oxyder (ou réduire). Le prolongement de chaque électrode est soudé de façon hermétique à un fil d'acier protégé de la solution par un tube de verre, qui sera relié via des pinces conductrices au générateur de courant continu.

Le donneur organique (dérivé du TTF ou TMTSF) est dissous dans le compartiment anodique où a lieu l'oxydation en présence d'une solution de sel de fond. Les 2 réactifs ne doivent pas contenir d'impuretés et sont donc plusieurs fois recristallisés et dissous dans des solvants exempts de toute trace d'eau. Le sel de fond est aussi placé seul dans le compartiment cathodique pour assurer le même niveau de solution dans chaque bras de la cellule.

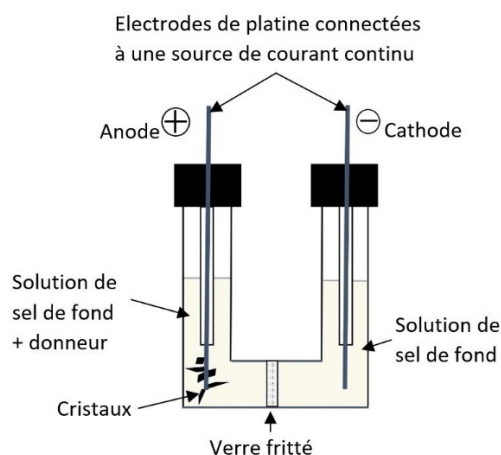


Schéma d'une cellule d'électrocrystallisation

Le choix du solvant est important puisqu'il doit bien solubiliser les 2 précurseurs ; en revanche, il doit permettre la cristallisation du nouveau sel de radicaux cations formé. De plus il peut favoriser la formation d'une phase cristalline par rapport à une autre sans être présent dans la structure elle-même. Pour la synthèse de nos phases, nous avons donc utilisé 2 solvants différents pour favoriser la dissolution des 2 espèces initiales et la croissance cristalline des sels formés.

La température peut également influencer l'apparition du sel formé en jouant sur sa solubilité et donc sur sa vitesse de cristallisation. Plus la température est haute, plus le sel risque de se solubiliser ralentissant sa croissance cristalline et favorisant donc la formation de cristaux plus volumineux ; plus elle est basse, plus la formation de précipité est favorisée. Idéalement, les cellules d'électrocrystallisation sont placées dans des étuves tempérées autour de 15-20°C.

Les électrodes de chaque cellule sont connectées à un générateur de courant qui fournit une très faible intensité de courant constante (mode galvanostatique), ce qui permet d'assurer une croissance régulière des cristaux. Plus la valeur de l'intensité choisie (de l'ordre du microampère) est élevée, plus la germination est favorisée mais la taille des cristaux s'en trouve diminuée. Si l'intensité de courant est trop faible, les espèces oxydées peuvent diffuser en solution et ne pas s'associer pour former des cristaux. Donc une intensité intermédiaire peut favoriser la croissance lente de cristaux plus gros.

Pour obtenir des sels de radicaux cations à valence mixte incluant un donneur resté neutre, il ne faut pas oxyder toutes les molécules de donneurs (et surtout pas en dication). L'expérience d'électrocrystallisation est donc arrêtée quand la moitié de la charge (Q) nécessaire à oxyder toutes les molécules de donneurs ( $n_D$  en mole) en radicaux cations a été fournie, selon l'équation :

$$t \text{ (s)} = Q \text{ (C)} / I \text{ (A)} \text{ avec } Q \text{ (charge électrique)} = 0.5n_D \times \mathcal{F} \text{ (constante de Faraday} = 96487 \text{ C/mol)}$$

Cela implique à raison d'un courant I de 1  $\mu$ A, une durée d'expérience d'électrocrystallisation t d'environ 6 jours pour environ 5 mg de TMTSF.



### 1.3. Conditions expérimentales des électrocristallisations pour l'obtention des matériaux présentés au chapitre II

Phase	Donneur masse (mg)	Sel de fond-anion masse (mg)	Solvant (ml) <sup>a</sup>	T°C	I (μA)	Durée (j)	Commentaire morphologie des cristaux
(TMTTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	TMTTF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O 50 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	1	7	Plaquettes noires épaisses
(TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	TMTSF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O 30 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	1	7	Plaquettes noires épaisses
(BEDT-TTF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	BEDT-TTF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O 60 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	7	Plaquettes noires épaisses
( <i>rac</i> )-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	( <i>rac</i> )-DM-EDT-TTF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O 20 mg	CHCl <sub>3</sub> 12 ml	20	0.5	7	Aiguilles noires larges
( <i>S,S</i> )-DM-EDT-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	( <i>S,S</i> )-DM-EDT-TTF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O 20 mg	CHCl <sub>3</sub> 12 ml	20	0.5	7	Aiguilles noires larges
o-[DM-TTF] <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	o-DM-TTF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O 57 mg (2.5 eq. mol.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5→1	10	Gros blocs noirs
(TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub> (293, 150, 100K)	TMTSF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 33 mg (2 eq. mol.)	THF 12 ml	20	1	3	Aiguilles noires
(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub>	TMTSF 5 mg	20% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> +80% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 7.5 mg de TBATaF <sub>6</sub> 22 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	8	Aiguilles noires
(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub>	TMTSF 5 mg	50% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> +50% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 15 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 11 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	8	Aiguilles noires
(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub>	TMTSF 5 mg	50% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> +50% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 15 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 11 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	8	Aiguilles noires
(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.84</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.16</sub>	TMTSF 5 mg	80% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> +20% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 30 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 5.4 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	8	Aiguilles noires

Phase	Donneur masse (mg)	Sel de fond-anion masse (mg)	Solvant (ml) <sup>a</sup>	T°C	I (μA)	Durée (j)	Commentaire morphologie des cristaux
$\delta_o$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.8</sub> ou $\delta_o$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.43</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.57</sub>	BEDT-TTF 5 mg	20% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> + 80% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 8.7 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 25 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	8	Aiguilles noires
$\delta_m$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.8</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.2</sub> ou $\delta_m$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.94</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.06</sub>	BEDT-TTF 5 mg	80% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> + 20% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 35 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 6.3 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	8	Plaquettes noires
(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BEDT-TTF 5 mg	35 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)TaF <sub>6</sub> 36 mg de TaF <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	0.5	7	Aiguilles noires épaisses
(Ph <sub>3</sub> -PNP-Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>	-	Re <sup>(IV)</sup> F <sub>6</sub> PNP(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O 30 mg	THF/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  12/2 ml	20	15 puis 1	6 + 3	Oxydation préalable de l'anion rhénium (IV) Cristaux blancs du sel de fond recristallisés sur la cathode
(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> (1ère phase) et (TMTSF) <sub>3</sub> ReCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN	TMTSF 5 mg	Re <sup>(IV)</sup> F <sub>6</sub> PNP(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O 31 mg (2 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2- TCE 11/1 ml	3	1→5	13	Pas d'oxydation préalable de l'anion rhénium (IV) (phase 1 = aiguilles noires) (phase 2 = cubes noirs)
(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> (2ème phase)	TMTSF 5 mg	Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 15 mg (2 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2-TCE 11/1 ml	20	0.5→1.5	7	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> (313, 100 et 85K)	TMTSF 10 mg	Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 30 mg (2 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN / TCE 22/2 ml	20	1→1.5	7 à 11	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> (150K, 1ère expérience, cristal explosé)	TMTSF 10 mg	Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 30 mg (2 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN / TCE 22/2 ml	20	1→1.5	10	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> (405, 440, 150K, 2ème expérience, cristal explosé isolé)	TMTSF 5 mg	Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 15 mg (2 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2-TCE 11/1 ml	20	0.5→1.5	6	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> Etudes en T° sur poudre	TMTSF 10 mg	Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 30 mg (2 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2-TCE 22/2 ml	20	1→1.8	9	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.29</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.71</sub>	TMTSF 5 mg	25% Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) + 75% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 3.6 mg de Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 6.5 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2-TCE 11/1 ml	20	1	5	Aiguilles noires épaisses

Phase	Donneur masse (mg)	Sel de fond-anion masse (mg)	Solvant (ml) <sup>a</sup>	T°C	I (μA)	Durée (j)	Commentaire – morphologie des cristaux
(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.61</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.39</sub>	TMTSF 5 mg	50% Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) + 50% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 7.1 mg de Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 4.3 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2-TCE 11/1 ml	20	1	5	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub>	TMTSF 5 mg	75% Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) + 25% ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub> 10.6 mg de Re <sup>(V)</sup> F <sub>6</sub> (PPh <sub>4</sub> ) 2.1 mg de ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN /1.1.2-TCE 11/1 ml	20	1→1.5	4	Aiguilles noires épaisses
(TMTSF) <sub>5</sub> (ReOCl <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (ReOCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O), 3 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TMTSF 5 mg	Re <sup>(IV)</sup> F <sub>6</sub> PNP(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O 62 mg (4 eq. mol.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12 ml	20	10 puis 1 à 2	5 + 15	Oxydation préalable de l'anion rhénium (IV) Prismes noirs
(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	TMTSF 5 mg	Re <sup>(IV)</sup> F <sub>6</sub> PNP(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O 62 mg (4 eq. mol.)	THF/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 12/2 ml	20	10 puis 1	5 + 5	Oxydation préalable de l'anion rhénium (IV) Plaquettes noires
μ''-(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	TMTSF 5 mg	Re <sup>(IV)</sup> F <sub>6</sub> PNP(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O 62 mg (4 eq. mol.)	CH <sub>3</sub> CN/1.1.2-TCE 11/1 + 0.5 ml	20	10 puis 2 à 4	5 + 4	Oxydation préalable de l'anion rhénium (IV) Prismes noirs
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Se <sub>3</sub> ,Cl	TMTSF 5 mg	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)ClO <sub>4</sub> 38.4 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / DMSO 6/6 ml	20	15	60	Petits cristaux verts brillants

Oxydation préalable = le sel de fond est placé seul dans la cellule de part et d'autre et oxydé quelques jours (5 ou 6) à 10 microampères ; Le donneur est alors ajouté dans le compartiment anodique (dissous dans un peu de 1.1.2-trichloroéthane (TCE) pour les 1ers essais puis ajouté tel quel par la suite.

Légende : THF = tétrahydrofurane / 1.1.2-TCE = 1,1,2-trichloroéthane : DMSO = Diméthylsulfoxyde

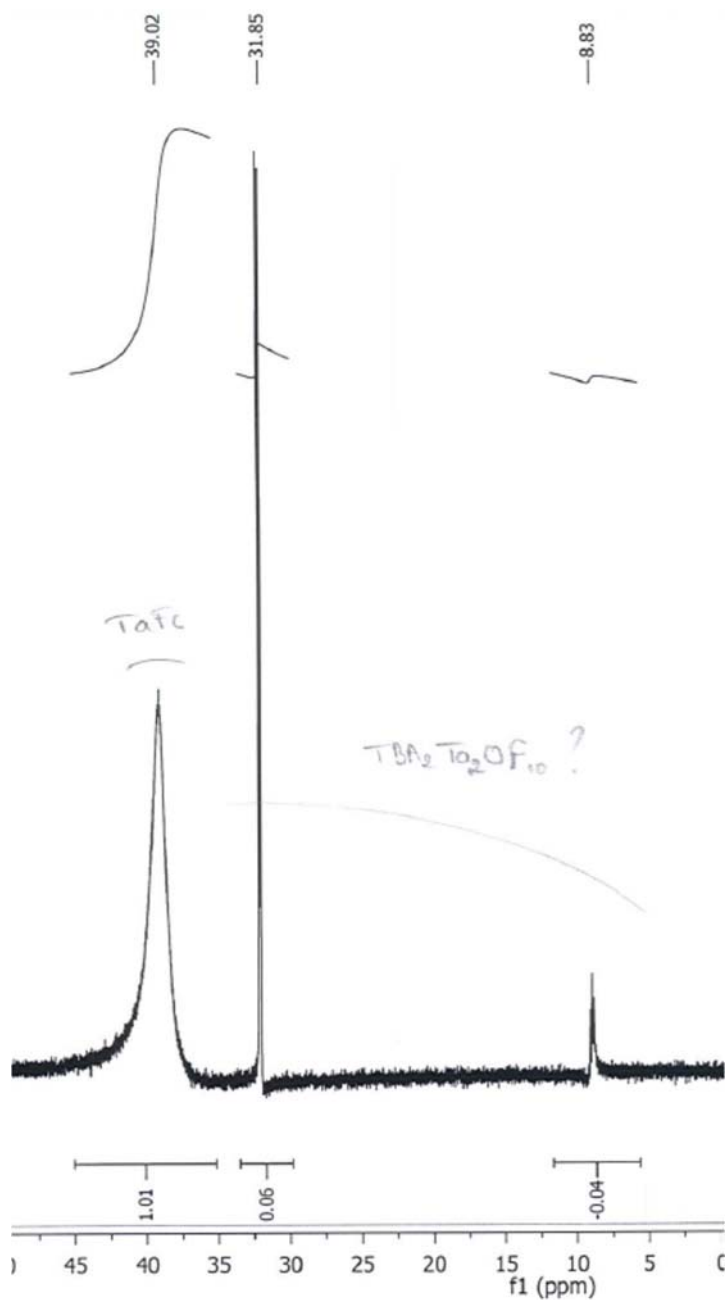
## 2. Spectres RMN $^{19}\text{F}$

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisés sur un spectromètre BRUKER Avance DRX 500, fonctionnant à la fréquence de 470 MHz pour le Fluor  $^{19}\text{F}$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm). Les abréviations suivantes ont été utilisées :

b = large, s = singulet, d = doublet, quint = quintuplet, m = multiplet

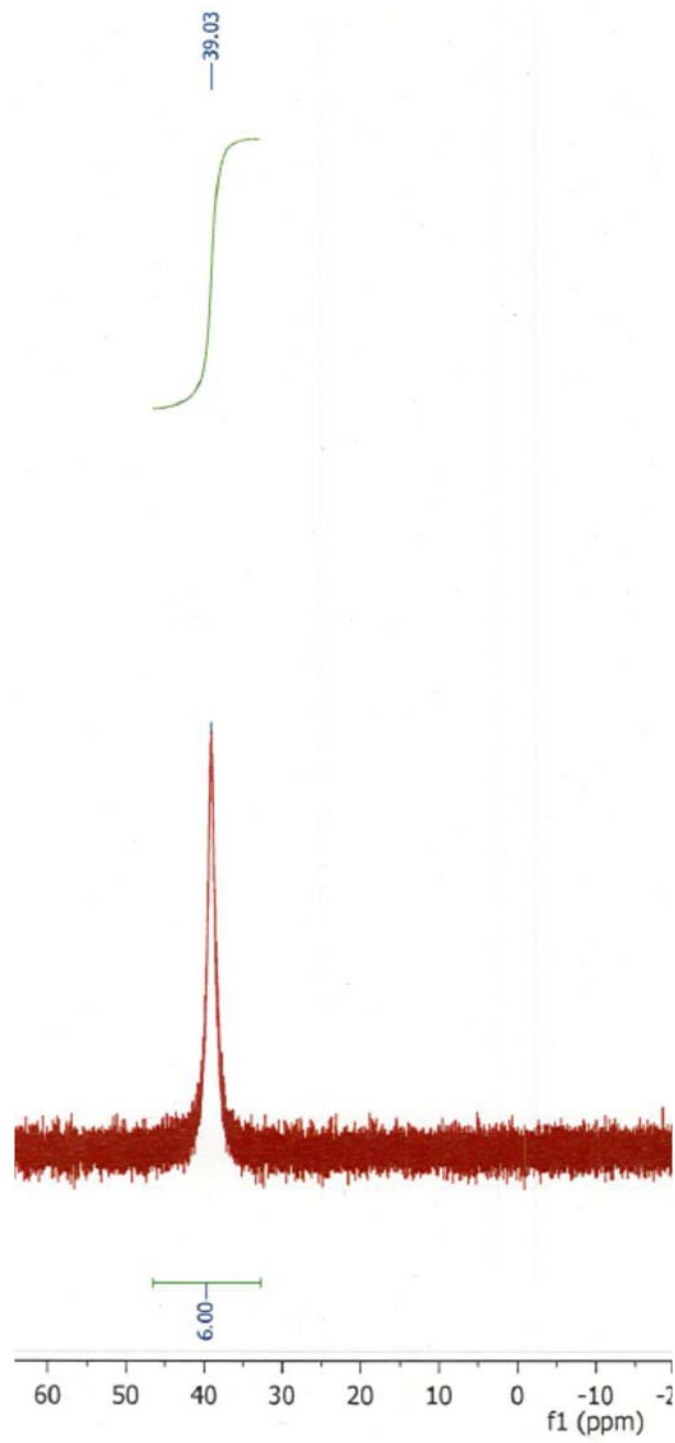
### 2.1. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$

dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , selon la méthode 1 (métathèse de  $\text{HTaF}_6 + (n\text{-Bu}_4\text{N})\text{HSO}_4$ ), avec le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  présent comme sous-produit de réaction (à 32 et 9 ppm)



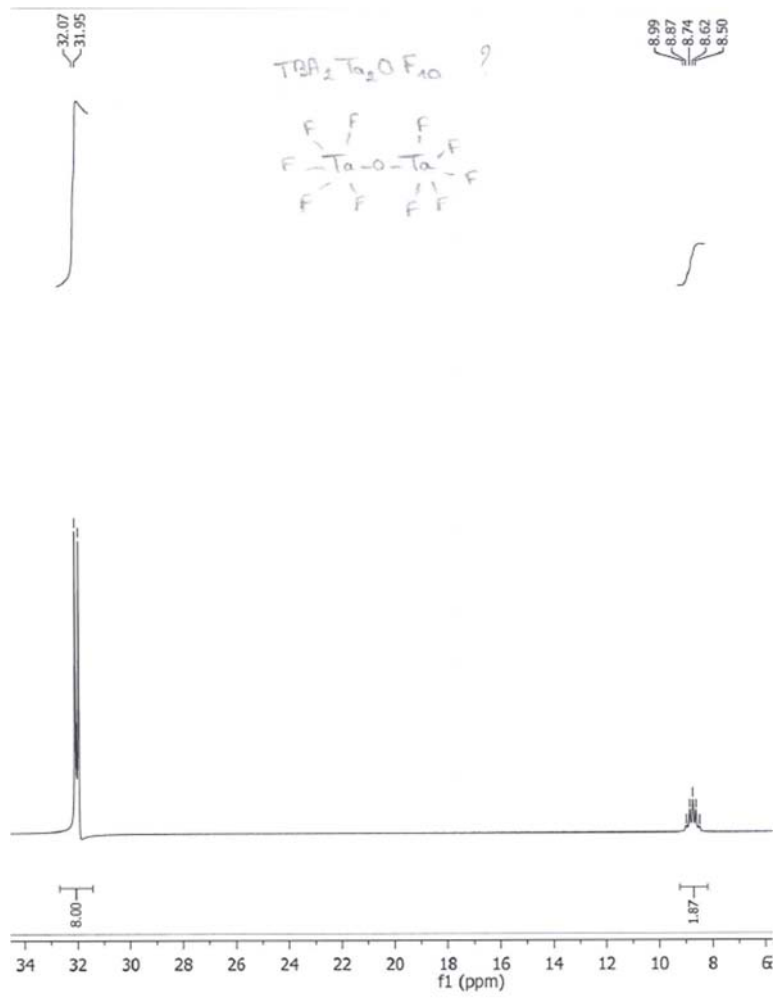
## 2.2. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{TaF}_6$

dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , selon la méthode 2 ( $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{BF}_4 + \text{TaF}_5$ )



### 2.3. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

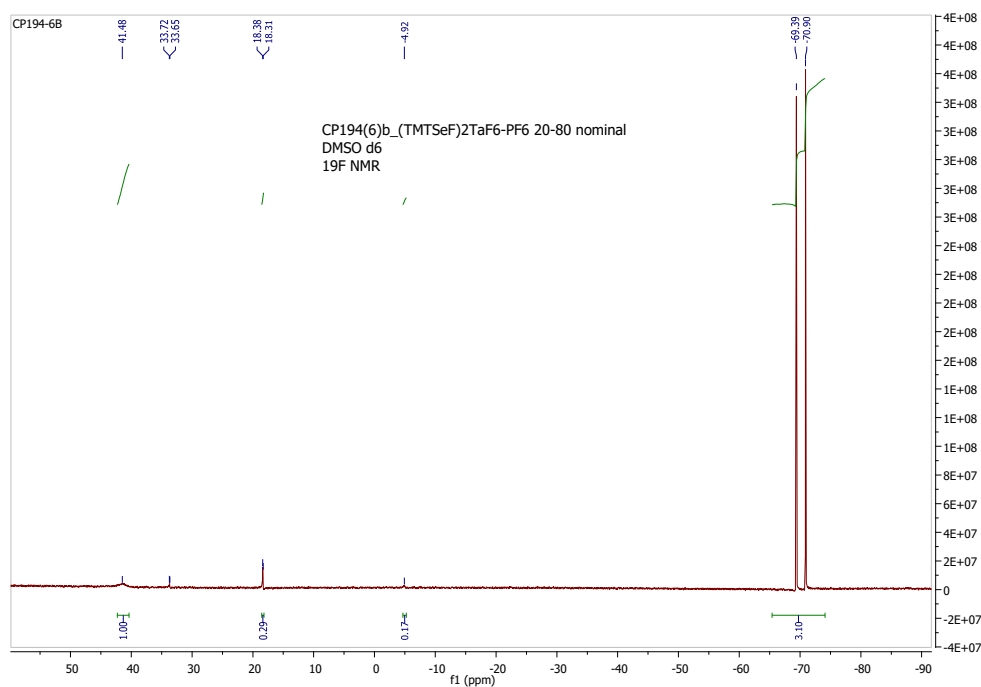
dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



## 2.4. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ du batch de $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.20}(\text{PF}_6)_{0.80}$ (taux nominal)

dans le DMSO-d<sub>6</sub>, dans lequel a été caractérisée la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.12}(\text{PF}_6)_{0.88}$ :

-70.90/-69.39 (d,  $J = 755$  Hz) for  $\text{PF}_6^-$  / -4.92, 18.34 (d), 33.68 (d,  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$ , 8Feq) et 41.48 (bs,  $\text{TaF}_6$ ) pour  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ . L'intégration donne environ 68% de  $\text{PF}_6^-$

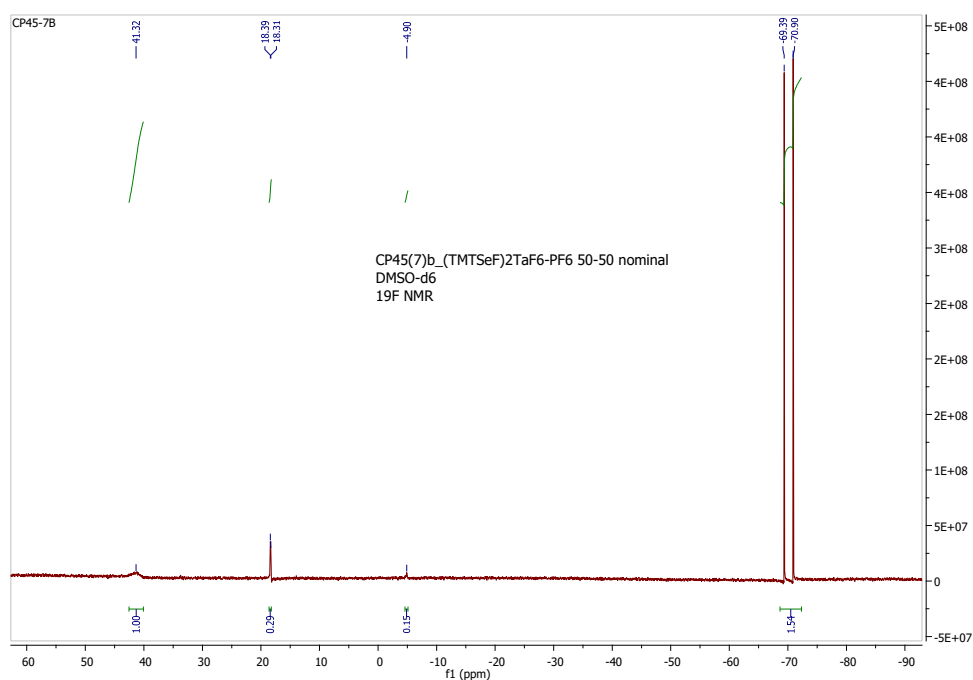


## 2.5. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ du batch de $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.50}(\text{PF}_6)_{0.50}$ (taux nominal)

dans le DMSO-d<sub>6</sub>, dans lequel a été caractérisée la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.44}(\text{PF}_6)_{0.56}$

-70.90/-69.39 (d,  $J = 755$  Hz) pour  $\text{PF}_6^-$  / -4.90 (quint), 18.35 (d) et 41.32 (bs,  $\text{TaF}_6$ ) pour  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ .

L'intégration donne environ 52% de  $\text{PF}_6^-$ .

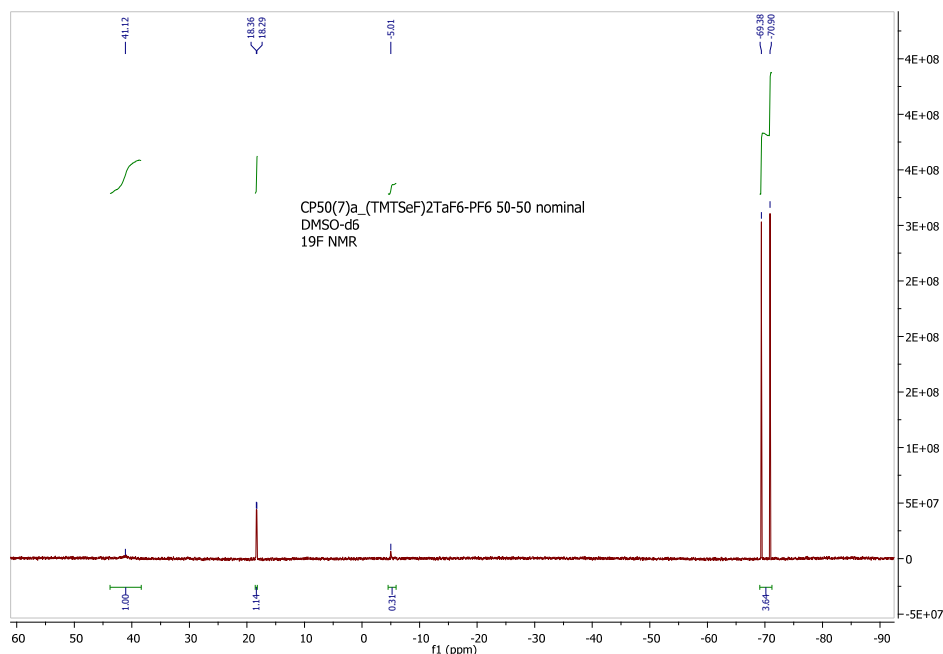


## 2.6. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ du batch de $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.50}(\text{PF}_6)_{0.50}$ (taux nominal)

dans le DMSO-d<sub>6</sub>, dans lequel a été caractérisée la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.56}(\text{PF}_6)_{0.44}$

-70.90/-69.38 (d,  $J = 760$  Hz) pour  $\text{PF}_6^-$  / -5.01 (quint), 18.32 (d) and 41.12 (bs,  $\text{TaF}_6$ ) pour  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^2$ .

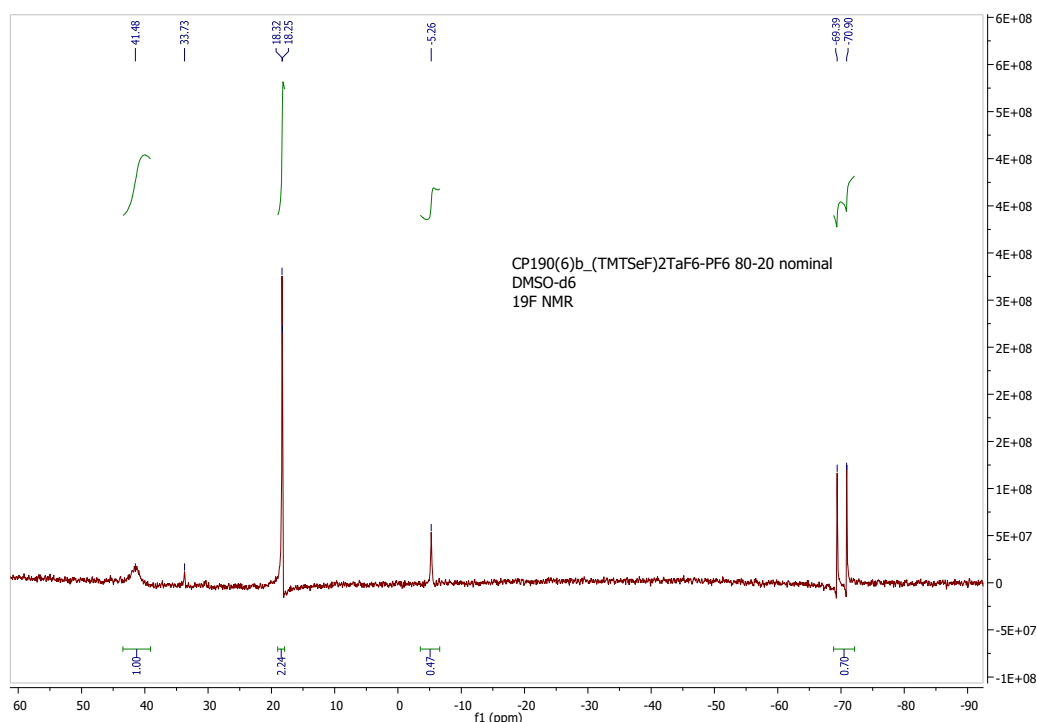
L'intégration donne environ 60 % de  $\text{PF}_6^-$ .



## 2.7. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ du batch de $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.80}(\text{PF}_6)_{0.20}$ (taux nominal)

dans le DMSO-d<sub>6</sub>, dans lequel a été caractérisée la phase  $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.84}(\text{PF}_6)_{0.16}$

-70.90/-69.38 (d,  $J = 755$  Hz) pour  $\text{PF}_6^-$  / -5.26 (quint), 18.28 (d), 33.73 (d,  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$ , 8Feq) and 41.48 (bs,  $\text{TaF}_6$ ) pour  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}^2$ . L'intégration donne environ 16 % de  $\text{PF}_6^-$ .

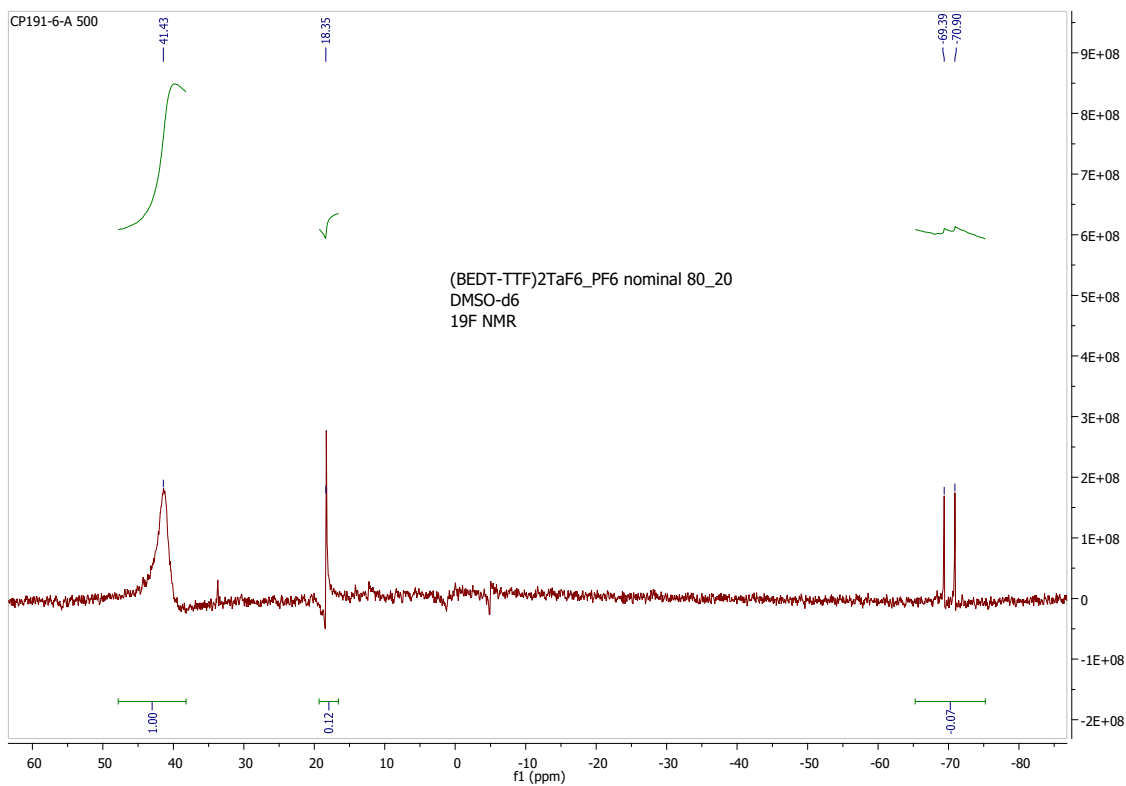




## 2.8. Spectre RMN $^{19}\text{F}$ du batch de $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.80}(\text{PF}_6)_{0.20}$ (taux nominal)

dans le DMSO-d<sub>6</sub>, dans lequel a été caractérisée la phase  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.94}(\text{PF}_6)_{0.06}$

-70.90/-69.39 (d,  $J = 755$  Hz) pour  $\text{PF}_6^-$  / -5.01 (quint), 18.32 (d), 33.66 (d,  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$ , 8Feq) et 41.39 (bs,  $\text{TaF}_6$ ) pour  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}_2^{2-}$ . L'intégration donne environ 6 % de  $\text{PF}_6^-$ .



## 3. Voltammétrie cyclique

Les spectres de potentiels d'oxydation ont été réalisés sur un potentiostat BIOLOGIC SP150

## 4. Caractérisation par diffraction des rayons X et affinements de structure

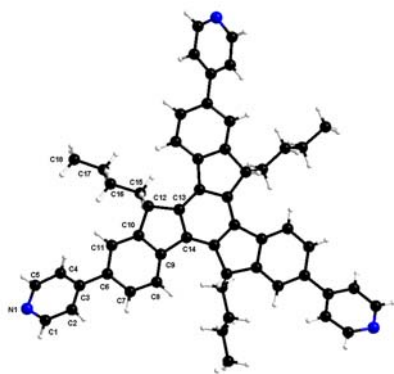
Les données structurales des cristaux ont été collectées sur différents diffractomètre à rayons X :

- Soit un diffractomètre Agilent Technologies (maintenant RIGAKU Oxford Diffraction) SuperNova. Ce diffractomètre est équipé d'une microsource au cuivre, d'un miroir monochromateur ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur CCD Atlas.
- Soit un diffractomètre Bruker-Nonius KappaCCD, équipée d'un tube scellé au molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), d'un monochromateur au graphite et d'un détecteur KappaCCD.

Les structures ont été résolues soit par méthodes directes (SHELXS), soit en utilisant un algorithme de double espace (SHELXT) puis ont été affinées par la technique des matrices de moindres carrés en utilisant les programmes d'affinement SHELXL ou OLEX2. L'absorption a été corrigée soit par la méthode gaussian en indexant les faces des cristaux enregistrés, soit en utilisant la méthode empirique de correction automatique de l'absorption. Les atomes d'hydrogène ont tous été ajoutés par calcul en tenant compte de la densité électronique locale autour de l'atome pivot (groupement méthyle sur le TMTSF) et bougent avec cet atome pivot (riding model).

Les expériences sur les poudres cristallines ont été réalisées sur un diffractomètre de poudre BRUKER D8 Advance, de géométrie Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  et équipé d'une source scellée au cuivre, d'un détecteur rapide LynxEye et d'une chambre de température Anton Parr TTK450 (-100°C-+450°C).

#### 4.1. Données cristallographiques de syn-Trux3Bu3Pyr



Empirical formula	C111 H105 Cl9 N6 ou 2 (C54 H51 N3), 3 (C H Cl3)
Formula weight	1842.06
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R -3
Unit cell dimensions	a = 17.298(1) Å    alpha = 90 deg. b = 17.298(2) Å    beta = 90 deg. c = 29.152(7) Å    gamma = 120 deg.
Volume	7554(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	3, 1.215 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.300 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2898
Crystal size	0.32 x 0.31 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.06 to 27.99 deg.
Limiting indices	-18<=h<=22, -22<=k<=19, -
38<=l<=31	
Reflections collected / unique	18152 / 3999 [R(int) = 0.0513]
Completeness to theta = 27.99	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.956 and 0.782
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3999 / 0 / 173
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0966, wR2 = 0.2633 [2373Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1416, wR2 = 0.2978
Largest diff. peak and hole	0.663 and -0.357 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

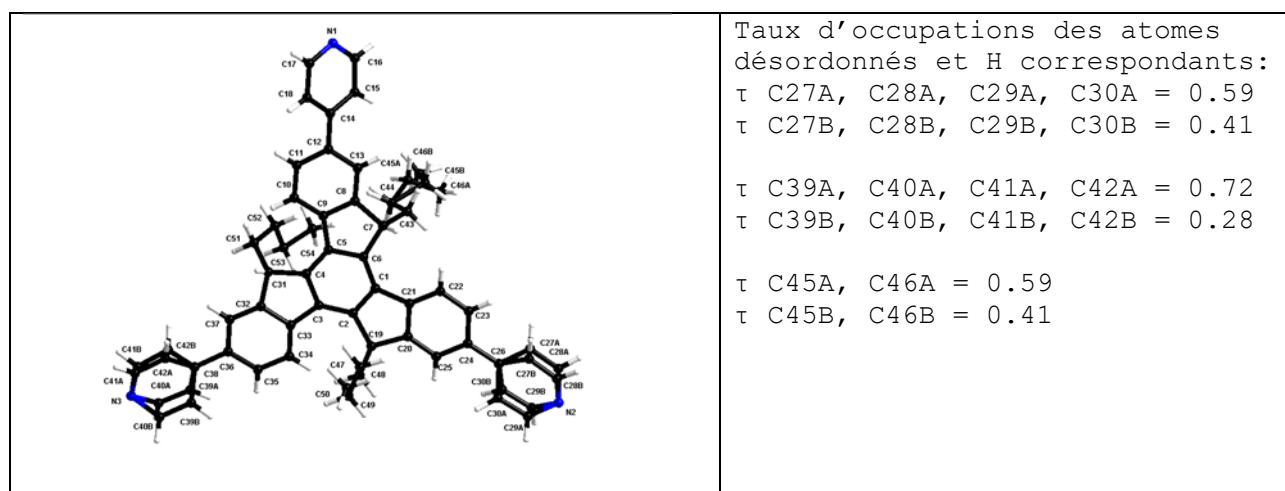
	x	y	z	$U(eq)$
C(1)	0.0795(3)	0.5056(2)	0.04217(14)	0.0644(10)
C(2)	0.0512(2)	0.56703(19)	0.05302(11)	0.0514(8)
C(3)	0.09523(16)	0.65097(16)	0.03454(10)	0.0387(7)
C(4)	0.1648(2)	0.6693(2)	0.00393(16)	0.0686(11)
C(5)	0.1870(2)	0.6044(2)	-0.00519(19)	0.0879(16)
C(6)	0.06613(16)	0.71708(15)	0.04353(9)	0.0312(6)
C(7)	-0.02566(17)	0.68799(16)	0.04720(9)	0.0341(6)
C(8)	-0.05680(16)	0.74659(15)	0.05444(8)	0.0313(6)
C(9)	0.00407(15)	0.83585(15)	0.05875(8)	0.0277(5)
C(10)	0.09693(16)	0.86824(15)	0.05641(8)	0.0294(6)
C(11)	0.12828(16)	0.80862(15)	0.04818(8)	0.0321(6)
C(12)	0.15010(15)	0.96823(14)	0.06385(8)	0.0278(5)
C(13)	0.07690(14)	0.99219(16)	0.06312(7)	0.0272(5)
C(14)	-0.00792(16)	0.91573(14)	0.06285(7)	0.0274(5)
C(15)	0.19999(15)	0.99510(16)	0.11050(8)	0.0315(6)
C(16)	0.28517(18)	0.9902(2)	0.11199(10)	0.0441(7)
C(17)	0.3358(2)	1.0225(3)	0.15700(12)	0.0736(11)
C(18)	0.4221(3)	1.0203(5)	0.15838(16)	0.118(2)
N(1)	0.1461(2)	0.5225(2)	0.01361(15)	0.0816(12)

### Bond lengths [ $\text{\AA}$ ]

C(1)-N(1)	1.331(5)	C(10)-C(12)	1.514(3)
C(1)-C(2)	1.409(4)	C(11)-H(11)	0.9300
C(1)-H(1)	0.9300	C(12)-C(13)	1.517(3)
C(2)-C(3)	1.368(4)	C(12)-C(15)	1.552(3)
C(2)-H(2)	0.9300	C(12)-H(12)	0.9800
C(3)-C(4)	1.402(4)	C(13)-C(14)#1	1.396(3)
C(3)-C(6)	1.485(3)	C(13)-C(14)	1.401(3)
C(4)-C(5)	1.379(4)	C(14)-C(13)#2	1.396(3)
C(4)-H(4)	0.9300	C(15)-C(16)	1.519(3)
C(5)-N(1)	1.344(5)	C(15)-H(15A)	0.9700
C(5)-H(5)	0.9300	C(15)-H(15B)	0.9700
C(6)-C(11)	1.407(3)	C(16)-C(17)	1.520(4)
C(6)-C(7)	1.409(3)	C(16)-H(16A)	0.9700
C(7)-C(8)	1.381(3)	C(16)-H(16B)	0.9700
C(7)-H(7)	0.9300	C(17)-C(18)	1.514(5)
C(8)-C(9)	1.372(3)	C(17)-H(17A)	0.9700
C(8)-H(8)	0.9300	C(17)-H(17B)	0.9700
C(9)-C(10)	1.414(3)	C(18)-H(18A)	0.9600
C(9)-C(14)	1.501(3)	C(18)-H(18B)	0.9600
C(10)-C(11)	1.405(3)	C(18)-H(18C)	0.9600

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1  $-y+1, x-y+2, z$       #2  $-x+y-1, -x+1, z$

## 4.2. Données cristallographiques de *anti*-Trux3Bu3Pyr



Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub>
Formula weight	741.97
Temperature	150.0(3) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.6357(8) Å    alpha = 109.317(5) deg. b = 11.7531(7) Å    beta = 108.217(6) deg. c = 16.4561(10) Å    gamma = 93.299(5) deg.
Volume	1984.5(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.242 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.545 mm <sup>-1</sup>
F(000)	792
Crystal size	0.135 x 0.089 x 0.034 mm
Theta range for data collection	3.040 to 72.587 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	12700 / 7508 [R(int) = 0.0300]
Completeness to theta = 69.000	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.87725
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7508 / 1 / 611
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0890, wR2 = 0.2459 [5112 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1163, wR2 = 0.2751
Largest diff. peak and hole	0.905 and -0.560 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

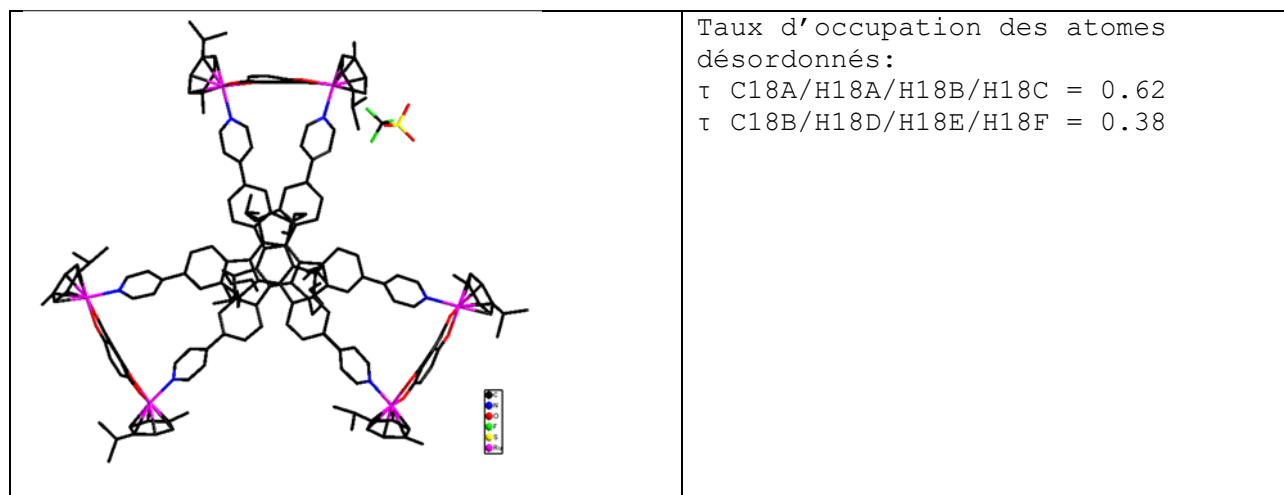
	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.3482 (3)	0.5999 (3)	0.72041 (18)	0.0507 (8)
C (2)	0.3665 (3)	0.5187 (3)	0.64279 (18)	0.0470 (7)
C (3)	0.2933 (3)	0.5109 (3)	0.55506 (18)	0.0475 (7)
C (4)	0.1955 (3)	0.5772 (3)	0.54364 (18)	0.0485 (7)
C (5)	0.1760 (3)	0.6552 (3)	0.62155 (18)	0.0493 (7)
C (6)	0.2574 (3)	0.6712 (3)	0.71015 (18)	0.0522 (8)
C (7)	0.2284 (3)	0.7715 (3)	0.78286 (19)	0.0558 (9)
C (8)	0.1156 (3)	0.8048 (3)	0.72576 (19)	0.0533 (8)
C (9)	0.0840 (3)	0.7343 (3)	0.63194 (19)	0.0502 (7)
C (10)	-0.0217 (3)	0.7457 (3)	0.5693 (2)	0.0542 (8)
C (11)	-0.0910 (3)	0.8312 (3)	0.5990 (2)	0.0550 (8)
C (12)	-0.0542 (3)	0.9092 (3)	0.6917 (2)	0.0550 (8)
C (13)	0.0491 (3)	0.8938 (3)	0.7554 (2)	0.0552 (8)
C (14)	-0.1217 (3)	1.0097 (3)	0.7195 (2)	0.0607 (9)
C (15)	-0.0605 (4)	1.1222 (4)	0.7876 (2)	0.0781 (12)
C (16)	-0.1250 (5)	1.2151 (5)	0.8091 (3)	0.0965 (17)
C (17)	-0.3024 (5)	1.0994 (5)	0.7044 (3)	0.0922 (16)
C (18)	-0.2459 (4)	1.0007 (4)	0.6776 (3)	0.0757 (12)
C (19)	0.4649 (3)	0.4456 (3)	0.67073 (18)	0.0485 (7)
C (20)	0.5087 (3)	0.5036 (3)	0.77479 (18)	0.0502 (7)
C (21)	0.4356 (3)	0.5879 (3)	0.80268 (19)	0.0551 (8)
C (22)	0.4535 (4)	0.6417 (3)	0.8959 (2)	0.0659 (11)
C (23)	0.5478 (4)	0.6162 (3)	0.9591 (2)	0.0665 (10)
C (24)	0.6259 (3)	0.5365 (3)	0.9324 (2)	0.0554 (8)
C (25)	0.6031 (3)	0.4777 (3)	0.83809 (19)	0.0527 (8)
C (26)	0.7282 (4)	0.5135 (3)	1.0021 (2)	0.0617 (9)
C (27A)	0.7708 (14)	0.5908 (11)	1.0920 (8)	0.074 (4)
C (27B)	0.744 (2)	0.5378 (18)	1.0916 (12)	0.074 (5)
C (28A)	0.860 (2)	0.5631 (14)	1.1556 (13)	0.084 (5)
C (28B)	0.841 (3)	0.514 (2)	1.1522 (18)	0.078 (6)
C (29A)	0.8604 (9)	0.3847 (9)	1.0501 (4)	0.074 (3)
C (29B)	0.9372 (13)	0.4602 (14)	1.0490 (7)	0.081 (5)
C (30A)	0.7668 (8)	0.4043 (8)	0.9823 (4)	0.063 (2)
C (30B)	0.8404 (14)	0.4777 (14)	0.9833 (6)	0.079 (5)
C (31)	0.1264 (3)	0.5498 (3)	0.44223 (18)	0.0524 (8)
C (32)	0.1960 (3)	0.4584 (3)	0.39756 (18)	0.0492 (7)
C (33)	0.2951 (3)	0.4397 (3)	0.46362 (18)	0.0484 (7)
C (34)	0.3759 (3)	0.3660 (3)	0.43604 (19)	0.0498 (7)
C (35)	0.3503 (3)	0.3048 (3)	0.3423 (2)	0.0516 (7)
C (36)	0.2475 (3)	0.3176 (3)	0.27617 (19)	0.0518 (8)
C (37)	0.1712 (3)	0.3977 (3)	0.30452 (19)	0.0528 (8)
C (38)	0.2183 (3)	0.2458 (3)	0.1766 (2)	0.0546 (8)
C (39A)	0.3065 (5)	0.2087 (6)	0.1400 (3)	0.0552 (15)
C (40A)	0.2740 (6)	0.1440 (7)	0.0468 (3)	0.0661 (19)
C (41A)	0.0711 (8)	0.1455 (7)	0.0227 (4)	0.0687 (19)
C (42A)	0.0951 (6)	0.2122 (6)	0.1145 (3)	0.0577 (15)
C (39B)	0.262 (2)	0.134 (2)	0.1487 (9)	0.091 (8)
C (42B)	0.156 (3)	0.279 (3)	0.1127 (9)	0.101 (11)
C (40B)	0.228 (2)	0.064 (3)	0.0554 (11)	0.105 (9)
C (41B)	0.128 (3)	0.203 (3)	0.0208 (11)	0.101 (9)
C (43)	0.3321 (4)	0.8828 (4)	0.8397 (2)	0.0761 (13)
C (44)	0.3777 (5)	0.9436 (5)	0.7853 (4)	0.0981 (16)
C (45B)	0.4618 (13)	1.0641 (12)	0.8756 (11)	0.085 (5)
C (45A)	0.4516 (12)	1.0717 (14)	0.8264 (9)	0.132 (6)

