

THÈSE

Présentée à

L'UFR des SCIENCES & TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de Franche-Comté, Spécialité Chimie

CHIMIE DE COORDINATION ET SUPRAMOLÉCULAIRE DE SYSTÈMES π -CONJUGUÉS ORGANOSOUFRÉS : AUTO-ASSEMBLAGE DE MÉTALLOPOLYMÈRES

Par Aurélien HAMEAU

soutenue le 14 décembre 2007 devant la commission d'examen :

Rapporteurs	H. AMOURI	Directeur de Recherches CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
	S. DECURTINS	Professeur à l'Université de Berne
Examineurs	A. FOISSY	Professeur à l'Université de Franche-Comté
	M.-M. KUBICKI	Professeur à l'Université de Bourgogne
Directeur de thèse	M. KNORR	Professeur à l'Université de Franche-Comté
Co-encadrant	F. GUYON	Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction de Michael Knorr et de Fabrice Guyon dans l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés de l'Institut UTINAM à l'Université de Franche-Comté.

Je remercie Monsieur Alain Foissy, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Que Messieurs Hani Amouri, Directeur de Recherche à l'Université Pierre et Marie Curie, et Silvio Decurtins, Professeur à l'Université de Berne, soient assurés de ma plus profonde reconnaissance pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je suis également très sensible à l'honneur que m'a fait le Professeur Marek M. Kubicki en acceptant de juger le présent travail.

S'il m'a été donné l'opportunité d'effectuer cette thèse c'est en partie grâce à Michael Knorr, Professeur à l'Université de Franche-Comté, que je le dois. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son équipe, car n'étant pas originaire de cette université sans me connaître il m'a quand même laissé "ma chance". Durant ces trois années, Fabrice et Michael m'ont permis de mener à bien ce travail en me faisant bénéficier de leurs grandes compétences et de leurs conseils, et de par leur disponibilité. Ils m'ont accordé leur pleine confiance en me laissant une grande liberté d'investigation, ce que j'ai beaucoup apprécié. De plus dans les moments d'égarement et de découragement Fabrice a toujours su "me remettre sur les rails". Outre de grandes compétences scientifiques, il possède de grandes qualités humaines. Bien que sous certains aspects les conditions techniques de travail n'aient pas toujours été optimum, Michael a su pallier à ce problème en me permettant d'effectuer un stage doctoral de six mois dans un laboratoire allemand de l'université de Würzburg. Que ces deux hommes trouvent en ces quelques lignes le témoignage de ma plus sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer également mes plus sincères remerciements au Professeur Carsten Strohmann, de l'Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg de m'avoir accueilli au sein de son équipe. De plus dans le cadre de cette collaboration scientifique associant nos deux équipes, il m'a permis de booster cette thèse en y apportant de nombreuses structures cristallographiques qu'il a lui même résolu. Au cours de ces six mois passés en Allemagne, j'ai pu apprécier ses multiples qualités scientifiques et humaines. Je lui en suis très reconnaissant et je tiens également à remercier les thésards et autres membres du laboratoire pour leur accueil chaleureux en Bavière : Hilke, Stefan, Sandra, Nele, Christian...

Mes pensées vont droit aux personnes du laboratoire, mes collègues de la pause café : Nath, Karin, Isa, Laurent, Sophi, Boris, Ciam..., tous mes pot' de galère : Harmel, Sébastien, Rodolphe, Yannick, Olivier... pour avoir maintenu une bonne ambiance au travail ou à l'extérieur. Je me demande encore comment ils ont pu me supporter pendant la fin de ma période de rédaction, encore un grand merci.

Encore un grand merci aussi, "eh oui encore un" à Fabrice et Isabelle pour le temps qu'ils ont passé à relire et à corriger ce manuscrit afin qu'il soit le plus clair possible.

Pour finir "eh là c'est vraiment la fin" j'aimerais adresser une pensée toute particulière à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études sans jamais cesser de croire en mes capacités et en ma volonté de réussir. Que mon entourage familial trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

APPAREILLAGE

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

RMN : BRUKER Avance 300 Mhz (300.13 MHz pour le ^1H , 75.1 MHz pour ^{13}C et 64.25 MHz pour le ^{195}Pt). La référence est interne à l'appareil (calibrage automatique). Le solvant dans lequel ont été dissous les produits est indiqué entre parenthèses dans le mode opératoire de chaque composé.

IR : NICOLET Avatar 320 (FT-IR). Les produits sont dispersés en phase solide dans KBr à 5 % ou examinés entre deux fenêtres de KCl dans le cas des liquides.

ANALYSES ELEMENTAIRES : Les mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique (LSEO) de Dijon sur un LECO Elemental Analyser CHN 900.

UV-VISIBLE : Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur un spectrophotomètre VARIAN-Cary 100. La détermination des valeurs de ϵ des différents composés se fait à partir d'une solution de concentration connue à la longueur d'onde des maximums des pics d'absorption.

POINT DE FUSION : l'appareil à point de fusion utilisé pour les mesures de point de fusion est un SMP10 (BIBBY STERILIN).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X : Les structures des composés ont été résolues à l'Institut für Anorganische Chemie der Universitat Würzburg soit sur un diffractomètre AED2 Siemens à 298(2) K soit sur un diffractomètre IPDS Stoe à 173(2) K.

FLUORESCENCE : Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés en régime stationnaire à température ambiante avec un appareil Fluorolog-3 (JOBIN-YVON).

Table des matières

Introduction générale.....	6
Chapitre I : Matériaux moléculaires élaborés à partir de ligands soufrés riches en électrons π	8
1. Les ligands incorporant le motif tétrathiafulvalène.....	10
1.1. Qu'est ce que le tétrathiafulvalène ?	10
1.2. Le <i>TTF</i> à l'origine de matériaux conducteurs et supraconducteurs	11
1.2.1. Les sels à base de <i>TM-TSF</i> ou <i>TM-TTF</i>	11
1.2.2. Les sels à base de <i>BEDT-TTF</i>	12
1.2.3. Les différentes modifications apportées au squelette du <i>TTF</i>	14
1.3. Tendances actuelles dans le développement de dérivés du <i>TTF</i>	15
1.3.1. Caractéristiques du tétrathiafulvalène	15
1.3.2. Extension à d'autres domaines d'applications	15
1.4. Vers des matériaux hybrides organique/inorganique	17
1.4.1. Fonctionnalisation par des groupements thiolates	17
1.4.2. Fonctionnalisation par des groupements thioéthers	20
1.4.3. Fonctionnalisation par des groupements phosphines.....	23
1.4.4. Fonctionnalisation par des groupements acétylacétones	26
1.4.5. Fonctionnalisation par des groupements oxazolines.....	27
1.4.6 Fonctionnalisation par des groupements pyridines.....	27
2. Systèmes Métal-dithiolène et composés organiques dérivés du « <i>dmit</i> ».....	30
2.1. Matériaux conducteurs du type $[M(dmit)_2]^n$: un bref historique	30
2.2. Les composés de coordination du <i>dmit</i> : une grande famille	31
2.3. Les dérivés organiques du <i>dmit</i>	33
2.3.1. Voies de synthèse.....	33
2.3.2. Les dérivés du <i>dmit</i> comme précurseurs de <i>TTF</i> fonctionnalisés	35
2.4. Processus d'autoassemblage impliquant des dérivés neutres du <i>dmit</i>	37
2.4.1. Les réseaux de coordination : jeu entre tectons organiques et métalliques.....	37
2.4.2. Chimie de coordination de ligands organiques neutres dérivés du <i>dmit</i>	38
2.4.2.1. Contexte scientifique.....	38
2.4.2.2. Influence du métal sur l'organisation moléculaire.....	39
2.4.2.3. Influence du contre-ion sur l'organisation moléculaire	41
2.4.2.4. Influence du groupe terminal porté par la fonction thioéther.....	43
3. Nos objectifs	45

Chapitre II : Tétrathiafulvalènes silylés : synthèse, caractérisation et étude de leur réactivité..	47
1. Introduction	48
1.1. Historique des composés organosilylés	48
1.2. Propriétés des liaisons des composés organosilylés.....	49
1.3. Les organosilanes dans la chimie des tétrathiafulvalènes	49
1.4. Objectif : utilisation de la réactivité de la liaison Si-H	50
1.5. Notre stratégie	51
2. Synthèse et réactivité de tétrathiafulvalène incorporant l'unité -SiR ₂ H	51
2.1. Silylation via le tétrathiafulvalényl-lithium	51
2.1.1. Réactivité du tétrathiafulvalényl-lithium	51
2.1.2. Méthode générale de silylation	52
2.2. Synthèse et caractérisation de tétrathiafulvalènes incorporant l'unité -SiR ₂ H.....	52
2.2.1. Synthèse des tétrathiafulvalènes 1-7	52
2.2.2. Caractérisations spectroscopiques des tétrathiafulvalènes 1-7	54
2.2.3. Étude électrochimique des tétrathiafulvalènes 1-4	56
2.2.4. Étude radiocristallographique des tétrathiafulvalènes 1, 2 et 4	57
2.3. Addition oxydante sur la liaison Si-H de (1).....	60
2.3.1. Généralités	60
2.3.2. Réactivité de 1 vis-à-vis des métaux de transition de basse valence	61
2.3.2.1. Synthèse d'un complexe dinucléaire de Platine(II)	61
2.3.2.2. Synthèse de complexes dinucléaires de Ruthénium(II)	62
2.4. Réactivité de la liaison Si-H en synthèse organique	65
2.4.1. Hydrosilylation	65
2.4.1.1. Généralités	65
2.4.1.2. Réactivité des R' _n TTF(SiR ₂ H) _{4-n} vis-à-vis des hydrosilylations	69
2.4.2. Siloxylation.....	71
2.4.2.1. Généralités	71
2.4.2.2. Réactivité des R' _n TTF(SiR ₂ H) _{4-n} vis-à-vis des siloxylations.....	72
3. Synthèse et réactivité de TTF fonctionnalisés par des groupements disilanyle.....	73
3.1. Réaction de bis-silylation.....	73
3.2. Synthèse et caractérisation de TTF incorporant l'unité -SiMe ₂ -SiMe ₃	74
3.2.1. Synthèse des TTF disilanylés 13-16	74
3.2.2. Caractérisation par spectroscopie RMN des TTF disilanylés 13-16	75
3.2.3. Caractérisation électrochimique des TTF disilanylés 13-15	77
3.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-visible des TTF disilanylés 13-15	79
3.2.5. Caractérisations cristallographique des TTF disilanylés 13-15	79
3.3. Réactivité des TTF disilanylés vis-à-vis de réactions de bis-silylation d'alcynes.....	83

4. Conclusion et perspectives	85
5. Experimental section	86
5.1. Synthesis of $TTF(SiMe_2H)_4$, 1	86
5.2. Synthesis of $TTF(SiPh_2H)_4$, 2	86
5.3. Synthesis of $Ph_2TTF(SiMe_2H)_2$, 3	86
5.4. Synthesis of $Ph_2TTF(SiPh_2H)_2$, 4	87
5.5. Synthesis of $TTFSiMe_2H$, 5	87
5.6. Synthesis of $Me_3TTFSiMe_2H$, 6	88
5.7. Synthesis of $Me_3TTFSiPh_2H$, 7	88
5.8. Synthesis of $TTFSi_2Me_5$, 13	88
5.9. Synthesis of $Ph_2TTF(Si_2Me_5)_2$, 14	89
5.10. Synthesis of $TTFSi_2Me_4TTF$, 15	89
5.11. Synthesis of $TTF(Si_2Me_5)_2$, 16a et 16b	90
Annexe 1. Données cristallographiques de 2 , 4 , 13-15	91

Chapitre III : Ligands organiques dérivés du dmit : précurseurs pour l'auto-assemblage d'édifices

<i>structurés</i>	92
1. Introduction	93
1.1. Pourquoi étudier le mode de coordination des ligands R_2dmit ?	93
1.2. Synthèse du 4,5-biscyano-1,3-dithiole-2-thione L12	93
2. Auto-assemblage de métallopolymères de mercure(II)	95
2.1. Objectifs	95
2.2. Auto-assemblage de métallopolymère de mercure (II) à base de L1	96
2.2.1. Synthèse des composés de type $[Hg(Me_2dmit)X_2]_n$	96
2.2.2. Caractérisation des polymères de formule $[HgX_2\{Me_2dmit\}]_n$	97
2.2.3. Étude théorique du mode de coordination de L1 sur HgI_2	101
2.3. Étude de la réactivité du ligand Et_2dmit vis-à-vis des sels de mercure (II)	103
2.3.1. Synthèse de polymères 1D de formule $[Hg_2X_4(L2)]_n$	103
2.3.2. Caractérisation Structurale de C4 et C5	103
2.4. Étude de la réactivité du ligand $\alpha,\alpha-C_4S_6$ vis-à-vis de HgI_2	107
2.4.1. Synthèse du polymère 2-D $[(Hg_4I_8)(\mu_2-L5)]_n$ (C6)	108
2.4.2. Etude structurale du polymère $[(Hg_4I_8)(\mu_2-L5)]_n$ (C6)	109
2.5. Conclusion	111
3. Etude de la réactivité du ligand Me_2dmit vis-à-vis de centre métallique d ¹⁰ cationiques	113
3.1. Introduction	113
3.2. Etude de la réactivité du Me_2dmit vis-à-vis de sels d'argent (I)	113
3.2.1. Synthèse des complexes $[Ag(L1)_2NO_3]$, $[Ag(L1)OTf]$, et $[Ag(L1)OTs]$	113

3.2.2. Etude structurale du complexe C7	114
3.2.3. Etude structurale du complexe C8	115
3.2.4. Etudes des propriétés de luminescence des complexes C7-9	118
3.3. Réactivité de L1 envers le complexe cationique $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$	119
3.3.1. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{PF}_6)$	119
3.3.2. Etude structurale du complexe C10	120
3.4. Auto-assemblage d'un polymère d'or (I)	123
3.4.1. Objectif	123
3.4.2. Synthèse et caractérisation du polymère $[\text{Au}(\text{L1})\text{Cl}]_n$	123
4 Auto-assemblage de métallopolymères d'halogénure de cuivre(I)	125
4.1 Introduction	125
4.2. Synthèse et caractérisation de complexes d'halogénure de cuivre (I)	126
5. Étude de la réactivité de L1 envers des complexes bimétalliques dinucléaires	135
5.1. Synthèse et caractérisation de complexes moléculaires de Ru(II) et de Rh(III)	136
5.2. Réactivité de L1 sur le complexe $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$: incertitude quant au mode du ligand	139
6. Ligands azotés au motif "1,3-dithiole-2-thione" : de nouveaux tectons potentiels pour l'assemblage de métallopolymères	140
7. Conclusion et perspectives	145
8 Experimental Section	147
8.1. Synthesis of $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})(\mu\text{-I})]_n$ C1	147
8.2. Synthesis of $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})(\mu\text{-Br})\text{Br}]_n$ C2 and $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})(\mu\text{-Cl})_2]_n$ C3	147
8.3. Synthesis of $[\text{Hg}_2(\text{Et}_2\text{dmit})_2(\mu_2\text{-Br})_2(\mu_3\text{-Br})_2]_n$ C4	147
8.4. Synthesis of $[\text{Hg}_2(\text{Et}_2\text{dmit})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$ C5	148
8.5. Synthesis of $[\text{Hg}_4(\mu\text{-I})_6(\mu\text{-C}_4\text{S}_6)\text{I}_2]_n$ C6	148
8.6. Synthesis of $\{[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{dmit})_2](\text{NO}_3)\}$ C7	148
8.7. Synthesis of $\{[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Me}_2\text{dmit})(\mu_3\text{-Me}_2\text{dmit})(\text{OTf})](\text{OTf})\}_n$ C8	148
8.8. Synthesis of $[\text{Me}_2\text{dmit}.\text{AgOTs}]$ C9	149
8.9. Synthesis of $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{dmit})](\text{PF}_6)\}_n$ C10	149
8.10. Synthesis of $[\text{Au}(\mu\text{-Me}_2\text{dmit})\text{Cl}]_n$ C11	149
8.11. Synthesis of $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Me}_2\text{dmit})_4]$ C12	150
8.12. Synthesis of $[\{ \text{Cu}(\mu\text{-Br}) \}_2(\mu\text{-Et}_2\text{dmit})_2]_n$ C13	150
8.13. Synthesis of $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4(\mu\text{-Et}_2\text{dmit})_2]_n$ C14	150
8.14. Synthesis of <i>fac</i> - $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{dmit})]$ C15	150
8.15. Synthesis of $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{Me}_2\text{dmit})]$ C16	151
8.16. Synthesis of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\mu\text{-Me}_2\text{dmit})]_2$ C17	151
8.17. Synthesis of $[\text{Ag}(\mu\text{-}\{(2\text{-Py})\text{-VDT}\text{-DTT}\})(\text{OTf})]_n$ C18	151

Annexes.	152
Annexe 1. Données cristallographiques de C1 , C2 et C3	153
Annexe 2. Données cristallographiques de C4 , C5 et C6	154
Annexe 3. Données cristallographiques de C7 , C8 et C10	155
Annexe 4. Données cristallographiques de C12-C14	156
Annexe 5. Données cristallographiques de C16 , C18 et C19	157
Chapitre IV : Synthèse de ligands soufrés en vue de l'élaboration de SAM's	158
1. Introduction	159
2. Synthèse de précurseur dérivés du <i>dmit</i> pour l'élaboration de SAM's sur surface d'or	159
2.1. Objectif et stratégie	159
2.2. Synthèse et caractérisation des précurseurs P1 et P2	160
2.3. Greffage sur surface d'or de la molécule P2 : un première approche.....	163
3. Synthèse d'un dithioéther (P3) : un nouveau précurseur potentiel de SAM sur substrat de verre	165
3.1. Objectif et stratégie	165
3.2. La chimie de coordination des silacyclopent-3-ènes.....	166
3.3. Synthèse du 1,1-bis[phénylthiométhyl]silacyclopent-3-ène, P3	167
3.4. Réactivité du composé P3 vis- vis des métaux de transition	168
3.5. Réactivité du composé P3 vis-vis des réactions d'hydrosilylation	172
4. Experimental section	173
4.1 Synthesis of 1,1-bis[(phenylthio)methyl]silacyclopent-3-en, P3	173
4.2. Synthesis of $[\text{Hg}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}\text{Br}_2]$, C20	173
4.3. Synthesis of $[\text{Hg}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}\text{Cl}_2]$, C21	174
4.4. Synthesis of $[\text{Cu}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}_2](\text{PF}_6)$, C22	174
4.5. Synthesis of $[\text{CuI}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}_2]$, C23	174
4.6. Synthesis of $[\text{CuBr}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}_2]$, C24	175
4.7. Synthesis of $[\text{Ag}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}(\text{NO}_3)]$, C25	175
4.8. Synthesis of $[\text{Ag}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}_2](\text{OTf})$, C26	176
4.9. General procedure for synthesis of disulfide P1 and P2	176
Annexes.	177
Annexe 1. Données cristallographiques de P3 , C20 et C21	178
Annexe 2. Données cristallographiques de C22-23	179
Annexe 3. Données cristallographiques de C24 et C25	180
Conclusion générale et perspectives	181
Supports graphiques	183

INTRODUCTION GENERALE

La miniaturisation des composants électroniques mobilise une grande partie des efforts de recherche de nos jours. Mais les techniques actuelles de lithographie risquent d'atteindre bientôt leurs limites. L'approche «top-down», jusqu'à présent utilisée, consiste à produire des objets de plus en plus petits. Mais celle-ci deviendra de plus en plus coûteuse à mettre en oeuvre lorsque les dimensions à atteindre seront de l'ordre de celles des molécules. C'est à partir de ces constatations que les chimistes ont postulé qu'il serait possible d'accéder à de telles dimensions par une approche «bottom-up». Cette approche consiste à synthétiser des molécules ou des assemblages moléculaires qui, de par leur structure et leurs propriétés, pourraient se comporter comme des composants électroniques (électronique moléculaire). Ce concept peut être résumé par l'expression “*de la molécule au matériau*”.

Depuis quelques années, on assiste à un essor spectaculaire de la chimie des matériaux élaborés en utilisant les outils de la chimie organométallique ou de coordination. Pour voir apparaître de nouvelles propriétés dans un matériau, il faut s'intéresser non seulement aux molécules qui le constituent mais aussi à leur organisation et aux relations intermoléculaires qu'elles entretiennent. Arriver à une architecture contrôlée à partir de molécules qui ont été fabriquées par des réactions chimiques est le principal défi relevé. C'est pourquoi le contrôle de l'organisation et des interactions moléculaires est un objectif de première importance si l'on veut parvenir à générer des superstructures à l'état solide ayant des propriétés physiques aussi attractives que le magnétisme ou la conductivité.

Notre groupe de recherche s'intéresse, depuis quelques années, à la chimie des dithiolènes et du tétrathiafulvalène. Ces composés riches en atomes de soufre sont entre autre à l'origine des matériaux conducteurs et supraconducteurs. L'idée principale des travaux présentés dans ce manuscrit, consiste en une évolution de cette chimie basée sur l'utilisation des outils de la chimie organométallique et de coordination. Ce mémoire se divisera en quatre parties.

La première partie, de nature bibliographique, est une introduction consacrée au tétrathiafulvalène (*TTF*) et aux composés dérivés du dithiolène *dmit*. Nous présenterons leurs propriétés électroniques et structurales, et les tendances actuelles dans le développement de ces composés afin de justifier l'intérêt que nous portons à ces systèmes

La deuxième partie décrira la synthèse, la caractérisation et la réactivité de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des groupements hydrosilane $-R_2SiH$ et disilanyle $-R_2Si-SiR_2-$. Nous discuterons également de la réactivité générale de ces fonctions afin de justifier notre stratégie d'incorporation de ces dernières au sein d'unités *TTF*.

Dans une troisième partie, nous présenterons la synthèse de polymères et de complexes de coordination élaborés à partir de ligands dithiolènes organiques neutres, dérivés du dmit, et de sels de métaux de transition. Chaque composé a fait l'objet d'une étude radiocristallographique par diffraction des rayons X. Nous montrerons, par le biais de l'analyse structurale, l'influence que peuvent avoir le choix du métal, du contre ion et du ligand, sur le contrôle de l'organisation et des interactions intermoléculaires.

La quatrième et dernière partie sera succinctement consacrée à nos travaux visant à développer des *SAM*s "*Self-Assembled Monolayer*" à partir de ligands soufrés incorporant des fragments complexants (thioéthers et thiocarbonyle).

CHAPITRE I

MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES ÉLABORÉS À PARTIR DE LIGANDS SOUFRÉS RICHES EN ÉLECTRONS π

La conception et la synthèse de matériaux moléculaires possédant des propriétés physiques particulières telles que la conductivité, la supraconductivité, le ferro- ou l'antiferromagnétisme ont connu un essor considérable ces trente dernières années. Ces propriétés ont longtemps été réservées aux composés inorganiques puisque dans les molécules organiques, les électrons impliqués dans les liaisons confèrent un caractère isolant. Cependant, la théorie et l'expérience ont montré que des molécules organiques spécifiques présentent des propriétés magnétiques et deviennent conductrices ou supraconductrices quand elles sont associées à d'autres molécules organiques ou inorganiques. Ainsi, la chimie moléculaire et en particulier la chimie de coordination ont été impliquées dans la recherche de matériaux possédant de telles propriétés électroniques.

C'est en 1954 que Akamatsu¹ met en évidence des propriétés de conductivité dans un solide organique, le bromure de pérylène. Cette découverte a été suivie en 1960 par la synthèse de l'accepteur organique tétracyano- π -quinodiméthane (*TCNQ*)² qui permet la réalisation d'une série de sels conducteurs. Un pas fondamental est franchi par Hünig^{3a} et Wudl,^{3b} en 1970, avec la synthèse du tétrathiafulvalène (*TTF*). Le premier métal organique est obtenu par Cowan *et al.* en 1973, en combinant l'accepteur organique *TCNQ* et le donneur organique *TTF* pour former le sel de transfert de charge [*TTF*⁺•][*TCNQ*⁻•] (fig. 1).⁴ La conductivité de ce composé à température ambiante, 500 S.cm⁻¹, augmente lorsque la température diminue, pour atteindre une valeur de 6.10³ S.cm⁻¹ à 54K (conductivité du cuivre à température ambiante 6.10⁷ S.cm⁻¹).

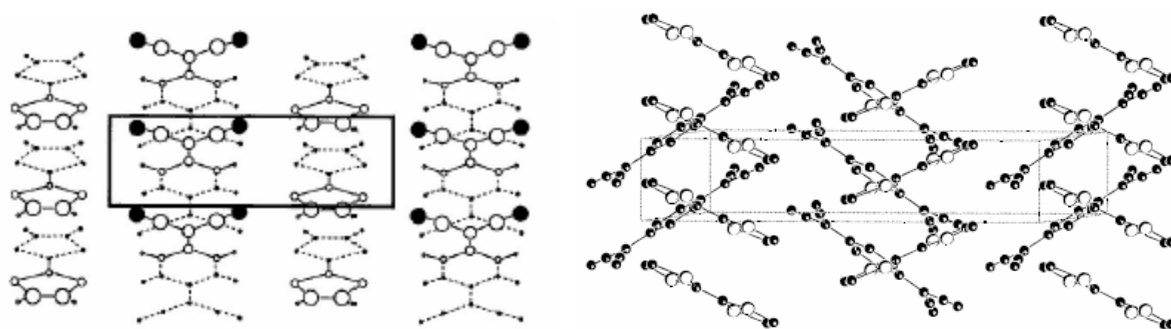


Figure 1. Structure cristalline du sel [*TTF*⁺•][*TCNQ*⁻•]⁴

1 H. Akamatsu, H. Inokuchi & Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, 173

2 D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson & W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 6408.

3 a) P. Čárski, S. Hünig, D. Scheutzwow & R. Zahradník, *Tetrahedron*, **1969**, 25, 4781 ; b) F. Wudl, G. M. Smith & E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1970**, 1453.

4 J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka & J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.

Ce composé possédant des propriétés similaires à celles des métaux, le terme de “métal organique” est ainsi apparu. Dès lors, chimistes et physico-chimistes ont réuni leurs compétences respectives pour synthétiser et étudier des matériaux riches en atomes de soufre présentant des électrons π -délocalisés comme le *TTF* et le *dmit* (schéma 1). À ce jour, un grand nombre de nouveaux donneurs et accepteurs a conduit à l’obtention de matériaux conducteurs et, dans certains cas, supraconducteurs.

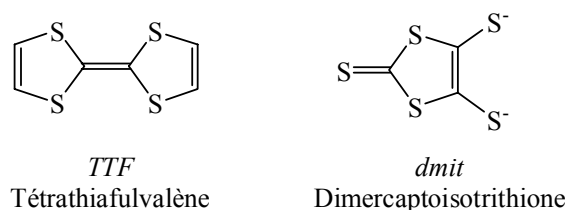


Schéma 1.

1. Les ligands incorporant le motif tétrathiafulvalène

1.1. Qu’est ce que le tétrathiafulvalène ?

Le tétrathiafulvalène est une molécule possédant un système soufré non-aromatique à 14 électrons π qui peut être séquentiellement et réversiblement oxydé en un radical cation puis en un dication. Contrairement au tétrathiafulvalène neutre, les deux espèces oxydées présentent un caractère aromatique au sens de Hückel. Ils possèdent une hétéroaromaticité à six électrons π au niveau du cation 1,3-dithiolium (schéma 2).

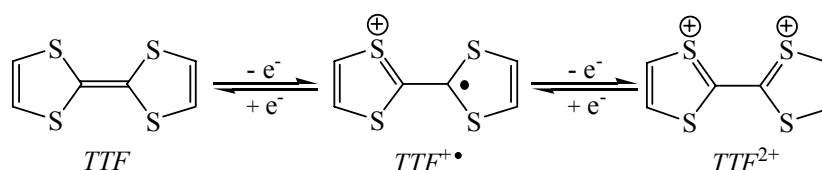


Schéma 2.

Cette aromaticité permet à ces espèces oxydées de présenter une structure plane de symétrie D_{2h} , alors que la molécule neutre de *TTF* présente une légère distorsion du plan avec une conformation bateau de symétrie C_{2v} . De récents calculs théoriques, par des méthodes *DFT* et Hartree-Fock/Kohn-Sham, ont montré qu’il n’existe qu’une faible différence d’énergie entre les conformations plane et bateau. Pour cette raison, le *TTF* peut apparaître, à

l'état solide, dans différentes conformations en fonction des interactions donneur-donneur ou donneur-accepteur présentes dans le cristal (fig. 2).⁵

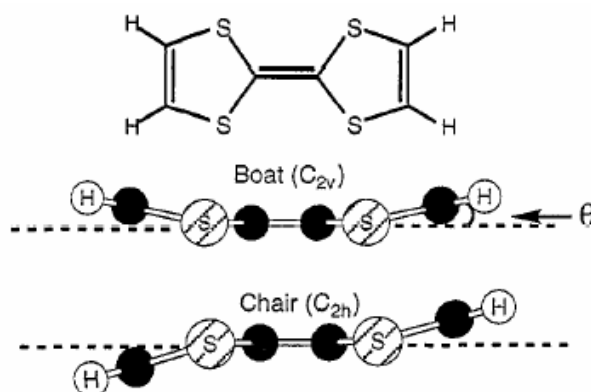


Figure 2. Conformations bateau et chaise adoptées par le *TTF* et ses dérivés à l'état solide.^{5b}

1.2. Le *TTF* à l'origine de matériaux conducteurs et supraconducteurs

En décembre 1979, la supraconductivité est découverte par Ribault, Jérôme et Mazaud dans le composé moléculaire $(TM-TSF)_2PF_6$ à une température de 0.9 K et sous une pression de 9.5 kBar.⁶ Ce composé sera appelé sel de Bechgaard, du nom du chimiste danois qu'il l'a synthétisé. Dans les sels de Bechgaard, la charge des molécules, qui est un passage imposé pour fabriquer des conducteurs, est assurée chimiquement par une réaction d'oxydo-réduction générant le cation organique et l'anion inorganique. Cette découverte fondamentale a été à l'origine du développement de plusieurs centaines de conducteurs organiques à pression ambiante ou sous pression hydrostatique.

1.2.1. Les sels à base de *TM-TSF* ou *TM-TTF*

La formule générique des sels de Bechgaard est $(TM)_2X$, où *TM* représente une molécule plane capable de céder des électrons, et *X* un ion chargé négativement. Pour ces derniers, *TM* est la molécule tétraméthyl-tétrathiafulvalène (*TM-TSF*). Une molécule voisine, découverte à Montpellier par J. M. Fabre,⁷ le tétraméthyl-tétrathiafulvalène (*TM-TTF*,

5 a) C. Katan, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 1407 ; b) R. Viruela, P. M. Viruela, R. Pou-Amérgo & E. Ortí, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 1991 ; c) C. Adamo, R. Arnaud, G. Scalmani, H. Müller, F. Sahli & V. Barone, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 631.

6 D. Jérôme, A. Ribault, M. Mazaud & K. Bechgaard, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **1980**, 41, L45.

7 G. Brun, S. Peytavin, B. Liautard, E. Toreilles, M. Maurin, J. M. Fabre & L. Giral, *C. R. Acad. Sc.*, **1977**, 284C, 211.

équivalent soufré de la molécule de Bechgaard), a permis d'élargir le spectre des propriétés physico-chimiques de la série $(TM)_2X$ (schéma 3).

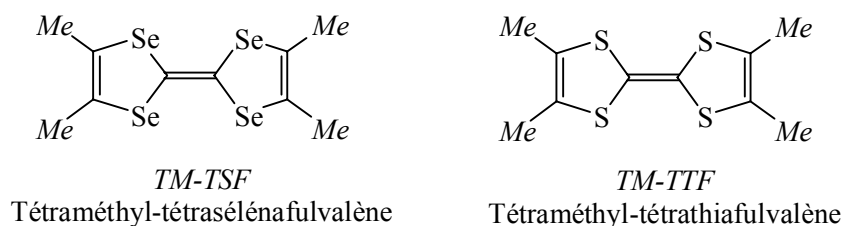


Schéma 3.

Les molécules *TM* s'empilent les unes au dessus des autres telles des assiettes formant des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques $X = Br^-$, PF_6^- , ClO_4^- ... C'est le recouvrement entre nuages électroniques de molécules voisines suivant l'axe d'empilement qui permet la délocalisation des charges et justifie l'appellation de conducteur organique. La structure du sel d'hexafluorophosphate est représentative de l'ensemble des sels de Bechgaard (fig. 3). Le système obtenu est monodimensionnel grâce à un fort recouvrement orbitalaire intra-chaîne via des interactions $Se \cdots Se$. Les propriétés électriques sont également liées à la taille et à la symétrie des anions.

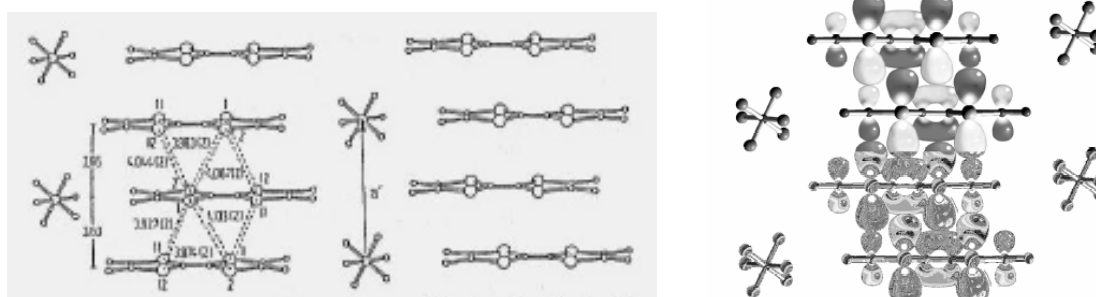


Figure 3. Structure cristalline du sel $(TM-TSF)_2PF_6$.⁸

1.2.2. Les sels à base de *BEDT-TTF*

Dans la course à l'augmentation de dimensionnalité et donc à un plus grand couplage entre molécules, un nouveau composé a très vite donné un nombre important de matériaux conducteurs. Il s'agit du bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène (*BEDT-TTF*), représenté schéma

⁸ D. Jérôme, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5265

4, qui est un dérivé du *TTF* dont les positions périphériques sont occupées par des chalcogènes.⁹

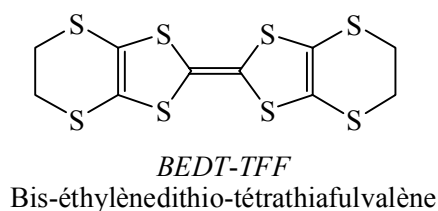


Schéma 4.

Les sels à transfert de charge à base de *BEDT-TTF* cristallisent sous différentes formes : $\alpha, \beta, \kappa, \dots$ chaque type correspondant à un arrangement structural différent (schéma 5). L'arrangement β ressemble à l'empilement des systèmes unidimensionnels précédemment décrit. L'arrangement α aussi, mais dans ce cas on a une structure en "chevrons". Enfin, l'arrangement κ correspond à une structure bidimensionnelle marquée. Un grand nombre de ces composés présente une transition supraconductrice à basse température.¹⁰ Le record de température critique (T_c) est détenu par le composé $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ sous 300 bar : $T_c = 12.8\text{K}$.¹¹

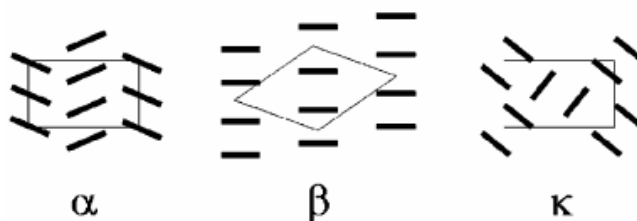


Schéma 5. Organisation des différentes structures observées dans les sels de *BEDT-TTF*.

Pour avoir une vue plus complète des travaux réalisés dans le domaine des complexes de transfert de charge conducteurs ou supraconducteurs élaborés à partir de dérivés du tétrathiafulvalène, on peut se référer aux nombreuses revues de la littérature consacrées à cette thématique (tableau 1).

⁹ M. Mizuno, A. F. Garito & M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 18.

¹⁰ a) H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, A. J. Schultz, J. M. Williams, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, U. Welp, K. G. Vandervoort, S. J. Boryschuk, A. V. Striedy Crouch, J. M. Kommers, M. Watkins, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, J. J. Novoa & M.-H Whangbo. *Synthetic Metals*, **1991**, 41-43, 1983 ; b) Sushko & Andres ; *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 330 ; c) J. M. Williams, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, A. J. Schultz, U. Geiser, W. K. Kwok, M.-H Whangbo & J. E. Schirber, *Sciences*, **1991**, 252, 1501

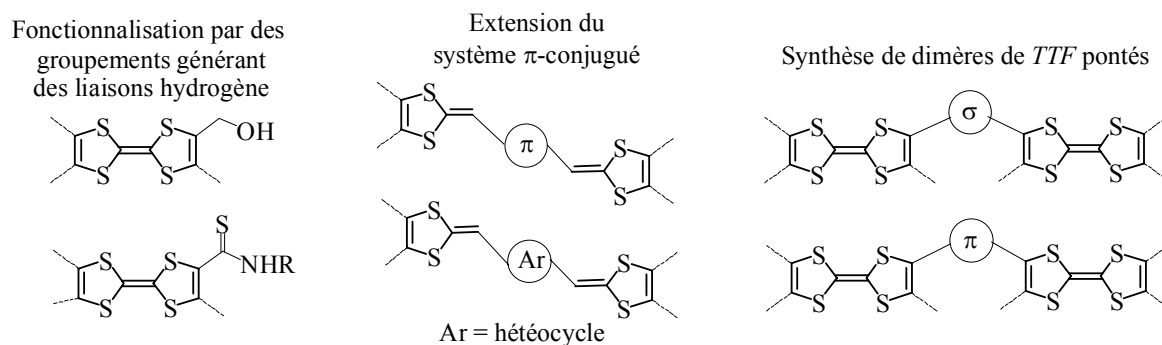
¹¹ J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, L. K. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. Striedy Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber D. L. Overmyer, D. Jung & M.-H Whangbo. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3262.

Tableau 1. Revues spécifiques des progrès effectués dans les matériaux conducteurs

Auteurs	Titres	Références
M. R. Bryce	Recent progress on conducting <i>CT</i> salt.	12a
T. Mori	Structural genealogy of <i>BEDT-TTF</i> -based organic conductors.	12b
D. Jérôme H. J. Schulz	Organic conductors and superconductors.	12c
P. Batail	Introduction: molecular conductors.	12d
U. Geiser J. A. Schlueter	Conducting organic radical cation salts with organic and organometallic anions.	12e
H. Kobayashi	Organic metals and superconductors based on BETS (BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene).	12f
D. Jérôme	Organic conductors: From charge density wave <i>TTF-TCNQ</i> to superconducting $(TM-TSF)_2PF_6$.	8

1.2.3. Les différentes modifications apportées au squelette du *TTF*.

Les deux premières décennies de recherche sur les matériaux conducteurs organiques ont été consacrées à augmenter la conductivité électrique des complexes de transfert de charge en modifiant chimiquement le squelette du *TTF*. Mais d'autres stratégies ont été étudiées pour augmenter le recouvrement orbitalaire intermoléculaire et donc générer des bandes de conduction plus larges (schéma 6). Des articles de revue présentent les travaux réalisés dans ce domaine, notamment la fonctionnalisation du *TTF* par des groupements permettant la formation de liaisons hydrogène,¹³ la synthèse d'analogues du *TTF* incorporant des espaceurs π -conjugués entre les unités 1,3-dithiole,¹⁴ et la synthèse de dimères de *TTF* pontés.¹⁵⁻¹⁶⁻¹⁷

**Schéma 6.**

- 12 a) M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 355 ; b) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1998**, 71, 2509 ; c) D. Jérôme & H. J. Schulz, *Adv. Phys.*, **2002**, 51, 293 d) P. Batail (Editor), *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4888 ; e) U. Geiser & J. A. Schlueter, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5203 ; f) H. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5565
13 a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1481 ; b) M. Fourmigué & P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5379.
14 J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2307.
15 T. Otsubo, Y. Aso & K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 2036.
16 J. Becher, J. Lau & P. Mørk, *The electronic materials: The oligomer Approach* (Eds. K. Müllen & G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 198-233
17 M. Iyoda, M. Hasegawa & Y. Miyake, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5085.

1.3. Tendances actuelles dans le développement de dérivés du *TTF*

1.3.1. Caractéristiques du tétrathiafulvalène

Selon Martin Bryce,¹⁸ les raisons qui font du tétrathiafulvalène un composant attractif et versatile dans la recherche de nouveaux matériaux peuvent être résumées en six points :

i) l'oxydation du système *TTF* en deux espèces radicaux cation et dication se produit de manière séquentielle et réversible dans une fenêtre de potentiel accessible (pour le *TTF* non substitué, $E_1^{1/2} = -0.01$ V et $E_2^{1/2} = +0.36$ V vs Ag/AgClO₄ dans l'acétonitrile),

ii) le potentiel d'oxydation se modifie aisément en substituant un ou plusieurs hydrogènes par un groupement donneur ou attracteur d'électrons,

iii) le radical cation *TTF* est thermodynamiquement très stable en raison de la contribution des 6 électrons π liés à l'hétéroaromaticité du cation 1,3 dithiolium,

iv) les dérivés du *TTF* forment très rapidement des dimères avec un haut degré d'empilement ou des feuillettes en deux dimensions, lesquels sont stabilisés par des interactions intermoléculaires π - π et des interactions S...S courtes inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de soufre [$R_{VDW}(S) = 3.7$ Å],¹⁹

v) le *TTF* est suffisamment stable chimiquement pour être fonctionnalisé,

vi) les spectres d'absorption UV-visible du *TTF*, *TTF*^{•+} et *TTF*²⁺ sont très différents les uns par rapport aux autres.

1.3.2. Extension à d'autres domaines d'applications

Si, jusqu'à la fin des années 90, les recherches consacrées aux dérivés du *TTF* avaient comme objectif principal la formation de matériaux conducteurs, de nouveaux champs d'applications ont été étudiés depuis une quinzaine d'années. Hansen et Becher ont passé en revue les propriétés et les utilisations de beaucoup de dérivés de tétrathiafulvalène comme navettes moléculaires,²⁰ matériaux en optique non linéaire,²¹ composés organiques

18 M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11.

19 S. S. Batsanov, *Van der Waals Radii of Elements, Inorganics Materials*, **2001**, 37, 871-885.

20 M. B. Nielsen, C. Lomholt & J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 153.

ferromagnétiques,²² polymères conducteurs et films de Langmuir-Blodgett.²³ Le schéma 7 représente la douzaine de domaines dans lesquels les dérivés du *TTF* jouent un rôle important.

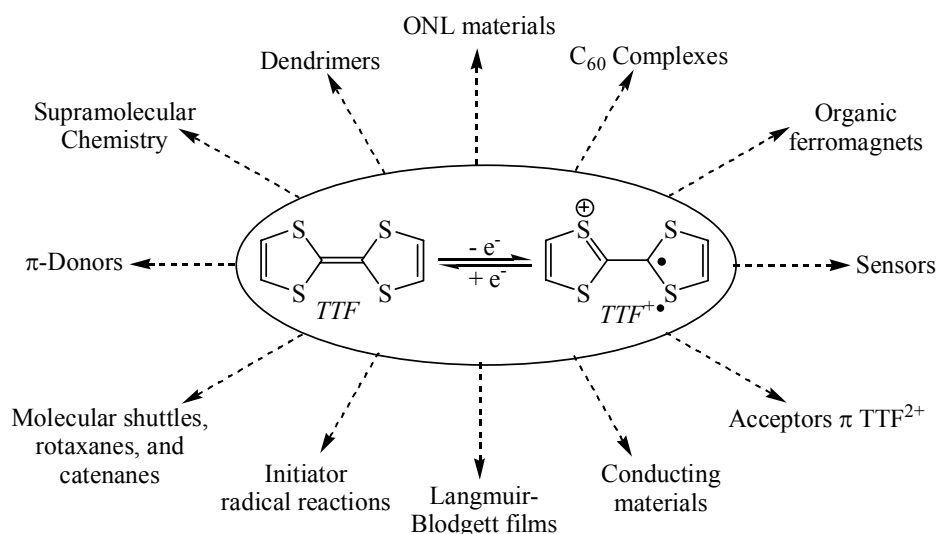


Schéma 7. Domaines d'applications du tétrathiafulvalène et de ses dérivés

Un autre aspect du développement actuel des recherches sur les composés du *TTF* est l'intérêt porté, à l'élaboration de matériaux hybrides organiques/inorganiques, pouvant posséder plusieurs propriétés physiques comme par exemple conductivité et magnétisme. Coronado *et al.* ont ainsi isolé et caractérisé le composé $[BEDT-TTF][Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]$ (fig. 4) qui associe les propriétés ferromagnétiques du polymère de coordination $[Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]^-$ et la conductivité métallique du système π -conjugué soufré.²⁴

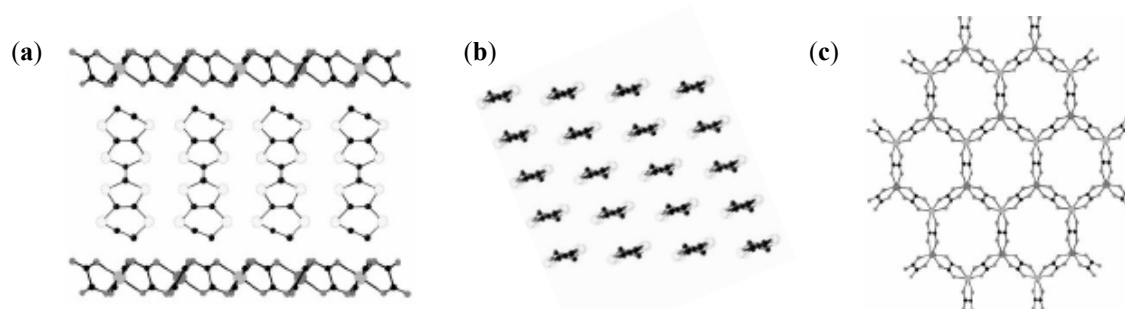


Figure 4. Vue de la structure $[BEDT-TTF][Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]$ hybride montrant l'alternance des couches organiques/inorganiques (a) Structures des couches organiques montrant l'empilement des molécules *BEDT-TTF* en phase β (b) et des couches inorganiques (c).²⁵

21 M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá & B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 10, 1927

22 C. Rovira, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1723.

23. D. R. Talham, *Chem. Rev.*, **2004**, 10, 5479.

24 E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García & V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447.

25 E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 66.

1.4. Vers des matériaux hybrides organique/inorganique

Avec comme finalité la formation de matériaux hybrides, de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse de composés organiques présentant un squelette *TTF* et incorporant des substituants permettant la synthèse de complexes de métaux de transition. Deux stratégies principales ont été utilisées pour l'élaboration de tels complexes : i) la chélation de fragments métalliques sur des tétrathiafulvalènes tétrathiolate ou dithiolate respectivement $TTFS_4^{2-}$ et $TTFS_2^{2-}$, via des liaisons σ métal-ligand covalent, ii) la fonctionnalisation du *TTF* par des groupements thioéthers, acétylacétones, oxazolines, phosphines ou pyridines et l'utilisation des propriétés complexantes de ces substituants.

1.4.1. Fonctionnalisation par des groupements thiolates

Les dérivés $TTFS_2^{2-}$ et $TTFS_4^{4-}$ présentent respectivement un et deux sites bidentates qui sont employés comme «*building-block*» pour l'élaboration de complexes homo- ou hétéro-bimétalliques. Les *TTF* présentant des unités 1,2-dithiolène sont des dérivés obtenus par des réactions de couplage de la 1,3,4,6-tétrathiapentalène-2,5-dione (*TTP*)²⁶ ou de dérivés organiques du *dmit* (schéma 8).²⁷

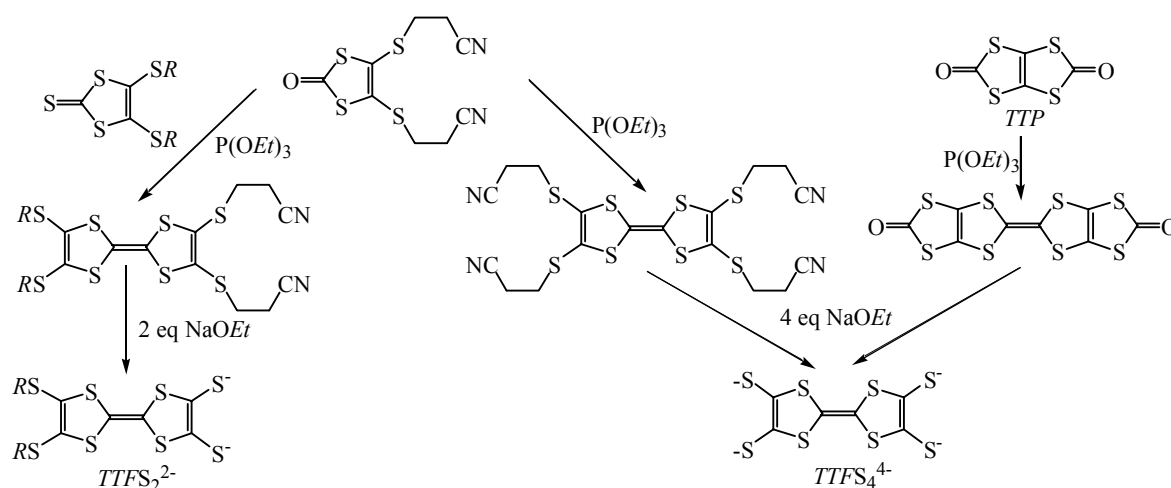


Schéma 8.

26 R. R. Schumaker & E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5521.

27 a) C. Gemmell, J. D. Kilburn, H. Ueck & A. E. Underhill, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 3923 ; b) C. Gemmell, G. C. Janairo, J. D. Kilburn, H. Ueck & A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1994**, 1, 2715 ; d) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork & N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2715 ; d) N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T. K. Hansen & J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809.

M. Engler *et al.* furent les premiers à s'intéresser à ces composés, en associant le $TTF S_4^{4-}$ avec des sels de métaux de transitions de type ML_n .²⁸ Ils synthétisèrent de cette manière, les premiers métallopolymères incorporant le motif *TTF* dans un ratio métal:ligand de 1:1 sous forme de poudres amorphes et insolubles, caractérisées par analyse élémentaire (schéma 9). L'oligomère de formule $[Ni(\mu-TTFS_4)]_n$ montra une surprenante conductivité à température ambiante de 30 S.cm^{-1} . Les autres complexes présentèrent de plus basses valeurs de conductivité ($M = Cu$, $\sigma \approx 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$; $M = Fe$, $\sigma \approx 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$; $M = Pt$, $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$; $M = Pd$, $\sigma \approx 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$).

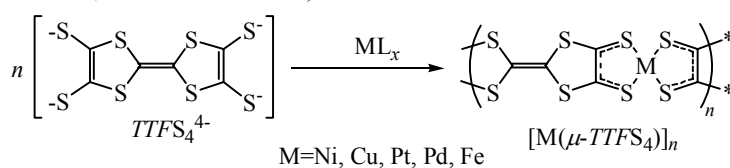


Schéma 9.

Quelques années plus tard, l'utilisation de *TTF* dithiolates comme précurseurs, pour une caractérisation plus complète des produits (analyse par diffraction des RX en particulier), a permis le développement d'une nouvelle classe de complexes dithiolènes de métaux de transition conducteurs (schéma 10).

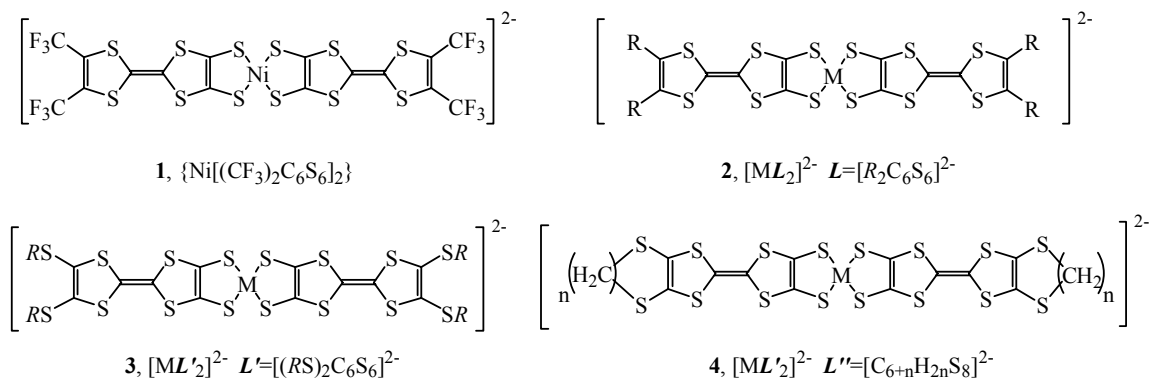


Schéma 10.

Le premier complexe caractérisé par diffraction des RX est un complexe dianionique de mercure $[NMe_4]_2[Hg(Et_2C_6S_6)_2]$ de type **2** (schéma 10).²⁹ La résolution de la structure du composé **2a** ($M = Hg$ et $R = Et$) a montré que l'atome de mercure est dans un environnement tétraédrique, et que les unités $TTF S_2$ n'interagissent pas les unes avec les autres. Sans

28 N. Martinez Rivera, E. M. Engler & R. R. Schumaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 184.

29 N. Le Navor, N. Robertson, E. Wallace, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, P. N. Bartlett & M. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 823.

surprise, le complexe dianionique présente une faible conductivité ($\sigma \approx 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) qui se révèle inférieure à celle du complexe neutre oxydé ($\sigma \approx 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). Dans la continuité de ces travaux, Underhill et son équipe ont travaillé avec des éléments de transition permettant l'obtention de complexes plans carrés pour favoriser l'empilement à l'état solide, et par conséquent, améliorer la communication électronique intermoléculaire. Ils ont ainsi reporté la synthèse de plusieurs complexes neutres de nickel de type **3** (schéma 10). La première forte conductivité à température ambiante ($\sigma \approx 0.1 \text{ S.cm}^{-1}$) d'un complexe neutre contenant un ligand *TTF* dithiolate a été observée dans les complexes **3a** et **3b** ($M = \text{Ni}$, $R = \text{Me}$ et Et , respectivement).³⁰

H. Kobayashi *et al.* ont approfondi les travaux de Underhill, en modifiant les substituants du squelette *TTF* pour la synthèse de complexes dithiolènes incorporant d'autres métaux de transition tels que le nickel,³¹ le cuivre,³² le platine³³, le palladium,³⁴ le cobalt,³⁵ et l'or³⁶ (schéma 11). Une revue récente présente ces travaux et les avancées effectuées dans le domaine des complexes dithiolènes de métaux de transition.³⁴

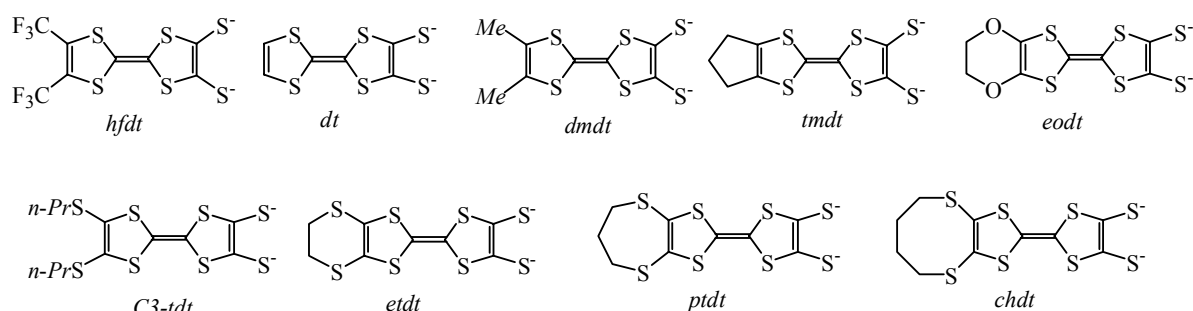


Schéma 11.

Matsubayashi *et al.* ont également reporté la synthèse de complexes d'or (I) anioniques ($[\text{Me}_4\text{N}][\text{Au}(\text{PET}_3)(\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_8)]$ et $[\text{N-méthylpyridinium}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_8)]$) et

30 N. Le Navor, N. Robertson, T. Weyland, J. D. Kilburn, A.E. Underhill, M. Webster, N. Svenstrup & J. Becher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1363.

31a) W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 466 ; b) *J. Amer. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10518.

32a) H. Kobayashi, M. Kumasaki & H. Tanaka, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1768 ; b) H. Tanaka, H. Kobayashi & A. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10002.

33 T. Nakazono, M. Nakano, H. Tamura & G. Matsubayashi, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2413.

34a) W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **2002**, 31, 936 ; b) *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 1106.

35 A. Kobayashi, E. Fujiwara & H. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5245.

36 W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1486.

neutres dinucléaires (schéma 12). Les espèces oxydées de ces composés présentent, à température ambiante, des valeurs de conductivité de l'ordre de $1.4.10^{-4}$ à $5.7.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.³⁷

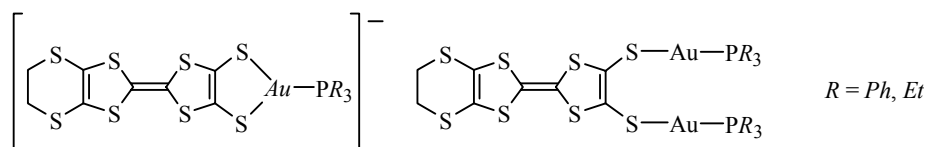


Schéma 12.

McCullough a quant à lui, décrit la synthèse de complexes de platine et de titane homobimétalliques $[\{(Ph_3P)_2Pt\}_2(\mu-TTFS_4)]$, $[(Cp_2^*Ti)_2(\mu-TTFS_4)]$, $[(Cp_2Ti)_2(\mu-TTFS_4)]$, $[\{(i-PrC_5H_4)_2Ti\}_2(\mu-TTFS_4)]$,³⁸ en utilisant $TTFS_4^{4-}$ comme ligand pontant. Et récemment ; Noh *et al.* ont isolés et caractérisés des systèmes multi-noyaux hétérométalliques (schéma 13).³⁹

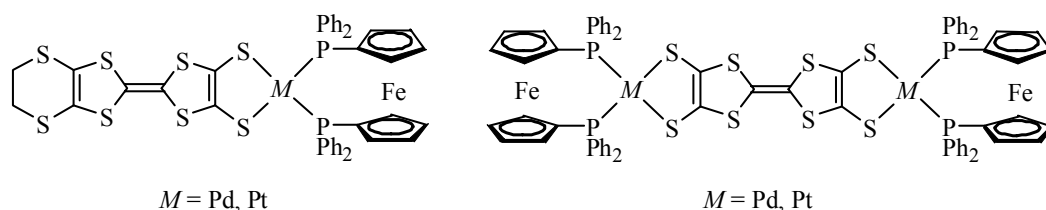


Schéma 13.

1.4.2. Fonctionnalisation par des groupements thioéthers

Les composés du type tétrakis-alkylthio-tétrathiafulvalène ont été abondamment étudiés en tant que donneur dans des complexes de transfert de charge ou des sels d'ions radicaux pour la formation de composés conducteurs. H. Endres a étudié la conductivité électrique de sels de radicaux cations $[(TMT-TTF)^+]_n[M]^{n-}$ obtenus par oxydation du tétrakis-méthylthio-tétrathiafulvalène (*TMT-TTF*) en présence de chlorure de cuivre (II)⁴⁰ et de chlorure de fer (III).⁴¹ Le complexe oxydé $[(TMT-TTF)_2(Cu_2Cl_6)]$ présente une conductivité de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$.

37 T. Ryowa, M. Nakano, H. Tamura & G. Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3532.

38 a) R. D. Mc Cullough & J. A. Bellot, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1396 ; b) R. D. Mc Cullough, J. A. Bellot, A. L. Rheingold & G. Yap, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9913 ; c) R. D. Mc Cullough, J. A. Bellot, J. Seth, A. L. Rheingold, G. Yap & D. O. Cowan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1581.

39 K.-S. Shin, Y.-K. Han, D.-Y. Noh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, 24, 235.

40 H. Endres, *Z. Naturforsch.*, **1987**, 42b, 5.

41 H. Endres, *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 439

Ce n'est que récemment que des travaux ont porté sur la complexation de fragments métalliques de Ag(I), Cu(I) et Hg(II) sur les fonctions thioéthers.⁴²

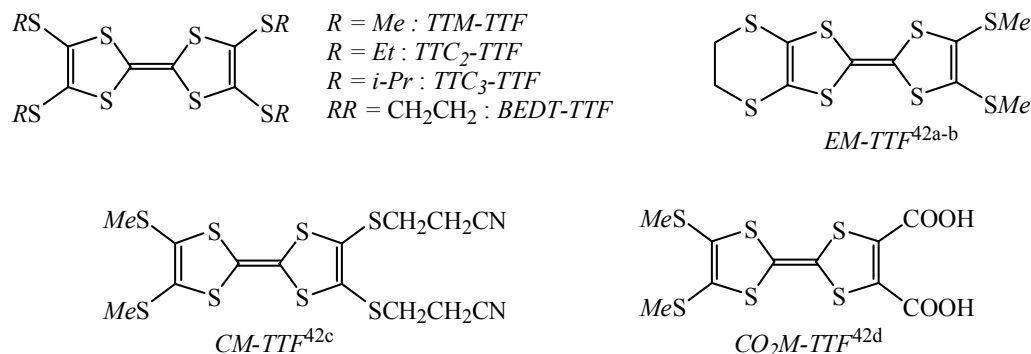


Schéma 14. Exemples de dérivés du TTF incorporant des groupements thioéther.

Dans cette thématique, Endres avait reporté, une dizaine d'année auparavant, la synthèse d'un métallopolymère de coordination 1D, obtenu par réaction de l'iodure de mercure (II) sur le TTM-TTF et auto-assemblé via la formation de dimères de $\text{Hg}_2\text{I}_2(\mu\text{-I})_2$ reliés par les ligands soufrés en mode pontant (schéma 15).⁴³

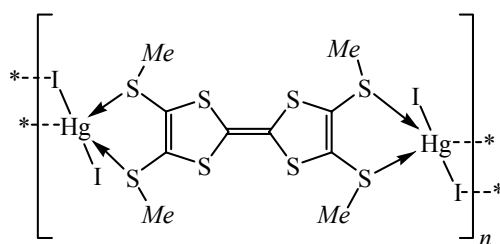


Schéma 15.

En faisant réagir le TMT-TTF⁴⁴ et le TTC₂-TTF⁴⁵ avec les halogénures de cuivre(I), Munakata *et al.* ont isolé des polymères de coordination mono-, bi- et tri-dimensionnels selon la nature de l'halogénure, montrant ainsi le rôle important de ce dernier dans la construction du polymère. Dans le cas du TMT-TTF, on observe une structure 2D, arrangée en dimères de

42 a) J. Ramos, C. J. Gomès-García, E. Coronado & P. Delhaès, *Synthetic. Metals*, **1997**, 86, 1807 ; b) J. Ramos, V. M. Yartsev, S. Gohlen & P. Delhaès, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1313 ; c) L. Wu, J. Dai, M. Munakata, T. Sowa, M. Maekawa & Y. Ohno, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3255 ; d) W. Lu, Z.-M Yan, J. Dai, Y. Zhang, Q.-Y. Zhu, D.-X Jia & W.-J. Guo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2339.

43 H. Endres, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 1351.

44 M. Munakata, T. Soya, M. Maekawa, A. Hirota & S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2705.

45 a) X. Gan, M. Munakata, T. Kuroda-Soya & M. Maekawa, *Bull. Che. Soc Jpn*, **1994**, 67, 3009 ; b) X. Gan, M. Munakata, T. Kuroda-Soya, M. Maekawa & Y. Misaki, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1343.

CuI et en hélice dans le cas de CuBr, et un arrangement 3D en zigzag avec CuCl (fig. 5).

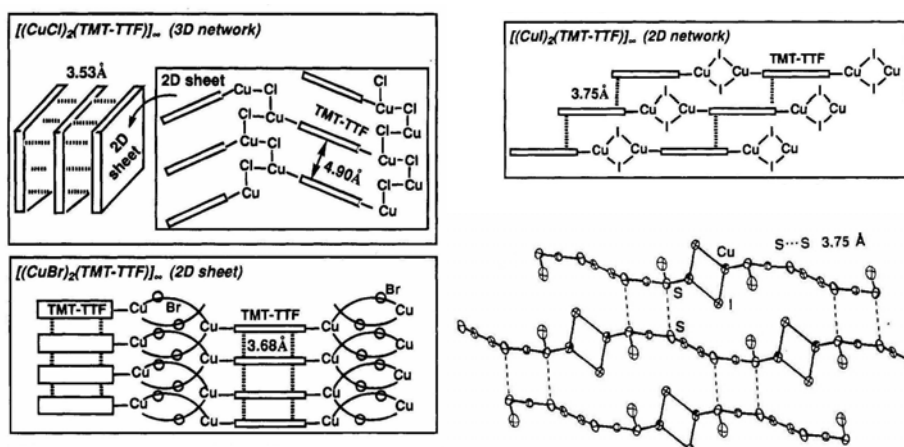


Figure 5. Représentations schématiques des polymères de formule $[(TMT-TTF)CuX]_n$.⁴⁴

Dans le cas du TTC_2-TTF (groupements méthyles substitués par des éthyles), des structures 1D arrangées en dimère de CuI ou de CuBr, et une structure 2D en hélice avec CuCl sont obtenues. Munakata a également reporté les synthèses et les études cristallographiques de polymères 1D élaborés à partir de TTC_2-TTF ou TTC_3-TTF et de cuivre (I) cationique, dans lesquels le cuivre est coordonné par quatre fonctions thioéthers (schéma 16).⁴⁶

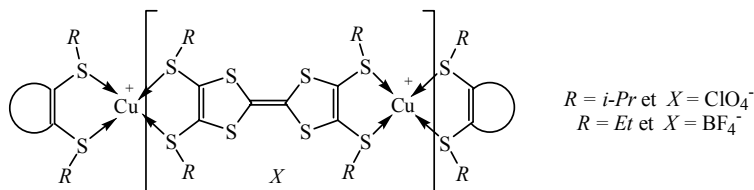


Schéma 16.

La synthèse d'un métallopolymère tridimensionnel d'argent (I) à base de $TMT-TTF$, a récemment été décrite.⁴⁷ Ce composé, de formule $[(TMT-TTF)(AgNO_3)_2]$, est constitué de deux centres métalliques complexés par les fragments thioéther du $TMT-TTF$ (fig. 6). La nature pontante des anions nitrates permet au polymère de se développer dans plusieurs dimensions.

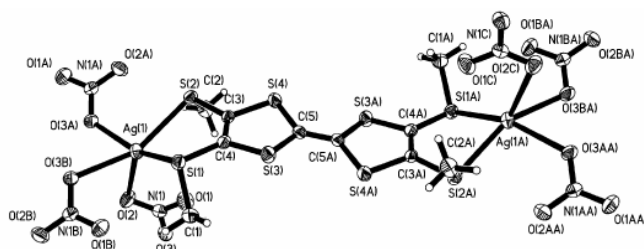


Figure 6.⁴⁷

46 M. Yamamoto, X. Gan, M. Maekawa, Y. Suenaga & M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 261, 169.

47 C. Jia, D. Zhang, C.-M. Liu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 490.

D'autres équipes se sont intéressées au potentiel chélatant des fonctions thioéthers vis-à-vis des cations métalliques, en orientant leur recherche dans le domaine de la chimie des capteurs, et en fonctionnalisant des *TTF* par des thioéthers couronnes ou assimilés (schéma 17).⁴⁸

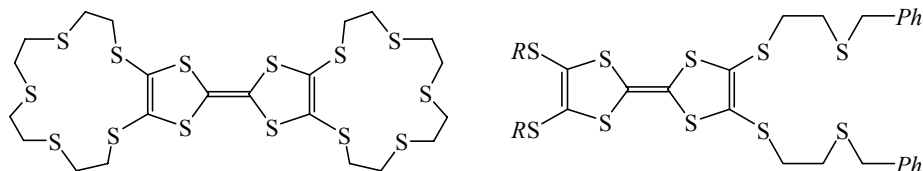


Schéma 17.

1.4.3. Fonctionnalisation par des groupements phosphines

Les phosphines et les diphosphines chélatantes, comme la *dppm*^{*} et la *dppe*,^{**} sont bien connues pour stabiliser les complexes de métaux de transition dans divers états d'oxydation.⁴⁹ L'intégration de ces fonctions au sein de l'unité *TTF* a été l'objet de nombreux travaux, avec pour finalité l'élaboration de complexes. Toute une série de *TTF* phosphorylés a été obtenue à partir de (*TTF*)Li_x et de x équivalent(s) de Ph_{2-n}PCl_n (schéma 18).⁵⁰

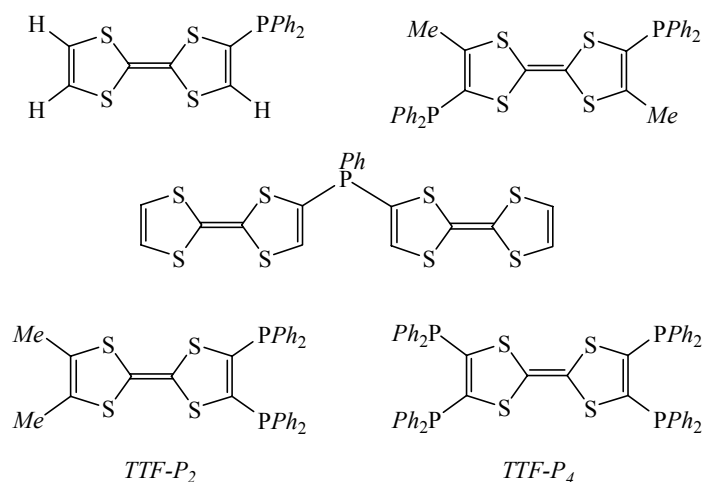


Schéma 18.

48 a) N. Robertson, S. Vukojevic, X. Liu, L. J. Yellowlees & S. Parsons, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3913 ; b) B. Johnson, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce & R. Katay, *J. Chem., Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 189.

49 a) F.L. Wimmer, M.R. Snow & A.M. Bond, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1617 ; b) A. M. Bond, R. Colton & J. J. Jackowski *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 274 ; c) L. F. Warren, M. A. Bennet, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3126 ; d) A. M. Bond, R. Colton, F. Daniels, D. R. Fernando, F. Marken, Y. Nagaosa, R. F. M. Van Steveninck & J. N. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9556.

50 a) M. Fourmigué & P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, *129*, 29 ; b) S. Jarchow, M. Fourmigué, Y.-S. Huang, *Acta Crystallogr., Sect C*, 1993, 49, 1936 ; c) M. Fourmigué, C. E. Uzelmeier, K. Boubekeur, S. L. Bartley, R. Rogers & K. R. Dunbar, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *529*, 343 ; d) P. Pellon, E. Brulé, N. Bellec, K. Chamotin & D. Lorcy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, *24*, 4409 ; e) G. Gachot, P. Pellon, T. Roisnel & D. Lorcy, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *13*, 2604.

* *dppm* = diphenylphosphinométhane

** *dppe* = diphenylphosphinoéthane

Avec pour outil ces *TTF* fonctionnalisés et des centres métalliques capables de coordonner de une à plusieurs phosphines ou diphosphines, des complexes moléculaires et polymériques ont été isolés et caractérisés (schéma 19).

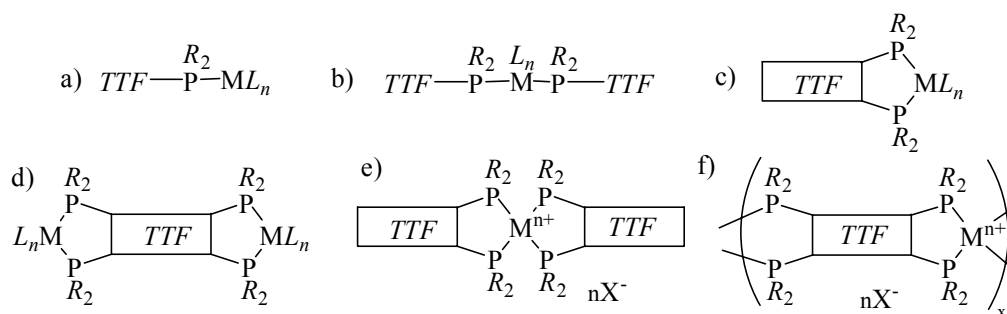


Schéma 19.

La coordination de fragments organométalliques carbonylés des groupes VI à VIII [Mo(CO)₄, W(CO)₄, Re(CO)₃Cl, Fe(CO)₃, Ru(CO)₄,] a principalement été réalisée sur des dérivés du tétrathiafulvalène di- et tétrasubstitués *TTF-P*₂ et *TTF-P*₄ (schéma 20).⁵¹ Seul le complexe de molybdène [(*TTF-P*₂)₂Mo(CO)₃] peut être oxydé en radical cation sans décomplexation et/ou oxydation de la phosphine.

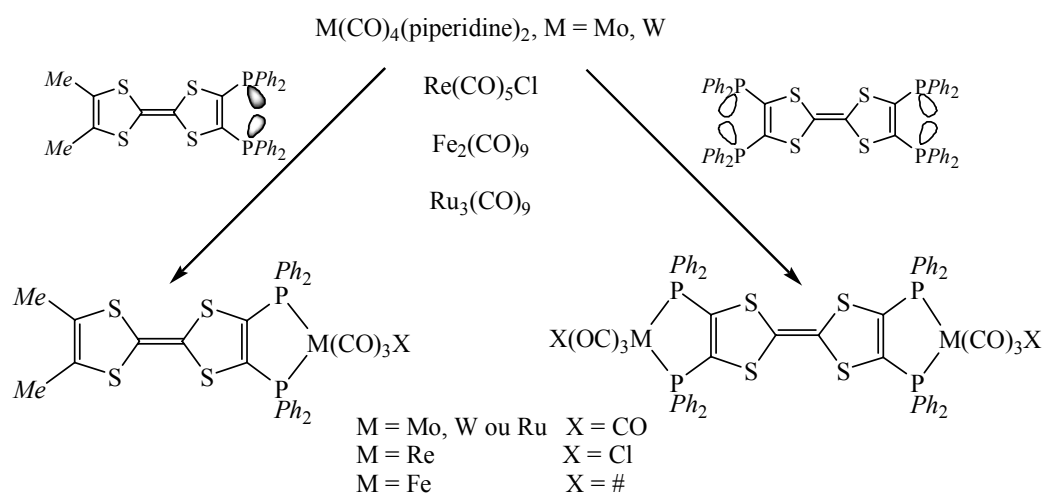


Schéma 20.

Dunbar *et al.* se sont intéressés à la réactivité de complexes mononucléaires de formule générale $[M(\text{CH}_3\text{CN})_{4-6}][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Fe}, \text{Co}$) vis-à-vis du *TTF-P*₄, en travaillant avec un ratio de 1 pour 1 dans le but d'obtenir des composés oligomériques. Le

51 a) N. Avarvari, D. Martin, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 643-644, 292 ; b) N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.*, **2004**, 10, 1300 ; c) C. Gouverd, F. Biaso, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, E. Levillain, N. Avarvari, M. Fourmigué, F. X. Sauvage & C. Wartelle, *Phys. Chem., Chem. Phys.* **2005**, 7, 85.

spectre $RMN^{31}P$ du composé $\{[Pt(TTF-P_4)][BF_4]_2\}_n$, dans l'acétonitrile, se compose d'un signal simple indiquant qu'il n'y a plus de groupe phosphinyle non complexé.⁵² Lorsque les composés $\{[M(TTF-P_4)][BF_4]_2\}_n$ ($M = Pd, Pt$) sont traités avec un large excès de $TTF-P_4$, un réarrangement a lieu pour aboutir à un produit de formule générale $[M(TTF-P_4)_2][BF_4]_2$ (schéma 21). L'analyse $RMN^{31}P$ de ces composés révèle deux signaux distincts de la part des phosphines chélatantes et libres.⁵³

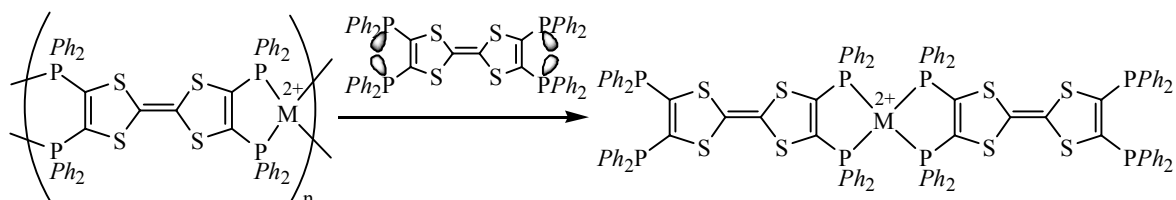


Schéma 21.

En travaillant avec un ratio métal:ligand de 1:2 avec le $TTF-P_2$ et des complexes acétonitrile de métaux divalents ou des sels d'argent (I), trois séries de complexes de formules générales $[M(TTF-P_2)_2][BF_4]_2$ ($M = Ni, Cu, Pd, Pt$), $[M(TTF-P_2)_2(CH_3CN)_x][BF_4]_2$ ($M = Fe, x = 2$; $Co, x = 1$), et $[Ag(TTF-P_2)_2][X]$ ($X = BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-$) ont été isolées (schéma 22).⁵²⁻⁵⁴

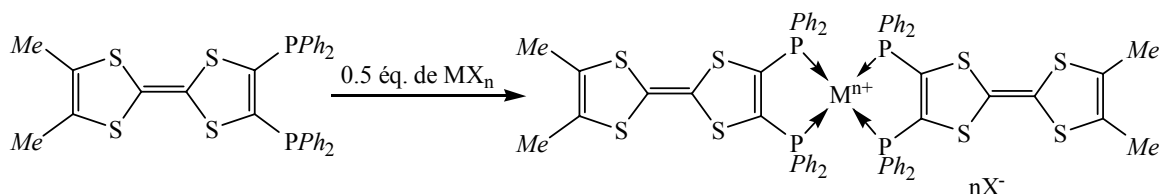


Schéma 22.

Le complexe de $Co(II)$, $[Co(TTF-P_2)_2(CH_3CN)][BF_4]_2$, garde les propriétés redox de l'unité TTF auxquelles s'associent les propriétés magnétiques du centre métallique, mais il n'y a pas de communication électronique entre les deux unités TTF .

52 a) J. M. Asara, C. E. Uzelmeier, K. R. Dunbar & J. Allison, *Inorganic Chemistry*, **1998**, 37, 1833 ; b) C. E. Uzelmeier, S. L. Bartley, M. Fourmigué, R. Rogers, G. Grandinetti & K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6706 ; c) E. Cerrada, C. Diaz, M. B. Hursthouse, M. Laguna & M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 6, 1104

53 B. W., Smuker & K. R. Dunbar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 8, 1309.

54 C. E. Uzelmeier, B. W. Smuker, E. W. Reinheimer, M. Shatruk, A. W. O'Neal, M. Fourmigué & K. R. Dunbar, *Dalton Trans.*, **2006**, 5229.

1.4.4. Fonctionnalisation par des groupements acétylacétones

Thioéthers et phosphines ne sont pas les seuls ligands présentant des propriétés complexantes vis-à-vis de nombreux métaux de transition. Les β -dicétones et leur forme énolate, la plus commune étant l'ion acétyl-acétonate, possèdent également un pouvoir chélatant important. Aussi Lorcy *et al.* ont fonctionnalisé des *TTF* par des groupements acétylacétones, en faisant réagir le chloroacétylacétone sur un dérivé thiolate de *TTF*,^{55a-c} et isolé des complexes de coordination de Zn(II) et Ni(II).^{55b-c} Les caractéristiques électrochimiques de ces complexes montrent une interaction entre les deux unités *TTF* reliées par le fragment $M(acac)_2$. En effet, l'oxydation en radicaux cations des deux systèmes électroactifs a lieu de manière séquentielle (fig. 7).

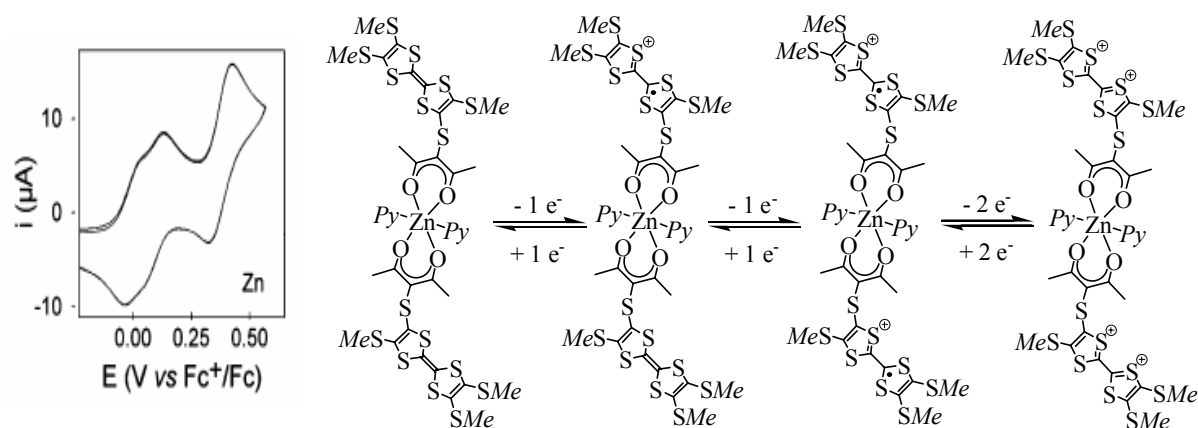


Figure 7. Voltamogramme du complexe $[Zn(TTF)(Sacac)_2(Py)_2]$ mettant en évidence la formation de trois états oxydés.^{55b}

Des complexes du type $M[TTF(Sacac)]_2$ ont récemment été isolés avec des ions Mn^{2+} et Cu^{2+} par Dai *et al.* (schéma 23).⁵⁶

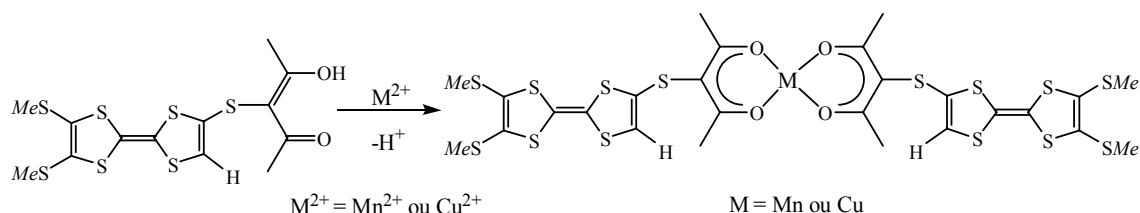


Schéma 23.

55 a) N. Bellec & D. Lorcy, *Tetrahedron. Lett.*, **2001**, 42, 3189 ; b) J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clérac & D. Lorcy, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8740 ; c) N. Bellec, J. Massue, T. Roisnel & D. Lorcy, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1172.

56 Q.-Z. Zhu, G.-Q. Bian, Y. Zhang, J. Dai, D.-Q. Zhang & W. Lu, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2303.

Contrairement à ce qui est observé dans le complexe $[\text{Zn}(\text{TTF})(\text{Sacac})_2(\text{Py})_2]$, aucune communication électronique n'est mise en évidence entre les deux unités *TTF* par voltamétrie cyclique (fig. 8).

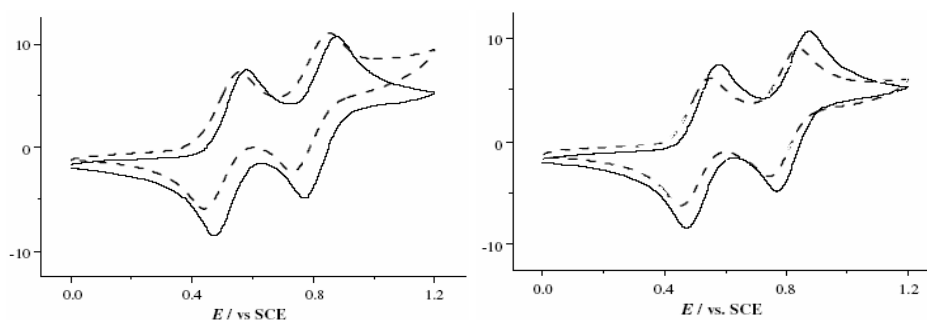


Figure 8. Voltammogrammes (en pointillés) des complexes $\text{Mn}[\text{TTF}(\text{Sacac})]_2$ (à droite) et $\text{Cu}[\text{TTF}(\text{Sacac})]_2$ (à gauche) comparés à celui du ligand *TTF(Sacac)* en gras.⁵⁶

1.4.5. Fonctionnalisation par des groupements oxazolines

Récemment, Fourmigué *et al.* ont synthétisé une série de *EDT-TTF*^{*} fonctionnalisés par un groupement oxazoline (schéma 24), qui mise en réaction en présence d'ions Co(II) et Cu(II) , donne des complexes paramagnétiques incorporant une espèce redox à base de tétrathiafulvalène.⁵⁷

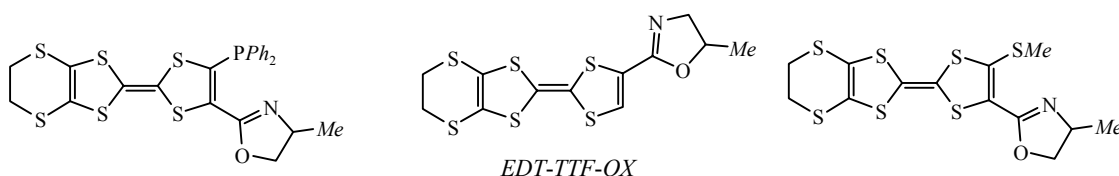


Schéma 24.

1.4.6 Fonctionnalisation par des groupements pyridines

De très nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse de *TTF* fonctionnalisés par des groupements pyridine⁵⁸ ou bipyridine,⁵⁹ comme l'illustre la liste exhaustive de références citées. Le schéma 25 présente quelques dérivés issus de ces études.

* *EDT-TTF* = éthylènedithio-tétrathiafulvalène

57 a) C. Réthoré, M. Fourmigué & N. Avarvari, *Chem. Comm.*, **2004**, 1384 ; b) C. Réthoré, M. Fourmigué & N. Avarvari, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10935 ; c) C. Réthoré, M. Fourmigué & N. Avarvari, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 233.

58 a) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. P.-T. Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce & M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 475 ; b) W. Xu, D. Zhang, H. Li & D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245 ; c) R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix & P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737 ; d) A. J. Moore, A. S. Batsanov,

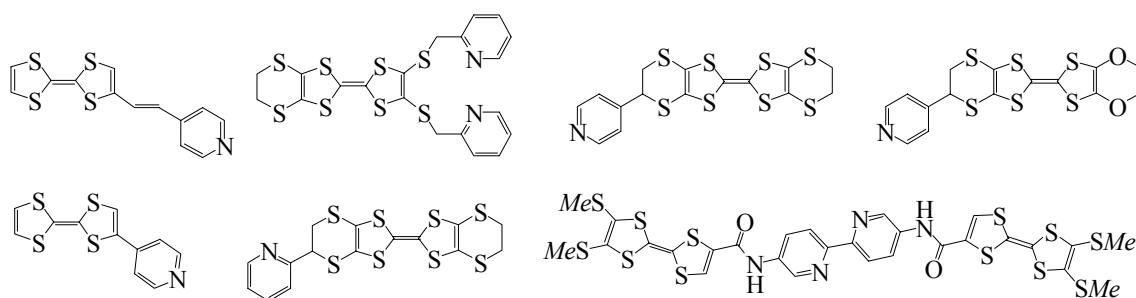


Schéma 25.

Plusieurs complexes de métaux de transition construits à partir de ces ligands azotés et de cations métalliques M^{2+} ($M = Co, Mn, Cu$ ou Ni) ont été isolés.⁶⁰ Ces travaux ont été entrepris dans le but d'élaborer des matériaux présentant à la fois les propriétés de conductivité du *TTF* et les propriétés magnétiques des métaux utilisés. A titre d'exemple, Ouahab *et al.* ont récemment synthétisé les premiers complexes paramagnétiques trinucéaires associés à un tétrathiafulvalène fonctionnalisé par un groupement vinylène-pyridine (*L*), de formule générale $Co^{II}_2M^{II}(PhCOO)_6(L)_2$, *M* étant un atome de cobalt ou de manganèse (schéma 26).⁶¹

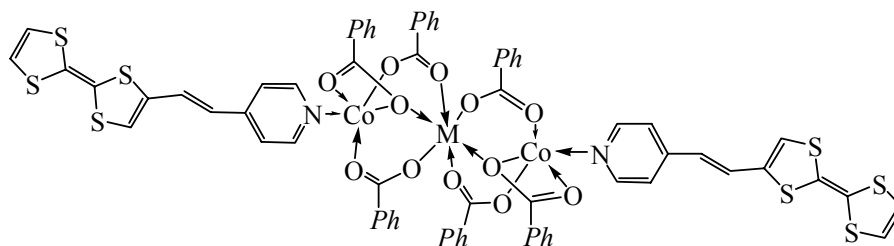


Schéma 26.

- M. R. Bryce, J. A. K. Howard, V. Khodorkovsky, L. Shapiro & A. Shames, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 73 ; e) O. P.-T. Levi, J. Y. Becker, A. Ellern & V. Y. Khodorkovsky, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1571 ; f) S.-X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington & S. Decurtins, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3160 ; g) S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C. J. Kleverlaan, J. Becher, A. P. Sorensen, P. Hascoat & N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4461 ; h) J.-P. Griffiths, R. J. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vital & J. D. Wallis, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3127 ; i) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu & D. Zhu, *Synth. Met.*, **2003**, 132, 249 ; j) S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab & J.-M. Fabre, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 560 ; k) S. X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans & S. Decurtins, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chim.*, **2003**, 6, 657 ; l) A. S. F. Boyd, G. Cooke, F. M. A. Duclairoir & V. M. Rotello, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 303 ; m) M. Chahma, X.-S. Wang, A. Van Der Est & M. Pilkington, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2750
- 59 a) T. Devic, N. Avarvari & P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3696 ; b) K. Hervé, S.-X. Liu, O. Cador, S. Golhen, Y. Le Gal, A. Bousseksou, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins & L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3498.
- 60 a) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier & J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6541 ; b) L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier & J.-P. Sutter, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 505 ; c) S.-X. Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans & S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4801 ; d) A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, O. Cador, Y. Yoshida & G. Saito, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1135 ; e) C. Jia, S.-X. Liu, C. Ambrus, A. Neels, G. Labat & S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3152 ; f) L. Wang, B. Zhang & J. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6861.
- 61 K. S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen & L. Ouahab, *Chem. Comm.*, **2007**, 280.

De précédentes publications avaient mis en avant le potentiel de nouveaux complexes de type $M(hfac)_2(TTF-py)_2$ [$hfac$ = hexafluoroacétylacétonate, $M=Cu^{II}$ ou Mn^{II}], dans lesquels le donneur organique de type TTF était lié au métal de transition par l'intermédiaire d'un pont conjugué vinylène-pyridine.^{60a-b} Ce type de molécules permet d'envisager la synthèse de matériaux à propriétés multiples grâce à la présence d'interactions fortes entre électrons π et d (schéma 27).

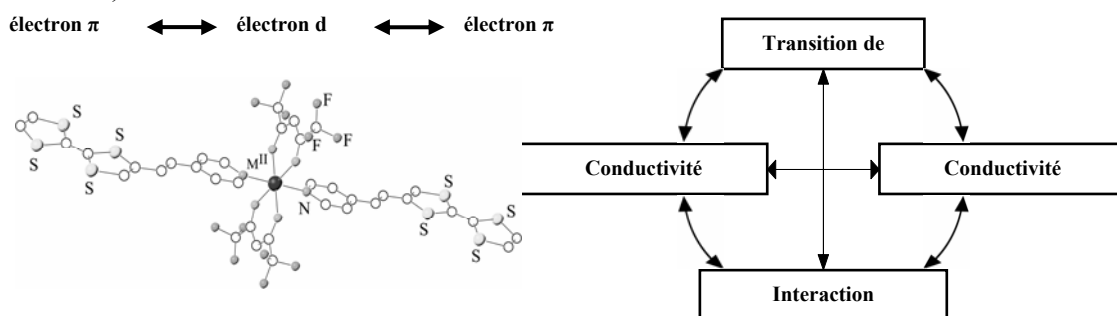


Schéma 27.

Cependant, si la plupart de ces composés présentent des propriétés magnétiques liées au choix du centre métallique, tous se sont révélés être isolants jusqu'à présent. Les propriétés de conduction étant directement liées à la présence d'unités TTF partiellement oxydées (alternance $TTF^{+•}/TTF$ neutre dans le cristal), il est nécessaire de pouvoir isoler des sels de radicaux cations de ces complexes. Ouahab *et al.* ont récemment décrit la synthèse et la caractérisation structurale des radicaux cations $[Cu(hfac)_2(TTF-py)_2][PF_6]^{62}$ et $[Cu(hfac)_2(TTF-py)_2][BF_4]_2^{63}$ (fig. 9a-b).

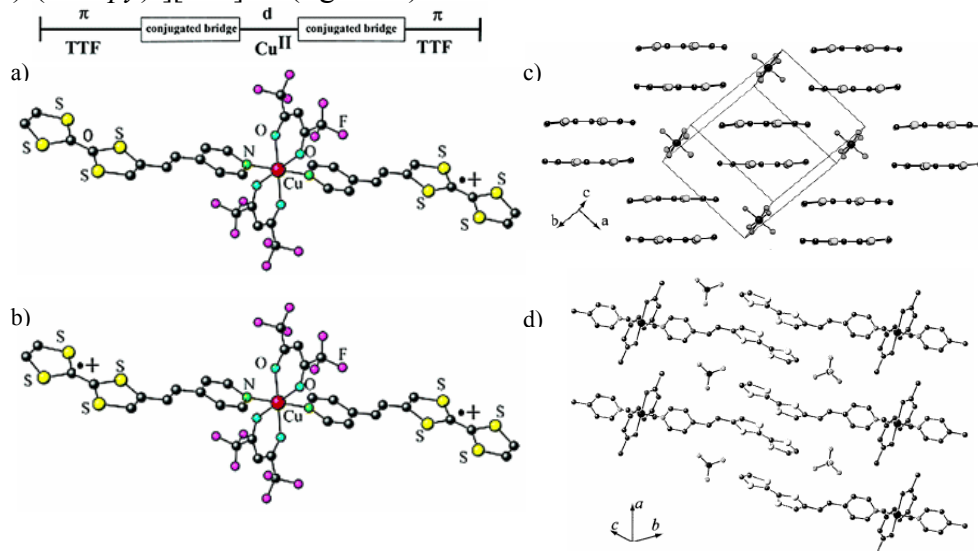


Figure 9. Structures moléculaires de $[Cu(hfac)_2(TTF-py)_2]^{+•}$ et de $[Cu(hfac)_2(TTF-py)_2]^{2[+•]}$ (a-b) et représentation de leur organisation à l'état solide (c-d).⁶²⁻⁶³

62 F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida & G. Saito, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1791.

63 K. Hervé, Y. Le Gal, L. Ouahab, S. Golhen and O. Cador, *Synth. Met.*, **2005**, 153, 461.

La structure du radical cation $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-py})_2]^{+\bullet}$ se présente sous forme de dimères avec des interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ fortes (3.593 Å). Malheureusement le contre ion PF_6^- s'intercale entre les dimères (fig. 9c). Cet arrangement des complexes de valence mixte ne permet pas de communication électronique entre les dimères et rend ce matériau isolant. Un meilleur arrangement des dimères peut être obtenu en changeant le contre-ion. En effet le composé $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-py})_2][\text{BF}_4]_2$ présente des interactions intradimères $\text{S}\cdots\text{S}$ plus fortes (3.289 Å) et de faibles interactions interdimères (3.674 Å). Mais dans ce cas, chaque unité *TTF* est sous forme radical cation (fig. 9d) et le matériau est de ce fait également isolant.

2. Systèmes Métal-dithiolène et composés organiques dérivés du «*dmit*»

2.1. Matériaux conducteurs du type $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$: un bref historique

L'hétérocycle 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate communément appelé «*dmit*» est à la base d'une quantité substantielle de recherches développées parallèlement et conjointement à la chimie du *TTF*. L'acronyme *dmit* provient du nom *dimercaptoisotrithione* de l'ancien système de nomenclature réservé aux hétérocycles soufrés.⁶⁴ C'est en 1975 que Steimecke *et al.* reportent la première synthèse "efficace" et aisée du *dmit*.⁶⁵ Elle consiste en la réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le diméthylformamide. Ceci conduit à un mélange équimolaire de dianions dimercaptoisotrithione et trithiocarbonate. La séparation des espèces ioniques est réalisée en traitant le mélange successivement par une solution de $\text{Zn}(\text{II})$, qui complexe sélectivement le *dmit*, et de sels d'ammonium qui permet la précipitation du complexe (schéma 29).⁶⁶

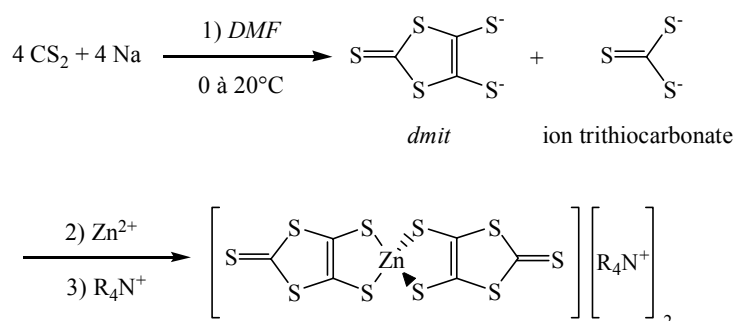


Schéma 29. Voie de synthèse des complexes stables de $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{R}_4\text{N}]_2$.