C (46B)	0.5323 (19)	1.1422 (17)	0.8465 (11)	0.134 (8)
C (46A)	0.5620 (17)	1.0867 (13)	0.8997 (8)	0.130 (5)
C (47)	0.4148 (3)	0.3072 (3)	0.63761 (19)	0.0530 (8)
C (48)	0.3052 (3)	0.2758 (3)	0.6616 (2)	0.0616 (9)
C (49)	0.2595 (4)	0.1391 (4)	0.6288 (3)	0.0728 (11)
C (50)	0.1468 (5)	0.1068 (5)	0.6465 (5)	0.1051 (17)
C (51)	0.1157 (4)	0.6572 (3)	0.4091 (2)	0.0694 (11)
C (52)	0.2035 (6)	0.7702 (6)	0.4600 (4)	0.1122 (19)
C (53)	0.3145 (7)	0.7490 (5)	0.4585 (4)	0.112 (2)
C (54)	0.4237 (5)	0.8806 (5)	0.5295 (4)	0.0989 (15)
N (1)	-0.2443 (4)	1.2075 (4)	0.7695 (2)	0.0983 (15)
N (2)	0.9194 (4)	0.4664 (4)	1.1361 (2)	0.0940 (14)
N (3)	0.1609 (4)	0.1098 (4)	-0.0120 (2)	0.0813 (11)

### Bond lengths [Å]

C (1) -C (6)	1.390 (4)	C (27A) -C (28A)	1.37 (2)
C (1) -C (2)	1.405 (4)	C (27B) -C (28B)	1.37 (3)
C (1) -C (21)	1.472 (4)	C (28A) -N (2)	1.363 (18)
C (2) -C (3)	1.398 (4)	C (28B) -N (2)	1.15 (3)
C (2) -C (19)	1.518 (4)	C (29A) -N (2)	1.347 (8)
C (3) -C (4)	1.416 (4)	C (29A) -C (30A)	1.387 (8)
C (3) -C (33)	1.467 (4)	C (29B) -C (30B)	1.376 (13)
C (4) -C (5)	1.401 (4)	C (29B) -N (2)	1.491 (15)
C (4) -C (31)	1.520 (4)	C (31) -C (32)	1.516 (4)
C (5) -C (6)	1.411 (4)	C (31) -C (51)	1.529 (5)
C (5) -C (9)	1.471 (4)	C (32) -C (37)	1.384 (4)
C (6) -C (7)	1.516 (4)	C (32) -C (33)	1.401 (4)
C (7) -C (8)	1.514 (4)	C (33) -C (34)	1.393 (4)
C (7) -C (43)	1.531 (6)	C (34) -C (35)	1.393 (4)
C (8) -C (13)	1.385 (4)	C (35) -C (36)	1.397 (4)
C (8) -C (9)	1.403 (4)	C (36) -C (37)	1.399 (4)
C (9) -C (10)	1.383 (4)	C (36) -C (38)	1.489 (4)
C (10) -C (11)	1.384 (4)	C (38) -C (42B)	1.269 (15)
C (11) -C (12)	1.404 (4)	C (38) -C (39A)	1.369 (6)
C (12) -C (13)	1.393 (4)	C (38) -C (42A)	1.416 (6)
C (12) -C (14)	1.481 (4)	C (38) -C (39B)	1.416 (18)
C (14) -C (18)	1.374 (6)	C (39A) -C (40A)	1.381 (6)
C (14) -C (15)	1.387 (6)	C (40A) -N (3)	1.309 (7)
C (15) -C (16)	1.373 (5)	C (41A) -N (3)	1.363 (9)
C (16) -N (1)	1.319 (6)	C (41A) -C (42A)	1.380 (8)
C (17) -N (1)	1.329 (6)	C (39B) -C (40B)	1.395 (19)
C (17) -C (18)	1.379 (5)	C (42B) -C (41B)	1.40 (2)
C (19) -C (20)	1.516 (4)	C (40B) -N (3)	1.43 (2)
C (19) -C (47)	1.545 (5)	C (41B) -N (3)	1.19 (2)
C (20) -C (25)	1.384 (4)	C (43) -C (44)	1.508 (8)
C (20) -C (21)	1.399 (4)	C (44) -C (45A)	1.509 (14)
C (21) -C (22)	1.393 (4)	C (44) -C (45B)	1.646 (14)
C (22) -C (23)	1.381 (4)	C (45B) -C (46B)	1.480 (18)
C (23) -C (24)	1.404 (5)	C (45A) -C (46A)	1.41 (2)
C (24) -C (25)	1.403 (4)	C (47) -C (48)	1.509 (5)
C (24) -C (26)	1.480 (4)	C (48) -C (49)	1.518 (5)
C (26) -C (27B)	1.355 (17)	C (49) -C (50)	1.484 (7)
C (26) -C (30A)	1.355 (7)	C (51) -C (52)	1.443 (8)
C (26) -C (27A)	1.364 (12)	C (52) -C (53)	1.336 (8)
C (26) -C (30B)	1.487 (13)	C (53) -C (54)	1.738 (9)

### 4.3. Données cristallographiques de la cage monomère



Empirical formula	C <sub>207</sub> H <sub>210</sub> F <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>33</sub> Ru <sub>6</sub> S <sub>6</sub>
ou	C <sub>198</sub> H <sub>198</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Ru <sub>6</sub> , 6(C F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S), 3 (C H <sub>3</sub> OH)
Formula weight	4450.59
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R -3
Unit cell dimensions	a = 33.0462(8) Å    alpha = 90 deg. b = 33.0462(8) Å    beta = 90 deg. c = 31.831(1) Å    gamma = 120 deg.
Volume	30103.9(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	6, 1.473 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.895 mm <sup>-1</sup>
F(000)	13680
Crystal size	0.2739 x 0.1826 x 0.1793 mm
Theta range for data collection	3.18 to 76.04 deg.
Limiting indices	-37<=h<=39, -40<=k<=39, -40<=l<=39
Reflections collected / unique	62967 / 13735 [R(int) = 0.0503]
Completeness to theta = 76.04	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.53691
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13735 / 0 / 751
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.125
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0875, wR2 = 0.2566 [8238 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1282, wR2 = 0.2926
Largest diff. peak and hole	1.907 and -1.064 e.Å <sup>-3</sup>



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.7857 (2)	0.0920 (2)	0.8453 (3)	0.0694 (17)
C (2)	0.8168 (2)	0.0766 (2)	0.8403 (2)	0.0665 (17)
C (3)	0.8523 (2)	0.0969 (2)	0.8100 (2)	0.0642 (15)
C (4)	0.8534 (2)	0.1320 (2)	0.7856 (3)	0.0716 (18)
C (5)	0.8198 (2)	0.1445 (2)	0.7908 (3)	0.0726 (19)
C (6)	0.8882 (2)	0.0823 (2)	0.8071 (2)	0.0609 (15)
C (7)	0.9355 (2)	0.1152 (2)	0.8019 (2)	0.0624 (15)
C (8)	0.9698 (2)	0.1024 (2)	0.8025 (2)	0.0595 (14)
C (9)	0.9558 (2)	0.0556 (2)	0.8078 (2)	0.0565 (13)
C (10)	0.9835 (2)	0.0313 (2)	0.80931 (19)	0.0559 (13)
C (11)	0.95177 (19)	-0.0170 (2)	0.81025 (19)	0.0527 (12)
C (12)	0.9021 (2)	-0.0265 (2)	0.8157 (2)	0.0565 (13)
C (13)	0.9086 (2)	0.0217 (2)	0.8117 (2)	0.0555 (13)
C (14)	0.8752 (2)	0.0350 (2)	0.8118 (2)	0.0587 (14)
C (15)	0.8808 (2)	-0.0484 (2)	0.8577 (2)	0.0682 (17)
C (16)	0.9106 (4)	-0.0225 (3)	0.8949 (3)	0.093 (3)
C (17)	0.8883 (5)	-0.0368 (4)	0.9362 (4)	0.127 (4)
C (18A)	0.9081 (9)	-0.0064 (7)	0.9716 (7)	0.138 (7)
C (18B)	0.8632 (16)	-0.0241 (12)	0.9498 (11)	0.138 (7)
C (19)	0.7010 (3)	-0.0631 (3)	0.6894 (3)	0.098 (3)
C (20)	0.7448 (3)	-0.0533 (3)	0.6883 (3)	0.098 (3)
C (21)	0.7620 (4)	-0.0767 (4)	0.7163 (4)	0.112 (4)
C (22)	0.7289 (5)	-0.1075 (4)	0.7447 (4)	0.131 (5)
C (23)	0.6839 (4)	-0.1156 (4)	0.7443 (4)	0.128 (5)
C (24)	0.8100 (4)	-0.0677 (4)	0.7131 (3)	0.102 (3)
C (25)	0.8202 (4)	-0.1037 (4)	0.7150 (3)	0.100 (3)
C (26)	0.8645 (4)	-0.0966 (3)	0.7085 (3)	0.092 (2)
C (27)	0.9000 (3)	-0.0500 (3)	0.7031 (2)	0.084 (2)
C (28)	0.9517 (3)	-0.0292 (3)	0.6988 (2)	0.083 (2)
C (29)	0.9712 (3)	0.0194 (3)	0.6984 (2)	0.085 (2)
C (30)	0.9330 (3)	0.0325 (3)	0.6960 (3)	0.086 (2)
C (31)	0.8913 (3)	-0.0130 (3)	0.7025 (3)	0.085 (2)
C (32)	0.8451 (4)	-0.0225 (3)	0.7065 (3)	0.096 (3)
C (33)	0.9314 (4)	0.0597 (4)	0.6565 (3)	0.099 (3)
C (34)	0.9139 (6)	0.0296 (6)	0.6164 (4)	0.147 (5)
C (35)	0.9427 (5)	0.0147 (5)	0.5992 (4)	0.130 (4)
C (36)	0.9266 (4)	-0.0066 (4)	0.5522 (4)	0.116 (3)
C (37)	0.6722 (2)	0.0457 (2)	0.8251 (2)	0.0650 (16)
C (38)	0.6447 (2)	0.0042 (2)	0.8499 (3)	0.0721 (18)
C (39)	0.6233 (3)	-0.0377 (3)	0.8308 (3)	0.084 (2)
C (40)	0.6267 (3)	-0.0441 (2)	0.7872 (3)	0.077 (2)
C (41)	0.6496 (2)	-0.0032 (2)	0.7611 (2)	0.0665 (16)
C (42)	0.6739 (2)	0.0427 (2)	0.7811 (2)	0.0643 (16)
C (43)	0.6953 (2)	0.0835 (2)	0.7554 (3)	0.0690 (17)
C (44)	0.6885 (4)	0.0777 (3)	0.7111 (3)	0.092 (2)
C (45)	0.6652 (4)	0.0359 (4)	0.6931 (3)	0.100 (3)
C (46)	0.6449 (3)	-0.0073 (3)	0.7172 (3)	0.086 (2)
C (47)	0.7107 (3)	0.1976 (3)	0.8180 (3)	0.087 (2)
C (48)	0.7605 (3)	0.2202 (2)	0.8090 (3)	0.078 (2)
C (49)	0.7920 (3)	0.2214 (2)	0.8387 (3)	0.077 (2)
C (50)	0.7774 (3)	0.2006 (2)	0.8793 (3)	0.0764 (19)
C (51)	0.7287 (3)	0.1767 (3)	0.8871 (3)	0.082 (2)
C (52)	0.6968 (3)	0.1765 (3)	0.8570 (3)	0.088 (3)
C (53)	0.6776 (3)	0.1932 (4)	0.7844 (4)	0.108 (3)
C (54)	0.8101 (3)	0.2022 (3)	0.9124 (3)	0.094 (3)

C (55)	0.8130 (5)	0.2359 (5)	0.9463 (4)	0.137 (5)
C (56)	0.8576 (4)	0.2119 (5)	0.8965 (4)	0.129 (4)
C (57)	0.5809 (5)	-0.1631 (6)	0.6669 (7)	0.176 (9)
C (58)	0.5706 (5)	-0.1871 (4)	0.7086 (7)	0.188 (9)
C (59)	0.5423 (3)	-0.1792 (3)	0.7345 (4)	0.106 (3)
C (60)	0.5209 (3)	-0.1527 (3)	0.7253 (3)	0.095 (3)
C (61)	0.5301 (4)	-0.1298 (5)	0.6856 (4)	0.129 (4)
C (62)	0.5593 (5)	-0.1371 (6)	0.6581 (4)	0.159 (7)
C (63)	0.6167 (8)	-0.1654 (8)	0.6362 (8)	0.32 (2)
C (64)	0.4932 (3)	-0.1453 (4)	0.7578 (3)	0.097 (3)
C (65)	0.4418 (4)	-0.1768 (5)	0.7480 (5)	0.134 (4)
C (66)	0.5071 (4)	-0.0945 (5)	0.7629 (4)	0.130 (4)
C (67)	0.8516 (5)	0.2385 (4)	0.6855 (7)	0.139 (5)
N (1)	0.78670 (19)	0.12571 (18)	0.8207 (2)	0.0685 (15)
N (2)	0.6689 (3)	-0.0944 (3)	0.7175 (3)	0.108 (3)
O (1)	0.69366 (15)	0.08316 (15)	0.84756 (16)	0.0678 (12)
O (2)	0.71985 (18)	0.12541 (18)	0.76826 (17)	0.0754 (13)
O (3)	0.6089 (2)	-0.08589 (18)	0.7751 (2)	0.0905 (17)
O (4)	0.6253 (2)	-0.0438 (2)	0.6954 (2)	0.0931 (16)
O (5)	0.8688 (4)	0.2554 (3)	0.7657 (3)	0.190 (5)
O (6)	0.8523 (4)	0.3031 (3)	0.7251 (4)	0.172 (5)
O (7)	0.9235 (3)	0.3104 (3)	0.7154 (2)	0.151 (4)
F (1)	0.8081 (3)	0.2067 (3)	0.6957 (3)	0.159 (3)
F (2)	0.8736 (4)	0.2138 (4)	0.6832 (7)	0.318 (11)
F (3)	0.8548 (5)	0.2564 (5)	0.6512 (3)	0.269 (9)
S (1)	0.87813 (8)	0.27883 (7)	0.72808 (8)	0.0906 (6)
Ru (1)	0.738344 (17)	0.149781 (16)	0.82835 (2)	0.0668 (2)
Ru (2)	0.59775 (3)	-0.11117 (2)	0.71474 (3)	0.1021 (3)

### Bond lengths [Å]

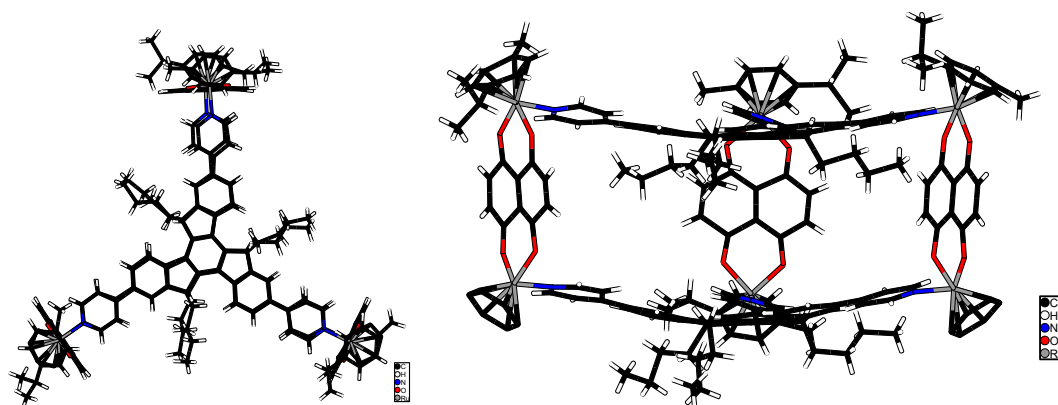
C (1) -N (1)	1.346 (9)	C (38) -C (39)	1.343 (11)
C (1) -C (2)	1.366 (9)	C (38) -H (38)	0.9300
C (1) -H (1)	0.9300	C (39) -C (40)	1.415 (12)
C (2) -C (3)	1.404 (9)	C (39) -H (39)	0.9300
C (2) -H (2)	0.9300	C (40) -O (3)	1.262 (9)
C (3) -C (4)	1.380 (10)	C (40) -C (41)	1.436 (10)
C (3) -C (6)	1.492 (8)	C (41) -C (46)	1.405 (12)
C (4) -C (5)	1.377 (9)	C (41) -C (42)	1.461 (10)
C (4) -H (4)	0.9300	C (42) -C (43)	1.426 (9)
C (5) -N (1)	1.347 (9)	C (43) -O (2)	1.273 (9)
C (5) -H (5)	0.9300	C (43) -C (44)	1.426 (13)
C (6) -C (7)	1.397 (9)	C (44) -C (45)	1.329 (14)
C (6) -C (14)	1.405 (9)	C (44) -H (44)	0.9300
C (7) -C (8)	1.393 (9)	C (45) -C (46)	1.457 (13)
C (7) -H (7)	0.9300	C (45) -H (45)	0.9300
C (8) -C (9)	1.386 (9)	C (46) -O (4)	1.255 (10)
C (8) -H (8)	0.9300	C (47) -C (52)	1.385 (13)
C (9) -C (13)	1.400 (8)	C (47) -C (48)	1.458 (11)
C (9) -C (10)	1.488 (8)	C (47) -C (53)	1.483 (13)
C (10) -C (11) #1	1.385 (9)	C (47) -Ru (1)	2.211 (8)
C (10) -C (11)	1.407 (8)	C (48) -C (49)	1.389 (11)
C (11) -C (10) #2	1.385 (9)	C (48) -Ru (1)	2.150 (6)
C (11) -C (12)	1.521 (8)	C (48) -H (48)	0.9300
C (12) -C (13)	1.504 (8)	C (49) -C (50)	1.430 (12)
C (12) -C (15)	1.515 (9)	C (49) -Ru (1)	2.158 (7)
C (12) -H (12)	0.9800	C (49) -H (49)	0.9300
C (13) -C (14)	1.376 (8)	C (50) -C (51)	1.416 (11)

C (14) -H (14)	0.9300	C (50) -C (54)	1.492 (12)
C (15) -C (16)	1.505 (12)	C (50) -Ru (1)	2.224 (8)
C (16) -C (17)	1.466 (14)	C (51) -C (52)	1.421 (13)
C (17) -C (18B)	1.18 (4)	C (51) -Ru (1)	2.162 (9)
C (17) -C (18A)	1.43 (2)	C (52) -Ru (1)	2.171 (7)
C (19) -C (20)	1.314 (13)	C (54) -C (55)	1.519 (15)
C (19) -N (2)	1.379 (11)	C (54) -C (56)	1.520 (14)
C (19) -H (19)	0.9300	C (57) -C (62)	1.39 (3)
C (20) -C (21)	1.467 (16)	C (57) -C (58)	1.49 (3)
C (20) -H (20)	0.9300	C (57) -C (63)	1.566 (19)
C (21) -C (22)	1.392 (13)	C (57) -Ru (2)	2.149 (11)
C (21) -C (24)	1.465 (15)	C (58) -C (59)	1.367 (15)
C (22) -C (23)	1.373 (17)	C (58) -Ru (2)	2.209 (12)
C (22) -H (22)	0.9300	C (58) -H (58)	0.9300
C (23) -N (2)	1.344 (15)	C (59) -C (60)	1.404 (15)
C (23) -H (23)	0.9300	C (59) -Ru (2)	2.165 (8)
C (24) -C (32)	1.374 (13)	C (59) -H (59)	0.9300
C (24) -C (25)	1.390 (14)	C (60) -C (61)	1.425 (16)
C (25) -C (26)	1.376 (13)	C (60) -C (64)	1.482 (13)
C (25) -H (25)	0.9300	C (60) -Ru (2)	2.227 (8)
C (26) -C (27)	1.405 (13)	C (61) -C (62)	1.41 (2)
C (26) -H (26)	0.9300	C (61) -Ru (2)	2.205 (14)
C (27) -C (31)	1.389 (12)	C (62) -Ru (2)	2.123 (14)
C (27) -C (28)	1.494 (12)	C (64) -C (66)	1.509 (15)
C (28) -C (29) #2	1.382 (12)	C (64) -C (65)	1.515 (14)
C (28) -C (29)	1.400 (12)	C (67) -F (3)	1.22 (2)
C (29) -C (28) #1	1.382 (12)	C (67) -F (1)	1.329 (16)
C (29) -C (30)	1.527 (13)	C (67) -F (2)	1.342 (16)
C (30) -C (31)	1.460 (12)	C (67) -S (1)	1.793 (15)
C (30) -C (33)	1.561 (12)	N (1) -Ru (1)	2.125 (5)
C (30) -H (30)	0.9800	N (2) -Ru (2)	2.132 (8)
C (31) -C (32)	1.402 (13)	O (1) -Ru (1)	2.037 (4)
C (32) -H (32)	0.9300	O (2) -Ru (1)	2.047 (6)
C (33) -C (34)	1.541 (17)	O (3) -Ru (2)	2.052 (6)
C (34) -C (35)	1.386 (18)	O (4) -Ru (2)	2.033 (7)
C (35) -C (36)	1.627 (16)	O (5) -S (1)	1.374 (9)
C (37) -O (1)	1.292 (9)	O (6) -S (1)	1.435 (9)
C (37) -C (42)	1.407 (11)	O (7) -S (1)	1.390 (8)
C (37) -C (38)	1.442 (9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+y+2, -x+1, z$       #2  $-y+1, x-y-1, z$

#### 4.4. Données cristallographiques de la cage dimère



Empirical formula	C <sub>224</sub> H <sub>278</sub> F <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>50</sub> Ru <sub>6</sub> S <sub>6</sub>
	Ou 2(C <sub>54</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> ), 3(C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> ), 6(C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub> ), 20 (C H <sub>4</sub> O)
Formula weight	4995.29
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 50.233(3) Å    alpha = 90 deg. b = 22.9691(8) Å    beta = 92.316(5) deg. c = 42.503(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	49000(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.354 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.120 mm <sup>-1</sup>
F(000)	20688
Crystal size	0.350 x 0.209 x 0.103 mm
Theta range for data collection	2.373 to 73.187 deg.
Limiting indices	-54<=h<=61, -23<=k<=27, -45<=l<=51
Reflections collected / unique	96806 / 46946 [R(int) = 0.1026]
Completeness to theta = 71.000	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.33439
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	46946 / 270 / 1858
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1474, wR2 = 0.3955 [13211 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2435, wR2 = 0.5022
Largest diff. peak and hole	1.406 and -1.183 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.7353 (2)	0.9013 (5)	0.8784 (2)	0.096 (3)
C (2)	0.7078 (2)	0.8863 (5)	0.8786 (2)	0.094 (3)
C (3)	0.6920 (2)	0.9127 (5)	0.8995 (3)	0.105 (3)
C (4)	0.7012 (2)	0.9566 (5)	0.9187 (2)	0.095 (3)
C (5)	0.7277 (2)	0.9710 (5)	0.9186 (2)	0.096 (3)
C (6)	0.7450 (2)	0.9460 (5)	0.8989 (2)	0.091 (3)
C (7)	0.7579 (2)	0.8762 (5)	0.8622 (2)	0.093 (3)
C (8)	0.7812 (2)	0.9062 (4)	0.8728 (2)	0.090 (3)
C (9)	0.7747 (2)	0.9547 (5)	0.8942 (2)	0.096 (3)
C (10)	0.7786 (2)	1.0170 (5)	0.8806 (2)	0.108 (3)
C (11)	0.8072 (2)	1.0309 (6)	0.8735 (3)	0.121 (4)
C (12)	0.8249 (3)	1.0367 (8)	0.9054 (4)	0.162 (7)
C (13)	0.8542 (4)	1.0484 (10)	0.8984 (5)	0.244 (13)
C (14)	0.8044 (3)	0.8867 (5)	0.8639 (3)	0.102 (3)
C (15)	0.8079 (3)	0.8396 (5)	0.8432 (2)	0.102 (3)
C (16)	0.7846 (3)	0.8116 (5)	0.8322 (3)	0.114 (4)
C (17)	0.7599 (2)	0.8290 (5)	0.8425 (2)	0.095 (3)
C (18)	0.8338 (3)	0.8217 (6)	0.8317 (3)	0.110 (3)
C (19)	0.8354 (4)	0.7871 (8)	0.8052 (4)	0.162 (6)
C (20)	0.8609 (4)	0.7748 (13)	0.7955 (4)	0.226 (13)
C (21)	0.8829 (3)	0.8229 (8)	0.8349 (4)	0.149 (5)
C (22)	0.8568 (4)	0.8390 (9)	0.8456 (5)	0.173 (7)
C (23)	0.7332 (3)	1.0156 (5)	0.9444 (2)	0.097 (3)
C (24)	0.7092 (3)	1.0238 (5)	0.9582 (2)	0.105 (3)
C (25)	0.6875 (3)	0.9924 (5)	0.9426 (3)	0.108 (3)
C (26)	0.6646 (3)	1.0332 (6)	0.9263 (3)	0.127 (4)
C (27)	0.6396 (6)	1.0560 (14)	0.9517 (8)	0.349 (19)
C (28)	0.6236 (9)	1.109 (2)	0.9386 (11)	0.54 (3)
C (29)	0.6030 (11)	1.118 (3)	0.9648 (15)	0.67 (5)
C (30)	0.7086 (3)	1.0603 (5)	0.9851 (3)	0.119 (4)
C (31)	0.7307 (3)	1.0876 (5)	0.9973 (3)	0.102 (3)
C (32)	0.7553 (3)	1.0768 (5)	0.9816 (3)	0.111 (4)
C (33)	0.7569 (2)	1.0398 (4)	0.9558 (2)	0.090 (3)
C (34)	0.7306 (3)	1.1228 (5)	1.0261 (3)	0.108 (3)
C (35)	0.7102 (3)	1.1198 (6)	1.0469 (3)	0.129 (4)
C (36)	0.7106 (3)	1.1546 (6)	1.0731 (3)	0.129 (4)
C (37)	0.7499 (4)	1.1949 (8)	1.0618 (4)	0.171 (7)
C (38)	0.7503 (3)	1.1610 (7)	1.0345 (4)	0.157 (6)
C (39)	0.6650 (3)	0.8823 (5)	0.8962 (3)	0.112 (4)
C (40)	0.6677 (2)	0.8390 (5)	0.8730 (3)	0.096 (3)
C (41)	0.6926 (3)	0.8427 (5)	0.8576 (2)	0.105 (4)
C (42)	0.6897 (4)	0.8676 (8)	0.8239 (3)	0.173 (8)
C (43)	0.6759 (5)	0.8297 (11)	0.7999 (4)	0.235 (11)
C (44)	0.6716 (7)	0.8480 (18)	0.7632 (6)	0.361 (16)
C (45)	0.6663 (12)	0.797 (2)	0.7399 (12)	0.53 (4)
C (46)	0.6478 (2)	0.7995 (5)	0.8673 (3)	0.105 (3)
C (47)	0.6241 (3)	0.8036 (6)	0.8868 (3)	0.119 (4)
C (48)	0.6226 (2)	0.8458 (5)	0.9090 (3)	0.110 (3)
C (49)	0.6426 (2)	0.8875 (6)	0.9138 (3)	0.108 (3)
C (50)	0.6021 (3)	0.7619 (7)	0.8826 (4)	0.126 (4)
C (51)	0.6050 (3)	0.7081 (8)	0.8654 (5)	0.158 (6)
C (52)	0.5846 (4)	0.6711 (9)	0.8590 (4)	0.165 (6)
C (53)	0.5582 (3)	0.7224 (11)	0.8889 (6)	0.182 (8)
C (54)	0.5784 (4)	0.7628 (8)	0.8957 (5)	0.170 (7)
C (55)	0.7793 (3)	0.6455 (5)	1.0147 (3)	0.106 (4)

C (56)	0.7883 (3)	0.6909 (5)	1.0361 (3)	0.112 (4)
C (57)	0.7710 (2)	0.7165 (5)	1.0567 (3)	0.097 (3)
C (58)	0.7442 (3)	0.7009 (5)	1.0563 (2)	0.107 (4)
C (59)	0.7353 (3)	0.6558 (5)	1.0361 (3)	0.103 (3)
C (60)	0.7523 (3)	0.6308 (5)	1.0148 (3)	0.110 (4)
C (61)	0.8016 (3)	0.6213 (5)	0.9989 (2)	0.102 (3)
C (62)	0.8235 (3)	0.6517 (6)	1.0094 (3)	0.113 (4)
C (63)	0.8180 (2)	0.6993 (5)	1.0315 (2)	0.101 (3)
C (64)	0.8258 (3)	0.7611 (6)	1.0191 (3)	0.124 (4)
C (65)	0.8572 (6)	0.7753 (8)	1.0318 (7)	0.29 (2)
C (66)	0.8645 (3)	0.8306 (16)	1.0287 (5)	0.274 (17)
C (67)	0.8937 (3)	0.8373 (13)	1.0360 (6)	0.248 (13)
C (68)	0.8479 (4)	0.6357 (6)	0.9989 (3)	0.135 (5)
C (69)	0.8506 (3)	0.5897 (7)	0.9769 (3)	0.127 (4)
C (70)	0.8275 (3)	0.5585 (6)	0.9675 (3)	0.120 (4)
C (71)	0.8040 (3)	0.5734 (6)	0.9797 (3)	0.125 (5)
C (72)	0.8748 (3)	0.5765 (8)	0.9637 (4)	0.141 (5)
C (73)	0.8782 (4)	0.5379 (8)	0.9370 (4)	0.155 (6)
C (74)	0.9025 (5)	0.5222 (10)	0.9258 (5)	0.210 (11)
C (75)	0.9245 (3)	0.5822 (13)	0.9637 (5)	0.224 (13)
C (76)	0.9007 (3)	0.5943 (8)	0.9743 (4)	0.157 (6)
C (77)	0.7758 (3)	0.7569 (5)	1.0817 (3)	0.110 (4)
C (78)	0.7529 (3)	0.7668 (5)	1.0971 (3)	0.112 (4)
C (79)	0.7312 (3)	0.7334 (5)	1.0805 (3)	0.111 (4)
C (80)	0.7076 (3)	0.7751 (7)	1.0676 (4)	0.138 (5)
C (81)	0.6899 (5)	0.8008 (12)	1.0887 (6)	0.292 (16)
C (82)	0.6606 (4)	0.8069 (15)	1.0823 (7)	0.297 (17)
C (83)	0.6461 (6)	0.8280 (13)	1.1125 (5)	0.270 (14)
C (84)	0.8014 (3)	0.7814 (5)	1.0923 (3)	0.115 (4)
C (85)	0.7991 (3)	0.8194 (5)	1.1205 (3)	0.122 (5)
C (86)	0.7764 (3)	0.8278 (5)	1.1353 (3)	0.111 (4)
C (87)	0.7520 (3)	0.8028 (5)	1.1243 (3)	0.110 (4)
C (88)	0.7786 (4)	0.8647 (7)	1.1608 (3)	0.128 (5)
C (89)	0.7978 (3)	0.9054 (7)	1.1675 (4)	0.154 (6)
C (90)	0.7949 (4)	0.9421 (8)	1.1935 (5)	0.175 (9)
C (91)	0.7603 (5)	0.9035 (7)	1.2091 (4)	0.183 (9)
C (92)	0.7611 (5)	0.8643 (6)	1.1818 (4)	0.172 (8)
C (93)	0.7105 (3)	0.6250 (5)	1.0318 (3)	0.102 (3)
C (94)	0.7110 (2)	0.5831 (4)	1.0098 (2)	0.090 (3)
C (95)	0.7376 (2)	0.5844 (5)	0.9959 (2)	0.105 (4)
C (96)	0.7372 (3)	0.5962 (6)	0.9589 (2)	0.111 (4)
C (97)	0.7305 (3)	0.5349 (12)	0.9387 (3)	0.263 (16)
C (98)	0.7311 (6)	0.5483 (19)	0.9045 (4)	0.36 (3)
C (99)	0.7284 (5)	0.4747 (10)	0.8972 (5)	0.259 (15)
C (100)	0.6900 (3)	0.5468 (5)	1.0047 (3)	0.102 (3)
C (101)	0.6673 (2)	0.5522 (5)	1.0214 (3)	0.100 (3)
C (102)	0.6659 (2)	0.5938 (6)	1.0433 (3)	0.110 (3)
C (103)	0.6879 (3)	0.6326 (5)	1.0496 (3)	0.116 (4)
C (104)	0.6443 (2)	0.5128 (6)	1.0136 (3)	0.114 (4)
C (105)	0.6457 (3)	0.4631 (7)	0.9977 (5)	0.159 (7)
C (106)	0.6259 (3)	0.4237 (7)	0.9947 (4)	0.152 (6)
C (107)	0.5983 (3)	0.4834 (8)	1.0210 (4)	0.153 (6)
C (108)	0.6194 (3)	0.5229 (7)	1.0267 (4)	0.146 (6)
C (109)	0.9192 (4)	0.6523 (13)	0.8206 (6)	0.185 (8)
C (110)	0.9128 (5)	0.5913 (11)	0.8119 (7)	0.198 (9)
C (111)	0.9206 (4)	0.5517 (12)	0.8339 (6)	0.191 (9)
C (112)	0.9363 (3)	0.5637 (10)	0.8642 (6)	0.165 (7)
C (113)	0.9431 (3)	0.6247 (6)	0.8685 (4)	0.147 (5)
C (114)	0.9344 (2)	0.6669 (9)	0.8470 (3)	0.166 (7)
C (115)	0.9402 (3)	0.7253 (8)	0.8528 (4)	0.187 (8)
C (116)	0.9545 (3)	0.7414 (5)	0.8800 (4)	0.204 (9)

C(117)	0.9632 (2)	0.6991 (7)	0.9015 (3)	0.175 (7)
C(118)	0.9575 (3)	0.6408 (6)	0.8957 (3)	0.149 (5)
C(119)	0.7676 (3)	1.1664 (7)	1.1520 (4)	0.125 (4)
C(120)	0.7943 (4)	1.1527 (8)	1.1588 (4)	0.148 (5)
C(121)	0.8028 (4)	1.1173 (8)	1.1812 (6)	0.178 (9)
C(122)	0.7859 (5)	1.0866 (6)	1.1992 (4)	0.159 (7)
C(123)	0.7562 (5)	1.0923 (8)	1.1918 (3)	0.157 (7)
C(124)	0.7496 (3)	1.1327 (7)	1.1671 (3)	0.129 (5)
C(125)	0.7214 (4)	1.1442 (6)	1.1594 (3)	0.125 (4)
C(126)	0.7009 (3)	1.1073 (7)	1.1768 (3)	0.134 (5)
C(127)	0.7104 (5)	1.0692 (7)	1.1992 (3)	0.181 (9)
C(128)	0.7378 (6)	1.0615 (6)	1.2079 (4)	0.171 (9)
C(129)	0.5313 (4)	0.5768 (12)	0.9236 (7)	0.182 (8)
C(130)	0.5225 (4)	0.5785 (9)	0.9579 (6)	0.178 (7)
C(131)	0.5284 (4)	0.5349 (11)	0.9785 (5)	0.175 (7)
C(132)	0.5446 (3)	0.4856 (8)	0.9710 (5)	0.134 (5)
C(133)	0.5545 (3)	0.4857 (10)	0.9393 (5)	0.137 (5)
C(134)	0.5503 (3)	0.5275 (9)	0.9180 (5)	0.132 (5)
C(135)	0.5585 (5)	0.5230 (9)	0.8889 (8)	0.196 (10)
C(136)	0.5762 (5)	0.4727 (11)	0.8815 (5)	0.186 (8)
C(137)	0.5798 (4)	0.4350 (8)	0.9004 (5)	0.157 (6)
C(138)	0.5713 (4)	0.4371 (11)	0.9317 (5)	0.156 (7)
C(139)	0.9272 (6)	0.7639 (10)	0.7425 (4)	0.328 (17)
C(140)	0.9088 (4)	0.8086 (14)	0.7454 (5)	0.39 (3)
C(141)	0.9151 (6)	0.8563 (9)	0.7645 (8)	0.277 (19)
C(142)	0.9397 (7)	0.8592 (11)	0.7805 (6)	0.36 (2)
C(143)	0.9581 (4)	0.8145 (16)	0.7775 (6)	0.33 (2)
C(144)	0.9518 (5)	0.7668 (12)	0.7585 (7)	0.325 (18)
C(149)	0.9634 (3)	0.4303 (6)	0.9374 (4)	0.283 (14)
C(150)	0.9664 (4)	0.4654 (9)	0.9640 (3)	0.239 (13)
C(151)	0.9859 (4)	0.5084 (9)	0.9654 (4)	0.268 (16)
C(152)	1.0024 (3)	0.5163 (8)	0.9402 (6)	0.30 (2)
C(153)	0.9993 (3)	0.4813 (9)	0.9136 (4)	0.218 (11)
C(154)	0.9798 (3)	0.4383 (7)	0.9122 (3)	0.209 (10)
C(155)	1.0198 (5)	0.5704 (11)	0.9438 (11)	0.46 (4)
C(156)	0.9425 (8)	0.3795 (15)	0.9346 (10)	0.52 (2)
C(157)	0.9424 (12)	0.3572 (17)	0.9002 (9)	0.63 (4)
C(158)	0.9516 (12)	0.332 (3)	0.9583 (11)	0.58 (4)
C(161)	0.7468 (3)	1.3308 (5)	1.1154 (4)	0.264 (14)
C(162)	0.7268 (5)	1.3239 (5)	1.0922 (2)	0.318 (18)
C(163)	0.7012 (4)	1.3082 (6)	1.1004 (4)	0.271 (13)
C(164)	0.6958 (3)	1.2995 (6)	1.1319 (5)	0.262 (12)
C(159)	0.7158 (3)	1.3064 (5)	1.1551 (2)	0.183 (7)
C(160)	0.7414 (3)	1.3221 (4)	1.1468 (3)	0.150 (6)
C(165)	0.7731 (7)	1.3371 (13)	1.0968 (11)	0.47 (4)
C(166)	0.6712 (5)	1.2824 (15)	1.1514 (8)	0.341 (14)
C(167)	0.6504 (6)	1.2544 (16)	1.1282 (8)	0.38 (2)
C(168)	0.6552 (7)	1.3221 (16)	1.1752 (8)	0.36 (2)
C(169)	0.7604 (3)	0.9890 (7)	1.2950 (3)	0.288 (16)
C(170)	0.7751 (4)	0.9393 (5)	1.2889 (3)	0.194 (11)
C(171)	0.8021 (4)	0.9438 (6)	1.2833 (3)	0.226 (11)
C(172)	0.8144 (3)	0.9980 (8)	1.2838 (4)	0.240 (7)
C(173)	0.7997 (4)	1.0477 (6)	1.2899 (3)	0.239 (11)
C(174)	0.7727 (4)	1.0432 (5)	1.2955 (3)	0.228 (12)
C(175)	0.7300 (4)	0.9845 (11)	1.2975 (4)	0.297 (18)
C(176)	0.8439 (4)	1.0068 (14)	1.2786 (8)	0.298 (3)
C(177)	0.8642 (6)	0.9954 (17)	1.3076 (9)	0.41 (3)
C(178)	0.8560 (7)	1.0573 (15)	1.2571 (7)	0.359 (11)
C(179)	0.4860 (3)	0.6195 (18)	0.8541 (5)	0.262 (13)
C(180)	0.4973 (6)	0.5790 (9)	0.8343 (7)	0.284 (17)
C(181)	0.5163 (5)	0.5966 (16)	0.8134 (5)	0.324 (18)

C(182)	0.5239(4)	0.655(2)	0.8122(5)	0.36(2)
C(183)	0.5126(7)	0.6952(9)	0.8320(9)	0.40(2)
C(184)	0.4936(6)	0.6776(15)	0.8529(7)	0.356(19)
C(189)	0.5495(4)	0.2922(10)	0.9820(6)	0.197(9)
C(190)	0.5776(4)	0.2876(9)	0.9859(9)	0.268(16)
C(191)	0.5904(3)	0.3045(11)	1.0156(9)	0.220(11)
C(192)	0.5776(4)	0.3287(13)	1.0390(6)	0.220(12)
C(193)	0.5477(4)	0.3430(9)	1.0343(5)	0.184(8)
C(194)	0.5357(4)	0.3234(8)	1.0043(6)	0.183(8)
C(195)	0.5866(5)	0.3586(13)	1.0746(7)	0.31(2)
C(196)	0.5381(4)	0.2796(9)	0.9497(5)	0.197(9)
C(197)	0.5306(3)	0.2146(8)	0.9520(6)	0.204(9)
C(198)	0.5133(4)	0.3151(10)	0.9404(6)	0.265(15)
N(1)	0.8834(3)	0.7891(8)	0.8082(3)	0.159(5)
N(2)	0.7289(3)	1.1936(5)	1.0805(3)	0.130(4)
N(3)	0.5615(3)	0.6788(8)	0.8722(5)	0.177(6)
N(4)	0.9245(2)	0.5447(7)	0.9395(4)	0.150(5)
N(5)	0.7781(4)	0.9434(6)	1.2137(3)	0.170(8)
N(6)	0.6016(2)	0.4341(5)	1.0038(3)	0.128(3)
O(1)	0.9096(3)	0.6852(7)	0.7968(4)	0.186(5)
O(2)	0.9356(2)	0.7714(6)	0.8340(3)	0.170(4)
O(3)	0.9451(3)	0.5195(7)	0.8809(3)	0.190(6)
O(4)	0.9658(2)	0.6080(6)	0.9177(3)	0.179(5)
O(5)	0.7642(2)	1.2074(4)	1.1316(2)	0.139(3)
O(6)	0.7109(2)	1.1795(4)	1.13946(18)	0.126(3)
O(7)	0.7947(3)	1.0550(4)	1.2221(3)	0.178(5)
O(8)	0.7392(3)	1.0252(4)	1.2306(3)	0.175(5)
O(9)	0.5246(3)	0.6194(7)	0.9066(3)	0.187(5)
O(10)	0.5553(3)	0.5579(6)	0.8638(4)	0.180(5)
O(11)	0.54754(18)	0.4474(5)	0.9923(3)	0.147(4)
O(12)	0.5772(2)	0.3927(6)	0.9491(3)	0.157(4)
Ru(1)	0.92028(4)	0.77061(11)	0.78940(5)	0.2036(8)
Ru(2)	0.96221(3)	0.52040(8)	0.92332(5)	0.1775(6)
Ru(3)	0.72929(3)	1.24667(5)	1.11972(2)	0.1386(5)
Ru(4)	0.77623(5)	1.00070(5)	1.25189(3)	0.2067(10)
Ru(5)	0.52859(4)	0.62483(10)	0.85922(5)	0.2086(9)
Ru(6)	0.56961(2)	0.37697(6)	0.99475(4)	0.1488(5)

---

#### Bond lengths [Å]

C(1)–C(6)	1.419(14)	C(115)–O(2)	1.340(17)
C(1)–C(2)	1.423(15)	C(115)–C(116)	1.3900
C(1)–C(7)	1.471(16)	C(116)–C(117)	1.3900
C(2)–C(3)	1.356(15)	C(117)–C(118)	1.3900
C(2)–C(41)	1.526(13)	C(118)–O(4)	1.259(16)
C(3)–C(4)	1.367(15)	C(119)–O(5)	1.287(17)
C(3)–C(39)	1.525(17)	C(119)–C(124)	1.371(19)
C(4)–C(5)	1.376(15)	C(119)–C(120)	1.40(2)
C(4)–C(25)	1.495(16)	C(120)–C(121)	1.31(3)
C(5)–C(6)	1.358(15)	C(121)–C(122)	1.36(3)
C(5)–C(23)	1.519(15)	C(122)–O(7)	1.277(18)
C(6)–C(9)	1.525(15)	C(122)–C(123)	1.51(3)
C(7)–C(17)	1.376(14)	C(123)–C(128)	1.37(3)
C(7)–C(8)	1.415(14)	C(123)–C(124)	1.43(2)
C(8)–C(14)	1.317(15)	C(124)–C(125)	1.47(2)
C(8)–C(9)	1.485(15)	C(125)–O(6)	1.271(16)
C(9)–C(10)	1.558(15)	C(125)–C(126)	1.545(19)
C(10)–C(11)	1.510(16)	C(126)–C(127)	1.37(2)
C(11)–C(12)	1.599(17)	C(127)–C(128)	1.42(3)
C(12)–C(13)	1.54(2)	C(128)–O(8)	1.274(17)



C (14) -C (15)	1.410 (16)	C (129) -O (9)	1.25 (3)
C (15) -C (16)	1.401 (16)	C (129) -C (134)	1.51 (3)
C (15) -C (18)	1.464 (17)	C (129) -C (130)	1.54 (3)
C (16) -C (17)	1.394 (16)	C (130) -C (131)	1.36 (3)
C (18) -C (22)	1.34 (2)	C (131) -C (132)	1.44 (2)
C (18) -C (19)	1.38 (2)	C (132) -O (11)	1.264 (19)
C (19) -C (20)	1.39 (2)	C (132) -C (133)	1.46 (2)
C (20) -N (1)	1.28 (2)	C (133) -C (134)	1.33 (2)
C (21) -N (1)	1.37 (2)	C (133) -C (138)	1.44 (3)
C (21) -C (22)	1.45 (2)	C (134) -C (135)	1.32 (3)
C (23) -C (24)	1.375 (17)	C (135) -O (10)	1.34 (3)
C (23) -C (33)	1.382 (15)	C (135) -C (136)	1.50 (3)
C (24) -C (30)	1.420 (16)	C (136) -C (137)	1.19 (3)
C (24) -C (25)	1.448 (15)	C (137) -C (138)	1.42 (2)
C (25) -C (26)	1.615 (17)	C (138) -O (12)	1.29 (2)
C (26) -C (27)	1.77 (3)	C (139) -C (140)	1.3900
C (27) -C (28)	1.55 (2)	C (139) -C (144)	1.3900
C (28) -C (29)	1.57 (2)	C (139) -Ru (1)	2.044 (15)
C (30) -C (31)	1.359 (16)	C (140) -C (141)	1.3900
C (31) -C (32)	1.450 (17)	C (140) -Ru (1)	2.121 (16)
C (31) -C (34)	1.469 (16)	C (141) -C (142)	1.3900
C (32) -C (33)	1.392 (14)	C (141) -Ru (1)	2.246 (17)
C (34) -C (38)	1.359 (17)	C (142) -C (143)	1.3900
C (34) -C (35)	1.381 (18)	C (142) -Ru (1)	2.295 (19)
C (35) -C (36)	1.371 (17)	C (143) -C (144)	1.3900
C (36) -N (2)	1.311 (17)	C (143) -Ru (1)	2.225 (18)
C (37) -N (2)	1.35 (2)	C (144) -Ru (1)	2.099 (16)
C (37) -C (38)	1.40 (2)	C (149) -C (150)	1.3900
C (39) -C (49)	1.382 (17)	C (149) -C (154)	1.3900
C (39) -C (40)	1.412 (16)	C (149) -C (156)	1.570 (18)
C (40) -C (46)	1.365 (14)	C (149) -Ru (2)	2.154 (14)
C (40) -C (41)	1.437 (16)	C (150) -C (151)	1.3900
C (41) -C (42)	1.545 (16)	C (150) -Ru (2)	2.145 (14)
C (42) -C (43)	1.492 (15)	C (151) -C (152)	1.3900
C (43) -C (44)	1.619 (17)	C (151) -Ru (2)	2.126 (14)
C (44) -C (45)	1.560 (10)	C (152) -C (153)	1.3900
C (46) -C (47)	1.480 (18)	C (152) -C (155)	1.524 (18)
C (47) -C (48)	1.355 (17)	C (152) -Ru (2)	2.115 (13)
C (47) -C (50)	1.471 (18)	C (153) -C (154)	1.3900
C (48) -C (49)	1.397 (16)	C (153) -Ru (2)	2.124 (13)
C (50) -C (54)	1.34 (2)	C (154) -Ru (2)	2.144 (14)
C (50) -C (51)	1.45 (2)	C (156) -C (158)	1.54 (2)
C (51) -C (52)	1.35 (2)	C (156) -C (157)	1.551 (14)
C (52) -N (3)	1.32 (2)	C (161) -C (162)	1.3900
C (53) -N (3)	1.24 (2)	C (161) -C (160)	1.3900
C (53) -C (54)	1.39 (2)	C (161) -C (165)	1.574 (18)
C (55) -C (60)	1.400 (18)	C (161) -Ru (3)	2.135 (12)
C (55) -C (61)	1.440 (18)	C (162) -C (163)	1.3900
C (55) -C (56)	1.445 (15)	C (162) -Ru (3)	2.126 (10)
C (56) -C (57)	1.391 (17)	C (163) -C (164)	1.3900
C (56) -C (63)	1.521 (17)	C (163) -Ru (3)	2.136 (11)
C (57) -C (58)	1.389 (16)	C (164) -C (159)	1.3900
C (57) -C (77)	1.423 (16)	C (164) -C (166)	1.565 (18)
C (58) -C (59)	1.408 (15)	C (164) -Ru (3)	2.155 (13)
C (58) -C (79)	1.447 (17)	C (159) -C (160)	1.3900
C (59) -C (60)	1.394 (18)	C (159) -Ru (3)	2.164 (10)
C (59) -C (93)	1.436 (16)	C (160) -Ru (3)	2.154 (9)
C (60) -C (95)	1.510 (14)	C (166) -C (167)	1.546 (18)
C (61) -C (62)	1.361 (15)	C (166) -C (168)	1.603 (18)
C (61) -C (71)	1.379 (18)	C (169) -C (170)	1.3900
C (62) -C (68)	1.37 (2)	C (169) -C (174)	1.3900