64 a) B. Böttcher & A. Lüttringhaus, *Liebigs Ann. Chem.*, **1947**, 557, 89 ; b) A. Lüttringhaus, H. B. König & B. Böttcher, *Liebigs Ann. Chem.*, **1948**, 560, 201.

65 G. Steimecke, R. Kirmse & E. Hoyer, *Z. Chem.*, **1975**, 15, 28.

66 N. Svenstrup & J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 215.

Steimecke *et al.* préparent également le complexe dianionique $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ sous forme d'un sel de tétraéthylammonium.⁶⁵ Quelques années plus tard, Cassoux *et al.* réalisent l'oxydation de ce composé par l'iode. Le produit obtenu présente une valeur de conductivité remarquablement élevée pour un complexe moléculaire ($\sigma = 1 \text{ S.cm}^{-1}$).⁶⁷ Ce résultat et les caractéristiques similaires des complexes $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{2-}$ et du *TTF* [i) molécules planes, ii) tendance à l'empilement à l'état solide, iii) présence de nombreux atomes de soufre favorisant les contacts intermoléculaires et iv) stabilité des composés dans différents états d'oxydation] ont initié les recherches sur les composés de coordination du *dmit* afin d'élaborer des matériaux conducteurs. En 1986 est découvert le premier supraconducteur moléculaire contenant un complexe de métaux de transition : le $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (fig 10).⁶⁸ Depuis, de nombreux sels renfermant des complexes carrés plans du nickel, palladium ou platine ont été caractérisés, avec dans certains cas des valeurs de conductivité remarquables.⁶⁹

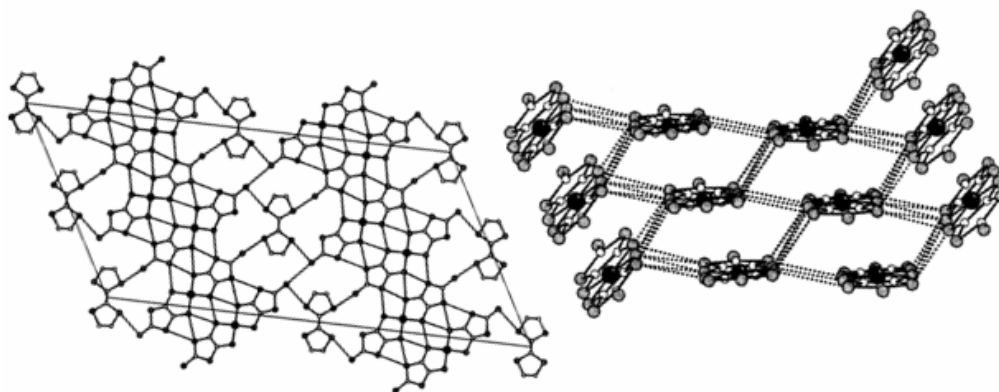


Figure 10. Structure tridimensionnelle de la maille du $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (à gauche) et empilement 2D des unités adjacentes de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ montrant les interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ (à droite).⁶⁸

2.2. Les composés de coordination du *dmit* : une grande famille

La chimie de coordination du ligand dithiolène *dmit* ne se limite pas aux complexes homoleptiques carrés plans des métaux du groupe VIII. Une grande variété de complexes hétéroleptiques a également été isolé.⁷⁰ Notre laboratoire a, en particulier, étudié les complexes mixtes cyclopentiénylène/*dmit* des éléments de transition des colonnes IV, V et VII

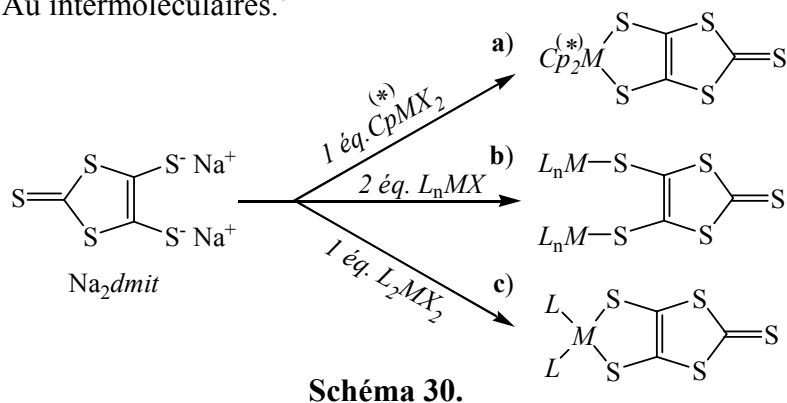
67 J. Ribas & P. Cassoux, *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **1981**, 293, 287.

68 M. Bousseau, L. Valade, J. P. Legros, P. Cassoux, M. GarBauskas & L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1908.

69 a) P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark & A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 110, 115 ; b) P. Cassoux, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 213 ; c) C. Faulmann & P. Casoux, *Solid-State Properties (Electronic, Magnetic, Optical) of Dithiolene Complex-Based Compounds, Progress in Inorganic Chemistry*, **2004**, 52, 399, In E. I. Stiefel (ed) Wiley-Interscienc

70 a) R.-M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse & E. Hoyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 117, 99 ; b) A. E. Pullen & R.-M. Olk, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 188, 211.

du tableau périodique (schéma 30a).⁷¹ Les radicaux cations générés par oxydation des complexes $Cp_2Mdm\dot{it}$ ($M = Mo$ ou W) présentent des propriétés magnétiques collectives. Les ligands *dmit* ou analogues peuvent également ponter deux centres métalliques dans les complexes de types $[(L_nM)(\mu-dmit)]$ (schéma 30b). Lorsque ceux-ci sont des atomes d'or, ces molécules présentent des propriétés photophysiques riches qui sont en partie dues aux interactions $Au\cdots Au$ intermoléculaires.⁷²



Au cours de ce travail, nous avons également synthétisé un composé du type $L_2Mdm\dot{it}$ (schéma 30c), à savoir le complexe $[(Et_3P)_2Pt(dmit)]^*$ dont la structure est représentée figure 11. Ce dernier a été obtenu avec un rendement de 60 % en faisant réagir dans l'éthanol anhydre un équivalent de *cis*- $[(Et_3P)_2PtCl_2]$ sur le Na_2dmit .

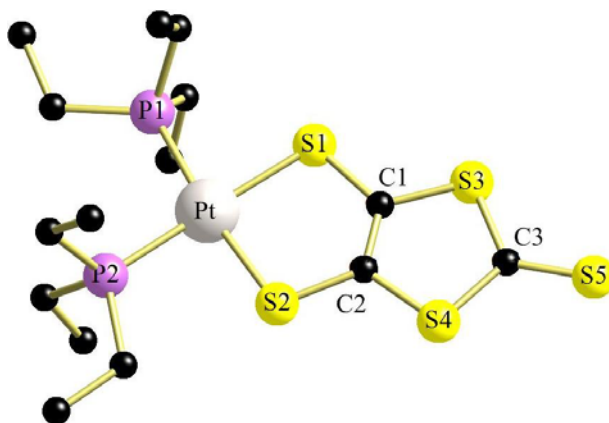


Figure 11.

71 a) F. Guyon, C. Lenoir, M. Fourmigué, J. Larsen & J. Amaudrut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131, 217 ; b) F. Guyon, J. Amaudrut, M.-F. Mercier & K. Shimizu, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 465, 187 ; c) M. Fourmigué, C. Lenoir, C. Coulon, F. Guyon & J. Amaudrut, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4979 ; d) F. Guyon, M. Fourmigué, R. Clérac & J. Amaudrut, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4096 ; e) F. Guyon, M. Fourmigué, P. Audebert & J. Amaudrut, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 239, 117 ; f) I. V. Jourdain, M. Fourmigué, F. Guyon & J. Amaudrut, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 483 ; g) I. V. Jourdain, M. Fourmigué, F. Guyon & J. Amaudrut, *Organomet.*, **1999**, 18, 1834.

72 F. Guyon, A. Hameau, A. Khatyr, M. Knorr, H. Amrouche, D. Fortin, P. D. Harvey, C. Strohmann, A. L. Ndiaye, V. Huch, M. Veith & N. Avarvari, *Syntheses, Structures and Photophysical Properties of Mono- and Dinuclear Sulfur-Rich Gold(I) Complexes*, submitted to *Inorganic Chemistry*.

* RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ (ppm) : 6.50, s, J_{Pt-P} = 2798 Hz.

2.3. Les dérivés organiques du *dmit*

2.3.1. Voies de synthèse

Le produit de base pour la synthèse des dérivés organiques du *dmit* est le composé $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{Et}_4\text{N}]_2$. Il est très stable et permet de réaliser les principales réactions de fonctionnalisation de l'unité *dmit* (Schéma X). L'alkylation des fonctions thiolates peut être faite en travaillant dans l'acétone ou l'acétonitrile (voie A). Selon cette voie de synthèse les ligands Me_2dmit (**L1**), Et_2dmit (**L2**), $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ (**L3**) et $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{dmit}$ (**L4**), utilisés au cours de nos travaux, ont été préparés par réaction respectivement de dix équivalents d'iodométhane,⁷³ d'iodoéthane, de chlorure de benzoyle⁷⁴ et de 2-bromopropionitrile.¹⁰⁸ Ces produits ont été isolés sous la forme d'une huile pour **L2** et sous forme de cristaux jaune-orangés pour **L1**, **L3** et **L4** avec des rendements de l'ordre de 50 à 75 % conformément à ce qui est décrit dans la littérature (schéma 31).

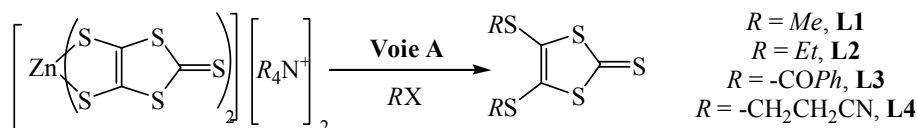


Schéma 31.

La voie A nécessite cependant de travailler avec un très large excès de composé halogéné, et génère des sous produits tels que des sels de zinc(II) et de tétraéthylammonium. Il est donc souvent préférable d'utiliser comme précurseurs les composés **L3** ou **L4** qui permettent, après déprotection par deux équivalents de bases fortes, de réaliser des réactions d'alkylation en utilisant deux équivalents d'halogénoalcane. Le ligand *dmit*²⁻ s'obtient aisément par saponification du thioester **L3** en utilisant une solution de deux équivalents d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. Il précipite sous forme de sel de sodium dans l'éther anhydre.⁷⁵ Cette opération permet d'obtenir le ligand dans de bonnes conditions de pureté sous une forme réactive. Toutefois, l'extrême sensibilité du sel envers l'oxygène et surtout l'humidité n'autorise pas son stockage sur une trop longue durée. Aussi, lors de nos réactions, nous l'avons toujours utilisé immédiatement après préparation. Selon cette voie de synthèse, la 1,3,5,7-tétrathiapentalène-2-6-dithione (**L5**) a été préparée en faisant réagir dans l'éthanol

73 G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse & E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **1979**, 7, 49.

74 N. Svenstrup & J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 215

75 K. S. Varma, A. Bury, N. J. Harris & A. E. Underhill, *Synthesis*, **1987**, 837.

anhydre, 1.5 équivalent de thiophosgène sur le Na_2dmit , et isolée de manière quantitative, par précipitation puis lavage à l'eau pour éliminer le chlorure de sodium. La poudre brune obtenue a été caractérisée par son point de fusion et analyse IR, en comparant nos résultats à ceux de la littérature (schéma 32).⁷⁶

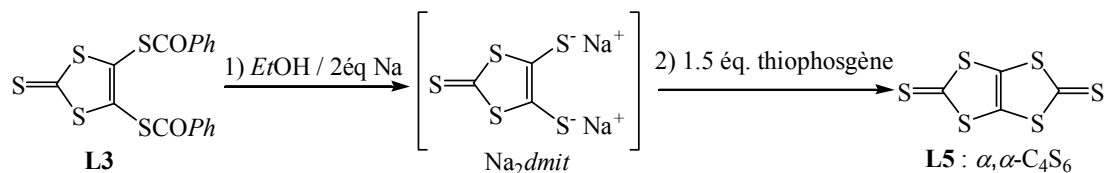


Schéma 32.

Il faut noter que, dans ce cas, la déprotection des fonctions thiolates par des alcoolates alcalins ne peut pas s'effectuer de façon sélective. Une alternative a été proposée par Olk et Becher en déprotégeant sélectivement un groupement thiolate par action d'un équivalent d'hydroxyde de césium sur les composés $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ ⁷⁷ ou $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{dmit}$.⁷⁸ Cette réactivité est intéressante car elle permet d'accéder à des dérivés disubstitués asymétriques avec de bons rendements (schéma 33).

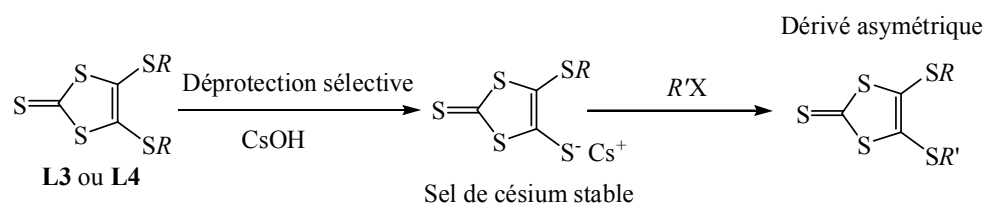


Schéma 33.

La voie B, présentée schéma 34, consiste, dans une première étape, en une oxydation par l'iode du complexe de zinc pour générer un composé hétérocyclique sous la forme d'un oligomère 1,2-dithiolane-2,4,5-trithione.⁷⁹ Neilands *et al.* ont montré que ce composé se dépolymérise à une température supérieure à 80°C. Ainsi, il devient un hétérodiène efficace pouvant entrer dans des réactions péricycliques [4+2] de type Diels-Alder.⁸⁰ De nombreux articles ont été publiés sur la réactivité de cette trithione vis-à-vis d'alcènes ou d'alcyne

76 a) R. R. Schumaker & E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5521 ; b) M. F. Hurley & J. Q. Chambers, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 775.

77 S. Zeltner, R.-M. Olk, M. Wagner & B. Olk, *Synthesis*, **1994**, 1145.

78 J. Becher, J. Lau, P. Mørk & N. Svenstrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2715.

79 G. Steimecke, H.- J. Sieler, R. Kirmse & E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **1979**, 7, 49.

80 O. Neiland, Y. Y. Katsen & Y. N. Kreitsberga, *Zh. Org. Khim.*, **1989**, 25, 658.

aliphatiques,⁸¹ de composés cycliques insaturés,⁸² d'hétérocycles insaturés⁸³ et de vinyl- ou d'éthynyl-hétérocycle.⁸⁴ Cette stratégie permet d'accéder à des produits de la famille des 1,3-dithiole-2-thione hautement fonctionnalisés. Selon la voie **B**, la (2-Py)-VDT-DTT* (**L6**), que nous avons utilisée comme ligand en chimie de coordination (chapitre III), a été obtenue avec un rendement de 55% en faisant réagir, à reflux du toluène, la 1,2-dithiolane-2,4,5-trithione avec 1.5 équivalent de 2-éthynylpyridine.

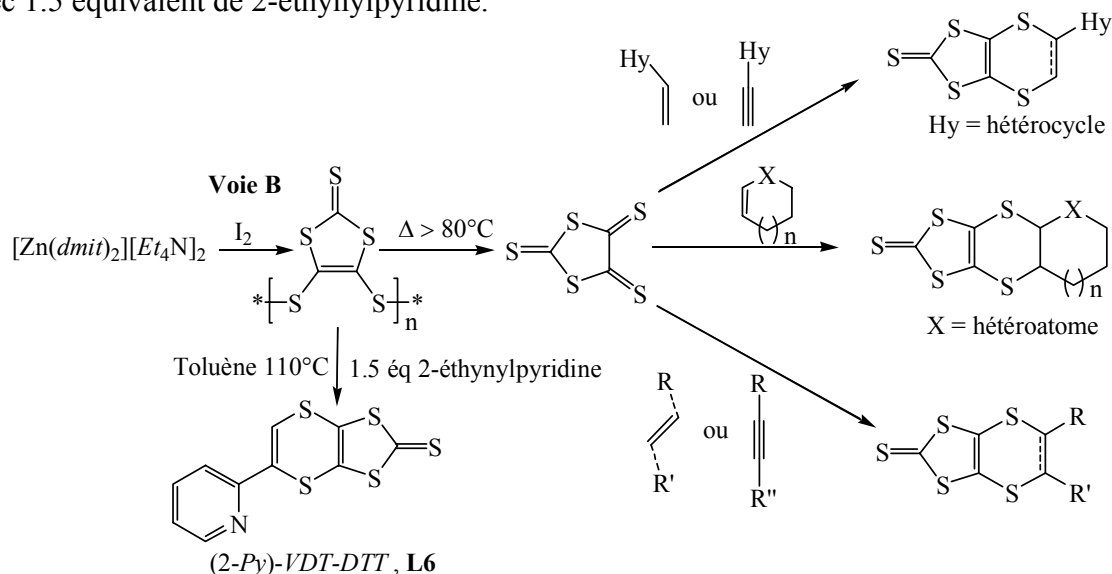


Schéma 34.

2.3.2. Les dérivés du *dmit* comme précurseurs de TTF fonctionnalisés

En 1963, Corey reporte le couplage du 2-thioxo-1,3-dithiolane en présence de trialkylphosphite par une réaction de désulfurisation via une 1,2-élimination générant ainsi le

81 a) P. Leriche, A. Gorgues, M. Jubault, J. Beche, S. Uriel J. Orduna & J. Garin, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1143 b) D.-Y. Noh, H.-J. Lee, J. Hong & A. E. Underhill, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7603 ; c) R. L. Meline & R. L. Elsenbaumer, *Synthesis*, **1997**, 617 ; b) H.-J. Lee & D.-Y. Noh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1998**, 19, 340 ; c) P. J. Skabara, I. M. Serebryakov, D. M. Roberts, I. F. Perepichka, S. J. Coles & M. B. Hurthouse, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 6418 ; d) R. Andreu, J. Garin, J. Orduna & J. M. Royo, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5207 ; f) J. D. Wallis & J.-P. Griffiths, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 347 ; g) J.-P. Griffiths, R. J. Browan, A. A. Arola, G. Appleby & J. D. Wallis, *J. Phys. IV Fr.*, **2004**, 114, 487.

82 a) R. Medne, J. Kacens, I. L. Kraupsha, & O. Neilands, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **1991**, 1317 ; b) A. I. Kotov, C. Faulmann, P. Cassoux, & E. V. Yagubskii, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 2626 ; c) G. G. Abashev, V. S. Russkikh, & E. V. Shklyaeva, *Zh. Org. Khim.*, **1995**, 31, 1705 ; d) G. G. Abashev, E. V. Shklyaeva, V. S. Russkikh, and S. Krol, *Mendeleev Commun.*, **1997**, 157 ; e) M. R. Bryce, A. K. Lay, A. S. Batsanov, & J. A. K. Howard, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 801.

83 a) R. V. Pisarev, V. V. Kalashnikov, A. I. Kotov & E. G. Yagubskii, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **1996**, 775 ; b) I. Hellberg, K. Balodis, M. Moge, P. Korall & I.-U. Von-Schultz, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 31 ; c) Y. Yoshiro, T. Masaaki & I. Kenichi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, 380, 203.

84 a) Wei Xu, D. Zhang, H. Li & D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245 ; b) H.-J. Lee, D.-Y. Noh, A. E. Underhill & C.-S. Lee, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2359 ; c) H.-J. Lee & D.-Y. Noh, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2167 ; d) A. Y. Koshevaya, V. A. Starodub & D. Fenske, *Chem. Heterocycl. Compounds*, **2005**, 41, 374.

* (2-Py)-VDT-DTT = 4-(pyridin-2-yl)-4,5-vinylènedithio-1,3-dithiole-2-thione.

tétrathioéthène (schéma 35a).⁸⁵ Ce résultat a suggéré une approche alternative à la synthèse de dérivés du *TTF*. Hartzler et Miles ont montré que le tétracyanotétrathiafulvalène pouvait être préparé par couplage, en présence de triphénylphosphine à partir du 4,5-biscyano-1,3-dithiole-2-thione,⁸⁶ ou en présence de triméthylphosphite à partir du 4,5-biscyano-1,3-dithiole-2-one (schéma 35b).⁸⁷

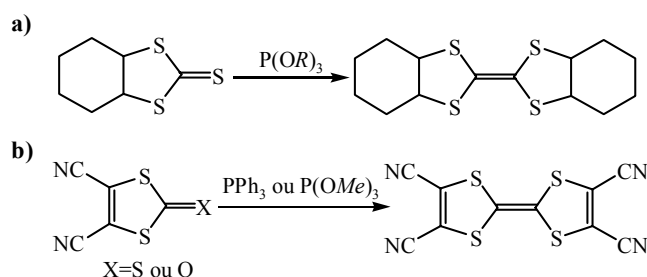


Schéma 35.

Les composés de la famille des 1,3-dithiole-2-thione se sont avérés de très bons précurseurs pour la synthèse de *TTF* poly-substitués via des réactions de couplage. Les 2-thione sont converties en 2-one, plus réactives, en présence d'acétate de mercure(II) dans une solution de chloroforme-acide acétique glacial dans de très bons rendements (85-100 %).⁸⁸ Celles-ci peuvent ensuite être utilisées dans des réactions de couplage (schéma 36).

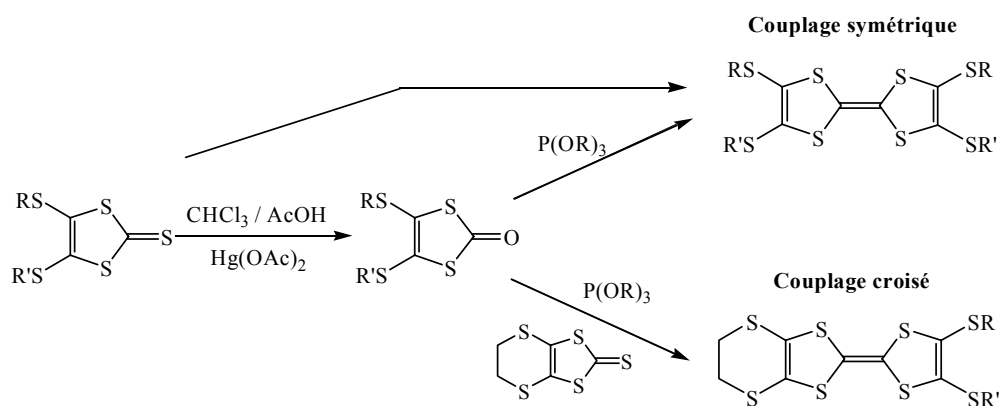


Schéma 36.

Ce procédé offre, en peu d'étapes (3 à 5), la possibilité d'accéder à une très grande variété de dérivés du tétrathiafulvalène fonctionnalisés par des groupements thioéther, acétylacétone, oxazoline, pyridine, ester, amide, alcool, aldéhyde, amide ou nitrile. Bien que

85 E. J. Corey & R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2677.

86 W. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 95, 1414.

87 M. G. Miles, J. D. Wilson, D. J. Dahn & J. H. Wagenknecht, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1974**, 751.

88 K. Hartke, T. Kissel, J. Quante & R. Matusch, *Chem. Ber.*, **1980**, 113, 1898.

peu coûteuse, cette voie d'accès a l'inconvénient de générer, dans le cas d'une réaction de "cross-coupling", l'ensemble des produits de couplage ($C=S+S=C$, $C=O+O=C$ et $C=S+O=C$). Il est donc difficile de prévoir le composé qui sera majoritairement obtenu. En dépit de ce problème, cette voie d'accès reste la plus utilisée pour la préparation de *TTF* asymétriques. Ils sont obtenus avec des rendements variables après purification sur colonne chromatographique (10-70%).⁸⁹

Selon la stratégie du couplage symétrique, nous avons synthétisé un nouveau dérivé du *TTF* incorporant des unités pyridinyles à partir du ligand **L6** (schéma 37). Ce résultat s'inscrit dans la liste des exemples connus de ligands pouvant être utilisés comme précurseurs de matériaux présentant à la fois des propriétés de conductivité et des propriétés magnétiques (cf. p 27-30).

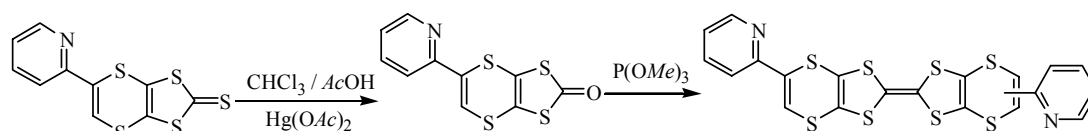


Schéma 37.

2.4. Processus d'autoassemblage impliquant des dérivés neutres du *dmit*

2.4.1. Les réseaux de coordination : jeu entre tectons organiques et métalliques

Les réseaux de coordination (ou polymères de coordination) sont des architectures infinies de type métallo-organique, résultant du pontage mutuel de briques de construction (ou tectons) organiques et métalliques. L'intérêt croissant porté à ces réseaux supramoléculaires résulte non seulement de leurs fascinantes structures mais également de leurs applications

89 a) J. Becher, J. O. Jeppesen, K. Nielsen, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 309 ; b) E Gomar-Nadal, M. M. S Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino & F. C. De Schryver, *Chem. Commun.*, **2003**, 906 ; c) L. Zou, W. Xu, X. Shao, D. Zhang, Q. Wang & D. Zhu, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2157 ; d) J.-P. Griffiths, J. B. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vita & J. D. Wallis, *J. D. Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3127 ; e) J.-P. Griffiths, A. A. Arola, G. Appelby & J. D. Wallis, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 2813 ; f) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu & D. Zhu, *Synth. Met.*, **2003**, 132, 249 ; g) Y. Misaki, M. Taniguchi, K. Tanaka, K. Takimiya, A. Morikami, T. Otsubo & T. Mori, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 608 ; h) M. Ashizawa, H. Nii, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya & T. Otsubo, *Synth. Met.*, **2003**, 135-136, 627 ; i) T. Khan, P. J. Skabara, P. Frere, M. Allain, S. J. Coles & M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 2535 ; j) T. Imakubo & T. Shirahata *Chem. Commun.*, **2003**, 1940 ; k) N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira & P. Hudhomme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 2765 ; l) F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, M. Masino, A. Girlando, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana & J. Rovira, *C. J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 2164 ; m) S.-I. Sadaike, K. Takimiya, Y. Aso & T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 161 n) C. Jia, D. Zhang, X. Guo, S. Wan, W. Xu & D. Zhu, *Synthesis* **2002**, 15, 2177 ; o) J.-M. Fabre, *Chem. Rev.*, **2004**, 11, 5133 et références associées.

potentielles.⁹⁰ Le processus d'auto-assemblage conduisant à ces réseaux peut être complexe, et la compréhension des facteurs qui gouvernent les interactions entre l'ion métallique et le ligand est un challenge en chimie de coordination. En effet, si la structure des molécules organiques (caractérisée en particulier par la nature, le nombre et la disposition des sites de coordination) et les propriétés de l'ion métallique déterminent l'organisation primaire du matériau final, de nombreuses interactions intermoléculaires (telles que les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals et les recouvrements π - π) peuvent influencer sur l'architecture supramoléculaire. Le contrôle de l'organisation et des interactions moléculaires (crystal engineering) est donc un objectif de première importance si l'on veut parvenir à générer des super-structures à l'état solide ayant des propriétés aussi attractives que le magnétisme ou la conductivité.

2.4.2. Chimie de coordination de ligands organiques neutres dérivés du *dmit*

2.4.2.1. Contexte scientifique

Les propriétés des matériaux moléculaires à base de *TTF* et de complexes dithiolènes résultent en partie de la présence d'interactions intermoléculaires de types π - π ou de Van der Waals ($S\cdots S$). Les ligands organiques neutres dérivés du *dmit*, que l'on nommera par la suite *R₂dmit*, sont donc des briques de construction attractives et étudiées depuis quelques années pour l'élaboration d'édifices supramoléculaires.

A notre connaissance, aucun article de revue n'a été publié sur ce domaine de recherche en pleine expansion, aussi présenterons-nous dans cette introduction, une vue la plus complète possible des résultats reportés dans la littérature.

On distingue parmi les composés de types *R₂dmit*, deux classes de ligands. Les ligands purement soufrés possèdent uniquement des groupements thioéther et thiocarbonyl (schéma 38a). Ils présentent un caractère de base molle et ont donc une forte affinité pour les centres métalliques mous [Hg(II), Cu(I) et Ag(I)]. Les ligands mixtes sont fonctionnalisés par des groupements azotés (pyridinyle ou nitrile, schéma 38b). La présence d'atomes d'azote, qui possèdent un caractère de bases de Lewis plus dur, permet une complexation des ligands sur des métaux plus durs [Pd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II)].

90 J. M. Lehn, *La chimie supramoléculaire-Concepts et perspectives*, De boeck Université, **1997**, 262.

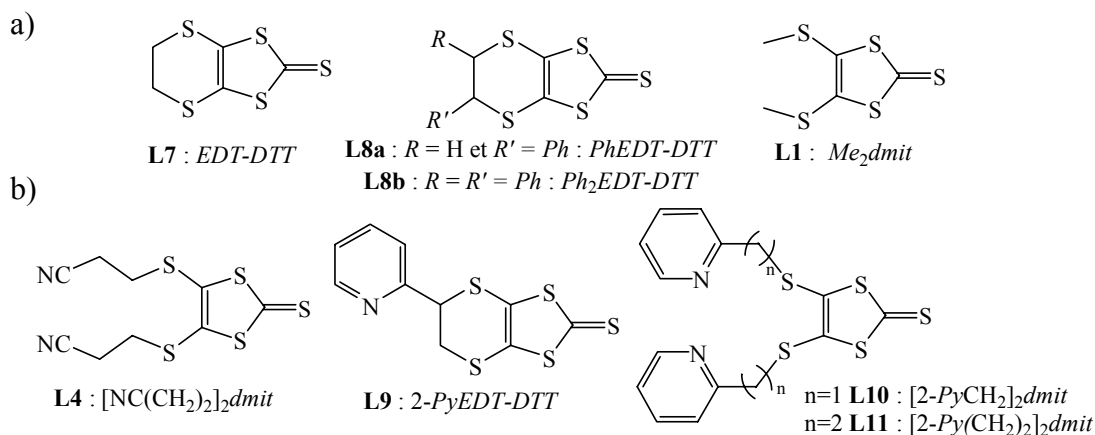


Schéma 38.

2.4.2.2. Influence du métal sur l'organisation moléculaire

Les ligands R_2dmit présentent, comme sites de coordination potentiels, des groupements thioéthers et une fonction thiocarbonyle. Il est difficile de prévoir, à priori, la structure des complexes résultant de leur association avec des centres métalliques (structure qui peut être moléculaire ou polymérique) ainsi que la dimensionnalité due aux recouvrements orbitaux entre atomes de soufre. Plusieurs modes de coordination simples sont envisageables. Le composé peut se comporter comme ligand pontant, monodentate ou bidentate (schéma 39). La combinaison des sites et modes de coordination peut aboutir à des édifices très complexes.

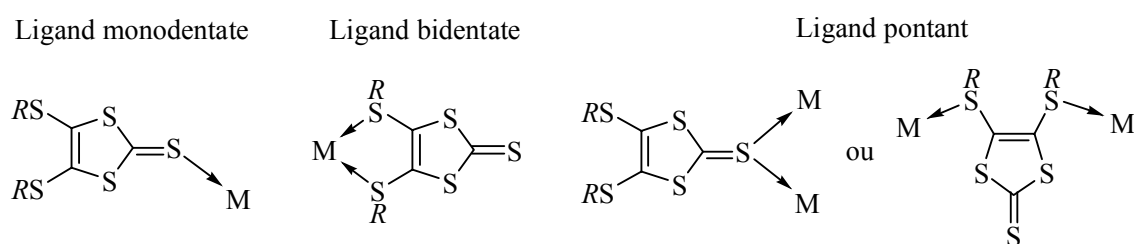


Schéma 39.

Les différents résultats reportés dans la littérature portent à croire que la complexation des sels de métaux de transition a préférentiellement lieu au niveau de la fonction thiocarbonyle : de manière exclusive dans le cas des sels de Hg(II) et de Pd(II), ou combinée avec une interaction supplémentaire au niveau des fonctions thioéthers dans le cas des sels de Cu(I) et Ag(I).

Dai et Noh ont montré que le ligand **L7** et son analogue diphénylé **L8b** mis en réaction en présence de chlorure de mercure forment des complexes dimériques de formule

$[\text{Hg}_2(\text{L7})\text{Cl}_4]^{91}$ et $[\text{Hg}_2(\text{L8b})\text{Cl}_4]^{92}$ (schéma 40). Les contacts courts $\text{S}\cdots\text{S}$ et $\text{S}\cdots\text{Cl}$ présents dans le complexe $[\text{Hg}_2(\text{L7})\text{Cl}_4]$, respectivement 3.583 Å et 3.288 Å, organisent les molécules dans un réseau supramoléculaire 1D.

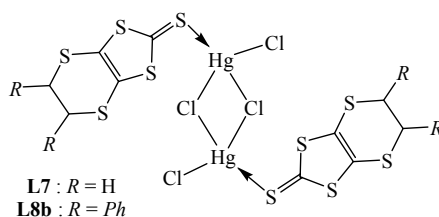


Schéma 40.

Dai *et al.* ont également montré que le ligand **L8a** s'associe avec HgI_2 pour former un métallopolymère de formule $[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{L8a})]_n$.⁹³ Le composé ainsi obtenu a été décrit comme étant un matériau hybride organique/inorganique, constitué de couches de HgI_2 et de couches de ligands présentant des interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ (3.582-3.607 Å) similaires à celles observées dans le réseau 1D du complexe $[\text{Hg}_2(\text{L7})\text{Cl}_4]$.

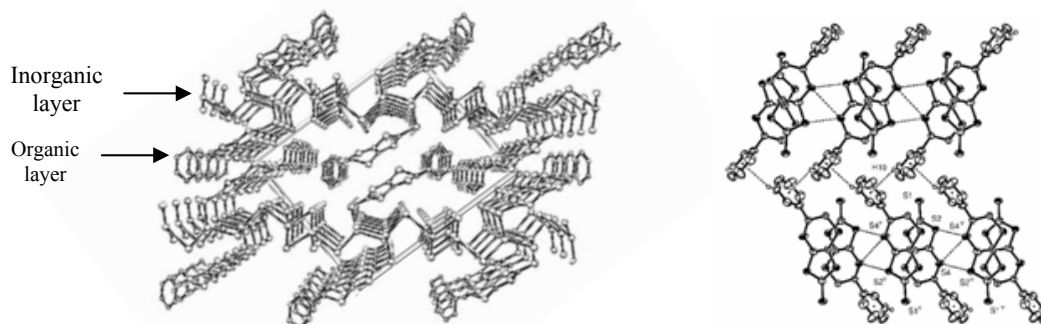


Figure 12. Vue de l'organisation en couches organique/inorganique de $[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{L8a})]_n$ et vue en perspective du réseau 2D généré par les interactions $\text{S}\cdots\text{S}$.⁹³

Récemment, la synthèse et les structures de nouveaux complexes de palladium (II) et de cuivre (I) élaborés à partir de Me_2dmit (**L1**) ont été reportées. Le complexe à base d'iode de palladium est constitué de deux ligands coordonnés sur le centre métallique et présente des contacts intermoléculaires $\text{S}\cdots\text{S}$ relativement courts de 3.539 Å (fig. 13).⁹⁴

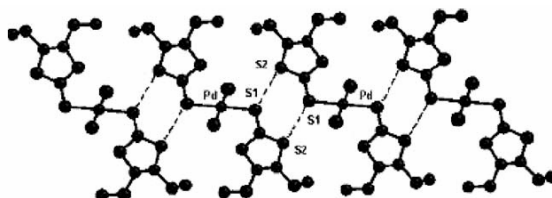


Figure 13. Structure 1-D en chaîne du $\text{PdI}_2(\text{Me}_2\text{dmit})$.⁹⁴

91 J. Dai, M. Munakata, G.-Q. Bian, Q.-F. Xu, T. Kuroda-Sowa & M. Maekawa, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2267.

92 H.-J. Lee, H.-J. Nam & D.-Y. Noh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, 20, 1368.

93 J. Dai, X. Wang, G.-Q. Bian, J.-S. Zang, L. Guo & M. Munakata, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 690, 115.

94 J. Dai, W. Yang, Z.-G. Ren, Q.-Y. Zhu & D.-X. Jia, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1447.

Le ligand **L1** se coordine également par la fonction thiocarbonyle sur CuI. Dans ce cas, on observe la formation d'un réseau bidimensionnel résultant, d'une part, de la nature pontante (μ_3) des ligands iodo et, d'autre part, de la présence de contacts S...S remarquablement courts (3.268 Å) entre les fonctions thioéthers. (fig. 14).

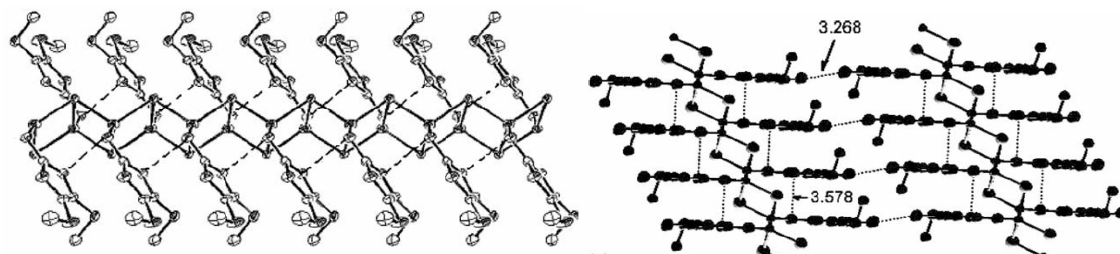


Figure 14. Vues de la structure 2D $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{L1})_2]_n$ montrant la chaîne de CuI en échelle et la sphère de coordination autour du cuivre (à gauche) et l'assemblage bi-dimensionnel généré par les contacts S...S représentés en pointillés (à droite).⁹⁴

Le ligand *EDT-DTT* (**L7**) s'auto-assemble également avec CuI pour donner un polymère dans lequel on peut identifier deux modes de coordination : “classique” par la fonction thiocarbonyle et pontant via une fonction thioéther du cycle à six chaînons.⁹⁵ Les nombreux contacts S...S inter-chaînes favorisent la formation d'un réseau tridimensionnel.

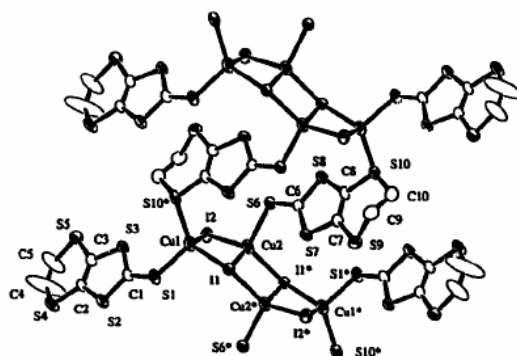


Figure 15. Vue de la structure $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{L7})_4]_n$.⁹⁵

2.4.2.3. Influence du contre-ion sur l'organisation moléculaire

L'influence de la nature du contre-ion sur l'organisation résultant de la coordination des ligands sur des ions métalliques est bien documentée dans la littérature. Les résultats obtenus lors de l'étude du mode de coordination du ligand **L7** sur des sels d'argent AgX

⁹⁵ J. Dai, M. Munakata, L.-P. Wu, T. Kuroda-Sowa & Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 65.

($X = \text{NO}_3^-$, CF_3SO_3^- , ClO_4^-)^{96a-b} mettent en évidence l'importance du contre-ion sur la géométrie du centre métallique et sur la dimensionnalité des composés issus de l'auto-assemblage des briques de construction (schéma 41).

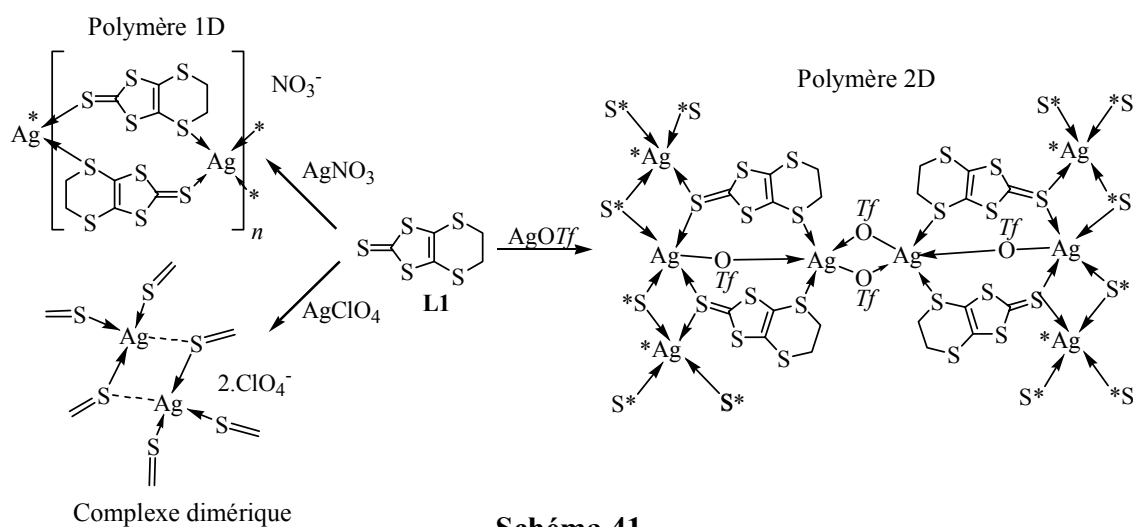


Schéma 41.

Avec les anions perchlorate et nitrate, le caractère cationique du métal est d'avantage marqué. Les contre-ions ne participent pas à la sphère de coordination de l'atome d'argent mais influent sur la coordinence de ce dernier. La géométrie de l'atome d'argent est trigonale dans le cas du composé $\{[\text{Ag}(\text{L7})_3][\text{ClO}_4].\text{CH}_3\text{CN}]\}_2$, et tétraédrique dans le polymère $\{[\text{Ag}(\text{L7})_2][\text{NO}_3]\}_n$ (fig. 16).

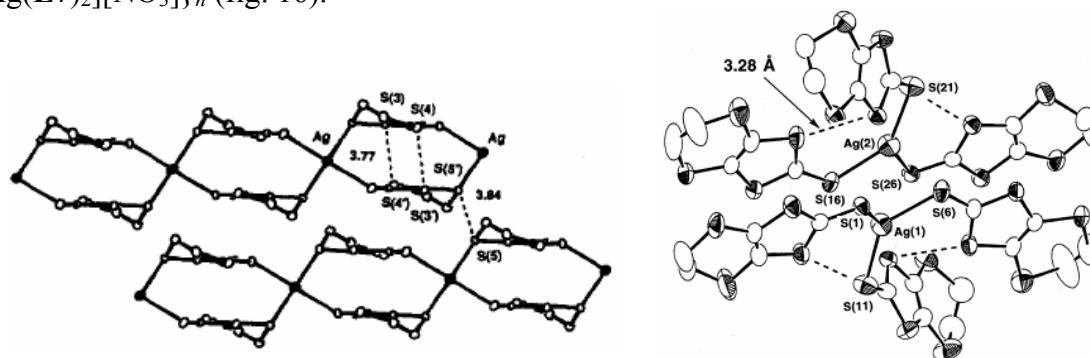


Figure 16. Vues de la structure en chaîne de $\{[\text{Ag}(\text{L7})_2][\text{NO}_3]\}_n$ ^{96a} et du dimère $\{[\text{Ag}(\text{L7})_3][\text{ClO}_4].\text{CH}_3\text{CN}]\}_2$ ^{96b}

La structure du dimère $\{[\text{Ag}(\text{L7})_3][\text{ClO}_4].\text{CH}_3\text{CN}]\}_2$ est analogue à celle du composé $\{[\text{Ag}(\text{L1})_3][\text{PF}_6]\}$ obtenu par Olk en faisant réagir une solution de Me_2dmit sur de l'hexafluorophosphate d'argent.⁹⁷

96 a) J. Dai, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa, Y. Suenaga & Y. Ohno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2363 ; b) J. Dai, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, L. P. Wu & M. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 163.

Le complexe obtenu avec le triflate d'argent présente des similitudes avec $\{[Ag(L7)_2][NO_3]\}_n$. En effet, le ligand **L7** est dans un mode pontant via la coordination de la fonction thiocarbonyle et d'un groupement thioéther. Cependant, dans $[Ag(L7)CF_3SO_3]_n$ le triflate se comporte également comme un ligand pontant. De plus, le polymère possède deux centres métalliques indépendants de coordination cinq (fig. 17).

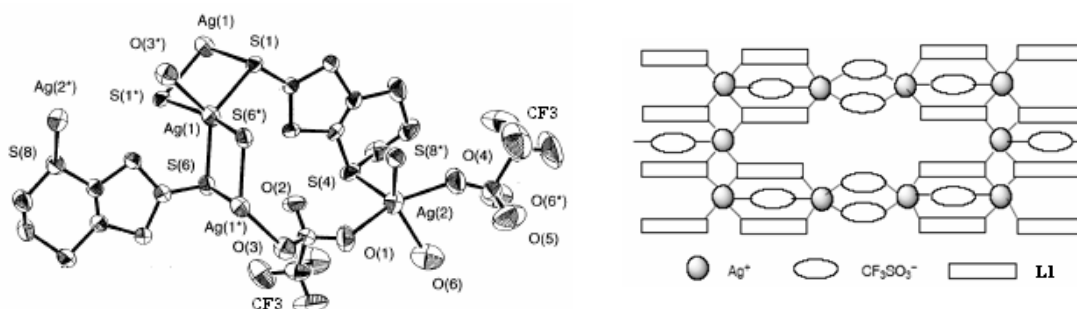


Figure 17. Structure et représentation schématique de la structure 2D de $[Ag(L7)CF_3SO_3]_n$.^{96b}

2.4.2.4. Influence du groupe terminal porté par la fonction thioéther

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est intéressant de fonctionnaliser les ligands R_2dmit par des fonctions azotées. Becher *et al.* ont décrit la synthèse de complexes moléculaires à partir des ligands **L10** et **L11** et des sels de métaux de transition présentant un caractère d'acide de Lewis plutôt dur ($Pd^{II}Cl_2$, $Ni^{II}Cl_2$, $Co^{II}Br_2$, $Cu^{II}Cl_2$). Le métal est coordonné par un atome d'azote avec dans certains cas une chélation supplémentaire via les fonctions thioéther (schéma 42).⁹⁸

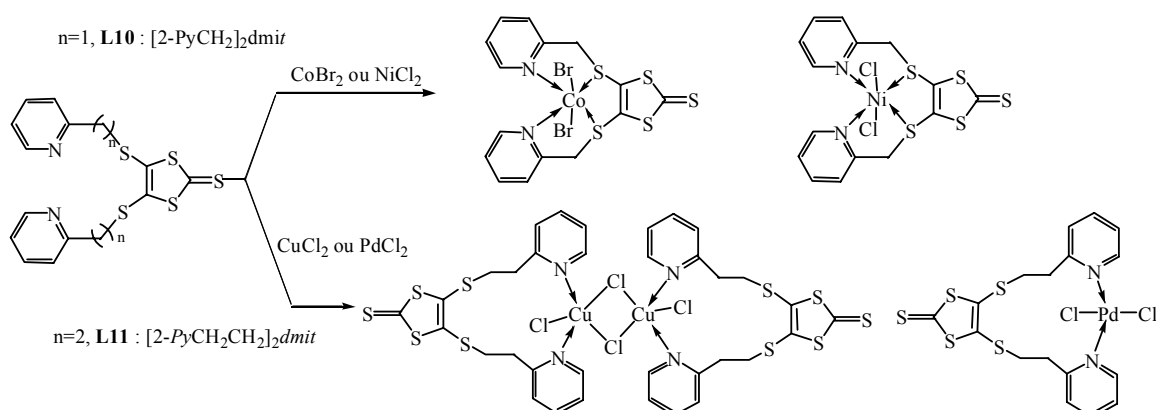


Schéma 42. Complexes $[M^{II}X_2(L10)]$ et $[M^{II}X_2(L11)]_n$ ($n=1$ ou 2).

97 R. M. Olk & E. Hoyer, *Cryst. Struct. Comm.*, **1982**, *11*, 585.

98 J. Becher, A. Hazell, C. J. McKenzie & C. Vestegaard, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 665.

Concernant les centres métalliques mous, ils sont coordonnés par une fonction thiocarbonyle et par un atome d'azote d'un second ligand. De plus, les résultats obtenus à partir d'halogénures de mercure (II) et du ligand (2-Py)-EDT-DTT (**L9**) révèlent que la substitution d'un phényle (ligand **L8a**) par le groupement donneur pyridin-2-yle modifie considérablement la structure des édifices.⁹⁹ D'un polymère mono-dimensionnel construit autour d'une chaîne de HgI₂ de formule [Hg₂I₄(**L8a**)]_n, on passe à un complexe dimérique de formule [HgI₂{(2-Py)-EDT-DTT}]₂ (schéma 43).

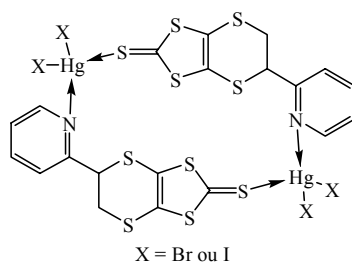


Schéma 43.

La synthèse d'un polymère tridimensionnel élaboré à partir du ligand **L4** et de triflate d'argent a également été reportée. La formation du réseau 3D est uniquement due à la présence des fonctions nitriles. Elles permettent au noyau [Ag₂(**L4**)₄(OTf)₂], dans lequel **L4** est coordonné par la fonction C=S, de ponter huit autres atomes d'argent (schéma 44).¹⁰⁰ Le polymère de formule générale {[Ag₄(μ₂-**L4**)₂(μ₄-**L4**)₂(CF₂SO₂)₂](CF₂SO₂)₂)}_n se comporte comme un semi-conducteur avec une conductivité à température ambiante de 6.5.10⁻⁸ S.cm⁻¹, alors que le ligand libre se comporte comme un isolant.

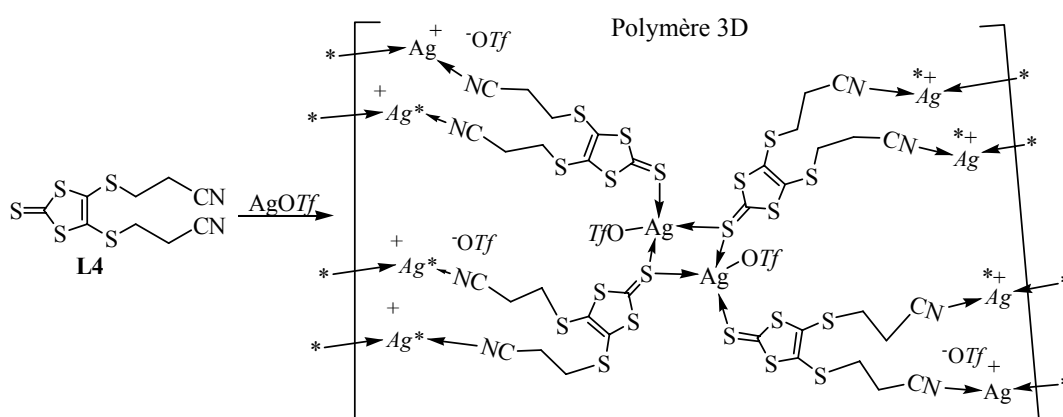


Schéma 44.

99 H.-J. Nam, H.-J. Lee & D.-Y. Noh, *Polyhedron*, **2004**, 23, 115.

100 Y. Din, J.-C. Zhong, M. Munakata, H. Konaka, G.-L. Ning & H.-Z. Wang, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1632.

3. Nos objectis :

Nous avons montré que de nombreuses recherches sont consacrées à la synthèse de composés incorporant des centres métalliques et des dérivés du tétrathiafulvalène. Cependant, parmi tous ces travaux, seuls les complexes à base de *TTF* thiolates présentent un lien covalent avec le métal. De manière générale, la coordination du fragment métallique se fait par l'intermédiaire de liaisons métal-ligand datives, en profitant des propriétés complexantes de certains groupements donneurs. En utilisant les potentialités de la chimie organométallique, nous voulions développer une nouvelle voie d'accès à des composés hybrides organiques/inorganique. Elle consiste à fonctionnaliser des motifs *TTF* par des groupements silane ($-R_2Si-H$) et disilane ($-R_2Si-SiR_2-$) et de profiter de la réactivité des liaisons Si-H et Si-Si (schéma 45). Elles sont en effet connues pour permettre la formation de complexes silyles via des réactions d'addition oxydante sur de nombreux métaux de transition.

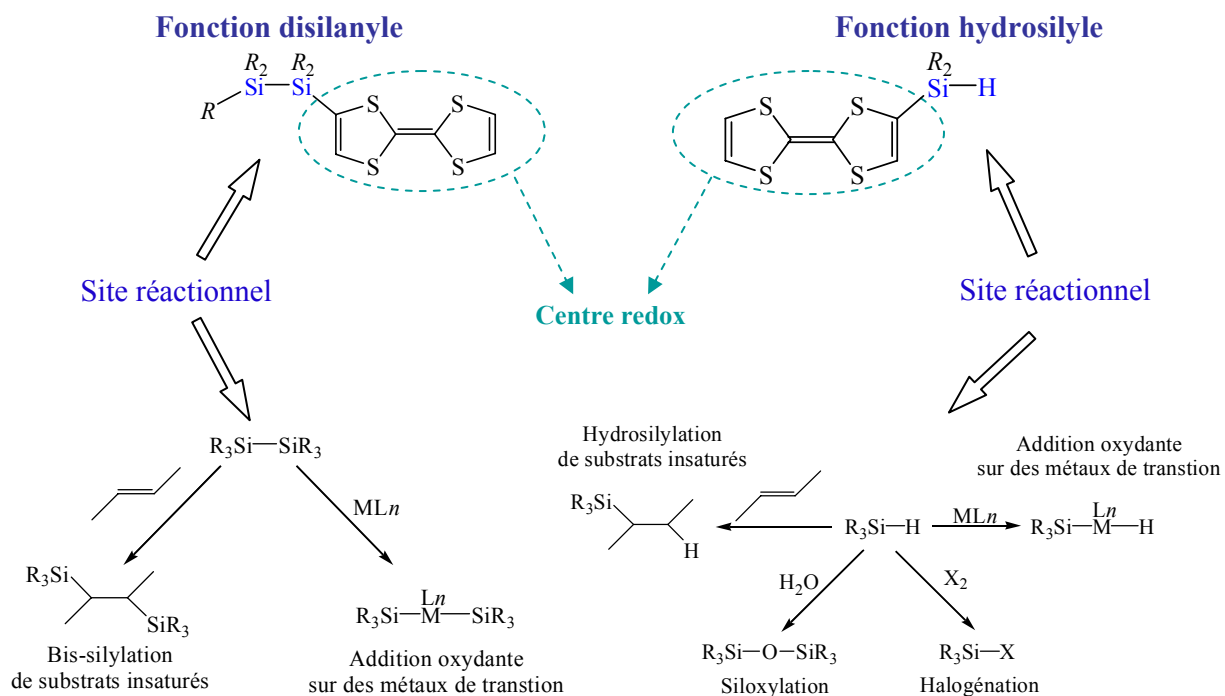


Schéma 45.

Si le nombre de complexes incorporant le ligand *dmit* est pléthorique, la construction d'édifices auto-assemblés à partir de briques moléculaires dérivés du *dmit* est un domaine de recherche qui se développe depuis quelques années. Le motif structural des ligands R_2dmit est équivalent à la moitié de celui d'un tétrathiafulvalène. Les propriétés potentielles

des matériaux élaborés à partir de ces briques de construction sont attractives : conductivité, magnétisme, luminescence... Les caractéristiques électroniques qu'elles requièrent sont déterminées, non seulement, par la nature propre des éléments constitutifs, mais aussi, par l'organisation moléculaire de l'édifice structuré. Ce dernier point justifie l'utilisation des ligands R_2dmit puisqu'ils sont capables de générer des interactions intermoléculaires significatives par des liaisons de types Van der Waals ($S\cdots S$) ou $\pi\cdots\pi$. Le second objectif de ce travail était de préparer des complexes et des polymères de coordination renfermant des ligands R_2dmit , et de comprendre les facteurs qui régissent leur assemblage et leur arrangement à l'état solide (schéma 46).

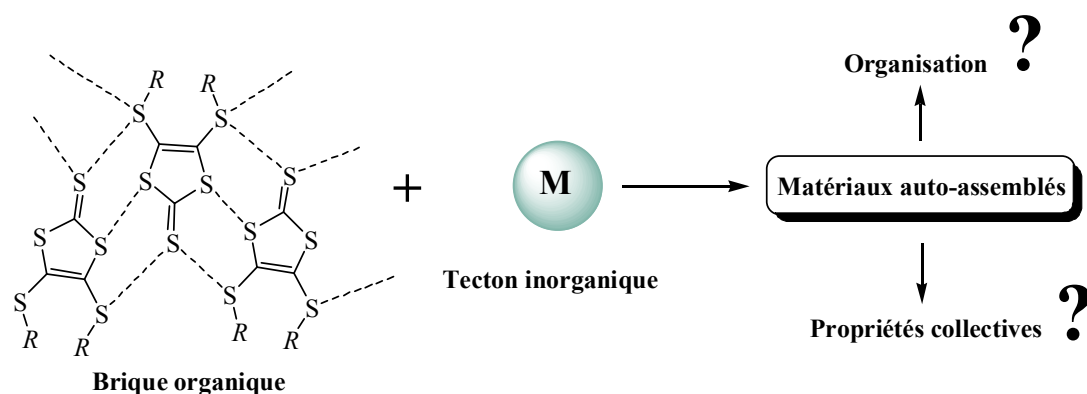


Schéma 46.

CHAPITRE II

TÉTRATHIAFULVALÈNES SILYLÉS : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DE LEURS RÉACTIVITÉS

1. Introduction

1.1. Historique des composés organosilylés

Le silicium est un élément naturel qui a retenu l'attention des chimistes au début du 20^{ème} siècle en raison d'une part de sa réactivité et, d'autre part, de son abondance sur Terre sous forme de silicate. La synthèse des organosilanes a été initiée par Friedel et Crafts, en 1863, grâce à l'obtention du tétraéthylsilane par réaction du tétrachlorosilane en présence de diéthylzinc (schéma 1).

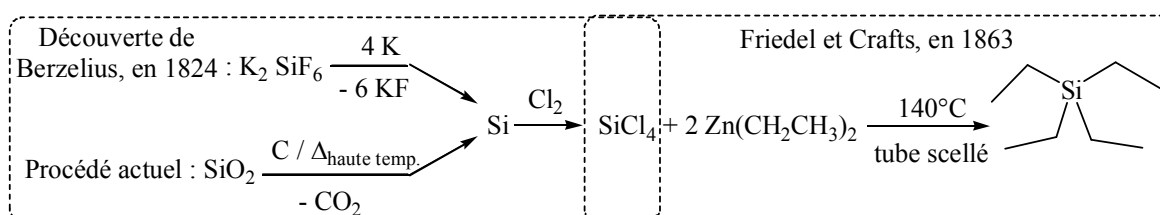


Schéma 1.

Les premières méthodes pour lier un atome de silicium à un atome de carbone sont issues de cette découverte basées sur le transfert d'un groupement organique, provenant d'un réactif organométallique, sur le tétrachlorosilane SiCl_4 ou le tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$. La première grande avancée a été réalisée après que Grignard ait publié ses travaux sur le réactif du même nom, permettant à Kipping d'isoler un mélange d'éthylchlorosilanes $\text{Et}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n=0-4$) obtenu à partir du tétrachlorosilane et du magnésien EtMgI .¹ La plus importante découverte dans ce domaine est celle de Müller et Rochow qui ont développé un procédé direct pour la production industrielle d'halogénosilanes fonctionnalisés. Le silicium élémentaire peut être transformé en une grande variété d'organochlorosilanes en présence de chloroalcane lors d'une réaction catalysée par du cuivre. Ce procédé a permis, en particulier, de synthétiser le dichlorodiméthylsilane (Me_2SiCl_2) précurseur du polydiméthylsiloxane (schéma 2).

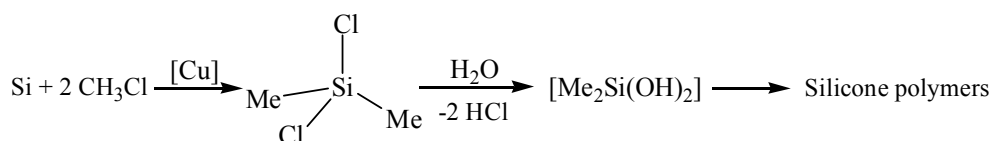


Schéma 2.

¹ a) F. S. Kipping & J. E. Hackford, *J. Chem. Soc.*, **1911**, 99, 138 ; b) H. Davies & F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **1911**, 99, 296.

1.2. Propriétés des liaisons des composés organosilylés

Les organosilanes constituent une classe de composés importante, aussi bien dans les domaines de la recherche fondamentale qu'industrielle, de par leurs applications multiples. Ils sont en effet considérés comme des précurseurs potentiels pour la production de nouveaux matériaux "high-tech" tels que les photorésistances, les précéramiques ou les semi-conducteurs.

Généralement, la chimie de ces composés est similaire à celle des composés organiques. Cependant, la liaison C-Si est polarisée en raison de la différence d'électronégativité entre le carbone et le silicium (2.55 vs 1.7). Ceci conduit à d'importantes distinctions comparativement à la liaison C-C : i) les réactions de substitution nucléophile sont plus faciles sur le silicium que sur le carbone, ii) les énergies des liaisons avec les éléments électronégatifs, tels que l'oxygène ou les halogènes, sont plus fortes avec le silicium (tableau 1), iii) la liaison C-Si stabilise un carbanion en position α et un carbocation en β du silicium et iv) la liaison Si-H est polarisée avec $\text{Si}^{\delta+}$ et $\text{H}^{\delta-}$ (comparé à $\text{C}^{\delta-}$ et $\text{H}^{\delta+}$). Pour ces raisons, les composés silylés jouent un rôle important dans beaucoup de domaines de la synthèse organique. Bien que le silicium soit souvent tétravalent, il peut devenir hypervalent (penta- ou hexavalent). Cette hypervalence lui confère un comportement d'acide de Lewis entraînant un caractère nucléophile du carbone qui lui est directement lié. La nomenclature des organosilanes est identique à celle des alcanes, se subdivisant en silanes primaires RSiH_3 , secondaires R_2SiH_2 , tertiaires R_3SiH et quaternaires R_4Si .

Tableau 1. Caractéristiques des liaisons C-E et Si-E des composés tétravalents.

E	Energie de liaison $E(\text{Si-E})$ en kJ/mol	Energie de liaison $E(\text{C-E})$ en kJ/mol	Longueur de liaison $d(\text{Si-E})$ en ppm	Longueur de liaison $d(\text{C-E})$ en ppm	Polarisabilité des liaisons Si-H et Si-C
Si	230	311	235	188	
H	299	338	148	109	
C	311	358	186	154	
Cl	381	327	202	177	
O	368	358	163	143	

1.3. Les organosilanes dans la chimie des tétrathiafulvalènes

Le but des recherches présentées ci-après est de synthétiser des tétrathiafulvalènes incorporant des groupements silylés, en particulier des organosilanes tertiaires et des

disilanes, et d'exploiter le potentiel de leur réactivité. En effet, si de nombreux groupes fonctionnels ont été introduits sur le squelette tétrathiafulvalène, l'incorporation de groupements silylés a peu été explorée hormis la fonctionnalisation par des silanes quaternaires non réactifs. Fourmigué *et al.* ont décrit la synthèse d'un dimère de *TTF* ponté par un groupement $-\text{SiMe}_2-$,² et un dérivé tétrasilylés $\text{TTF}(\text{SiMe}_3)_4$ a été obtenu, sous des conditions de haute pression, par cycloaddition à partir du (triméthylsilyl)acétylène et du disulfure de carbone (schéma 3).³

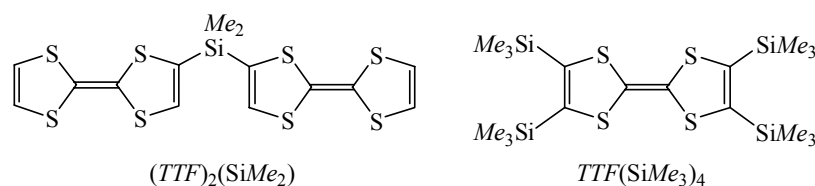


Schéma 3.

Récemment notre équipe a également décrit la synthèse de *TTF* fonctionnalisés par des fonctions $-\text{SiMe}_2\text{H}$ (silane tertiaire réactif) permettant d'accéder, après addition oxydante, à un complexe organométallique mononucléaire de platine(II) (schéma 4).⁴

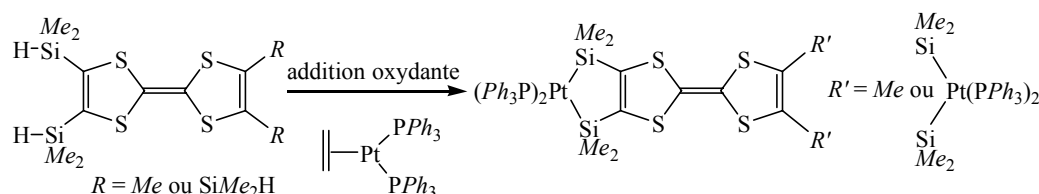


Schéma 4.

1.4. Objectif : utilisation de la réactivité de la liaison Si-H

La réactivité des hydrosilanes n'étant pas limitée au platine, la généralisation de réactions d'addition oxydante à d'autres centres métalliques nous a semblé être une suite logique à l'étude de dérivés du *TTF* incorporant une ou plusieurs liaisons Si-H.⁵ De plus, la présence de cette liaison sur des *TTF* substitués semblait être prometteuse pour la synthèse de siloxane de *TTF* puisqu'elle peut être : i) facilement transformée en une fonction Si-O-Si ou Si-O-R ($\text{R}=\text{H}$ ou alkyl) dans des conditions modérées et ii) utilisée pour des réactions

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

3 Y. Okamoto, H. S. Lee & S. T. Atterwala, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2788.

4 a) M. N. Jayaswal, H. N. Peindy, F. Guyon, M. Knorr, N. Avarvari & M. Fourmigué, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 13, 2646 ; b) F. Guyon, M. N. Jayaswal, H. N. Peindy, A. Hameau, M. Knorr & N. Avarvari, *Synth. Met.*, **2005**, 151, 186.

5 Thèse de Harmel Peindy, **2006**, Université de Besançon.

d'hydrosilylation envers des substrats organiques insaturés, pouvant permettre la synthèse de dérivés silylés du *TTF* originaux.

1.5. Notre stratégie

Comme nous l'avons précédemment montré, il existe de nombreux exemples de complexes de métaux de transition incorporant l'unité *TTF*. Cependant, parmi les exemples de la littérature, seuls les complexes à base de *TTF* di- et tétrathiolate présentent un lien covalent avec le métal. De manière générale, la coordination de fragment métallique se fait via des liaisons métal-ligand dative, en profitant des propriétés complexantes de groupements donneurs (thioéther, phosphine et pyridine...) Afin d'accéder, via des liaisons Si-M, à des complexes de métaux de transition mononucléaires (schéma 5a-b), dinucléaires (schéma 5c-d) ou des édifices polymériques (schéma 5e), plusieurs dérivés silylés ont été ciblés : i) des *TTF* monosilylés pour la synthèse de **a** ou **b**, ii) des *TTF* disilylés pour **d** ou **e** et iii) des *TTF* tétrasilylés pour **c**.

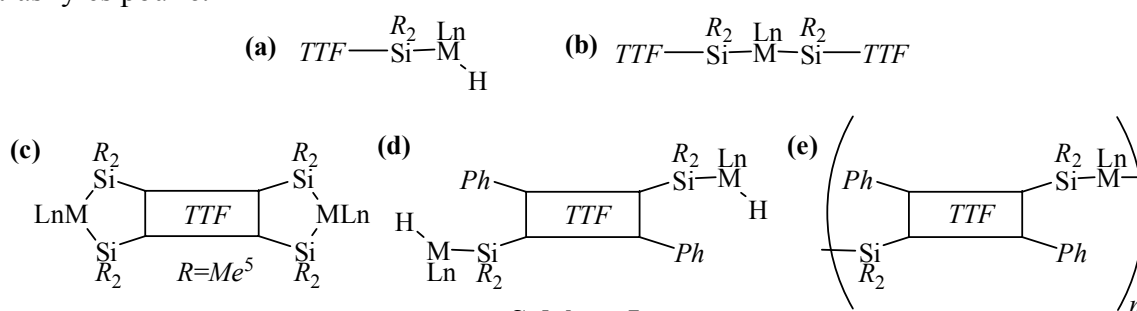


Schéma 5.

2. Synthèse et réactivité de tétrathiafulvalène incorporant l'unité -SiR₂H

2.1. Silylation via le tétrathiafulvalényl-lithium

2.1.1. Réactivité du tétrathiafulvalényl-lithium

Une technique courante pour substituer un tétrathiafulvalène est d'utiliser les propriétés acides de ses atomes d'hydrogène. Green a montré que la lithiation du *TTF* avec une base forte telle que le diisopropylamidure de lithium, à -70°C dans l'éther, génère un

tétrathiafulvalényl-lithium, espèce très réactive envers de nombreux électrophiles.⁶ Il est important de travailler à très basse température pour que la redistribution de l'atome de lithium, conduisant à un mélange d'espèces polylithiées et de *TTF*, ne se produise pas (schéma 6).⁷

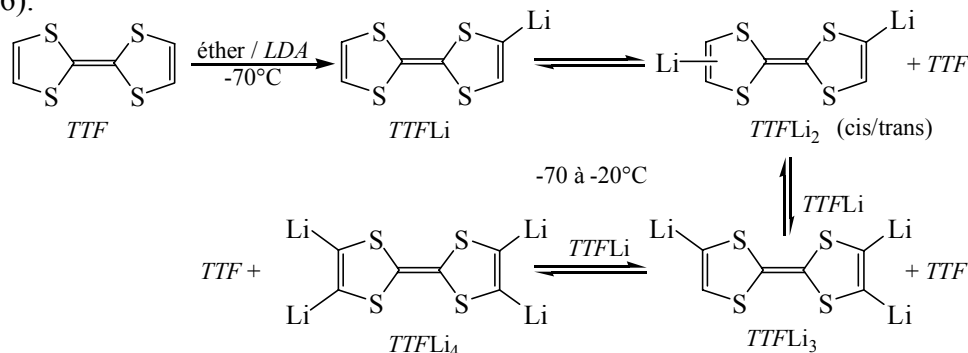


Schéma 6.

2.1.2. Méthode générale de silylation

Sur les bases des données de la littérature sur la lithiation du *TTF* et des différentes expériences réalisées, les conditions optimales de silylation sont les suivantes : i) concentration de la solution de *TTF* à substituer à 0.1 mol.L⁻¹ dans l'éther diéthylique ou le *THF* ; ii) 1.1 équivalent de *LDA* par hydrogène acide ; iii) 1.5 équivalent de chlorosilane (fraîchement distillé) par atome de lithium additionné à -80°C.

2.2. Synthèse et caractérisation de tétrathiafulvalènes incorporant l'unité -SiR₂H

2.2.1. Synthèse des tétrathiafulvalènes 1-7

Afin de contrôler le nombre et la position des substituants silyles sur le squelette *TTF*, nous avons travaillé avec des *TTF* ayant des positions bloquées par des groupements phényle ou méthyle. Les dérivés silylés du tétrathiafulvalène ont été obtenus à partir de

6 a) M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, D. Lorcy, A. J. Moore, M. C. Petty, M. B. Hursthouse & A. I. Karaulov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 816 ; b) M. R. Bryce, G. J. Marshallsay & A. J. Moore, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4859 ; c) A. J. Moore, P. J. Skabara, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard & S. T. K. Daley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 417 ; e) A. J. Moore, M. R. Bryce, G. Cooke, G. J. Marshallsay, P. J. Skabara, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard & S. T. K. Daley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1403 ; d) A. S. Batsanov, M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, J. N. Heaton, J. A. K. Howard, A. J. Moore & M. C. Petty, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1419 ; f) J. Garín, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit & J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1994**, 489 ; g) A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. N. Heaton, A. J. Moore, P. J. Skabara, J. A. K. Howard, E. Ortí, P. M. Viruela & R. Viruela, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1689.
7 D. C., Green, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1476.

tétrathiafulvalène et de *trans*-[(diphényl)tétrathiafulvalène]^{*} commerciaux, et de (triméthyl)tétrathiafulvalène de synthèse.⁸ Les dérivés silanes présentés dans les schémas 7 à 9 ont été obtenus en respectant les conditions réactionnelles précédemment citées, sous forme de solides jaunes orangés. A noter que l'obtention des composés tétrasilylés **1** et **2** nécessite, afin de générer l'espèce tétralithiée, de remonter en température jusqu'à -25°C avant l'addition du chlorosilane.

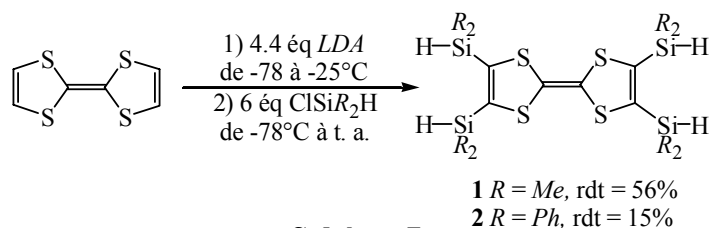


Schéma 7.

De la même manière, pour générer le dilithien du (diphényl)tétrathiafulvalène (précurseur de **3** et **4**), il est nécessaire de laisser le milieu réactionnel remonter en température jusqu'à -15°C. La solubilité du monolithien est en effet très limitée dans des solvants tels que le *THF* et l'éther diéthylique.

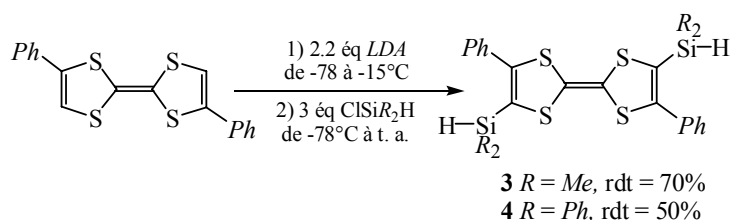


Schéma 8.

Suivant cette voie de synthèse "one-pot", 3 composés monosilylés **5**, **6** et **7** ont pu être synthétisés à partir du tétrathiafulvalène et du (triméthyl)tétrathiafulvalène.

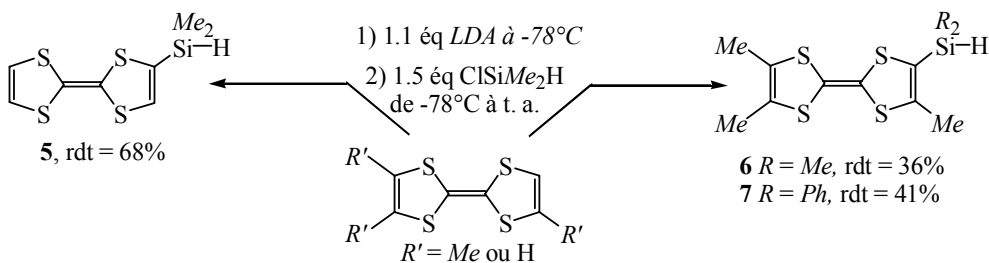


Schéma 9.

8 A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. C. Cole & J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1995**, 675.

* Bien que le diphényltétrathiafulvalène commercial soit considéré comme un mélange d'isomères *cis*- et *trans*, de précédentes études ont montré que l'isomère *trans* est prédominant. L'étude cristallographique de **7** révélant une structure *trans*, les produits **6** et **7** seront considérés comme des isomères *trans* pures

Ces composés peuvent être manipulés à l'air sans subir d'altération. Pour un stockage prolongé, l'expérience nous a montré qu'il était souhaitable de les conserver à l'abri de la lumière et à basse température.

2.2.2. Caractérisations spectroscopiques des tétrathiafulvalènes 1-7

Les composés **1-7** ont été caractérisés par IR, RMN ^1H , $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ et analyse élémentaire. Les spectres IR en phase solide de ces composés montrent une bande d'absorption large et intense dans le domaine de $2155\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la liaison $\nu(\text{Si-H})$. Les vibrations $\nu(\text{Si-C}_{\text{Me}})$ et $\nu(\text{Si-C}_{\text{Ph}})$ sont distinctes à des valeurs respectives de l'ordre de 1250 cm^{-1} et 1425 cm^{-1} (fig. 1).

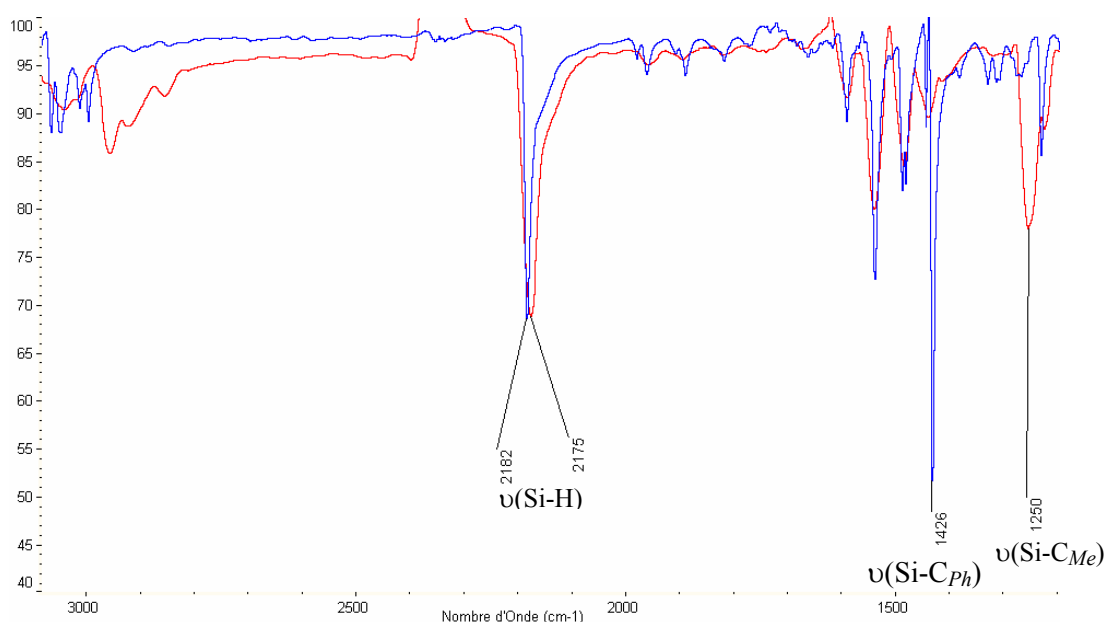


Figure 1. Spectres IR de $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (**3**, rouge) et de $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$ (**4**, bleu).

Les spectres RMN ^1H des composés des *TTF* substitués par des groupements $-\text{SiR}_2\text{H}$ sont informatifs. Les signaux des groupements méthyle du silicium apparaissent sous la forme d'un doublet avec un déplacement chimique compris entre 0.1 et 0.5 ppm. Ce doublet est dû à un couplage $^3J_{\text{H-H}}$ entre les 6 protons identiques des groupements méthyle et le proton lié au silicium. La constante de couplage ($^3J_{\text{H-H}} \approx 3.8\text{ Hz}$) se retrouve au niveau du signal de l'hydrogène lié au silicium qui résonne sous la forme d'un heptuplet. Un couplage $^1J_{(\text{Si-H})} \approx 200\text{ Hz}$ est également observable entre cet atome d'hydrogène et l'isotope ^{29}Si de spin 1/2 et d'abondance naturelle de 4.7% (fig. 2). Dans le cas des groupements SiPh_2H , le signal de

l'hydrogène lié au silicium apparaît sous la forme d'un singulet, avec un δ déplacé vers les champs faibles. Lorsque l'on compare les composés **1** et **2**, **3** et **4** ou **6** et **7**, un déblindage voisin de 1 ppm est observé pour les composés substitués par les groupements SiPh_2H (respectivement 4.53 et 5.65 ppm, 4.34 et 5.32 ppm ou 4.40 et 5.40 ppm).

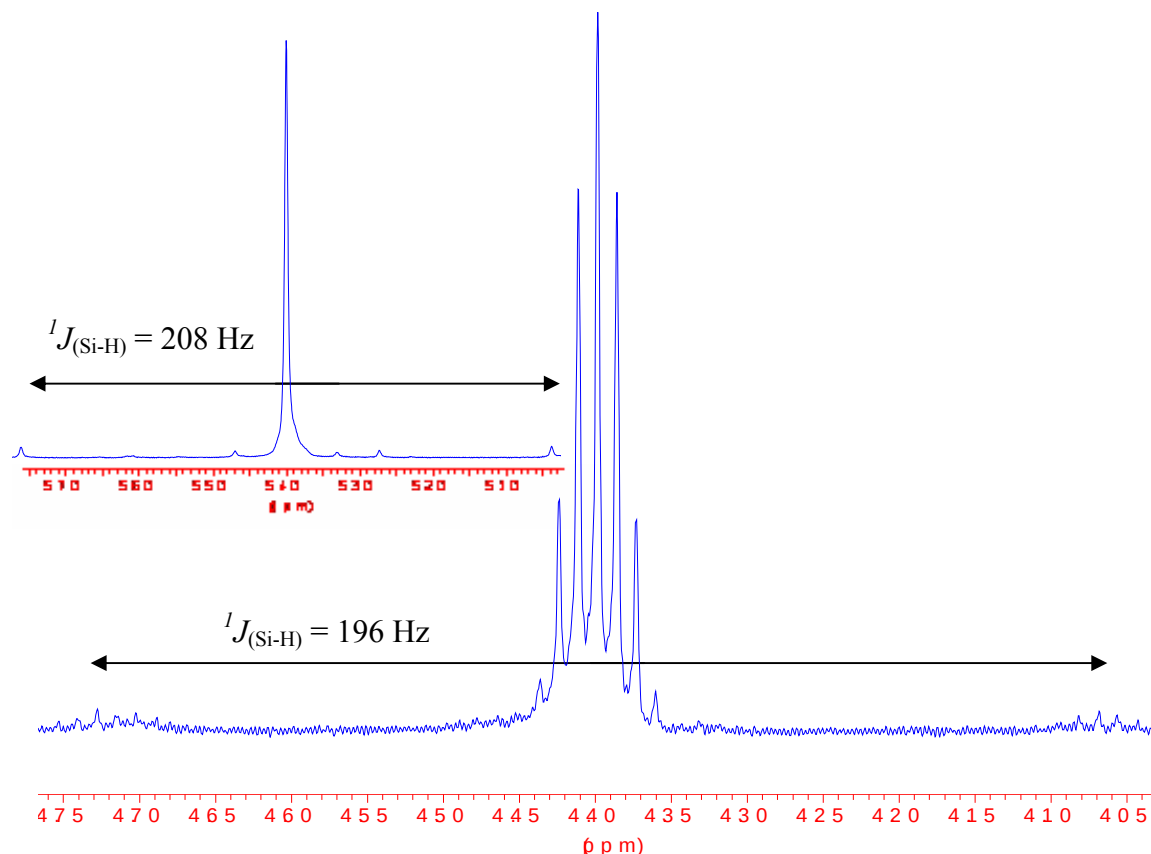


Figure 2. Spectres $\text{RMN } ^1\text{H}$ (CDCl_3) : agrandissement du signal du proton lié au silicium des composés $\text{Me}_3\text{TTFSiMe}_2\text{H}$ (**6**, en bas) et $\text{Me}_3\text{TTFSiPh}_2\text{H}$ (**7**, en haut).

Les données spectroscopique $\text{RMN } ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (tableau 2) montrent que le déplacement chimique du silicium ^{29}Si est affecté par le caractère riche en électron du squelette tétrathiafulvalène. En effet, lorsque nous comparons les valeurs des dérivés de *TTF* silylés avec le triméthylsilane Me_3SiH et le triphénylsilane Ph_3SiH , un déplacement vers des champs plus forts est observé. Ce blindage du signal est davantage marqué pour les *TTF* fonctionnalisés par un groupement $-\text{SiMe}_2\text{H}$.

Tableau 2. Données spectroscopiques $\text{RMN } ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **1-4** et **7**.

	1	3	Me_3SiH	2	4	7	Ph_3SiH
δ (ppm)	-23.8	-23.1	-17	-19.1	-19.2	-19.4	-18

2.2.3. Étude électrochimique des tétrathiafulvalènes 1-4

Le comportement électrochimique des composés **1-4** a été étudié dans le dichlorométhane et l'acétonitrile (tableau 3). Il est caractérisé par la présence de deux processus redox réversibles à un électron, centrés sur l'unité *TTF* et générant séquentiellement un radical cation et un dication (fig. 3). La substitution des atomes d'hydrogène du *TTF* par des groupements $-\text{SiMe}_2\text{H}$ abaisse légèrement les potentiels d'oxydation en accord avec leur effet inductif relatif. Par contre l'introduction de groupements SiPh_2H ne modifie pas significativement les propriétés électrochimiques du *TTF*. Pour un même solvant, les valeurs de ΔE ($E_2 - E_1$) sont proches ce qui indique que les répulsions coulombiennes dans l'état dicationique sont du même ordre dans toutes ces molécules. L'écart entre les potentiels dépend de la solvation et donc de la nature du solvant. Les espèces dicationiques sont stabilisées par solvation dans l'acétonitrile de façon plus importante que les espèces monocationiques. D'une manière générale, plus le solvant est donneur, moins les propriétés électroniques des différentes molécules contribuent à séparer le premier et le deuxième potentiel d'oxydation.⁹

Tableau 3. Données électrochimiques des dérivés silylés **1-4**.^[a]

Composé	Solvant	$E_1^{1/2}$	$E_2^{1/2}$	$\Delta E (=E_2 - E_1)$
<i>TTF</i>	CH_2Cl_2	+0.07	[b]	—
	CH_3CN	-0.01	+0.36	0.37
<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i>	CH_2Cl_2	+0.13	+0.62	0.49
	CH_3CN	+0.03	+0.38	0.35
<i>TTF</i> (SiMe_2H) ₄ (1)	CH_2Cl_2	+0.01	+0.54	0.53
	CH_3CN	-0.05	+0.33	0.38
<i>TTF</i> (SiPh_2H) ₄ (2)	CH_2Cl_2	+0.07	+0.57	0.50
	CH_3CN	+0.02	+0.38	0.36
<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i> (SiMe_2H) ₂ (3)	CH_2Cl_2	+0.02	+0.53	0.51
	CH_3CN	+0.01	+0.39	0.38
<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i> (SiPh_2H) ₂ (4)	CH_2Cl_2	+0.10	+0.56	0.46
	CH_3CN	[c]	[c]	—

[a] Conditions expérimentales : $+20 \pm 2^\circ\text{C}$; 0.2 M Bu_4NPF_6 ; $E(\text{V})$ vs Ag^+/Ag ($\text{Fc}^+/\text{Fc} = 0.025 \text{ V}$ dans CH_3CN et 0.16 V dans CH_2Cl_2). [b]. Seconde vague irréversible dans ce solvant. [c] Insoluble.

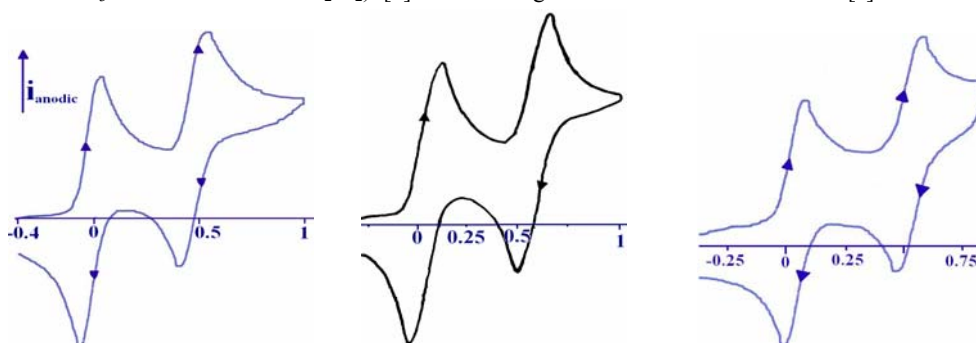


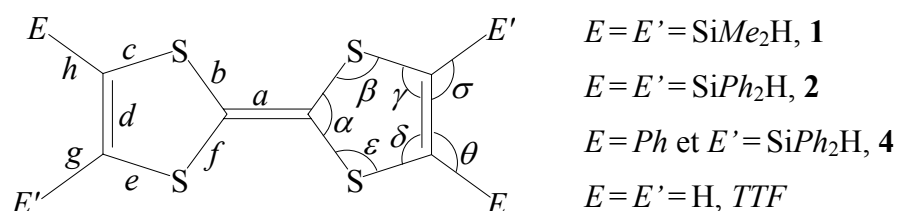
Figure 3. Voltamogrammes enregistrés dans le dichlorométhane des composés **2** (à gauche), **3** (au milieu) et **4** (à droite).

⁹ D. L. Lichtenberger, R. L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki & F. Wudl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3302.

2.2.4. Étude radiocristallographique des tétrathiafulvalènes **1**, **2** et **4**

Les composés **1**, **2** et **4** ont été isolés sous forme de monocristaux dont les structures centrosymétriques ont été déterminées par diffraction des rayons-X. Celles-ci sont présentées dans les figures 4a-c. Les longueurs des liaisons et les valeurs des angles sélectionnées sont répertoriées dans le tableau 4 et comparées à celles du *TTF*. L'unité *TTF* de ces trois composés présente une légère déformation de la planéité idéale donnant lieu à une conformation "chaise". Les angles entre les plans définis par le squelette C₂S₄ [S(1)-S(2)-C(3)-C(3')-S(1')-S(2)'] et par S(1)-C(1)-C(2)-S(2) sont de 8.14°, 5.54° et 6.62° respectivement pour **1**, **2** et **4** (fig. 4a'-c'). Une déviation de 2.1° a été reportée pour le *TTF*.¹⁰ Les longueurs des liaisons représentatives du motif *TTF* des composés **1** et **2** sont globalement similaires à celles du tétrathiafulvalène, avec des valeurs respectives pour les liaisons C=C centrales (*a*) de 1.339 Å et 1.342 Å et des liaisons C-S du squelette C₂S₄ (*b* et *f*) d'une valeur moyenne de 1.752 Å et 1.758 Å (*d*_{C=C} = 1.349 Å et *d*_{C-S} = 1.758 Å pour le *TTF*). Les atomes de silicium des trois composés adoptent une géométrie tétraédrique distordue, avec des angles compris entre 109.8° et 113.2° pour **1**, entre 105.5° et 112.3° pour **2** et entre 104.8° et 113.8° pour **4**. Les longueurs de liaison C_{*TTF*}-Si sont comprises entre 1.872 Å de 1.883 Å, valeurs voisines de celles mesurées dans le composé *Me*₂*TTF*(*SiMe*₂H)₂ (1.873 Å et 1.886 Å).^{4a}

Tableau 4. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **1**, **2** et **4**.



Liaisons (Å)	1 ¹¹	2	4	<i>TTF</i> ¹⁰	Angles (°)	1	2	4	<i>TTF</i> ¹⁰
a	1.339(6)	1.342(4)	1.326(1)	1.349(3)	α	112.85(2)	113.2(1)	113.9(4)	112.85(2)
b	1.751(3)	1.756(2)	1.743(7)	1.758(2)	β	96.6(2)	96.5(1)	96.0(3)	96.6(2)
c	1.760(3)	1.763(2)	1.762(7)	1.729(2)	γ	116.7(2)	116.7(2)	116.9(5)	116.7(2)
d	1.332(5)	1.350(3)	1.365(9)	1.314(3)	δ	116.9(3)	116.7(2)	116.5(5)	116.9(3)
e	1.759(4)	1.764(2)	1.750(7)	1.732(2)	ε	96.5(2)	96.6(9)	96.3(3)	96.5(2)
f	1.752(3)	1.759(2)	1.768(7)	1.756(2)	θ	127.5(3)	126.8(2)	127.5(6)	127.5(3)
g	1.876(3)	1.881(2)	1.872(7)	-	σ	128.4(3)	126.5(2)	127.1(5)	128.4(3)
h	1.883(3)	1.880(2)	-	-	-	-	-	-	-

¹⁰ W. F. Cooper, N. C. Kenny, J. W. Edmons, A. Nagel, F. Wudl & P. Coppens, *Chem. Commun.*, **1971**, 889.

¹¹ F. Guyon, M. N. Jayaswal, H. N. Peindy, A. Hameau, M. Knorr & N. Avarvari, *Synth. Met.*, **2005**, *151*, 186.

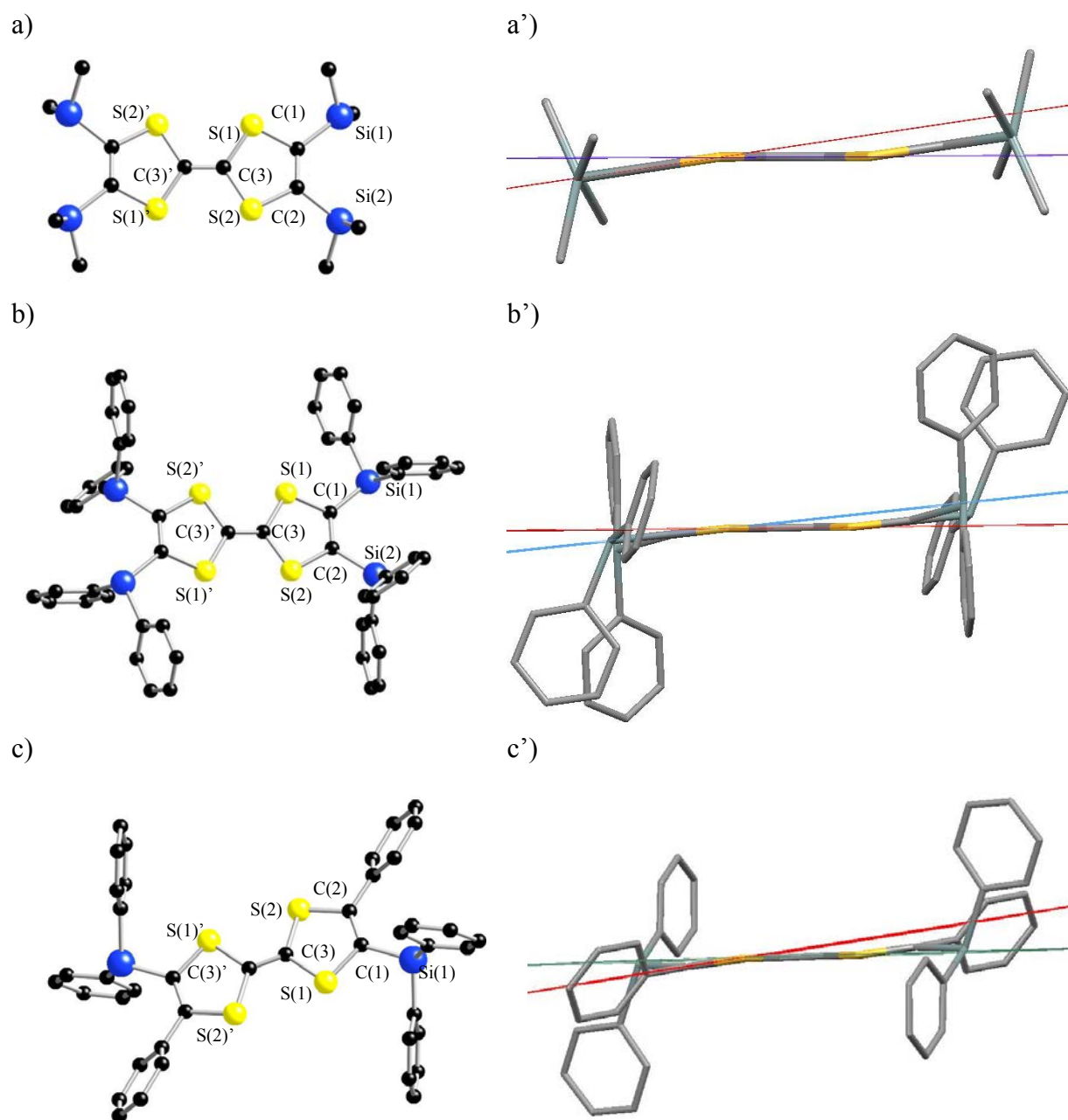


Figure 4. Structures moléculaires de **1** (a), **2** (b) et **4** (c). Vues perpendiculaires au plan moléculaire mettant en évidence la conformation chaise de **1** (a'), **2** (b') et **4** (c').