C (62) -C (63)	1.477 (18)	C (169) -C (175)	1.538 (14)
C (63) -C (64)	1.570 (15)	C (169) -Ru (4)	2.043 (14)
C (64) -C (65)	1.68 (3)	C (170) -C (171)	1.3900
C (65) -C (66)	1.33 (4)	C (170) -Ru (4)	2.114 (10)
C (66) -C (67)	1.49 (2)	C (171) -C (172)	1.3900
C (68) -C (69)	1.42 (2)	C (171) -Ru (4)	2.244 (12)
C (69) -C (72)	1.390 (19)	C (172) -C (173)	1.3900
C (69) -C (70)	1.412 (17)	C (172) -C (176)	1.525 (15)
C (70) -C (71)	1.353 (19)	C (172) -Ru (4)	2.304 (15)
C (72) -C (76)	1.420 (19)	C (173) -C (174)	1.3900
C (72) -C (73)	1.46 (2)	C (173) -Ru (4)	2.239 (12)
C (73) -C (74)	1.37 (3)	C (174) -Ru (4)	2.109 (11)
C (74) -N (4)	1.33 (2)	C (176) -C (177)	1.588 (18)
C (75) -C (76)	1.33 (2)	C (176) -C (178)	1.611 (18)
C (75) -N (4)	1.34 (2)	C (179) -C (180)	1.3900
C (77) -C (78)	1.361 (18)	C (179) -C (184)	1.3900
C (77) -C (84)	1.461 (17)	C (179) -Ru (5)	2.146 (15)
C (78) -C (87)	1.425 (16)	C (180) -C (181)	1.3900
C (78) -C (79)	1.486 (16)	C (180) -Ru (5)	2.136 (19)
C (79) -C (80)	1.608 (17)	C (181) -C (182)	1.3900
C (80) -C (81)	1.42 (2)	C (181) -Ru (5)	2.122 (18)
C (81) -C (82)	1.494 (17)	C (182) -C (183)	1.3900
C (82) -C (83)	1.577 (17)	C (182) -Ru (5)	2.118 (16)
C (84) -C (85)	1.491 (17)	C (183) -C (184)	1.3900
C (85) -C (86)	1.336 (19)	C (183) -Ru (5)	2.13 (2)
C (86) -C (88)	1.376 (17)	C (184) -Ru (5)	2.142 (18)
C (86) -C (87)	1.416 (17)	C (189) -C (194)	1.39 (3)
C (88) -C (92)	1.28 (2)	C (189) -C (190)	1.42 (3)
C (88) -C (89)	1.36 (2)	C (189) -C (196)	1.496 (17)
C (89) -C (90)	1.40 (2)	C (189) -Ru (6)	2.249 (19)
C (90) -N (5)	1.23 (3)	C (190) -C (191)	1.45 (4)
C (91) -N (5)	1.29 (2)	C (190) -Ru (6)	2.13 (2)
C (91) -C (92)	1.47 (2)	C (191) -C (192)	1.33 (4)
C (93) -C (94)	1.342 (15)	C (191) -Ru (6)	2.14 (2)
C (93) -C (103)	1.398 (17)	C (192) -C (193)	1.54 (3)
C (94) -C (100)	1.357 (14)	C (192) -C (195)	1.70 (4)
C (94) -C (95)	1.483 (16)	C (192) -Ru (6)	2.21 (2)
C (95) -C (96)	1.597 (13)	C (193) -C (194)	1.46 (3)
C (96) -C (97)	1.67 (2)	C (193) -Ru (6)	2.190 (18)
C (97) -C (98)	1.488 (16)	C (194) -Ru (6)	2.151 (19)
C (98) -C (99)	1.72 (4)	C (196) -C (198)	1.527 (17)
C (100) -C (101)	1.373 (16)	C (196) -C (197)	1.543 (16)
C (101) -C (102)	1.337 (16)	N (1) -Ru (1)	2.092 (13)
C (101) -C (104)	1.492 (15)	N (2) -Ru (3)	2.063 (11)
C (102) -C (103)	1.437 (16)	N (3) -Ru (5)	2.121 (15)
C (104) -C (105)	1.330 (18)	N (4) -Ru (2)	2.117 (12)
C (104) -C (108)	1.41 (2)	N (5) -Ru (4)	2.095 (13)
C (105) -C (106)	1.350 (17)	N (6) -Ru (6)	2.096 (11)
C (106) -N (6)	1.317 (16)	O (1) -Ru (1)	2.061 (15)
C (107) -N (6)	1.36 (2)	O (2) -Ru (1)	2.016 (12)
C (107) -C (108)	1.407 (19)	O (3) -Ru (2)	1.968 (15)
C (109) -O (1)	1.34 (2)	O (4) -Ru (2)	2.034 (14)
C (109) -C (114)	1.38 (3)	O (5) -Ru (3)	2.017 (12)
C (109) -C (110)	1.48 (3)	O (6) -Ru (3)	1.999 (10)
C (110) -C (111)	1.35 (3)	O (7) -Ru (4)	2.028 (14)
C (111) -C (112)	1.51 (3)	O (8) -Ru (4)	2.113 (14)
C (112) -O (3)	1.30 (2)	O (9) -Ru (5)	2.035 (15)
C (112) -C (113)	1.45 (2)	O (10) -Ru (5)	2.044 (15)
C (113) -C (114)	1.3900	O (11) -Ru (6)	1.961 (11)
C (113) -C (118)	1.3900	O (12) -Ru (6)	2.025 (14)
C (114) -C (115)	1.3900		

## 4.5. Partie du fichier Instruction (fichier d'affinement de SHELX) de la cage dimère

```
TITL shelxt_a.res in C2/c
CELL 1.54184 50.2331 22.9691 42.5027 90.000 92.316 90.000
ZERR 8.00 0.0026 0.0008 0.0023 0.000 0.005 0.000
LATT 7
SYMM - X, Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O RU S F
UNIT 1792 2224 48 400 48 48 144
MERG 2
OMIT 6 2 1
OMIT 0 0 4
OMIT 6 2 2
OMIT 4 2 4
OMIT 1 1 7
OMIT -2 2 3
OMIT 0 4 8
OMIT 0 2 0
OMIT 7 1 4
OMIT -8 2 9
OMIT -6 2 10
OMIT 2 0 4
OMIT 9 1 5
OMIT 8 0 2
OMIT -5 3 10
OMIT -5 7 4
OMIT 9 1 3
OMIT 0 2 3
ABIN
DFIX -1.85 0.02 H15E H154
DFIX 1.540 0.020 C43 C44
DFIX 1.540 0.020 C42 C43
DFIX 1.540 0.020 C156 C157
DFIX 1.540 0.010 C44 C45
DFIX 1.540 0.020 C82 C83
DFIX 1.540 0.020 C81 C82
DFIX 1.540 0.020 C27 C28
DFIX 1.540 0.020 C97 C98
DFIX 2.400 0.020 C27 C29
DFIX 1.540 0.020 C28 C29
DFIX 1.540 0.020 C149 C156
DFIX 1.540 0.020 C156 C158
DFIX 1.540 0.020 C156 C157
DFIX 1.540 0.020 C152 C155
DFIX 1.540 0.020 C161 C165
DFIX 1.540 0.020 C164 C166
DFIX 1.540 0.020 C166 C168
DFIX 1.540 0.020 C166 C167
DFIX 1.540 0.020 C189 C196
DFIX 1.540 0.020 C196 C198
DFIX 1.540 0.020 C196 C197
DFIX 1.540 0.020 C169 C175
DFIX 1.540 0.020 C172 C176
DFIX 1.540 0.020 C176 C177
DFIX 1.540 0.020 C176 C178
DANG 2.510 0.020 C149 C157
DANG 2.540 0.040 C154 C156
DANG 2.510 0.040 C157 C158
DANG 2.540 0.040 C175 C170
DANG 2.540 0.020 C174 C175
DANG 2.540 0.040 C164 C167
DANG 2.510 0.040 C167 C168
DANG 2.540 0.040 C171 C176
DANG 2.540 0.040 C173 C176
DANG 2.510 0.040 C178 C177
DANG 2.510 0.040 C198 C197
ISOR 0.050 0.010 C27 C28 C29 C43 C44 C45 C81 C139 C143 C144 C149 C151 C153
ISOR 0.050 0.010 C156 C157 C158 C166 C167 C168 C169 C173 C178 C183 C184
ISOR 0.010 0.020 C164 C172 C180
```

ISOR 0.0001 0.0002 C176  
DELU 0.010 0.010 RU1 C141  
DELU 0.010 0.010 RU2 C149  
DELU 0.010 0.010 RU3 C161  
DELU 0.010 0.010 RU4 C172  
DELU 0.010 0.010 RU5 C183  
DELU 0.010 0.010 RU5 C184  
DELU 0.010 0.010 N1 C20  
DELU 0.010 0.010 N3 C52  
DELU 0.010 0.010 O1 C109  
DELU 0.010 0.010 O2 C115  
DELU 0.010 0.010 O9 C129  
DELU 0.010 0.010 O10 C135  
DELU 0.010 0.010 C19 C20  
DELU 0.010 0.010 C28 C29  
DELU 0.010 0.010 C42 C43  
DELU 0.010 0.010 C43 C44  
DELU 0.010 0.010 C44 C45  
DELU 0.010 0.010 C81 C82  
DELU 0.010 0.010 C82 C83  
DELU 0.010 0.010 C97 C98  
DELU 0.010 0.010 C109 C114  
DELU 0.010 0.010 C112 C113  
DELU 0.010 0.010 C115 C116  
DELU 0.010 0.010 C117 C118  
DELU 0.010 0.010 C129 C130  
DELU 0.010 0.010 C135 C136  
DELU 0.010 0.010 C137 C138  
DELU 0.010 0.010 C139 C144  
DELU 0.010 0.010 C142 C143  
DELU 0.010 0.010 C143 C144  
DELU 0.010 0.010 C149 C150  
DELU 0.010 0.010 C149 C156  
DELU 0.010 0.010 C151 C152  
DELU 0.010 0.010 C152 C153  
DELU 0.010 0.010 C153 C154  
DELU 0.010 0.010 C156 C157  
DELU 0.010 0.010 C156 C158  
DELU 0.010 0.010 C159 C164  
DELU 0.010 0.010 C160 C161  
DELU 0.010 0.010 C161 C165  
DELU 0.010 0.010 C161 C162  
DELU 0.010 0.010 C162 C163  
DELU 0.010 0.010 C163 C164  
DELU 0.010 0.010 C164 C166  
DELU 0.010 0.010 C166 C167  
DELU 0.010 0.010 C166 C168  
DELU 0.010 0.010 C169 C174  
DELU 0.010 0.010 C169 C175  
DELU 0.010 0.010 C170 C171  
DELU 0.010 0.010 C171 C172  
DELU 0.005 0.005 C172 C176  
DELU 0.010 0.010 C172 C173  
DELU 0.010 0.010 C173 C174  
DELU 0.005 0.005 C176 C177  
DELU 0.005 0.005 C176 C178  
DELU 0.010 0.010 C179 C180  
DELU 0.010 0.010 C179 C184  
DELU 0.010 0.010 C180 C181  
DELU 0.010 0.010 C181 C182  
DELU 0.010 0.010 C182 C183  
DELU 0.010 0.010 C183 C184  
DELU 0.010 0.010 C189 C194  
DELU 0.010 0.010 C190 C191  
DELU 0.010 0.010 C191 C192  
DELU 0.010 0.010 C193 C194  
FMAP 2  
PLAN 20  
ACTA 142  
BOND \$H

```

WGHT 0.20000
L.S. 15 0 984
FVAR 0.51130
Coordonnées (voir Données cristallographiques de la cage dimère ci dessus)
.
.
HKLF 4
END

```

## 4.6. Validation Reply Form de la cage dimère

```

# start Validation Reply Form
_vrf_PLAT026_I
;
PROBLEM: Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low ..      28% Check
RESPONSE: A full set of data was collected on a laboratory diffractometer,
however this low ratio is caused by weak diffraction data at high angle even
after 3 days of data collection with long exposure time.
;
_vrf_PLAT084_I
;
PROBLEM: High wR2 Value (i.e. > 0.25) .....      0.50 Report
RESPONSE: The model is correct but the overall quality of the data were poor due
to the crystal quality. The crystal was very weakly diffracting at high angle
and we can not find a better crystal.
;
# end Validation Reply Form

```

## 4.7. CheckCIF de la cage dimère avec les alertes de type A justifiées

---

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format  
**test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level.**  
Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

**Alert level A**  
PLAT026\_ALERT\_3\_A Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low .. 28% Check

**Author Response: A full set of data was collected on a laboratory diffractometer, however this low ratio is caused by weak diffraction data at high angle even after 3 days of data collection with long exposure time.**

PLAT084\_ALERT\_3\_A High wR2 Value (i.e. > 0.25) ..... 0.50 Report

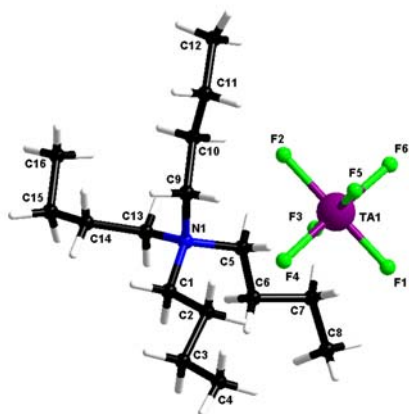
**Author Response: The model is correct but the overall quality of the data were poor due to the crystal quality. The crystal was very weakly diffracting at high angle and we can not find a better crystal.**

---

**Alert level B**

PLAT220_ALERT_2_B	NonSolvent Resd 1 C	Ueq(max) / Ueq(min)	Range	7.0 Ratio
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C64 --C65	.	10.7 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C65 --C66	.	10.8 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C96 --C97	.	10.5 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C98 --C99	.	8.6 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C134 --C135	.	8.0 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C140 --C141	.	7.3 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C149 --C154	.	8.7 s.u.
PLAT230_ALERT_2_B	Hirshfeld Test Diff for	C169 --C170	.	9.7 s.u.
PLAT234_ALERT_4_B	Large Hirshfeld Difference	Ru1 --C139	.	0.26 Ang.
PLAT234_ALERT_4_B	Large Hirshfeld Difference	O8 --C128	.	0.26 Ang.
PLAT234_ALERT_4_B	Large Hirshfeld Difference	C12 --C13	.	0.26 Ang.
PLAT234_ALERT_4_B	Large Hirshfeld Difference	C109 --C110	.	0.28 Ang.
PLAT234_ALERT_4_B	Large Hirshfeld Difference	C121 --C122	.	0.28 Ang.
PLAT234_ALERT_4_B	Large Hirshfeld Difference	C189 --C196	.	0.26 Ang.
PLAT241_ALERT_2_B	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of			C20 Check
PLAT241_ALERT_2_B	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of			C65 Check
PLAT241_ALERT_2_B	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of			C74 Check
PLAT241_ALERT_2_B	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of			C75 Check
PLAT241_ALERT_2_B	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of			C81 Check

## 4.8. Données cristallographiques de (*n*-Bu<sub>4</sub>N)TaF<sub>6</sub>



Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> N Ta
Formula weight	537.41
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 9.8905(7) Å    alpha = 90 deg. b = 14.2131(7) Å    beta = 91.104(6) deg. c = 15.3276(15) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2154.3(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.657 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	9.864 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Crystal size	0.204 x 0.089 x 0.039 mm
Theta range for data collection	4.242 to 72.630 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	5263 / 5263 [R(int) = ?]
Completeness to theta = 71.000	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.70558
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5263 / 0 / 222
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.163
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0539, wR <sub>2</sub> = 0.1654 [4420 Fo]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0617, wR <sub>2</sub> = 0.1771
Largest diff. peak and hole	2.440 and -3.434 e.Å <sup>-3</sup>

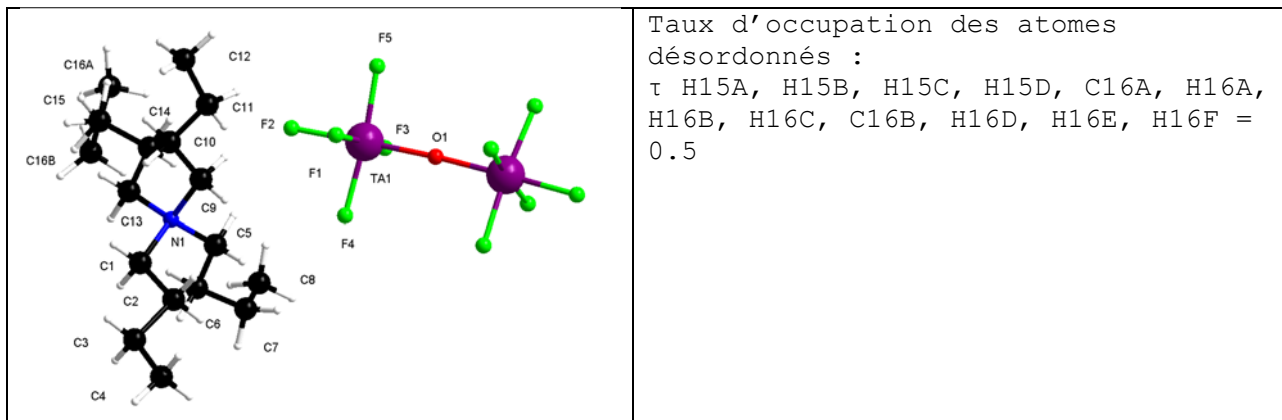
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.8124(9)	0.9301(7)	0.1807(6)	0.028(2)
C(2)	0.7098(10)	0.8521(9)	0.2009(7)	0.036(2)
C(3)	0.7746(11)	0.7583(9)	0.1894(8)	0.041(2)
C(4)	0.6734(13)	0.6786(9)	0.2061(8)	0.043(3)
C(5)	0.7083(10)	1.0505(8)	0.2763(6)	0.033(2)
C(6)	0.7919(11)	1.0244(9)	0.3552(7)	0.039(3)
C(7)	0.7182(17)	1.0495(12)	0.4381(7)	0.060(4)
C(8)	0.791(2)	1.0169(13)	0.5204(9)	0.078(6)
C(9)	0.6562(8)	1.0474(7)	0.1182(6)	0.0262(19)
C(10)	0.6134(10)	1.1481(9)	0.1042(7)	0.036(2)
C(11)	0.4850(11)	1.1559(10)	0.0481(7)	0.040(3)
C(12)	0.4399(12)	1.2561(12)	0.0364(9)	0.049(3)
C(13)	0.8853(9)	1.0941(8)	0.1738(6)	0.0275(19)
C(14)	0.9556(10)	1.0858(9)	0.0860(7)	0.035(2)
C(15)	1.0702(11)	1.1554(9)	0.0782(8)	0.038(2)
C(16)	1.0274(13)	1.2573(11)	0.0648(11)	0.053(3)
F(1)	0.2260(11)	0.8114(7)	0.2942(7)	0.079(3)
F(2)	0.2801(11)	0.9579(7)	0.0942(6)	0.072(3)
F(3)	0.4039(6)	0.9436(7)	0.2454(6)	0.058(2)
F(4)	0.3633(9)	0.7874(7)	0.1502(7)	0.066(2)
F(5)	0.1006(9)	0.8286(9)	0.1392(8)	0.086(4)
F(6)	0.1409(7)	0.9765(6)	0.2422(5)	0.0446(16)
N(1)	0.7666(9)	1.0304(6)	0.1870(5)	0.0273(15)
TA1	0.25348(5)	0.88355(3)	0.19521(3)	0.03098(19)

### Bond lengths [Å]

C(1)-N(1)	1.499(13)	C(10)-C(11)	1.524(14)
C(1)-C(2)	1.538(16)	C(11)-C(12)	1.50(2)
C(1)-H(1A)	0.9700	C(13)-N(1)	1.499(13)
C(1)-H(1B)	0.9700	C(13)-C(14)	1.532(13)
C(2)-C(3)	1.491(17)	C(14)-C(15)	1.512(15)
C(2)-H(2A)	0.9700	C(14)-H(14A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700	C(14)-H(14B)	0.9700
C(3)-C(4)	1.536(15)	C(15)-C(16)	1.52(2)
C(5)-C(6)	1.498(14)	F(1)-TA1	1.856(8)
C(5)-N(1)	1.523(11)	F(2)-TA1	1.897(8)
C(5)-H(5A)	0.9700	F(3)-TA1	1.868(7)
C(5)-H(5B)	0.9700	F(4)-TA1	1.885(8)
C(6)-C(7)	1.519(14)	F(5)-TA1	1.893(9)
C(7)-C(8)	1.512(19)	F(6)-TA1	1.879(7)
C(9)-C(10)	1.507(16)		
C(9)-N(1)	1.523(11)		

#### 4.9. Données cristallographiques de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$



Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O Ta <sub>2</sub>
	Ou 2(C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N), F <sub>10</sub> O Ta <sub>2</sub>
Formula weight	1052.81
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 21.230(2) Å    alpha = 90 deg. b = 14.2060(10) Å    beta = 124.970(4) deg. c = 18.083(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4469.1(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.565 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.959 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2088
Crystal size	0.307 x 0.246 x 0.198 mm
Theta range for data collection	3.279 to 30.035 deg.
Limiting indices	-28<=h<=29, -19<=k<=20, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	36887 / 6425 [R(int) = 0.0589]
Completeness to theta = 30.000	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.375 and 0.271
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6425 / 2 / 221
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.152
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0760 [3880 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0966, wR2 = 0.0963
Largest diff. peak and hole	1.662 and -1.072 e.Å <sup>-3</sup>



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.1891(5)	0.3217(5)	0.0830(5)	0.095(2)
C(2)	0.1177(6)	0.2684(7)	0.0555(6)	0.126(3)
C(3)	0.1155(9)	0.1768(9)	0.0081(10)	0.195(6)
C(4)	0.0490(13)	0.1196(12)	-0.0229(12)	0.320(14)
C(5)	0.2019(5)	0.4031(6)	0.2137(5)	0.097(2)
C(6)	0.2598(6)	0.3339(7)	0.2837(6)	0.133(4)
C(7)	0.2547(10)	0.3311(12)	0.3657(9)	0.199(7)
C(8)	0.2921(12)	0.3905(17)	0.4270(12)	0.289(12)
C(9)	0.1398(4)	0.4861(5)	0.0740(6)	0.095(2)
C(10)	0.1314(5)	0.5238(6)	-0.0057(6)	0.112(3)
C(11)	0.0647(5)	0.5952(7)	-0.0545(7)	0.122(3)
C(12)	0.0610(9)	0.6516(10)	-0.1184(13)	0.234(8)
C(13)	0.2797(4)	0.4499(6)	0.1566(5)	0.095(2)
C(14)	0.3079(5)	0.5399(8)	0.2079(8)	0.143(4)
C(15)	0.3837(9)	0.5678(18)	0.2197(14)	0.283(11)
C(16A)	0.433(2)	0.641(3)	0.288(3)	0.268(15)
C(16B)	0.4473(17)	0.525(3)	0.308(2)	0.268(15)
N(1)	0.2025(3)	0.4149(4)	0.1310(4)	0.0763(14)
F(1)	0.0348(3)	0.6242(4)	0.1268(3)	0.1219(16)
F(2)	0.1827(2)	0.6385(3)	0.2559(3)	0.0983(13)
F(3)	0.1554(3)	0.6620(4)	0.3786(3)	0.139(2)
F(4)	0.0993(2)	0.5137(3)	0.2683(3)	0.1157(16)
F(5)	0.0894(3)	0.7754(3)	0.2365(4)	0.1198(16)
O(1)	0.000000	0.6471(5)	0.250000	0.095(2)
TA1	0.09028(2)	0.64416(2)	0.25282(2)	0.06111(9)

---

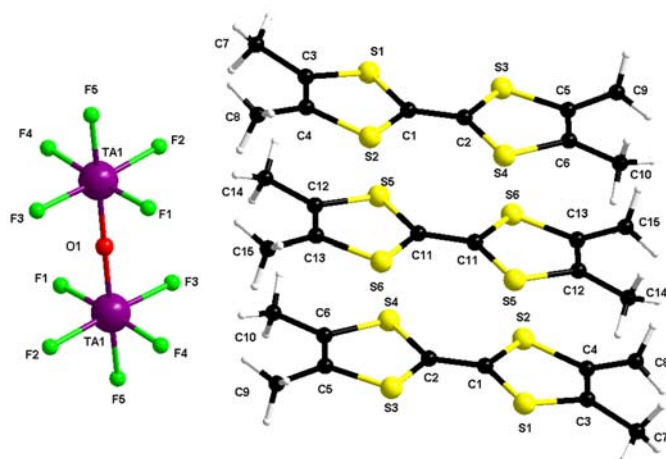
**Bond lengths [Å]**

C(1)-C(2)	1.501(11)	C(11)-C(12)	1.370(15)
C(1)-N(1)	1.517(9)	C(13)-C(14)	1.489(11)
C(2)-C(3)	1.545(14)	C(13)-N(1)	1.510(8)
C(3)-C(4)	1.43(2)	C(14)-C(15)	1.549(16)
C(5)-N(1)	1.513(8)	C(15)-C(16A)	1.485(18)
C(5)-C(6)	1.516(11)	C(15)-C(16B)	1.502(18)
C(5)-H(5A)	0.9700	F(1)-TA1	1.893(4)
C(5)-H(5B)	0.9700	F(2)-TA1	1.932(3)
C(6)-C(7)	1.547(14)	F(3)-TA1	1.882(4)
C(7)-C(8)	1.251(19)	F(4)-TA1	1.868(4)
C(9)-C(10)	1.449(10)	F(5)-TA1	1.887(4)
C(9)-N(1)	1.511(8)	O(1)-TA1#1	1.8884(3)
C(10)-C(11)	1.543(11)	O(1)-TA1	1.8884(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, y, -z+1/2

---

#### 4.10. Données cristallographiques de (TMTTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O



Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> F <sub>10</sub> O S <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub>
	Ou 3(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub> ), F <sub>10</sub> O Ta <sub>2</sub>
Formula weight	1349.29
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.8130(1) Å    alpha = 86.153(7) deg. b = 10.960(1) Å    beta = 78.048(4) deg. c = 13.091(1) Å    gamma = 77.49(1) deg.
Volume	1070.4(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.093 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.764 mm <sup>-1</sup>
F(000)	652
Crystal size	0.317 x 0.215 x 0.130 mm
Theta range for data collection	3.634 to 27.490 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -14<=k<=14, -17<=l<=16
Reflections collected / unique	17008 / 4857 [R(int) = 0.0424]
Completeness to theta = 25.242	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.473 and 0.289
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4857 / 0 / 256
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.1062 [4146 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1277
Largest diff. peak and hole	1.451 and -1.868 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

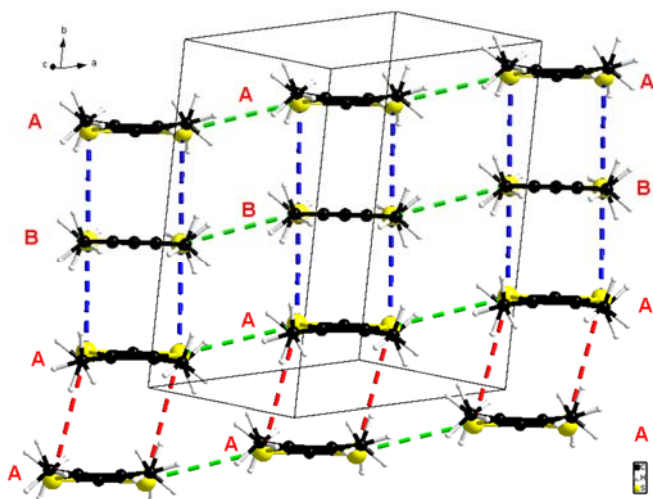
	x	y	z	U(eq)
C (1)	0.3799 (9)	0.8363 (6)	0.4046 (5)	0.0355 (14)
C (2)	0.4449 (9)	0.8240 (6)	0.4946 (5)	0.0351 (13)
C (3)	0.3461 (10)	0.8646 (6)	0.2111 (5)	0.0366 (14)
C (4)	0.1778 (9)	0.8756 (7)	0.2664 (5)	0.0357 (14)
C (5)	0.6483 (10)	0.8095 (7)	0.6312 (6)	0.0368 (14)
C (6)	0.4810 (9)	0.8205 (7)	0.6872 (5)	0.0364 (14)
C (7)	0.3982 (11)	0.8823 (8)	0.0936 (5)	0.0446 (16)
C (8)	0.0100 (10)	0.9084 (8)	0.2219 (6)	0.0466 (17)
C (9)	0.8168 (11)	0.8009 (9)	0.6715 (7)	0.0504 (19)
C (10)	0.4247 (11)	0.8282 (8)	0.8043 (6)	0.0477 (17)
C (11)	0.4675 (8)	0.5075 (6)	0.4543 (5)	0.0305 (12)
C (12)	0.4321 (9)	0.5230 (6)	0.2616 (5)	0.0326 (13)
C (13)	0.2639 (9)	0.5351 (6)	0.3180 (5)	0.0322 (13)
C (14)	0.4868 (11)	0.5281 (8)	0.1451 (5)	0.0412 (16)
C (15)	0.0932 (10)	0.5569 (8)	0.2771 (6)	0.0426 (16)
O (1)	0.000000	0.500000	0.000000	0.054 (2)
F (1)	0.1805 (7)	0.2910 (6)	-0.1081 (4)	0.0652 (15)
F (2)	-0.1641 (6)	0.3079 (6)	-0.0166 (4)	0.0610 (13)
F (3)	0.2572 (6)	0.3332 (6)	0.0757 (4)	0.0637 (14)
F (4)	-0.0901 (7)	0.3484 (6)	0.1674 (4)	0.0651 (15)
F (5)	0.0952 (11)	0.1503 (6)	0.0569 (7)	0.099 (2)
S (1)	0.5189 (2)	0.83139 (17)	0.28194 (13)	0.0365 (4)
S (2)	0.1535 (2)	0.85876 (17)	0.40187 (13)	0.0370 (4)
S (3)	0.6721 (2)	0.80625 (18)	0.49472 (13)	0.0394 (4)
S (4)	0.3099 (2)	0.82639 (18)	0.61767 (13)	0.0387 (4)
S (5)	0.6023 (2)	0.50343 (17)	0.33245 (12)	0.0332 (3)
S (6)	0.24162 (19)	0.52925 (17)	0.45391 (12)	0.0327 (3)
TA1	0.04503 (3)	0.32569 (2)	0.02853 (2)	0.03074 (11)

### Bond lengths [Å]

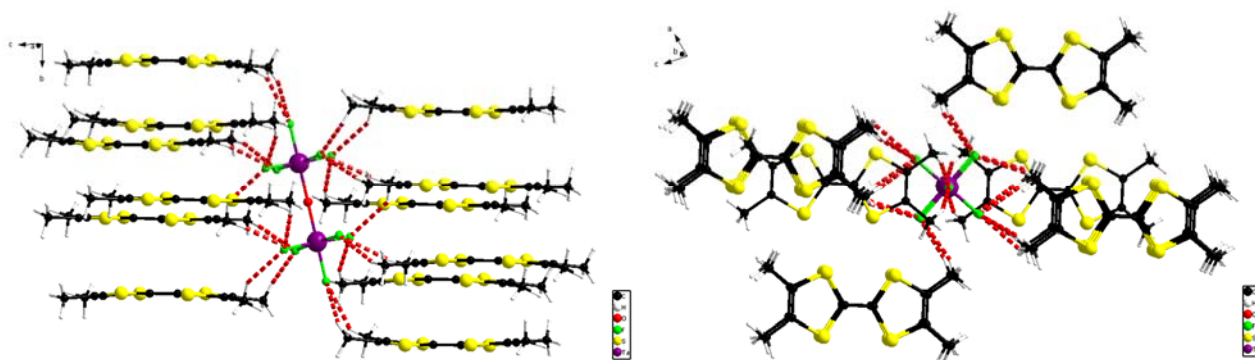
C (1) - C (2)	1.364 (10)	C (11) - C (11) #1	1.382 (13)
C (1) - S (1)	1.739 (7)	C (11) - S (5)	1.717 (6)
C (1) - S (2)	1.740 (7)	C (11) - S (6)	1.730 (6)
C (2) - S (4)	1.732 (7)	C (12) - C (13)	1.351 (9)
C (2) - S (3)	1.744 (7)	C (12) - C (14)	1.497 (9)
C (3) - C (4)	1.348 (10)	C (12) - S (5)	1.742 (7)
C (3) - C (7)	1.518 (9)	C (13) - C (15)	1.505 (9)
C (3) - S (1)	1.754 (7)	C (13) - S (6)	1.750 (7)
C (4) - C (8)	1.507 (10)	O (1) - TA1	1.8923 (3)
C (4) - S (2)	1.746 (7)	O (1) - TA1#2	1.8923 (3)
C (5) - C (6)	1.344 (10)	F (1) - TA1	1.896 (5)
C (5) - C (9)	1.499 (10)	F (2) - TA1	1.900 (4)
C (5) - S (3)	1.760 (7)	F (3) - TA1	1.905 (5)
C (6) - C (10)	1.507 (10)	F (4) - TA1	1.906 (5)
C (6) - S (4)	1.755 (7)	F (5) - TA1	1.903 (6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z+1      #2 -x, -y+1, -z



Empilement des donneurs dans  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  montrant les contacts S...S entre les donneurs : en bleu, les contacts intra-trimères (3.553-3.634 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères selon  $b$  ( $> 4.214$  Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon  $a$  (3.861-3.896 Å)

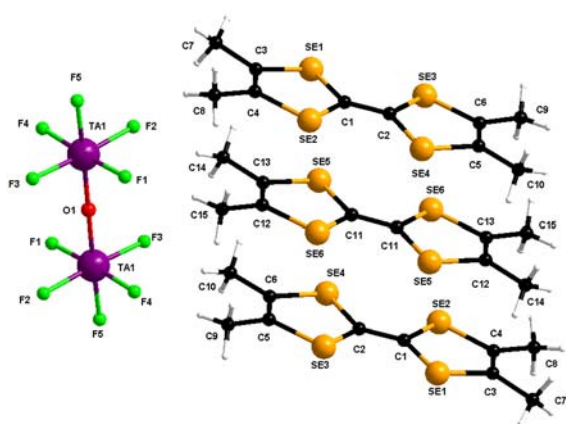


Liaisons hydrogène dans  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  dans le plan  $bc$  (gauche) et selon  $b$  (droit) avec des distances C-H...F comprises entre 2.43 et 2.67 Å

$(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$				
Type	C—H.....F	$d(\text{H}.....\text{F})$ Å	$d(\text{C}-\text{F})$ Å	$\angle(\text{C}-\text{H}.....\text{F})$ °
<b>CH<sub>3</sub></b>	C10—H10A.....F3	2.428(5)	3.33(1)	157.2(5)
	C7—H7C.....F5	2.489(7)	3.43(1)	165.1(5)
	C14—H14A.....F2	2.491(5)	3.436(9)	168.0(5)
	C8—H8C.....F5	2.564(7)	3.40(1)	145.2(5)
	C9—H9C.....F3	2.568(5)	3.52(1)	170.1(5)
	C14—H14C.....F1	2.587(7)	3.54(1)	169.8(5)
	C7—H7A.....F5	2.589(6)	3.38(1)	139.4(5)
	C10—H10B.....F4	2.608(7)	3.52(1)	159.3(5)
	C8—H8B.....F1	2.608(7)	3.46(1)	148.1(5)
	C15—H15C.....F2	2.651(5)	3.609(9)	175.9(5)
	C15—H15B.....F4	2.670(7)	3.47(1)	141.2(5)

Distances, angles de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans  $(\text{TMTTF})_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

#### 4.11. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O



Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> F <sub>10</sub> O Se <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub>
	Or 3(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>10</sub> O Ta <sub>2</sub>
Formula weight	1912.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.8356(9) Å    alpha = 90.28(1) deg. b = 10.993(1) Å    beta = 80.09(1) deg. c = 13.558(2) Å    gamma = 77.836(8) deg.
Volume	1123.6(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.826 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	14.653 mm <sup>-1</sup>
F(000)	868
Crystal size	0.177 x 0.173 x 0.169 mm
Theta range for data collection	3.706 to 27.722 deg.
Limiting indices	-9<=h<=10, -14<=k<=14, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	21600 / 5179 [R(int) = 0.0449]
Completeness to theta = 27.500	99.3 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.084 and 0.053
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5179 / 0 / 256
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.087
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0544 [3988 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.0617
Largest diff. peak and hole	0.687 and -1.300 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.4082(6)	0.8518(4)	0.3991(3)	0.0282(9)
C(2)	0.4676(6)	0.8344(4)	0.4873(3)	0.0305(10)
C(3)	0.3713(6)	0.8736(4)	0.2013(3)	0.0326(10)
C(4)	0.2039(6)	0.8969(4)	0.2505(3)	0.0296(10)
C(5)	0.6689(6)	0.7951(4)	0.6375(3)	0.0325(10)
C(6)	0.5027(6)	0.8163(4)	0.6869(3)	0.0333(10)
C(7)	0.4248(7)	0.8799(5)	0.0893(3)	0.0457(13)
C(8)	0.0398(6)	0.9309(5)	0.2047(4)	0.0433(12)
C(9)	0.8340(6)	0.7663(5)	0.6833(4)	0.0458(13)
C(10)	0.4401(7)	0.8218(5)	0.7987(3)	0.0461(13)
C(11)	0.4703(5)	0.5097(4)	0.4554(3)	0.0274(9)
C(12)	0.4333(6)	0.5294(4)	0.2578(3)	0.0304(10)
C(13)	0.2649(6)	0.5532(4)	0.3077(3)	0.0295(10)
C(14)	0.4896(6)	0.5310(5)	0.1461(3)	0.0398(11)
C(15)	0.1008(6)	0.5850(5)	0.2627(4)	0.0419(12)
O(1)	0.000000	0.500000	0.000000	0.0549(14)
F(1)	0.1668(4)	0.2833(3)	-0.1022(2)	0.0627(9)
F(2)	-0.1721(4)	0.3093(3)	-0.0141(2)	0.0597(8)
F(3)	0.2512(4)	0.3391(3)	0.0751(2)	0.0618(9)
F(4)	-0.0899(4)	0.3643(3)	0.1607(2)	0.0661(9)
F(5)	0.0898(6)	0.1579(3)	0.0565(3)	0.0979(13)
SE1	0.55968(6)	0.83232(4)	0.27466(3)	0.03124(11)
SE2	0.16465(6)	0.89155(4)	0.39160(3)	0.03307(11)
SE3	0.71069(6)	0.79493(4)	0.49578(3)	0.03411(11)
SE4	0.31579(6)	0.84672(5)	0.61132(3)	0.03747(12)
SE5	0.62009(5)	0.49545(4)	0.33194(3)	0.03029(11)
SE6	0.22774(5)	0.55144(4)	0.44871(3)	0.03040(11)
TA1	0.03876(2)	0.32927(2)	0.02874(2)	0.03009(7)

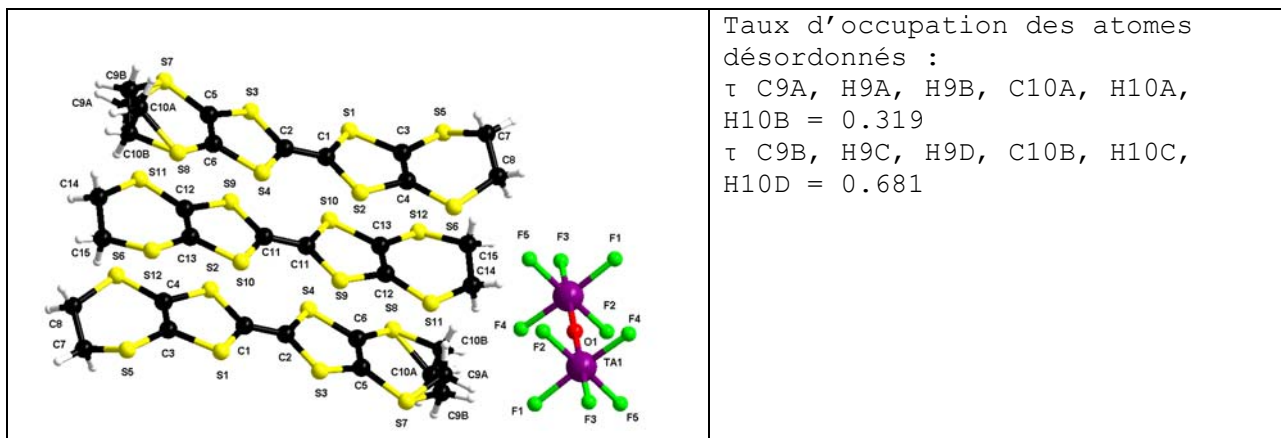
### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.356(6)	C(11)-C(11)#1	1.371(8)
C(1)-SE1	1.871(4)	C(11)-SE5	1.856(4)
C(1)-SE2	1.887(4)	C(11)-SE6	1.877(4)
C(2)-SE4	1.871(4)	C(12)-C(13)	1.347(6)
C(2)-SE3	1.886(4)	C(12)-C(14)	1.504(6)
C(3)-C(4)	1.337(6)	C(12)-SE5	1.890(4)
C(3)-C(7)	1.510(6)	C(13)-C(15)	1.493(6)
C(3)-SE1	1.898(5)	C(13)-SE6	1.885(4)
C(4)-C(8)	1.501(6)	O(1)-TA1#2	1.8905(2)
C(4)-SE2	1.888(4)	O(1)-TA1	1.8905(3)
C(5)-C(6)	1.330(6)	F(1)-TA1	1.891(3)
C(5)-C(9)	1.505(6)	F(2)-TA1	1.896(3)
C(5)-SE3	1.892(4)	F(3)-TA1	1.901(3)
C(6)-C(10)	1.507(6)	F(4)-TA1	1.890(3)
C(6)-SE4	1.903(5)	F(5)-TA1	1.895(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z+1      #2 -x, -y+1, -z

#### 4.12. Données cristallographiques de (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O



Empirical formula	C30 H24 F10 O S24 Ta2
Formula weight	1721.83
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/a 1
Unit cell dimensions	a = 12.6150(10) Å    alpha = 90 deg.
	b = 11.9840(10) Å    beta = 90.234(9)
deg.	c = 16.7470(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2531.8(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.259 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.378 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1664
Crystal size	0.103 x 0.079 x 0.022 mm
Theta range for data collection	2.090 to 27.509 deg.
Limiting indices	-14<=h<=16, -15<=k<=15, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	27701 / 5792 [R(int) = 0.1866]
Completeness to theta = 27.500	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.888 and 0.727
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5792 / 12 / 311
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.961
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0650, wR2 = 0.0740 [2400 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2169, wR2 = 0.0942
Largest diff. peak and hole	1.419 and -0.958 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.7469 (6)	-0.0002 (8)	0.4060 (4)	0.0271 (19)
C (2)	0.7003 (6)	0.0006 (9)	0.4791 (4)	0.032 (2)
C (3)	0.8153 (6)	-0.0567 (10)	0.2655 (5)	0.035 (3)
C (4)	0.8131 (6)	0.0556 (9)	0.2648 (5)	0.033 (2)
C (5)	0.6039 (6)	-0.0530 (10)	0.6087 (5)	0.034 (2)
C (6)	0.6033 (6)	0.0604 (9)	0.6091 (5)	0.039 (3)
C (7)	0.7882 (8)	-0.0530 (9)	0.1071 (5)	0.057 (3)
C (8)	0.8408 (8)	0.0542 (9)	0.0984 (6)	0.057 (3)
C (9A)	0.548 (3)	-0.058 (3)	0.7569 (19)	0.037 (4)
C (9B)	0.4851 (16)	-0.0495 (14)	0.7486 (9)	0.037 (4)
C (10A)	0.462 (4)	0.051 (4)	0.736 (2)	0.061 (5)
C (10B)	0.5272 (18)	0.0649 (16)	0.7606 (10)	0.061 (5)
C (11)	0.9759 (6)	-0.0001 (9)	0.5373 (4)	0.038 (2)
C (12)	0.9017 (6)	-0.0603 (9)	0.6746 (6)	0.039 (3)
C (13)	0.8980 (6)	0.0539 (10)	0.6729 (5)	0.042 (3)
C (14)	0.8240 (10)	-0.0585 (12)	0.8293 (7)	0.088 (4)
C (15)	0.8611 (9)	0.0570 (11)	0.8330 (6)	0.079 (4)
F (1)	1.0646 (4)	0.6797 (6)	0.0924 (3)	0.078 (2)
F (2)	0.8588 (4)	0.6506 (6)	0.0602 (3)	0.0781 (18)
F (3)	0.9672 (5)	0.8167 (4)	-0.0046 (4)	0.0963 (19)
F (4)	0.9026 (4)	0.6540 (8)	-0.0954 (3)	0.099 (2)
F (5)	1.1085 (4)	0.6719 (6)	-0.0635 (3)	0.0768 (18)
O (1)	1.000000	0.500000	0.000000	0.080 (3)
S (1)	0.77792 (17)	-0.1239 (2)	0.35556 (13)	0.0389 (7)
S (2)	0.77512 (17)	0.1220 (2)	0.35369 (14)	0.0400 (7)
S (3)	0.66960 (17)	-0.1219 (2)	0.53104 (13)	0.0390 (7)
S (4)	0.66601 (17)	0.1234 (2)	0.52816 (14)	0.0406 (7)
S (5)	0.84247 (18)	-0.1445 (3)	0.18431 (14)	0.0486 (7)
S (6)	0.84329 (18)	0.1449 (3)	0.18636 (13)	0.0495 (7)
S (7)	0.5513 (2)	-0.1433 (3)	0.68145 (16)	0.0614 (8)
S (8)	0.54353 (19)	0.1474 (3)	0.67752 (15)	0.0609 (8)
S (9)	0.95126 (19)	-0.1220 (2)	0.58904 (15)	0.0455 (8)
S (10)	0.94552 (19)	0.1210 (2)	0.58732 (15)	0.0474 (8)
S (11)	0.8594 (2)	-0.1480 (3)	0.74894 (16)	0.0669 (8)
S (12)	0.8494 (2)	0.1440 (3)	0.74755 (16)	0.0606 (8)
TA1	0.98447 (3)	0.65749 (3)	-0.00162 (3)	0.04082 (15)

### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.360 (8)	C (9B) - H (9D)	0.9700
C (1) - S (2)	1.745 (9)	C (10A) - S (8)	1.83 (4)
C (1) - S (1)	1.750 (9)	C (10A) - H (10A)	0.9700
C (2) - S (4)	1.742 (9)	C (10A) - H (10B)	0.9700
C (2) - S (3)	1.750 (10)	C (10B) - S (8)	1.720 (17)
C (3) - C (4)	1.346 (10)	C (10B) - H (10C)	0.9700
C (3) - S (5)	1.754 (10)	C (10B) - H (10D)	0.9700
C (3) - S (1)	1.775 (9)	C (11) - C (11) #1	1.392 (13)
C (4) - S (6)	1.738 (9)	C (11) - S (10)	1.720 (10)
C (4) - S (2)	1.757 (10)	C (11) - S (9)	1.727 (10)
C (5) - C (6)	1.359 (10)	C (12) - C (13)	1.370 (10)
C (5) - S (3)	1.752 (9)	C (12) - S (11)	1.716 (10)
C (5) - S (7)	1.761 (9)	C (12) - S (9)	1.731 (10)
C (6) - S (8)	1.725 (10)	C (13) - S (10)	1.751 (10)



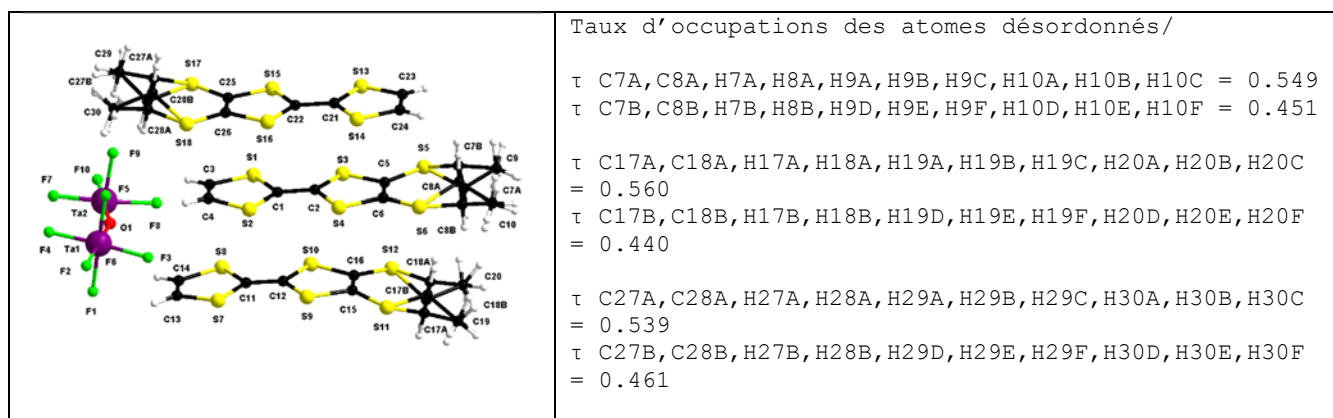
C (6) -S (4)	1.744 (9)	C (13) -S (12)	1.764 (11)
C (7) -C (8)	1.453 (11)	C (14) -C (15)	1.463 (13)
C (7) -S (5)	1.826 (9)	C (14) -S (11)	1.780 (12)
C (7) -H (7A)	0.9700	C (14) -H (14A)	0.9700
C (7) -H (7B)	0.9700	C (14) -H (14B)	0.9700
C (8) -S (6)	1.830 (10)	C (15) -S (12)	1.777 (12)
C (8) -H (8A)	0.9700	C (15) -H (15A)	0.9700
C (8) -H (8B)	0.9700	C (15) -H (15B)	0.9700
C (9A) -S (7)	1.63 (3)	F (1) -TA1	1.886 (5)
C (9A) -C (10A)	1.72 (6)	F (2) -TA1	1.899 (4)
C (9A) -H (9A)	0.9700	F (3) -TA1	1.921 (5)
C (9A) -H (9B)	0.9700	F (4) -TA1	1.877 (5)
C (9B) -C (10B)	1.48 (2)	F (5) -TA1	1.888 (4)
C (9B) -S (7)	1.798 (16)	O (1) -TA1#2	1.8976 (4)
C (9B) -H (9C)	0.9700	O (1) -TA1	1.8976 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+2, -y, -z+1$       #2  $-x+2, -y+1, -z$

---

#### 4.13. Données cristallographiques de (rac)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O



Empirical formula

C<sub>30</sub> H<sub>30</sub> F<sub>10</sub> O S<sub>18</sub> Ta<sub>2</sub>

Formula weight

1535.52

Temperature

150.0(1) K

Wavelength

1.54184 Å

Crystal system, space group

Monoclinic, P 2<sub>1</sub>/c

Unit cell dimensions

a = 12.5633(6) Å alpha = 90 deg.

b = 10.7252(9) Å beta = 93.226(5)

deg.

c = 34.292(2) Å gamma = 90 deg.