La figure 5 montre l'organisation des molécules **1** et **4** au sein des mailles cristallines. Les molécules "s'empilent" selon deux axes dont les plans perpendiculaires, constitués par les motifs C_2S_4 , forment des angles de 56.3° pour **1** et 85.06° pour **4**. Contrairement au tétrathiafulvalène et à ses dérivés du type $TTFR_4$, l'arrangement des molécules à l'état solide pour les trois composés ne présentent pas de contacts $S \cdots S$ intermoléculaires. L'empilement cristallin de **1** est analogue à celui du complexe bimétallique de titane du TTF -tétrathiolate

$[\{(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}\}_2\{\mu_2\text{-TTFS}_4\}]$,¹² qui avait été décrite comme une structure en forme de “barrière”. Celui de **4** ressemble davantage à un dérivé en phase cristalline α . L’absence de recouvrements orbitaux entre les atomes de soufre est due à la gêne stérique des groupements encombrants tels que $\text{-Ti}(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2$, ou dans notre cas, $\text{-SiMe}_2\text{H}$ et $\text{-SiPh}_2\text{H}$. La tétraphosphine $\text{TTF}(\text{PPh}_2)_4$, autre exemple de *TTF* fonctionnalisé par quatre groupements encombrants, présente une organisation des molécules quasi identique à celle du dérivé $\text{TTF}(\text{SiPh}_2\text{H})_4$ avec une structure en phase β (fig. 6).¹³

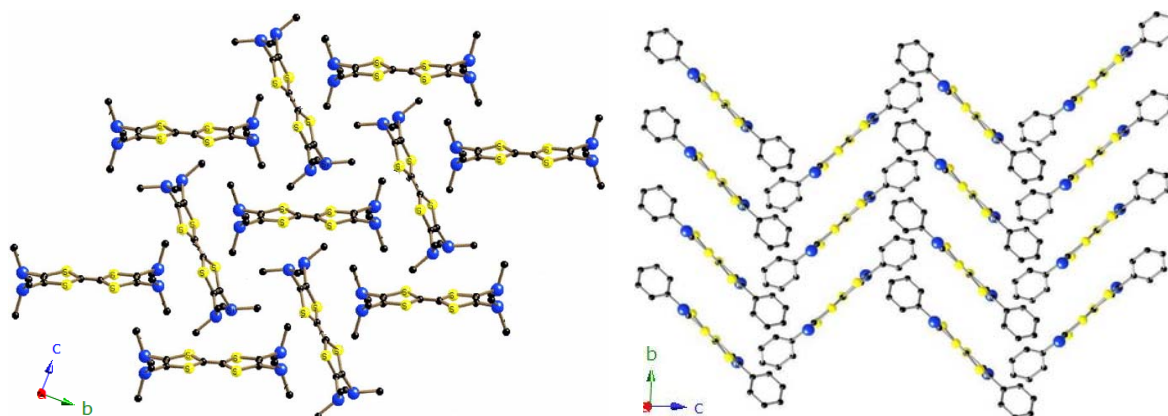


Figure 5. Empilement des molécules de $\text{TTF}(\text{SiMe}_2\text{H})_4$ (**1**) à gauche et de $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$ (**4**) à droite. Les phényles liés au silicium et les atomes d’hydrogène sont omis pour plus de clarté.

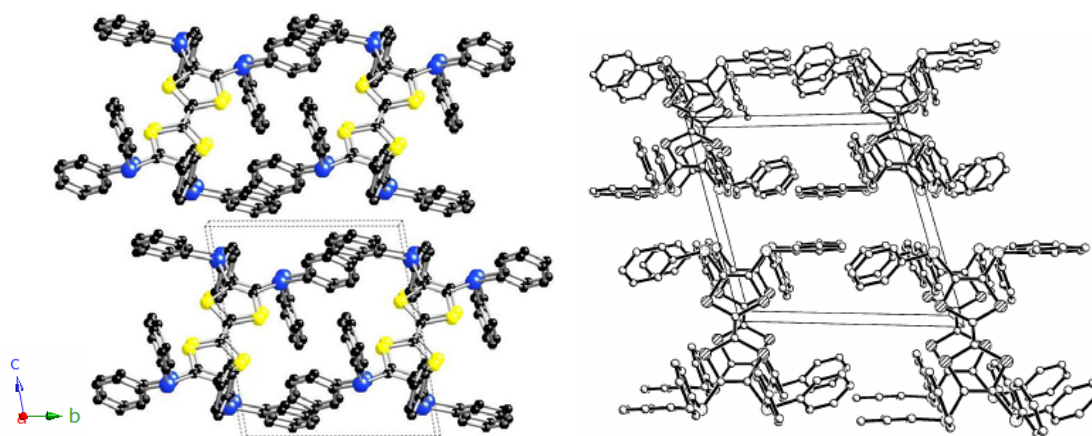


Figure 6. Empilement des molécules de $\text{TTF}(\text{SiPh}_2\text{H})_4$ (**2**) à gauche et de $\text{TTF}(\text{PPh}_2)_4$ à droite.¹⁴ Les atomes d’hydrogène sont omis pour plus de clarté.

12 R. D. McCullough, J. Belot, J. Seth, A. Rheingold, G. Yap & D. O. Cowan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1581.

13 E. Cerrada, C. Diaz, M. B. Hursthouse, M. Laguna & M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1104.

2.3. Addition oxydante sur la liaison Si-H de (1)

2.3.1. Généralités

La chimie des métaux de transition silylés s'est intensément développée pendant les deux dernières décennies, et la recherche continue à prospérer dans ce secteur. Celui-ci a été initié par la synthèse du complexe de fer, $Cp(CO)_2FeSiMe_3$, par Wilkinson en 1956,¹⁴ et a connu un essor à partir des années 70. De nombreux complexes du type $L_nM(SiR_3)_m$ ont été préparés, et des applications industrielles telles que les hydrosilylations d'oléfines ont été développées. Il existe une grande variété de méthodes synthétiques disponibles pour la préparation des complexes contenant une liaison métal-silicium. Pour avoir une vue exhaustive, on peut se référer aux revues écrites par Corey/Braddock-Wilking et Shimada/Tanaka qui couvrent les travaux réalisés dans ce domaine.¹⁵ L'approche la plus commune est l'insertion d'un centre métallique dans une liaison Si-H. Ainsi, l'addition oxydante de la liaison Si-H d'un hydrosilane (SiH_4 , $SiRH_3$, SiR_2H_2 , SiR_3H) sur un centre métallique est désormais bien connue pour la plupart des métaux de transition, et conduit à la formation de complexes stables contenant une liaison Si-M (schéma 10). Lors de la réaction d'hydrosilylation, la réaction d'un hydrosilane avec un centre métallique peut conduire à une interaction classique à 2 centres (interaction σ -liante à 2 électrons), ou à une addition partielle à 3 centres (état de transition à 2 électrons).

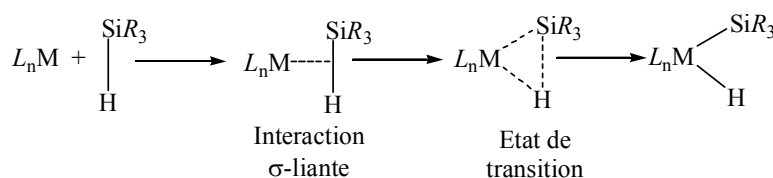


Schéma 10.

Les réactions d'addition oxydante sur un centre métallique augmentent l'état d'oxydation et le nombre de coordination du métal. Elles peuvent être réversibles suite à l'élimination réductrice des espèces précédemment additionnées. Pour les chimistes organométalliciens, elles constituent une classe de réaction importante puisque de nombreux cycles catalytiques impliquent des étapes d'addition oxydante et/ou d'élimination réductrice.

14 T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, **1956**, 43, 129.

15 a) J. Y. Corey & J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 175 ; b) S. Shimada & M. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 991.

L'addition oxydante de H₂ est thermodynamiquement favorable mais celle d'une liaison C-H est généralement limitée aux réactions intramoléculaires avec des liaisons C-H activées. L'interaction des hydrosilanes avec des métaux de transition est généralement plus aisée, et se produit dans des conditions modérées. Les énergies relatives impliquées dans l'activation des liaisons C-H et Si-H par le platine, prouvent que la force motrice pour l'addition de cette dernière au centre métallique est due, d'une part, à la formation d'une liaison Pt-Si forte comparée à la liaison plus faible Pt-C et, d'autre part, à la rupture de la liaison Si-H plus facile. A noter que la force de la liaison Si-H change avec la nature des substituants. Les valeurs suivantes ont été mesurées pour HSiR₃ : 312 kJ.mol⁻¹, R=Me ; 363 kJ.mol⁻¹, R=Ph ; 374 kJ.mol⁻¹, R=OEt et 418 kJ.mol⁻¹, R=F.¹⁶

2.3.2. Réactivité de **1** vis-à-vis des métaux de transition de basse valence

En 1976, une étude portant sur la fonctionnalisation du benzène par des groupements hydrosilyles -SiMe₂H a été réalisée par Fink,¹⁷ et a permis la synthèse de différents complexes métalliques silylés bis-chélates (schéma 11).

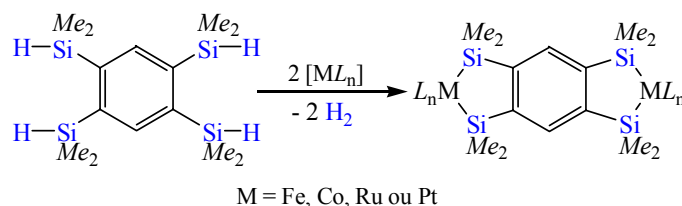


Schéma 11.

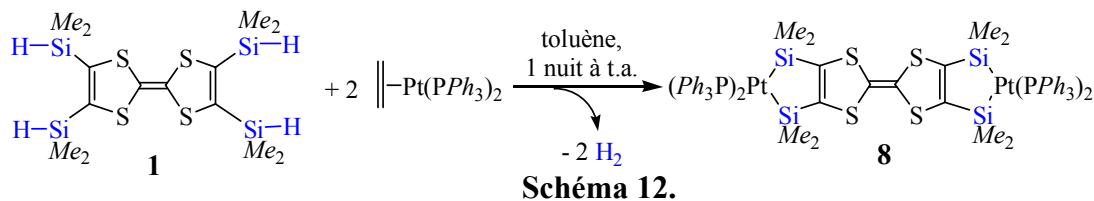
Par analogie à ces travaux, le composé **1** a été engagé dans des réactions d'addition oxydante avec des complexes de [Pt]⁰ et de [Ru]⁰, de manière à obtenir des complexes organométalliques dinucléaires présentant un lien covalent entre le squelette tétrathiafulvalène et un centre métallique, via un pont silyle.

2.3.2.1. Synthèse d'un complexe dinucléaire de Platine(II)

Le complexe bimétallique [$\{(PPh_3)_2Pt\}_2\{\mu_2-TTF(Me_2Si)_4\}$] (**8**) a été obtenu avec un rendement de 70 % sous la forme d'une poudre jaune, en faisant réagir TTF(SiMe₂H)₄ avec

16 a) S. Sakaki & M. Ieki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2373 ; b) S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi & T. Arai, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1660 ; c) S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi & M. Kinoshita, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 9933 ; d) E. T. Denisov, *Russ. Chem. Bull.*, **1998**, 47, 1274.
17 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, 606.

deux équivalents de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, via une double addition oxydante suivie d'une déshydrogénation (schéma 12).¹¹



L'étude électrochimique du complexe bimétallique de platine a révélé que ce composé présente 2 vagues d'oxydation réversibles (fig. 7). La complexation sur les fragments $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ change remarquablement les propriétés électroniques de l'unité *TTF*. La présence d'un métal de transition d^{10} de basse valence complexé par des ligands phosphine *PPh*₃ donneurs d'électrons augmente la densité électronique du squelette *TTF*. Avec un premier potentiel d'oxydation à -0.41V et un second à +0.21, ce composé présente, à notre connaissance, les plus bas potentiels d'oxydation des dérivés du tétrathiafulvalène

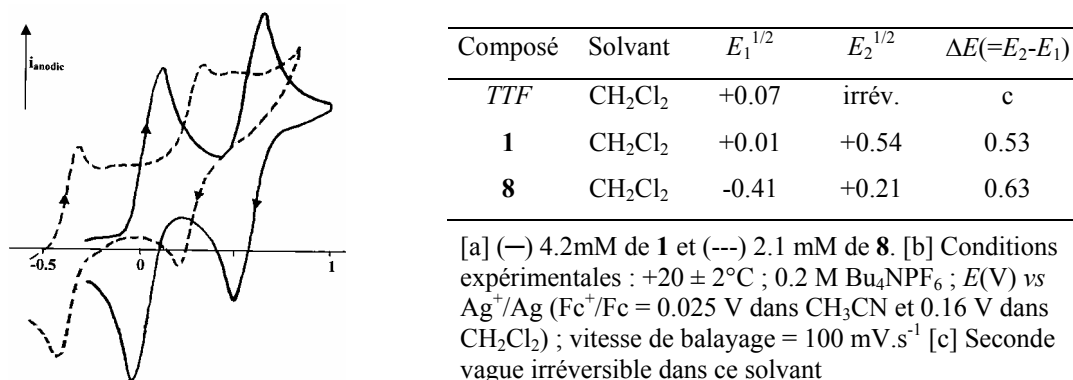


Figure 7. Voltamogrammes^[a] et données électrochimiques^[b] des composés **1** et **8**.

De nombreux essais de cristallisation de ce composé ont été effectués afin de déterminer, via une analyse par diffraction des RX, l'organisation des molécules à l'état solide ; tous se sont soldés par un échec. Nous avons donc essayé de préparer un composé analogue à partir de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PTol}_3)_2]$, en espérant, en vain, qu'il cristalliserait mieux. Nous n'avons pas discuté de la caractérisation spectroscopique de ce dernier, celui-ci n'ayant pu être suffisamment purifié.

2.3.2.2. Synthèse de complexes dinucléaires de Ruthénium(II)

La réaction de 0.67 mole du cluster trinuéculaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un équivalent de **1**, dans le méthylcyclohexane à chaud, conduit selon le même processus (double addition

oxydante) au complexe bimétallique $[\{\text{Ru}(\text{CO})_4\}_2\{\mu_2\text{-TTF}(\text{SiMe}_2)_4\}]$ (**9**) avec un rendement de 72 %.

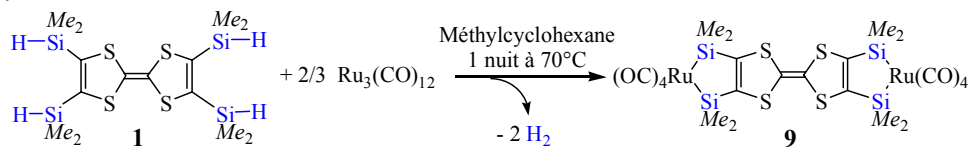


Schéma 13.

Le composé **9** a été isolé sous la forme d'une poudre microcristalline de couleur orange. La cinétique de cette réaction peut-être suivie par IR, la disparition de la bande d'absorption $\nu(\text{Si-H})$ à 2149 cm^{-1} indiquant la fin de réaction. Le spectre IR en phase solide (KBr) présente trois bandes d'absorption intenses dans la région caractéristique des carbonyles terminaux (2104 , 2029 et 1990 cm^{-1}). Le spectre RMN ^1H consiste en un singulet unique à $\delta = 0.33\text{ ppm}$, indiquant un environnement équivalent des hydrogènes portés par les groupements SiMe_2 du complexe bis-chélate **9**.

Il a été montré que les ligands carbonyles coordonnés sur le ruthénium peuvent être substitués par des bases de Lewis de type phosphine (PPh_3 ou *dppm*) permettant de moduler l'environnement du centre métallique, et de ce fait, de modifier la densité électronique du squelette *TTF*.⁵ Lorsque le composé **9** est mis en réaction en présence de deux équivalents de triphénylphosphine, il se forme, après substitution de deux ligands carbonyles, le complexe *mer*- $[\{\text{PPh}_3(\text{OC})_3\text{Ru}\}_2\{\mu_2\text{-(Me}_2\text{Si)}_4\text{TTF}\}]$ (**10**). De la même manière, la réaction menée dans le cyclohexane entre deux équivalents de *dppm* et le composé **9** conduit au complexe $[\{(\eta^1\text{-dppm})(\text{OC})_3\text{Ru}\}_2\{\mu_2\text{-(Me}_2\text{Si)}_4\text{TTF}\}]$ (**11**, schéma 14).¹⁸

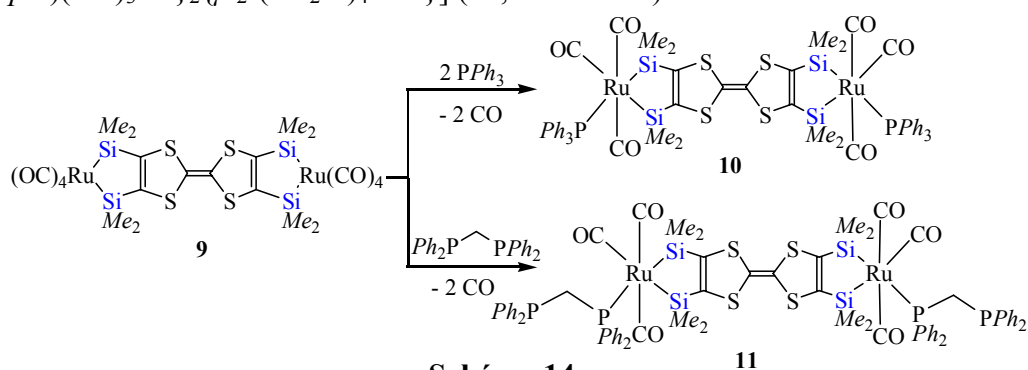
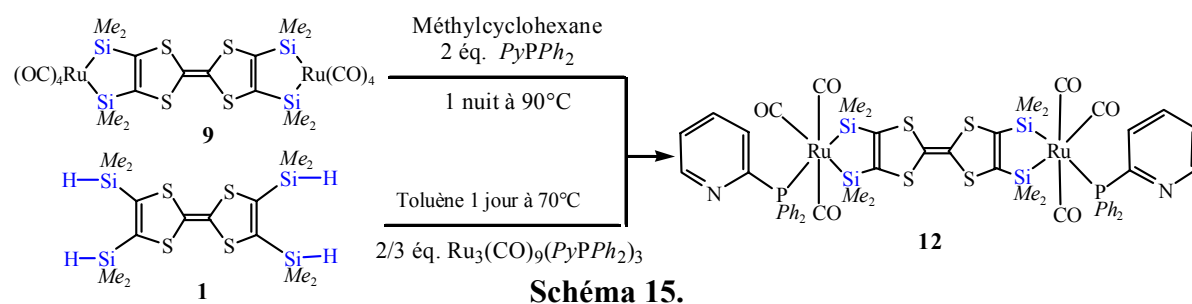


Schéma 14.

Le complexe bimétallique **11** est particulièrement intéressant. En effet, la présence d'une phosphine non complexée permet d'envisager l'utilisation de ce composé comme précurseur pour l'élaboration de complexes hétéronucléaires, via la complexation du

18 A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Strohmam & N. Avarvari, *Synthesis and reactivity of silylated tetrathiafulvalene*, manuscript in preparation.

groupement $-PPh_2$ libre sur d'autres centres métalliques. Dans le même esprit, nous avons essayé de synthétiser un complexe bimétallique de ruthénium, à partir d'une phosphine fonctionnalisée par un groupement pyridin-2-yle. La synthèse de ce composé (**12**) a été prospectée suivant deux voies : i) une réaction de substitution de deux ligands carbonyles par addition directe de la phosphine $PyPPh_2$ sur une solution de **9** et ii) une réaction d'addition oxydante sur le composé **1** par ajout de 0.67 équivalent d'un complexe trinucéaire de ruthénium, $Ru_3(CO)_9(PyPPh_2)_3$, dans lequel chaque atome de ruthénium est déjà coordonné par la phosphine $PyPPh_2$ (schéma 15).



Les spectres IR en phase solide (KBr) du composé obtenu par les deux différentes voies montrent la présence de trois bandes intenses dans la région des carbonyles à 2061, 1991 et 1967 cm^{-1} , à comparer avec les trois vibrations observées (2104, 2029 et 1990 cm^{-1}) pour **9** et les deux (2041 et 1966 cm^{-1}) pour $Ru_3(CO)_9(PyPPh_2)_3$. Bien que les analyses IR aient mis en évidence les réactivités réciproques de **1** et **9**, l'analyse RMN ^1H ne permet pas d'affirmer la structure du composé. En effet, si l'on retrouve bien un rapport de 24 hydrogènes aromatiques pour 28 hydrogènes dans la zone $-SiMe_2$ correspondant au ratio attendu, le système de résonance des protons méthyliques est trop complexe pour être résolu (fig. 8). L'analyse RMN ^{31}P révèle la présence d'un produit majoritaire dont le signal est centré à 31.72 ppm. Celui-ci est en accord avec le déplacement chimique d'une phosphine coordonnée.

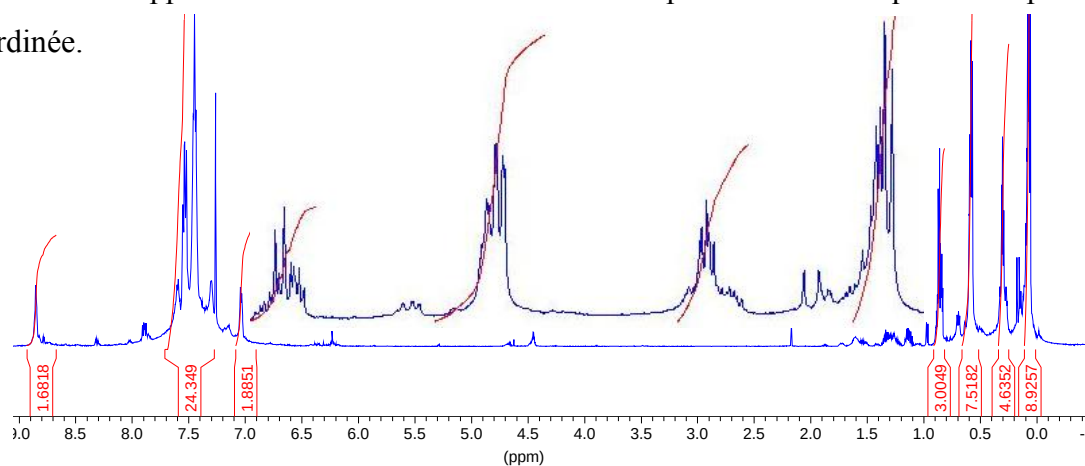


Figure 8. Spectre RMN ^1H enregistré à température ambiante dans le $CDCl_3$ de **12** (en bas) et agrandissement de la zone des protons des groupements $-SiMe_2$ (en haut).

2.4. Réactivité de la liaison Si-H en synthèse organique

2.4.1. Hydrosilylation

2.4.1.1. Généralités

En général, le terme d'hydrosilylation est utilisé pour décrire une réaction d'addition d'un hydrosilane sur des liaisons insaturées carbone-carbone, carbone-oxygène, carbone-azote, azote-azote ou azote-oxygène. Cette méthode constitue une stratégie intéressante pour la synthèse d'organosilane (schéma 16), tout particulièrement dans l'industrie des silicones.¹⁹

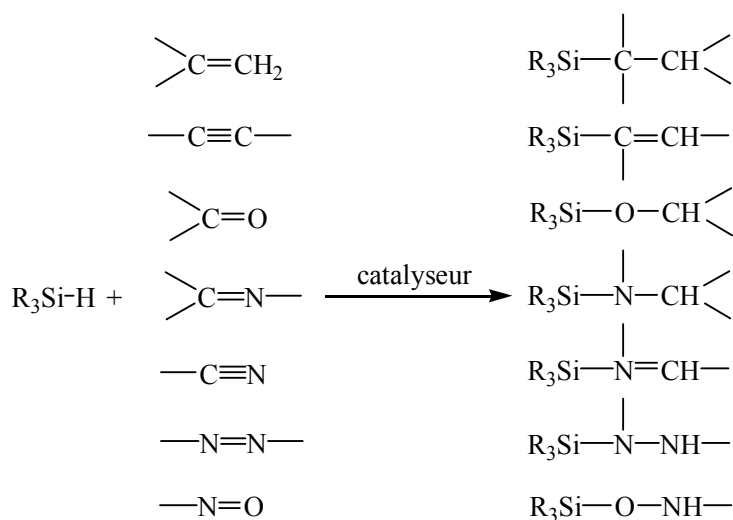


Schéma 16.

Le cas le plus classique consiste à additionner un hydrosilane sur une oléfine terminale pour former une liaison Si-C (schéma 17).

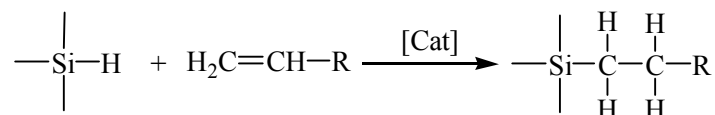


Schéma 17.

Cette réaction est catalysée habituellement par des métaux de transition, les dérivés de platine s'avérant tout particulièrement efficaces. Le catalyseur de Speier, qui consiste en une

¹⁹ B. Marciniec, J. Gulinski, W. Urbaniak & Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, 1992 (ed. Marciniec, B.) Pergamon, Oxford, UK,

solution d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) dans l'isopropanol, est le plus connu.²⁰ Bien que celui-ci ait été découvert dans les années 1950, son mécanisme d'action reste néanmoins controversé.²¹⁻²² De plus, le manque de stéréosélectivité a amené les chimistes à développer de nouveaux systèmes catalytiques. Ces dernières années sont apparus dans la littérature des catalyseurs d'hydrosilylation particulièrement actifs, notamment celui de Karstedt,²³ qui consiste en un complexe de platine (0) coordonné par du divinyltétraméthylidisiloxane (schéma 18).²⁴⁻²⁵

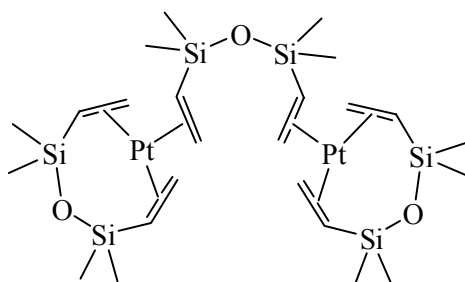


Schéma 18. Structure du catalyseur de Karstedt.

La réaction d'hydrosilylation catalysée par des métaux de transition s'accompagne parfois des réactions parasites suivantes :

- Isomérisation des oléfines : l'action du catalyseur à base de platine peut conduire à une isomérisation de la double liaison (schéma 19). Celle-ci peut migrer le long de la chaîne, et conduire, le cas échéant, à une addition du silane en position différente de la position β . L'isomérisation apparaît surtout dans le cas d'hydrogénosilanes peu réactifs (ou stériquement encombrés) ou d'oléfines peu coordinantes.

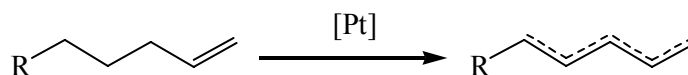


Schéma 19.

20 J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 974.

21 A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 16.

22 J. L. Speier, "Advances in Organometallic Chemistry" (eds. Stone, F. G. A., West, R.) Academic Press, New York, 1979 (vol 17, p 407-447).

23 L.N. Lewis, J. J. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7228.

24 L.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5998.

25 J. Stein, L.N. Lewis, Y. Gao & R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3693.

• Couplage déshydrogénant : l'homocouplage Si-Si de silanes catalysé par des espèces métalliques a déjà été décrit. Il conduit à la libération de dihydrogène qui peut alors entraîner l'hydrogénation catalytique de la double liaison (schéma 20).

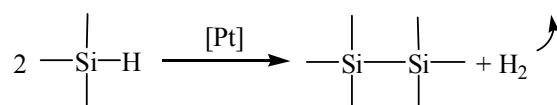


Schéma 20.

• Addition du silane en position α : bien que l'hydrosilylation des oléfines terminales conduise le plus souvent à une addition en position β de l'oléfine (addition anti-Markovnikov), une addition en position α peut se produire selon la nature de l'oléfine et du catalyseur (schéma 21).

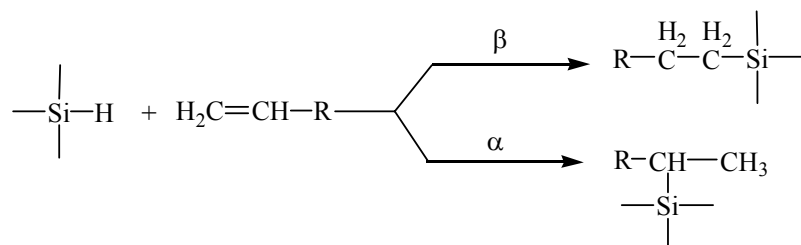


Schéma 21.

Dans le cas des réactions d'hydrosilylation d'alcynes, un problème de stéréosélectivité s'ajoute à celui de la régiosélectivité. Les hydrosilylations de ce type de réactifs peuvent fournir trois principaux produits : les isomères β -E, β -Z et α présentés ci-dessous.

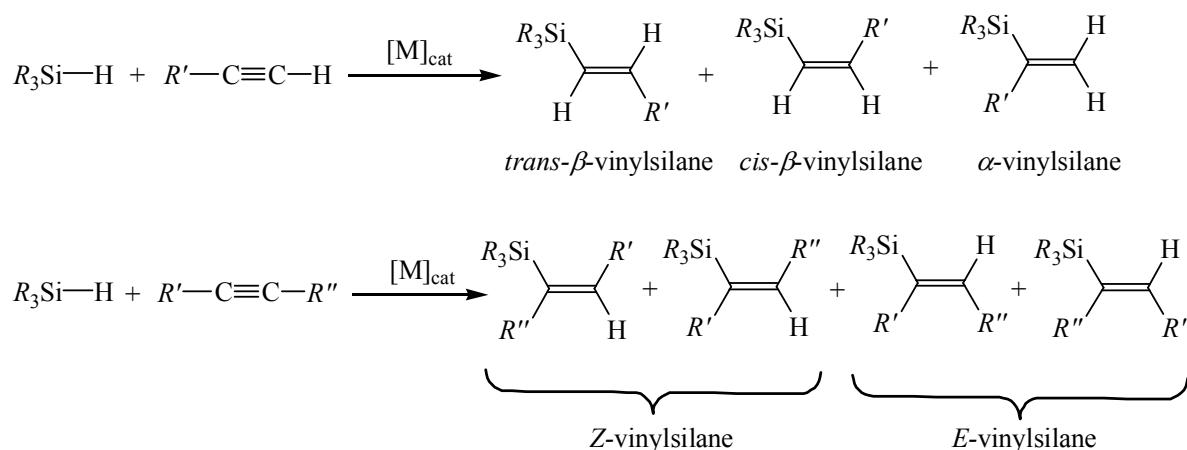


Schéma 22.

Les vinylsilanes sont des intermédiaires réactionnels importants en chimie organométallique dans des réactions de couplage-croisé, de métathèse d'oléfines, d'oxydation

de Tamao-Fleming, de cycloaddition et de protodésilylation ; la voie d'accès la plus directe et la plus économique en terme d'atomes étant l'hydrosilylation d'alcyne (schéma 22). Un certain nombre de catalyseurs à base de métaux de transition a été conçu pour exécuter ces réactions d'une manière régio- et stéréo contrôlée (schéma 23).

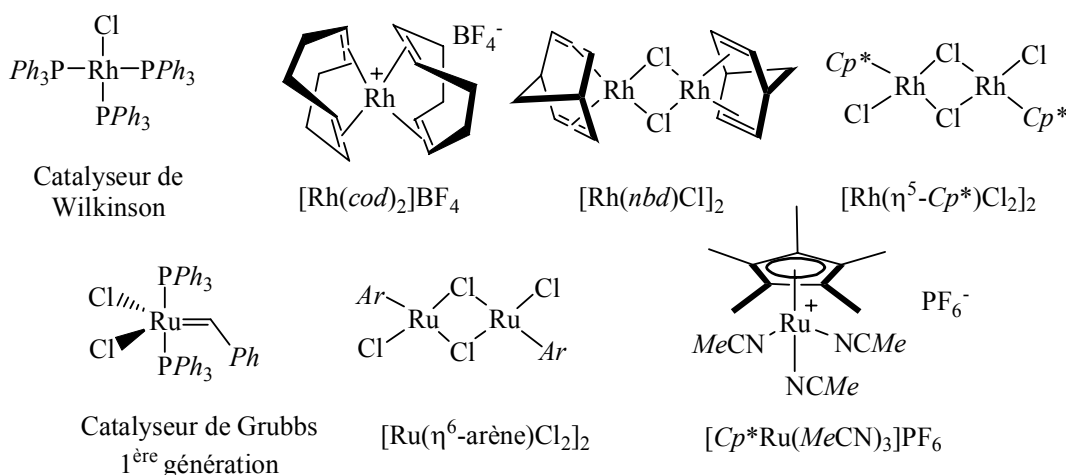


Schéma 23. Catalyseurs d'hydrosilylation d'alcynes les plus couramment utilisés.²⁶

Les méthodes pour l'hydrosilylation d'alcynes terminaux ont été développées il y a un certain temps pour la préparation de *cis*- et *trans*-vinylsilanes. Les catalyseurs classiques à base de platine (Speier²⁷ et Karstedt²⁸) aussi bien que ceux à base de rhodium ($[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ ²⁹ et $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ ³⁰) restent efficaces pour la synthèse de *trans*- β -vinylsilane, l'isomère *E* étant le plus stable thermodynamiquement. Les catalyseurs de ruthénium $[\text{Ru}(\text{benzène})\text{Cl}_2]$, $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]$ et $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{PF}_6]\}$ ³¹⁻³² permettent préférentiellement l'accès à l'isomère *Z*. Bien que le choix du catalyseur soit un facteur prédominant, la stéréo- et régiosélectivité de l'hydrosilylation dépendent également de l'alcyne, du silane et du solvant.³³ Les caractérisations d'intermédiaires réactionnels participant aux cycles catalytiques de réactions d'hydrosilylation, ont permis de décrire les

26 Synthetic methods, Organosilicon Chemistry, Sigma-Aldrich, *Chemfiles*, **2006**, Vol 6, No 5.

27 S. E. Denmark & D. Wehrli, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 565.

28 a) K. Itami, & al. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 2645 ; b) S. E. Denmark & Z. Wang, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 1073 ; c) S. E. Denmark, Z. Wang, *Org. Synth.*, **2005**, 81, 54.

29 R. Takeuchi S. Nitta & D. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 3045.

30 A. Sato, H. Kinoshita, H. Shinokubo & K. Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2217.

31 Na, Y.; Chang, S. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1887.

32 a) B. M. Trost & Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12726 ; b) B. M. Trost & Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17644 ; c) L. W. Chung, Y. D. Wu, B. M. Trost & Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11578 ; d) B. M. Trost, Z. T. Ball & T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7922 ; e) B. M. Trost M. R. Machacek & Z. T. Ball, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1895.

33 a) S. V. Maifeld, M. N. Tran & N. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 105 ; b) C. Menozzi, P. I. Dalco & J. Cossy, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 10717 ; c) C. S. Aricó, L. R. Cox, *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 2558.

différentes étapes de certains systèmes catalytiques. A titre d'exemple, le cycle catalytique d'une réaction d'hydrosilylation d'un alcyne vrai utilisant le catalyseur de Wilkinson $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ est représenté schéma 24.

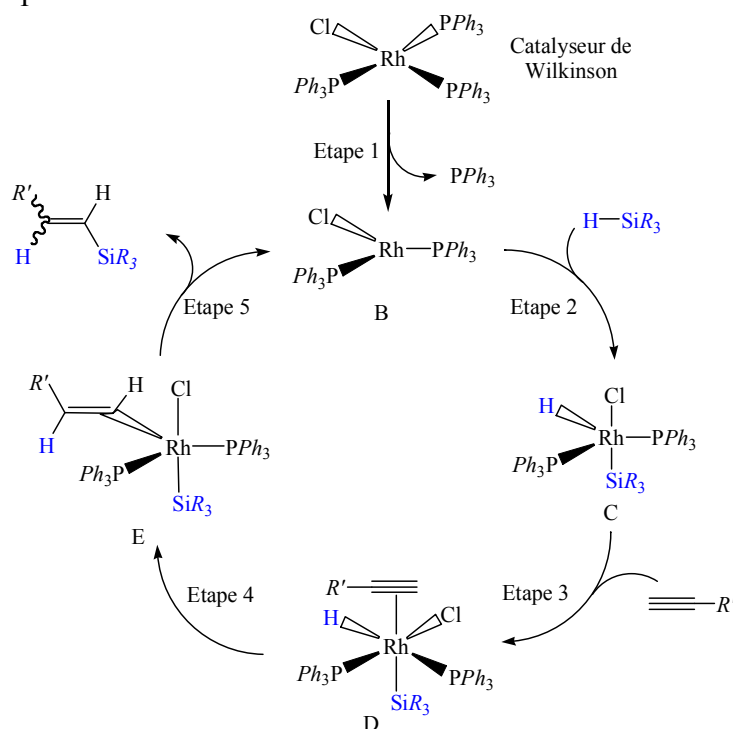


Schéma 24.

La première étape du cycle est la dissociation d'un ligand phosphine du catalyseur produisant le composé **B**, fortement réactif, et de géométrie triangulaire plane. L'addition oxydante de H-SiR_3 sur **B** conduit au produit **C**, lequel complexe un ligand comportant une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ pour donner **D**. Un des hydrogènes est ensuite transféré sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ ce qui génère un alcényle coordonné **E**. Lors de l'étape finale, l'élimination réductrice de l'alcène régénère le catalyseur actif **B** qui peut participer à un autre cycle.

2.4.1.2. Réactivité des $\text{R}'_n\text{TTF}(\text{SiR}_2\text{H})_{4-n}$ vis-à-vis des hydrosilylations

Comme cela a déjà été mentionné précédemment, la littérature relative aux réactions d'hydrosilylation est abondante et montre la nécessité d'un passage par une étape d'addition oxydante dans le cycle catalytique. Ce pré-requis ayant été validé par la capacité des *TTF* hydrosilylés à former des complexes organométalliques de métaux de transition via des réactions d'addition oxydante, la suite logique de ce travail était d'étudier leurs réactivités dans des réactions d'hydrosilylation de substrats organiques insaturés. Ce type de réaction

nous a paru intéressant, notamment pour la synthèse de polymères organiques présentant des motifs tétrathiafulvénylvinylsilanes via l'utilisation de diynes (schéma 25).

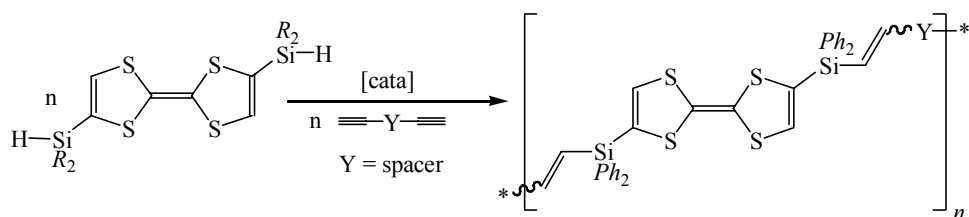


Schéma 25.

Afin de valider le choix des conditions réactionnelles optimales (catalyseur, solvant, température), il nous a semblé judicieux de travailler dans un premier temps sur des mono-alcyne vrais (phénylacétylène et éthylnylferrocène). Nous avons employé les catalyseurs les plus communs : ceux de Karstedt et de Wilkinson, et les complexes $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}]_2$ et $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Tous les essais réalisés, en faisant varier la nature du groupement silyle (SiMe_2H ou SiPh_2H), de l'alcyne, du solvant et du catalyseur se sont révélés négatifs : aucun vinylsilane n'a pu être mis en évidence (schéma 26, tableau 5).

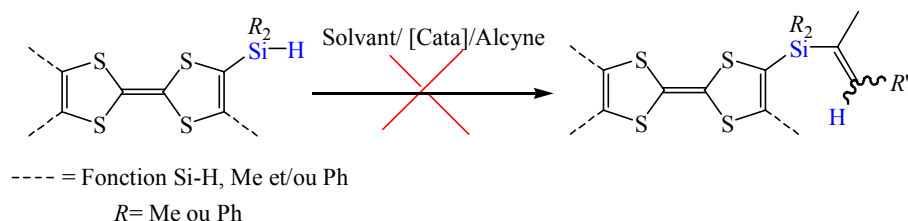


Schéma 26.

Tableau 5. Récapitulatif des différents essais réalisés correspondant au schéma 26

$R'_n\text{TTF}(\text{SiR}_2\text{H})_{4-n}$	Solvant	[Catalyseur] ($5 \cdot 10^{-4}$ équiv./Si-H)	Alcyne (1.1 équiv./Si-H)	Δ (°C)	Tps (jrs)	Analyse
3 , $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$	CH_2Cl_2	Wilkinson	$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H}$	40	2	(i)
	Toluène	Karstedt	$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H}$	80	5	(i)
	CH_2Cl_2	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$	$\text{Fc-C}\equiv\text{C-H}$	40	1	(i)
4 , $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$	CH_2Cl_2	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$	$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H}$	40	3	(i)
	Toluène	$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H}$	80	3	(i)
6 , $\text{Me}_3\text{TTFSiMe}_2\text{H}$	CH_2Cl_2	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$	$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H}$	40	3	(i)
	Toluène	$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H}$	80	3	(i)

(i) Suivi IR de la réaction (bandes caractéristiques : $\nu_{\text{Si-H}}$ et $\nu_{\text{C}\equiv\text{C-H}}$) et RMN^1H du brut réactionnel

L'absence de réactivité envers les alcynes terminaux est difficile à analyser. Un facteur stérique est peu vraisemblable puisque des réactions d'hydrosilylation ont été conduites avec succès avec les silanes Ph_3SiH , Ph_2SiMeH et $PhSiMe_2H$ qui présentent une gêne stérique similaire à celle de nos composés. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses peuvent être émises :

- La densité électronique sur le centre métallique augmenterait en raison du caractère riche en électrons du motif *TTF*, ce qui stabiliserait le complexe obtenu après la réaction d'addition oxydante, inhibant ainsi sa réactivité dans l'étape de complexation du ligand insaturé.

- La présence de nombreux atomes de soufre sur ces molécules peut agir comme inhibiteur en désactivant les catalyseurs. Bien que nous ayons prouvé que des réactions d'addition oxydante étaient possibles (synthèse de **8** et **9**), l'action du métal pourrait être inhibée lorsqu'il est utilisé en quantité catalytique.

Les résultats obtenus ayant été peu encourageants pour envisager la synthèse de polymères via des réactions d'hydrosilylation, nous nous sommes intéressés à un autre aspect de la réactivité de la liaison Si-H : les réactions de siloxylation.

2.4.2. Siloxylation

2.4.2.1. Généralités

Le terme de siloxylation est utilisé pour décrire une fonctionnalisation par un groupement siloxyle (R_3SiO-) ou siloxane ($R_2Si-O-SiR_2$) par des réactions de conversion d'hydrosilane (Si-H) et/ou de silanol (Si-OH) en groupement -Si-O-Si-. De récents travaux réalisés par Kawakami *et al.*, portant sur la polymérisation d'un noyau benzénique *para*-disubstitué par des groupements -SiMe₂H, ont montré que le poly[(oxydiméthylsilylène)-(1,4-phénylène)(diméthylsilylène)] pouvait être aisément obtenu

par une réaction de couplage-croisé, accompagnée d'une déshydrogénation en présence stoechiométrique d'eau, et catalysée par du $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (schéma 27)³⁴.

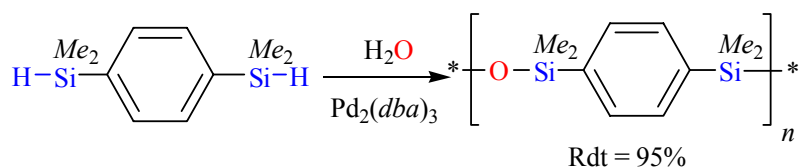


Schéma 27.

2.4.2.2. Réactivité des $R'_n\text{TTF}(\text{SiR}_2\text{H})_{4-n}$ vis-à-vis des siloxylations

En s'inspirant des travaux de Kawakami, le composé **3**, présentant deux groupements SiMe_2H en position "trans" d'un hétérocycle constitué par un TTF, a été engagé dans des conditions réactionnelles similaires pour synthétiser le poly[(oxydiméthylsilylène)-(4,5-diphényltétrathiafulvalène)(diméthylsilylène)] (schéma 28).

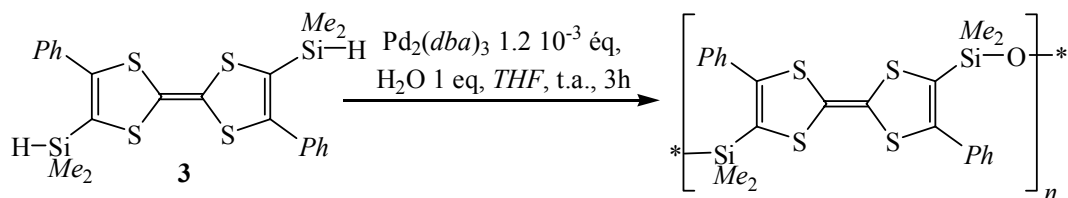
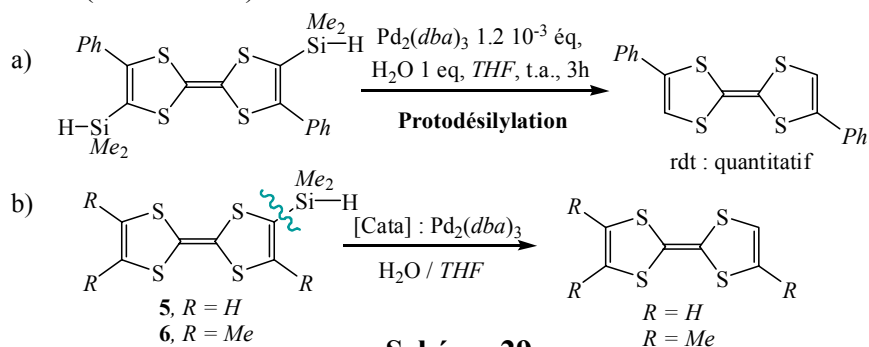


Schéma 28.

Après 3 heures de réaction à température ambiante et évaporation du solvant, un composé orangé a été isolé par précipitation au dichlorométhane. Mais à notre grand étonnement, le produit obtenu s'est révélé être le *trans*-diphényltétrathiafulvalène (identifié par RMN ^1H) résultant d'une rupture de la liaison C-Si via une réaction de protodésilylation (schéma 29a). Les mêmes résultats ont été obtenus avec les composés monosubstitués **5** et **6** générant respectivement le tétrathiafulvalène et le triméthyltétrathiafulvalène par protodésilylation (schéma 29b)



34 a) Y. Li & Y. Kawakami, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3540 ; b) Y. Li & Y. Kawakami, *Macromolecules*, **1999**, 32, 8768 ; c) Y. Li, M. Seino & Y. Kawakami, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1560 ; d) T. Kawakita, H.-S. Oh, J.-Y. Moon, Y. Liu, I. Imae & Y. Kawakami, *Polym. Int.*, 2001, 50, 135.

3. Synthèse et réactivité de *TTF* fonctionnalisés par des groupements disilanyl

3.1. Réaction de bis-silylation

La réaction de bis-silylation (ou double silylation) a été découverte dans les années 70 par Kumada et ses collaborateurs.³⁵ Elle est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de créer des liaisons C-Si par addition d'une liaison Si-Si sur des substrats organiques insaturés tels que les alcynes, les oléfines, les isonitriles ou les aldéhydes.³⁶ Les complexes à base de nickel, de palladium et de platine sont les catalyseurs les plus utilisés pour activer la liaison Si-Si.³⁷⁻³⁸ Une étude théorique récente, portant sur la bis-silylation d'acétylènes catalysée par du palladium, a mis en évidence la facilité de la rupture de la liaison σ Si-Si par addition oxydante.³⁹ Les caractérisations structurales d'intermédiaires tels que des complexes bis-silylés ont permis d'envisager un processus catalytique en trois étapes : (i) addition oxydante de la liaison Si-Si sur un centre métallique de basse valence, (ii) association du substrat insaturé, (iii) insertion du substrat insaturé dans une liaison M-Si et élimination réductrice du substrat bis-silylé (schéma 30).

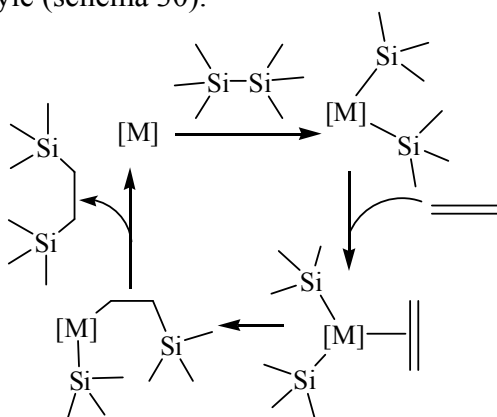


Schéma 30. Cycle catalytique de la bis-silylation des oléfines.

Les travaux de notre équipe sur la bis-silylation d'alcynes (phénylacétylène, *p*-tolylacétylène, 1,4-diéthynylbenzène, éthynylferrocène ou éthynylparacyclophane), en utilisant le ligand 1,1,2,2-tétraméthyl-1,2-bis(diphénylthiométhyl)disilane comme agent

35 H. Okinoshima, K. Yamamoto & M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9263.

36 a) H. K. Sharma & K. H. Pannel, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1351 ; b) I. Beletskaya & C. Moberg, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3435 ; c) I. Beletskaya & C. Moberg, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 2320.

37 P. Braustein & M. Knorr, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 21.

38 S. O. Kang, J. Lee & J. Ko, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231, 47.

39 A. Bottoni, A. P. Higuieruelo & G. P. Miscione, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5506.

silylant et un mélange $\text{Pd}(\text{AcOEt})_2/\text{CNR}$ comme catalyseur, ont permis de conduire aux oléfines bis-silylées correspondantes de configuration *cis* (schéma 31).⁴⁰

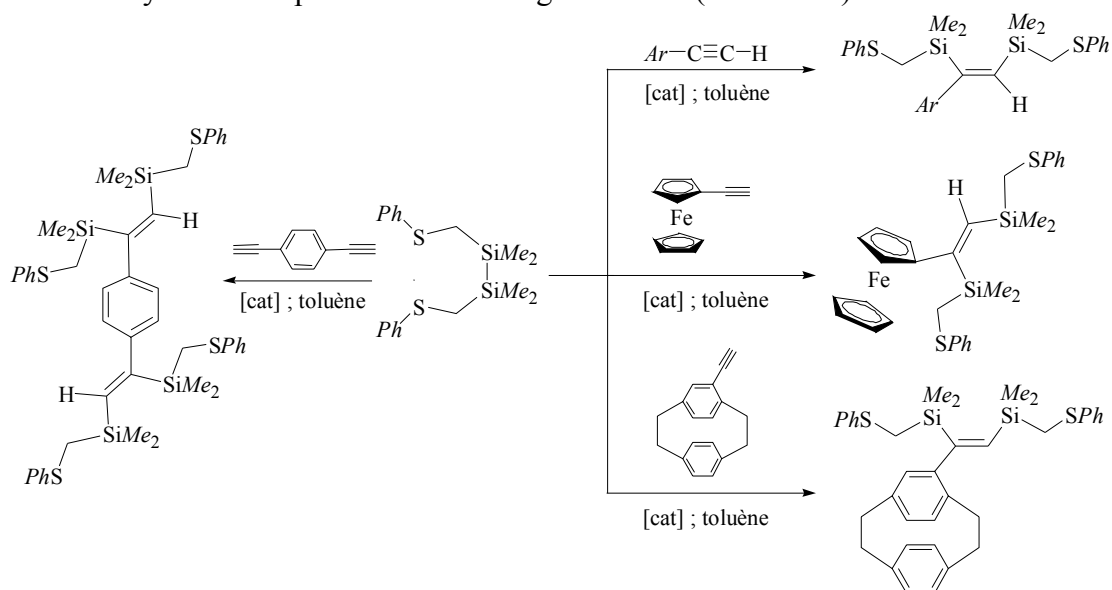


Schéma 31.

Au regard de ces résultats, il nous a semblé intéressant d'appliquer cette stratégie prometteuse à des *TTF* fonctionnalisés par des groupements disilanyles, pour la synthèse d'une nouvelle classe de dérivés du tétrathiafulvalène.

3.2. Synthèse et caractérisation de *TTF* incorporant l'unité $-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3$

3.2.1. Synthèse des *TTF* disilanylés 13-16

D'une manière analogue à la synthèse des *TTF* fonctionnalisés par des groupements hydrosilyles, les tétrathiafulvalènes disilanylés ont été obtenus par déprotonation à très basse température (-80°C) en présence de 1.1 équivalent de *LDA* par hydrogène acide (pour générer les espèces lithiées réactives) suivie de l'addition de l'électrophile. Les dérivés de *TTF* **13** et **14** présentant des liaisons Si-Si ont été respectivement préparés par réaction du tétrathiafulvalényl-lithium et du diphenyltétrathiafulvalène dilithié sur le chloropentaméthylidisilane. Le dimère de *TTF* **15** ponté par une liaison Si-Si, a été obtenu par traitement du *TTF* monolithié avec 0.5 équivalent de 1,2-dichloro-1,1,2,2-tétraméthylidisilane.

40 a) H. N. Peindy, F. Guyon, I. Jourdain, M. Knorr, D. Schilbach & C. Strohmann, *Organometallics*, **2006**, 25, 1472 ; b) S. Clément, L. Guyard, M. Knorr, S. Dilsky, C. Strohmann & M. Arroyo, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1839.

Les composés **13-15** ont tous trois été isolés avec des rendements de 55% sous forme de monocristaux, dont les structures ont été déterminées par diffraction des rayons-X (schéma 32).

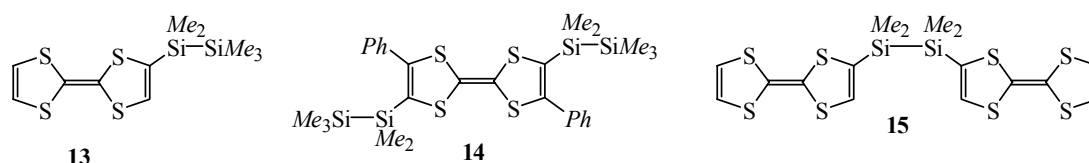


Schéma 32.

Les différents essais réalisés pour synthétiser le dérivé tétrakis-disilanylé (dans les conditions classiques de silylation du tétrathiafulvalène) ont été infructueux. Les spectres *RMN* ^1H des bruts réactionnels présentaient de nombreux signaux dans un rapport 3/2 dans la zone des protons $-\text{SiMe}$. Une purification par précipitation sélective dans un minimum de pentane anhydre à -80°C a permis d'isoler une poudre jaune, qui s'est révélée être après analyse *RMN* ^1H et ^{29}Si , un mélange de deux composés disubstitués **16a** et **16b**, avec un rendement de 42 %, et un rapport *trans/cis* de 75/25 (schéma 33). Ce résultat a été confirmé par une analyse élémentaire et par une analyse GC/MS montrant deux produits ayant un temps de rétention différent mais un pic moléculaire identique.

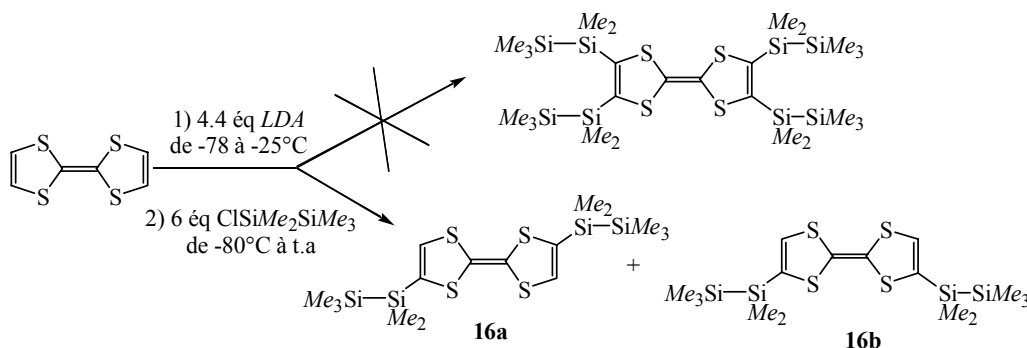


Schéma 33.

La sensibilité des tétrathiafulvalènes silylés à la purification par chromatographie sur gel de silice et leur solubilité similaire n'ont pas permis leur séparation par colonne ou par précipitation sélective.

3.2.2. Caractérisation par spectroscopie *RMN* des *TTF* disilanylés 13-16

Les signaux méthyliques du groupement $-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3$ apparaissent sous la forme de deux singulets, avec un déplacement chimique de l'ordre de 0.15 ppm pour $-\text{SiMe}_3$ et 0.3 ppm

pour $-\text{SiMe}_2$. Concernant les composés monosubstitués **13** et **15**, les spectres $\text{RMN } ^1\text{H}$ se composent, dans la zone des hydrogènes liés au squelette tétrathiafulvalène, d'un singulet à 5.65 ppm correspondant à H_c en position β du groupement disilanyle, et d'un signal AB du second ordre centré à 5.41 ppm ($^3J_{AB} = 6.5\text{Hz}$) correspondant à H_A et H_B (fig. 9).

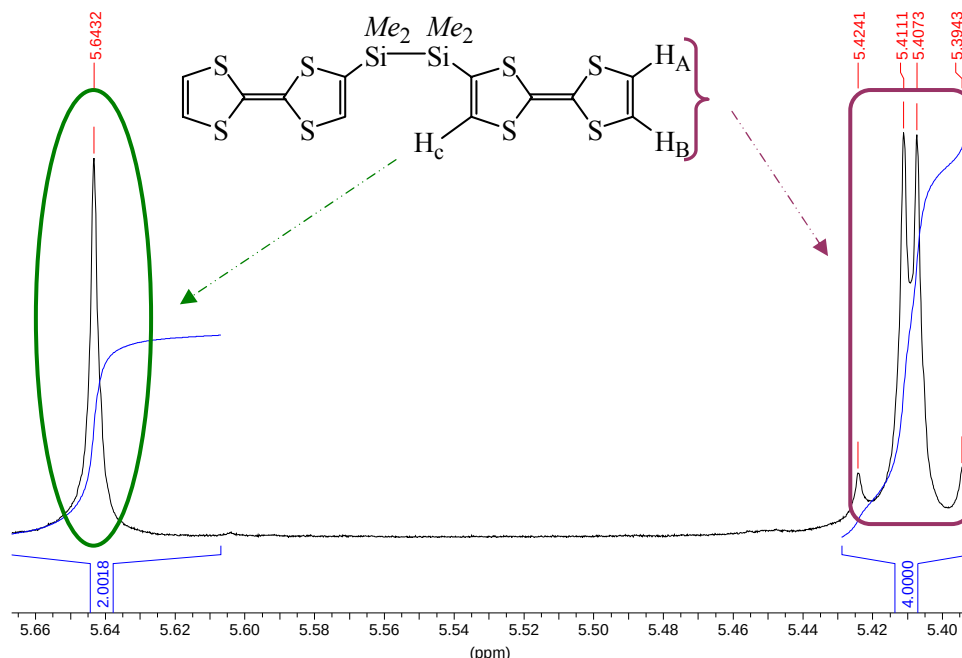


Figure 9. Agrandissement de la zone des hydrogènes oléfiniques du spectre $\text{RMN } ^1\text{H}$ de **15**.

Lorsque l'on compare les spectres $\text{RMN } ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ des composés **13-16** avec celui du disilane $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$, on observe un blindage du signal du silicium lié à la contribution électronique du motif *TTF* (tableau 6).

Tableau 6. Données spectroscopique $\text{RMN } ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ des composés **13-16**.

	13	14	15	16a ou 16b	$\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$
δ (ppm) : SiMe_2	-22.3	-22.4	-22.8	-22.2 et -22.3	—
SiMe_3	-18.9	-19.2	—	-18.9	-19.5

Une expérience **HMQC** (**H**eteronuclear **M**ultiple **Q**uantum **C**orrelation) a été utilisée pour l'attribution des signaux ^{29}Si . Celle-ci est effectuée à partir de taches de corrélation hétéronucléaire $\delta^{29}\text{Si}-\delta^1\text{H}$ qui expriment les couplages scalaires entre protons et silicium voisins. Cette séquence a permis d'attribuer sans ambiguïté les signaux des atomes de silicium, à partir des protons qui leurs sont liés scalairement et qui ont été précédemment attribués. La figure 10 montre ces corrélations sous forme de quatre taches : taches très

intenses (silicium en position α d'un méthyl) et taches moins intenses (silicium en position β d'un méthyl).

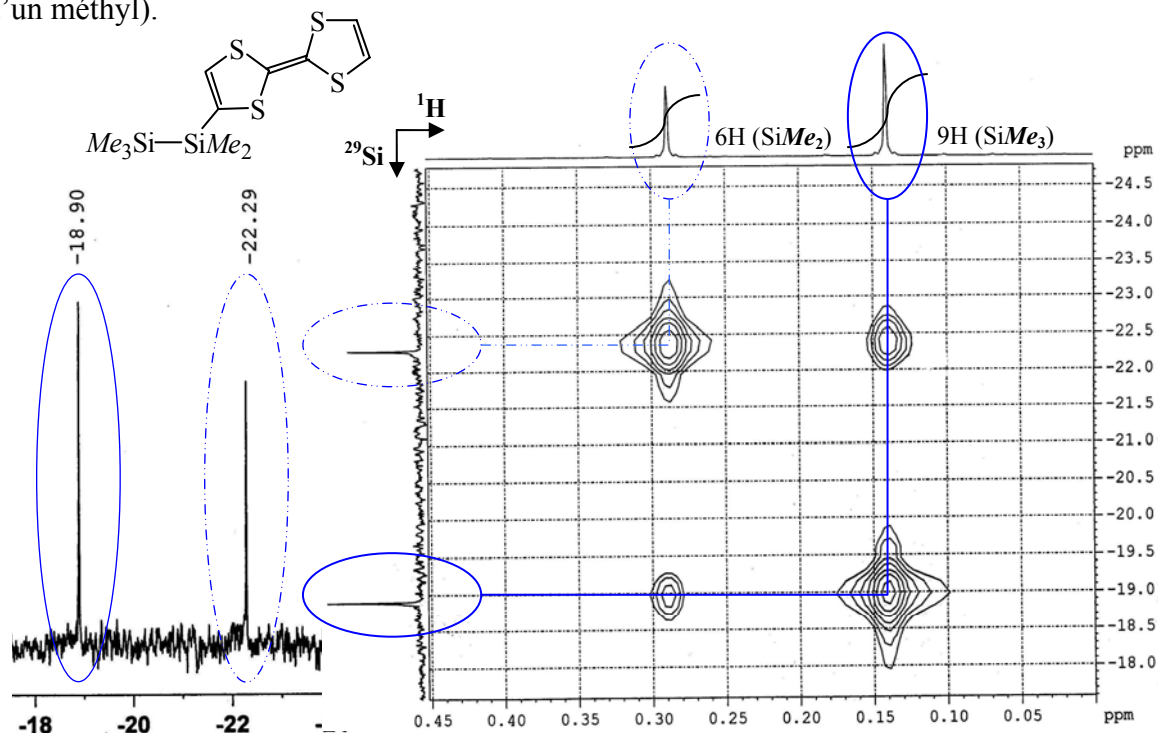


Figure 10. Spectre $RMN^{29}Si\{^1H\}$ (à droite) et 2D-HMQC (à gauche) du composé **13**.

3.2.3. Caractérisation électrochimique des *TTF* disilanylés **13-15**

Les composés **13** et **14** présentent deux vagues d'oxydation réversibles à un électron correspondant à l'oxydation du squelette *TTF* (tableau 7). La substitution des hydrogènes oléfiniques par des groupements $-SiMe_2-SiMe_3$ abaisse légèrement les potentiels des deux processus redox. Aucune rupture oxydante des liaisons Si-Si n'a été observée dans la gamme de potentiel explorée (-2.5 à 1.5V).

Tableau 7. Données électrochimiques des dérivés disilanylés **13-15**.^[a]

Composé	Solvant	$E_1^{1/2}$	$E_2^{1/2}$	$\Delta E (=E_2-E_1)$
<i>TTF</i>	CH_2Cl_2	+0.07	[b]	—
	CH_3CN	-0.01	+0.36	0.37
<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i>	CH_2Cl_2	+0.13	+0.62	0.49
	CH_3CN	+0.03	+0.38	0.35
<i>TTF</i> $SiMe_2SiMe_3$, 13	CH_2Cl_2	+0.02	[b]	—
	CH_3CN	-0.06	+0.33	0.39
<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i> ($SiMe_2SiMe_3$) ₂ , 14	CH_2Cl_2	-0.01	+0.51	0.52
	CH_3CN	+0.03	+0.36	0.33
<i>TTF</i> ($SiMe_2SiMe_2$) <i>TTF</i> , 15	CH_2Cl_2	-0.03	[b]	—
	CH_3CN	-0.08 (large)	+0.36	0.44
<i>TTF</i> ($SiMe_2$) <i>TTF</i> ²	CH_2Cl_2	+0.29 et +0.38	+0.77	—
	CH_3CN	[c]	[c]	—

[a] Conditions expérimentales: $+20 \pm 2^\circ C$; 0.2M Bu_4NPF_6 ; $E(V)$ vs Ag^+/Ag ($Fc^+/Fc = 0.025V$ dans CH_3CN et 0.16V dans CH_2Cl_2) ; vitesse de balayage = $0.1V.s^{-1}$. [b] Seconde vague irréversible dans ce solvant. [c] Insoluble.

Contrairement à ce qui a été reporté pour le dimère de *TTF* possédant un pont monoatomique $-\text{SiMe}_2-$,³ il n'y a pas de communication électronique entre les unités redox dans le composé **15**. En effet, le voltamogramme de celui-ci se compose de deux vagues d'oxydation réversibles, indiquant que l'oxydation des deux unités *TTF* a lieu simultanément pour générer dans un premier temps une espèce dicationique puis une espèce tétracationique (schéma 34a, fig. 11). Dans le cas du composé *TTF-SiMe₂-TTF* trois processus redox sont mis en évidence qui traduisent une oxydation séquentielle en monocation, en dication et en tétracation (schéma 34b).

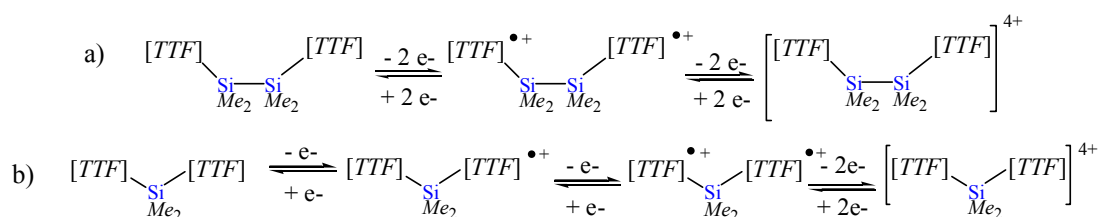


Schéma 34.

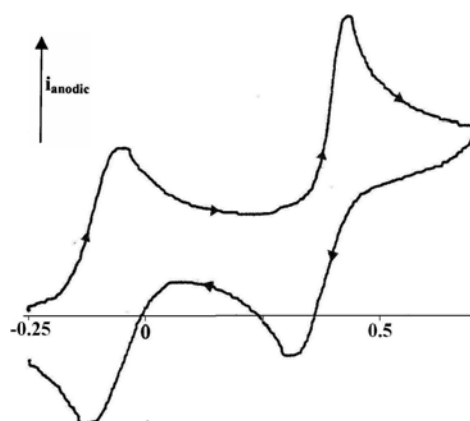


Figure 11. Voltamogramme du composé **15**.

L'absence de communication électronique entre unités *TTF* dans le composé **16** s'explique par l'allongement du pont silyl. Des travaux menés par Pannel *et al.*, portant sur l'étude des propriétés électrochimiques de ferrocényl-oligosilane, ont montré que la séparation entre les deux potentiels d'oxydation s'atténue avec l'augmentation du nombre de motifs du pont silyl $-(\text{SiMe}_2)_n$ ($n=0>1>2>3$), et disparaît avec $n=6$ (fig. 12, tableau ci-dessous).⁴¹

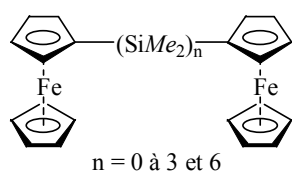


Figure 12.

Composé ^[a]	Solvant	$E_1^{1/2}$	$E_2^{1/2}$	$\Delta E (=E_2-E_1)$
<i>biferrocène</i>	CH_2Cl_2	+0.46	+0.80	0.34
<i>Fc(SiMe₂)Fc</i>	CH_2Cl_2	+0.58	+0.73	0.15
<i>Fc(SiMe₂)₂Fc</i>	CH_2Cl_2	+0.56	+0.67	0.11
<i>Fc(SiMe₂)₃Fc</i>	CH_2Cl_2	+0.54	+0.62	0.08
<i>Fc(SiMe₂)₆Fc</i>	CH_2Cl_2	0.58	—	—

[a] Conditions expérimentales : $+20 \pm 2^\circ\text{C}$; 0.1 M Bu_4NBF_4 ; $E(\text{V})$ vs Ag^+/Ag

41 V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma & K. H. Pannel, *Organometallics*, **1993**, 12, 1983.

3.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-visible des *TTF* disilanylés 13-15

Les spectres UV-visible de **13** et **15** montrent respectivement une bande de faible intensité centrée à 379 et 384 nm ($\epsilon_{(13)} = 2300$, $\epsilon_{(15)} = 400$), une bande d'intensité moyenne à 220 et 218 nm ($\epsilon_{(13)} = 12300$, $\epsilon_{(15)} = 1800$), et deux absorptions intenses à 304 et 305 ($\epsilon_{(13)} = 15100$, $\epsilon_{(16)} = 2600$) et à 319 et 318 nm ($\epsilon_{(13)} = 13900$, $\epsilon_{(15)} = 2200$). Ces spectres sont similaires à celui du *TTF* mesuré dans des conditions analogues. La substitution d'un atome d'hydrogène du *TTF* par un groupement disilane cause un effet bathochrome indiquant un plus faible niveau d'énergie associé aux nouvelles orbitales moléculaires. Dans le cas du composé **14** le spectre UV-visible est dominé par une large et intense bande centrée à 218 nm correspondant à l'absorption $\pi-\pi^*$ des groupements phényle (fig. 13).

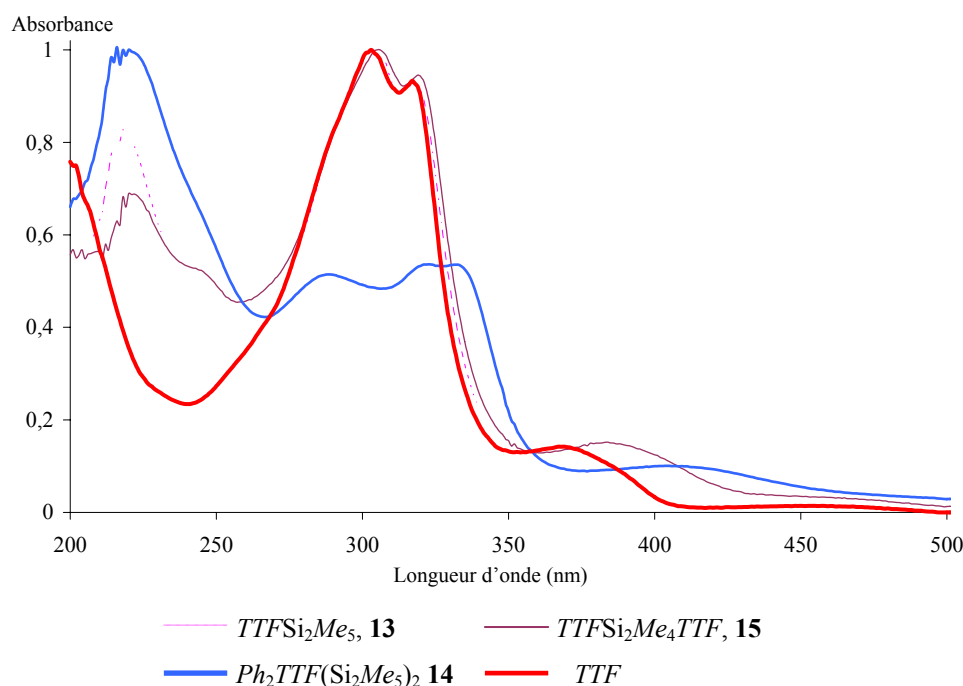


Figure 13. Spectres UV-visible de **13-15** mesurés dans l'heptane à 293 K.

3.2.5. Caractérisations cristallographique des *TTF* disilanylés 13-15

Les vues des motifs structuraux des composés **13-15** sont données dans les figures 14a-c. Les longueurs des liaisons et les valeurs des angles sélectionnées sont répertoriées dans le tableau 8 avec celles du *TTF* et du dérivé *TTF*SiMe₂*TTF*. Comme pour les composés fonctionnalisés par les groupements hydrosilanes, l'unité *TTF* de ces trois molécules présente une déformation de la planéité idéale, donnant lieu à une conformation “bateau” pour **13** et **15** et une conformation “chaise” pour **14** (fig. 14a'-c'). Le motif *TTF* de **13** et **15** présente une

dissymétrie au niveau du squelette central C_2S_4 . En effet, les déviations des plans B et C par rapport au plan A ne sont pas égales (B défini par [S(1)-C(1)-C(2)-S(2)], C par [S(3)-C(5)-C(6)-S(4)] et A par [S(1)-S(2)-C(3)-C(4)-S(3)-S(4)]) avec des valeurs respectivement de 7.39° et 15.64° dans **13** et de 3.22° et 8.64° dans **15**. Le composé centrosymétrique **14** présente une déviation des plans B et B' moyenne de $\pm 5.27^\circ$.

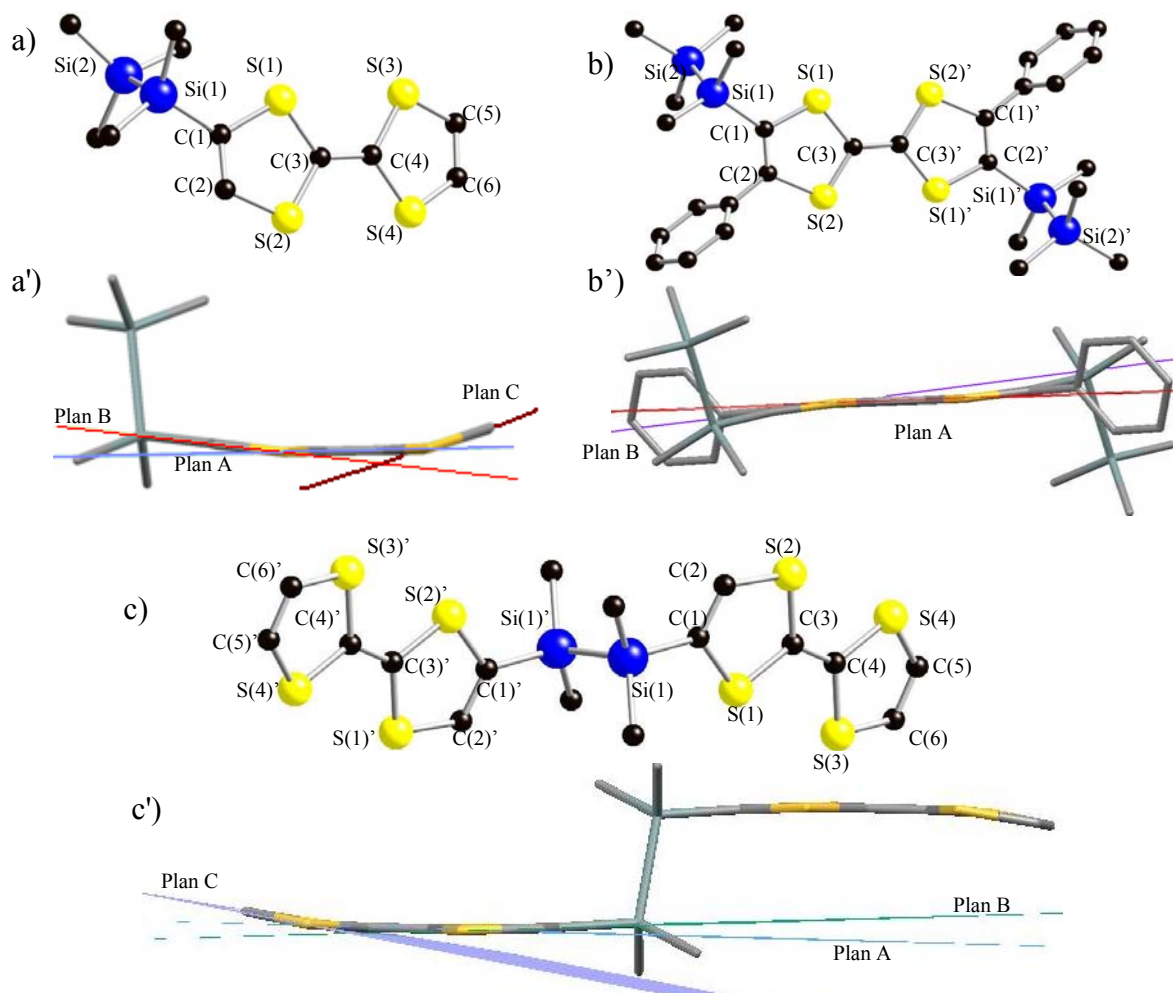
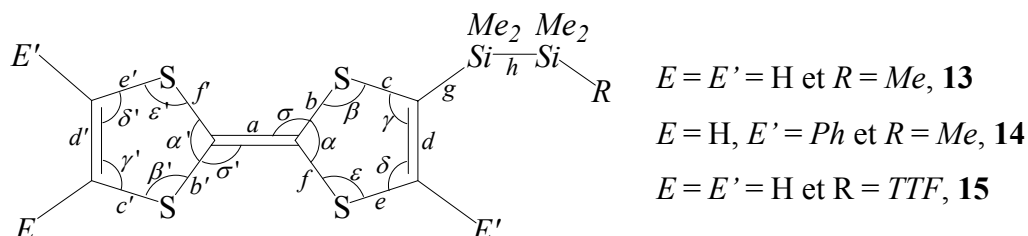


Figure 14. Structures moléculaires de **13** (a), **14** (c) et **15** (b). Vues perpendiculaires au plan moléculaire montrant les conformations “bateau” de **13** (a') et **15** (c') et “chaise” de **14** (b').

Les longueurs de liaison représentatives des unités *TTF* des composés **14** et **16** sont similaires à celles du tétrathiafulvalène et de ses dérivés silylés, avec des valeurs pour les liaisons C=C centrales (*a*) de 1.340 Å et 1.349 Å et des liaisons C-S du squelette C_2S_4 d'une longueur moyenne de 1.746 Å et 1.747 Å, respectivement ($d_{C=C} = 1.349$ Å et $d_{C-S} = 1.758$ Å pour le *TTF*, $d_{C=C} = 1.335$ Å et $d_{C-S} = 1.759$ Å pour le *TTF-SiMe₂-TTF*). Les deux atomes de silicium des trois composés adoptent une géométrie tétraédrique déformée avec des angles compris entre 108.0° et 112.4° pour **13**, entre 107.2° et 113.1° pour **14** et entre 105.4° et 113.9° pour **15**. Les longueurs de liaison C_{TTF} -Si pour **13-15** sont respectivement de 1.845 Å,

1.862 Å et 1.889 Å et comparables à celles mesurées dans le composé *TTF-SiMe₂-TTF*. Avec des distances entre les deux atomes de silicium de 2.337 Å (**13**), 2.336 Å (**14**) et 2.327 Å (**15**) ces composés présentent des longueurs de liaison Si-Si standard (tableau 8).

Tableau 8. Angles (°) et longueurs (Å) de liaisons sélectionnés pour **13-15**.



Liaisons (Å)	13	15	<i>TTF</i> ¹²	<i>TTF-SiMe₂-TTF</i>	14
a	1.340(2)	1.349(1)	1.349(3)	1.317(6)	1.331(1)
b	1.740(1)	1.754(1)	1.758(2)	1.756(5)	1.745(2)
c	1.762(1)	1.758(1)	1.729(2)	1.741(5)	1.744(2)
d	1.371(2)	1.346(1)	1.314(3)	1.335(5)	1.346(2)
e	1.720(2)	1.734(1)	1.732(2)	1.730(6)	1.761(2)
f	1.765(1)	1.741(1)	1.756(2)	1.768(5)	1.741(2)
g	1.845(2)	1.862(1)	-	1.868(5)	1.889(2)
h	2.337(1)	2.327(1)	-	-	2.336(1)
b'	1.737(2)	1.744(1)	1.758(2)	1.753(5)	1.745(2)
c'	1.677(2)	1.719(1)	1.729(2)	1.722(7)	1.744(2)
d'	1.351(3)	1.312(1)	1.314(3)	1.320(8)	1.346(2)
e'	1.677(2)	1.715(3)	1.732(2)	1.692(7)	1.761(2)
f'	1.742(2)	1.748(1)	1.756(2)	1.760(5)	1.741(2)
Angles (°)					
α	114.26	114.43	114.5	112.9	113.54
β	96.26	96.02	94.5	97.0	96.96
γ	114.79	115.07	118.0	114.8	115.41
δ	118.93	119.22	118.6	120.2	118.24
ε	95.31	95.08	94.3	94.7	95.58
σ	122.97	121.54	-	-	122.63
α'	115.85	114.43	114.5	114.0	113.54
β'	91.66	94.14	94.5	94.4	96.96
γ'	120.62	118.32	118.0	117.8	115.41
δ'	116.21	118.10	118.6	119.0	118.24
ε'	93.75	94.37	94.3	94.7	95.58
σ'	122.49	122.54	-	-	122.63

Les molécules de **13** et **15** s'organisent selon deux axes qui forment des angles de 72.08° pour **13** et 72.57° pour **15**. Pour ces deux composés on peut distinguer quelques contacts S...S intermoléculaires inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals

$[R_{VDW}(S) = 3.7\text{\AA}]$. Les interactions $S\cdots S$ les plus courtes entre unités *TTF* perpendiculaires sont de 3.512 Å et 3.630 Å pour **13**, et de 3.518 Å et 3.705 Å pour **15** (fig. 15-16).

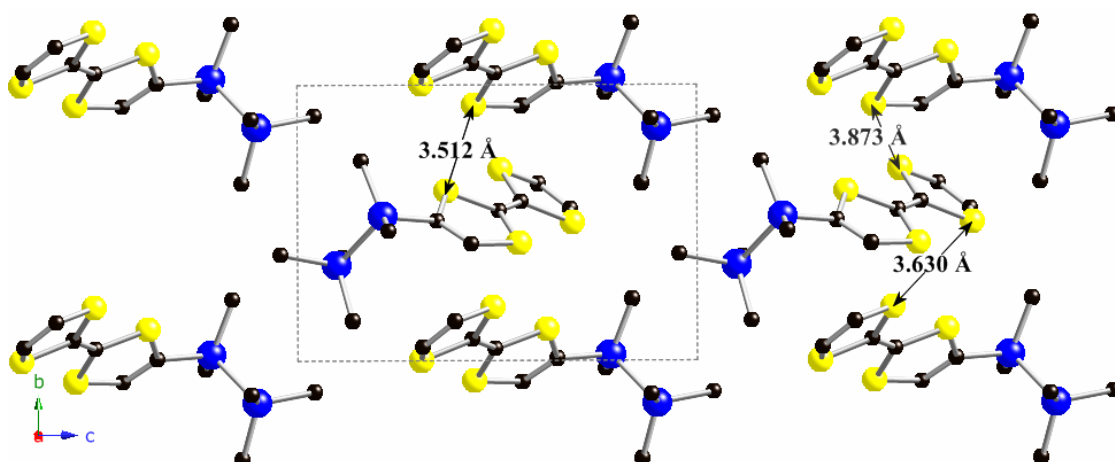


Figure 15. Vue de la maille cristalline de **13** selon le plan (b,c).

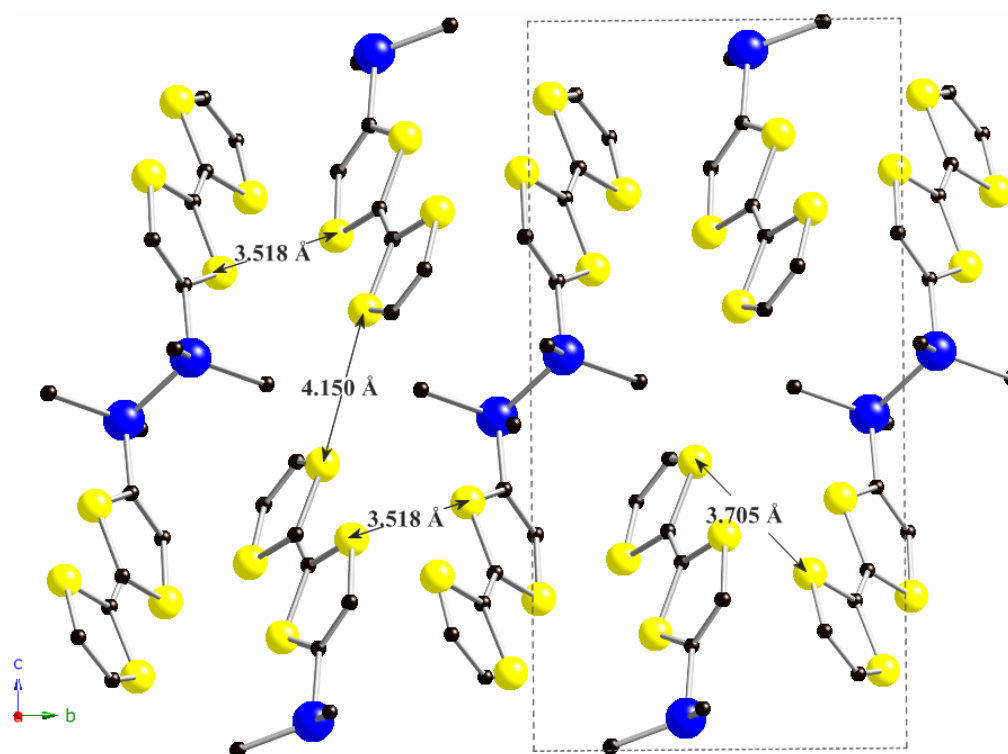


Figure 16. Vue de la maille cristalline de **15** selon le plan (b,c).

L'organisation des molécules de **14** à l'état solide est similaire à celle des composés **13** et **15** (angle de 74.74° entre les plans issus des motifs C_2S_4) mais dans ce cas l'encombrement stérique des deux groupements phényle et pentaméthylidisilanyle du motif *TTF* provoque un

éloignement considérable des molécules les unes des autres, la distance S...S la plus courte entre deux unités *TTF* parallèles étant de 5.62 Å (fig. 17).

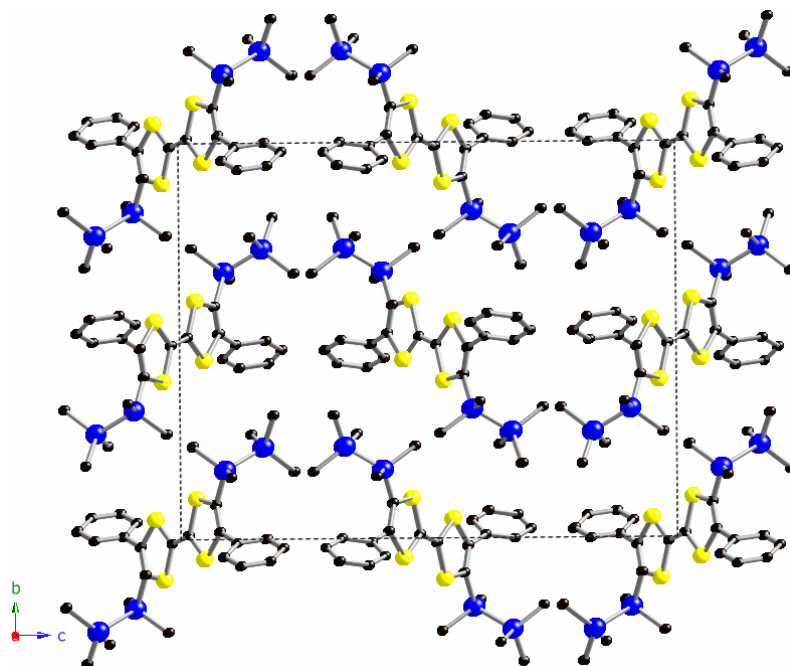


Figure 17. Vue de la maille cristalline de **14** selon le plan (b,c).

3.3. Réactivité des *TTF* disilanylés vis-à-vis de réactions de bis-silylation d'alcynes

Les composés monosubstitués **13** et **15** ont été engagés dans des essais de bis-silylation de phénylacétylène, en présence de 5% de catalyseur de palladium(0) généré in situ, à partir de palladium(II) diacétate et de [(1,1,3,3-tétraméthyl)butyl]isonitrile (*t-OctNC*), l'objectif étant de synthétiser des espèces oléfiniques disubstituées par des groupements silyles (schéma 35).

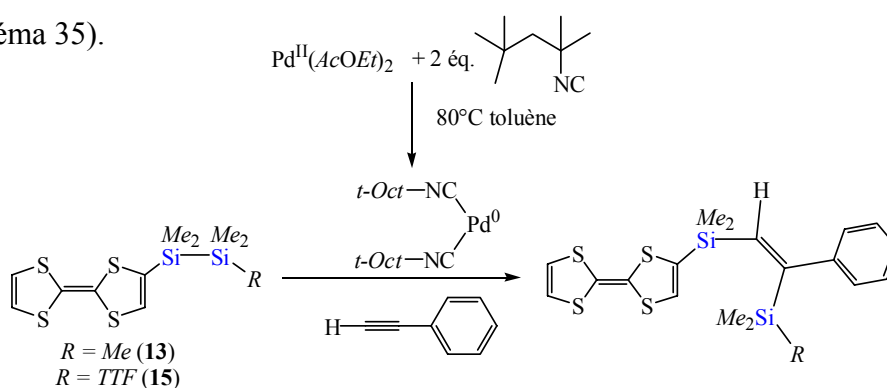
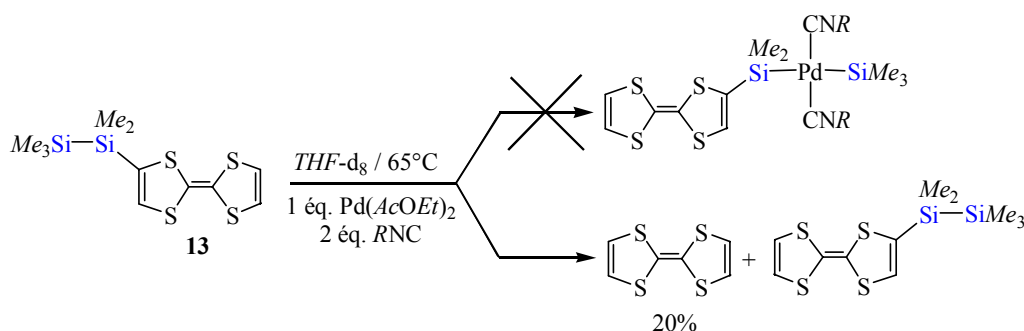


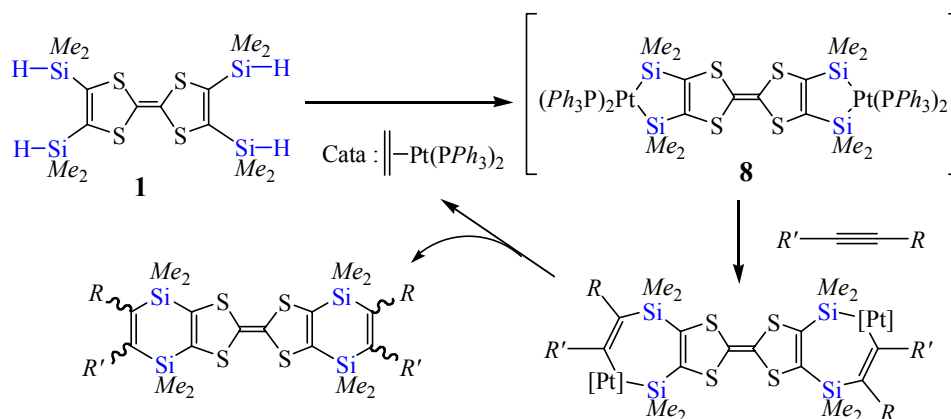
Schéma 35.

Les essais ont été réalisés selon la procédure générale suivante : addition de 30% de *t-OctNC* à une solution de toluène contenant les composés **14** ou **16**, un léger excès de

phénylacétylène et 5% de palladium diacétate. La solution initialement jaune devient rapidement rouge après chauffage à 80°C, ceci révélant la formation de l'espèce catalytique de palladium(0). Après 10 heures d'agitation à cette même température, le solvant a été éliminé par évaporation sous pression réduite et l'analyse *RMN* ^1H du brut réactionnel a révélé que celui-ci était majoritairement constitué de composés de départ et qu'il n'y avait pas de formation du produit souhaité (pas d'hydrogène vinylique). De plus, on observe la présence de tétrathiafulvalène (5 à 10%) résultant de la rupture de la liaison $\text{C}_{\text{TTF}}\text{-Si}$. D'autres essais réalisés dans du *THF* à 65°C ont conduit aux mêmes résultats. Une expérience effectuée en présence de un équivalent de palladium(0) dans un solvant deutéré, afin de pouvoir suivre la réaction par *RMN* du proton, a montré que le complexe intermédiaire de palladium(II) généré par insertion oxydante dans la liaison Si-Si ne se formait pas. Au contraire, la rupture partielle de la liaison $\text{C}_{\text{TTF}}\text{-Si}$ est dans ce cas plus importante (schéma 36).



A noter que des réactions de bis-silylation d'alcynes sont également envisageables en utilisant, comme agent silylant, le composé **1** tétrasubstitué par des groupements $\text{-SiMe}_2\text{H}$ et, comme catalyseur le $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$. L'espèce active serait le complexe dinucléaire **8** obtenu via une double addition oxydante qui, en présence d'alcynes, conduirait au [tétrakis-silyl]tétrathiafulvalène fonctionnalisé par une oléfine cyclique (schéma 37).



4. Conclusion et perspectives

Ce travail avait comme objectif la synthèse de nouveaux dérivés du tétrathiafulvalène fonctionnalisés par des groupements silylés et d'exploiter la réactivité des liaisons Si-H et Si-Si. Nous avons développé une nouvelle famille de *TTF* silylés répartie en deux sous-familles : l'une fonctionnalisée par des groupements hydrosilane ($-\text{SiR}_2\text{H}$) et l'autre par des groupements disilane ($-\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-$). Ces nouveaux composés ont été caractérisés par *RMN* multi noyaux, voltamétrie cyclique et pour certains par diffraction des *RX*. Les résultats présentés dans ce mémoire sur la réactivité de ces tétrathiafulvalènes silylés sont à considérer comme une première approche, mais autorisent néanmoins certaines conclusions sur leurs applications et les perspectives à envisager.

Dans le cas des réactions d'hydrosilylation, nos observations sont peu encourageantes. En effet, et bien qu'il existe de nombreux catalyseurs pour ce type de réaction, les différents essais réalisés avec les catalyseurs les plus couramment utilisés ont révélé une absence de réactivité : gêne stérique ou désactivation du catalyseur, l'explication reste incertaine.

En ce qui concerne les essais de siloxylation (transformation de la liaison Si-H en Si-O-Si) et de bis-silylation d'alcyne, nous avons observé, dans les deux cas, une rupture de la liaison $\text{C}_{\text{TTF}}-\text{Si}$ de partielle à totale. Bien que celle-ci soit difficilement explicable, il faut noter que dans ces deux cas nous avons utilisé des catalyseurs de Pd(0). Nous pouvons donc supposer que les catalyseurs à base de palladium ne sont pas appropriés pour étudier la réactivité des tétrathiafulvalènes silylés.

Ce travail doit se poursuivre en utilisant d'autres types de catalyseurs comme ceux à base de Pt(0), tel que le $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$, pour exclure la possibilité de rupture de la liaison $\text{C}_{\text{TTF}}-\text{Si}$. Il serait également intéressant de fonctionnaliser un *TTF* par un hydrosilane secondaire ($-\text{SiRH}_2$) moins encombré stériquement et d'étudier sa réactivité vis-à-vis des réactions d'hydrosilylation.

5. Experimental section

5.1. Synthesis of *TTF*(SiMe₂H)₄, **1**

To a solution of *TTF* (0.5 g, 2.45 mmol) in anhydrous ether (22 mL) at -80°C were added 4.4 equivalents of *LDA* (1.8 M in hexane, 6 mL, 10.7 mmol). After stirring for 1.5 hour, 6 equivalents of chlorodimethylsilane (1.63 mL, 14.7 mmol) were added one-pot and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. Filtration and evaporation of ether yielded red oil which was purified by crystallization from hexane (5 ml) at -25°C (56 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) : δ = 4.53 (hept, 4H, Si-H, ³J_{H-Me} = 3.8Hz, ¹J_{H-Si} = 210Hz), 0.34 (s, 24H, Me, ³J_{Me-H} = 3.8Hz), ²⁹Si NMR (CDCl₃) : δ = -23.8. IR (KBr) : ν = 3060, 2941, 2897, 2152_(Si-H), 1564, 1430, 1246_(SiMe₂), 871, 759, 450. UV-vis[λ_{max}, nm (ε)] : 224 (17800), 317 (21000), 325 (25500), 422 (1900). *Anal.*Calc. for C₁₄H₂₈S₄Si₄ (436.96) : C, 38.5; H, 6.5. Found : C, 38.8; H, 6.3.