Volume

4613.3(5) Å<sup>3</sup>

Z, Calculated density

4, 2.211 Mg/m<sup>3</sup>

Absorption coefficient

16.861 mm<sup>-1</sup>

F(000)

2968

Crystal size

0.088 x 0.027 x 0.019 mm

Theta range for data collection

3.524 to 73.485 deg.

Limiting indices

-15 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -33 ≤ l ≤ 42

Reflections collected / unique

18990 / 8991 [R(int) = 0.1115]

Completeness to theta = 72.000

98.0 %

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

1.00000 and 0.46190

Refinement method

Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>

Data / restraints / parameters

8991 / 30 / 576

Goodness-of-fit on F<sup>2</sup>

1.046

Final R indices [I > 2σ(I)]

R<sub>1</sub> = 0.0952, wR<sub>2</sub> = 0.2044 [4855 Fo]

R indices (all data)

R<sub>1</sub> = 0.1630, wR<sub>2</sub> = 0.2456

Largest diff. peak and hole

3.059 and -2.556 e.Å<sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

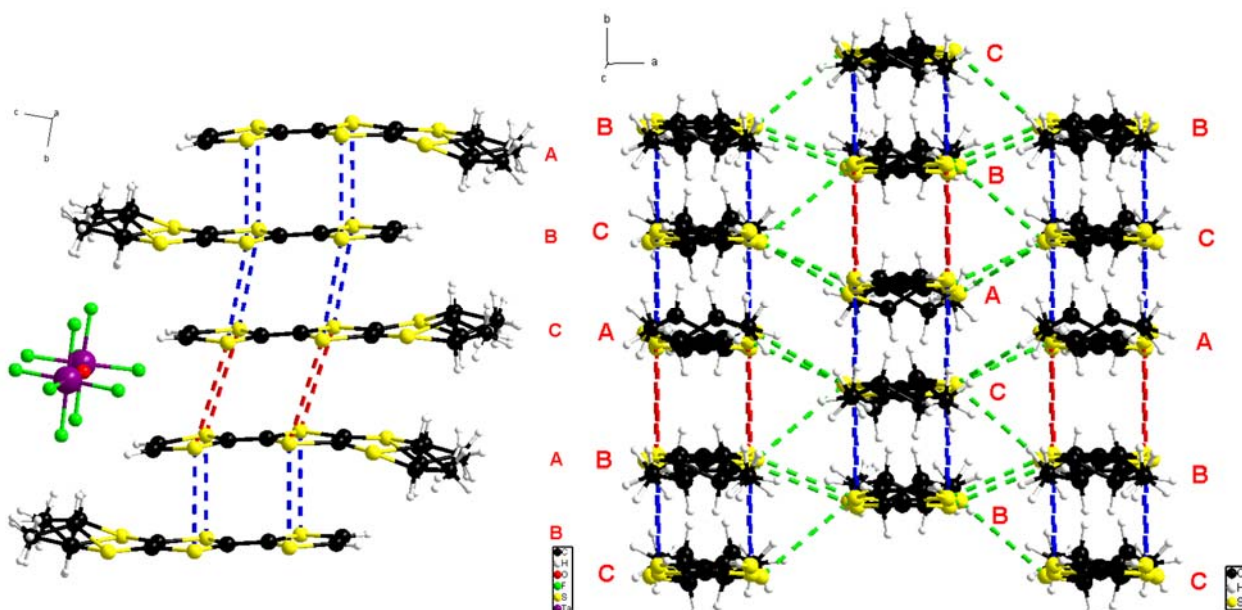
	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.687 (2)	-0.1433 (19)	-0.0713 (7)	0.046 (6)
C (2)	0.7911 (17)	-0.139 (2)	-0.0712 (6)	0.041 (5)
C (3)	0.7501 (13)	-0.100 (2)	0.0000 (6)	0.034 (4)
C (4)	0.7537 (15)	-0.0686 (19)	0.0383 (6)	0.036 (4)
C (5)	0.7134 (15)	-0.025 (2)	0.1097 (6)	0.039 (5)
C (6)	0.8213 (14)	-0.024 (2)	0.1100 (5)	0.032 (4)
C (7A)	0.726 (3)	0.005 (4)	0.1931 (10)	0.041 (7)
C (7B)	0.717 (4)	0.079 (5)	0.1829 (13)	0.041 (7)
C (8A)	0.821 (3)	0.074 (6)	0.1856 (13)	0.047 (11)
C (8B)	0.840 (4)	0.006 (7)	0.1929 (16)	0.047 (11)
C (9)	0.6656 (17)	0.062 (2)	0.2234 (6)	0.042 (5)
C (10)	0.9080 (18)	0.063 (2)	0.2233 (6)	0.049 (6)
C (11)	0.2540 (17)	0.448 (2)	0.0152 (7)	0.045 (5)
C (12)	0.2471 (17)	0.419 (2)	-0.0229 (8)	0.053 (7)
C (13)	0.212 (2)	0.511 (3)	0.0849 (9)	0.067 (8)
C (14)	0.318 (2)	0.511 (3)	0.0848 (8)	0.066 (8)
C (15)	0.1828 (15)	0.379 (2)	-0.0958 (7)	0.044 (5)
C (16)	0.2911 (17)	0.381 (3)	-0.0957 (8)	0.052 (6)
C (17A)	0.174 (3)	0.418 (4)	-0.1748 (11)	0.033 (6)
C (17B)	0.165 (3)	0.345 (5)	-0.1746 (14)	0.033 (6)
C (18A)	0.282 (3)	0.357 (5)	-0.1757 (13)	0.045 (8)
C (18B)	0.264 (4)	0.416 (7)	-0.1754 (17)	0.045 (8)
C (19)	0.0958 (17)	0.387 (3)	-0.2105 (7)	0.057 (7)
C (20)	0.336 (2)	0.380 (3)	-0.2111 (8)	0.077 (10)
C (21)	-0.2827 (15)	0.308 (2)	0.1109 (6)	0.042 (5)
C (22)	-0.1778 (16)	0.305 (2)	0.1101 (6)	0.041 (5)
C (23)	-0.2421 (16)	0.260 (2)	0.0415 (6)	0.037 (5)
C (24)	-0.2478 (14)	0.2280 (18)	0.0014 (6)	0.033 (4)
C (25)	-0.3147 (16)	0.182 (2)	-0.0690 (5)	0.038 (4)
C (26)	-0.2067 (15)	0.184 (2)	-0.0699 (6)	0.040 (5)
C (27A)	-0.329 (4)	0.206 (5)	-0.1497 (12)	0.044 (8)
C (27B)	-0.320 (4)	0.123 (6)	-0.1519 (14)	0.044 (8)
C (28A)	-0.229 (3)	0.141 (4)	-0.1509 (11)	0.038 (7)
C (28B)	-0.210 (3)	0.213 (5)	-0.1495 (13)	0.038 (7)
C (29)	-0.3978 (16)	0.172 (3)	-0.1862 (6)	0.052 (6)
C (30)	-0.1623 (19)	0.161 (3)	-0.1871 (6)	0.052 (6)
O (1)	0.2746 (9)	0.3177 (12)	0.1678 (4)	0.034 (3)
F (1)	0.1359 (9)	0.5023 (13)	0.1737 (4)	0.049 (3)
F (2)	-0.0183 (8)	0.3309 (12)	0.1870 (4)	0.048 (3)
F (3)	0.0806 (8)	0.3184 (14)	0.1237 (4)	0.046 (3)
F (4)	0.1728 (9)	0.3291 (13)	0.2303 (4)	0.049 (3)
F (5)	0.1318 (9)	0.1450 (14)	0.1789 (4)	0.055 (4)
F (6)	0.4284 (8)	0.5027 (12)	0.1734 (4)	0.043 (3)
F (7)	0.4197 (10)	0.3261 (14)	0.2302 (4)	0.049 (3)
F (8)	0.4655 (8)	0.3190 (14)	0.1213 (4)	0.049 (3)
F (9)	0.4322 (10)	0.1446 (13)	0.1766 (5)	0.059 (4)
F (10)	0.5837 (8)	0.3300 (13)	0.1860 (3)	0.042 (3)
S (1)	0.6270 (4)	-0.1162 (5)	-0.02701 (15)	0.0391 (11)
S (2)	0.8610 (4)	-0.1182 (6)	-0.02729 (15)	0.0384 (11)
S (3)	0.6430 (3)	-0.0534 (5)	0.06535 (14)	0.0349 (11)
S (4)	0.8763 (3)	-0.0536 (5)	0.06522 (15)	0.0360 (11)
S (5)	0.6331 (4)	0.0103 (6)	0.14833 (15)	0.0410 (12)
S (6)	0.9120 (4)	0.0114 (6)	0.14811 (16)	0.0444 (13)
S (7)	0.1407 (5)	0.4682 (6)	0.0420 (2)	0.0545 (15)
S (8)	0.3741 (4)	0.4678 (6)	0.0420 (2)	0.0533 (15)

S (9)	0.1273 (4)	0.3992 (6)	-0.04963 (18)	0.0452 (13)
S (10)	0.3594 (4)	0.3995 (6)	-0.04976 (17)	0.0435 (13)
S (11)	0.0902 (4)	0.3738 (7)	-0.13408 (19)	0.0523 (15)
S (12)	0.3695 (4)	0.3760 (7)	-0.13457 (19)	0.0516 (15)
S (13)	-0.3525 (3)	0.2785 (5)	0.06737 (14)	0.0319 (10)
S (14)	-0.1205 (3)	0.2781 (5)	0.06696 (14)	0.0319 (10)
S (15)	-0.3685 (3)	0.2121 (5)	-0.02446 (14)	0.0326 (10)
S (16)	-0.1367 (3)	0.2102 (5)	-0.02527 (15)	0.0348 (11)
S (17)	-0.4074 (4)	0.1633 (6)	-0.10841 (15)	0.0432 (12)
S (18)	-0.1284 (4)	0.1618 (6)	-0.10897 (15)	0.0426 (12)
TA1	0.13599 (6)	0.32411 (10)	0.17689 (3)	0.0323 (2)
TA2	0.43127 (6)	0.32306 (11)	0.17622 (3)	0.0339 (2)

---

**Bond lengths [Å]**

C (1) - C (2)	1.31 (3)	C (18A) - C (20)	1.44 (5)
C (1) - S (1)	1.76 (2)	C (18A) - S (12)	1.75 (5)
C (2) - S (2)	1.72 (2)	C (18B) - C (20)	1.61 (6)
C (3) - C (4)	1.35 (3)	S (12)	1.92 (6)
C (3) - S (2)	1.732 (18)	C (21) - C (22)	1.32 (3)
C (3) - S (1)	1.766 (18)	C (21) - S (13)	1.72 (2)
C (4) - S (3)	1.722 (19)	C (21) - H (21)	0.9300
C (4) - S (4)	1.76 (2)	C (22) - S (14)	1.71 (2)
C (5) - C (6)	1.35 (3)	C (23) - C (24)	1.41 (3)
C (5) - S (3)	1.74 (2)	C (23) - S (13)	1.700 (18)
C (5) - S (5)	1.750 (18)	C (23) - S (14)	1.73 (2)
C (6) - S (6)	1.729 (19)	C (24) - S (15)	1.721 (19)
C (6) - S (4)	1.747 (19)	C (24) - S (16)	1.72 (2)
C (7A) - C (8A)	1.44 (6)	C (25) - C (26)	1.36 (3)
C (7A) - C (9)	1.46 (4)	C (25) - S (15)	1.734 (18)
C (7A) - S (5)	1.88 (4)	C (25) - S (17)	1.75 (2)
C (7B) - C (9)	1.58 (5)	C (26) - S (18)	1.72 (2)
C (7B) - S (5)	1.71 (5)	C (26) - S (16)	1.75 (2)
C (7B) - C (8B)	1.75 (7)	C (27A) - C (28A)	1.44 (6)
C (8A) - C (10)	1.65 (4)	C (27A) - C (29)	1.52 (5)
C (8A) - S (6)	1.89 (5)	C (27A) - S (17)	1.83 (4)
C (8B) - C (10)	1.45 (6)	C (27B) - C (29)	1.58 (6)
C (8B) - S (6)	1.83 (6)	C (27B) - C (28B)	1.68 (7)
C (11) - C (12)	1.34 (4)	C (27B) - S (17)	1.95 (5)
C (11) - S (8)	1.73 (2)	C (28A) - C (30)	1.55 (4)
C (11) - S (7)	1.75 (2)	C (28A) - S (18)	1.87 (4)
C (12) - S (9)	1.73 (3)	C (28B) - C (30)	1.56 (5)
C (12) - S (10)	1.74 (2)	C (28B) - S (18)	1.77 (5)
C (13) - C (14)	1.34 (4)	O (1) - TA1	1.788 (13)
C (13) - S (7)	1.74 (3)	O (1) - TA2	1.974 (11)
C (14) - S (8)	1.73 (3)	F (1) - TA1	1.915 (14)
C (15) - C (16)	1.36 (3)	F (2) - TA1	1.989 (9)
C (15) - S (11)	1.71 (2)	F (3) - TA1	1.918 (13)
C (15) - S (9)	1.78 (3)	F (4) - TA1	1.863 (14)
C (16) - S (12)	1.70 (3)	F (5) - TA1	1.923 (15)
C (16) - S (10)	1.76 (3)	F (6) - TA2	1.930 (13)
C (17A) - C (18A)	1.51 (6)	F (7) - TA2	1.865 (12)
C (17A) - C (19)	1.56 (4)	F (8) - TA2	1.955 (13)
C (17A) - S (11)	1.85 (4)	F (9) - TA2	1.915 (14)
C (17B) - C (18B)	1.47 (7)	F (10) - TA2	1.927 (10)
C (17B) - C (19)	1.53 (5)		
C (17B) - S (11)	1.75 (5)		



Empilement des donneurs dans  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  montrant les contacts S...S dans et entre les donneurs : en bleu, les contacts intra-trimère (3.486-3.561 Å) ; en rouge les contacts inter-trimères selon  $b$  (3.745-3.806 Å) ; en vert, les contacts inter-trimères selon  $a$  (3.581-4.005 Å)

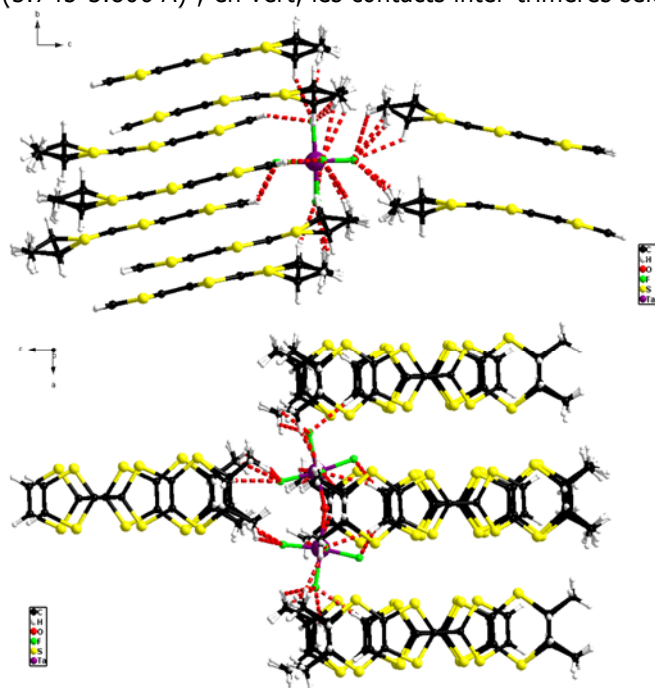
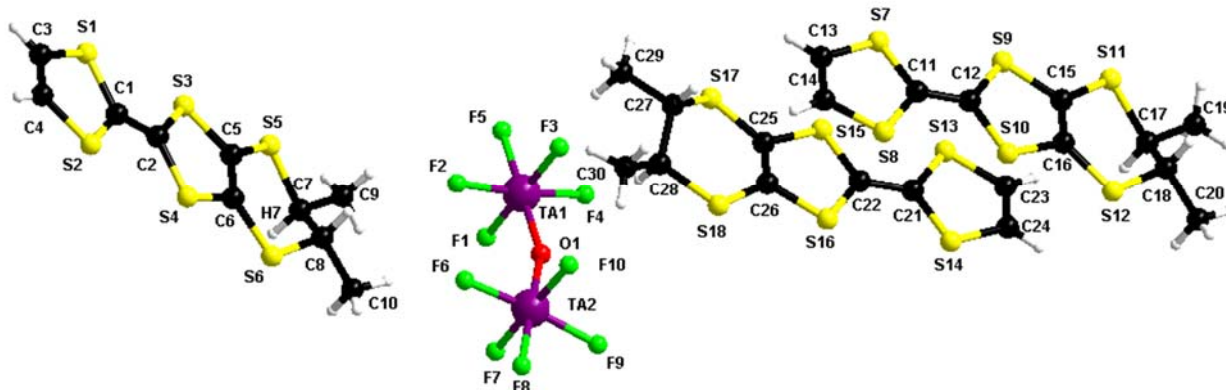


Figure : Liaisons hydrogène dans  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$  dans le plan  $ac$  (gauche) et selon  $a$  (droite) avec des distances C-H...F comprises entre 2.24 et 2.64 Å

$[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$		
Type	C—H.....F	d (H....F) Å
CH vinyl	C23—H23.....F10	2.24(1)
	C24—H24.....F2	2.31(1)
	C3—H3.....F8	2.37(1)
	C13—H13.....F1	2.39(1)
	C14—H14.....F6	2.41(1)
	C4—H4.....F3	2.42(1)
CH <sub>3</sub>	C20—H20A.....F7	2.31(1)
	C9—H9B.....F10	2.34(1)
	C9—H9E.....F7	2.39(1)
	C30—H30D.....F5	2.43(1)
	C20—H20B.....F6	2.47(1)
	C19—H19B.....F4	2.47(1)
	C10—H10F.....F4	2.47(1)
	C29—H29C.....F9	2.49(1)
	C10—H10D.....F2	2.49(1)
	C10—H10B.....F2	2.50(1)
	C9—H9A.....F7	2.52(1)
	C30—H30B.....F5	2.52(1)
	C19—H19E.....F2	2.53(1)
	C19—H19E.....F1	2.54(1)
C29—H29E.....F6	2.60(1)	
C10—H10A.....F4	2.61(1)	
C9—H9F.....F10	2.61(1)	
C19—H19F.....F4	2.63(1)	
C20—H20E.....F10	2.64(1)	
CH	C28—H28B.....F1	2.52(1)
	C7B—H7B.....F10	2.53(1)
	C8B—H8B.....F4	2.58(1)
	C27B—H27B.....F9	2.60(1)

Tableau avec les principales distances de liaisons hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle vinyle ou méthine des donneurs dans  $[(rac)\text{-DM-EDT-TTF}]_3\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}$

#### 4.14. Données cristallographiques de (S,S)-DM-EDT-TTF]<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O



Empirical formula	C30 H30 F10 O S18 Ta2
	Ou 3(C10 H10 S6), F10 O Ta2
Formula weight	1535.52
Temperature	295.0(3) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 10.8773(2) Å    alpha = 90 deg. b = 12.6267(2) Å    beta = 90 deg. c = 34.4236(8) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4727.89(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.157 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	16.452 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2968
Crystal size	0.121 x 0.038 x 0.027 mm
Theta range for data collection	2.567 to 73.496 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -13<=k<=15, -42<=l<=42
Reflections collected / unique	29625 / 9266 [R(int) = 0.0420]
Completeness to theta = 73.496	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58852
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9266 / 0 / 556
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1004 [7849
Fo]	
R indices (all data)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1072
Absolute structure parameter	-0.039(11)
Largest diff. peak and hole	1.493 and -0.733 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.0959 (10)	0.4682 (11)	0.2501 (4)	0.052 (3)
C (2)	0.0707 (10)	0.4687 (10)	0.2887 (3)	0.047 (2)
C (3)	0.1345 (15)	0.4134 (16)	0.1803 (5)	0.073 (5)
C (4)	0.1353 (14)	0.5183 (16)	0.1791 (5)	0.074 (5)
C (5)	0.0297 (12)	0.4159 (9)	0.3594 (4)	0.048 (3)
C (6)	0.0229 (11)	0.5242 (10)	0.3594 (4)	0.048 (3)
C (7)	-0.0692 (13)	0.4170 (11)	0.4351 (4)	0.059 (3)
C (8)	-0.0067 (12)	0.5231 (12)	0.4396 (4)	0.059 (3)
C (9)	-0.063 (2)	0.3476 (14)	0.4711 (5)	0.082 (5)
C (10)	-0.0584 (16)	0.5886 (14)	0.4729 (4)	0.069 (4)
C (11)	1.0597 (11)	0.5313 (12)	0.7386 (4)	0.059 (3)
C (12)	1.0873 (10)	0.5328 (11)	0.7775 (4)	0.056 (3)
C (13)	1.0026 (16)	0.477 (2)	0.6705 (6)	0.097 (7)
C (14)	1.0009 (16)	0.584 (2)	0.6707 (6)	0.091 (7)
C (15)	1.1224 (12)	0.4792 (10)	0.8492 (4)	0.051 (3)
C (16)	1.1192 (12)	0.5862 (10)	0.8489 (4)	0.054 (3)
C (17)	1.0830 (12)	0.4802 (10)	0.9280 (4)	0.059 (3)
C (18)	1.1473 (14)	0.5870 (11)	0.9293 (5)	0.070 (4)
C (19)	1.1074 (19)	0.4118 (14)	0.9646 (5)	0.079 (5)
C (20)	1.100 (2)	0.6540 (15)	0.9633 (5)	0.090 (6)
C (21)	0.7591 (8)	0.5358 (10)	0.7907 (3)	0.043 (2)
C (22)	0.7318 (9)	0.5344 (9)	0.7516 (3)	0.044 (2)
C (23)	0.8066 (13)	0.4840 (9)	0.8607 (4)	0.051 (3)
C (24)	0.8055 (12)	0.5890 (9)	0.8603 (4)	0.050 (3)
C (25)	0.6882 (12)	0.4805 (8)	0.6807 (3)	0.045 (2)
C (26)	0.6912 (13)	0.5873 (9)	0.6807 (4)	0.049 (3)
C (27)	0.7095 (12)	0.4810 (9)	0.6007 (4)	0.054 (3)
C (28)	0.6380 (14)	0.5846 (11)	0.6006 (4)	0.063 (3)
C (29)	0.6797 (19)	0.4143 (12)	0.5653 (4)	0.077 (4)
C (30)	0.6705 (18)	0.6521 (12)	0.5646 (4)	0.074 (4)
F (1)	0.0074 (7)	0.3892 (7)	0.5771 (4)	0.071 (2)
F (2)	0.1776 (11)	0.4196 (7)	0.5204 (2)	0.083 (2)
F (3)	0.3571 (7)	0.3881 (6)	0.5734 (4)	0.083 (3)
F (4)	0.1877 (11)	0.3448 (6)	0.6274 (2)	0.075 (2)
F (5)	0.1837 (13)	0.2454 (7)	0.5610 (3)	0.089 (3)
F (6)	0.1743 (13)	0.6658 (8)	0.5219 (2)	0.091 (3)
F (7)	0.0057 (7)	0.6793 (7)	0.5784 (4)	0.074 (2)
F (8)	0.1714 (8)	0.8371 (4)	0.5660 (2)	0.0564 (18)
F (9)	0.1862 (12)	0.7263 (6)	0.6293 (2)	0.078 (2)
F (10)	0.3529 (7)	0.6879 (6)	0.5751 (5)	0.092 (3)
S (1)	0.1150 (3)	0.3517 (3)	0.22393 (12)	0.0607 (8)
S (2)	0.1108 (3)	0.5833 (3)	0.22276 (11)	0.0603 (8)
S (3)	0.0580 (3)	0.3539 (2)	0.31591 (10)	0.0503 (7)
S (4)	0.0509 (3)	0.5857 (2)	0.31477 (10)	0.0501 (7)
S (5)	0.0007 (4)	0.3317 (3)	0.39877 (12)	0.0684 (11)
S (6)	-0.0159 (4)	0.6090 (3)	0.39711 (11)	0.0610 (9)
S (7)	1.0397 (4)	0.4160 (4)	0.71280 (13)	0.0749 (11)
S (8)	1.0368 (4)	0.6461 (4)	0.71248 (14)	0.0767 (11)
S (9)	1.1054 (3)	0.4167 (2)	0.80427 (11)	0.0577 (8)
S (10)	1.0994 (3)	0.6474 (2)	0.80426 (11)	0.0581 (8)
S (11)	1.1392 (5)	0.3956 (3)	0.88883 (13)	0.0767 (13)
S (12)	1.1202 (4)	0.6720 (3)	0.88795 (12)	0.0667 (10)
S (13)	0.7790 (3)	0.4199 (2)	0.81702 (9)	0.0460 (6)
S (14)	0.7758 (3)	0.6511 (2)	0.81687 (9)	0.0460 (6)
S (15)	0.7155 (3)	0.4182 (2)	0.72555 (9)	0.0474 (7)

S (16)	0.7140 (3)	0.6492 (2)	0.72505 (9)	0.0473 (7)
S (17)	0.6701 (5)	0.3951 (2)	0.64174 (10)	0.0691 (10)
S (18)	0.6711 (5)	0.6722 (2)	0.64153 (10)	0.0643 (9)
TA1	0.18224 (6)	0.39195 (4)	0.57446 (2)	0.04831 (14)
TA2	0.17907 (6)	0.68504 (4)	0.57553 (2)	0.04816 (15)
O (1)	0.1878 (9)	0.5407 (7)	0.5859 (3)	0.071 (3)

---

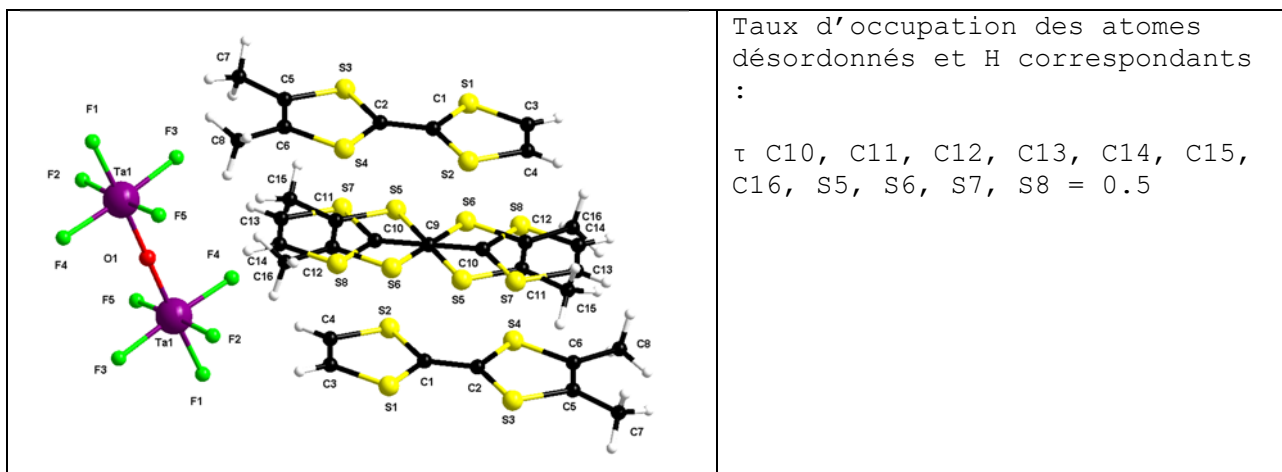
### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.358 (17)	C (18) - S (12)	1.807 (17)
C (1) - S (1)	1.737 (14)	C (21) - C (22)	1.375 (16)
C (1) - S (2)	1.739 (13)	C (21) - S (14)	1.723 (12)
C (2) - S (3)	1.731 (13)	C (21) - S (13)	1.736 (12)
C (2) - S (4)	1.742 (12)	C (22) - S (16)	1.725 (12)
C (3) - C (4)	1.32 (2)	C (22) - S (15)	1.729 (12)
C (3) - S (1)	1.706 (18)	C (23) - C (24)	1.326 (15)
C (3) - H (3)	0.9300	C (23) - S (13)	1.733 (13)
C (4) - S (2)	1.734 (18)	C (23) - H (23)	0.9300
C (4) - H (4)	0.9300	C (24) - S (14)	1.718 (13)
C (5) - C (6)	1.370 (17)	C (24) - H (24)	0.9300
C (5) - S (3)	1.717 (13)	C (25) - C (26)	1.349 (14)
C (5) - S (5)	1.751 (13)	C (25) - S (17)	1.733 (11)
C (6) - S (6)	1.735 (13)	C (25) - S (15)	1.757 (12)
C (6) - S (4)	1.747 (13)	C (26) - S (16)	1.732 (13)
C (7) - C (8)	1.511 (19)	C (26) - S (18)	1.737 (12)
C (7) - C (9)	1.518 (19)	C (27) - C (29)	1.518 (18)
C (7) - S (5)	1.817 (15)	C (27) - C (28)	1.521 (18)
C (7) - H (7)	0.9800	C (27) - S (17)	1.832 (12)
C (8) - C (10)	1.52 (2)	C (27) - H (27)	0.9800
C (8) - S (6)	1.823 (14)	C (28) - C (30)	1.547 (19)
C (11) - C (12)	1.374 (19)	C (28) - S (18)	1.827 (15)
C (11) - S (7)	1.718 (15)	F (1) - TA1	1.905 (7)
C (11) - S (8)	1.723 (15)	F (2) - TA1	1.894 (8)
C (12) - S (10)	1.720 (14)	F (3) - TA1	1.903 (8)
C (12) - S (9)	1.743 (14)	F (4) - TA1	1.917 (8)
C (13) - C (14)	1.35 (3)	F (5) - TA1	1.907 (9)
C (13) - S (7)	1.70 (2)	F (6) - TA2	1.864 (8)
C (13) - H (13)	0.9300	F (7) - TA2	1.890 (8)
C (14) - S (8)	1.68 (2)	F (8) - TA2	1.950 (5)
C (14) - H (14)	0.9300	F (9) - TA2	1.926 (7)
C (15) - C (16)	1.352 (16)	F (10) - TA2	1.891 (8)
C (15) - S (11)	1.733 (14)	TA1 - O (1)	1.920 (9)
C (15) - S (9)	1.747 (13)	TA2 - O (1)	1.859 (9)
C (16) - S (12)	1.727 (14)		
C (16) - S (10)	1.733 (16)		
C (17) - C (18)	1.519 (18)		
C (17) - C (19)	1.55 (2)		
C (17) - S (11)	1.827 (15)		
C (17) - H (17)	0.9800		
C (18) - C (20)	1.53 (2)		

---



#### 4.15. Données cristallographiques de (o-DM-TTF)<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O



Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> F <sub>10</sub> O S <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub>
Formula weight	1265.05
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2807(3) Å    alpha = 92.767(4) deg. b = 10.7410(5) Å    beta = 99.418(4) deg. c = 12.0055(5) Å    gamma = 93.841(4) deg.
Volume	922.44(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.277 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	17.789 mm <sup>-1</sup>
F(000)	604
Crystal size	0.099 x 0.053 x 0.046 mm - black prism
Theta range for data collection	3.739 to 72.001 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -13<=k<=13, -14<=l<=12
Reflections collected / unique	6604 / 3457 [R(int) = 0.0200]
Completeness to theta = 68.000	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.73723
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3457 / 0 / 278
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.074
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0745 [3307 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0755
Largest diff. peak and hole	1.012 and -1.468 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

---

	x	y	z	$U(eq)$
C(1)	0.5189(6)	0.1841(4)	0.4451(4)	0.0286(9)
C(2)	0.4616(6)	0.1492(4)	0.5440(4)	0.0252(8)
C(3)	0.5315(8)	0.2366(4)	0.2418(4)	0.0406(11)
C(4)	0.7082(8)	0.2486(4)	0.2939(4)	0.0398(11)
C(5)	0.2693(7)	0.0824(4)	0.6968(4)	0.0311(9)
C(6)	0.4473(7)	0.0972(4)	0.7504(4)	0.0304(9)
C(7)	0.1013(7)	0.0443(5)	0.7471(5)	0.0407(11)
C(8)	0.5165(8)	0.0782(5)	0.8723(4)	0.0423(11)
C(9)	0.500000	0.500000	0.500000	0.0281(12)
C(10)	0.4410(12)	0.4696(8)	0.6013(7)	0.0284(17)
C(11)	0.2952(19)	0.4364(10)	0.6439(11)	0.034(2)
C(12)	0.4654(15)	0.4495(8)	0.7023(8)	0.0270(17)
C(13)	0.2391(17)	0.4103(9)	0.7485(9)	0.040(2)
C(14)	0.416(2)	0.4198(9)	0.8043(9)	0.039(2)
C(15)	0.1212(15)	0.4035(9)	0.6943(10)	0.038(2)
C(16)	0.5292(16)	0.4344(10)	0.8253(9)	0.036(2)
F(1)	-0.0298(10)	0.1577(4)	0.0626(5)	0.116(2)
F(2)	-0.2663(5)	0.3321(4)	0.0464(3)	0.0670(11)
F(3)	-0.0894(5)	0.2801(3)	-0.1263(3)	0.0576(8)
F(4)	0.0596(5)	0.3663(4)	0.1875(3)	0.0705(11)
F(5)	0.2393(6)	0.3137(5)	0.0128(4)	0.0767(12)
O(1)	0.000000	0.500000	0.000000	0.0610(16)
S(1)	0.36237(17)	0.19396(10)	0.32094(9)	0.0342(2)
S(2)	0.75103(15)	0.22095(10)	0.43631(10)	0.0318(2)
S(3)	0.23029(14)	0.11014(10)	0.55267(9)	0.0289(2)
S(4)	0.61581(14)	0.14326(10)	0.66878(9)	0.0284(2)
S(5)	0.2610(3)	0.46112(19)	0.50119(18)	0.0286(4)
S(6)	0.6403(3)	0.48971(19)	0.62302(17)	0.0277(4)
S(7)	0.2082(4)	0.4358(2)	0.6052(3)	0.0328(5)
S(8)	0.5883(4)	0.4567(2)	0.7272(2)	0.0340(5)
Ta(1)	-0.01251(3)	0.32876(2)	0.02912(2)	0.03610(9)

---

**Bond lengths [Å]**

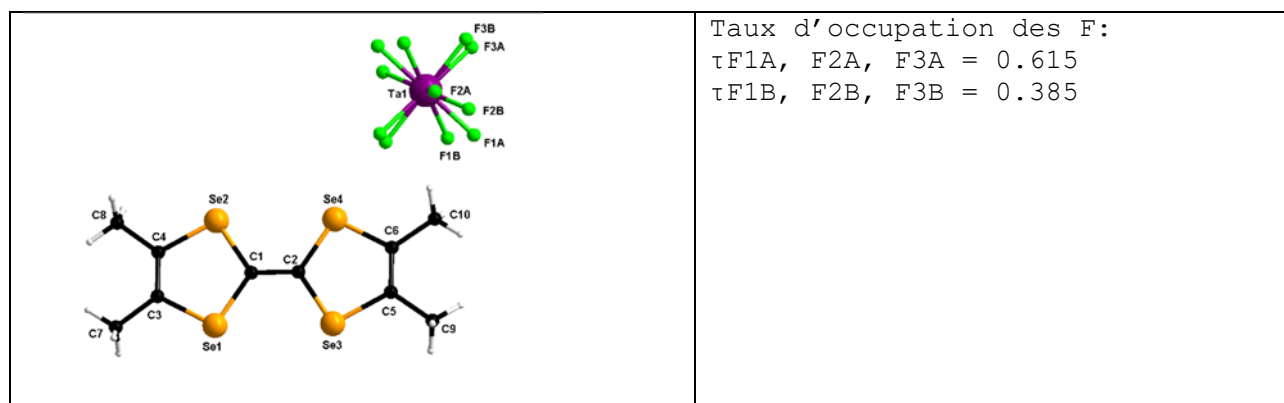
C (1) -C (2)	1.381 (6)	C (10) -S (7)	1.718 (9)
C (1) -S (2)	1.732 (5)	C (10) -S (8)	1.722 (9)
C (1) -S (1)	1.734 (4)	C (11) -C (12)	1.316 (18)
C (2) -S (4)	1.726 (4)	C (11) -C (15)	1.519 (15)
C (2) -S (3)	1.729 (4)	C (11) -S (5)	1.726 (13)
C (3) -C (4)	1.331 (8)	C (12) -C (16)	1.493 (14)
C (3) -S (1)	1.726 (5)	C (12) -S (6)	1.754 (10)
C (3) -H (3)	0.9300	C (13) -C (14)	1.344 (19)
C (4) -S (2)	1.731 (5)	C (13) -S (7)	1.736 (11)
C (4) -H (4)	0.9300	C (13) -H (13)	0.9300
C (5) -C (6)	1.344 (7)	C (14) -S (8)	1.716 (13)
C (5) -C (7)	1.493 (7)	F (1) -Ta (1)	1.900 (4)
C (5) -S (3)	1.751 (5)	F (2) -Ta (1)	1.896 (3)
C (6) -C (8)	1.497 (6)	F (3) -Ta (1)	1.896 (3)
C (6) -S (4)	1.751 (5)	F (4) -Ta (1)	1.904 (4)
C (9) -C (10)	1.400 (9)	F (5) -Ta (1)	1.892 (4)
C (9) -C (10) #1	1.400 (9)	O (1) -Ta (1) #2	1.8877 (2)
C (9) -S (6)	1.665 (2)	O (1) -Ta (1)	1.8878 (2)
C (9) -S (6) #1	1.666 (2)	S (5) -S (6) #1	1.842 (3)
C (9) -S (5)	1.764 (2)		
C (9) -S (5) #1	1.764 (2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1      #2 -x,-y+1,-z

---

#### 4.16. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> à 293K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Ta ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub>
Ta	
Formula weight	1191.02
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.3130(8) Å    alpha = 82.854(7) deg. b = 7.7519(7) Å    beta = 85.340(8) deg. c = 13.8979(11) Å    gamma = 71.728(9) deg.
Volume	741.58(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.667 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	18.515 mm <sup>-1</sup>
F(000)	543
Crystal size	0.098 x 0.061 x 0.022 mm
Theta range for data collection	3.208 to 73.734 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -8<=k<=9, -17<=l<=13
Reflections collected / unique	4659 / 2820 [R(int) = 0.0585]
Completeness to theta = 67.000	98.1 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.44355
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2820 / 0 / 174
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.948
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1140 [2063 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1271
Largest diff. peak and hole	1.030 and -0.852 e.Å <sup>-3</sup>

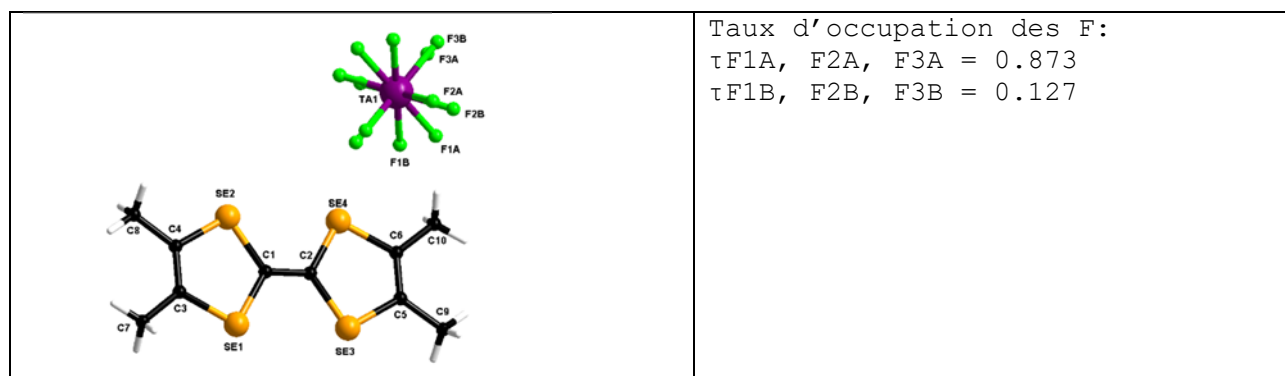
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.2527 (11)	0.4915 (11)	0.4953 (6)	0.0442 (16)
C (2)	0.2825 (11)	0.4281 (10)	0.4069 (6)	0.0433 (16)
C (3)	0.2172 (12)	0.5330 (12)	0.6921 (6)	0.0512 (18)
C (4)	0.1674 (12)	0.7027 (12)	0.6496 (6)	0.0491 (18)
C (5)	0.3735 (12)	0.2166 (11)	0.2537 (6)	0.0470 (17)
C (6)	0.3215 (13)	0.3883 (12)	0.2107 (6)	0.0513 (18)
C (7)	0.2243 (15)	0.4721 (14)	0.7984 (7)	0.061 (2)
C (8)	0.1036 (15)	0.8762 (14)	0.6989 (8)	0.063 (2)
C (9)	0.4382 (16)	0.0456 (13)	0.2028 (8)	0.064 (2)
C (10)	0.3172 (17)	0.4396 (14)	0.1036 (7)	0.066 (2)
F (1A)	-0.029 (3)	0.7939 (18)	-0.0492 (11)	0.124 (5)
F (1B)	-0.151 (5)	0.853 (3)	0.0016 (19)	0.124 (5)
F (2A)	0.265 (2)	0.903 (2)	-0.0136 (14)	0.121 (5)
F (2B)	0.198 (4)	0.821 (4)	-0.061 (2)	0.121 (5)
F (3A)	-0.075 (3)	1.121 (3)	-0.1259 (13)	0.096 (6)
F (3B)	0.031 (5)	1.123 (5)	-0.122 (2)	0.096 (6)
Se (1)	0.28786 (14)	0.33825 (12)	0.61225 (6)	0.0520 (2)
Se (2)	0.17162 (14)	0.74247 (12)	0.51198 (7)	0.0507 (2)
Se (3)	0.36612 (13)	0.17777 (11)	0.39124 (6)	0.0492 (2)
Se (4)	0.24311 (13)	0.58224 (11)	0.29026 (6)	0.0489 (2)
Ta (1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0607 (2)

#### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.356 (12)	C (8) - H (8A)	0.9600
C (1) - Se (1)	1.875 (8)	C (8) - H (8B)	0.9600
C (1) - Se (2)	1.886 (8)	C (8) - H (8C)	0.9600
C (2) - Se (4)	1.875 (8)	C (9) - H (9A)	0.9600
C (2) - Se (3)	1.878 (8)	C (9) - H (9B)	0.9600
C (3) - C (4)	1.324 (13)	C (9) - H (9C)	0.9600
C (3) - C (7)	1.494 (13)	C (10) - H (10A)	0.9600
C (3) - Se (1)	1.900 (8)	C (10) - H (10B)	0.9600
C (4) - C (8)	1.511 (12)	C (10) - H (10C)	0.9600
C (4) - Se (2)	1.898 (9)	F (1A) - F (1B)	1.10 (3)
C (5) - C (6)	1.340 (13)	F (1A) - Ta (1)	1.892 (11)
C (5) - C (9)	1.506 (12)	F (1B) - Ta (1)	1.81 (3)
C (5) - Se (3)	1.897 (8)	F (2A) - Ta (1)	1.846 (15)
C (6) - C (10)	1.492 (13)	F (2B) - Ta (1)	1.89 (2)
C (6) - Se (4)	1.892 (8)	F (3A) - F (3B)	0.78 (3)
C (7) - H (7A)	0.9600	F (3A) - Ta (1)	1.915 (17)
C (7) - H (7B)	0.9600	F (3B) - Ta (1)	1.87 (3)
C (7) - H (7C)	0.9600		

#### 4.17. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> à 150K



Taux d'occupation des F:  
 $\tau_{F1A, F2A, F3A} = 0.873$   
 $\tau_{F1B, F2B, F3B} = 0.127$

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Ta
	Ou 2 (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> Ta
Formula weight	1191.02
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1508(3) Å    alpha = 83.297(5) deg. b = 7.7156(5) Å    beta = 86.958(4) deg. c = 13.7717(7) Å    gamma = 70.407(5) deg.
Volume	710.86(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.782 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.315 mm <sup>-1</sup>
F(000)	543
Crystal size	0.205 x 0.067 x 0.020 mm
Theta range for data collection	3.231 to 76.680 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	11293 / 2886 [R(int) = 0.0348]
Completeness to theta = 74.000	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.45842
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2886 / 0 / 174
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0752 [2771
Fo]	
R indices (all data)	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0763
Largest diff. peak and hole	0.905 and -1.516 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C(1)	0.2535 (5)	0.4926 (5)	0.4948 (3)	0.0180 (7)
C(2)	0.2824 (5)	0.4278 (5)	0.4055 (3)	0.0186 (7)
C(3)	0.2274 (5)	0.5300 (6)	0.6930 (3)	0.0193 (7)
C(4)	0.1685 (5)	0.7044 (6)	0.6504 (3)	0.0204 (7)
C(5)	0.3736 (5)	0.2154 (6)	0.2503 (3)	0.0206 (7)
C(6)	0.3127 (5)	0.3903 (6)	0.2076 (3)	0.0199 (7)
C(7)	0.2394 (6)	0.4686 (6)	0.8005 (3)	0.0259 (8)
C(8)	0.1013 (6)	0.8773 (6)	0.6999 (3)	0.0257 (8)
C(9)	0.4433 (6)	0.0442 (6)	0.1990 (3)	0.0251 (8)
C(10)	0.3050 (7)	0.4468 (6)	0.0995 (3)	0.0281 (8)
F(1A)	-0.0271 (6)	0.8007 (5)	-0.0583 (2)	0.0422 (8)
F(1B)	-0.139 (4)	0.829 (3)	-0.0015 (17)	0.0422 (8)
F(2A)	0.2790 (5)	0.8855 (5)	-0.0006 (3)	0.0484 (9)
F(2B)	0.223 (4)	0.840 (4)	-0.054 (2)	0.0484 (9)
F(3A)	0.0147 (7)	1.1258 (5)	-0.1255 (2)	0.0432 (9)
F(3B)	-0.102 (5)	1.112 (3)	-0.1243 (15)	0.0432 (9)
SE1	0.30063 (6)	0.33490 (5)	0.61218 (3)	0.01997 (11)
SE2	0.16383 (6)	0.74512 (5)	0.51175 (3)	0.01946 (11)
SE3	0.37335 (6)	0.17503 (5)	0.38902 (3)	0.01898 (11)
SE4	0.22923 (6)	0.58557 (5)	0.28822 (3)	0.01872 (11)
TA1	0.000000	1.000000	0.000000	0.02346 (10)

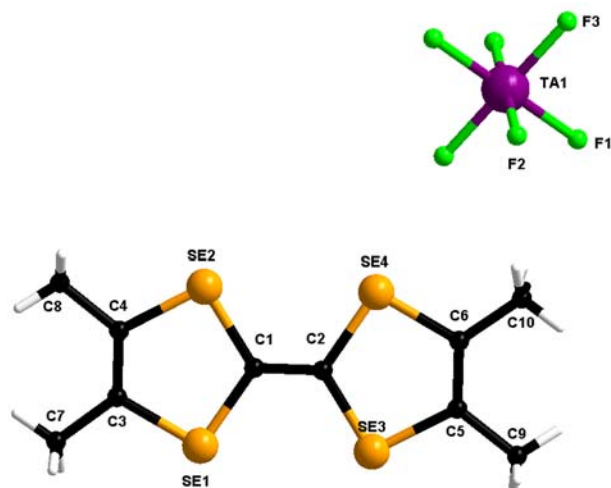
#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.362 (5)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(1)-SE2	1.874 (4)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(1)-SE1	1.879 (3)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(2)-SE3	1.875 (4)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(2)-SE4	1.879 (4)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(3)-C(4)	1.340 (6)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(3)-C(7)	1.498 (5)	F(1A)-F(1B)	1.07 (3)
C(3)-SE1	1.892 (4)	F(1A)-TA1	1.884 (3)
C(4)-C(8)	1.492 (6)	F(1B)-TA1	1.90 (2)
C(4)-SE2	1.898 (4)	F(2A)-F(2B)	1.01 (3)
C(5)-C(6)	1.343 (5)	F(2A)-TA1	1.892 (3)
C(5)-C(9)	1.494 (6)	F(2B)-TA1	1.84 (3)
C(5)-SE3	1.899 (4)	F(3A)-F(3B)	0.87 (3)
C(6)-C(10)	1.501 (5)	F(3A)-TA1	1.897 (3)
C(6)-SE4	1.891 (4)	F(3B)-TA1	1.89 (2)
C(7)-H(7A)	0.9600	TA1-F(2B) #1	1.84 (3)
C(7)-H(7B)	0.9600	TA1-F(1A) #1	1.884 (3)
C(7)-H(7C)	0.9600	TA1-F(3B) #1	1.89 (2)
C(8)-H(8A)	0.9600	TA1-F(2A) #1	1.892 (3)
C(8)-H(8B)	0.9600	TA1-F(3A) #1	1.897 (3)
C(8)-H(8C)	0.9600	TA1-F(1B) #1	1.90 (2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z