5.2. Synthesis of *TTF*(SiPh₂H)₄, **2**

To a solution of *TTF* (0.5 g, 2.45 mmol) in anhydrous *THF* (25 mL) at -80°C were added 4.4 equivalents of *LDA* (2 M in hexane, 5.7 mL, 10.7 mmol). After stirring for 3 hour at -15°C, 6 equivalents of chlorodiphenylsilane (3 mL, 14.7 mmol) were added one-pot at -80°C and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. The solvent was then removed under reduce pressure and the residue was extracted with ether. The orange-red oil obtained after filtration and evaporation was purified by crystallization from ether/heptane at -60°C (15 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) : δ = 7.63-7.51 (m, 40H, Ph) 5.65 (s, 4H, Si-H, ¹J_{H-Si} = 212Hz), ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = -19.1. IR (KBr) : ν = 2180_(Si-H), 1426_(SiPh₂). UV-vis[λ_{max}, nm (ε)] : 211 (87100), 316 (16000), 440 (2100). *Anal.*Calc. for C₅₄H₄₄S₄Si₄ (933.53) : C, 69.48; H, 4.75; S, 13.74. Found: C, 68.59; H, 4.91; S, 13.89.

5.3. Synthesis of Ph₂*TTF*(SiMe₂H)₂, **3**

To a solution of Ph₂*TTF* (0.3 g, 0.84 mmol, 0.9 mol.L⁻¹) in anhydrous ether (10 mL) at -70°C were added 2.2 equivalents of *LDA* (1.8 M in hexane, 1.03 mL, 1.85 mmol). The reaction was allowed to rise slowly to -15°C. After stirring for 4 hours, 3 equivalents of

chlorodimethylsilane (0.28 mL, 2.52 mmol) were added one-pot at -80°C and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature over the night. The solvent was removed under high vacuum to eliminate the excess of chlorosilane. The crude product was dissolved with hexane and pentane and the solution was filtrated to eliminate the lithium chloride. Evaporation under reduce pressure of hexane gave a red oil which was crystallized in 10mL of pentane at -20°C. (70 % yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ = 7.55-6.95 (m, 10H, H_{arom}), δ = 4.34 (hept, 2H, $^3J_{\text{H-Me}}$ = 3.92 Hz), 0.09 (d, 12H, $^3J_{\text{Me-H}}$ = 3.92 Hz). IR (KBr) : ν = 3061, 3044, 2956, 2179(Si-H), 1537, 1483, 1249(SiMe_2), 1223, 962, 878, 833, 747, 700, 576. mp(°C) = 115-117. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{S}_4\text{Si}_2$ (472.86) : C, 55.88; H, 5.12; S, 27.12. Found : C, 55.81; H, 5.09; S, 27.08.

5.4. Synthesis of $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$, 4

To a solution of Ph_2TTF (0.8 g, 2.25 mmol) in anhydrous *THF* (50 mL) at -60°C were added 2.5 equivalents of *LDA* (2 M in hexane, 2.8 mL, 5.63 mmol). The reaction was allowed to rise slowly to -15°C. After stirring for 4 hours, 3 equivalents of chlorodiphenylsilane (1.3 mL, 6.7 mmol) were added one-pot at -75°C and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature over the night. The product was collected by filtration and washed with *THF* to yield 850 mg of red powder. $\text{Ph}_2\text{TTF}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$ was crystallized from a hot CH_2Cl_2 solution which was cooled to -20°C, (50 % yield). ^1H NMR (C_6D_6) : δ = 7.95-7.35 (m, 30H, H_{arom}), 5.31 (m, 2H, Si-H, $^1J_{\text{SiH}}$ =215 Hz), ^{29}Si NMR (C_6D_6) : δ = -19.16. IR (KBr) : ν = 3065, 3045, 3012, 2997, 2182(Si-H), 1536, 1479, 1426(SiPh_2), 1111, 796, 715, 576, 474. mp(°C) = 231-233. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{S}_4\text{Si}_4$ (617.22) : C, 54.49; H, 6.53; S, 20.78. Found : C, 54.44; H, 6.38; S, 20.59.

5.5. Synthesis of $\text{TTFSiMe}_2\text{H}$, 5

To a solution of *TTF* (166 mg, 0.8 mmol) in anhydrous ether (15 mL) at -78°C were added 1.05 equivalent of *LDA* (2 M in hexane, 0.43 L, 0.85 mmol). After stirring for 1.5 hour, 1.05 equivalent of chlorodimethylsilane (100 μL , 0.85 mmol) were added one-pot and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. Filtration and evaporation under reduce pressure of ether gave a red oil which was purified by precipitation from hexane at -60°C. (92 % yield). ^1H NMR (C_6D_6) : δ = 5.68 (s, 1H, H_c), 5.39 (AB system, 2H, H_a , H_b ,

$^3J_{AB} = 6.3\text{Hz}$), 4.48 (hept, $1\text{H}_{\text{Si-H}}$, $^3J_{\text{H-Me}} = 3.7\text{Hz}$), 0.54 (d, 6H_{Me} , $^3J_{\text{Me-H}} = 3.7\text{Hz}$). *Anal.Calc.* for $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_4\text{Si}$ (262.94) : C, 36.60; H, 3.84; S, 48.86. Found : C, 36.58; H, 3.81; S, 47.98.

5.6. Synthesis of $\text{Me}_3\text{TTFSiMe}_2\text{H}$, 6

To a solution of Me_3TTF (0.25 g, 1 mmol) in anhydrous ether (25 mL) at -78°C were added 1.1 equivalent of LDA (2 M, 0.56 mL, 1.12 mmol). The reaction was allowed to rise slowly to -15°C . After stirring for 1.5 hour, 1.1 equivalent of chlorodimethylsilane (125 μL , 1.12 mmol) were added one-pot at -78°C and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature over the night. Filtration and evaporation under reduce pressure of ether gave a red oil which was purified by precipitation from hexane at -60°C . (36 % yield). ^1H NMR (C_6D_6) : $\delta = 4.40$ (hept, $1\text{H}_{\text{Si-H}}$, $^3J_{\text{H-Me}} = 3.90\text{ Hz}$, $^1J_{\text{H-Si}} = 196\text{Hz}$), 2.35 (s, 3H, *Me*), 2.31 (s, 3H, *Me*), 2.30 (s, 3H, *Me*), 0.54 (d, $6\text{H}_{\text{Si-Me}}$, $^3J_{\text{Me-H}} = 3.90\text{Hz}$). IR (KBr) : $\nu = 3054, 2949, 2902, 2150_{(\text{Si-H})}, 1567, 1430, 1246_{(\text{SiMe}_2)}, 878, 768, 756, 432$. *Anal.Calc.* for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{S}_4\text{Si}$ (304.59) : C, 43.38; H, 5.29; S, 42.11. Found : C, 43.49; H, 5.26; S, 42.06.

5.7. Synthesis of $\text{Me}_3\text{TTFSiPh}_2\text{H}$, 7

To a solution of Me_3TTF (0.2 g, 0.8 mmol) in anhydrous ether (25 mL) at -78°C were added 1.1 equivalent of LDA 2M (0.45mL, 0.9mmol). The reaction was allowed to rise slowly to -15°C . After stirring for 1.5 hour, 1.1 equivalent of chlorodiphenylsilane (174 μL , 0.9 mmol) were added one-pot at -78°C and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. Filtration and evaporation under reduce pressure of ether gave a red oil which was purified by precipitation from hexane at -60°C . (41 % yield). ^1H NMR (CDCl_3) : $\delta = 7.94\text{-}7.81$ (m, 4H, H_{arom}), 7.72-7.53 (m, 6H, H_{arom}), 5.40 (s, 1H, Si-H, $^1J_{\text{H-Si}} = 208\text{Hz}$), 2.33 (s, 3H, *Me*), 2.17 (s, 3H, *Me*), 2.15 (s, 3H, *Me*). ^{29}Si NMR (C_6D_6) : $\delta = -19.35$. IR (KBr): $\nu = 3067, 2047, 2907, 2844, 2155_{(\text{Si-H})}, 1561, 1425_{(\text{SiPh}_2)}, 837, 773, 764, 483$. *Anal.Calc.* for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Si}$ (428.73) : C, 58.83; H, 4.70; S, 29.92. Found : C, 58.85; H, 4.70; S, 30.07.

5.8. Synthesis of $\text{TTFSi}_2\text{Me}_5$, 13

To a solution of TTF (1.08 g, 5.28 mmol) in anhydrous ether (50 mL) at -80°C were added 1.1 equivalent of LDA (2 M in hexane, 2.9 mL, 5.8 mmol). After stirring for 1.5 hour,

1.5 equivalent of chloropentamethyldisilane (0.62 mL, 3.33 mmol) were added one-pot and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. After filtration the solvent was removed under vacuum and the crude product was then warmed a night under reduce pressure (40°C under 12 mBar) to eliminate the excess of chlorosilane. The 1.8 g of yellow powder was purified by a first crystallisation from hexane (10 mL) at 0°C to recuperate 130mg of unreact *TTF*; a second crystallisation from heptane (15 mL) at -30°C permit to isolate the *TTFSi₂Me₅*. Yield : 970mg (55 %). ¹H NMR (C₆D₆) : δ = 5.72 (s, 1H, H_c), 5.43 (AB system, 2H, H_a, H_b, ³J_{AB} = 6.5 Hz, 0.12 (6H, SiMe₂), 0.06 (9H, SiMe₃). ²⁹Si NMR (C₆D₆) : δ = -19.16 (SiMe₃), 22.37 (SiMe₂). ¹³C NMR (C₆D₆) : δ = 138.64, 126.44, 121.55, 121.40, 121.35, 115.74, 111.47, 0.00, -1.47. mp(°C) = 61-62. *Anal.Calc.* for C₁₁H₁₈S₄Si₂ (334.70) : C, 39.47; H, 5.42; S, 38.32. Found : C, 39.61; H, 5.30; S, 38.14.

5.9. Synthesis of *Ph₂TTF(Si₂Me₅)₂*, 14

To a solution of *Ph₂TTF* (1.02 g, 2.8 mmol) in anhydrous ether (60 mL) at -70°C were added 2.2 equivalents of *LDA* (2 M in hexane, 3.15 mL, 6.29 mmol). The reaction was allowed to rise slowly to -15°C. After stirring for 4 hours, 3 equivalents of chloropentamethyldisilane (1.65 mL, 8.58 mmol) were added one-pot at -80°C and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. Filtration and evaporation under reduce pressure (45°C under 10 mBar) of ether yielded 1 g of red powder of *Ph₂TTF(Si₂Me₅)₂* which was crystallized from a mixture of heptane/ether (V: 20/15) at -30°C, (56 % yield). ¹H NMR (C₆D₆): δ = 7.32-7.24 (m, 4H, H_{arom}), 7.02-6.96 (m, 6H, H_{arom}), 0.07 (18H, SiMe₃), 0.05 (12H, SiMe₂). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = -22.77 (SiMe₂), -18.02 (SiMe₃). ¹³C NMR (C₆D₆): δ = 131.80, 131.78, 130.86, 130.45, 130.40, 130.19, 128.33, 0.01, -0.29. mp(°C) = 158-159. *Anal.Calc.* for C₂₈H₄₀S₄Si₄ (617.22): C, 54.49; H, 6.53; S, 20.78. Found: C, 54.53; H, 6.38; S, 20.59.

5.10. Synthesis of *TTFSi₂Me₄TTF*, 15

To a solution of *TTF* (1.36 g, 6.65 mmol) in anhydrous ether (60 mL) at -80°C were added 1.1 equivalent of *LDA* (2 M in hexane, 3.66 mL, 7.32 mmol). After stirring for 1.5 hour, 1.5 equivalent of 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilane (0.62 mL, 3.33 mmol) were added one-pot and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature over the night. After filtration the precipitate was washed with pentane and 40mL of hot toluene. This last

fraction was dried with sodium sulfate, filtrated and the toluene was removed under reduce pressure. Yellow plates of $TTFSi_2Me_4TTF$ suitable for X-Ray measurement were obtained by slow evaporation of a toluene solution. Yield : 700 mg (55 %). ^1H NMR (C_6D_6) : δ = 5.66 (s, 2H, H_c), 5.43 (AB system, $2H_a$ and $2H_b$, $^3J_{AB}$ =6.5 Hz), 0.12 (12H, $SiMe_2$). ^{29}Si NMR (C_6D_6) : δ = -22.77. ^{13}C NMR (C_6D_6) : δ = 135.13, 128.33, 125.45, 119.17, 119.03, 111.87, -3.78. mp($^{\circ}C$) = 160 (dec). *Anal.*Calc. for $C_{16}H_{18}S_8Si_2$ (523.01) : C, 36.74; H, 3.47; S, 49.05. Found : C, 36.61; H, 5.39; S, 49.18.

5.11. Synthesis of $TTF(Si_2Me_5)_2$, **16a** et **16b**

To a solution of TTF (0.5 g, 2.44 mmol) in anhydrous ether (30 mL) at $-70^{\circ}C$ were added 4.5 equivalents of LDA (2 M in hexane, 5.5 mL, 1.1 mmol). The reaction was allowed to rise slowly to $-10^{\circ}C$. After stirring for 2 hours, 6 equivalents of chloropentamethyldisilane (2.82 mL, 14.6 mmol) were added one-pot at $-80^{\circ}C$ and the reaction was allowed to rise slowly to room temperature overnight. Filtration and evaporation under reduce pressure ($45^{\circ}C$ under 10 mBar) of ether yielded 1.45 g of red oil which was purified by precipitation from pentane (5 mL) at $-80^{\circ}C$. (535 mg, 47% yield, mixture of isomer **a** and **b**. *Anal.*Calc. for $C_{16}H_{32}S_4Si_4$ (465.03) : C, 41.32; H, 6.94; S, 27.58. Found : C, 41.23; H, 6.99; S, 26.98.

	16a	16b
RMN ^{29}Si C_6D_6 (ppm)	δ = -19.17 (SiMe₃), -22.48 (SiMe₂)	δ = -19.17 (SiMe₃), -22.51 (SiMe₂)
RMN ^1H C_6D_6 (ppm)	δ = 5.72 (s, 2H), δ = 0.13 (12H, SiMe₂), δ = 0.07 (18H, SiMe₃).	δ = 5.74 (s, 2H), δ = 0.12 (12H, SiMe₂), δ = 0.05 (18H, SiMe₃).
GC/MS m/z	Molecular peak: 464	

Annexe 1. Données cristallographiques de 2, 4, 13-15.

Compound	<i>TTF</i> (SiPh ₂ H) ₄ 2	<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i> (SiPh ₂ H) ₂ 4	<i>TTF</i> Si ₂ Me ₅ 13	<i>Ph</i> ₂ <i>TTF</i> (Si ₂ Me ₅) ₂ 14	<i>TTF</i> Si ₂ Me ₄ <i>TTF</i> 15
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₄ S ₄ Si ₄	C ₄₂ H ₃₂ S ₄ Si ₂	C ₁₁ H ₁₈ S ₄ Si ₂	C ₂₈ H ₄₀ S ₄ Si ₄	C ₁₆ H ₁₈ S ₈ Si ₂
Formula weight	933.49	721.10	334.70	617.22	523.01
Temperature	293(2) K	293(2) K	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	triclinic	Monoclinic	monoclinic	Orthorhombic	monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c	P2(1)	Pbca	P2(1)/c
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.274(1) Å, <i>b</i> = 10.923(2) Å, <i>c</i> = 11.881(2) Å, <i>α</i> = 98.430(2)°, <i>β</i> = 94.867(2)°, <i>γ</i> = 107.33(2)°.	<i>a</i> = 17.299(4) Å, <i>b</i> = 5.943(1) Å, <i>c</i> = 19.486(4) Å, <i>β</i> = 112.20(2)°.	<i>a</i> = 7.9939 Å, <i>b</i> = 8.5379 Å, <i>c</i> = 12.9614 Å, <i>β</i> = 107.57°.	<i>a</i> = 8.0210(16) Å, <i>b</i> = 18.440(4) Å, <i>c</i> = 23.144(5) Å.	<i>a</i> = 7.9799(16) Å, <i>b</i> = 8.5086(17) Å, <i>c</i> = 7.715(3) Å, <i>β</i> = 93.12(3)°.
Volume	1247.4(3) Å ³	1854.7(7) Å ³	843.3(3) Å ³	3423.2(12) Å ³	1133.2(4) Å ³
<i>Z</i>	1	2	2	4	2
Density (calculated)	1.243 g/cm ³	1.291 g/cm ³	1.188 g/cm ³	1.198 g/cm ³	1.533 g/cm ³
Absorption coefficient	0.322 mm ⁻¹	0.351 mm ⁻¹	0.688 mm ⁻¹	0.434 mm ⁻¹	0.895 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	488	752	310	1312	540
Crystal size	0.60*0.80*0.30 mm ³	—	—	0.20*0.20*0.20 mm ³	0.30*0.30*0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.99 to 26.09 °C	2.13 to 26.02°C	2.39 to 25.99°C	2.21 to 27°C	2.44 to 24.99°C
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	12471	17431	8160	34993	8329
Independent reflections	4520 [<i>R</i> (int) = 0.0363]	3626 [<i>R</i> (int) = 0.4321]	3285 [<i>R</i> (int) = 0.1251]	3634 [<i>R</i> (int) = 0.0601]	1974 [<i>R</i> (int) = 0.0804]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4520/0/288		3285 / 1 / 160	3634 / 0 / 168	1974/0/120
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.920	3626/0/2210.637	1.594	1.078	1.007
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0374, w <i>R</i> 2 = 0.0838	<i>R</i> 1 = 0.0559, w <i>R</i> 2 = 0.1361	<i>R</i> 1 = 0.1493, w <i>R</i> 2 = 0.4001	<i>R</i> 1 = 0.0484, w <i>R</i> 2 = 0.1385	<i>R</i> 1 = 0.0555, w <i>R</i> 2 = 0.1259
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0602, w <i>R</i> 2 = 0.0914	<i>R</i> 1 = 0.0772, w <i>R</i> 2 = 0.2764	<i>R</i> 1 = 0.1623, w <i>R</i> 2 = 0.4193	<i>R</i> 1 = 0.0532, w <i>R</i> 2 = 0.1445	<i>R</i> 1 = 0.0894, w <i>R</i> 2 = 0.1368
Largest diff. peak and hole	0.269 & -0.144 e.Å ⁻³	0.221 & -0.220 e.Å ⁻³	1.695 & -1.085 e.Å ⁻³	0.548 & -0.363 e.Å ⁻³	0.334 & -0.387 e.Å ⁻³

CHAPITRE III

LIGANDS ORGANIQUES DÉRIVÉS DU DMIT : PRÉCURSEURS POUR L'AUTO-ASSEMBLAGE D'ÉDIFICES STRUCTURÉS

1. Introduction

1.1. Pourquoi étudier le mode de coordination des ligands R_2dmit ?

L'utilisation de ligands R_2dmit pour élaborer des réseaux structurés renfermant des ions métalliques est un domaine de recherche récent, encore peu développé, mais en pleine expansion. L'intérêt porté à ces composés est dû : i) à la présence de plusieurs sites de coordination et ii) à leur système soufré π -délocalisé qui favorise les interactions intermoléculaires de types π - π ou de Van der Waals ($S\cdots S$). De plus, ils peuvent être facilement fonctionnalisés. Les articles parus, sur les complexes obtenus à partir de ces ligands, montrent qu'il existe une grande variété de motifs structuraux dans des réseaux de coordination mono-, bi- et tri-dimensionnels. Le "crystal engineering" est un objectif de première importance si l'on veut parvenir à générer des super-structures aux propriétés attrayantes. Afin de saisir les paramètres qui gouvernent la structure des édifices à l'état solide, il est nécessaire de créer une base de données suffisamment importante des caractéristiques structurales des polymères incorporant ces ligands comme briques de construction.

L'objectif de ce travail est de préparer des complexes de coordination renfermant des ligands R_2dmit , et de comprendre les facteurs qui régissent leur assemblage et leur organisation moléculaire. Cette étude a été menée avec les ligands présentés schéma 1.

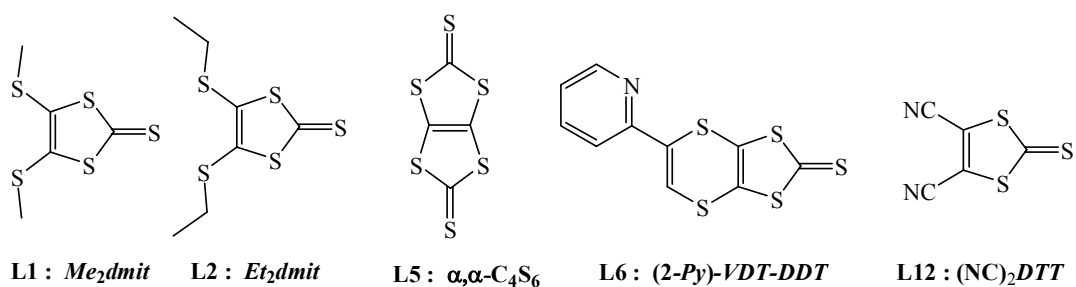


Schéma 1.

1.2. Synthèse du 4,5-biscyano-1,3-dithiole-2-thione L12

Le ligand **L12**, composé de la famille des 1,3-dithiole-2-thione, associe deux groupements cyano- à la fonction thiocarbonyle. Il est obtenu par réaction, dans le benzène

anhydre à 0°C, d'un équivalent de thiophosgène sur le sel de dimercaptomaléonitrile de disodium, lui-même préparé à partir de cyanure de sodium et de disulfure de carbone suivant le protocole décrit dans la littérature (schéma 2).¹

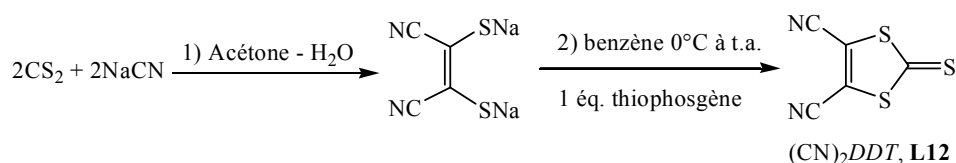


Schéma 2.

Des cristaux, obtenus par évaporation lente d'une solution de ligand dans l'acétonitrile, nous ont permis d'effectuer une analyse par diffraction des *RX* et de déterminer la structure cristalline de **L12**.^{*} Le composé cristallise dans le groupe d'espace P2(1)/c. Deux molécules indépendantes coexistent dans la maille cristalline. Elles se différencient par leurs longueurs de liaisons et leurs valeurs d'angles. Les molécules sont pratiquement planes avec une seule déviation hors du plan de 0.151Å pour N(3) et 0.129Å pour N(2), le plan étant défini par le squelette C₃S₂ (fig. 1).

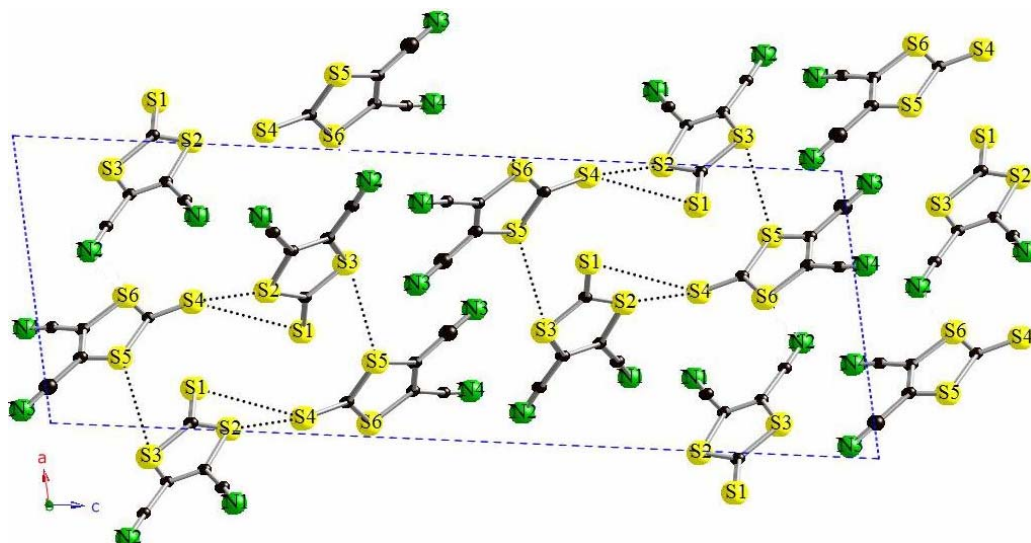


Figure 1. Maille cristalline de **L12** selon le plan (a, c). Les lignes en pointillées représentent les contacts intermoléculaires S...S ($d_{\text{S(4)}\cdots\text{S(2)}} = 3.523\text{\AA}$, $d_{\text{S(3)}\cdots\text{S(5)}} = 3.676\text{\AA}$, $d_{\text{S(4)}\cdots\text{S(1)}} = 3.683\text{\AA}$)

Les ligands **L1**, **L2**, **L5** et **L6** ont été préparés selon les protocoles décrits dans le chapitre I.

¹ E. Klinsberg, **1964**, 5290.

^{*} Données cristallographiques en annexe 5

thioéther. Une combinaison des deux modes (double adduit) conduisant à un édifice dinucléaire ne doit également pas être exclue (schéma 4).

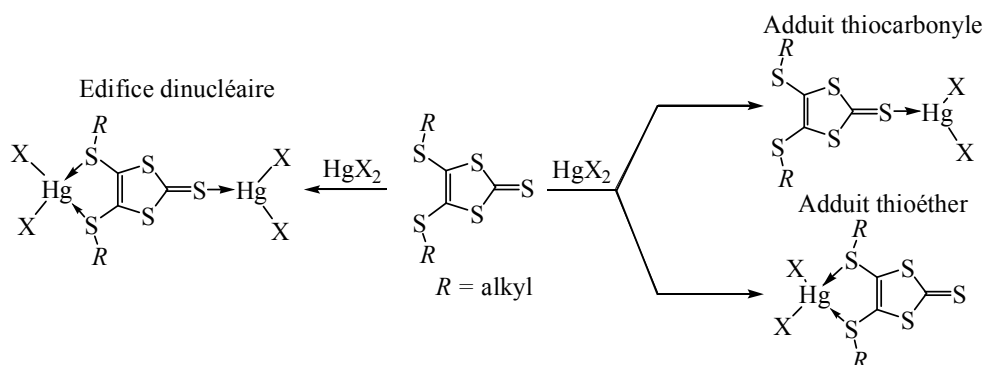


Schéma 4.

2.2. Auto-assemblage de métallopolymère de mercure (II) à base de L1

2.2.1. Synthèse des composés de type $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})\text{X}_2]_n$

Le ligand **L1** réagit dans le toluène à chaud avec un équivalent d'halogénure de mercure (II) pour donner les composés $[\text{Hg}(\text{L1})\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{I}$, **C1** ; $\text{X} = \text{Br}$, **C2** et $\text{X} = \text{Cl}$, **C3**), isolés sous forme de solides cristallins stables à l'air (schéma 5).

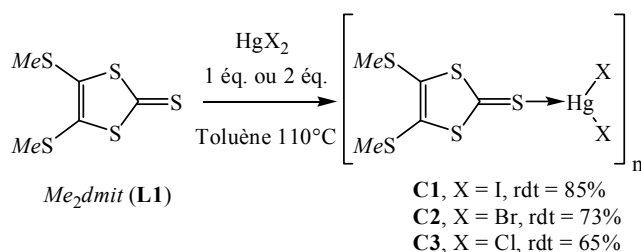


Schéma 5.

La vibration $\text{C}=\text{S}$ du ligand Me_2dmit dans les spectres IR de **C2** et **C3** apparaît à la même fréquence que celle du ligand libre (1057 cm^{-1}). En revanche, cette vibration est décalée vers une plus basse fréquence dans le cas du complexe **C1** (1019 cm^{-1}). Cette observation indique une complexation de **L1** sur HgI_2 par l'intermédiaire de la fonction thiocarbonyle. Les composés obtenus en travaillant avec un ou deux équivalents de HgX_2 sont de même nature. De plus, aucune interaction n'a pu être mise en évidence entre le ligand oxygéné analogue à **L1**, le 4,5-bis(méthylthio)-1,3-dithiole-2-one, et HgI_2 (schéma 6). La coordination exclusive par la fonction thiocarbonyle et la nature polymérique des trois composés **C1-3** ont été établies par des études radiocristallographiques. Les organisations à

l'état solide de ces produits présentent des points communs. Cependant, la sphère de coordination autour du mercure est sensiblement affectée par la nature de l'halogène. Par conséquent, la structure de **C1** sera d'abord présentée en détail puis nous discuterons de l'influence de l'halogénure sur les paramètres structuraux des dérivés **C2** et **C3**.

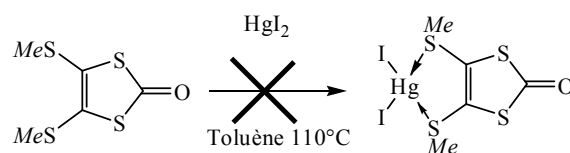


Schéma 6.

2.2.2. Caractérisation des polymères de formule $[\text{HgX}_2\{\text{Me}_2\text{dmit}\}]_n$

La structure cristallographique de **C1** présente une propagation mono-dimensionnelle du motif monomérique $[\text{HgI}_2(\text{L1})]$ le long de l'axe *b*, auto-assemblée par des ligands iodo pontants (fig. 2). Chaque atome de mercure coordine trois atomes d'iode et un atome de soufre de la fonction thiocarbonyle de **L1**. Ces atomes sont arrangés d'une façon tétraédrique distordue autour du mercure de Hg, avec des angles compris entre 97.62° et 125.96° (tableau 1). Les ligands pontants $\mu\text{-I}(2)^\#$ entre deux atomes de mercure (Hg et $\text{Hg}^\#$) sont proches d'un mode symétrique, les distances Hg-I(2) et $\text{Hg}^\#\text{-I}(2)$ étant respectivement de 2.84 Å et 2.93 Å. La distance entre l'atome de mercure et I(1) l'atome d'iode terminal (2.68 Å) est sensiblement plus longue comparativement à la distance Hg-I de HgI_2 en phase gazeuse (2.57 Å).⁵

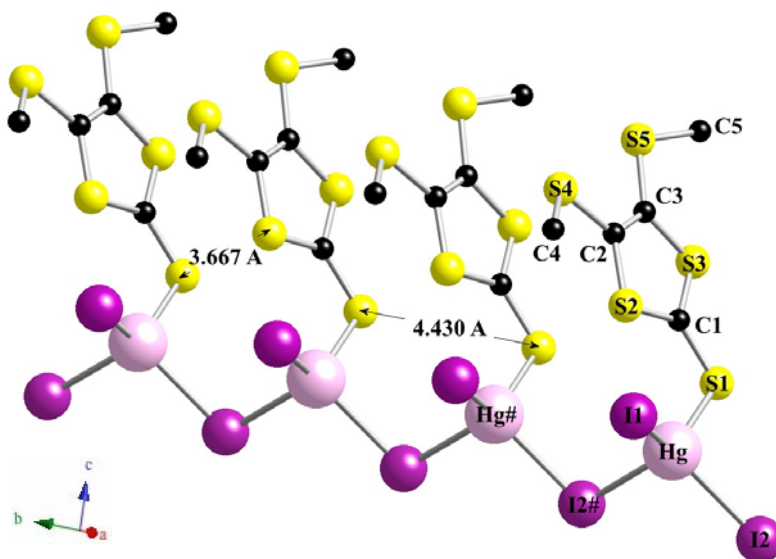


Figure 2. Vue de la structure cristallographique de $[\text{HgI}_2(\text{L1})]_n$ (**C1**) le long de l'axe *b*.

⁵ D. Grdenic, *Q. Rev.*, **1965**, *19*, 303.

La longueur de la liaison Hg-S(1) (2.583 Å) est semblable à celle reportée dans la littérature pour le ligand *PhEDT-DTT* (**L8a**) lié à HgI₂ (2.567 Å), et beaucoup plus courte que les liaisons Hg-S_(thioéther) du complexe [(*TMT-TTF*)(HgI₂)₂] (3.038 et 3.157 Å). La liaison C=S est faiblement affectée par la coordination de l'atome de soufre sur le mercure (II) (1.683 Å vs 1.647 Å pour **L1** libre).⁶ Les ligands **L1**, dans lesquels le squelette 1,3-dithiole-2-thione et les deux atomes de carbone des groupements thiométhyl sont approximativement coplanaires, adoptent une orientation parallèle le long de l'axe b. La distance entre deux plans définis par les motifs C₃S₂ est de 3.70 Å et les contacts S⋯S intra-chaîne les plus courts sont de 3.667 Å. Cette différence est due à une légère déviation du plan idéal entre la fonction thiocarbonyle et le cycle C₃S₂. La combinaison des interactions π - π et S⋯S confère une stabilisation supplémentaire à l'édifice polymérique. Les fils moléculaires auto-assemblés de **C1** sont connectés par l'intermédiaire de contacts S⋯S inter-chaînes, les plus courts étant de 3.591 Å. Dans les dimères centrosymétriques en résultant, on observe une organisation “head to tail” (fig. 3).

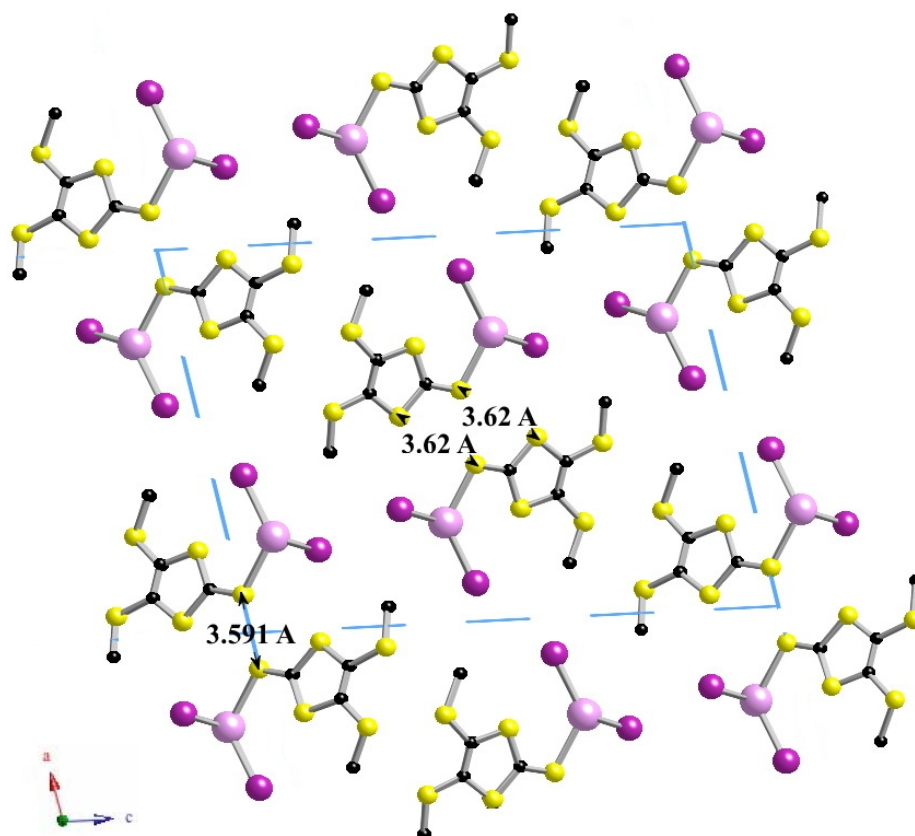


Figure 3. Projection de la maille cristallographique de **C1** dans le plan (a,c) montrant les interactions S⋯S inter-chaînes les plus courtes.

⁶ O. Simonsen, K. S. Varma, A. Clark & E. Underhill, *Acta Cryst.*, **1990**, C46, 804.

La nature de l'halogène dans les polymères **C1-3** n'a aucune influence sur le mode de liaison entre HgX_2 et **L1**. Cependant, on observe une diminution de l'interaction entre ces deux entités de $\text{X} = \text{I}$ à $\text{X} = \text{Cl}$ comme suggérée par les données spectroscopiques infra rouge. La liaison entre le soufre du groupement thiocarbonyle de **L1** et l'unité HgX_2 est affaiblie quand l'électronégativité des halogènes augmente ($d_{\text{Hg-S}} = 2.583 \text{ \AA}$, **C1** ; $2.668 \text{ \AA}$, **C2** ; $2.815 \text{ \AA}$, **C3**). Notons que la distance Hg-S dans **C3** est sensiblement plus longue que celle mesurée lors de la coordination de la 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione et de la 4,5-diphényléthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione sur HgCl_2 (2.467 et $2.392 \text{ \AA}$ respectivement). La chaîne unidimensionnelle dans **C3** résulte de liaisons entre unités HgCl_2 via deux atomes de chlore pontants, générant ainsi un motif $\text{Hg}(\mu\text{-Cl})_2\text{Hg}$ (fig. 4).

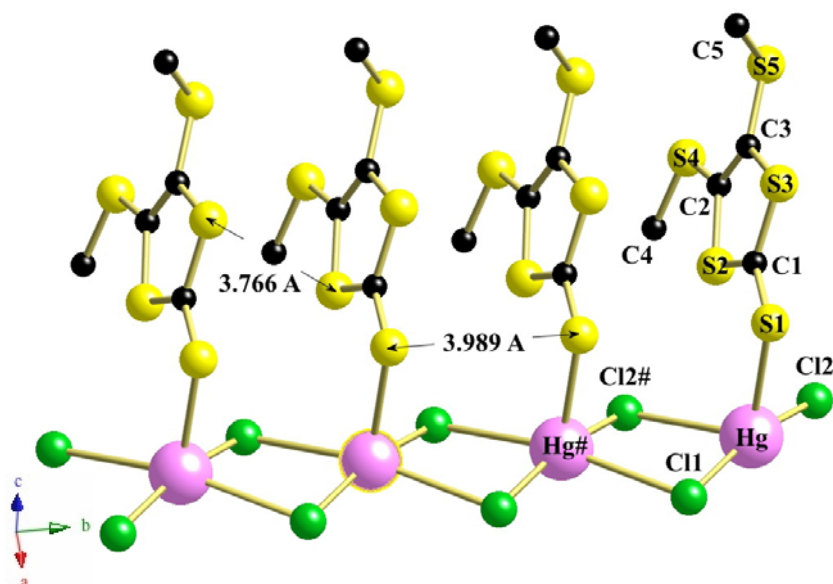


Figure 4. Vue de la structure cristallographique de $[\text{HgCl}_2(\text{L1})]_n$ (**C3**) le long de l'axe *b*.

Les longueurs des liaisons $\text{Hg-Cl}(2)^\#$ et $\text{Hg}^\#-\text{Cl}(1)$ ($3.060 \text{ \AA}$ et $3.080 \text{ \AA}$), relativement longues comparées à celles de $\text{Hg-Cl}(2)$ et $\text{Hg-Cl}(1)$ ($2.376 \text{ \AA}$ et $2.399 \text{ \AA}$), indiquent une faible contribution pontante des deux ligands chloro. Un atome de chlore d'une autre chaîne est situé approximativement dans la position *trans* par rapport à l'atome de soufre S(1) (fig. 6), mais la distance $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ de $3.40 \text{ \AA}$ s'éloigne des interactions de Van der Waals ($3.50 \text{ \AA}$). Par conséquent, la sphère de coordination autour des centres métalliques Hg est décrite comme pyramidale à base carrée avec des angles *trans* Cl-Hg-Cl de 165.56° et de 168.76° . L'atome de mercure est à $0.30 \text{ \AA}$ en dehors du plan défini par les atomes de chlore. La séparation $\text{Hg}\cdots\text{Hg}^\#$ de $3.988 \text{ \AA}$ dans **C3**, nettement plus courte que celle observée dans **C1** ($4.43 \text{ \AA}$), exclut cependant toute interaction métal $\cdots$ métal entre les deux centres d^{10} .

Dans le cas du dérivé bromé, la géométrie autour des atomes de mercure est intermédiaire entre les situations décrites pour **C1** et **C3** (fig. 5 et tableau 1).

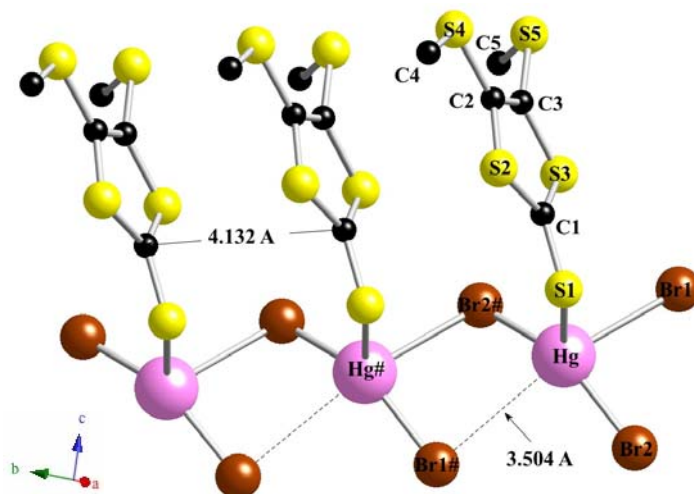


Figure 5. Vue de la structure cristallographique de $[\text{HgBr}_2(\text{L1})]_n$ (**C2**) le long de l'axe *b*.

Les squelettes 1,3-dithiole-2-thione quasi-planaires adoptent une orientation parallèle dans les chaînes de **C2** et de **C3**, avec des distances plan-plan de 3.66 Å et de 3.58 Å respectivement. Bien que ces séparations soient plus courtes que celle mesurée dans **C1**, les interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ intra-chaînes ne sont pas renforcées (3.766 Å pour **C3** et 3.924 Å pour **C2**). Ce phénomène est dû à l'orientation relative des ligands qui n'optimise pas le recouvrement orbitalaire entre atomes de soufre. Contrairement à **C1**, seulement un des deux groupements thioéthers est coplanaire au cycle C_3S_5 dans **C2** et **C3**. Dans le cas de **C3**, on observe de faibles interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ inter-chaînes (fig. 6).

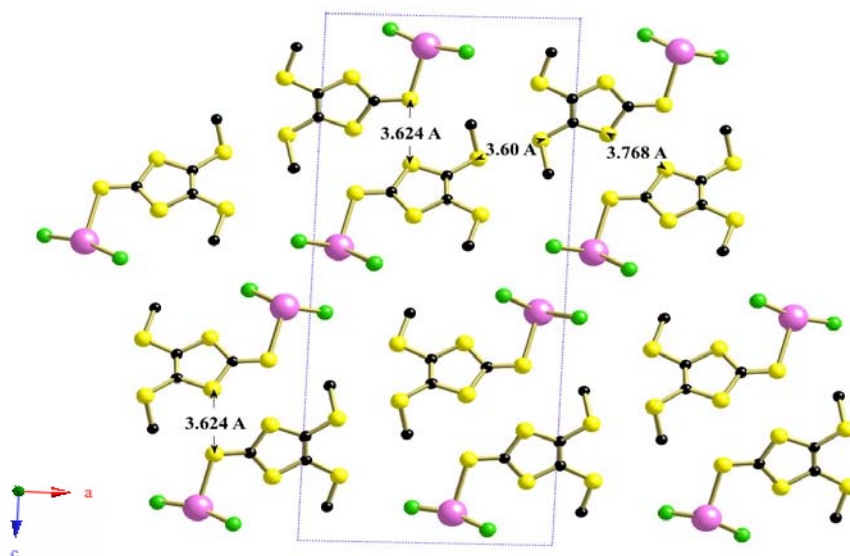


Figure 6. Projection de la maille cristallographique de **C3** dans le plan (*a*,*c*).

Tableau 1. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **C1**, **C2** et **C3**.

Composé	C1 , X = I	C2 , X = Br	C3 , X = Cl
<i>Sphère de coordination du mercure</i>			
Hg-S(1)	2.583(4)	2.668(4)	2.815(5)
X(1)-Hg	2.682(1)	2.485(2)	2.399(4)
X(2)-Hg	2.845(1)	2.493(1)	2.376(4)
Hg-X(1)#	-	-	3.080(2)
Hg-X(2)#	2.927(1)	3.086(2)	3.060(2)
X(1)-Hg-X(2)	117.56(5)	149.86(7)	165.56(2)
X(2)-Hg-X(2)#	100.24(4)	94.96(5)	93.55(2)
X(2)-Hg-S(1)	97.62(1)	106.59(9)	94.15(2)
S(1)-Hg-X(2)#	96.48(1)	98.39(1)	103.56(7)
X(1)-Hg-X(2)#	114.23(5)	89.03(5)	85.57(5)
X(1)-Hg-S(1)	125.96(9)	102.33(9)	100.08(1)
C(1)-S(1)-Hg	104.70(6)	107.00(5)	107.40(6)
<i>Motif Me₂dmit</i>			
C(1)-S(1)	1.683(2)	1.693(1)	1.635(2)
C(1)-S(2)	1.737(2)	1.689(1)	1.713(2)
C(1)-S(3)	1.729(2)	1.720(2)	1.764(2)
C(2)-C(3)	1.370(3)	1.340(2)	1.330(2)
C(2)-S(2)	1.719(2)	1.737(1)	1.742(2)
C(2)-S(4)	1.794(2)	1.756(1)	1.772(2)
C(3)-S(3)	1.744(2)	1.744(1)	1.757(2)
C(3)-S(5)	1.749(2)	1.753(2)	1.772(2)
C(4)-S(4)	1.820(3)	1.780(2)	1.790(2)
C(5)-S(5)	1.801(2)	1.765(2)	1.836(2)
S(1)-C(1)-S(2)	125.18(1)	125.90(9)	126.28(1)
S(1)-C(1)-S(3)	121.39(1)	120.17(8)	122.21(1)
S(2)-C(1)-S(3)	113.35(9)	113.86(7)	111.56(1)
C(3)-C(2)-S(4)	121.43(1)	122.09(1)	122.27(1)
S(2)-C(2)-S(4)	121.12(1)	119.87(8)	120.38(1)
C(2)-C(3)-S(3)	115.04(1)	114.19(1)	115.11(1)
C(2)-S(4)-C(4)	101.23(9)	102.37(8)	103.34(9)
C(3)-S(5)-C(5)	103.91(9)	103.01(8)	102.11(8)

2.2.3. Étude théorique du mode de coordination de **L1** sur HgI₂

Le mode de coordination de **L1** sur HgI₂ a été étudié en exécutant des calculs *ab initio* MP3 sur les adduits thiocarbonyle et thioéther. Les géométries optimisées en phase gazeuse des deux adduits sont présentées figure 7. Dans les deux cas, le plan défini par le motif HgI₂ est un plan de symétrie moléculaire. Dans celui de l'adduit thiocarbonyle, la longueur calculée de la liaison Hg-S est de 2.70 Å, valeur proche de la longueur expérimentale relevée dans la structure de **C1** (2.583 Å). La longueur de liaison calculée dans le cas d'une complexation par

les fonctions thioéthers est sensiblement plus longue (2.98 Å), suggérant une interaction faible entre l'atome de mercure et les deux atomes de soufre. Cette valeur théorique est similaire à la longueur de liaison Hg-S mesurée pour le composé thioéther $[\text{HgBr}_2\{\text{Si}(\text{CH}_2\text{SMe})_4\}]_n$ (2.955 Å).^{4b} Une indication indirecte de l'importance de l'interaction entre le centre métallique Hg et le ligand **L1** est fournie par la déformation de l'angle I-Hg-I par rapport à celui de HgI_2 libre (linéaire en phase gazeuse). Cette déformation est plus prononcée pour l'adduit thiocarbonyle (154°) que pour l'adduit thioéther (163°). De plus, la longueur de la liaison Hg-I calculée est légèrement plus longue dans l'adduit thiocarbonyle (2.63 Å) que dans le complexe dithioéther (2.60 Å).

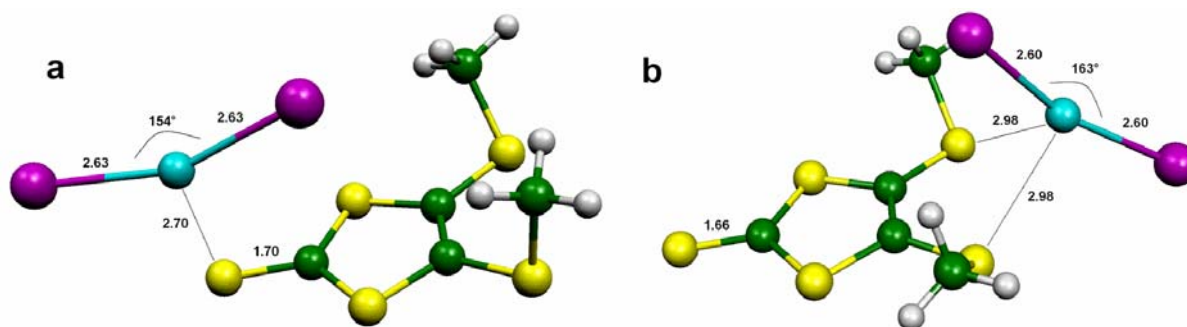


Figure 7. Représentation des géométries optimisées en phase gazeuse des adduits thiocarbonyl (a) et thioéther (b) obtenues par calcul *ab initio* MP2.