#### 4.18. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> à 100K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Ta
	Ou 2 (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> Ta
Formula weight	1191.02
Temperature	100.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1344(4) Å    alpha = 83.378(5) deg. b = 7.7255(5) Å    beta = 87.118(5) deg. c = 13.7204(9) Å    gamma = 70.200(6) deg.
Volume	706.72(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.798 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.428 mm <sup>-1</sup>
F(000)	543
Crystal size	0.120 x 0.074 x 0.017 mm
Theta range for data collection	3.243 to 73.023 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=8, -16<=l<=17
Reflections collected / unique	4463 / 2680 [R(int) = 0.0268]
Completeness to theta = 67.684	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.53584
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2680 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0843 [2524 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0876
Largest diff. peak and hole	1.171 and -1.617 e.Å <sup>-3</sup>



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

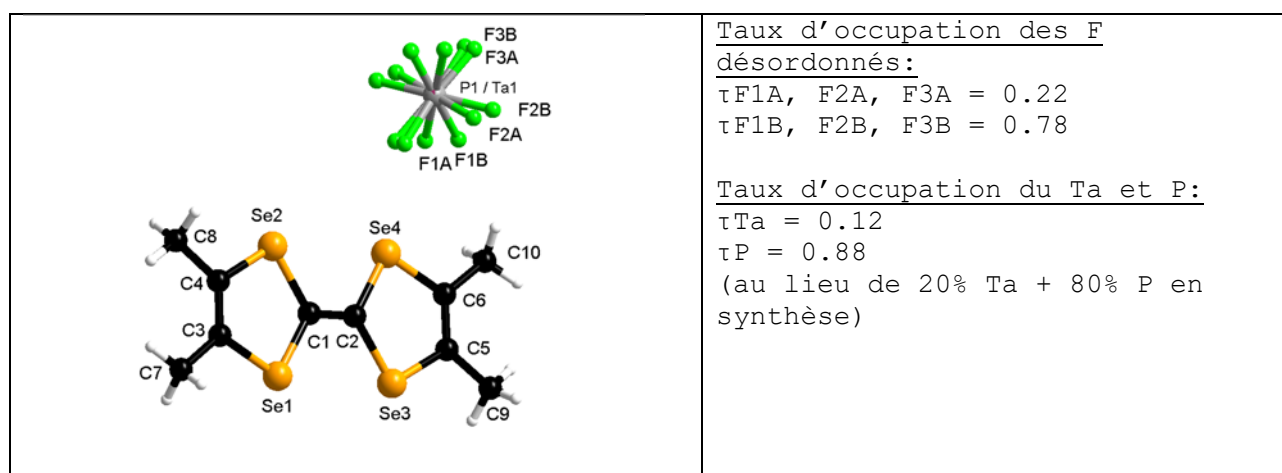
	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2538 (7)	0.4918 (6)	0.4942 (3)	0.0165 (9)
C(2)	0.2811 (7)	0.4277 (6)	0.4051 (4)	0.0162 (9)
C(3)	0.2288 (7)	0.5313 (7)	0.6936 (3)	0.0177 (9)
C(4)	0.1682 (7)	0.7035 (7)	0.6511 (3)	0.0188 (9)
C(5)	0.3745 (7)	0.2145 (7)	0.2491 (4)	0.0190 (9)
C(6)	0.3114 (7)	0.3899 (6)	0.2061 (3)	0.0168 (9)
C(7)	0.2442 (8)	0.4673 (7)	0.8008 (4)	0.0229 (10)
C(8)	0.0999 (8)	0.8774 (7)	0.7012 (4)	0.0204 (9)
C(9)	0.4459 (8)	0.0417 (7)	0.1979 (4)	0.0218 (10)
C(10)	0.3016 (8)	0.4476 (7)	0.0975 (4)	0.0245 (10)
F(1)	-0.0278 (6)	0.8014 (5)	-0.0599 (2)	0.0346 (7)
F(2)	0.2799 (5)	0.8835 (5)	0.0003 (3)	0.0404 (8)
F(3)	0.0172 (6)	1.1270 (5)	-0.1250 (2)	0.0371 (8)
SE1	0.30332 (7)	0.33448 (6)	0.61229 (3)	0.01691 (14)
SE2	0.16234 (7)	0.74545 (6)	0.51169 (3)	0.01666 (14)
SE3	0.37467 (7)	0.17452 (6)	0.38828 (3)	0.01592 (14)
SE4	0.22582 (7)	0.58580 (6)	0.28749 (3)	0.01601 (14)
TA1	0.000000	1.000000	0.000000	0.01928 (12)

#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.352 (7)	C(7)-H(7C)	0.9600
C(1)-SE1	1.882 (5)	C(8)-H(8A)	0.9600
C(1)-SE2	1.884 (5)	C(8)-H(8B)	0.9600
C(2)-SE3	1.878 (5)	C(8)-H(8C)	0.9600
C(2)-SE4	1.880 (5)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.324 (7)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(3)-C(7)	1.494 (7)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(3)-SE1	1.904 (5)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(4)-C(8)	1.501 (7)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(4)-SE2	1.902 (5)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(5)-C(6)	1.348 (7)	F(1)-TA1	1.892 (3)
C(5)-C(9)	1.502 (7)	F(2)-TA1	1.892 (3)
C(5)-SE3	1.899 (5)	F(3)-TA1	1.895 (3)
C(6)-C(10)	1.503 (7)	TA1-F(2) #1	1.892 (3)
C(6)-SE4	1.899 (5)	TA1-F(1) #1	1.892 (3)
C(7)-H(7A)	0.9600	TA1-F(3) #1	1.895 (3)
C(7)-H(7B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, -y+2, -z

#### 4.19. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.12</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.88</sub>



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.88</sub> Se <sub>8</sub> Ta <sub>0.12</sub>
Formula weight	1059.49
Temperature	296(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2868(8) Å    alpha = 83.285(8) deg. b = 7.7082(11) Å    beta = 86.195(6) deg. c = 13.5513(8) Å    gamma = 71.088(11) deg.
Volume	714.79(14) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.461 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.734 mm <sup>-1</sup>
F(000)	492
Crystal size	0.188 x 0.028 x 0.016 mm
Theta range for data collection	3.285 to 73.994 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	5167 / 2769 [R(int) = 0.0334]
Completeness to theta = 71.000	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93389
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2769 / 0 / 175
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0380, wR <sub>2</sub> = 0.0889 [1968 Fo]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0597, wR <sub>2</sub> = 0.0998
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.751 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C(1)	0.2534(9)	0.4926(9)	0.4958(4)	0.0345(13)
C(2)	0.2812(9)	0.4281(9)	0.4053(4)	0.0323(13)
C(3)	0.2205(9)	0.5360(10)	0.6962(4)	0.0362(14)
C(4)	0.1688(10)	0.7053(10)	0.6519(5)	0.0400(14)
C(5)	0.3696(10)	0.2117(10)	0.2478(5)	0.0386(14)
C(6)	0.3145(10)	0.3847(10)	0.2038(5)	0.0400(15)
C(7)	0.2324(12)	0.4778(12)	0.8058(5)	0.0504(18)
C(8)	0.1058(11)	0.8824(11)	0.7032(5)	0.0482(17)
C(9)	0.4356(13)	0.0390(11)	0.1954(5)	0.0527(19)
C(10)	0.3070(12)	0.4374(12)	0.0933(5)	0.0507(18)
F(1A)	-0.114(8)	0.858(6)	-0.003(3)	0.096(4)
F(1B)	-0.033(2)	0.8263(14)	-0.0463(9)	0.096(4)
F(2A)	0.206(10)	0.897(12)	0.008(5)	0.142(6)
F(2B)	0.222(2)	0.899(3)	-0.0333(13)	0.142(6)
F(3A)	0.028(13)	1.098(12)	-0.100(5)	0.101(6)
F(3B)	-0.045(3)	1.111(3)	-0.1108(12)	0.101(6)
Se(1)	0.29254(11)	0.33846(10)	0.61421(5)	0.04042(19)
Se(2)	0.16861(11)	0.74546(10)	0.51170(5)	0.03976(19)
Se(3)	0.36689(11)	0.17484(10)	0.38833(5)	0.03851(19)
Se(4)	0.23553(11)	0.58207(10)	0.28471(5)	0.03844(19)
Ta(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0449(6)
P(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0449(6)

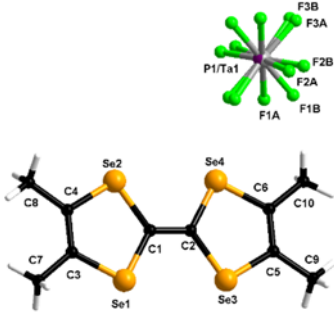
#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.355(8)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(1)-Se(1)	1.861(6)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(1)-Se(2)	1.879(7)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(2)-Se(3)	1.884(6)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(2)-Se(4)	1.885(6)	F(1A)-F(1B)	0.81(5)
C(3)-C(4)	1.316(10)	F(1A)-P(1)	1.58(4)
C(3)-C(7)	1.501(9)	F(1A)-Ta(1)	1.58(4)
C(3)-Se(1)	1.905(6)	F(1A)-F(3A) #1	1.67(8)
C(4)-C(8)	1.527(10)	F(1A)-F(2A) #1	1.78(9)
C(4)-Se(2)	1.889(6)	F(1B)-P(1)	1.632(9)
C(5)-C(6)	1.339(10)	F(1B)-Ta(1)	1.632(9)
C(5)-C(9)	1.506(10)	F(2A)-F(2B)	0.56(6)
C(5)-Se(3)	1.893(6)	F(2A)-P(1)	1.46(7)
C(6)-C(10)	1.505(9)	F(2A)-Ta(1)	1.46(7)
C(6)-Se(4)	1.894(7)	F(2A)-F(3B) #1	1.77(5)
C(7)-H(7A)	0.9600	F(2B)-P(1)	1.610(13)
C(7)-H(7B)	0.9600	F(2B)-Ta(1)	1.610(13)
C(7)-H(7C)	0.9600	F(3A)-F(3B)	0.54(9)
C(8)-H(8A)	0.9600	F(3A)-P(1)	1.50(8)
C(8)-H(8B)	0.9600	F(3A)-Ta(1)	1.50(8)
C(8)-H(8C)	0.9600	F(3B)-P(1)	1.637(15)
C(9)-H(9A)	0.9600	F(3B)-Ta(1)	1.637(15)
C(9)-H(9B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z

#### 4.20. Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.44}(\text{PF}_6)_{0.56}$

	<p><u>Taux d'occupation du Ta et P:</u>  <math>\tau_{\text{Ta}} = 0.44</math>  <math>\tau_{\text{P}} = 0.56</math>            (au lieu de 50% Ta + 50% P en synthèse)</p> <p><u>Taux d'occupation des F désordonnés:</u>  <math>\tau_{\text{F1A}, \text{F2A}} = 0.24</math>  <math>\tau_{\text{F1B}, \text{F2B}} = 0.76</math></p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Crystal system, space group</p> <p>Unit cell dimensions</p> <p>Volume</p> <p>Z, Calculated density</p> <p>Absorption coefficient</p> <p>F(000)</p> <p>Crystal size</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Limiting indices</p> <p>Reflections collected / unique</p> <p>Completeness to theta = 75.812</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></p> <p>Final R indices [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>Ou <math>\text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{F}_6 \text{P}_{0.56} \text{Se}_8 \text{Ta}_{0.44}</math></p> <p>1107.78</p> <p>293(2) K</p> <p>1.54184 Å</p> <p>Triclinic, P -1</p> <p><math>a = 7.2916(4)</math> Å    <math>\alpha = 83.021(4)</math> deg.</p> <p><math>b = 7.7185(4)</math> Å    <math>\beta = 85.826(4)</math> deg.</p> <p><math>c = 13.6966(5)</math> Å    <math>\gamma = 71.339(5)</math> deg.</p> <p>724.44(6) Å<sup>3</sup></p> <p>1, 2.539 Mg/m<sup>3</sup></p> <p>15.534 mm<sup>-1</sup></p> <p>511</p> <p>0.141 x 0.032 x 0.024 mm</p> <p>3.253 to 75.812 deg.</p> <p>-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -13 ≤ l ≤ 17</p> <p>6386 / 2954 [R(int) = 0.0195]</p> <p>98.0 %</p> <p>Gaussian</p> <p>0.698 and 0.285</p> <p>Full-matrix least-squares on <math>F^2</math></p> <p>2954 / 0 / 175</p> <p>1.038</p> <p><math>R_1 = 0.0274</math>, <math>wR_2 = 0.0705</math> [2733 Fo]</p> <p><math>R_1 = 0.0297</math>, <math>wR_2 = 0.0725</math></p> <p>0.670 and -0.722 e.Å<sup>-3</sup></p>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2524(4)	0.4932(4)	0.4949(2)	0.0357(5)
C(2)	0.2824(4)	0.4280(4)	0.4057(2)	0.0356(5)
C(3)	0.2205(4)	0.5330(4)	0.6942(2)	0.0399(6)
C(4)	0.1679(4)	0.7062(4)	0.6513(2)	0.0390(6)
C(5)	0.3704(5)	0.2124(4)	0.2503(2)	0.0407(6)
C(6)	0.3173(5)	0.3858(4)	0.2068(2)	0.0410(6)
C(7)	0.2268(6)	0.4746(6)	0.8026(2)	0.0504(8)
C(8)	0.1043(6)	0.8784(5)	0.7015(3)	0.0503(8)
C(9)	0.4379(6)	0.0414(5)	0.1987(3)	0.0535(8)
C(10)	0.3135(6)	0.4394(6)	0.0976(2)	0.0552(9)
F(1A)	-0.130(4)	0.853(2)	0.0016(14)	0.1075(19)
F(1B)	-0.0313(11)	0.8165(7)	-0.0468(4)	0.1075(19)
F(2A)	0.239(8)	0.891(8)	0.008(3)	0.169(5)
F(2B)	0.229(2)	0.889(2)	-0.0347(8)	0.169(5)
F(3A)	0.033(6)	1.093(5)	-0.108(2)	0.116(3)
F(3B)	-0.0473(16)	1.1169(12)	-0.1165(6)	0.116(3)
Se(1)	0.29091(5)	0.33803(4)	0.61331(2)	0.04166(11)
Se(2)	0.16985(5)	0.74441(4)	0.51182(2)	0.04054(11)
Se(3)	0.36672(5)	0.17575(4)	0.38956(2)	0.03936(10)
Se(4)	0.23836(5)	0.58228(4)	0.28705(2)	0.03918(10)
Ta(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.04429(15)
P(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.04429(15)

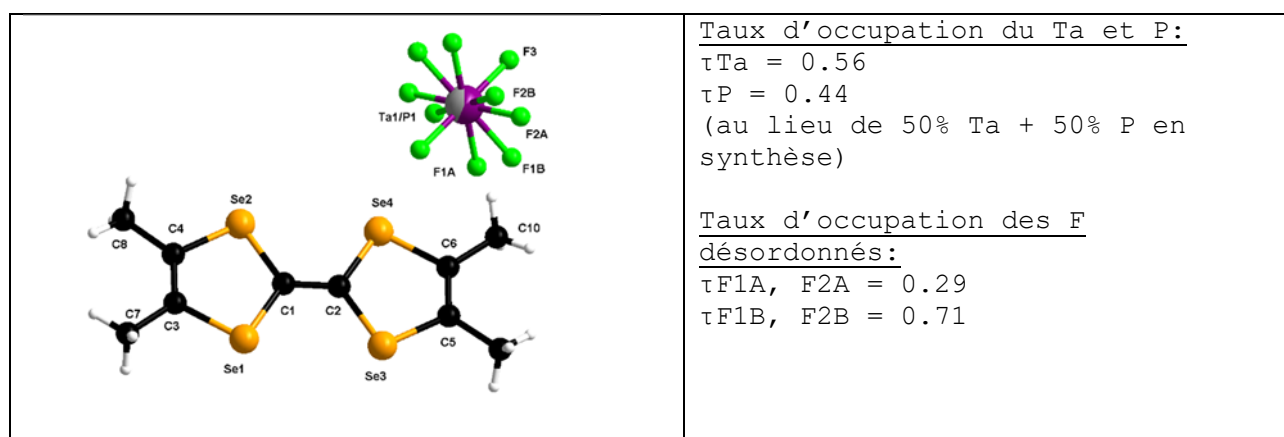
#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.355(4)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(1)-Se(2)	1.876(3)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(1)-Se(1)	1.877(3)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(2)-Se(4)	1.877(3)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(2)-Se(3)	1.881(3)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(3)-C(4)	1.339(5)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(3)-C(7)	1.498(4)	F(1A)-F(1B)	0.94(2)
C(3)-Se(1)	1.893(3)	F(1A)-P(1)	1.689(18)
C(4)-C(8)	1.495(4)	F(1A)-Ta(1)	1.689(18)
C(4)-Se(2)	1.897(3)	F(1B)-P(1)	1.708(5)
C(5)-C(6)	1.344(5)	F(1B)-Ta(1)	1.708(5)
C(5)-C(9)	1.498(4)	F(2A)-F(2B)	0.60(6)
C(5)-Se(3)	1.893(3)	F(2A)-P(1)	1.68(6)
C(6)-C(10)	1.503(4)	F(2A)-Ta(1)	1.68(6)
C(6)-Se(4)	1.895(3)	F(2B)-P(1)	1.680(13)
C(7)-H(7A)	0.9600	F(2B)-Ta(1)	1.680(13)
C(7)-H(7B)	0.9600	F(3A)-F(3B)	0.57(4)
C(7)-H(7C)	0.9600	F(3A)-P(1)	1.60(4)
C(8)-H(8A)	0.9600	F(3A)-Ta(1)	1.60(4)
C(8)-H(8B)	0.9600	F(3B)-P(1)	1.735(8)
C(8)-H(8C)	0.9600	F(3B)-Ta(1)	1.735(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z

#### 4.21. Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2(\text{TaF}_6)_{0.56}(\text{PF}_6)_{0.44}$



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.44</sub> Se <sub>8</sub> Ta <sub>0.56</sub>
	Ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> P <sub>0.44</sub> Ta <sub>0.56</sub>
Formula weight	1125.63
Temperature	293(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2939(7) Å    alpha = 83.080(7) deg. b = 7.7194(6) Å    beta = 85.783(8) deg. c = 13.7481(12) Å    gamma = 71.365(8) deg.
Volume	727.65(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.569 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	16.196 mm <sup>-1</sup>
F(000)	518
Crystal size	0.13 x 0.021 x 0.012 mm - black needle
Theta range for data collection	3.240 to 76.297 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -8<=k<=9, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	5263 / 2932 [R(int) = 0.0344]
Completeness to theta = 73.000	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.64159
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2932 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0988 [2402 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	0.752 and -0.935 e.Å <sup>-3</sup>

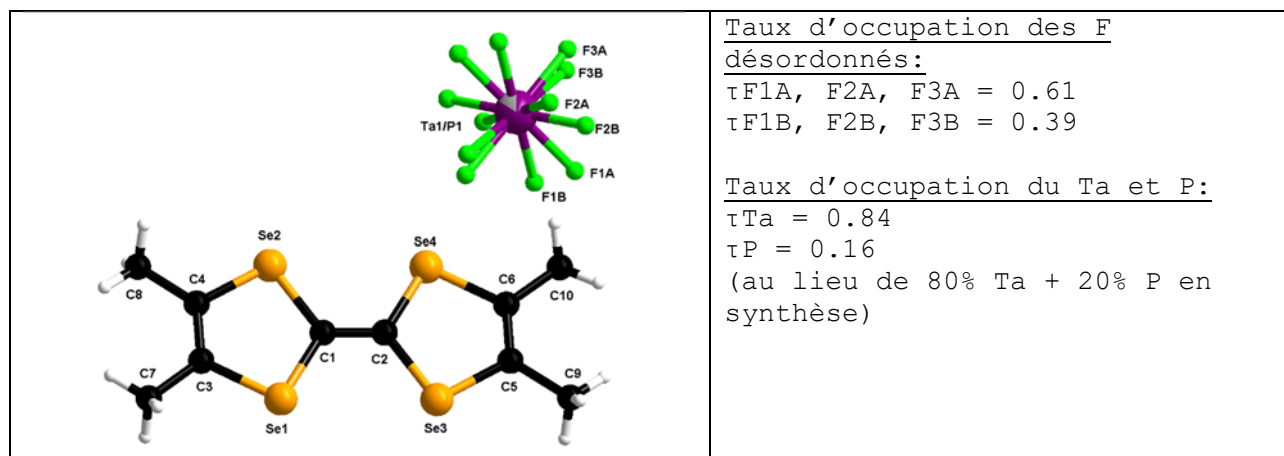
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	0.2515(8)	0.4928(7)	0.4954(4)	0.0362(11)
C(2)	0.2828(8)	0.4276(7)	0.4061(4)	0.0349(11)
C(3)	0.2189(9)	0.5336(8)	0.6940(4)	0.0398(12)
C(4)	0.1675(9)	0.7056(8)	0.6510(5)	0.0411(12)
C(5)	0.3705(10)	0.2135(8)	0.2523(5)	0.0429(13)
C(6)	0.3179(9)	0.3858(8)	0.2077(4)	0.0398(12)
C(7)	0.2268(12)	0.4739(10)	0.8015(5)	0.0520(15)
C(8)	0.1046(11)	0.8780(9)	0.7010(5)	0.0504(15)
C(9)	0.4370(11)	0.0421(9)	0.1995(6)	0.0527(16)
C(10)	0.3148(13)	0.4412(10)	0.0994(5)	0.0581(18)
F(1A)	-0.139(5)	0.855(3)	0.001(2)	0.105(4)
F(1B)	-0.033(2)	0.8125(13)	-0.0480(8)	0.105(4)
F(2A)	0.192(6)	0.841(6)	-0.055(4)	0.138(6)
F(2B)	0.247(2)	0.903(2)	-0.0155(14)	0.138(6)
F(3)	-0.0352(16)	1.1170(8)	-0.1180(5)	0.142(4)
Se(1)	0.29043(10)	0.33796(8)	0.61306(5)	0.04256(18)
Se(2)	0.17008(10)	0.74395(8)	0.51183(5)	0.04148(18)
Se(3)	0.36681(10)	0.17602(7)	0.39005(5)	0.04031(18)
Se(4)	0.23937(10)	0.58233(8)	0.28788(5)	0.03997(18)
Ta(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0453(2)
P(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0453(2)

#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.359(9)	C(6)-Se(4)	1.898(6)
C(1)-Se(1)	1.874(6)	F(1A)-F(1B)	0.99(3)
C(1)-Se(2)	1.874(5)	F(1A)-P(1)	1.73(3)
C(2)-Se(3)	1.876(5)	F(1A)-Ta(1)	1.73(3)
C(2)-Se(4)	1.881(5)	F(1B)-F(2A)	1.72(4)
C(3)-C(4)	1.334(9)	F(1B)-P(1)	1.750(9)
C(3)-C(7)	1.494(9)	F(1B)-Ta(1)	1.750(9)
C(3)-Se(1)	1.899(6)	F(2A)-F(2B)	0.95(4)
C(4)-C(8)	1.495(8)	F(2A)-P(1)	1.73(4)
C(4)-Se(2)	1.900(6)	F(2A)-Ta(1)	1.73(4)
C(5)-C(6)	1.343(8)	F(2B)-P(1)	1.727(15)
C(5)-C(9)	1.510(8)	F(2B)-Ta(1)	1.727(15)
C(5)-Se(3)	1.881(6)	F(3)-P(1)	1.753(7)
C(6)-C(10)	1.499(9)	F(3)-Ta(1)	1.753(7)

## 4.22. Données cristallographiques (TMTSF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.84</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.16</sub>



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.16</sub> Se <sub>8</sub> Ta <sub>0.84</sub>
	Ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> P <sub>0.16</sub> Ta <sub>0.84</sub>
Formula weight	1167.02
Temperature	293(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2911(8) Å    alpha = 82.821(7) deg. b = 7.7323(9) Å    beta = 85.416(7) deg. c = 13.8709(8) Å    gamma = 71.658(10) deg.
Volume	735.77(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.634 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	17.691 mm <sup>-1</sup>
F(000)	534
Crystal size	0.092 x 0.017 x 0.016 mm
Theta range for data collection	3.214 to 72.067 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -13<=l<=17
Reflections collected / unique	5154 / 2811 [R(int) = 0.0312]
Completeness to theta = 71.000	98.3 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	1.000 and 0.973
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2811 / 0 / 175
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0869 [2382 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0929
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.659 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.**  
**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2523(8)	0.4912(8)	0.4949(4)	0.0380(11)
C(2)	0.2834(8)	0.4285(7)	0.4069(4)	0.0371(11)
C(3)	0.2169(9)	0.5316(9)	0.6920(4)	0.0409(12)
C(4)	0.1668(8)	0.7052(8)	0.6489(4)	0.0397(12)
C(5)	0.3724(9)	0.2160(8)	0.2532(4)	0.0417(12)
C(6)	0.3209(9)	0.3868(8)	0.2099(4)	0.0417(12)



C (7)	0.2236 (11)	0.4733 (10)	0.7993 (4)	0.0506 (15)
C (8)	0.1049 (11)	0.8748 (10)	0.7001 (5)	0.0545 (16)
C (9)	0.4387 (12)	0.0438 (9)	0.2013 (5)	0.0563 (17)
C (10)	0.3195 (12)	0.4417 (11)	0.1022 (4)	0.0581 (17)
F (1A)	-0.027 (2)	0.8035 (16)	-0.0504 (7)	0.113 (4)
F (1B)	-0.140 (4)	0.845 (3)	-0.0008 (12)	0.113 (4)
F (2A)	0.2638 (19)	0.907 (2)	-0.0105 (10)	0.125 (4)
F (2B)	0.206 (3)	0.835 (4)	-0.0584 (16)	0.125 (4)
F (3A)	-0.010 (3)	1.128 (2)	-0.1237 (12)	0.096 (5)
F (3B)	-0.089 (6)	1.101 (4)	-0.120 (2)	0.096 (5)
Se (1)	0.28854 (10)	0.33779 (8)	0.61216 (4)	0.04315 (18)
Se (2)	0.17094 (10)	0.74326 (8)	0.51174 (4)	0.04195 (18)
Se (3)	0.36689 (10)	0.17671 (8)	0.39091 (4)	0.04087 (18)
Se (4)	0.24232 (9)	0.58230 (8)	0.28960 (4)	0.04006 (18)
Ta (1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0467 (2)
P (1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0467 (2)

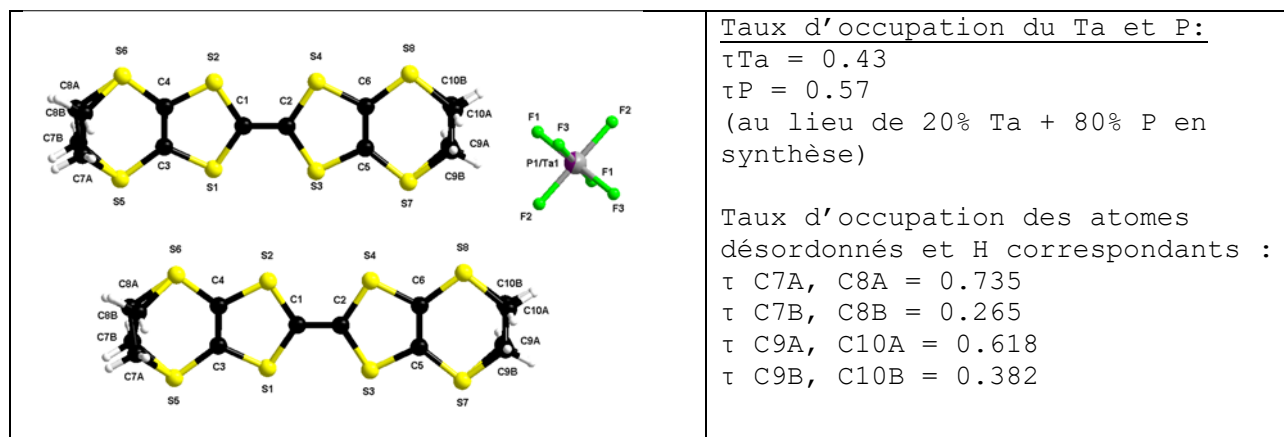
---

### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.347 (9)	F (1A) - F (1B)	1.03 (2)
C (1) - Se (1)	1.874 (5)	F (1A) - P (1)	1.819 (10)
C (1) - Se (2)	1.889 (6)	F (1A) - Ta (1)	1.819 (10)
C (2) - Se (4)	1.876 (5)	F (1B) - P (1)	1.80 (2)
C (2) - Se (3)	1.884 (6)	F (1B) - Ta (1)	1.80 (2)
C (3) - C (4)	1.349 (9)	F (2A) - F (2B)	1.10 (3)
C (3) - C (7)	1.500 (8)	F (2A) - P (1)	1.830 (13)
C (3) - Se (1)	1.890 (6)	F (2A) - Ta (1)	1.830 (13)
C (4) - C (8)	1.495 (9)	F (2B) - P (1)	1.84 (2)
C (4) - Se (2)	1.887 (5)	F (2B) - Ta (1)	1.84 (2)
C (5) - C (6)	1.330 (8)	F (3A) - F (3B)	0.67 (4)
C (5) - C (9)	1.518 (9)	F (3A) - P (1)	1.866 (16)
C (5) - Se (3)	1.896 (6)	F (3A) - Ta (1)	1.866 (16)
C (6) - C (10)	1.501 (8)	F (3B) - P (1)	1.82 (3)
C (6) - Se (4)	1.899 (6)	F (3B) - Ta (1)	1.82 (3)

---

#### 4.23. Données cristallographiques de $\delta_o$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.43</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.57</sub>



Empirical formula

Ou

C<sub>20</sub> H<sub>16</sub> F<sub>6</sub> P<sub>0.57</sub> S<sub>16</sub> Ta<sub>0.43</sub>

Formula weight

2 (C<sub>10</sub> H<sub>8</sub> S<sub>8</sub>), F<sub>6</sub> P<sub>0.57</sub> Ta<sub>0.43</sub>  
 979.35

Temperature

295.0(2) K

Wavelength

1.54184 Å

Crystal system, space group

Orthorhombic, P n n a

Unit cell dimensions

a = 14.9866(4) Å    alpha = 90 deg.  
 b = 33.0248(7) Å    beta = 90 deg.  
 c = 6.67060(10) Å    gamma = 90 deg.

Volume

3301.48(12) Å<sup>3</sup>

Z, Calculated density

4, 1.970 Mg/m<sup>3</sup>

Absorption coefficient

13.032 mm<sup>-1</sup>

F(000)

1945

Crystal size

0.215 x 0.149 x 0.061 mm

Theta range for data collection

2.676 to 76.021 deg.

Limiting indices

-18<=h<=18, -41<=k<=37, -7<=l<=8

Reflections collected / unique

10452 / 3435 [R(int) = 0.0191]

Completeness to theta = 76.000

99.0 %

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

1.00000 and 0.43959

Refinement method

Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>

Data / restraints / parameters

3435 / 0 / 210

Goodness-of-fit on F<sup>2</sup>

1.044

Final R indices [I>2sigma(I)]

R<sub>1</sub> = 0.0359, wR<sub>2</sub> = 0.0854 [3187 Fo]

R indices (all data)

R<sub>1</sub> = 0.0386, wR<sub>2</sub> = 0.0875

Largest diff. peak and hole

0.771 and -0.783 e.Å<sup>-3</sup>

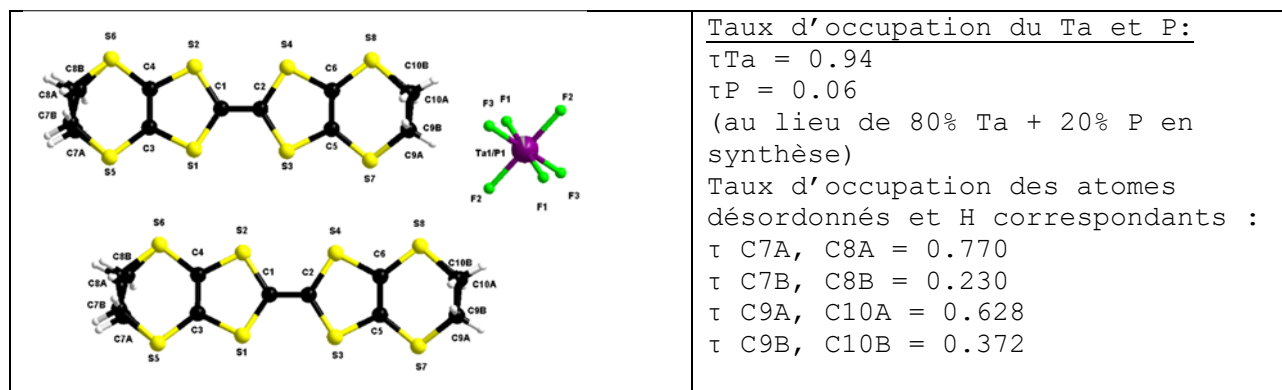
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.40762 (19)	0.45857 (8)	0.6369 (4)	0.0418 (6)
C (2)	0.38189 (19)	0.49662 (8)	0.6902 (4)	0.0418 (6)
C (3)	0.4535 (2)	0.38341 (8)	0.6379 (4)	0.0451 (6)
C (4)	0.4373 (2)	0.39231 (8)	0.4454 (4)	0.0454 (6)
C (5)	0.3334 (2)	0.56016 (9)	0.8836 (4)	0.0474 (6)
C (6)	0.32634 (19)	0.57045 (8)	0.6887 (4)	0.0408 (6)
C (7A)	0.4454 (6)	0.30312 (14)	0.5457 (9)	0.0708 (16)
C (7B)	0.5045 (16)	0.3088 (4)	0.516 (3)	0.0708 (16)
C (8A)	0.4815 (6)	0.31285 (19)	0.3417 (11)	0.0721 (19)
C (8B)	0.4371 (16)	0.3148 (6)	0.351 (3)	0.0721 (19)
C (9A)	0.3156 (5)	0.63810 (18)	0.9926 (10)	0.0569 (12)
C (9B)	0.2653 (8)	0.6338 (3)	0.9883 (16)	0.0569 (12)
C (10A)	0.2632 (5)	0.64645 (17)	0.8057 (9)	0.0531 (12)
C (10B)	0.3118 (7)	0.6500 (3)	0.8050 (16)	0.0531 (12)
F (1)	0.3713 (2)	0.76920 (8)	0.4044 (5)	0.1146 (11)
F (2)	0.2887 (2)	0.70519 (8)	0.3838 (5)	0.1007 (9)
F (3)	0.2090 (2)	0.73034 (9)	0.0942 (6)	0.1184 (11)
S (1)	0.44285 (5)	0.42297 (2)	0.81041 (11)	0.04780 (18)
S (2)	0.40684 (6)	0.44206 (2)	0.38976 (11)	0.0549 (2)
S (3)	0.37480 (6)	0.51213 (2)	0.93869 (10)	0.04910 (19)
S (4)	0.35437 (6)	0.53345 (2)	0.51468 (11)	0.0514 (2)
S (5)	0.48497 (9)	0.33692 (3)	0.73799 (14)	0.0741 (3)
S (6)	0.43830 (8)	0.36037 (3)	0.23803 (13)	0.0702 (3)
S (7)	0.30697 (11)	0.58931 (3)	1.09110 (13)	0.0936 (4)
S (8)	0.29496 (6)	0.61714 (2)	0.58775 (12)	0.0525 (2)
Ta (1)	0.28915 (3)	0.750000	0.250000	0.06084 (18)
P (1)	0.28915 (3)	0.750000	0.250000	0.06084 (18)

### Bond lengths [Å]

C (1)–C (2)	1.362 (4)	C (7A)–C (8A)	1.499 (10)
C (1)–S (1)	1.732 (3)	C (7A)–S (5)	1.801 (6)
C (1)–S (2)	1.737 (3)	C (7B)–C (8B)	1.51 (3)
C (2)–S (4)	1.738 (3)	C (7B)–S (5)	1.771 (17)
C (2)–S (3)	1.738 (3)	C (8A)–S (6)	1.833 (6)
C (3)–C (4)	1.339 (4)	C (8B)–S (6)	1.68 (2)
C (3)–S (5)	1.739 (3)	C (9A)–C (10A)	1.499 (10)
C (3)–S (1)	1.748 (3)	C (9A)–S (7)	1.745 (6)
C (4)–S (6)	1.740 (3)	C (9B)–C (10B)	1.506 (17)
C (4)–S (2)	1.745 (3)	C (9B)–S (7)	1.737 (10)
C (5)–C (6)	1.348 (4)	C (10A)–S (8)	1.810 (6)
C (5)–S (7)	1.732 (3)	C (10B)–S (8)	1.829 (10)
C (5)–S (3)	1.742 (3)	F (1)–P (1)	1.726 (3)
C (6)–S (4)	1.737 (3)	F (2)–P (1)	1.728 (3)
C (6)–S (8)	1.747 (3)	F (3)–P (1)	1.715 (3)

#### 4.24. Données cristallographiques de $\delta_m^-(\text{BEDT-TTF})_2(\text{TaF}_6)_{0.94}(\text{PF}_6)_{0.06}$



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.06</sub> S <sub>16</sub> Ta <sub>0.94</sub>
Formula weight	1055.54
Temperature	298(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, I 2/a
Unit cell dimensions	a = 14.9386(10) Å    alpha = 90 deg. b = 6.6793(4) Å    beta = 93.914(5) deg. c = 33.5837(15) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3343.1(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.097 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	15.582 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2063
Crystal size	0.118 x 0.049 x 0.019 mm - black plate
Theta range for data collection	2.638 to 71.997 deg.
Limiting indices	-18<=h<=15, -8<=k<=7, -28<=l<=41
Reflections collected / unique	7179 / 3214 [R(int) = 0.0338]
Completeness to theta = 71.000	98.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.767 and 0.310
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3214 / 0 / 211
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.089
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1098 [2534 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1186
Largest diff. peak and hole	1.016 and -0.538 e.Å <sup>-3</sup>

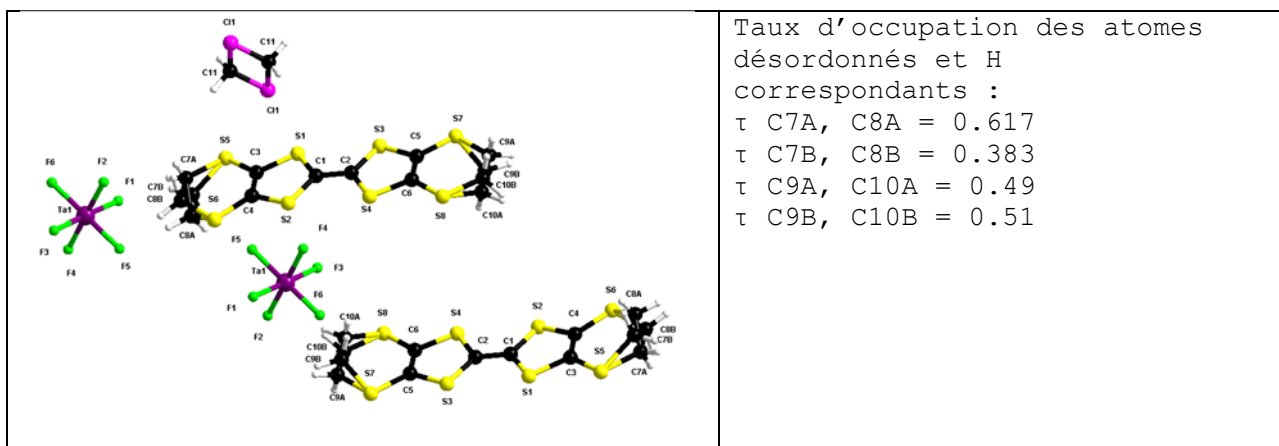
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.5863 (4)	0.3612 (8)	0.45980 (15)	0.0446 (12)
C (2)	0.6187 (4)	0.3088 (8)	0.49705 (15)	0.0424 (11)
C (3)	0.5277 (4)	0.3598 (9)	0.38561 (15)	0.0478 (13)
C (4)	0.5457 (4)	0.5542 (9)	0.39457 (15)	0.0484 (12)
C (5)	0.6758 (4)	0.1155 (9)	0.56015 (15)	0.0505 (13)
C (6)	0.6850 (4)	0.3091 (8)	0.57004 (14)	0.0420 (11)
C (7A)	0.5246 (10)	0.4482 (17)	0.3067 (3)	0.073 (3)
C (7B)	0.466 (4)	0.485 (6)	0.3112 (9)	0.073 (3)
C (8A)	0.4900 (11)	0.6552 (19)	0.3155 (3)	0.078 (4)
C (8B)	0.534 (4)	0.650 (8)	0.3207 (12)	0.078 (4)
C (9A)	0.7070 (10)	0.0092 (19)	0.6374 (3)	0.063 (3)
C (9B)	0.7585 (18)	0.012 (3)	0.6317 (6)	0.063 (3)
C (10A)	0.7615 (9)	0.1934 (17)	0.6446 (3)	0.055 (2)
C (10B)	0.7089 (16)	0.194 (3)	0.6470 (5)	0.055 (2)
F (1)	0.6689 (5)	0.5724 (12)	0.77127 (18)	0.130 (2)
F (2)	0.7456 (4)	0.6035 (8)	0.70209 (12)	0.0980 (16)
F (3)	0.6529 (4)	0.9050 (11)	0.73017 (15)	0.121 (2)
S (1)	0.54534 (11)	0.1878 (2)	0.42465 (4)	0.0508 (4)
S (2)	0.58553 (12)	0.6087 (2)	0.44315 (4)	0.0559 (4)
S (3)	0.62719 (11)	0.0605 (2)	0.51244 (4)	0.0515 (4)
S (4)	0.65138 (11)	0.4844 (2)	0.53330 (4)	0.0517 (4)
S (5)	0.48807 (15)	0.2598 (3)	0.33991 (4)	0.0714 (5)
S (6)	0.53865 (15)	0.7596 (3)	0.36279 (5)	0.0734 (5)
S (7)	0.70624 (18)	-0.0926 (3)	0.58855 (5)	0.0857 (7)
S (8)	0.72328 (11)	0.4110 (2)	0.61591 (4)	0.0543 (4)
Ta (1)	0.750000	0.750000	0.750000	0.0678 (2)
P (1)	0.750000	0.750000	0.750000	0.0678 (2)

### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.356 (7)	C (7B) - C (8B)	1.52 (7)
C (1) - S (1)	1.735 (5)	C (7B) - S (5)	1.80 (4)
C (1) - S (2)	1.745 (6)	C (8A) - S (6)	1.839 (11)
C (2) - S (4)	1.737 (5)	C (8B) - S (6)	1.59 (5)
C (2) - S (3)	1.739 (5)	C (9A) - C (10A)	1.486 (19)
C (3) - C (4)	1.355 (8)	C (9A) - S (7)	1.775 (11)
C (3) - S (5)	1.741 (5)	C (9B) - C (10B)	1.53 (3)
C (3) - S (1)	1.750 (5)	C (9B) - S (7)	1.75 (2)
C (4) - S (2)	1.737 (5)	C (10A) - S (8)	1.815 (11)
C (4) - S (6)	1.737 (6)	C (10B) - S (8)	1.81 (2)
C (5) - C (6)	1.340 (8)	F (1) - P (1)	1.871 (6)
C (5) - S (7)	1.728 (6)	F (1) - Ta (1)	1.871 (6)
C (5) - S (3)	1.752 (5)	F (2) - P (1)	1.880 (4)
C (6) - S (8)	1.744 (5)	F (2) - Ta (1)	1.880 (4)
C (6) - S (4)	1.750 (5)	F (3) - P (1)	1.868 (6)
C (7A) - C (8A)	1.512 (19)	F (3) - Ta (1)	1.868 (6)
C (7A) - S (5)	1.792 (10)		

#### 4.25. Données cristallographiques de (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> S <sub>16</sub> Ta <sub>2</sub>
Formula weight	1444.11
Temperature	295.5(3) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.2558(2) Å    alpha = 80.069(4) deg. b = 9.8754(4) Å    beta = 85.341(3) deg. c = 12.7497(5) Å    gamma = 79.823(3) deg.
Volume	1006.41(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.383 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.562 mm <sup>-1</sup>
F(000)	688
Crystal size	0.329 x 0.062 x 0.031 mm
Theta range for data collection	3.524 to 76.193 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	7612 / 4063 [R(int) = 0.0206]
Completeness to theta = 73.000	98.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.735 and 0.090
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4063 / 1 / 283
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sub>2</sub> = 0.0860 [3952 Fo]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0321, wR <sub>2</sub> = 0.0866
Extinction coefficient	0.00175(14)
Largest diff. peak and hole	1.874 and -1.436 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U (eq)
C (1)	0.8493 (5)	0.4075 (4)	0.5436 (3)	0.0345 (7)
C (2)	0.8780 (5)	0.3424 (4)	0.4544 (3)	0.0348 (7)
C (3)	0.7321 (5)	0.5649 (4)	0.6805 (3)	0.0343 (7)
C (4)	0.8476 (5)	0.4655 (4)	0.7319 (3)	0.0345 (7)
C (5)	0.8702 (5)	0.2727 (4)	0.2705 (3)	0.0350 (7)
C (6)	0.9842 (5)	0.1738 (4)	0.3229 (3)	0.0349 (7)
C (7A)	0.6817 (16)	0.6958 (12)	0.8573 (8)	0.053 (2)
C (7B)	0.6252 (17)	0.640 (2)	0.8762 (10)	0.048 (4)
C (8A)	0.7198 (14)	0.5471 (10)	0.9155 (6)	0.052 (3)
C (8B)	0.7993 (16)	0.5993 (13)	0.9083 (9)	0.039 (3)
C (9A)	0.915 (2)	0.1243 (14)	0.0971 (11)	0.048 (3)
C (9B)	0.852 (2)	0.0950 (12)	0.1387 (15)	0.054 (4)
C (10A)	0.959 (2)	0.0010 (12)	0.1843 (14)	0.050 (4)
C (10B)	1.027 (3)	0.0289 (15)	0.1531 (11)	0.058 (3)
C (11)	0.539 (2)	0.9681 (15)	0.4450 (11)	0.087 (4)
F (1)	0.3876 (9)	0.8229 (7)	1.0695 (6)	0.143 (3)
F (2)	0.7062 (8)	0.8367 (6)	1.0561 (4)	0.115 (2)
F (3)	0.7111 (8)	0.7690 (6)	1.2642 (5)	0.119 (2)
F (4)	0.3988 (9)	0.7537 (6)	1.2780 (6)	0.132 (3)
F (5)	0.5957 (5)	0.6072 (3)	1.1506 (3)	0.0730 (9)
F (6)	0.5075 (5)	0.9863 (3)	1.1850 (4)	0.0798 (11)
S (1)	0.70472 (12)	0.55520 (10)	0.54873 (7)	0.0381 (2)
S (2)	0.95347 (12)	0.34291 (9)	0.65757 (7)	0.0377 (2)
S (3)	0.77281 (12)	0.40384 (10)	0.34000 (7)	0.0379 (2)
S (4)	1.01694 (12)	0.19072 (10)	0.45268 (7)	0.0376 (2)
S (5)	0.60837 (14)	0.70506 (12)	0.72840 (9)	0.0466 (2)
S (6)	0.90303 (15)	0.44325 (12)	0.86311 (8)	0.0474 (2)
S (7)	0.80730 (16)	0.28055 (13)	0.14213 (8)	0.0499 (3)
S (8)	1.10038 (15)	0.02690 (12)	0.27916 (10)	0.0491 (3)
Ta (1)	0.54894 (2)	0.79761 (2)	1.16744 (2)	0.03906 (11)
Cl (1)	0.3769 (4)	0.9140 (3)	0.5064 (3)	0.1461 (14)

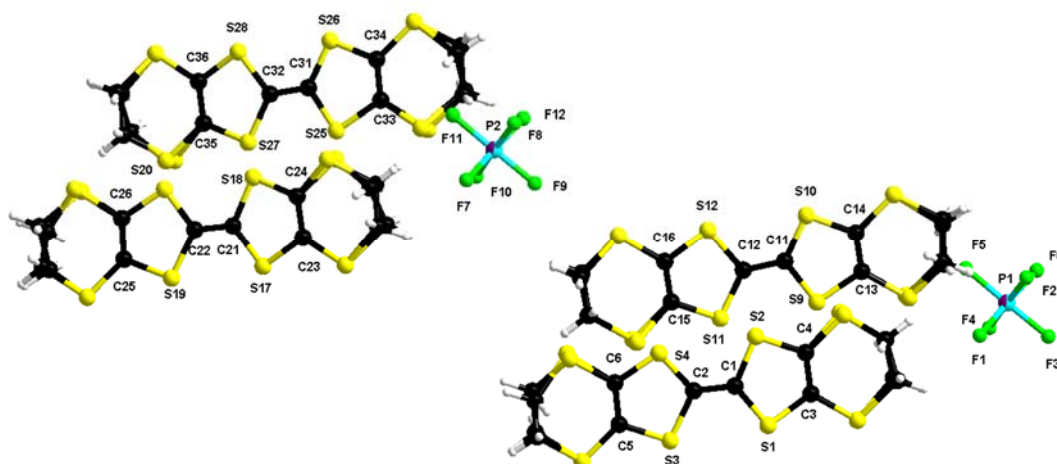
**Bond lengths [Å]**

C (1)–C (2)	1.386 (5)	C (7B)–S (5)	1.890 (14)
C (1)–S (2)	1.716 (4)	C (8A)–S (6)	1.820 (9)
C (1)–S (1)	1.721 (4)	C (8B)–S (6)	1.789 (11)
C (2)–S (4)	1.720 (4)	C (9A)–C (10A)	1.51 (2)
C (2)–S (3)	1.721 (4)	C (9A)–S (7)	1.799 (10)
C (3)–C (4)	1.361 (6)	C (9B)–C (10B)	1.49 (3)
C (3)–S (1)	1.735 (4)	C (9B)–S (7)	1.811 (11)
C (3)–S (5)	1.738 (4)	C (10A)–S (8)	1.826 (11)
C (4)–S (2)	1.736 (4)	C (10B)–S (8)	1.758 (13)
C (4)–S (6)	1.737 (4)	C (11)–Cl (1)	1.619 (19)
C (5)–C (6)	1.356 (6)	C (11)–Cl (1) #1	1.684 (17)
C (5)–S (3)	1.738 (4)	F (1)–Ta (1)	1.855 (5)
C (5)–S (7)	1.742 (4)	F (2)–Ta (1)	1.881 (4)
C (6)–S (4)	1.739 (4)	F (3)–Ta (1)	1.846 (4)
C (6)–S (8)	1.742 (4)	F (4)–Ta (1)	1.845 (4)
C (7A)–C (8A)	1.518 (14)	F (5)–Ta (1)	1.897 (3)
C (7A)–S (5)	1.779 (9)	F (6)–Ta (1)	1.883 (3)
C (7B)–C (8B)	1.493 (19)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z+1

#### 4.26. Données cristallographiques de $\delta_m$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TaF<sub>6</sub>)<sub>0.94</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.06</sub> à 200 K



Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> F <sub>12</sub> P <sub>1.14</sub> S <sub>32</sub> Ta <sub>0.86</sub>
Formula weight	1957.50
Temperature	200.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, F d d 2
Unit cell dimensions	a = 65.8146(15) Å    alpha = 90 deg. b = 29.6144(8) Å    beta = 90 deg. c = 13.2790(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	25881.6(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	16, 2.009 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.277 mm <sup>-1</sup>
F(000)	15550
Crystal size	0.215 x 0.149 x 0.061 mm - black prism
Theta range for data collection	3.273 to 76.301 deg.
Limiting indices	-82<=h<=63, -36<=k<=36, -14<=l<=16
Reflections collected / unique	21087 / 10433 [R(int) = 0.0290]
Completeness to theta = 76.301	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.50111
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10433 / 122 / 874
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.979
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.1042 [4789 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1340
Absolute structure parameter	0.49(3)
Largest diff. peak and hole	0.399 and -0.950 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.**  
**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.74863(16)	0.6846(3)	0.2204(9)	0.028(2)
C(2)	0.72935(17)	0.6715(4)	0.1980(10)	0.030(2)
C(3)	0.78503(15)	0.7118(3)	0.2208(9)	0.024(2)
C(4)	0.77999(18)	0.7093(4)	0.3193(12)	0.038(3)
C(5)	0.69553(13)	0.6564(3)	0.0957(10)	0.026(2)
C(6)	0.69135(18)	0.6486(4)	0.1963(10)	0.036(3)



C (7A)	0.8228 (3)	0.7440 (6)	0.2788 (16)	0.030 (3)
C (7B)	0.8261 (4)	0.7216 (10)	0.279 (3)	0.030 (3)
C (8A)	0.8180 (3)	0.7159 (6)	0.3749 (15)	0.032 (3)
C (8B)	0.8168 (5)	0.7414 (11)	0.370 (2)	0.032 (3)
C (9A)	0.6575 (3)	0.6298 (8)	0.0446 (18)	0.036 (4)
C (9B)	0.6550 (4)	0.6532 (12)	0.050 (3)	0.036 (4)
C (10A)	0.6512 (2)	0.6493 (8)	0.149 (2)	0.044 (4)
C (10B)	0.6547 (4)	0.6197 (12)	0.133 (3)	0.044 (4)
C (11)	0.77148 (14)	0.5790 (3)	0.5608 (10)	0.027 (2)
C (12)	0.75230 (13)	0.5664 (4)	0.5279 (10)	0.027 (2)
C (13)	0.80875 (14)	0.6011 (4)	0.5562 (11)	0.030 (3)
C (14)	0.80402 (16)	0.5925 (4)	0.6511 (10)	0.033 (3)
C (15)	0.72011 (17)	0.5420 (4)	0.4324 (10)	0.035 (3)
C (16)	0.71478 (16)	0.5377 (4)	0.5291 (10)	0.029 (2)
C (17A)	0.8487 (3)	0.6046 (8)	0.600 (2)	0.043 (4)
C (17B)	0.8484 (5)	0.5861 (11)	0.610 (3)	0.043 (4)
C (18A)	0.8448 (4)	0.6094 (8)	0.709 (2)	0.047 (5)
C (18B)	0.8445 (6)	0.6216 (13)	0.695 (3)	0.047 (5)
C (19A)	0.6806 (3)	0.5326 (7)	0.375 (2)	0.041 (5)
C (19B)	0.6823 (4)	0.5099 (12)	0.379 (3)	0.041 (5)
C (20A)	0.6759 (3)	0.5080 (6)	0.4689 (18)	0.037 (4)
C (20B)	0.6748 (4)	0.5341 (10)	0.475 (3)	0.037 (4)
C (21)	0.49847 (16)	0.5658 (3)	0.4711 (10)	0.029 (2)
C (22)	0.47928 (16)	0.5787 (4)	0.4465 (9)	0.029 (2)
C (23)	0.53528 (13)	0.5386 (3)	0.4704 (9)	0.022 (2)
C (24)	0.52969 (17)	0.5409 (4)	0.5692 (11)	0.035 (3)
C (25)	0.44542 (14)	0.5939 (4)	0.3470 (10)	0.028 (2)
C (26)	0.44137 (17)	0.6010 (4)	0.4458 (11)	0.036 (3)
C (27A)	0.5730 (2)	0.5069 (5)	0.5287 (16)	0.028 (3)
C (27B)	0.5760 (4)	0.5288 (9)	0.531 (2)	0.028 (3)
C (28A)	0.5680 (3)	0.5341 (6)	0.6254 (15)	0.034 (4)
C (28B)	0.5668 (5)	0.5095 (10)	0.620 (2)	0.034 (4)
C (29A)	0.4078 (3)	0.6210 (8)	0.2916 (19)	0.042 (4)
C (29B)	0.4054 (5)	0.5973 (13)	0.301 (3)	0.042 (4)
C (30A)	0.4014 (3)	0.5997 (8)	0.3994 (19)	0.042 (4)
C (30B)	0.4039 (4)	0.6264 (12)	0.383 (3)	0.042 (4)
C (31)	0.52147 (15)	0.6706 (3)	0.8091 (10)	0.027 (2)
C (32)	0.50225 (13)	0.6836 (4)	0.7783 (9)	0.028 (2)
C (33)	0.55899 (15)	0.6493 (4)	0.8068 (10)	0.030 (2)
C (34)	0.55410 (17)	0.6577 (4)	0.9025 (10)	0.033 (3)
C (35)	0.46995 (15)	0.7081 (4)	0.6826 (10)	0.030 (2)
C (36)	0.46471 (17)	0.7119 (4)	0.7797 (10)	0.031 (2)
C (37A)	0.5992 (3)	0.6616 (7)	0.8546 (17)	0.038 (4)
C (37B)	0.5998 (4)	0.6397 (11)	0.849 (3)	0.038 (4)
C (38A)	0.5944 (3)	0.6304 (6)	0.9482 (16)	0.029 (4)
C (38B)	0.5952 (4)	0.6460 (9)	0.965 (2)	0.029 (4)
C (39A)	0.4307 (3)	0.7188 (7)	0.625 (2)	0.041 (5)
C (39B)	0.4325 (4)	0.7407 (11)	0.631 (3)	0.041 (5)
C (40A)	0.4259 (2)	0.7418 (6)	0.7180 (16)	0.030 (3)
C (40B)	0.4253 (4)	0.7128 (9)	0.726 (2)	0.030 (3)
F (1)	0.86581 (14)	0.6893 (4)	0.4216 (11)	0.080 (4)
F (2)	0.88527 (14)	0.6888 (4)	0.5769 (13)	0.081 (4)
F (3)	0.89730 (12)	0.7302 (4)	0.4330 (11)	0.072 (3)
F (4)	0.86550 (15)	0.7714 (4)	0.4268 (15)	0.092 (5)
F (5)	0.85250 (15)	0.7302 (4)	0.5711 (10)	0.077 (3)
F (6)	0.88534 (14)	0.7710 (5)	0.5810 (11)	0.082 (4)
F (7)	0.61547 (15)	0.4786 (4)	0.6767 (15)	0.096 (5)
F (8)	0.63551 (13)	0.4790 (5)	0.8306 (11)	0.084 (4)
F (9)	0.64693 (13)	0.5198 (4)	0.6828 (11)	0.074 (4)
F (10)	0.61553 (14)	0.5611 (5)	0.6717 (12)	0.083 (4)
F (11)	0.60254 (15)	0.5194 (4)	0.8213 (10)	0.077 (3)

F (12)	0.63515 (15)	0.5612 (4)	0.8278 (13)	0.085 (4)
P (1)	0.87494 (2)	0.73014 (4)	0.50065 (16)	0.0457 (3)
P (2)	0.62496 (2)	0.51981 (4)	0.75063 (16)	0.0459 (3)
S (1)	0.76661 (4)	0.69733 (12)	0.1335 (2)	0.0370 (7)
S (2)	0.75568 (4)	0.68744 (10)	0.3466 (2)	0.0308 (6)
S (3)	0.72070 (4)	0.67118 (13)	0.0698 (3)	0.0409 (7)
S (4)	0.71098 (4)	0.65314 (9)	0.2815 (2)	0.0292 (6)
S (5)	0.80861 (4)	0.72667 (10)	0.1692 (3)	0.0339 (6)
S (6A)	0.79349 (8)	0.7294 (2)	0.4229 (5)	0.0410 (13)
S (6B)	0.79645 (11)	0.7092 (3)	0.4231 (7)	0.0305 (17)
S (7)	0.67962 (5)	0.65697 (15)	-0.0061 (3)	0.0489 (9)
S (8A)	0.66883 (7)	0.62677 (18)	0.2441 (5)	0.0331 (10)
S (8B)	0.66603 (11)	0.6489 (4)	0.2510 (7)	0.0414 (19)
S (9)	0.78876 (4)	0.59664 (9)	0.4686 (2)	0.0315 (6)
S (10)	0.77926 (4)	0.57925 (13)	0.6806 (2)	0.0391 (7)
S (11)	0.74407 (4)	0.56249 (9)	0.4046 (2)	0.0304 (6)
S (12)	0.73324 (4)	0.55275 (12)	0.6178 (3)	0.0375 (7)
S (13A)	0.83294 (11)	0.6122 (3)	0.5054 (8)	0.0582 (18)
S (13B)	0.83088 (19)	0.6244 (6)	0.5075 (13)	0.0582 (18)
S (14)	0.82026 (5)	0.59282 (15)	0.7570 (3)	0.0491 (9)
S (15A)	0.70683 (8)	0.5196 (2)	0.3283 (5)	0.0375 (12)
S (15B)	0.70365 (12)	0.5409 (3)	0.3292 (7)	0.0344 (17)
S (16)	0.69117 (4)	0.52333 (11)	0.5807 (3)	0.0362 (7)
S (17)	0.51655 (4)	0.55255 (12)	0.3838 (2)	0.0372 (7)
S (18)	0.50568 (4)	0.56263 (10)	0.5967 (2)	0.0311 (6)
S (19)	0.47074 (4)	0.57873 (13)	0.3200 (3)	0.0409 (7)
S (20)	0.46089 (4)	0.59673 (9)	0.5316 (2)	0.0292 (6)
S (21)	0.55866 (4)	0.52336 (10)	0.4194 (3)	0.0334 (6)
S (22A)	0.54348 (8)	0.5206 (2)	0.6732 (5)	0.0406 (13)
S (22B)	0.54647 (11)	0.5405 (3)	0.6730 (7)	0.0299 (17)
S (23)	0.42968 (5)	0.59309 (15)	0.2433 (3)	0.0484 (9)
S (24A)	0.41869 (7)	0.62316 (18)	0.4947 (4)	0.0327 (9)
S (24B)	0.41641 (11)	0.6014 (3)	0.5019 (7)	0.0327 (9)
S (25)	0.53877 (4)	0.65339 (9)	0.7187 (3)	0.0320 (6)
S (26)	0.52930 (4)	0.67070 (13)	0.9303 (2)	0.0393 (7)
S (27)	0.49411 (4)	0.68756 (9)	0.6547 (2)	0.0303 (6)
S (28)	0.48326 (4)	0.69719 (12)	0.8680 (3)	0.0380 (7)
S (29A)	0.58161 (7)	0.62768 (19)	0.7578 (5)	0.0390 (11)
S (29B)	0.58405 (12)	0.6477 (3)	0.7530 (9)	0.0390 (11)
S (30)	0.57033 (5)	0.65706 (15)	1.0065 (3)	0.0488 (9)
S (31A)	0.45675 (8)	0.7304 (2)	0.5782 (5)	0.0377 (11)
S (31B)	0.45358 (13)	0.7093 (3)	0.5787 (8)	0.0377 (11)
S (32)	0.44113 (4)	0.72659 (11)	0.8309 (3)	0.0361 (7)
Ta (1)	0.87494 (2)	0.73014 (4)	0.50065 (16)	0.0457 (3)
Ta (2)	0.62496 (2)	0.51981 (4)	0.75063 (16)	0.0459 (3)

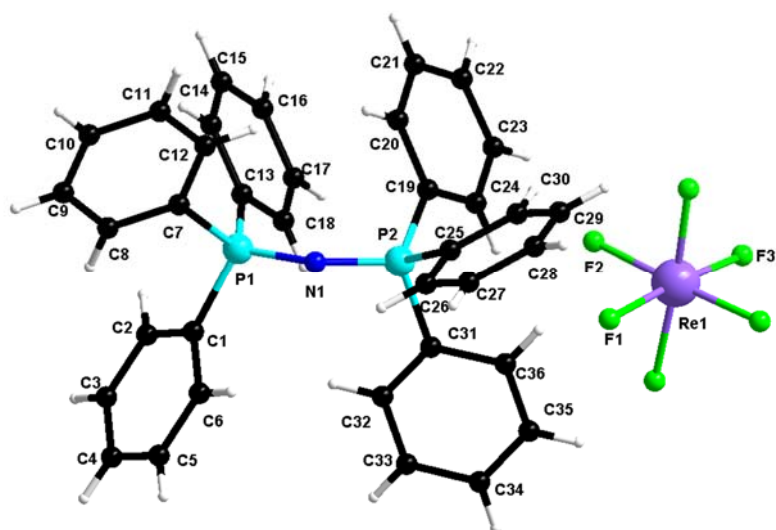
---

#### Bond lengths [Å]

C (1)–C (2)	1.359 (15)	C (23)–S (17)	1.735 (11)
C (1)–S (1)	1.695 (12)	C (23)–S (21)	1.741 (9)
C (1)–S (2)	1.741 (12)	C (24)–S (18)	1.745 (11)
C (2)–S (4)	1.729 (12)	C (24)–S (22A)	1.758 (15)
C (2)–S (3)	1.795 (13)	C (24)–S (22B)	1.766 (16)
C (3)–C (4)	1.352 (19)	C (25)–C (26)	1.355 (19)
C (3)–S (1)	1.731 (11)	C (25)–S (23)	1.723 (13)
C (3)–S (5)	1.752 (10)	C (25)–S (19)	1.763 (9)
C (4)–S (6A)	1.743 (16)	C (26)–S (20)	1.721 (12)
C (4)–S (6B)	1.754 (17)	C (26)–S (24A)	1.755 (12)

C (4) -S (2)	1.763 (11)	C (26) -S (24B)	1.804 (14)
C (5) -C (6)	1.383 (18)	C (27A) -C (28A)	1.55 (3)
C (5) -S (7)	1.710 (12)	C (27A) -S (21)	1.80 (2)
C (5) -S (3)	1.748 (9)	C (27B) -C (28B)	1.45 (5)
C (6) -S (4)	1.723 (12)	C (27B) -S (21)	1.88 (3)
C (6) -S (8A)	1.737 (13)	C (28A) -S (22A)	1.78 (2)
C (6) -S (8B)	1.818 (15)	C (28B) -S (22B)	1.77 (3)
C (7A) -C (8A)	1.56 (3)	C (29A) -C (30A)	1.62 (3)
C (7A) -S (5)	1.80 (2)	C (29A) -S (23)	1.78 (2)
C (7B) -C (8B)	1.47 (4)	C (29B) -C (30B)	1.39 (5)
C (7B) -S (5)	1.87 (3)	C (29B) -S (23)	1.78 (3)
C (8A) -S (6A)	1.78 (2)	C (30A) -S (24A)	1.84 (2)
C (8B) -S (6B)	1.79 (3)	C (30B) -S (24B)	1.93 (4)
C (9A) -C (10A)	1.56 (3)	C (31) -C (32)	1.384 (14)
C (9A) -S (7)	1.795 (19)	C (31) -S (26)	1.689 (14)
C (9B) -C (10B)	1.48 (5)	C (31) -S (25)	1.732 (12)
C (9B) -S (7)	1.79 (3)	C (32) -S (27)	1.731 (13)
C (10A) -S (8A)	1.84 (2)	C (32) -S (28)	1.773 (11)
C (10B) -S (8B)	1.94 (4)	C (33) -C (34)	1.334 (19)
C (11) -C (12)	1.387 (14)	C (33) -S (29A)	1.746 (12)
C (11) -S (10)	1.672 (13)	C (33) -S (25)	1.776 (12)
C (11) -S (9)	1.751 (12)	C (33) -S (29B)	1.798 (13)
C (12) -S (11)	1.728 (13)	C (34) -S (26)	1.717 (12)
C (12) -S (12)	1.779 (11)	C (34) -S (30)	1.746 (12)
C (13) -C (14)	1.32 (2)	C (35) -C (36)	1.340 (19)
C (13) -S (13B)	1.737 (17)	C (35) -S (27)	1.742 (11)
C (13) -S (13A)	1.761 (13)	C (35) -S (31B)	1.751 (15)
C (13) -S (9)	1.762 (12)	C (35) -S (31A)	1.765 (13)
C (14) -S (10)	1.721 (12)	C (36) -S (28)	1.748 (12)
C (14) -S (14)	1.767 (12)	C (36) -S (32)	1.750 (12)
C (15) -C (16)	1.337 (19)	C (37A) -C (38A)	1.58 (3)
C (15) -S (11)	1.730 (11)	C (37A) -S (29A)	2.00 (2)
C (15) -S (15B)	1.748 (15)	C (37B) -C (38B)	1.58 (5)
C (15) -S (15A)	1.764 (13)	C (37B) -S (29B)	1.66 (3)
C (16) -S (12)	1.750 (12)	C (38A) -S (30)	1.933 (18)
C (16) -S (16)	1.751 (11)	C (38B) -S (30)	1.76 (3)
C (17A) -C (18A)	1.47 (4)	C (39A) -C (40A)	1.45 (3)
C (17A) -S (13A)	1.65 (3)	C (39A) -S (31A)	1.856 (18)
C (17B) -C (18B)	1.56 (2)	C (39B) -C (40B)	1.58 (5)
C (17B) -S (13B)	2.12 (4)	C (39B) -S (31B)	1.81 (3)
C (18A) -S (14)	1.80 (3)	C (40A) -S (32)	1.860 (19)
C (18B) -S (14)	1.99 (4)	C (40B) -S (32)	1.78 (3)
C (19A) -C (20A)	1.47 (3)	F (1) -P (1)	1.711 (13)
C (19A) -S (15A)	1.873 (19)	F (2) -P (1)	1.728 (13)
C (19B) -C (20B)	1.54 (6)	F (3) -P (1)	1.725 (11)
C (19B) -S (15B)	1.80 (3)	F (4) -P (1)	1.685 (14)
C (20A) -S (16)	1.85 (2)	F (5) -P (1)	1.748 (11)
C (20B) -S (16)	1.80 (3)	F (6) -P (1)	1.753 (14)
C (21) -C (22)	1.359 (15)	F (7) -P (2)	1.686 (14)
C (21) -S (17)	1.708 (12)	F (8) -P (2)	1.751 (13)
C (21) -S (18)	1.737 (13)	F (9) -P (2)	1.704 (11)
C (22) -S (20)	1.739 (12)	F (10) -P (2)	1.726 (14)
C (22) -S (19)	1.772 (12)	F (11) -P (2)	1.748 (10)
C (23) -C (24)	1.365 (19)	F (12) -P (2)	1.734 (14)

#### 4.27. Données cristallographiques de $(\text{Ph}_3\text{-PNP-Ph}_3)_2\text{ReF}_6$



Empirical formula	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Re
Formula weight	Ou 2 (C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N P <sub>2</sub> ), F <sub>6</sub> Re
Temperature	1377.30
Wavelength	150.0(1) K
Crystal system, space group	1.54184 Å
Unit cell dimensions	Orthorhombic, P b c n
	a = 22.2024(5) Å    alpha = 90 deg.
	b = 12.8761(2) Å    beta = 90 deg.
	c = 20.9298(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	5983.4(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.529 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.520 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2780
Crystal size	0.466 x 0.043 x 0.027 mm
Theta range for data collection	3.969 to 72.715 deg.
Limiting indices	-27<=h<=26, -14<=k<=15, -24<=l<=25
Reflections collected / unique	16750 / 5832 [R(int) = 0.0410]
Completeness to theta = 72.715	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.83398
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5832 / 0 / 384
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0917 [4408 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1015
Largest diff. peak and hole	1.187 and -1.452 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.37334 (17)	0.4487 (3)	0.43175 (18)	0.0232 (8)
C (2)	0.42309 (19)	0.4275 (3)	0.39371 (19)	0.0281 (9)
C (3)	0.4470 (2)	0.3283 (3)	0.39089 (19)	0.0314 (9)
C (4)	0.4214 (2)	0.2495 (3)	0.4264 (2)	0.0363 (10)
C (5)	0.3728 (2)	0.2698 (4)	0.4656 (2)	0.0374 (11)
C (6)	0.3483 (2)	0.3687 (3)	0.4684 (2)	0.0307 (9)
C (7)	0.27756 (18)	0.5606 (3)	0.37050 (18)	0.0272 (9)
C (8)	0.2746 (2)	0.4766 (5)	0.3296 (3)	0.0502 (14)
C (9)	0.2283 (3)	0.4690 (5)	0.2849 (3)	0.0608 (17)
C (10)	0.1852 (2)	0.5441 (4)	0.2812 (2)	0.0451 (13)
C (11)	0.1877 (2)	0.6280 (4)	0.3217 (2)	0.0422 (11)
C (12)	0.2335 (2)	0.6369 (4)	0.3664 (2)	0.0348 (10)
C (13)	0.39213 (18)	0.6633 (3)	0.39977 (18)	0.0258 (8)
C (14)	0.3834 (2)	0.7219 (4)	0.3447 (2)	0.0329 (10)
C (15)	0.4247 (2)	0.7977 (4)	0.3274 (2)	0.0393 (11)
C (16)	0.4750 (2)	0.8145 (4)	0.3649 (2)	0.0380 (11)
C (17)	0.4844 (2)	0.7565 (3)	0.4198 (2)	0.0339 (10)
C (18)	0.44326 (18)	0.6808 (3)	0.43724 (19)	0.0274 (9)
C (19)	0.35646 (18)	0.7978 (3)	0.53793 (19)	0.0266 (9)
C (20)	0.3364 (2)	0.8535 (3)	0.4849 (2)	0.0307 (9)
C (21)	0.3654 (2)	0.9455 (3)	0.4677 (2)	0.0397 (11)
C (22)	0.4131 (2)	0.9810 (3)	0.5042 (3)	0.0422 (12)
C (23)	0.4317 (2)	0.9274 (4)	0.5581 (2)	0.0370 (10)
C (24)	0.40378 (18)	0.8353 (3)	0.5747 (2)	0.0295 (9)
C (25)	0.25048 (18)	0.7019 (3)	0.59490 (17)	0.0241 (8)
C (26)	0.20696 (19)	0.6252 (4)	0.5983 (2)	0.0306 (9)
C (27)	0.1553 (2)	0.6411 (4)	0.6345 (2)	0.0342 (10)
C (28)	0.1474 (2)	0.7332 (4)	0.6664 (2)	0.0398 (11)
C (29)	0.1905 (2)	0.8105 (4)	0.6637 (2)	0.0399 (11)
C (30)	0.2424 (2)	0.7952 (4)	0.6277 (2)	0.0333 (10)
C (31)	0.36510 (18)	0.6083 (3)	0.61500 (19)	0.0262 (9)
C (32)	0.39991 (19)	0.5233 (3)	0.5992 (2)	0.0308 (9)
C (33)	0.4315 (2)	0.4699 (4)	0.6458 (2)	0.0409 (11)
C (34)	0.4287 (2)	0.5027 (5)	0.7083 (3)	0.0504 (14)
C (35)	0.3968 (3)	0.5915 (6)	0.7240 (2)	0.0643 (19)
C (36)	0.3643 (2)	0.6443 (5)	0.6780 (2)	0.0478 (13)
F (1)	0.44299 (19)	0.8077 (4)	0.72475 (18)	0.0973 (16)
F (2)	0.53767 (14)	0.9269 (3)	0.66548 (14)	0.0552 (8)
F (3)	0.55584 (11)	1.0298 (2)	0.77960 (12)	0.0369 (6)
N (1)	0.30809 (15)	0.6046 (3)	0.49509 (15)	0.0260 (7)
P (1)	0.33692 (4)	0.57285 (8)	0.42873 (4)	0.0224 (2)
P (2)	0.32083 (4)	0.67494 (8)	0.55545 (4)	0.0222 (2)
Re (1)	0.500000	0.92407 (2)	0.750000	0.03269 (9)

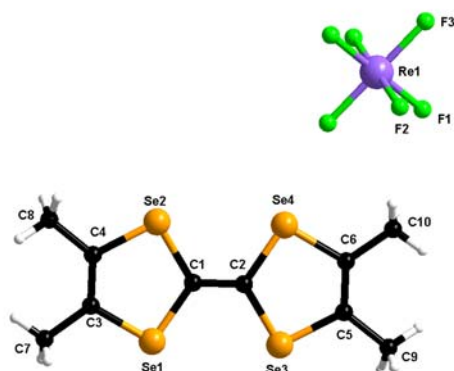
#### Bond lengths [Å]

C (1)–C (2)	1.389 (6)	C (20)–C (21)	1.395 (6)
C (1)–C (6)	1.399 (6)	C (20)–H (20)	0.9300
C (1)–P (1)	1.793 (4)	C (21)–C (22)	1.384 (7)
C (2)–C (3)	1.385 (6)	C (21)–H (21)	0.9300
C (3)–C (4)	1.379 (6)	C (22)–C (23)	1.384 (7)

C (3) -H (3)	0.9300	C (22) -H (22)	0.9300
C (4) -C (5)	1.381 (7)	C (23) -C (24)	1.383 (6)
C (4) -H (4)	0.9300	C (25) -C (26)	1.383 (6)
C (5) -C (6)	1.386 (6)	C (25) -C (30)	1.395 (6)
C (7) -C (8)	1.382 (6)	C (25) -P (2)	1.800 (4)
C (7) -C (12)	1.389 (6)	C (26) -C (27)	1.391 (6)
C (7) -P (1)	1.802 (4)	C (27) -C (28)	1.371 (7)
C (8) -C (9)	1.393 (7)	C (27) -H (27)	0.9300
C (8) -H (8)	0.9300	C (28) -C (29)	1.381 (7)
C (9) -C (10)	1.362 (8)	C (28) -H (28)	0.9300
C (9) -H (9)	0.9300	C (29) -C (30)	1.391 (6)
C (10) -C (11)	1.374 (7)	C (29) -H (29)	0.9300
C (10) -H (10)	0.9300	C (30) -H (30)	0.9300
C (11) -C (12)	1.387 (6)	C (31) -C (32)	1.381 (6)
C (13) -C (14)	1.392 (6)	C (31) -C (36)	1.397 (6)
C (13) -C (18)	1.398 (6)	C (31) -P (2)	1.804 (4)
C (13) -P (1)	1.796 (4)	C (32) -C (33)	1.384 (6)
C (14) -C (15)	1.388 (6)	C (32) -H (32)	0.9300
C (14) -H (14)	0.9300	C (33) -C (34)	1.377 (8)
C (15) -C (16)	1.381 (7)	C (33) -H (33)	0.9300
C (15) -H (15)	0.9300	C (34) -C (35)	1.384 (8)
C (16) -C (17)	1.386 (7)	C (34) -H (34)	0.9300
C (16) -H (16)	0.9300	C (35) -C (36)	1.381 (7)
C (17) -C (18)	1.385 (6)	F (1) -Re (1)	2.031 (3)
C (19) -C (24)	1.389 (6)	F (2) -Re (1)	1.957 (3)
C (19) -C (20)	1.395 (6)	F (3) -Re (1)	1.943 (3)
C (19) -P (2)	1.806 (4)	N (1) -P (2)	1.580 (3)
		N (1) -P (1)	1.583 (3)

---

4.28. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 150 K. 1ère phase obtenue à partir de (Ph<sub>3</sub>-PNP-Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Re<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1196.27
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1590(8) Å    alpha = 83.280(10) deg. b = 7.7410(10) Å    beta = 87.150(10) deg. c = 13.706(3) Å    gamma = 70.190(10) deg.
Volume	709.7(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.799 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	14.589 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.24 x 0.06 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.884 to 29.027 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	18092 / 3773 [R(int) = 0.0394]
Completeness to theta = 29.027	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.558 and 0.290
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3773 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0656 [3297 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0697
Largest diff. peak and hole	1.571 and -1.273 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

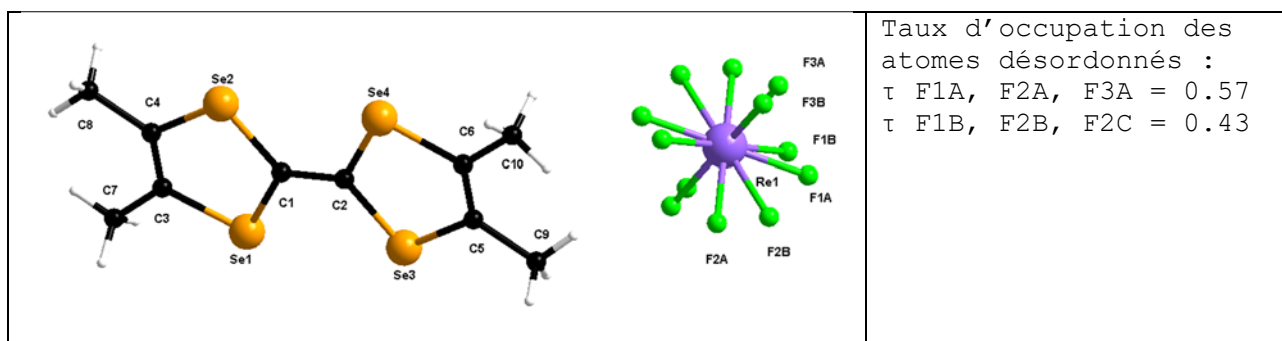
	x	y	z	U(eq)
C (1)	0.2535 (6)	0.4920 (5)	0.4951 (3)	0.0154 (8)
C (2)	0.2815 (6)	0.4288 (5)	0.4054 (3)	0.0160 (8)
C (3)	0.2298 (6)	0.5300 (6)	0.6952 (3)	0.0179 (8)
C (4)	0.1691 (6)	0.7049 (6)	0.6518 (3)	0.0184 (8)
C (5)	0.3718 (6)	0.2162 (6)	0.2491 (3)	0.0188 (8)
C (6)	0.3105 (6)	0.3909 (6)	0.2059 (3)	0.0184 (8)
C (7)	0.2434 (7)	0.4678 (6)	0.8029 (3)	0.0218 (9)
C (8)	0.1016 (7)	0.8777 (6)	0.7019 (3)	0.0228 (9)
C (9)	0.4436 (7)	0.0426 (6)	0.1974 (3)	0.0227 (9)
C (10)	0.3007 (7)	0.4486 (6)	0.0974 (3)	0.0236 (9)
F (1)	-0.0315 (6)	0.8038 (5)	-0.0573 (3)	0.0514 (9)
F (2)	0.2743 (6)	0.8840 (6)	-0.0043 (4)	0.0686 (12)
F (3)	0.0058 (7)	1.1265 (5)	-0.1247 (3)	0.0619 (12)
Se (1)	0.30243 (6)	0.33473 (6)	0.61324 (3)	0.01714 (9)
Se (2)	0.16317 (6)	0.74577 (5)	0.51210 (3)	0.01685 (9)
Se (3)	0.37314 (6)	0.17533 (5)	0.38854 (3)	0.01635 (9)
Se (4)	0.22628 (6)	0.58671 (5)	0.28703 (3)	0.01633 (9)
Re (1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.02056 (8)

**Bond lengths [Å]**

C (1) - C (2)	1.357 (6)	C (7) - H (7A)	0.9600
C (1) - Se (1)	1.879 (4)	C (7) - H (7B)	0.9600
C (1) - Se (2)	1.888 (4)	C (7) - H (7C)	0.9600
C (2) - Se (4)	1.885 (4)	C (8) - H (8A)	0.9600
C (2) - Se (3)	1.885 (4)	C (8) - H (8B)	0.9600
C (3) - C (4)	1.347 (6)	C (8) - H (8C)	0.9600
C (3) - C (7)	1.496 (6)	C (9) - H (9A)	0.9600
C (3) - Se (1)	1.903 (4)	C (9) - H (9B)	0.9600
C (4) - C (8)	1.497 (6)	C (9) - H (9C)	0.9600
C (4) - Se (2)	1.904 (4)	C (10) - H (10A)	0.9600
C (5) - C (6)	1.345 (6)	C (10) - H (10B)	0.9600
C (5) - C (9)	1.515 (6)	C (10) - H (10C)	0.9600
C (5) - Se (3)	1.900 (4)	F (1) - Re (1)	1.872 (3)
C (6) - C (10)	1.500 (6)	F (2) - Re (1)	1.863 (4)
C (6) - Se (4)	1.899 (4)	F (3) - Re (1)	1.874 (3)



4.29. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 293 K. 2<sup>ère</sup> phase obtenue à partir de (PPh<sub>4</sub>)Re<sup>V</sup>F<sub>6</sub>



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
	2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> Re <sub>1</sub>
Formula weight	1196.27
Temperature	293.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2801(1) Å    alpha = 82.870(1) deg. b = 7.7196(1) Å    beta = 85.663(1) deg. c = 13.8269(2) Å    gamma = 71.495(1) deg.
Volume	730.65(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.719 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.983 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.356 x 0.096 x 0.054 mm
Theta range for data collection	6.079 to 76.589 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -9<=k<=9, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	27750 / 3031 [R(int) = 0.0634]
Completeness to theta = 67.684	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.10790
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3031 / 6 / 193
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.101
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0626 [3018 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0628
Extinction coefficient	0.0056(2)
Largest diff. peak and hole	0.901 and -0.839 e.Å <sup>-3</sup>

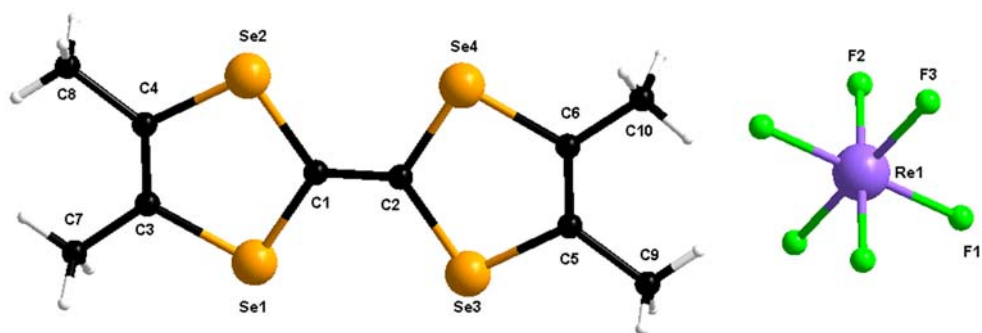
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.2523 (4)	0.4922 (4)	0.4955 (2)	0.0301 (6)
C (2)	0.2832 (4)	0.4284 (4)	0.4067 (2)	0.0297 (6)
C (3)	0.2193 (5)	0.5311 (5)	0.6928 (2)	0.0335 (6)
C (4)	0.1677 (5)	0.7038 (4)	0.6502 (2)	0.0334 (6)
C (5)	0.3714 (5)	0.2155 (4)	0.2528 (2)	0.0332 (6)
C (6)	0.3191 (5)	0.3882 (5)	0.2095 (2)	0.0344 (6)
C (7)	0.2261 (6)	0.4711 (6)	0.8003 (3)	0.0443 (8)
C (8)	0.1044 (6)	0.8754 (5)	0.7007 (3)	0.0448 (8)
C (9)	0.4366 (6)	0.0451 (5)	0.2014 (3)	0.0476 (8)
C (10)	0.3162 (7)	0.4434 (6)	0.1014 (3)	0.0484 (9)
F (1A)	-0.0238 (15)	0.7991 (9)	-0.0523 (6)	0.080 (3)
F (1B)	-0.131 (4)	0.834 (3)	-0.0060 (16)	0.147 (9)
F (2A)	0.2655 (9)	0.9001 (12)	-0.0079 (10)	0.098 (4)
F (2B)	0.212 (2)	0.8385 (19)	-0.0588 (8)	0.107 (6)
F (3A)	-0.076 (2)	1.1157 (14)	-0.1240 (7)	0.083 (3)
F (3B)	0.018 (3)	1.1252 (19)	-0.1239 (10)	0.071 (3)
Se (1)	0.29002 (5)	0.33668 (4)	0.61253 (2)	0.03521 (11)
Se (2)	0.17071 (5)	0.74341 (4)	0.51218 (2)	0.03419 (10)
Se (3)	0.36639 (5)	0.17677 (4)	0.39062 (2)	0.03300 (10)
Se (4)	0.24025 (5)	0.58376 (4)	0.28936 (2)	0.03251 (10)
Re (1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.03998 (10)

#### Bond lengths [Å]

C (1)–C (2)	1.355 (5)	C (8)–H (8A)	0.9600
C (1)–Se (1)	1.874 (3)	C (8)–H (8B)	0.9600
C (1)–Se (2)	1.878 (3)	C (8)–H (8C)	0.9600
C (2)–Se (4)	1.877 (3)	C (9)–H (9A)	0.9600
C (2)–Se (3)	1.879 (3)	C (9)–H (9B)	0.9600
C (3)–C (4)	1.336 (5)	C (9)–H (9C)	0.9600
C (3)–C (7)	1.501 (4)	C (10)–H (10A)	0.9600
C (3)–Se (1)	1.893 (3)	C (10)–H (10B)	0.9600
C (4)–C (8)	1.499 (4)	C (10)–H (10C)	0.9600
C (4)–Se (2)	1.895 (3)	F (1A)–F (1B)	0.96 (3)
C (5)–C (6)	1.339 (5)	F (1A)–Re (1)	1.851 (6)
C (5)–C (9)	1.498 (5)	F (1B)–Re (1)	1.836 (10)
C (5)–Se (3)	1.892 (3)	F (2A)–F (2B)	1.055 (14)
C (6)–C (10)	1.502 (5)	F (2A)–Re (1)	1.840 (6)
C (6)–Se (4)	1.896 (3)	F (2B)–Re (1)	1.856 (8)
C (7)–H (7A)	0.9600	F (3A)–F (3B)	0.717 (13)
C (7)–H (7B)	0.9600	F (3A)–Re (1)	1.869 (8)
C (7)–H (7C)	0.9600	F (3B)–Re (1)	1.877 (12)

#### 4.30. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 100 K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
	Ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> Re
Formula weight	1196.27
Temperature	100.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 7.1092(2) Å    alpha = 83.394(2) deg. b = 7.7203(2) Å    beta = 87.482(2) deg. c = 13.6665(3) Å    gamma = 70.051(3) deg.
Volume	700.39(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.836 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.846 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.356 x 0.096 x 0.054 mm
Theta range for data collection	3.255 to 76.288 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	12531 / 2867 [R(int) = 0.0324]
Completeness to theta = 75.000	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.19629
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2867 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.169
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0311, wR <sub>2</sub> = 0.0840 [2854 Fo]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0317, wR <sub>2</sub> = 0.0846
Largest diff. peak and hole	1.118 and -1.489 e.Å <sup>-3</sup>

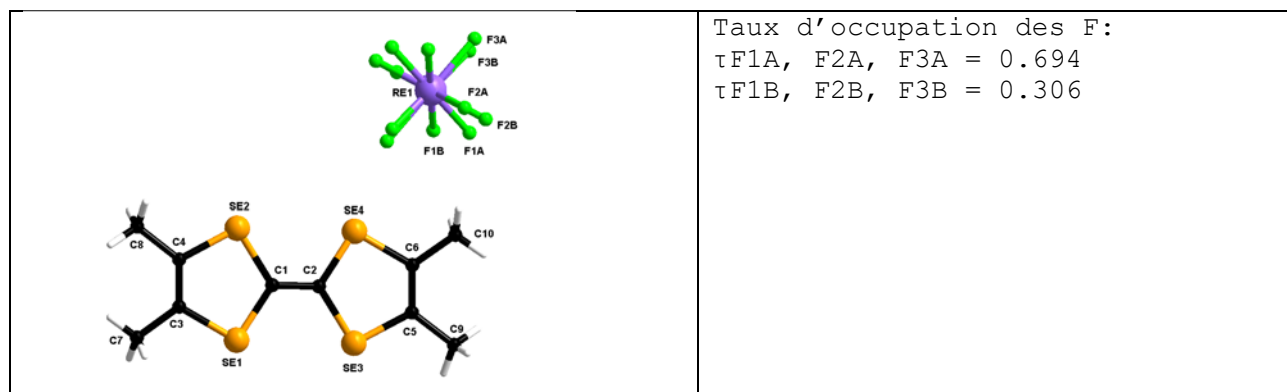
Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2536(7)	0.4915(6)	0.4941(4)	0.0134(9)
C(2)	0.2818(7)	0.4282(6)	0.4053(4)	0.0133(9)
C(3)	0.2320(7)	0.5300(7)	0.6946(3)	0.0146(9)
C(4)	0.1699(7)	0.7043(6)	0.6521(3)	0.0138(9)
C(5)	0.3723(7)	0.2167(7)	0.2485(4)	0.0152(9)
C(6)	0.3085(7)	0.3909(7)	0.2049(4)	0.0154(9)
C(7)	0.2465(8)	0.4684(7)	0.8028(4)	0.0167(9)
C(8)	0.1013(8)	0.8797(7)	0.7022(4)	0.0172(9)
C(9)	0.4445(8)	0.0433(7)	0.1964(4)	0.0190(10)
C(10)	0.2969(8)	0.4496(7)	0.0962(4)	0.0206(10)
F(1)	-0.0301(6)	0.8040(5)	-0.0595(3)	0.0313(7)
F(2)	0.2789(5)	0.8843(5)	-0.0013(3)	0.0351(8)
F(3)	0.0138(6)	1.1292(5)	-0.1248(2)	0.0333(8)
Se(1)	0.30521(7)	0.33400(6)	0.61305(4)	0.01342(13)
Se(2)	0.16190(7)	0.74595(6)	0.51185(4)	0.01314(13)
Se(3)	0.37449(7)	0.17456(6)	0.38796(3)	0.01278(13)
Se(4)	0.22321(7)	0.58693(6)	0.28667(4)	0.01270(13)
Re(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.01470(11)

#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.341(8)	C(7)-H(7A)	0.9600
C(1)-Se(1)	1.884(5)	C(7)-H(7B)	0.9600
C(1)-Se(2)	1.888(5)	C(7)-H(7C)	0.9600
C(2)-Se(3)	1.881(5)	C(8)-H(8A)	0.9600
C(2)-Se(4)	1.886(5)	C(8)-H(8B)	0.9600
C(3)-C(4)	1.334(7)	C(8)-H(8C)	0.9600
C(3)-C(7)	1.497(6)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(3)-Se(1)	1.898(5)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(4)-C(8)	1.508(7)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(4)-Se(2)	1.906(5)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(5)-C(6)	1.339(7)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(5)-C(9)	1.510(7)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(5)-Se(3)	1.896(5)	F(1)-Re(1)	1.875(3)
C(6)-C(10)	1.500(7)	F(2)-Re(1)	1.876(3)
C(6)-Se(4)	1.900(5)	F(3)-Re(1)	1.890(3)

### 4.31. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 313 K



Taux d'occupation des F:

$\tau_{F1A, F2A, F3A} = 0.694$

$\tau_{F1B, F2B, F3B} = 0.306$

Empirical formula

C<sub>20</sub> H<sub>24</sub> F<sub>6</sub> Re Se<sub>8</sub>

Ou 2 (C<sub>10</sub> H<sub>12</sub> Se<sub>4</sub>), F<sub>6</sub> Re

Formula weight

1196.27

Temperature

313.0(1) K

Wavelength

1.54184 Å

Crystal system, space group

Triclinic, P -1

Unit cell dimensions

a = 7.2944(8) Å    alpha = 82.908(8) deg.  
 b = 7.6944(8) Å    beta = 85.734(8) deg.  
 c = 13.853(1) Å    gamma = 71.62(1) deg.

Volume

731.70(13) Å<sup>3</sup>

Z, Calculated density

1, 2.715 Mg/m<sup>3</sup>

Absorption coefficient

19.954 mm<sup>-1</sup>

F(000)

545

Crystal size

0.326 x 0.046 x 0.038 mm

Theta range for data collection

3.217 to 73.502 deg.

Limiting indices

-8 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 16

Reflections collected / unique

4414 / 2790 [R(int) = 0.0233]

Completeness to theta = 67.684

98.6 %

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

1.0000 and 0.5959

Refinement method

Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>

Data / restraints / parameters

2790 / 0 / 174

Goodness-of-fit on F<sup>2</sup>

1.044

Final R indices [I > 2σ(I)]

R<sub>1</sub> = 0.0345, wR<sub>2</sub> = 0.0948 [2551 Fo]

R indices (all data)

R<sub>1</sub> = 0.0383, wR<sub>2</sub> = 0.0982

Largest diff. peak and hole

0.880 and -1.100 e.Å<sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2527 (7)	0.4920 (7)	0.4953 (4)	0.0401 (10)
C(2)	0.2834 (7)	0.4286 (7)	0.4071 (4)	0.0405 (10)
C(3)	0.2184 (8)	0.5312 (8)	0.6926 (4)	0.0438 (11)
C(4)	0.1689 (7)	0.7036 (7)	0.6509 (4)	0.0403 (10)
C(5)	0.3713 (8)	0.2154 (7)	0.2526 (4)	0.0440 (11)
C(6)	0.3187 (8)	0.3882 (8)	0.2094 (4)	0.0446 (11)
C(7)	0.2244 (9)	0.4727 (9)	0.8008 (4)	0.0511 (13)
C(8)	0.1040 (9)	0.8765 (8)	0.7017 (4)	0.0509 (13)
C(9)	0.4361 (10)	0.0445 (9)	0.2013 (5)	0.0583 (14)
C(10)	0.3174 (11)	0.4433 (10)	0.1011 (4)	0.0582 (15)
F(1A)	-0.0261 (19)	0.7942 (12)	-0.0495 (7)	0.117 (3)
F(1B)	-0.148 (4)	0.848 (3)	0.0042 (15)	0.117 (3)
F(2A)	0.2631 (15)	0.8938 (17)	-0.0184 (11)	0.143 (6)
F(2B)	0.190 (4)	0.825 (4)	-0.062 (3)	0.143 (6)
F(3A)	-0.020 (3)	1.1315 (16)	-0.1283 (9)	0.116 (6)
F(3B)	-0.082 (8)	1.094 (4)	-0.117 (2)	0.116 (6)
SE1	0.28950 (9)	0.33672 (7)	0.61235 (4)	0.04408 (16)
SE2	0.17107 (8)	0.74392 (7)	0.51219 (4)	0.04300 (16)
SE3	0.36596 (8)	0.17678 (7)	0.39064 (4)	0.04202 (16)
SE4	0.24087 (8)	0.58420 (7)	0.28946 (4)	0.04150 (15)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.05074 (14)

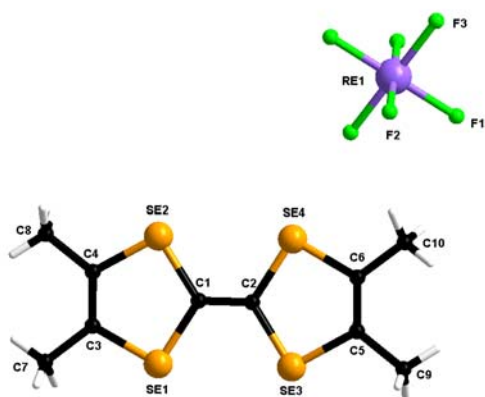
**Bond lengths [Å]**

C(1)-C(2)	1.348 (8)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(1)-SE1	1.874 (5)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(1)-SE2	1.879 (5)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(2)-SE3	1.877 (5)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(2)-SE4	1.883 (5)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(3)-C(4)	1.328 (8)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(3)-C(7)	1.510 (7)	F(1A)-F(1B)	1.12 (3)
C(3)-SE1	1.891 (6)	F(1A)-RE1	1.869 (8)
C(4)-C(8)	1.507 (7)	F(1B)-RE1	1.81 (2)
C(4)-SE2	1.908 (5)	F(2A)-F(2B)	1.11 (4)
C(5)-C(6)	1.337 (8)	F(2A)-RE1	1.846 (10)
C(5)-C(9)	1.498 (8)	F(2B)-RE1	1.85 (3)
C(5)-SE3	1.898 (5)	F(3A)-F(3B)	0.61 (5)
C(6)-C(10)	1.508 (7)	F(3A)-RE1	1.925 (11)
C(6)-SE4	1.899 (6)	F(3B)-RE1	1.76 (4)
C(7)-H(7A)	0.9600	RE1-F(3B) #1	1.76 (4)
C(7)-H(7B)	0.9600	RE1-F(1B) #1	1.81 (2)
C(7)-H(7C)	0.9600	RE1-F(2A) #1	1.846 (10)
C(8)-H(8A)	0.9600	RE1-F(2B) #1	1.85 (3)
C(8)-H(8B)	0.9600	RE1-F(1A) #1	1.869 (8)
C(8)-H(8C)	0.9600	RE1-F(3A) #1	1.925 (11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z

4.32. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 100 K après chauffage à 323 K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1196.27
Temperature	100.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1146(5) Å    alpha = 83.451(7) deg.
	b = 7.6976(6) Å    beta = 87.604(7) deg.
	c = 13.6564(12) Å    gamma = 70.012(7) deg.
Volume	698.26(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.845 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.909 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.326 x 0.046 x 0.038 mm
Theta range for data collection	3.257 to 74.150 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -13<=l<=16
Reflections collected / unique	4710 / 2690 [R(int) = 0.0266]
Completeness to theta = 67.684	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4853
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2690 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1031 [2621 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	1.417 and -2.409 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C (1)	0.2525 (9)	0.4929 (9)	0.4943 (4)	0.0192 (11)
C (2)	0.2808 (8)	0.4277 (8)	0.4044 (5)	0.0186 (11)
C (3)	0.2317 (9)	0.5306 (8)	0.6949 (4)	0.0175 (11)
C (4)	0.1683 (9)	0.7056 (8)	0.6522 (4)	0.0188 (11)
C (5)	0.3732 (9)	0.2158 (9)	0.2471 (5)	0.0205 (12)
C (6)	0.3096 (9)	0.3897 (8)	0.2043 (4)	0.0173 (11)
C (7)	0.2495 (9)	0.4676 (8)	0.8038 (4)	0.0181 (11)
C (8)	0.1027 (9)	0.8807 (8)	0.7026 (5)	0.0202 (12)
C (9)	0.4442 (10)	0.0410 (8)	0.1964 (5)	0.0217 (12)
C (10)	0.2946 (9)	0.4502 (8)	0.0956 (4)	0.0208 (12)
F (1)	-0.0312 (7)	0.8044 (6)	-0.0604 (3)	0.0342 (9)
F (2)	0.2786 (7)	0.8835 (6)	-0.0017 (4)	0.0394 (10)
F (3)	0.0139 (7)	1.1305 (6)	-0.1253 (3)	0.0353 (9)
SE1	0.30557 (9)	0.33392 (8)	0.61288 (4)	0.01718 (17)
SE2	0.16192 (9)	0.74650 (8)	0.51173 (4)	0.01684 (17)
SE3	0.37430 (9)	0.17405 (8)	0.38773 (4)	0.01673 (17)
SE4	0.22246 (9)	0.58707 (8)	0.28648 (4)	0.01662 (17)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.01991 (14)

#### Bond lengths [Å]

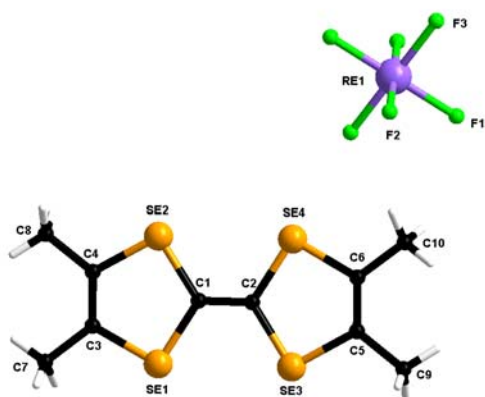
C (1)-C (2)	1.360 (9)	C (7)-H (7C)	0.9600
C (1)-SE2	1.875 (6)	C (8)-H (8A)	0.9600
C (1)-SE1	1.884 (6)	C (8)-H (8B)	0.9600
C (2)-SE3	1.873 (6)	C (8)-H (8C)	0.9600
C (2)-SE4	1.878 (6)	C (9)-H (9A)	0.9600
C (3)-C (4)	1.336 (8)	C (9)-H (9B)	0.9600
C (3)-C (7)	1.508 (8)	C (9)-H (9C)	0.9600
C (3)-SE1	1.901 (6)	C (10)-H (10A)	0.9600
C (4)-C (8)	1.505 (8)	C (10)-H (10B)	0.9600
C (4)-SE2	1.908 (6)	C (10)-H (10C)	0.9600
C (5)-C (6)	1.330 (8)	F (1)-RE1	1.877 (4)
C (5)-C (9)	1.504 (9)	F (2)-RE1	1.876 (4)
C (5)-SE3	1.911 (6)	F (3)-RE1	1.899 (4)
C (6)-C (10)	1.501 (8)	RE1-F (2) #1	1.876 (4)
C (6)-SE4	1.908 (6)	RE1-F (1) #1	1.877 (4)
C (7)-H (7A)	0.9600	RE1-F (3) #1	1.899 (4)
C (7)-H (7B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z



### 4.33. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 85 K après chauffage à 323 K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1196.27
Temperature	85.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1095(6) Å    alpha = 83.479(8) deg.
	b = 7.6869(7) Å    beta = 87.636(8) deg.
	c = 13.6364(14) Å    gamma = 70.221(8) deg.
Volume	696.72(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.851 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.955 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.326 x 0.046 x 0.038 mm
Theta range for data collection	3.262 to 72.869 deg.
Limiting indices	-7<=h<=8, -9<=k<=9, -13<=l<=15
Reflections collected / unique	4769 / 2656 [R(int) = 0.0385]
Completeness to theta = 67.684	98.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.525 and 0.157
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2656 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1516 [2465 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1563
Largest diff. peak and hole	3.160 and -2.890 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

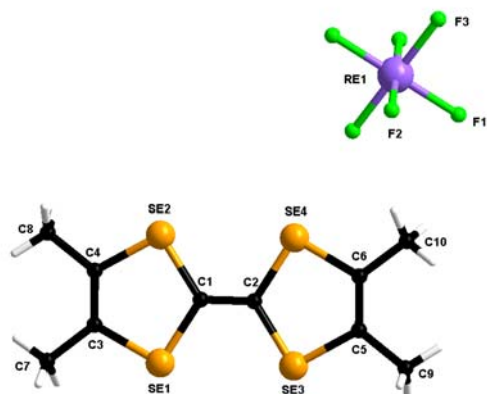
	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2520 (13)	0.4933 (12)	0.4938 (7)	0.0268 (17)
C(2)	0.2800 (13)	0.4287 (12)	0.4048 (7)	0.0270 (17)
C(3)	0.2317 (12)	0.5320 (12)	0.6962 (6)	0.0242 (16)
C(4)	0.1699 (14)	0.7061 (13)	0.6523 (6)	0.0271 (17)
C(5)	0.3732 (13)	0.2132 (13)	0.2471 (7)	0.0270 (17)
C(6)	0.3083 (12)	0.3893 (12)	0.2040 (7)	0.0244 (16)
C(7)	0.2483 (12)	0.4702 (12)	0.8040 (6)	0.0240 (16)
C(8)	0.1008 (14)	0.8824 (12)	0.7035 (7)	0.0259 (17)
C(9)	0.4449 (15)	0.0415 (14)	0.1970 (7)	0.0312 (19)
C(10)	0.2952 (14)	0.4492 (13)	0.0962 (7)	0.0304 (19)
F(1)	-0.0303 (10)	0.8039 (9)	-0.0604 (4)	0.0432 (13)
F(2)	0.2804 (10)	0.8818 (10)	-0.0014 (5)	0.0478 (15)
F(3)	0.0148 (11)	1.1307 (9)	-0.1257 (4)	0.0463 (15)
SE1	0.30608 (13)	0.33369 (12)	0.61291 (7)	0.0236 (3)
SE2	0.16210 (13)	0.74712 (12)	0.51167 (6)	0.0233 (3)
SE3	0.37400 (13)	0.17379 (12)	0.38772 (6)	0.0231 (2)
SE4	0.22193 (13)	0.58767 (12)	0.28630 (6)	0.0234 (2)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.0276 (2)

#### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.345 (14)	C(7)-H(7C)	0.9600
C(1)-SE2	1.878 (9)	C(8)-H(8A)	0.9600
C(1)-SE1	1.889 (9)	C(8)-H(8B)	0.9600
C(2)-SE4	1.881 (9)	C(8)-H(8C)	0.9600
C(2)-SE3	1.883 (9)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.336 (13)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(3)-C(7)	1.489 (12)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(3)-SE1	1.921 (9)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(4)-C(8)	1.517 (12)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(4)-SE2	1.908 (9)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(5)-C(6)	1.345 (13)	F(1)-RE1	1.875 (6)
C(5)-C(9)	1.480 (14)	F(2)-RE1	1.891 (7)
C(5)-SE3	1.907 (9)	F(3)-RE1	1.903 (6)
C(6)-C(10)	1.486 (12)	RE1-F(1) #1	1.875 (6)
C(6)-SE4	1.913 (8)	RE1-F(2) #1	1.891 (7)
C(7)-H(7A)	0.9600	RE1-F(3) #1	1.903 (6)
C(7)-H(7B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, -y+2, -z

4.34. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 150 K, cristal sans huile avant refroidissement la nuit à 150 K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1196.27
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1368(2) Å    alpha = 83.360(3) deg. b = 7.7174(3) Å    beta = 87.181(3) deg. c = 13.6931(5) Å    gamma = 70.211(4) deg.
Volume	704.84(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.818 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.714 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Theta range for data collection	3.249 to 72.527 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -16<=l<=11
Reflections collected / unique	4419 / 2671 [R(int) = 0.0318]
Completeness to theta = 69.000	98.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2671 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.077
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.1171
R indices (all data)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1175
Largest diff. peak and hole	1.859 and -2.431 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

---

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2526(9)	0.4907(9)	0.4947(5)	0.0126(12)
C(2)	0.2834(9)	0.4296(9)	0.4048(5)	0.0122(12)
C(3)	0.2291(10)	0.5303(9)	0.6945(5)	0.0150(13)
C(4)	0.1673(10)	0.7031(10)	0.6512(5)	0.0159(13)
C(5)	0.3729(10)	0.2164(9)	0.2490(5)	0.0139(13)
C(6)	0.3112(10)	0.3911(10)	0.2063(5)	0.0168(13)
C(7)	0.2433(12)	0.4673(10)	0.8029(5)	0.0212(15)
C(8)	0.1029(11)	0.8781(10)	0.7016(6)	0.0203(14)
C(9)	0.4434(12)	0.0426(10)	0.1972(5)	0.0219(15)
C(10)	0.3006(13)	0.4492(10)	0.0969(6)	0.0234(16)
F(1)	-0.0322(9)	0.8037(7)	-0.0578(4)	0.0430(13)
F(2)	0.2778(8)	0.8859(8)	-0.0045(5)	0.0505(16)
F(3)	0.0084(11)	1.1258(7)	-0.1251(4)	0.0514(17)
SE1	0.30244(10)	0.33430(9)	0.61299(5)	0.01474(19)
SE2	0.16325(10)	0.74551(9)	0.51203(5)	0.01448(19)
SE3	0.37321(10)	0.17476(9)	0.38846(5)	0.01398(19)
SE4	0.22673(10)	0.58634(9)	0.28726(5)	0.01385(19)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.01631(16)

---

#### Bond lengths [Å]

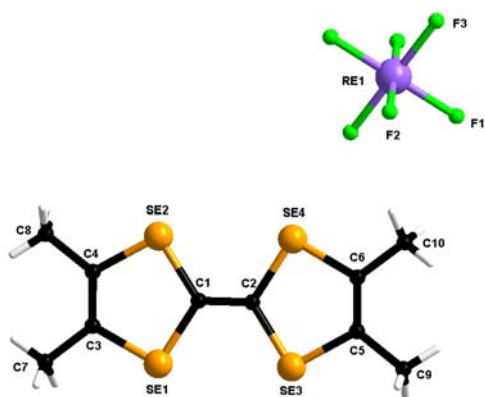
C(1)-C(2)	1.351(10)	C(7)-H(7C)	0.9600
C(1)-SE1	1.876(6)	C(8)-H(8A)	0.9600
C(1)-SE2	1.890(6)	C(8)-H(8B)	0.9600
C(2)-SE4	1.870(7)	C(8)-H(8C)	0.9600
C(2)-SE3	1.887(7)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.330(10)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(3)-C(7)	1.504(9)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(3)-SE1	1.899(7)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(4)-C(8)	1.508(9)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(4)-SE2	1.896(7)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(5)-C(6)	1.339(10)	F(1)-RE1	1.872(5)
C(5)-C(9)	1.511(10)	F(2)-RE1	1.879(5)
C(5)-SE3	1.900(7)	F(3)-RE1	1.877(5)
C(6)-C(10)	1.511(10)	RE1-F(1)#1	1.872(5)
C(6)-SE4	1.889(7)	RE1-F(3)#1	1.877(5)
C(7)-H(7A)	0.9600	RE1-F(2)#1	1.879(5)
C(7)-H(7B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z

---

#### 4.35. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReF<sub>6</sub> à 405 K



#### Désordre non traité mais visible

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1196.27
Temperature	405.0(3) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.3971(6) Å    alpha = 82.546(6) deg. b = 7.7437(6) Å    beta = 84.959(6) deg. c = 13.8490(9) Å    gamma = 72.195(7) deg.
Volume	747.93(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.656 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.521 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.372 x 0.057 x 0.043 mm
Theta range for data collection	3.223 to 72.701 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -9<=k<=8, -17<=l<=16
Reflections collected / unique	4701 / 2813 [R(int) = 0.0476]
Completeness to theta = 69.000	97.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.44800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2813 / 18 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1507 [2598 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1567
Largest diff. peak and hole	1.264 and -0.981 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

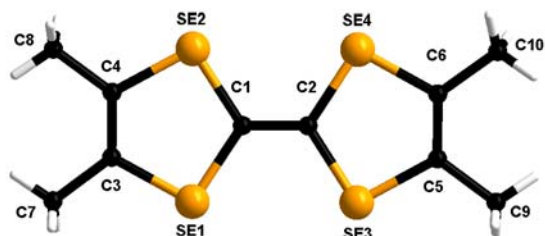
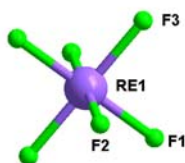
	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2524(9)	0.4904(9)	0.4955(5)	0.0546(13)
C(2)	0.2832(9)	0.4298(9)	0.4073(5)	0.0549(13)
C(3)	0.2159(9)	0.5310(11)	0.6929(5)	0.0598(14)
C(4)	0.1711(9)	0.7031(10)	0.6491(5)	0.0565(14)
C(5)	0.3686(10)	0.2151(9)	0.2536(5)	0.0569(14)
C(6)	0.3185(10)	0.3854(11)	0.2100(5)	0.0607(15)
C(7)	0.2195(13)	0.4769(14)	0.8004(6)	0.074(2)
C(8)	0.1080(13)	0.8727(12)	0.6987(7)	0.073(2)
C(9)	0.4331(15)	0.0472(13)	0.2041(7)	0.077(2)
C(10)	0.3227(14)	0.4388(14)	0.1024(6)	0.078(2)
F(1)	-0.046(3)	0.8027(18)	-0.0403(12)	0.209(7)
F(2)	0.240(2)	0.883(3)	-0.0311(16)	0.287(12)
F(3)	-0.040(2)	1.1194(12)	-0.1240(6)	0.165(5)
SE1	0.28434(11)	0.33905(9)	0.61266(5)	0.0616(2)
SE2	0.17515(11)	0.74103(9)	0.51105(6)	0.0600(2)
SE3	0.36126(11)	0.17799(9)	0.39199(5)	0.0584(2)
SE4	0.24504(11)	0.58021(9)	0.28911(5)	0.0580(2)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.0705(2)

**Bond lengths [Å]**

C(1)-C(2)	1.341(11)	C(7)-H(7C)	0.9600
C(1)-SE1	1.862(7)	C(8)-H(8A)	0.9600
C(1)-SE2	1.884(7)	C(8)-H(8B)	0.9600
C(2)-SE4	1.871(7)	C(8)-H(8C)	0.9600
C(2)-SE3	1.892(7)	C(9)-H(9A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.345(11)	C(9)-H(9B)	0.9600
C(3)-C(7)	1.494(11)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(3)-SE1	1.889(7)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(4)-C(8)	1.489(10)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(4)-SE2	1.895(7)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(5)-C(6)	1.332(10)	F(1)-RE1	1.827(10)
C(5)-C(9)	1.477(11)	F(2)-RE1	1.770(12)
C(5)-SE3	1.899(7)	F(3)-RE1	1.844(8)
C(6)-C(10)	1.495(11)	RE1-F(2)#1	1.770(12)
C(6)-SE4	1.896(7)	RE1-F(1)#1	1.827(10)
C(7)-H(7A)	0.9600	RE1-F(3)#1	1.844(8)
C(7)-H(7B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, -y+2, -z

4.36. Données cristallographiques de  $(\text{TMTSF})_2\text{ReF}_6$ , fragment de cristal chauffé à 440 K, refroidi à 150 K, cassé sur la boucle puis isolé à 150 K pour l'enregistrement



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> Re Se <sub>8</sub> ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> Re
Formula weight	1196.27
Temperature	298(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1435(5) Å    alpha = 83.357(5) deg. b = 7.7140(5) Å    beta = 87.090(5) deg. c = 13.7057(9) Å    gamma = 70.255(7) deg.
Volume	706.02(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.814 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.680 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545
Crystal size	0.119 x 0.073 x 0.058 mm
Theta range for data collection	3.247 to 72.239 deg.
Limiting indices	-8<=h<=6, -9<=k<=9, -16<=l<=15
Reflections collected / unique	4344 / 2663 [R(int) = 0.0308]
Completeness to theta = 68.000	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62250
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2663 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1321 [2543 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1337
Largest diff. peak and hole	2.592 and -2.156 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

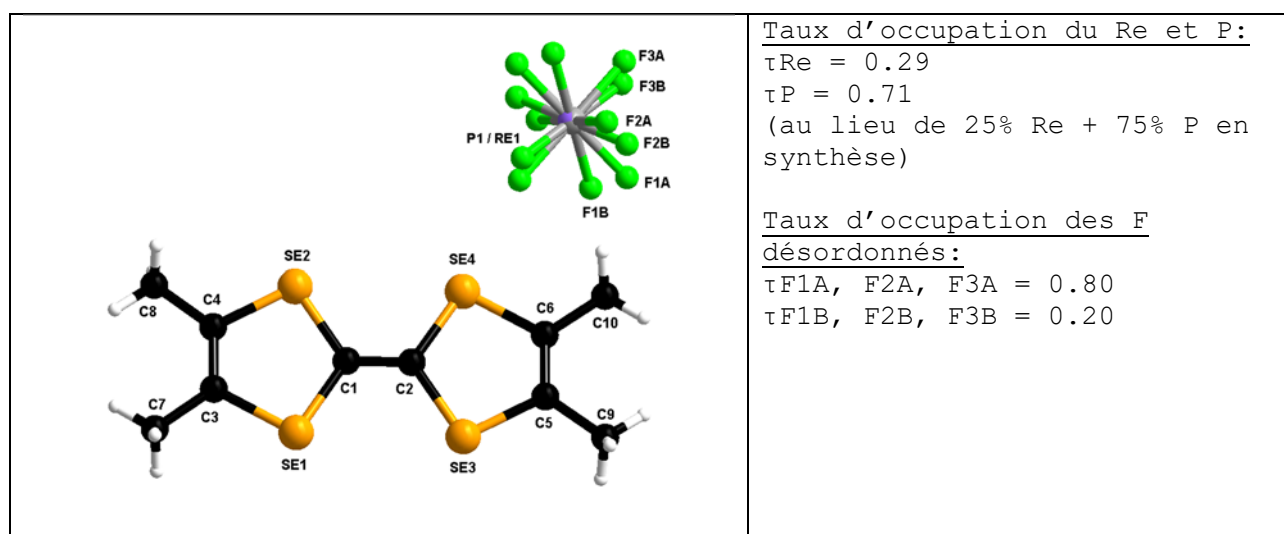
	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.2530 (10)	0.4916 (9)	0.4948 (5)	0.0201 (12)
C (2)	0.2800 (10)	0.4287 (9)	0.4048 (5)	0.0216 (13)
C (3)	0.2293 (10)	0.5308 (10)	0.6941 (5)	0.0215 (13)
C (4)	0.1679 (10)	0.7057 (9)	0.6513 (5)	0.0215 (13)
C (5)	0.3712 (10)	0.2159 (10)	0.2490 (5)	0.0232 (13)
C (6)	0.3112 (10)	0.3906 (9)	0.2061 (5)	0.0233 (14)
C (7)	0.2429 (11)	0.4691 (10)	0.8029 (5)	0.0242 (14)
C (8)	0.1029 (11)	0.8784 (10)	0.7026 (5)	0.0229 (13)
C (9)	0.4431 (12)	0.0426 (10)	0.1969 (6)	0.0286 (15)
C (10)	0.3013 (12)	0.4478 (11)	0.0965 (6)	0.0280 (15)
F (1)	-0.0298 (10)	-0.1977 (8)	-0.0583 (4)	0.0506 (13)
F (2)	0.2768 (9)	-0.1143 (9)	-0.0041 (5)	0.0591 (16)
F (3)	0.0086 (11)	0.1271 (8)	-0.1244 (4)	0.0547 (16)
Re (1)	0.000000	0.000000	0.000000	0.02358 (18)
Se (1)	0.30225 (10)	0.33439 (9)	0.61282 (5)	0.0214 (2)
Se (2)	0.16354 (10)	0.74579 (9)	0.51201 (5)	0.0208 (2)
Se (3)	0.37301 (10)	0.17486 (9)	0.38834 (5)	0.0204 (2)
Se (4)	0.22677 (10)	0.58648 (9)	0.28725 (5)	0.0203 (2)

#### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.359 (11)	C (7) - H (7A)	0.9600
C (1) - Se (1)	1.877 (7)	C (7) - H (7B)	0.9600
C (1) - Se (2)	1.885 (7)	C (7) - H (7C)	0.9600
C (2) - Se (4)	1.875 (7)	C (8) - H (8A)	0.9600
C (2) - Se (3)	1.880 (7)	C (8) - H (8B)	0.9600
C (3) - C (4)	1.341 (10)	C (8) - H (8C)	0.9600
C (3) - C (7)	1.510 (10)	C (9) - H (9A)	0.9600
C (3) - Se (1)	1.899 (7)	C (9) - H (9B)	0.9600
C (4) - C (8)	1.501 (9)	C (9) - H (9C)	0.9600
C (4) - Se (2)	1.898 (7)	C (10) - H (10A)	0.9600
C (5) - C (6)	1.341 (10)	C (10) - H (10B)	0.9600
C (5) - C (9)	1.510 (10)	C (10) - H (10C)	0.9600
C (5) - Se (3)	1.899 (7)	F (1) - Re (1)	1.878 (5)
C (6) - C (10)	1.513 (10)	F (2) - Re (1)	1.874 (6)
C (6) - Se (4)	1.895 (7)	F (3) - Re (1)	1.874 (5)



4.37. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>(ReF<sub>6</sub>)<sub>0.29</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>0.71</sub>



Taux d'occupation du Re et P:  
 $\tau_{\text{Re}} = 0.29$   
 $\tau_{\text{P}} = 0.71$   
 (au lieu de 25% Re + 75% P en synthèse)

Taux d'occupation des F désordonnés:  
 $\tau_{\text{F1A}}, \text{F2A}, \text{F3A} = 0.80$   
 $\tau_{\text{F1B}}, \text{F2B}, \text{F3B} = 0.20$

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.71</sub> Re <sub>0.29</sub> Se <sub>8</sub> Ou 2 (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> P <sub>0.71</sub> Re <sub>0.29</sub>
Formula weight	1086.06
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2826(4) Å    alpha = 83.232(3) deg. b = 7.7016(3) Å    beta = 86.170(4) deg. c = 13.5849(5) Å    gamma = 71.156(4) deg.
Volume	715.75(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.520 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	15.109 mm <sup>-1</sup>
F(000)	502
Crystal size	0.29 x 0.080 x 0.030 mm
Theta range for data collection	3.278 to 76.217 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -8<=k<=9, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	4951 / 2883 [R(int) = 0.0252]
Completeness to theta = 74.000	98.1 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.684 and 0.112
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2883 / 1 / 176
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.033
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0961 [2720 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0992
Largest diff. peak and hole	0.895 and -0.959 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.**  
**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2529(4)	0.4920(4)	0.4943(2)	0.0365(6)
C(2)	0.2809(4)	0.4295(4)	0.4059(2)	0.0350(6)
C(3)	0.2218(4)	0.5338(4)	0.6957(2)	0.0368(6)
C(4)	0.1690(4)	0.7073(4)	0.6524(2)	0.0377(6)
C(5)	0.3693(5)	0.2122(4)	0.2482(2)	0.0389(6)

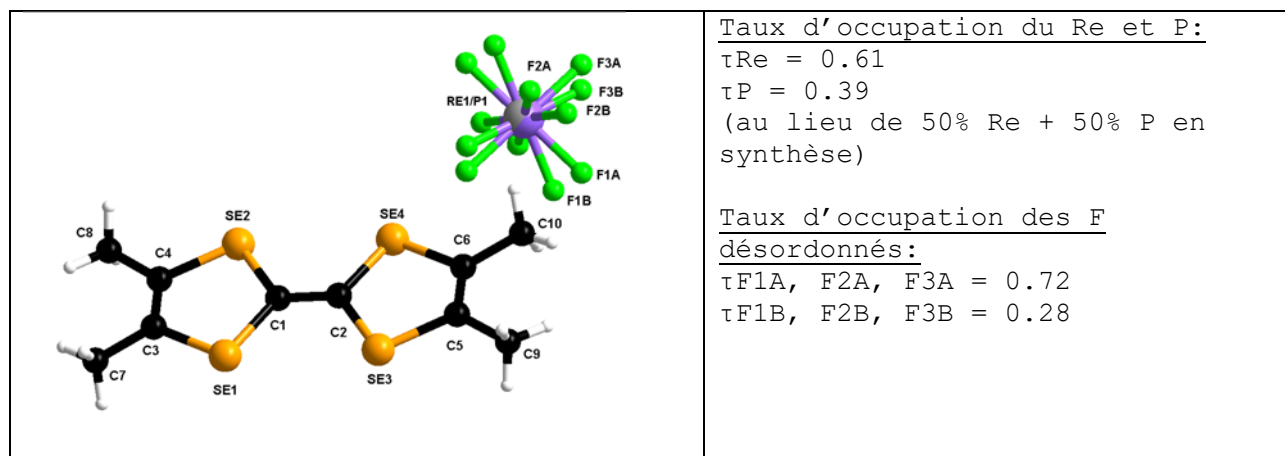
C (6)	0.3138 (5)	0.3856 (4)	0.2046 (2)	0.0393 (6)
C (7)	0.2304 (6)	0.4756 (6)	0.8048 (3)	0.0478 (8)
C (8)	0.1036 (6)	0.8793 (6)	0.7027 (3)	0.0496 (8)
C (9)	0.4360 (6)	0.0411 (5)	0.1962 (3)	0.0510 (8)
C (10)	0.3089 (7)	0.4386 (6)	0.0950 (3)	0.0529 (9)
F (1A)	-0.0333 (10)	0.8234 (7)	-0.0461 (4)	0.1006 (17)
F (1B)	-0.129 (4)	0.854 (3)	0.0013 (17)	0.1006 (17)
F (2A)	0.2337 (9)	0.8997 (10)	-0.0231 (7)	0.134 (3)
F (2B)	0.169 (4)	0.847 (4)	-0.045 (3)	0.134 (3)
F (3A)	-0.0240 (15)	1.1166 (8)	-0.1132 (5)	0.110 (3)
F (3B)	-0.084 (7)	1.081 (4)	-0.102 (2)	0.110 (3)
SE1	0.29267 (5)	0.33803 (4)	0.61408 (3)	0.03971 (13)
SE2	0.16909 (5)	0.74545 (4)	0.51184 (3)	0.03855 (13)
SE3	0.36700 (5)	0.17507 (4)	0.38872 (2)	0.03765 (13)
SE4	0.23586 (5)	0.58289 (4)	0.28540 (2)	0.03750 (13)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.0445 (2)
P (1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.0445 (2)

### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.325 (5)	F (2A) - P (1)	1.652 (6)
C (1) - SE1	1.877 (3)	F (2A) - RE1	1.652 (6)
C (1) - SE2	1.887 (3)	F (2B) - P (1)	1.55 (3)
C (2) - SE4	1.884 (3)	F (2B) - RE1	1.55 (3)
C (2) - SE3	1.893 (3)	F (3A) - F (3B)	0.59 (4)
C (3) - C (4)	1.339 (4)	F (3A) - P (1)	1.677 (6)
C (3) - C (7)	1.496 (5)	F (3A) - RE1	1.677 (6)
C (3) - SE1	1.894 (3)	F (3B) - P (1)	1.53 (4)
C (4) - C (8)	1.488 (5)	F (3B) - RE1	1.53 (4)
C (4) - SE2	1.897 (3)	RE1 - F (3B) #1	1.53 (4)
C (5) - C (6)	1.340 (4)	RE1 - F (2B) #1	1.55 (3)
C (5) - C (9)	1.494 (5)	RE1 - F (2A) #1	1.652 (6)
C (5) - SE3	1.896 (3)	RE1 - F (1A) #1	1.654 (4)
C (6) - C (10)	1.496 (5)	RE1 - F (3A) #1	1.677 (6)
C (6) - SE4	1.894 (3)	RE1 - F (1B) #1	1.68 (2)
F (1A) - F (1B)	0.91 (3)	P (1) - F (3B) #1	1.53 (4)
F (1A) - F (2B)	1.54 (3)	P (1) - F (2B) #1	1.55 (3)
F (1A) - P (1)	1.654 (4)	P (1) - F (2A) #1	1.652 (6)
F (1A) - RE1	1.654 (4)	P (1) - F (1A) #1	1.654 (4)
F (1B) - P (1)	1.68 (2)	P (1) - F (3A) #1	1.677 (6)
F (1B) - RE1	1.68 (2)	P (1) - F (1B) #1	1.68 (2)
F (2A) - F (2B)	0.80 (4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, -y+2, -z

4.38. Données cristallographiques de  $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_{0.61}(\text{PF}_6)_{0.39}$



Taux d'occupation du Re et P:

$\tau_{\text{Re}} = 0.61$   
 $\tau_{\text{P}} = 0.39$   
 (au lieu de 50% Re + 50% P en synthèse)

Taux d'occupation des F désordonnés:

$\tau_{\text{F1A}, \text{F2A}, \text{F3A}} = 0.72$   
 $\tau_{\text{F1B}, \text{F2B}, \text{F3B}} = 0.28$

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.39</sub> Re <sub>0.61</sub> Se <sub>8</sub>
	Ou 2 (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), F <sub>6</sub> P <sub>0.39</sub> Re <sub>0.61</sub>
Formula weight	1135.73
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2831(5) Å    alpha = 83.046(5) deg. b = 7.7156(4) Å    beta = 85.919(5) deg. c = 13.6736(10) Å    gamma = 71.272(5) deg.
Volume	721.91(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.612 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	17.344 mm <sup>-1</sup>
F(000)	522
Crystal size	0.359 x 0.042 x 0.012 mm
Theta range for data collection	3.258 to 72.770 deg.
Limiting indices	-9<=h<=7, -9<=k<=7, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	4403 / 2725 [R(int) = 0.0231]
Completeness to theta = 69.000	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.68697
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2725 / 1 / 176
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0722 [2467 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0748
Largest diff. peak and hole	0.767 and -0.782 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2526(5)	0.4923(5)	0.4950(3)	0.0339(7)
C(2)	0.2819(5)	0.4289(5)	0.4058(3)	0.0347(7)
C(3)	0.2210(6)	0.5322(6)	0.6947(3)	0.0378(8)
C(4)	0.1685(5)	0.7058(5)	0.6513(3)	0.0352(7)
C(5)	0.3699(6)	0.2137(5)	0.2503(3)	0.0379(8)
C(6)	0.3154(6)	0.3875(6)	0.2063(3)	0.0394(8)
C(7)	0.2289(7)	0.4749(7)	0.8032(3)	0.0477(10)
C(8)	0.1039(7)	0.8785(6)	0.7023(4)	0.0479(10)
C(9)	0.4387(7)	0.0422(6)	0.1981(4)	0.0509(10)
C(10)	0.3119(8)	0.4410(7)	0.0974(3)	0.0520(11)
F(1A)	-0.0321(13)	0.8106(9)	-0.0485(5)	0.099(2)
F(1B)	-0.126(3)	0.847(2)	-0.0001(14)	0.099(2)
F(2A)	0.2503(13)	0.9009(13)	-0.0143(8)	0.130(3)
F(2B)	0.198(4)	0.841(4)	-0.055(2)	0.130(3)
F(3A)	-0.016(2)	1.1216(15)	-0.1210(8)	0.112(4)
F(3B)	-0.089(6)	1.098(5)	-0.107(2)	0.112(4)
SE1	0.29186(6)	0.33756(6)	0.61359(3)	0.03973(13)
SE2	0.16964(6)	0.74441(5)	0.51196(3)	0.03860(13)
SE3	0.36671(6)	0.17602(5)	0.38946(3)	0.03743(13)
SE4	0.23708(6)	0.58309(5)	0.28689(3)	0.03714(13)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.04463(16)
P(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.04463(16)

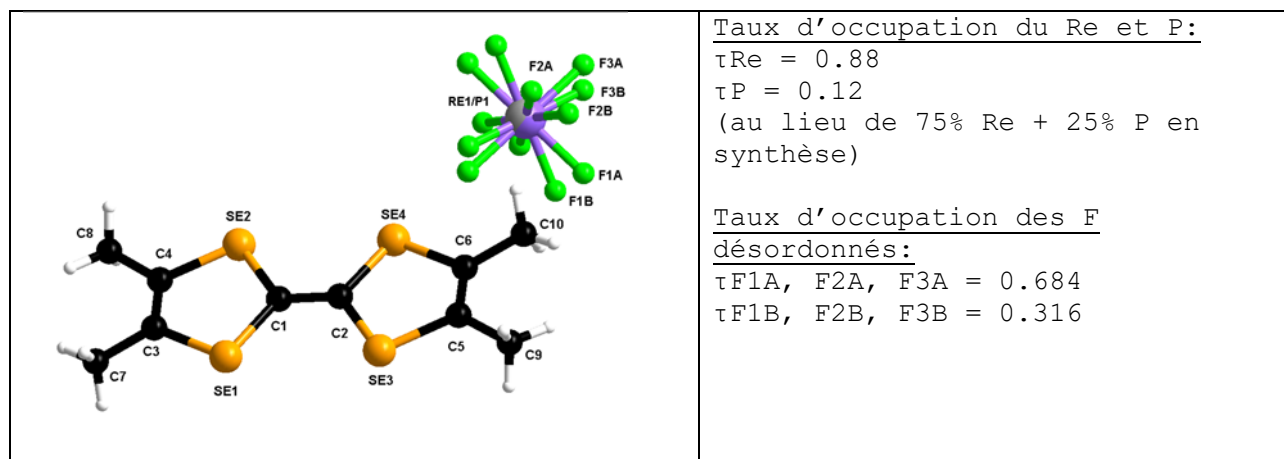
### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.346(6)	F(2A)-P(1)	1.742(8)
C(1)-SE1	1.875(4)	F(2A)-RE1	1.742(8)
C(1)-SE2	1.881(4)	F(2B)-P(1)	1.76(3)
C(2)-SE4	1.877(4)	F(2B)-RE1	1.76(3)
C(2)-SE3	1.884(4)	F(3A)-F(3B)	0.63(4)
C(3)-C(4)	1.343(6)	F(3A)-P(1)	1.792(10)
C(3)-C(7)	1.495(6)	F(3A)-RE1	1.792(10)
C(3)-SE1	1.891(4)	F(3B)-P(1)	1.64(4)
C(4)-C(8)	1.503(6)	F(3B)-RE1	1.64(4)
C(4)-SE2	1.893(4)	RE1-F(3B)#1	1.64(4)
C(5)-C(6)	1.347(6)	RE1-F(1B)#1	1.715(18)
C(5)-C(9)	1.504(6)	RE1-F(2A)#1	1.742(9)
C(5)-SE3	1.889(4)	RE1-F(2B)#1	1.76(3)
C(6)-C(10)	1.497(6)	RE1-F(1A)#1	1.762(6)
C(6)-SE4	1.891(4)	RE1-F(3A)#1	1.792(10)
F(1A)-F(1B)	0.92(2)	P(1)-F(3B)#1	1.64(4)
F(1A)-F(2B)	1.76(2)	P(1)-F(1B)#1	1.715(18)
F(1A)-P(1)	1.762(6)	P(1)-F(2A)#1	1.742(9)
F(1A)-RE1	1.762(6)	P(1)-F(2B)#1	1.76(3)
F(1B)-P(1)	1.715(18)	P(1)-F(1A)#1	1.762(6)
F(1B)-RE1	1.715(18)	P(1)-F(3A)#1	1.792(10)
F(2A)-F(2B)	0.93(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+2, -z

#### 4.39. Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_2(\text{ReF}_6)_{0.88}(\text{PF}_6)_{0.12}$



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> P <sub>0.12</sub> Re <sub>0.88</sub> Se <sub>8</sub>
Formula weight	1177.80
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2744(3) Å    alpha = 82.920(3) deg. b = 7.7171(3) Å    beta = 85.770(3) deg. c = 13.7844(5) Å    gamma = 71.376(4) deg.
Volume	727.22(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.689 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.204 mm <sup>-1</sup>
F(000)	538
Crystal size	0.367 x 0.048 x 0.034 mm
Theta range for data collection	3.233 to 72.563 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -16<=l<=14
Reflections collected / unique	4648 / 2764 [R(int) = 0.0209]
Completeness to theta = 70.000	98.0 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.766 and 0.114
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2764 / 1 / 176
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0695 [2644 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0703
Largest diff. peak and hole	0.649 and -0.967 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

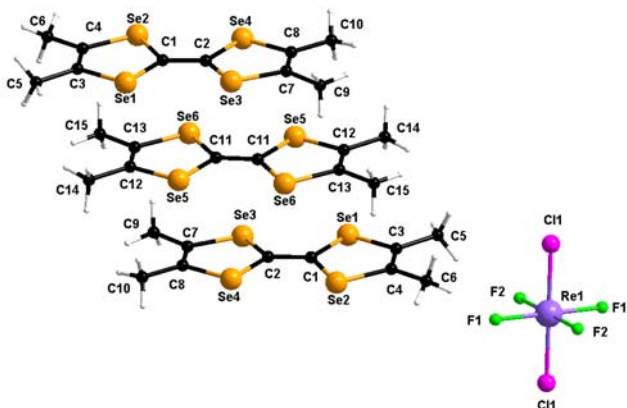
	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2525(5)	0.4919(5)	0.4954(3)	0.0321(6)
C(2)	0.2821(5)	0.4288(4)	0.4064(3)	0.0306(6)
C(3)	0.2194(5)	0.5311(5)	0.6938(3)	0.0354(7)
C(4)	0.1690(5)	0.7040(5)	0.6507(3)	0.0346(7)
C(5)	0.3707(5)	0.2147(5)	0.2516(3)	0.0351(7)
C(6)	0.3178(5)	0.3884(5)	0.2083(3)	0.0359(7)
C(7)	0.2266(7)	0.4719(6)	0.8011(3)	0.0466(9)
C(8)	0.1042(7)	0.8755(6)	0.7005(3)	0.0460(9)
C(9)	0.4372(7)	0.0449(6)	0.2003(3)	0.0481(9)
C(10)	0.3146(7)	0.4432(6)	0.1002(3)	0.0493(10)
F(1A)	-0.0295(12)	0.8007(8)	-0.0498(5)	0.0925(18)
F(1B)	-0.133(3)	0.8375(18)	-0.0009(10)	0.0925(18)
F(2A)	0.2626(10)	0.8971(11)	-0.0132(7)	0.115(3)
F(2B)	0.205(2)	0.836(3)	-0.0594(17)	0.115(3)
F(3A)	-0.0123(16)	1.1277(10)	-0.1261(5)	0.091(3)
F(3B)	-0.091(4)	1.100(3)	-0.1158(14)	0.091(3)
SE1	0.29093(6)	0.33676(5)	0.61288(3)	0.03625(12)
SE2	0.17014(6)	0.74386(5)	0.51224(3)	0.03524(12)
SE3	0.36669(6)	0.17636(5)	0.39023(3)	0.03420(12)
SE4	0.23897(5)	0.58383(5)	0.28871(3)	0.03379(12)
RE1	0.000000	1.000000	0.000000	0.04021(11)
P(1)	0.000000	1.000000	0.000000	0.04021(11)

### Bond lengths [Å]

C(1)-C(2)	1.352(5)	F(2A)-F(2B)	1.02(2)
C(1)-SE1	1.874(3)	F(2A)-P(1)	1.825(7)
C(1)-SE2	1.882(3)	F(2A)-RE1	1.825(7)
C(2)-SE4	1.876(3)	F(2B)-P(1)	1.835(18)
C(2)-SE3	1.883(3)	F(2B)-RE1	1.835(18)
C(3)-C(4)	1.339(5)	F(3A)-F(3B)	0.67(2)
C(3)-C(7)	1.493(5)	F(3A)-P(1)	1.882(7)
C(3)-SE1	1.895(4)	F(3A)-RE1	1.882(7)
C(4)-C(8)	1.491(5)	F(3B)-P(1)	1.76(2)
C(4)-SE2	1.895(4)	F(3B)-RE1	1.76(2)
C(5)-C(6)	1.344(5)	RE1-F(3B)#1	1.76(2)
C(5)-C(9)	1.492(5)	RE1-F(1B)#1	1.816(14)
C(5)-SE3	1.897(4)	RE1-F(2A)#1	1.825(7)
C(6)-C(10)	1.499(5)	RE1-F(2B)#1	1.835(18)
C(6)-SE4	1.897(4)	RE1-F(1A)#1	1.837(5)
F(1A)-F(1B)	0.970(16)	RE1-F(3A)#1	1.882(7)
F(1A)-P(1)	1.837(5)	P(1)-F(3B)#1	1.76(2)
F(1A)-RE1	1.837(5)	P(1)-F(1B)#1	1.816(14)
F(1B)-P(1)	1.816(14)	P(1)-F(2A)#1	1.825(7)
F(1B)-RE1	1.816(14)	P(1)-F(2B)#1	1.835(18)
		P(1)-F(1A)#1	1.837(5)
		P(1)-F(3A)#1	1.882(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, -y+2, -z

#### 4.40. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>3</sub>ReCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN



Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N Re Se <sub>12</sub>
	Ou 3(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Re, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
Formula weight	1718.26
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.9969(7) Å    alpha = 77.707(9) deg. b = 11.0720(10) Å    beta = 75.377(7) deg. c = 13.1710(10) Å    gamma = 73.420(10) deg.
Volume	1068.94(17) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.669 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	13.227 mm <sup>-1</sup>
F(000)	791
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.706 to 29.024 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -15<=k<=14, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	31590 / 5639 [R(int) = 0.0499]
Completeness to theta = 29.024	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.516 and 0.409
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5639 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0610 [4419 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0600, wR2 = 0.0672
Largest diff. peak and hole	0.895 and -1.003 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.4281(6)	0.1750(4)	0.4116(4)	0.0155(9)
C(2)	0.4901(6)	0.1667(4)	0.5032(3)	0.0146(9)
C(3)	0.2257(6)	0.1996(4)	0.2642(4)	0.0167(10)
C(4)	0.3950(6)	0.1788(4)	0.2081(4)	0.0185(10)
C(5)	0.0622(6)	0.2241(5)	0.2180(4)	0.0237(11)
C(6)	0.4470(7)	0.1777(5)	0.0904(4)	0.0227(11)
C(7)	0.5251(6)	0.1589(4)	0.7079(4)	0.0174(10)
C(8)	0.6931(6)	0.1420(4)	0.6513(4)	0.0186(10)
C(9)	0.4645(7)	0.1658(5)	0.8246(4)	0.0239(11)
C(10)	0.8595(6)	0.1258(5)	0.6910(4)	0.0232(11)
C(11)	0.5308(6)	0.4984(4)	0.5435(4)	0.0171(10)
C(12)	0.7369(7)	0.4720(5)	0.6921(4)	0.0238(11)
C(13)	0.5703(7)	0.4914(5)	0.7484(4)	0.0230(11)
C(14)	0.9044(7)	0.4510(6)	0.7344(5)	0.0332(13)
C(15)	0.5138(9)	0.4966(6)	0.8662(4)	0.0358(14)
F(1)	-0.2036(4)	-0.0070(3)	-0.0531(2)	0.0309(7)
F(2)	0.1421(4)	0.0118(4)	-0.1442(2)	0.0418(9)
Se(1)	0.18695(6)	0.20272(5)	0.41102(4)	0.01706(11)
Se(2)	0.58138(6)	0.15228(4)	0.28076(4)	0.01678(10)
Se(3)	0.33970(6)	0.17432(5)	0.63671(4)	0.01809(11)
Se(4)	0.73092(6)	0.13962(5)	0.50328(4)	0.01774(11)
Se(5)	0.77565(6)	0.47168(5)	0.54324(4)	0.01958(11)
Se(6)	0.37906(6)	0.51745(5)	0.67845(4)	0.02083(11)
Re(1)	0.000000	0.000000	0.000000	0.01869(8)
Cl(1)	-0.0964(3)	0.22054(17)	-0.01860(16)	0.0574(5)

### Bond lengths [Å]

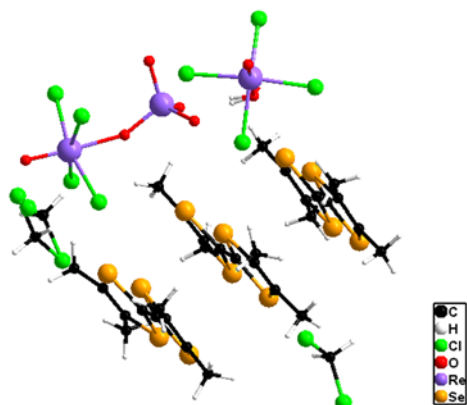
C(1)-C(2)	1.391(6)	C(9)-H(9C)	0.9600
C(1)-Se(2)	1.865(4)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(1)-Se(1)	1.866(4)	C(10)-H(10B)	0.9600
C(2)-Se(4)	1.863(4)	C(10)-H(10C)	0.9600
C(2)-Se(3)	1.867(4)	C(11)-C(11)#1	1.348(9)
C(3)-C(4)	1.350(7)	C(11)-Se(5)	1.894(5)
C(3)-C(5)	1.511(6)	C(11)-Se(6)	1.897(4)
C(3)-Se(1)	1.885(5)	C(12)-C(13)	1.333(7)
C(4)-C(6)	1.502(6)	C(12)-C(14)	1.517(7)
C(4)-Se(2)	1.891(5)	C(12)-Se(5)	1.907(5)
C(7)-C(8)	1.345(7)	C(13)-C(15)	1.511(7)
C(7)-C(9)	1.502(6)	C(13)-Se(6)	1.902(5)
C(7)-Se(3)	1.896(5)	F(1)-Re(1)	1.953(3)
C(8)-C(10)	1.501(7)	F(2)-Re(1)	1.951(3)
C(8)-Se(4)	1.900(5)	Re(1)-Cl(1)	2.3202(18)
C(9)-H(9A)	0.9600	Re(1)-Cl(1)#2	2.3202(18)
C(9)-H(9B)	0.9600		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z+1    #2 -x, -y, -z



#### 4.41. Données cristallographiques de $(\text{TMTSF})_5(\text{ReOCl}_4\text{ReO}_4)_2$ , $(\text{ReOCl}_4, \text{H}_2\text{O}), 3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$



Empirical formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{68}\text{Cl}_{18}\text{O}_{12}\text{Re}_5\text{Se}_{20}$
Formula weight	4045.490
Temperature/K	293 (2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbcm
a/Å	11.803 (1)
b/Å	22.782 (3)
c/Å	36.783 (4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å <sup>3</sup>	9890.8 (19)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.717
$\mu/\text{mm}^{-1}$	13.991
F(000)	7371.3
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.24 × 0.22 × 0.18
Radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ range for data collection/ $^\circ$	4.1 to 54.6
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -29 \leq k \leq 29, -47 \leq l \leq 47$
Reflections collected	110272
Independent reflections	10914 [ $R_{\text{int}} = 0.0645, R_{\text{sigma}} = 0.0424$ ]
Data/restraints/parameters	10914/7/530
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.087
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0614, wR_2 = 0.1392$ [7677 Fo]
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0965, wR_2 = 0.1626$
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	7.37/-2.42

**Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{IJ}}$  tensor.**

	x	y	z	U(eq)
C1	2500 (9)	1826 (5)	1493 (3)	29 (2)
C2	2590 (10)	1209 (5)	1476 (3)	31 (3)
C3	1795 (11)	2971 (5)	1532 (3)	37 (3)
C4	2935 (11)	3009 (5)	1511 (3)	37 (3)
C5	2213 (11)	29 (5)	1499 (3)	37 (3)
C6	3317 (11)	78 (5)	1472 (3)	36 (3)
C7	968 (13)	3474 (6)	1559 (4)	55 (4)
C8	3587 (13)	3580 (6)	1518 (4)	54 (4)
C9	1568 (14)	-535 (6)	1532 (4)	57 (4)
C10	4162 (13)	-417 (6)	1468 (4)	54 (4)
C11	2503 (10)	1732 (5)	526 (3)	30 (2)
C12	2450 (9)	1110 (5)	510 (3)	29 (2)
C13	2001 (11)	2911 (5)	499 (4)	38 (3)
C14	3140 (11)	2894 (5)	487 (3)	37 (3)
C15	1773 (11)	-27 (5)	448 (3)	38 (3)
C16	2920 (11)	-52 (5)	420 (4)	40 (3)
C17	1291 (14)	3457 (6)	474 (4)	58 (4)
C18	3912 (14)	3393 (6)	442 (4)	56 (4)
C19	968 (14)	-542 (6)	422 (4)	60 (4)
C20	3581 (14)	-593 (6)	347 (5)	62 (4)
C21	2588 (14)	2395 (7)	2500	29 (3)
C22	2475 (12)	1788 (7)	2500	24 (3)
C23	2204 (15)	3590 (7)	2500	35 (4)
C24	3359 (15)	3535 (6)	2500	30 (4)
C25	1710 (15)	656 (7)	2500	33 (4)
C26	2838 (14)	594 (7)	2500	32 (4)
C27	1604 (17)	4171 (9)	2500	59 (6)
C28	4190 (15)	4029 (8)	2500	47 (5)
C29	830 (20)	170 (9)	2500	64 (6)
C30	3501 (19)	35 (9)	2500	54 (5)
C31	2575 (12)	7685 (8)	1163 (5)	64 (4)
C32	7770 (20)	2240 (20)	116 (17)	150 (20)
C11	6521 (3)	3295.9 (18)	2049.0 (10)	60.8 (10)
C12	8782 (3)	2457 (2)	2051.7 (10)	58.7 (10)
C13	6315 (3)	1356.1 (17)	726.9 (15)	77.0 (14)
C14	6293 (4)	-89.8 (18)	756.4 (16)	79.3 (14)
C15	8919 (3)	1378.8 (16)	1060.4 (16)	77.4 (15)
C16	8897 (4)	-83.8 (17)	1109.9 (15)	73.0 (13)
C17	1365 (4)	8000 (2)	993.0 (17)	92.3 (16)
C18	3806 (4)	8029 (2)	1033.4 (15)	83.5 (14)
C19	6405 (9)	2500	0	215 (8)
C110	8714 (10)	2828 (8)	-22 (5)	148 (7)
O1	8266 (12)	587 (7)	432 (3)	91 (4)

O2	7032 (10)	672 (6)	1375 (3)	75 (4)
O3	6310 (20)	222 (9)	2018 (4)	172 (10)
O4	6586 (16)	1424 (9)	1952 (6)	171 (10)
O5	8481 (16)	678 (10)	1985 (5)	153 (8)
O6	8669 (14)	3591 (7)	2500	79 (5)
O7	6685 (11)	2220 (5)	2500	41 (3)
Re1	7829.7 (6)	3007.4 (3)	2500	38.21 (19)
Re2	7697.9 (4)	632.8 (2)	841.29 (15)	38.38 (15)
Re3	7134.8 (7)	732.3 (4)	1842.41 (18)	71.9 (2)
Se1	1127.6 (10)	2214.4 (5)	1511.7 (3)	33.6 (3)
Se2	3775.7 (10)	2309.2 (5)	1485.3 (4)	36.7 (3)
Se3	1331.0 (10)	721.4 (5)	1487.8 (3)	33.8 (3)
Se4	3977.0 (10)	832.2 (6)	1433.7 (4)	39.3 (3)
Se5	1194.8 (10)	2196.5 (6)	543.6 (4)	37.9 (3)
Se6	3854.5 (10)	2145.9 (5)	522.9 (3)	33.3 (3)
Se7	1096.4 (10)	701.5 (6)	536.2 (4)	38.0 (3)
Se8	3742.9 (10)	651.2 (5)	472.8 (3)	34.4 (3)
Se9	1337.5 (14)	2906.7 (7)	2500	34.8 (4)
Se10	3985.4 (14)	2783.3 (7)	2500	34.1 (4)
Se11	1074.4 (15)	1418.7 (7)	2500	38.0 (4)
Se12	3727.4 (15)	1297.6 (8)	2500	40.3 (4)

---

#### Bond lengths [Å]

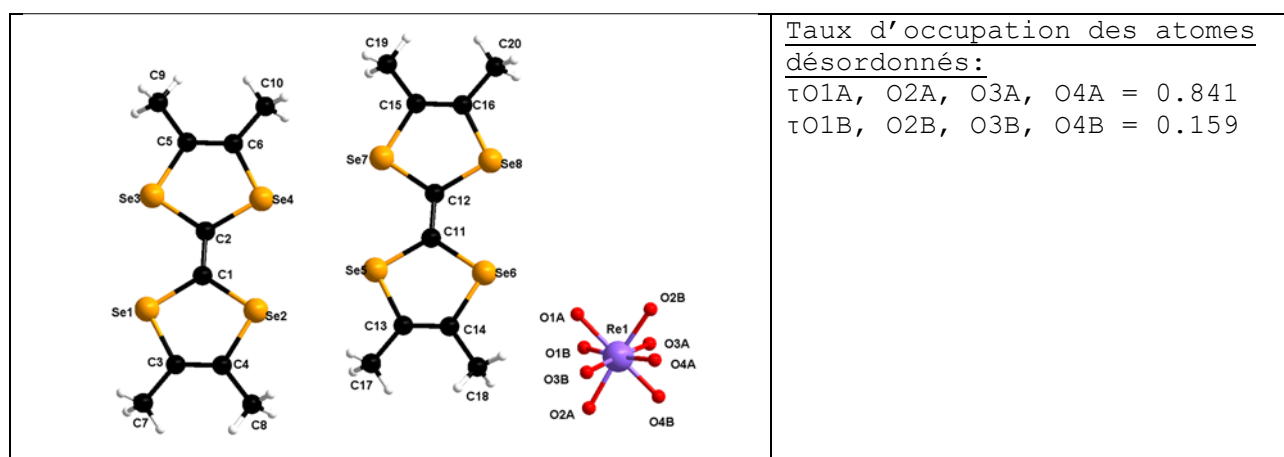
C6	C10	1.504 (17)	C31	C17	1.717 (17)
C6	Se4	1.893 (12)	C31	C18	1.719 (15)
C11	C12	1.419 (16)	C32	C19 <sup>1</sup>	1.769 (19)
C11	Se5	1.873 (12)	C32	C110	1.82 (4)
C11	Se6	1.853 (11)	C11	Re1 <sup>2</sup>	2.360 (4)
C12	Se7	1.851 (11)	C12	Re1 <sup>2</sup>	2.357 (4)
C12	Se8	1.855 (11)	C13	Re2	2.358 (4)
C13	C14	1.346 (19)	C14	Re2	2.357 (4)
C13	C17	1.502 (17)	C15	Re2	2.370 (4)
C13	Se5	1.893 (12)	C16	Re2	2.376 (4)
C14	C18	1.465 (18)	C110	C110 <sup>1</sup>	1.50 (4)
C14	Se6	1.907 (12)	O1	Re2	1.650 (12)
C15	C16	1.358 (18)	O2	Re2	2.116 (11)
C15	C19	1.512 (17)	O2	Re3	1.729 (11)
C15	Se7	1.871 (13)	O3	Re3	1.646 (16)
C16	C20	1.484 (19)	O4	Re3	1.752 (18)
C16	Se8	1.883 (12)	O5	Re3	1.678 (18)
C21	C22	1.39 (2)	O6	Re1	1.658 (14)
C21	Se9	1.880 (17)	O7	Re1	2.246 (12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

<sup>1</sup> +x, 1/2-y, -z;      <sup>2</sup> +x, +y, 1/2-z

---

#### 4.42. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> (phase IT) à 150 K – anion désordonné



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Re Se <sub>8</sub> ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), O <sub>4</sub> Re
Formula weight	1146.27
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.4819(3) Å    alpha = 69.058(3) deg. b = 12.2544(4) Å    beta = 75.099(3) deg. c = 14.6567(5) Å    gamma = 85.392(3) deg.
Volume	1374.83(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.769 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.981 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1046
Crystal size	0.212 x 0.075 x 0.023 mm
Theta range for data collection	3.330 to 72.784 deg.
Limiting indices	-10<=h<=9, -15<=k<=14, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	8890 / 5249 [R(int) = 0.0226]
Completeness to theta = 70.000	98.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.812 and 0.071
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5248 / 0 / 301
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1337 [4794 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1406
Largest diff. peak and hole	2.349 and -2.365 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.**  
**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-0.1201(7)	0.6340(5)	0.4898(4)	0.0175(10)
C(2)	-0.0259(7)	0.6976(4)	0.3988(4)	0.0164(10)
C(3)	-0.3465(7)	0.4858(5)	0.6510(4)	0.0179(10)
C(4)	-0.2489(7)	0.5197(5)	0.6949(4)	0.0182(10)
C(5)	0.1090(7)	0.8083(5)	0.1946(4)	0.0201(11)
C(6)	0.2089(7)	0.8392(5)	0.2389(4)	0.0188(10)

C (7)	-0.4907 (8)	0.4070 (6)	0.7020 (5)	0.0262 (13)
C (8)	-0.2617 (8)	0.4880 (6)	0.8045 (5)	0.0258 (12)
C (9)	0.1265 (8)	0.8419 (6)	0.0839 (5)	0.0305 (13)
C (10)	0.3598 (8)	0.9098 (5)	0.1866 (5)	0.0268 (13)
C (11)	0.5259 (7)	0.8068 (4)	0.5940 (4)	0.0162 (10)
C (12)	0.6207 (7)	0.8717 (5)	0.5036 (4)	0.0167 (10)
C (13)	0.2944 (7)	0.6636 (5)	0.7529 (4)	0.0190 (10)
C (14)	0.3913 (7)	0.6970 (5)	0.7973 (4)	0.0178 (10)
C (15)	0.7518 (7)	0.9876 (4)	0.2989 (4)	0.0171 (10)
C (16)	0.8485 (6)	1.0205 (5)	0.3444 (4)	0.0165 (10)
C (17)	0.1478 (7)	0.5886 (5)	0.8046 (4)	0.0220 (11)
C (18)	0.3709 (8)	0.6619 (5)	0.9082 (4)	0.0249 (12)
C (19)	0.7652 (8)	1.0218 (6)	0.1899 (5)	0.0258 (13)
C (20)	0.9933 (8)	1.0988 (5)	0.2944 (5)	0.0255 (13)
O (1A)	0.6879 (8)	0.8113 (6)	0.8889 (6)	0.0484 (9)
O (1B)	0.777 (4)	0.681 (3)	0.922 (3)	0.0484 (9)
O (2A)	0.6434 (8)	0.6160 (6)	1.0617 (5)	0.0484 (9)
O (2B)	0.839 (4)	0.883 (3)	0.950 (3)	0.0484 (9)
O (3A)	0.9570 (8)	0.7152 (6)	0.9636 (6)	0.0484 (9)
O (3B)	0.535 (4)	0.774 (3)	1.038 (3)	0.0484 (9)
O (4A)	0.7261 (8)	0.8292 (6)	1.0676 (5)	0.0484 (9)
O (4B)	0.805 (4)	0.691 (3)	1.104 (3)	0.0484 (9)
Se (1)	-0.30145 (7)	0.54299 (5)	0.50871 (4)	0.01725 (17)
Se (2)	-0.07231 (7)	0.62428 (5)	0.61151 (4)	0.01763 (17)
Se (3)	-0.07661 (7)	0.71149 (5)	0.27701 (4)	0.01726 (16)
Se (4)	0.15766 (7)	0.78534 (5)	0.38185 (4)	0.01659 (16)
Se (5)	0.34480 (7)	0.71913 (5)	0.60992 (4)	0.01591 (16)
Se (6)	0.57408 (7)	0.79608 (5)	0.71541 (4)	0.01543 (16)
Se (7)	0.57406 (7)	0.88384 (5)	0.38116 (4)	0.01675 (16)
Se (8)	0.80065 (7)	0.96242 (5)	0.48652 (4)	0.01634 (16)
Re (1)	0.75195 (3)	0.74493 (2)	0.99685 (2)	0.02848 (14)

---

### Bond lengths [Å]

C (1)–C (2)	1.354 (8)	C (13)–C (17)	1.472 (8)
C (1)–Se (1)	1.877 (6)	C (13)–Se (5)	1.898 (6)
C (1)–Se (2)	1.891 (5)	C (14)–C (18)	1.491 (8)
C (2)–Se (4)	1.876 (5)	C (14)–Se (6)	1.903 (6)
C (2)–Se (3)	1.889 (5)	C (15)–C (16)	1.344 (8)
C (3)–C (4)	1.339 (8)	C (15)–C (19)	1.476 (8)
C (3)–C (7)	1.480 (8)	C (15)–Se (7)	1.903 (6)
C (3)–Se (1)	1.891 (6)	C (16)–C (20)	1.480 (8)
C (4)–C (8)	1.489 (8)	C (16)–Se (8)	1.887 (5)
C (4)–Se (2)	1.904 (6)	O (1A)–O (1B)	1.67 (4)
C (5)–C (6)	1.339 (8)	O (1A)–Re (1)	1.706 (7)
C (5)–C (9)	1.494 (8)	O (1B)–Re (1)	1.52 (4)
C (5)–Se (3)	1.909 (6)	O (2A)–Re (1)	1.720 (7)
C (6)–C (10)	1.474 (8)	O (2B)–O (4A)	1.66 (4)
C (6)–Se (4)	1.898 (5)	O (2B)–Re (1)	1.73 (4)
C (11)–C (12)	1.355 (8)	O (3A)–Re (1)	1.728 (7)
C (11)–Se (5)	1.862 (5)	O (3B)–Re (1)	1.83 (4)
C (11)–Se (6)	1.885 (5)	O (4A)–Re (1)	1.674 (7)
C (12)–Se (8)	1.872 (6)	O (4A)–O (4B)	1.72 (4)
C (12)–Se (7)	1.888 (5)	O (4B)–Re (1)	1.63 (4)
C (13)–C (14)	1.336 (8)		

---

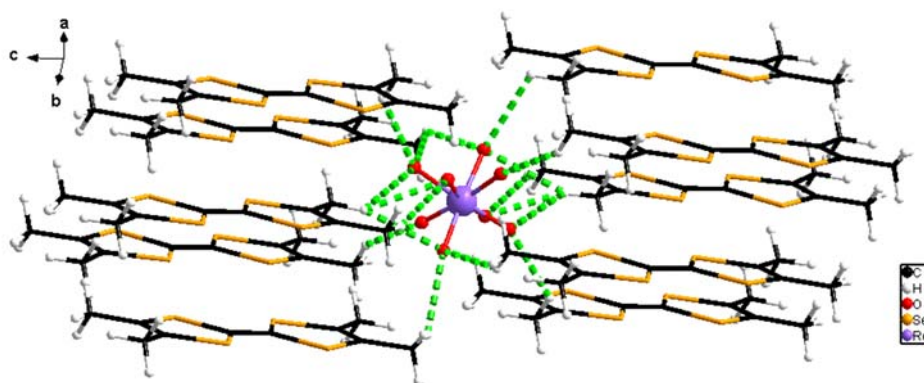
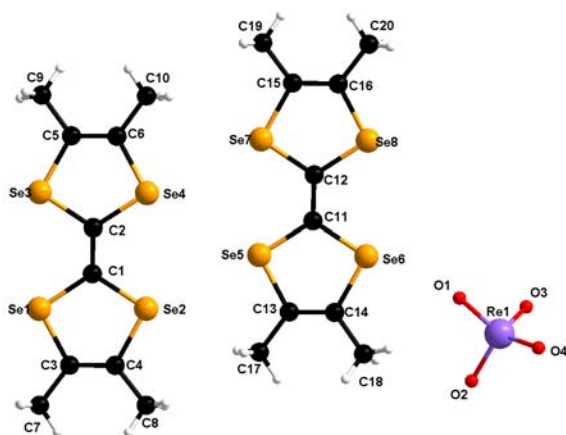


Figure de liaisons hydrogène dans IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> avec des distances C-H...O comprises entre 2.38 et 2.72 Å pour la structure avec l'anion désordonné (taux d'occupation 0.84/0.16)

Anion ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> désordonné 150 K		Anion ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ordonné 150 K	
Donneur C—H.....O	d (H..... O) Å	Donneur C—H.....O	d (H..... O) Å
C7—H7A.....O2A	2.384(7)	C7—H7A.....O2	2.411(7)
C8—H8A.....O2A	2.482(6)	C8—H8A.....O2	2.476(6)
C10—H10B.....O1A	2.497(6)	C10—H10B.....O1	2.597(7)
C18—H18B.....O3B	2.53(5)	C19—H19B.....O4	2.64(1)
C17—H17B.....O4B	2.56(3)	C9—H9B.....O3	2.64(1)
C20—H20C.....O2B	2.57(4)	C18—H18B.....O1	2.661(8)
C8—H8B.....O1B	2.57(5)	C20—H20C.....O3	2.673(7)
C9—H9B.....O3A	2.576(9)	C18—H18A.....O3	2.692(7)
C19—H19C.....O2B	2.61(3)		
C19—H19B.....O4A	2.631(9)		
C18—H18B.....O1A	2.633(7)		
C18—H18A.....O3A	2.668(7)		
C20—H20C.....O3A	2.684(7)		
C20—H20C.....O1A	2.685(6)		
C7—H7A.....O4B	2.69(3)		
C10—H10C.....O3B	2.70(4)		
C7—H7A.....O3B	2.72(4)		

Tableau de distances (en Å) de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de l'anion et les hydrogènes des groupements méthyle des donneurs dans IT-(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> à 150 K avec l'anion ordonné (droite) et désordonné (gauche).

#### 4.43. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> (phase IT) à 150 K – anion ordonné



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1146.27
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.4819(3) Å    alpha = 69.058(3) deg. b = 12.2544(4) Å    beta = 75.099(3) deg. c = 14.6567(5) Å    gamma = 85.392(3) deg.
Volume	1374.83(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.769 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.981 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1046
Crystal size	0.212 x 0.075 x 0.023 mm - black plate
Theta range for data collection	3.330 to 72.784 deg.
Limiting indices	-10<=h<=9, -15<=k<=14, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	8892 / 5250 [R(int) = 0.0226]
Completeness to theta = 70.000	98.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.812 and 0.071
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5250 / 0 / 306
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.064
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1423 [4795 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1496
Largest diff. peak and hole	2.838 and -2.237 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.**  
**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-0.1198(7)	0.6338(5)	0.4897(4)	0.0169(11)
C(2)	-0.0263(7)	0.6974(5)	0.3989(4)	0.0155(11)
C(3)	-0.3459(7)	0.4857(5)	0.6508(5)	0.0176(11)
C(4)	-0.2488(8)	0.5198(5)	0.6949(5)	0.0179(11)
C(5)	0.1087(8)	0.8085(5)	0.1944(5)	0.0194(12)
C(6)	0.2084(8)	0.8392(5)	0.2390(4)	0.0178(11)
C(7)	-0.4900(9)	0.4073(6)	0.7018(5)	0.0250(14)
C(8)	-0.2615(9)	0.4882(6)	0.8046(5)	0.0248(13)

C (9)	0.1268 (9)	0.8418 (7)	0.0841 (5)	0.0299 (15)
C (10)	0.3596 (9)	0.9098 (6)	0.1865 (5)	0.0265 (14)
C (11)	0.5263 (7)	0.8067 (5)	0.5942 (4)	0.0156 (11)
C (12)	0.6203 (7)	0.8716 (5)	0.5034 (4)	0.0164 (11)
C (13)	0.2949 (8)	0.6639 (5)	0.7527 (4)	0.0183 (11)
C (14)	0.3918 (7)	0.6969 (5)	0.7974 (5)	0.0164 (11)
C (15)	0.7517 (7)	0.9877 (5)	0.2988 (4)	0.0161 (11)
C (16)	0.8479 (7)	1.0206 (5)	0.3446 (4)	0.0167 (11)
C (17)	0.1477 (8)	0.5885 (6)	0.8046 (5)	0.0213 (12)
C (18)	0.3707 (8)	0.6618 (6)	0.9082 (5)	0.0243 (13)
C (19)	0.7657 (9)	1.0220 (6)	0.1896 (5)	0.0249 (14)
C (20)	0.9926 (9)	1.0986 (6)	0.2947 (5)	0.0239 (13)
O (1)	0.6891 (9)	0.8100 (7)	0.8888 (5)	0.074 (2)
O (2)	0.6419 (8)	0.6161 (6)	1.0624 (5)	0.0639 (17)
O (3)	0.9550 (8)	0.7142 (7)	0.9644 (6)	0.0701 (19)
O (4)	0.7274 (9)	0.8308 (8)	1.0660 (7)	0.092 (3)
Se (1)	-0.30147 (7)	0.54299 (5)	0.50868 (4)	0.01671 (18)
Se (2)	-0.07233 (7)	0.62427 (5)	0.61150 (4)	0.01711 (18)
Se (3)	-0.07659 (8)	0.71151 (5)	0.27699 (5)	0.01677 (17)
Se (4)	0.15767 (7)	0.78536 (5)	0.38183 (5)	0.01608 (17)
Se (5)	0.34481 (7)	0.71913 (5)	0.60989 (5)	0.01545 (17)
Se (6)	0.57406 (7)	0.79610 (5)	0.71539 (4)	0.01492 (17)
Se (7)	0.57405 (7)	0.88385 (5)	0.38113 (5)	0.01621 (17)
Se (8)	0.80065 (7)	0.96243 (5)	0.48653 (4)	0.01583 (17)
Re (1)	0.75196 (3)	0.74491 (2)	0.99683 (2)	0.02795 (15)

---

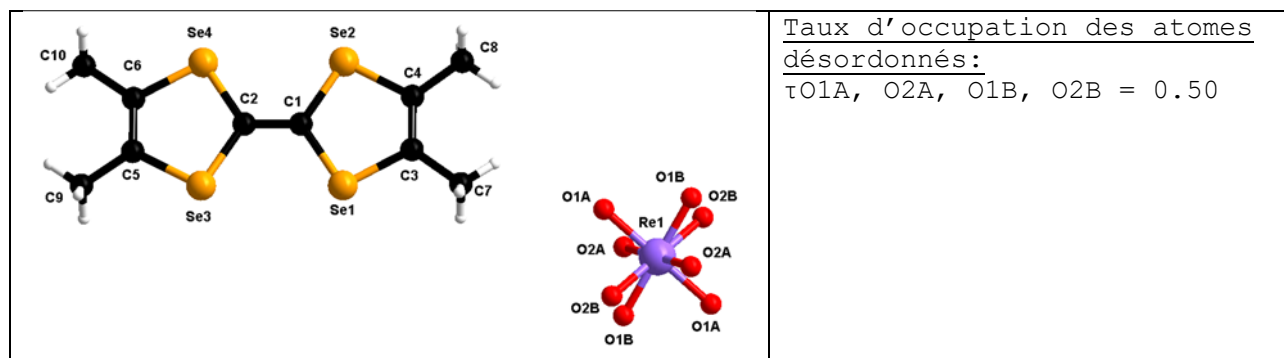
#### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.350 (9)	C (11) - Se (6)	1.879 (6)
C (1) - Se (1)	1.877 (6)	C (12) - Se (8)	1.876 (6)
C (1) - Se (2)	1.892 (6)	C (12) - Se (7)	1.884 (6)
C (2) - Se (4)	1.880 (6)	C (13) - C (14)	1.338 (9)
C (2) - Se (3)	1.888 (6)	C (13) - C (17)	1.478 (9)
C (3) - C (4)	1.339 (9)	C (13) - Se (5)	1.896 (6)
C (3) - C (7)	1.477 (9)	C (14) - C (18)	1.489 (9)
C (3) - Se (1)	1.889 (6)	C (14) - Se (6)	1.901 (6)
C (4) - C (8)	1.490 (9)	C (15) - C (16)	1.345 (8)
C (4) - Se (2)	1.903 (6)	C (15) - C (19)	1.477 (9)
C (5) - C (6)	1.340 (9)	C (15) - Se (7)	1.903 (6)
C (5) - C (9)	1.488 (9)	C (16) - C (20)	1.478 (9)
C (5) - Se (3)	1.908 (6)	C (16) - Se (8)	1.885 (6)
C (6) - C (10)	1.476 (9)	O (1) - Re (1)	1.701 (7)
C (6) - Se (4)	1.897 (6)	O (2) - Re (1)	1.725 (7)
C (11) - C (12)	1.356 (9)	O (3) - Re (1)	1.714 (7)
C (11) - Se (5)	1.866 (6)	O (4) - Re (1)	1.672 (7)

---



#### 4.44. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> (phase HT) à 295 K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Re Se <sub>8</sub>
Formula weight	1146.27
Temperature	295(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2815(2) Å    alpha = 83.296(2) deg. b = 7.7388(2) Å    beta = 86.541(2) deg. c = 13.4761(4) Å    gamma = 70.198(2) deg.
Volume	709.42(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 2.683 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.331 mm <sup>-1</sup>
F(000)	523
Crystal size	0.273 x 0.120 x 0.039 mm
Theta range for data collection	3.303 to 76.061 deg.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	14422 / 2961 [R(int) = 0.0492]
Completeness to theta = 76.000	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.16071
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2961 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1360 [2898 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1366
Extinction coefficient	0.0031(3)
Largest diff. peak and hole	1.200 and -2.260 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

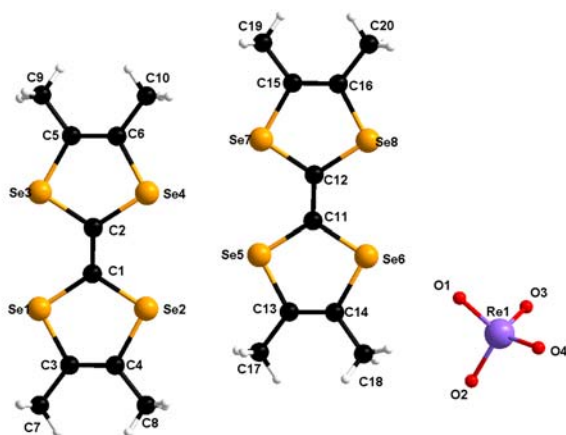
	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.7492 (7)	0.5049 (6)	0.5060 (3)	0.0289 (9)
C (2)	0.7185 (6)	0.5718 (6)	0.5971 (3)	0.0275 (8)
C (3)	0.8324 (7)	0.2906 (7)	0.3485 (4)	0.0315 (9)
C (4)	0.7747 (7)	0.4655 (7)	0.3041 (4)	0.0311 (9)
C (5)	0.6900 (8)	0.6125 (7)	0.7987 (4)	0.0341 (10)
C (6)	0.6292 (8)	0.7873 (7)	0.7540 (4)	0.0341 (10)
C (7)	0.8957 (10)	0.1189 (9)	0.2980 (5)	0.0455 (13)
C (8)	0.7616 (10)	0.5239 (10)	0.1958 (4)	0.0457 (13)
C (9)	0.6996 (12)	0.5602 (10)	0.9088 (5)	0.0523 (15)
C (10)	0.5576 (11)	0.9579 (9)	0.8061 (5)	0.0503 (14)
Se (1)	0.83563 (8)	0.25295 (7)	0.48893 (4)	0.0328 (2)
Se (2)	0.70169 (8)	0.66072 (7)	0.38580 (4)	0.0337 (2)
Se (3)	0.77205 (8)	0.41557 (7)	0.71725 (4)	0.0323 (2)
Se (4)	0.62924 (8)	0.82376 (7)	0.61288 (4)	0.03180 (19)
Re (1)	0.000000	0.000000	0.000000	0.0579 (2)
O (1A)	0.033 (3)	0.183 (2)	0.0517 (14)	0.102 (2)
O (2A)	0.232 (3)	-0.139 (2)	-0.0378 (14)	0.102 (2)
O (2B)	0.114 (3)	-0.108 (2)	0.1091 (14)	0.102 (2)
O (1B)	0.060 (3)	0.120 (2)	-0.0985 (14)	0.102 (2)

#### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.365 (7)	C (5) - Se (3)	1.892 (5)
C (1) - Se (1)	1.873 (5)	C (6) - C (10)	1.488 (7)
C (1) - Se (2)	1.878 (5)	C (6) - Se (4)	1.890 (5)
C (2) - Se (4)	1.868 (5)	Re (1) - O (1B)	1.652 (18)
C (2) - Se (3)	1.880 (5)	Re (1) - O (1B) #1	1.652 (18)
C (3) - C (4)	1.350 (7)	Re (1) - O (2B)	1.712 (19)
C (3) - C (7)	1.484 (7)	Re (1) - O (2B) #1	1.713 (19)
C (3) - Se (1)	1.881 (5)	Re (1) - O (1A) #1	1.742 (17)
C (4) - C (8)	1.475 (7)	Re (1) - O (1A)	1.742 (17)
C (4) - Se (2)	1.884 (5)	Re (1) - O (2A)	1.750 (19)
C (5) - C (6)	1.351 (7)	Re (1) - O (2A) #1	1.750 (19)
C (5) - C (9)	1.490 (7)	O (2B) - O (1B) #1	1.31 (3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x, -y, -z

#### 4.45. Données cristallographiques de (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> (phase IT) à 100 K



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Re Se <sub>8</sub> ou 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), O <sub>4</sub> Re
Formula weight	1146.27
Temperature	100.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.4567(5) Å    alpha = 68.550(8) deg. b = 12.2030(11) Å    beta = 75.191(6) deg. c = 14.6807(11) Å    gamma = 85.361(6) deg.
Volume	1363.1(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.793 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	21.162 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1046
Crystal size	0.212 x 0.075 x 0.023 mm- black plate
Theta range for data collection	3.335 to 76.449 deg.
Limiting indices	-9<=h<=10, -15<=k<=14, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	10254 / 5377 [R(int) = 0.0345]
Completeness to theta = 67.684	97.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.19709
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5377 / 0 / 306
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1350 [4751 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1427
Largest diff. peak and hole	2.967 and -2.580 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.**  
**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.**

	x	y	z	U (eq)
C (1)	-0.1189 (7)	0.6336 (5)	0.4894 (4)	0.0137 (11)
C (2)	-0.0267 (7)	0.6987 (5)	0.3974 (4)	0.0131 (11)
C (3)	-0.3460 (7)	0.4836 (5)	0.6515 (4)	0.0138 (11)
C (4)	-0.2472 (7)	0.5183 (5)	0.6954 (4)	0.0139 (11)
C (5)	0.1069 (7)	0.8107 (6)	0.1926 (5)	0.0156 (12)

C (6)	0.2090 (7)	0.8412 (5)	0.2373 (4)	0.0144 (11)
C (7)	-0.4915 (8)	0.4050 (6)	0.7010 (5)	0.0204 (13)
C (8)	-0.2603 (8)	0.4862 (6)	0.8052 (5)	0.0215 (13)
C (9)	0.1232 (8)	0.8474 (6)	0.0820 (5)	0.0209 (13)
C (10)	0.3606 (8)	0.9132 (6)	0.1856 (5)	0.0196 (13)
C (11)	0.5271 (7)	0.8053 (5)	0.5942 (4)	0.0122 (11)
C (12)	0.6206 (7)	0.8731 (5)	0.5017 (4)	0.0116 (10)
C (13)	0.2951 (7)	0.6633 (5)	0.7514 (4)	0.0135 (11)
C (14)	0.3926 (7)	0.6954 (5)	0.7974 (4)	0.0138 (11)
C (15)	0.7498 (7)	0.9907 (5)	0.2978 (4)	0.0139 (11)
C (16)	0.8472 (7)	1.0229 (5)	0.3435 (4)	0.0122 (11)
C (17)	0.1470 (8)	0.5859 (6)	0.8045 (5)	0.0164 (12)
C (18)	0.3721 (8)	0.6584 (6)	0.9092 (5)	0.0181 (12)
C (19)	0.7651 (8)	1.0259 (6)	0.1872 (5)	0.0196 (13)
C (20)	0.9944 (8)	1.1023 (6)	0.2937 (5)	0.0188 (13)
O (1)	0.6884 (7)	0.8106 (5)	0.8861 (4)	0.0394 (13)
O (2)	0.6402 (6)	0.6157 (5)	1.0652 (4)	0.0347 (12)
O (3)	0.9566 (6)	0.7109 (5)	0.9655 (4)	0.0376 (13)
O (4)	0.7262 (7)	0.8344 (7)	1.0637 (6)	0.0538 (18)
Se (1)	-0.30222 (7)	0.54358 (5)	0.50794 (4)	0.01310 (17)
Se (2)	-0.07094 (7)	0.62416 (5)	0.61079 (4)	0.01330 (17)
Se (3)	-0.07854 (7)	0.71424 (6)	0.27548 (5)	0.01330 (16)
Se (4)	0.15824 (7)	0.78664 (6)	0.38058 (5)	0.01289 (16)
Se (5)	0.34442 (7)	0.71869 (5)	0.60936 (5)	0.01231 (16)
Se (6)	0.57473 (7)	0.79542 (5)	0.71500 (4)	0.01162 (16)
Se (7)	0.57291 (7)	0.88549 (5)	0.38020 (5)	0.01288 (16)
Se (8)	0.80102 (7)	0.96272 (5)	0.48615 (4)	0.01225 (16)
Re (1)	0.75290 (3)	0.74355 (2)	0.99629 (2)	0.02143 (13)

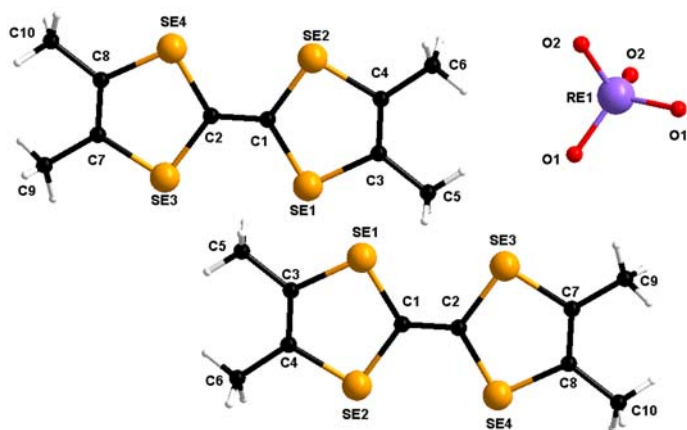
---

### Bond lengths [Å]

C (1) - C (2)	1.356 (9)	C (12) - Se (8)	1.867 (6)
C (1) - Se (1)	1.878 (6)	C (12) - Se (7)	1.878 (6)
C (1) - Se (2)	1.889 (6)	C (13) - C (14)	1.349 (9)
C (2) - Se (4)	1.881 (6)	C (13) - C (17)	1.491 (8)
C (2) - Se (3)	1.889 (6)	C (13) - Se (5)	1.884 (6)
C (3) - C (4)	1.351 (9)	C (14) - C (18)	1.502 (8)
C (3) - C (7)	1.479 (8)	C (14) - Se (6)	1.897 (6)
C (3) - Se (1)	1.906 (6)	C (15) - C (16)	1.346 (9)
C (4) - C (8)	1.489 (9)	C (15) - C (19)	1.493 (8)
C (4) - Se (2)	1.904 (6)	C (15) - Se (7)	1.897 (6)
C (5) - C (6)	1.353 (9)	C (16) - C (20)	1.495 (8)
C (5) - C (9)	1.491 (8)	C (16) - Se (8)	1.893 (6)
C (5) - Se (3)	1.898 (6)	O (1) - Re (1)	1.730 (6)
C (6) - C (10)	1.479 (8)	O (2) - Re (1)	1.720 (5)
C (6) - Se (4)	1.901 (6)	O (3) - Re (1)	1.718 (5)
C (11) - C (12)	1.375 (8)	O (4) - Re (1)	1.706 (6)
C (11) - Se (5)	1.862 (6)		
C (11) - Se (6)	1.877 (6)		

---

#### 4.46. Données cristallographiques de $\mu''$ -(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>



Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Re Se <sub>8</sub>
	Or 2(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Se <sub>4</sub> ), Re O <sub>4</sub>
Formula weight	1146.27
Temperature	150.01(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 11.7777(3) Å    alpha = 90 deg. b = 8.7928(2) Å    beta = 95.461(2) deg. c = 27.0167(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2785.12(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.734 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	20.714 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2092
Crystal size	0.195 x 0.125 x 0.038 mm
Theta range for data collection	3.287 to 76.578 deg.
Limiting indices	-13<=h<=14, -10<=k<=10, -33<=l<=26
Reflections collected / unique	5984 / 2861 [R(int) = 0.0177]
Completeness to theta = 76.000	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.42784
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2861 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.129
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0647 [2772 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0656
Largest diff. peak and hole	0.888 and -1.910 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.3723(3)	0.3816(4)	0.50215(13)	0.0182(6)
C(2)	0.3563(3)	0.4337(4)	0.54799(13)	0.0183(6)
C(3)	0.4345(3)	0.2210(4)	0.42091(13)	0.0203(7)
C(4)	0.3699(3)	0.3336(4)	0.40058(13)	0.0204(7)
C(5)	0.4899(3)	0.0981(5)	0.39311(15)	0.0279(8)
C(6)	0.3394(3)	0.3629(5)	0.34636(14)	0.0264(7)
C(7)	0.3553(3)	0.4840(4)	0.64876(14)	0.0222(7)
C(8)	0.2921(3)	0.5979(4)	0.62775(13)	0.0208(7)
C(9)	0.3821(4)	0.4630(5)	0.70356(15)	0.0353(9)
C(10)	0.2368(4)	0.7204(5)	0.65612(14)	0.0282(8)
O(1)	0.4719(4)	0.1210(5)	0.69808(13)	0.0533(10)
O(2)	0.6147(6)	-0.0987(9)	0.7421(2)	0.116(3)
RE1	0.500000	0.01074(3)	0.750000	0.02882(9)
SE1	0.46124(3)	0.20934(4)	0.49119(2)	0.01971(10)
SE2	0.30738(3)	0.47464(4)	0.44373(2)	0.02113(10)
SE3	0.41650(3)	0.33834(4)	0.60708(2)	0.01984(10)
SE4	0.26816(3)	0.60790(4)	0.55786(2)	0.01904(10)

---

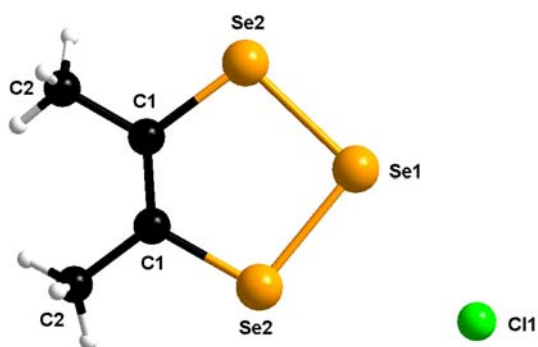
**Bond lengths [Å]**

C(1)-C(2)	1.350(5)	C(7)-C(8)	1.341(5)
C(1)-SE2	1.875(3)	C(7)-C(9)	1.496(5)
C(1)-SE1	1.882(3)	C(7)-SE3	1.892(4)
C(2)-SE3	1.881(3)	C(8)-C(10)	1.506(5)
C(2)-SE4	1.883(3)	C(8)-SE4	1.884(4)
C(3)-C(4)	1.335(5)	O(1)-RE1	1.712(3)
C(3)-C(5)	1.501(5)	O(2)-RE1	1.688(5)
C(3)-SE1	1.898(4)	RE1-O(2)#1	1.689(5)
C(4)-C(6)	1.497(5)	RE1-O(1)#1	1.712(4)
C(4)-SE2	1.898(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1,y,-z+3/2

---

#### 4.47. Données cristallographiques de (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Se<sub>3</sub>), Cl



Empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cl Se <sub>3</sub> ou C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Se <sub>3</sub> , Cl
Formula weight	326.42
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, I 2/m
Unit cell dimensions	a = 7.550(1) Å    alpha = 90 deg. b = 13.441(2) Å    beta = 98.75(2) deg. c = 7.625(1) Å    gamma = 90 deg.
Volume	764.8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 2.835 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	19.928 mm <sup>-1</sup>
F(000)	596
Crystal size	0.134 x 0.028 x 0.020 mm - black plate
Theta range for data collection	6.735 to 76.217 deg.
Limiting indices	-9<=h<=8, -16<=k<=13, -8<=l<=9
Reflections collected / unique	1625 / 809 [R(int) = 0.0286]
Completeness to theta = 73.000	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.53365
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	809 / 0 / 40
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.114
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1120 [766 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1135
Largest diff. peak and hole	1.128 and -1.225 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	0.22034(14)	0.500000	0.59217(13)	0.0220(3)
Se(2)	0.41997(10)	0.62760(5)	0.69008(10)	0.0247(3)
Cl(1)	0.000000	0.31978(18)	0.500000	0.0301(5)
C(1)	0.6161(10)	0.5505(6)	0.7955(9)	0.0258(14)
C(2)	0.7707(10)	0.6115(6)	0.8766(10)	0.0315(16)
H(2A)	0.836501	0.576190	0.975006	0.047
H(2B)	0.728208	0.673346	0.917394	0.047
H(2C)	0.847615	0.624445	0.789831	0.047

---

**Bond lengths [Å]**

Se(1)-Se(2)	2.3299(10)	C(2)-H(2A)	0.9600
Se(1)-Se(2)#1	2.3299(10)	C(2)-H(2B)	0.9600
Se(2)-C(1)	1.885(8)	C(2)-H(2C)	0.9600
C(1)-C(1)#1	1.356(15)		
C(1)-C(2)	1.483(10)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 x, -y+1, z

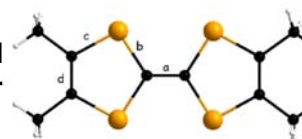
---



## 5. Tableau de calcul de $\delta$ (selon la méthode 1) et de $\Sigma Qi$ (selon la méthode 2)

$\delta = (b+c)-(a+d)$  avec  $a, b, c, d$  = distance de liaison (Å) dans le TMTSF

$\Sigma Qi = (Qa + 4 Qb + 2Qd)/7$  avec  $Qa, b, d$  = charge sur chaque longueur de liaison ( $l$ )  $a, b, d$  tel que  $Ql = (l^i - l_N) / (l_{CR} - l_N)$  où  $l$  est la distance de liaison  $a, b$  ou  $d$  pour le donneur à étudier ( $i$ ), un donneur neutre (N) ou oxydé en radical cation (CR)



REFERENCE	Formule – unité asymétrique	Donneur	Méthode 1					Méthode 2			
			$a$	$b$	$c$	$d$	$\delta=(b+c)-(a+d)$	$Qa$	$Qb$	$Qd$	$\Sigma Qi$
CP45-7 <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.44</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.56</sub>	A	1.354	1.877	1.895	1.341	1.077	0.17	0.56	1.15	0.67
DIQCUD <sup>b</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> <sup>-</sup> , TMTSF <sup>+</sup> , 0.5(TMTSF), 0.5(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	A	1.371	1.8665	1.892	1.341	1.047	0.73	0.87	1.15	0.93
		B	1.363	1.875	1.896	1.337	1.071	0.47	0.62	0.85	0.66
		C	1.375	1.863	1.888	1.338	1.038	0.87	0.97	0.92	0.94
		D	1.361	1.8745	1.893	1.339	1.068	0.40	0.63	1.00	0.70
CP120-6a	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.88</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.12</sub>	A	1.353	1.878	1.896	1.342	1.079	0.13	0.53	1.23	0.67
FIBVIV <sup>b</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> , 2C <sub>60</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	A	1.336	1.894	1.912	1.344	1.126	-0.43	0.06	1.38	0.37
		B	1.332	1.894	1.894	1.335	1.121	-0.57	0.06	0.69	0.15
RUGNOY <sup>b</sup>	TMTSF, C <sub>18</sub> F <sub>12</sub> Hg <sub>3</sub>	A	1.34	1.899	1.906	1.326	1.139	-0.30	-0.09	0.00	-0.09
CP190-6b <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (TaF <sub>6</sub> ) <sub>0.84</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.16</sub>	A	1.346	1.881	1.893	1.34	1.088	-0.10	0.44	1.08	0.55
CP113-5b <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> , ReO <sub>4</sub>	A	1.353	1.883	1.901	1.339	1.092	0.13	0.38	1.00	0.52
		B	1.352	1.878	1.898	1.3395	1.085	0.10	0.53	1.04	0.61
CP21-5acube <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> , ReCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	A	1.392	1.865	1.8935	1.347	1.020	1.43	0.91	1.62	1.19
		B	1.347	1.896	1.9045	1.333	1.121	-0.07	0.00	0.54	0.14
CP20-6a <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	A	1.356	1.8785	1.895	1.333	1.085	0.23	0.51	0.54	0.48
		B	1.371	1.867	1.887	1.346	1.037	0.73	0.85	1.54	1.03
XADQEC <sup>b</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>36</sub> B <sub>11</sub> <sup>-</sup> , TMTSF <sup>+</sup> , 0.33(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	A	1.374	1.861	1.891	1.329	1.049	0.83	1.03	0.23	0.77
		B	1.377	1.8605	1.894	1.338	1.040	0.93	1.04	0.92	0.99
		C	1.374	1.858	1.885	1.324	1.045	0.83	1.12	-0.15	0.71
GAWXIL <sup>b</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> [Ti <sub>2</sub> F <sub>8</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )]	A	1.383	1.8725	1.897	1.353	1.034	1.13	0.69	2.08	1.15
		B	1.372	1.87	1.8935	1.345	1.047	0.77	0.76	1.46	0.96
XADCOM <sup>b</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> <sup>-</sup> , TMTSF <sup>+</sup> , 0.5(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	A	1.376	1.858	1.874	1.35	1.006	0.90	1.12	1.85	1.29
		B	1.381	1.859	1.86	1.362	0.976	1.07	1.09	2.77	1.57
EMAMIO <sup>b</sup>	2(TMTSF <sup>+</sup> ), TMTSF, N <sub>5</sub> O <sub>15</sub> Y <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)	A	1.316	1.888	1.896	1.326	1.142	-1.10	0.24	0.00	-0.02
		B	1.356	1.867	1.877	1.331	1.057	0.23	0.85	0.38	0.63
CP123-6 <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>2</sub> (ReF <sub>6</sub> ) <sub>0.71</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>0.29</sub>	A	1.325	1.885	1.895	1.339	1.116	-0.80	0.32	1.00	0.36
CP107-5c <sup>a</sup>	(TMTSF) <sub>3</sub> , ReCl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , Re <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> , 1.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A	1.411	1.856	1.89	1.33	1.005	2.07	1.18	0.31	1.06
		B	1.42	1.858	1.888	1.352	0.974	2.37	1.12	2.00	1.55
		C	1.389	1.865	1.884	1.354	1.006	1.33	0.91	2.15	1.33





---

**Titre :** Etudes structurales par diffraction de rayons X appliquées à des cages supramoléculaires et à des conducteurs moléculaires

**Mots clés :** cristal, affinement de structure, Squeeze, cages supramoléculaires à base de truxène, matériaux conducteurs organiques, TMTSF, sels de Bechgaard.

Les structures discrètes auto-assemblées dirigées par les métaux sont des édifices de grande taille qui cristallisent difficilement et se décomposent rapidement. De plus, la résolution de ces structures est compliquée par des données de diffraction de moyenne qualité. Différentes techniques de sélection de cristaux et une méthode d'affinement de structure, appliquée aux cages, sont discutées avec notamment l'utilisation détaillée du programme Squeeze qui permet de supprimer la contribution des atomes et molécules désordonnés ou non visibles dans ces grandes structures. Deux types de cages isolées et entrelacées sont décrites structuralement.

Dans la deuxième partie, une série de nouveaux matériaux conducteurs organiques à base de

TMTSF et de dérivés du TTF, et incorporant un nouvel anion fluorotantalate, est décrite et les relations structure-propriétés de conduction sont discutées. La première phase de Bechgaard avec l'anion magnétique hexafluoro-rhénate a été caractérisée et différentes études de stabilité en température et de conduction sont présentées. Le TMTSF et le BEDT-TTF ont été associés à plusieurs anions mixtes hexafluorés de tantale, de rhénium et de phosphore pour former de nouveaux alliages conducteurs. Ces synthèses ont également générées des matériaux avec des anions originaux. Deux méthodes de détermination de la charge sur les TMTSF ont été comparées sur plusieurs conducteurs organiques, issus de ce travail ou d'une base de données cristallographiques.

---

**Title :** X-Ray diffraction structural studies applied to supramolecular cages and molecular conductors

**Keywords :** crystal, structure refinement, Squeeze, truxene based supramolecular cages, molecular organic conductors, TMTSF, Bechgaard salts

**Abstract :** The discrete self-assembled metal assisted structures are big size edifices which do not crystallize easily and decompose rapidly. Moreover, the resolution of these structures is difficult because of the medium quality of the diffraction data sets. Different crystals selection techniques and a refinement method, applied to the supramolecular cages, are discussed, with a particular focus on the use of the Squeeze program which allows the suppression of the disordered atoms and molecules contributions. Two types of isolated and interlocked cages are structurally described.

In the second part, a series of new organic conducting materials based on TMTSF and on

TTF derivatives, incorporating a novel fluorotantalate anion, is described. The structure-conducting properties relationship is discussed. The first Bechgaard phase with a magnetic anion, namely hexafluororhenate, is described, together with its temperature dependent stability and conducting properties. TMTSF and BEDT-TTF have been associated to several mixed tantalum, rhenium or phosphorous hexafluoro anions to provide new conducting alloys. These syntheses also afforded crystalline materials with original anions. Two methods to estimate the oxydation state of the TMTSF donors are compared for several radical cation salts, either prepared during this PhD work or selected from a crystallographic data base.