En dépit de ces différences géométriques, nous avons trouvé une différence d'enthalpie entre les deux isomères de moins de 0.8 kJ.mol⁻¹. Ce résultat suggère qu'à l'état cristallin, la préférence pour la liaison thiocarbonyle dans le complexe $[\text{HgI}_2(\text{L1})]$ est principalement due aux interactions pontantes entre les groupes HgI_2 adjacents, menant à une chaîne polymérique $(\text{HgI}_2)_n$. Dans le cas hypothétique d'une chélation par les fonctions thioéthers, un motif dimérique devrait être obtenu (schéma 7), semblable à celui reporté pour le complexe $[\text{HgBr}_2\{(\text{PhSCH}_2)_2\text{SiPh}_2\}]$.⁷

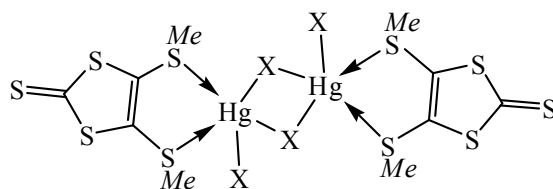


Schéma 7.

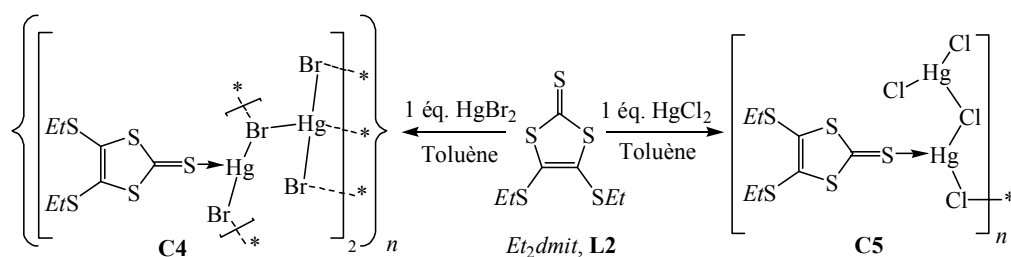
7 M. Knorr, H. Peindy, F. Guyon, H. Sachdev & C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1955.

2.3. Étude de la réactivité du ligand *Et*₂dmit (**L2**) vis-à-vis des sels de mercure (II)

Nous avons précédemment montré que **L1** réagit avec les halogénures de mercure (II) pour conduire à des polymères auto-assemblés 1D de formule $[\text{HgX}_2(\text{L1})]_n$, dans lesquels le mode de coordination du ligand sur HgX_2 est indépendant de la nature de l'halogénure. Cette dernière influe néanmoins de façon subtile sur la sphère de coordination autour de l'atome de mercure, variant de tétraédrique à pyramidale à base carrée. Cependant, les calculs théoriques montrent une faible différence d'énergie entre les isomères résultant des complexations par la fonction thiocarbonyle ou le fragment thioéther. Nous avons donc essayé d'induire des interactions M-S_{thioéther} en substituant les groupements méthyles par des groupements éthyles. Leur effet inductif étant supérieur à celui des méthyles, nous pouvions espérer qu'une faible augmentation de densité électronique au niveau des fonctions thioéthers permettrait une chélation des centres métalliques.

2.3.1. Synthèse de polymères 1D de formule $[\text{Hg}_2\text{X}_4(\text{L2})]_n$

Le ligand **L2** réagit dans le toluène à chaud avec un équivalent d'halogénure de mercure (II) pour donner des composés de formule $[(\text{Hg}_2\text{X}_4)(\text{L2})]_n$ (X = Br, **C4** et X = Cl, **C5**), isolés sous forme de solides cristallins stables à l'air avec des rendements respectifs de 42 et 33 % (schéma 8). La vibration C=S du ligand *Et*₂dmit dans les spectres IR de **C4** et **C5** (1016 et 1018 cm⁻¹) apparaît à une plus basse fréquence que celle du ligand non coordonné (1061 cm⁻¹). Comme dans le cas des résultats décrits avec le ligand **L1**, cette observation indique une complexation de **L2** sur HgX_2 par l'intermédiaire de la fonction thiocarbonyle. Dans les mêmes conditions opératoires, la complexation de **L2** sur HgI_2 n'a pas pu être mise en évidence.



2.3.2. Caractérisation structurale de **C4** et **C5**

L'étude structurale par diffraction des RX révèle encore le mode de coordination exclusif par la fonction thiocarbonyle du ligand **L2** sur HgCl_2 et HgBr_2 . La présence des

substituants *Et* vs *Me* influe cependant de manière surprenante sur le ratio métal/ligand des composés obtenus. En effet, indépendamment du ratio mis en réaction (1/1 ou 2/1), les complexes s'auto-assemblent dans la stoechiométrie suivante : deux atomes de Hg pour une molécule de **L2**. Si la structure cristallographique de **C4** présente de façon analogue aux composés **C1-3** une chaîne formée par la propagation du motif $[\text{Hg}\{\mu\text{-Br}(1)\}(\text{L2})]$, cette dernière est, dans ce cas, liée par un ligand bromo pontant $\{\mu\text{-Br}(2)\}$ à une deuxième chaîne constituée de la répétition de l'entité $[\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2]$ (fig. 8).

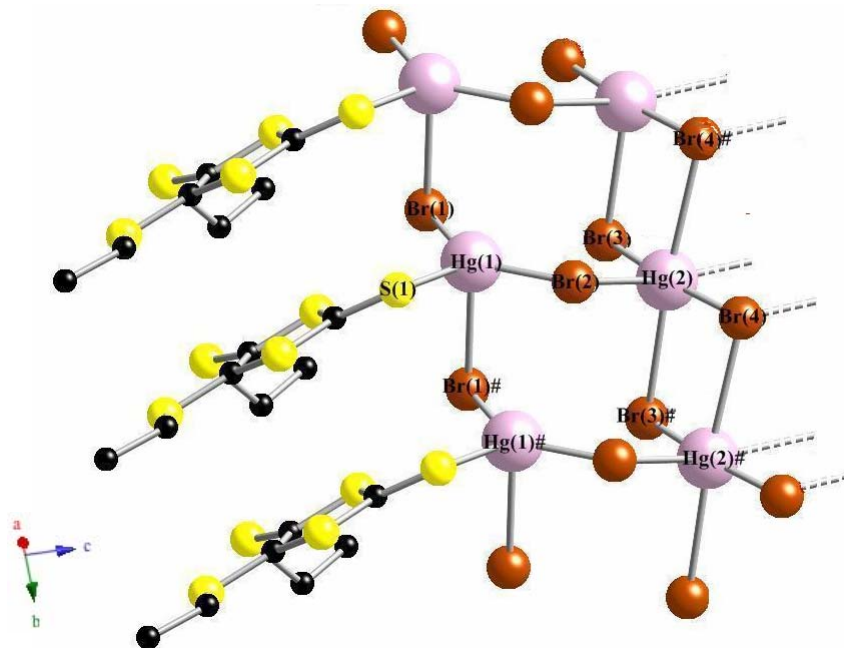


Figure 8. Vue en perspective de l'assemblage 1-D du motif $[\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{L2})]$, selon l'axe *b*.

Le réseau $[\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{L2})]_n$ ainsi formé dimérise en raison de la nature pontante du type μ_3 d'un ligand bromo Br(4) du motif $\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2$ (fig. 9). Il faut cependant noter que la contribution pontante des ligands bromo est relativement faible. A titre d'exemple, les distances Hg-Br(1) et Hg-Br(1)[#] sont respectivement de 2.507 et 2.986 Å.

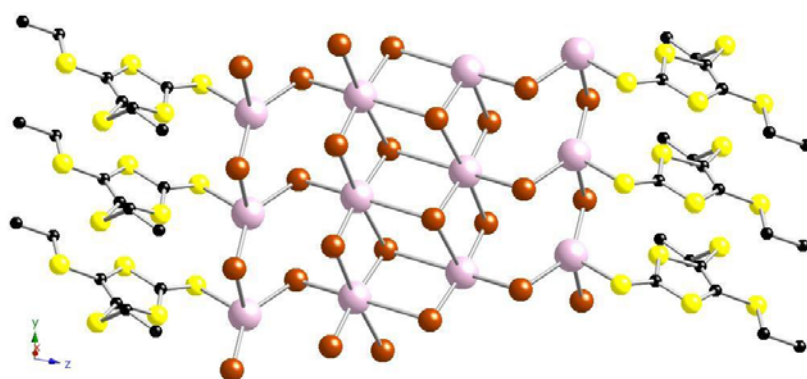


Figure 9. Vue de la propagation 1-D du motif dimérique $[(\text{L2})\text{Hg}_2\text{Br}_4]_2$ selon l'axe *y*

La sphère de coordination des atomes de Hg(1) est constituée d'un atome de soufre et de trois ligands bromo dans une géométrie tétraédrique déformée ($92.21^\circ < \widehat{\text{Hg}(1)} < 139.54^\circ$). Les atomes de Hg(2) sont, quant à eux, dans un environnement octaédrique distordu de ligands bromo pontants, avec des longueurs de liaisons Hg-Br variant de 2.434 à 3.332 Å, et des angles *trans* Br-Hg-Br de 165.33, 172.30 et 174.22°.

Les ligands adoptent une orientation parallèle, mais les interactions S...S intra-chaînes sont négligeables, la plus courte distance étant de 3.86 Å. Toutefois, on observe des contacts relativement courts S...S (3.493 Å) au niveau de chaque fonction thiocarbonyle. Ces contacts inter-chaînes peuvent être pris en compte pour considérer **C4** comme un réseau supramoléculaire 2D (figure 10).

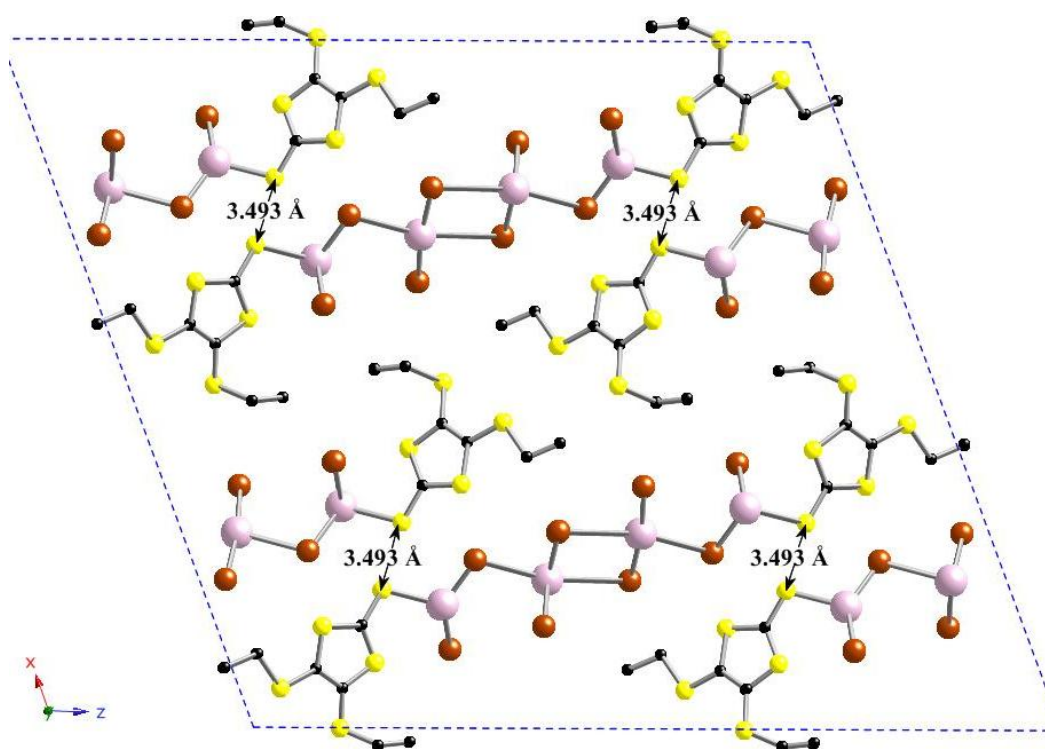


Figure 10. Vue du réseau 2D formé via les interactions S...S inter-chaînes selon le plan (x,z).

Dans le composé **C5**, les atomes de mercure Hg(1) complexés par **L2** sont reliés entre eux par l'intermédiaire de ligands chloro pontants $\mu\text{-Cl}(1)$ pour donner naissance à une chaîne méandrique avec des angles de torsion $\text{Cl}(1)\text{-Hg}(1)\text{-Cl}(1)^\#$ -Hg(1) $^\#$ et $\text{Hg}(1)\text{-Cl}(1)^\#$ -Hg(1) $^\#$ -Cl(1) respectivement de 1.38 et 145.73° (fig. 11). La longueur de la liaison $\text{Cl}(1)^\#$ -Hg(1), relativement longue comparée à celle de $\text{Cl}(1)\text{-Hg}(1)$ (2.99 vs 2.45 Å), indique également une faible contribution pontante des atomes de chlore. La liaison entre la fonction thiocarbonyle et le centre métallique est renforcée lorsque l'on passe de HgBr_2 à HgCl_2 . En effet, la liaison

Hg-S est significativement plus courte dans **C5** que dans **C4** (2.469 Å vs 2.583 Å, tableau 2). L'environnement des atomes de mercure est pseudo-tétraédrique pour Hg(1) avec des angles compris entre 79.68° et 125.75°, et trigonal déformé pour Hg(2). L'angle Cl(3)-Hg(2)-Cl(4) voisin de 180° indique une faible interaction entre les unités HgCl₂ et le motif [Hg(**L2**)Cl₂]. Aucune interaction S⋯S n'est présente à l'état solide (fig. 12).

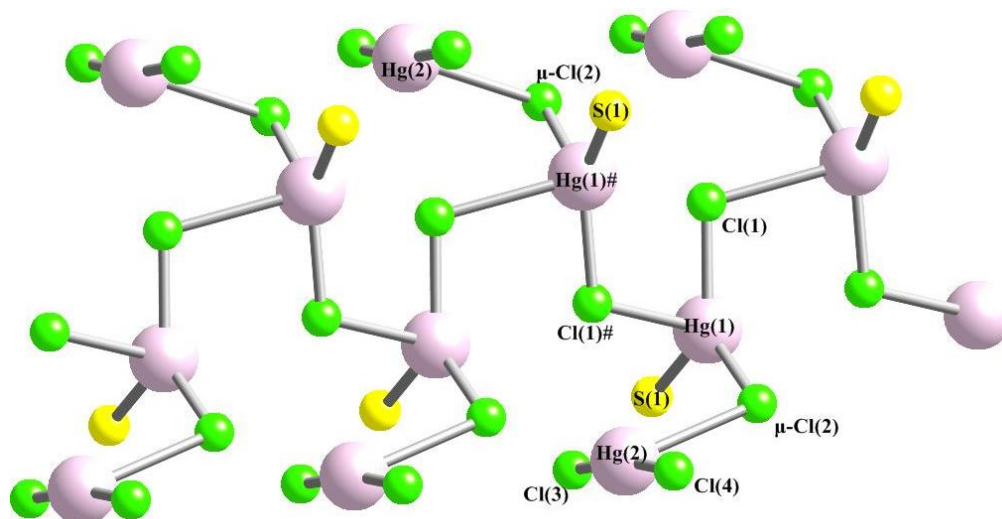


Figure 11. Vue en perspective de la propagation 1-D du motif Hg₂Cl₂(μ-Cl)₂ dans **C5**. Pour plus de clarté, seuls les atomes de soufre des fonctions thiocarbonyles sont représentés.

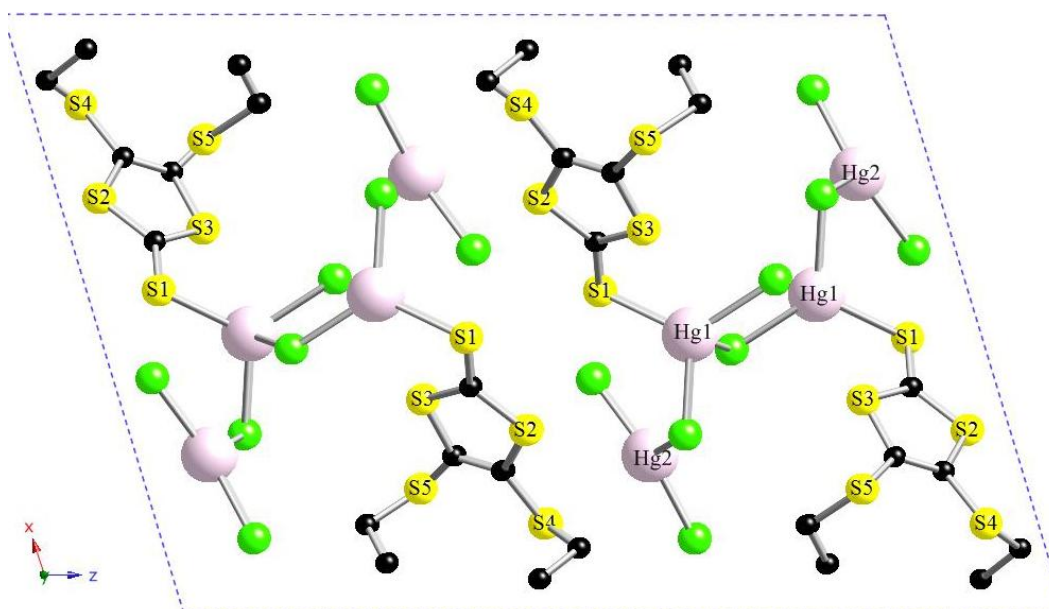


Figure 12. Vue de la maille cristallographique du composé [Hg₂Cl₄(**L2**)]_n, selon le plan (x,z).

Tableau 2. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **C4** et **C5**.

Composé	C4 , $X = Br$	C5 , $X = Cl$
<i>Sphère de coordination du mercure</i>		
Hg(1)-S(1)	2.584(5)	2.469(4)
Hg(1)-X(1)	2.507(2)	2.461(4)
Hg(1)-X(2)	2.500(2)	2.454(4)
Hg(2)-X(3)	2.434(3)	2.324(4)
Hg(2)-X(4)	2.454(2)	2.309(5)
Hg(1)-X(1)#	2.986(2)	2.988(3)
Hg(2)-X(2)	2.966(2)	3.002
Hg(2)-X(3)#	3.199	—
Hg(2)-X(4)#	3.248	—
Hg(2)-X(4)# ²	3.332	—
C(1)-S(1)-Hg(1)	106.10(6)	105.60(6)
X(1)-Hg(1)-S(1)	117.10(1)	121.52(2)
X(2)-Hg(1)-S(1)	102.21(1)	112.70(1)
X(1)-Hg(1)-X(2)	139.51(8)	125.75(2)
Hg(1)-X(2)-Hg(2)	108.52(8)	98.19
X(3)-Hg(2)-X(4)	172.30(8)	171.04(2)
X(2)-Hg(2)-X(4)#2	165.33	—
X(3)#-Hg(2)-X(4)#	174.22	—
X(2)-Hg(1)-X(1)#	90.98(7)	86.11(1)
S(1)-Hg(1)-X(1)#	92.21(2)	104.08(1)
X(1)-Hg(1)-X(1)#	96.56(7)	79.69(1)
<i>Motif Et₂dmit</i>		
C(1)-S(1)	1.679(2)	1.703(1)
C(1)-S(2)	1.690(2)	1.714(2)
C(1)-S(3)	1.705(2)	1.697(2)
C(2)-C(3)	1.42(3)	1.35(2)
C(2)-S(4)	1.68(2)	1.759(1)
C(2)-S(2)	1.742(2)	1.753(2)
C(3)-S(3)	1.72(2)	1.736(2)
C(3)-S(5)	1.73(2)	1.763(1)
S(1)-C(1)-S(2)	125.0(1)	119.8(8)
S(1)-C(1)-S(3)	120.4(1)	125.6(1)
S(2)-C(1)-S(3)	114.6(1)	114.5(8)
C(3)-C(2)-S(4)	125.3(2)	124.7(1)
C(2)-C(3)-S(3)	116.5(2)	116.0(1)
S(2)-C(2)-S(4)	121.6(1)	119.6(9)
C(2)-C(3)-S(5)	121.0(2)	125.4(1)
S(3)-C(3)-S(5)	122.5(1)	118.6(1)

2.4. Étude de la réactivité du ligand α,α -C₄S₆ (**L5**) vis-à-vis de HgI₂

Les résultats précédemment décrits ont montré que : i) nous pouvions obtenir des polymères de mercure (II) 1-D auto-assemblés, ii) le ligand coordine le métal exclusivement par sa fonction thione, iii) la force motrice du processus d'auto-assemblage semble être due aux ligands halogéno- pontants et iv) les groupements thioalkyles hors du plan n'optimisent

pas le recouvrement orbitalaire entre atomes de soufre. Nous nous sommes donc intéressés au ligand 1,3,4,6-tétrathiapentalène-2,5-dithione (α,α -C₄S₆ ou **L5**). Ce composé possède une fonction thiocarbonyle supplémentaire liée au motif *dmit*, ainsi qu'une géométrie complètement plane (fig. 13).⁸

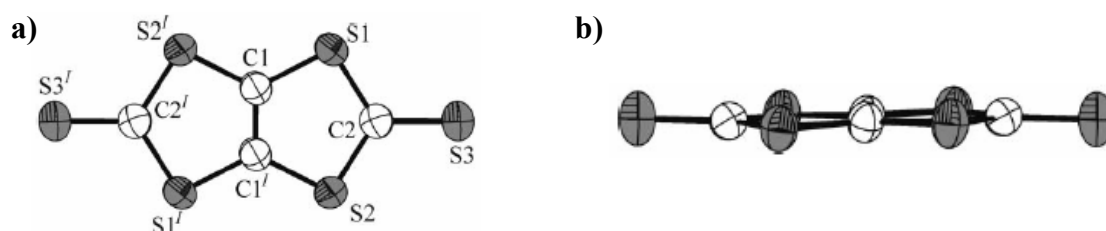
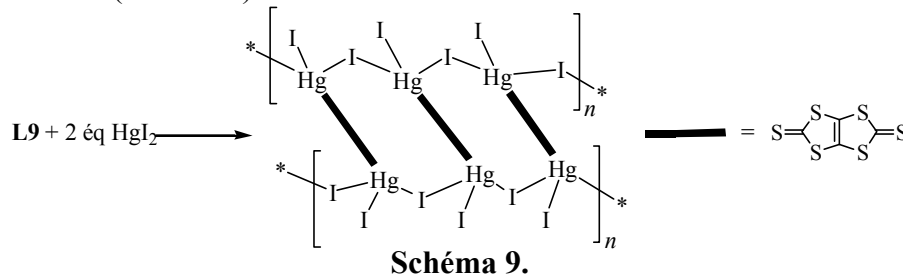


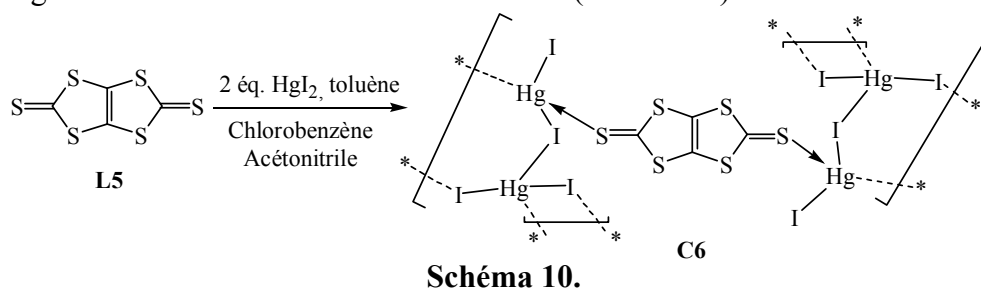
Figure 13. Structure moléculaire de **L5**, (a) et vue perpendiculaire au plan de la molécule, (b).⁸

En faisant réagir ce ligand en présence de sels de mercure (II), nous espérons contrôler les facteurs d'auto-assemblage du polymère de coordination résultant de la complexation des fonctions thiocarbonyles sur le centre métallique. Par analogie au résultat obtenu avec le ligand *Me₂dmit* et HgI₂, nous pensons que le polymère présenterait une structure en échelle (schéma 9).



2.4 1. Synthèse du polymère 2-D [(Hg₄I₈)(μ_2 -L5)]_n (**C6**).

Le complexe **C6** a été préparé en faisant réagir à chaud, deux équivalents de HgI₂ en solution dans le toluène, sur un équivalent de ligand **L5** en solution dans un mélange de chlorobenzène et d'acétonitrile. Le composé **C6** a été isolé après refroidissement, sous forme de fines aiguilles noires avec un rendement de 87 % (schéma 10).



⁸ J. Beck, J. Daniels, A. Roloff & N. Wagner, *Dalton Trans.*, **2006**, 1174.

Comme pour les composés **C1**, **C4** et **C5**, l'analyse IR est un bon indicateur quant à la complexation de **L5** sur HgI_2 . La vibration $\text{C}=\text{S}$ du ligand **L5** apparaît à une plus basse fréquence dans le cas du complexe que dans le ligand libre (1036 vs 1061 cm^{-1}). De plus, un signal unique pour cette vibration permet d'affirmer sans trop d'équivoque que les deux fonctions thiocarbonyles sont coordonnées sur un centre métallique.

2.4.2. Etude structurale du polymère $[(\text{Hg}_4\text{I}_8)(\mu_2\text{-L5})]_n$ (**C6**).

On observe la présence de deux types d'atome de mercure : l'un complexé par le ligand **L5** et l'autre dont la sphère de coordination est constituée uniquement de ligands iodo pontants. Ceci conduit à une stoechiométrie de quatre centres métalliques pour une molécule de **L5**. Le composé **C6** est un polymère de coordination bidimensionnel. Le développement selon une direction résulte de la répétition d'un motif cyclique Hg_4I_8 . Ces enchaînements inorganiques sont reliés entre eux par les ligands **L5** (développement de la 2^{ème} dimension, fig. 14)

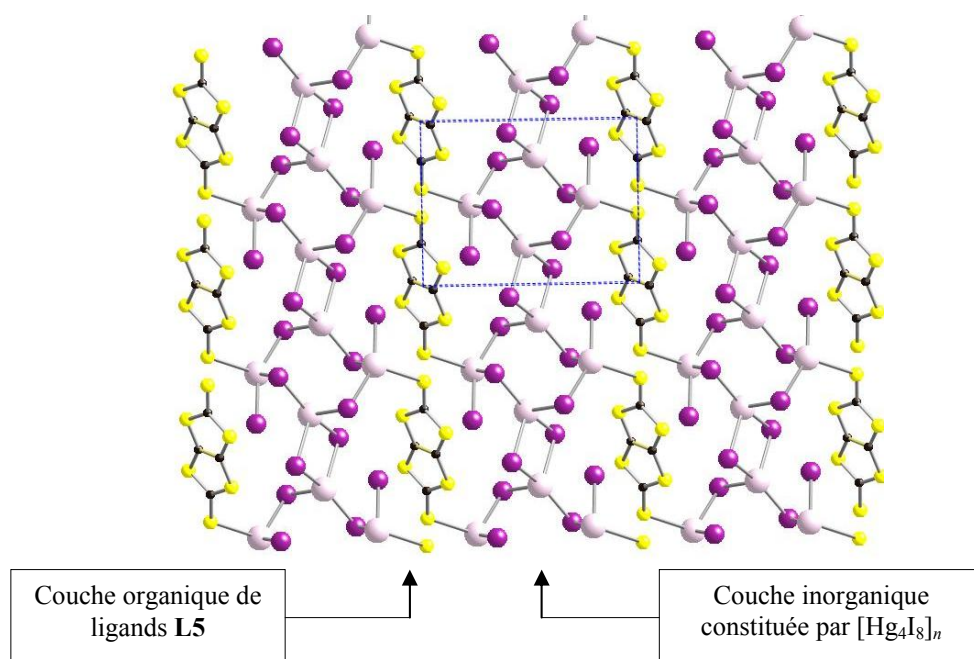


Figure 14. Vue de l'organisation en couches hybrides organiques/inorganiques du polymère 2-D $[(\text{Hg}_4\text{I}_8)(\mu_2\text{-L5})]_n$ selon le plan (a, c).

Le motif présenté figure 15 constitue l'unité monomérique centrosymétrique. Le centre d'inversion est localisé au milieu de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Chaque atome de mercure est dans un environnement tétraédrique déformé. La sphère de coordination des atomes de

Hg(1) est constituée par un atome de soufre, un atome d'iode terminal I(1) et deux atomes d'iode pontants μ -I(2) et μ -I(4)[#] (fig. 16). La longueur de la liaison Hg-S (2.697 Å) relativement longue comparée aux valeurs mesurées dans les exemples précédents et la valeur importante de l'angle I(1)-Hg-I(2) par rapport à la géométrie tétraédrique idéale (148.54 vs 109.27°) indiquent une faible interaction métal...soufre (tableau 3).

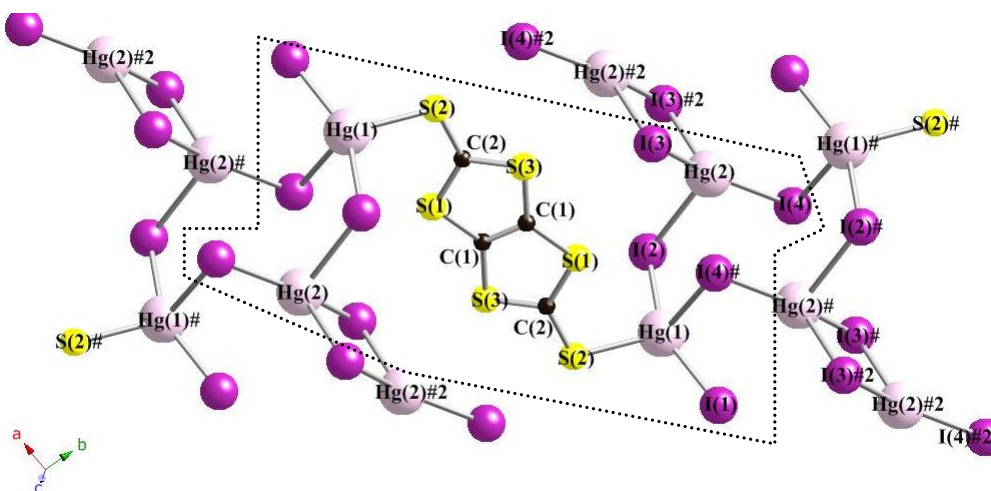


Figure 15. Représentation du monomère [(Hg₄I₈)(μ-L5)] (cadre en pontillés)

Tableau 3. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour C6.

Sphère de coordination des atomes de mercure			
Hg(1)-S(1)	2.697(3)	Hg(2)-I(3)	2.683(9)
Hg(1)-I(1)	2.629(9)	Hg(2)-I(4)	2.650(8)
Hg(1)-I(2)	2.668(9)	Hg(2)-I(3)#	3.035(1)
Hg(1)-I(4)#	3.423*	Hg(2)-I(2)	3.136(1)
S(2)-Hg(1)-I(1)	107.27(7)	I(3)-Hg(2)-I(4)	150.10(4)
S(2)-Hg(1)-I(2)	103.49(7)	I(3)-Hg(2)-I(3)#2	91.87(3)
I(1)-Hg(1)-I(2)	148.54(3)	I(4)-Hg(2)-I(3)#2	112.31(3)
S(2)-Hg(1)-I(4)#	104.74*	I(3)-Hg(2)-I(2)	103.81(3)
I(1)-Hg(1)-I(4)#	86.29*	I(4)-Hg(2)-I(2)	95.60(3)
I(2)-Hg(1)-I(4)#	92.25*	I(2)-Hg(2)-I(3)#2	85.70(3)
Hg(1)-S(2)-C(2)	107.54(2)	Hg(2)-I(3)-Hg(2)#2	88.13(3)
Hg(1)-I(2)-Hg(2)	105.96(3)	Hg(2)-I(4)-Hg(1)#	88.47*
Squelette C ₄ S ₆			
S(2)-C(2)	1.671(1)	S(3)-C(1)	1.719(1)
S(3)-C(2)	1.719(1)	S(1)-C(1)	1.726(1)
S(1)-C(2)	1.721(1)	C(1)-C(1)	1.35(2)
S(2)-C(2)-S(1)	123.73(6)	C(2)-S(3)-C(1)	95.46(5)
S(2)-C(2)-S(3)	120.78(6)	S(1)-C(1)-C(1)	116.37(1)
S(3)-C(2)-S(1)	115.38(6)	S(3)-C(1)-C(1)	117.27(1)
C(2)-S(1)-C(1)	95.52(5)	S(3)-C(1)-S(1)	126.36(6)

2.5. Conclusion

Nous avons montré qu'indépendamment de la nature de l'halogénure, le traitement du ligand **L1** par HgX_2 conduit à la formation d'un polymère auto-assemblé 1D. L'énergie de liaison $\text{Hg-S}_{(\text{C}=\text{S})}$ semble diminuer avec l'augmentation du caractère de base dure de l'halogène lié à l'atome de mercure ($d_{\text{Hg-S}}$, $\text{I} < d_{\text{Hg-S}}$, $\text{Br} < d_{\text{Hg-S}}$, Cl). Si dans le cas des complexes **C1-3** cette observation s'explique à partir de l'effet symbiotique du principe HSAB, ce raisonnement ne peut-être appliqué pour les composés **C4-C6**. En effet, la longueur de la liaison Hg-S dans le composé **C4** ($\text{X} = \text{Br}$) est nettement plus longue que celle dans **C5** ($\text{X} = \text{Cl}$). Aux vues des différents résultats décrits (tableau 4), on ne peut pas expliquer les différences d'énergies de la liaisons Hg-S uniquement à partir de la nature l'halogène.

Tableau 4. Longueur de la liaison Hg-S dans les complexes de types $R_2\text{dmit-HgX}_2$.

Formules descomplexes	$d(\text{Hg-S})_{(\text{thiocarbone})}$	structure HgX_2	angle X-Hg-X	réf
$[\text{Hg}_2(\text{EDT-DTT}^*)\text{Cl}_4]$	2.454Å	dimère	112.1	9
$[\text{Hg}_2(\text{L8b}^{***})\text{Cl}_4]$	2.392Å	dimère	110.4	10
$[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{L8a}^{**})]_n$	2.567Å	polymère 2D	Hg(1) : 109.43 Hg(2) : 159.76	11
C1 : $[\text{HgI}_2(\text{L1})]_n$	2.583Å	polymère 1D	117.56	12
C2 : $[\text{HgBr}_2(\text{L1})]_n$	2.668Å	polymère 1D	149.86	12
C3 : $[\text{HgCl}_2(\text{L1})]_n$	2.815Å	polymère 1D	165.56	12
C4 : $[\{\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{L2})\}_2]_n$	2.584Å	polymère 1D	Hg(1) : 139.51 Hg(2) : 172.30	—
C5 : $[\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{L2})]_n$	2.469Å	polymère 1D	Hg(1) : 125.75 Hg(2) : 171.04	—
C6 : $[\text{Hg}_4\text{I}_8(\mu_2\text{-L5})]_n$	2.697Å	polymère 2D	Hg(1) : 148.54 Hg(2) : 150.10	—

Les structures des halogénures de mercure (II) sont bien connues. A l'état solide, le chlorure de mercure (II) est essentiellement moléculaire, alors que les unités linéaires de Br-Hg-Br sont relativement proches les unes des autres. La présence de ligands bromo

9 J. Dai, M. Munakata, G.-Q. Bian, Q.-F. Xu, T. Kuroda-Sowa & M. Maekawa, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2267.

10 H.-J. Lee, H.-J. Nam & D.-Y. Noh, , *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, 20, 1368.

11 J. Dai, X. Wang, G.-Q. Bian, J.-S. Zang, L. Guo & M. Munakata, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 690, 115.

12 A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, M. Enescu & C. Strohmann, *Monatsh. Chem.*, **2006**, 137, 545-555.

* EDT-DTT= 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione ; **L8a =PhEDT-DTT ; *** L8b =Ph₂EDT-DTT

pontants μ -Br entraîne une coordinence six autour du mercure. L'iodure de mercure (II) présente, quant à lui, une structure constituée de chaînes de HgI_4 avec un environnement tétraédrique autour du mercure (tableau 5).

Tableau 5. Sphère de coordination des atomes de mercure dans HgX_2 , à l'état solide.¹³

Composés	Nombre d'halogène et distance Hg-X			géométrie autour de Hg
HgCl_2	deux à 2.25 Å	deux à 3.34 Å	deux à 3.63 Å	linéaire
HgBr_2	deux à 2.48 Å	deux à 3.23 Å	deux à 3.23 Å	octaédrique
HgI_2	quatre à 2.78 Å			tétraédrique

Si l'on compare les données du tableau 5 au récapitulatif des différentes longueurs de liaisons Hg-X et valeurs d'angles X-Hg-X mesurées dans **C1-6** (tableaux 4 et 6) on remarque des similitudes. Les ligands $R_2\text{dmf}$ purement soufrés sont des bases suffisamment molles pour s'insérer dans la sphère de coordination du mercure mais la structure des édifices formés est principalement dictée par les caractéristiques propres aux différents halogénures de mercure (II).

Tableau 6. Longueurs de liaison Hg-X dans les complexes **C1-6** (Å).

Composés	Nombre d'halogène et distance Hg-X en Å			
HgCl_2 dans C3	deux : 2.38 et 2.40		deux : 3.06 et 3.08	un à 3.40
HgCl_2 dans C5	Hg(1)	deux : 2.45 et 2.46		un à 2.98
	Hg(2)	deux : 2.30 et 2.32		deux : 3.00 et 3.01
HgBr_2 dans C2	deux à 2.49		un à 3.09	
HgBr_2 dans C4	Hg(1)	deux à 2.50		un à 2.98
	Hg(2)	deux : 2.43 et 2.45	trois : 2.97, 3.20 et 3.25	un à 3.33
HgI_2 dans $[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{L8a})]_n$	Hg(1)	trois : 2.70 et 2.80 et 2.83		
	Hg(2)	deux : 2.59 et 2.64	deux : 3.15 et 3.28	un à 3.53
HgI_2 dans C1	trois : 2.68, 2.85 et 2.93			
HgI_2 dans C6	Hg(1)	deux : 2.63 et 2.68		un à 3.44
	Hg(2)	deux : 2.66 et 2.68		deux : 3.04 et 3.14

¹³ F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo & M. Bochmann, *Chapter 15-The group 12 elements: Zn, Cd, Hg. In: Advanced inorganic Chemistry, Sixth Edition, Wiley-Intersciences*, p 613.

3. Etude de la réactivité du ligand Me_2dmit vis-à-vis de centre métallique d^{10} cationiques du groupe 1b

3.1. Introduction

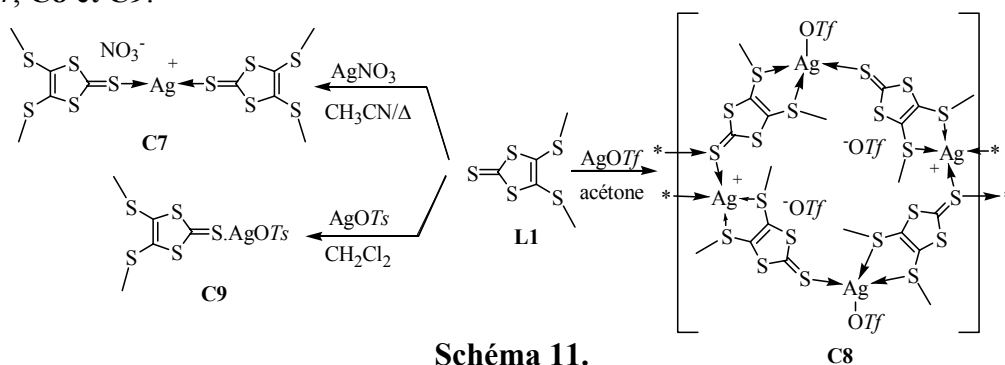
Après avoir étudié la réactivité des ligands **L1**, **L2** et **L5** vis-à-vis des halogénures de mercure (II) et observé un mode de coordination exclusif par l'atome de soufre de la liaison thiocarbonyle, nous avons utilisé des métaux de transition présentant une structure électronique proche mais de caractère cationique. Celui-ci permettrait peut être une complexation des fonctions thioéthers sur le centre métallique. De plus, afin d'élaborer un matériau présentant des propriétés attractives, il est préférable de travailler avec des éléments de transition ayant des propriétés intrinsèques (magnétisme, luminescence, propriétés rédox...).

Cette étude a été menée en utilisant le ligand **L1** comme brique de construction, et différents sels d'argent du type AgX (X^- = nitrate, triflate et tosylate) et l'hexafluorophosphate de cuivre tétrakis-acétonitrile comme tectons inorganiques.

3.2. Etude de la réactivité du Me_2dmit vis-à-vis de sels d'argent (I)

3.2.1. Synthèse des complexes $[Ag(L1)_2NO_3]$, $[Ag(L1)OTf]$, et $[Ag(L1)OTs]$

L1 réagit dans un ratio métal/ligand de 1/1, dans l'acétonitrile à chaud avec $AgNO_3$, dans l'acétone avec $AgOTf$, et dans le dichlorométhane avec $AgOTs$, pour donner les composés de formule brute $[Ag(L1)_2NO_3]$ (**C7**), $[Ag(L1)OTf]$ (**C8**) et $[Ag(L1)OTs]$ (**C9**). La stoechiométrie des composés a été établie par analyse élémentaire. Ces produits ont été isolés sous forme de solides cristallins stables à l'air avec des rendements de 40 à 75% (schéma 11). Les vibrations $\nu_{(C=S)}$ de **L1** coordonné apparaissent respectivement à 1015, 1031 et 1035 cm^{-1} pour **C7**, **C8** et **C9**.



3.2.2. Etude structurale du complexe C7

Le composé rouge **C7** cristallise dans le groupe d'espace P2(1)/n. L'analyse radiocristallographique révèle la présence de deux cations centrosymétriques $[\text{Ag}(\text{L1})_2]^+$ indépendants dans la maille. Les atomes de soufre impliqués dans la sphère de coordination des centres métalliques, tous deux de géométrie linéaire (angle S-Ag-S de 180°), proviennent des fonctions thiocarbonyles de **L1** (fig. 16). Les cations se différencient par une faible différence de longueur de liaison Ag-S ($2.428 \text{ \AA}$ et $2.441 \text{ \AA}$). Celle-ci influe légèrement sur les valeurs d'angles et de longueurs de liaisons des ligands (tableau 7). La séparation Ag $\cdots$ O de $2.893 \text{ \AA}$, pour la plus courte, met en évidence le caractère ionique du nitrate. La présence de nombreux contacts courts S $\cdots$ S inter-complexes organise les cations $[(\text{Ag})(\text{L1})_2]^+$ dans un réseau supramoléculaire bidimensionnel (fig. 17).

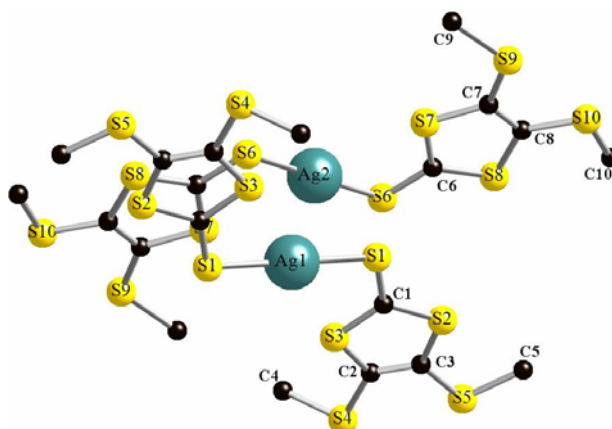


Figure 16. Vue en perspective des cations $[\text{Ag}(\text{L1})]^+$ du complexe **C7**.

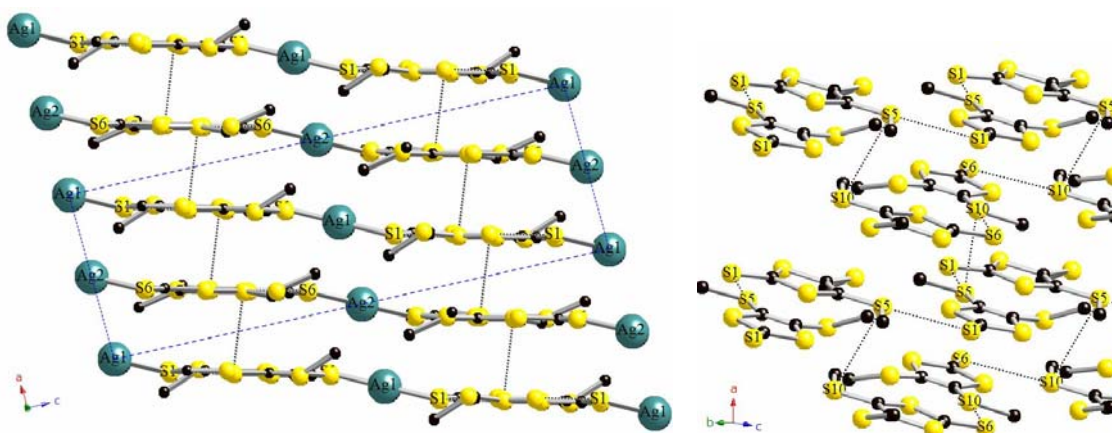


Figure 17. A gauche, représentation de la maille cristallologique de **C7** et à droite, organisation du réseau supramoléculaire 2D formé par les contacts inter-chaînes courts, vues selon le plan (a,c). S(1) $\cdots$ S(5) ; $3.457 \text{ \AA}$, S(6) $\cdots$ S(10) ; $3.545 \text{ \AA}$ et S(10) $\cdots$ S(5) ; $3.668 \text{ \AA}$.

Tableau 7. Angles (°) et longueurs de liaison (Å) sélectionnés pour **C7**.

Sphère de coordination des atomes argent			
Ag(1)-S(1)	2.428(2)	Ag(1)···O(3)	2.892
Ag(2)-S(6)	2.441(2)	N-O(1)	1.228(6)
Ag(1)···S(6)#	3.315	N-O(2)	1.221(7)
Ag(2)···S(1)#	3.251	N-O(3)	1.262(7)
S(1)-Ag(1)-S(1)	180.00(5)	S(1)#-Ag(2)-S(1)#	180.0
S(6)-Ag(2)-S(6)	180.00(3)	S(6)#-Ag(1)-S(6)#	180.0
Motifs Me_2dmit			
S(1)-C(1)	1.691(5)	C(2)-C(3)	1.352(7)
C(1)-S(2)	1.718(5)	C(2)-S(4)	1.754(5)
C(1)-S(3)	1.708(5)	C(3)-S(5)	1.758(5)
S(3)-C(2)	1.745(5)	S(5)-C(5)	1.806(6)
S(2)-C(3)	1.753(5)	S(4)-C(4)	1.805(5)
S(1)-C(1)-S(2)	121.6(3)	S(3)-C(2)-C(3)	115.8(4)
S(1)-C(1)-S(3)	124.2(3)	C(2)-C(3)-S(5)	121.6(4)
S(2)-C(1)-S(3)	114.1(3)	C(3)-C(2)-S(4)	122.1(4)
C(1)-S(2)-C(3)	96.9(2)	C(2)-S(4)-C(4)	101.6(2)
C(1)-S(3)-C(2)	97.3(2)	C(3)-S(5)-C(5)	102.3(2)
S(2)-C(3)-C(2)	115.8(4)	C(1)-S(1)-Ag(1)	108.98(2)
S(6)-C(6)	1.690(5)	C(7)-C(8)	1.359(7)
C(6)-S(7)	1.711(5)	C(7)-S(9)	1.753(5)
C(6)-S(8)	1.714(5)	C(8)-S(10)	1.753(5)
S(7)-C(7)	1.745(5)	S(10)-C(10)	1.802(5)
S(8)-C(8)	1.753(5)	S(9)-C(9)	1.807(6)
S(6)-C(6)-S(7)	121.7(3)	S(8)-C(8)-C(7)	115.5(4)
S(6)-C(6)-S(8)	124.3(3)	C(7)-C(8)-S(10)	121.0(4)
S(7)-C(6)-S(8)	113.9(3)	C(8)-C(7)-S(9)	123.2(4)
C(6)-S(7)-C(7)	97.5(2)	C(7)-S(9)-C(9)	101.1(2)
C(6)-S(8)-C(8)	97.3(2)	C(8)-S(10)-C(10)	102.3(2)
S(7)-C(7)-C(8)	115.8(4)	C(6)-S(6)-Ag(2)	101.79(2)

3.2.3 Etude structurale du complexe **C8**

L'étude de la structure révèle que le composé **C8** est un polymère de coordination monodimensionnel. Celui est assemblé par deux atomes d'argent cristallographiquement indépendants dans un environnement tétraédrique déformé, reliés entre eux par des ligands **L1** pontants. La sphère de coordination autour de Ag(1) est constitué par un atome de soufre d'une fonction thiocarbonyle, deux atomes de soufre d'un fragment dithioéther et un atome d'oxygène d'un anion triflate ($79.5^\circ < \widehat{\text{Ag}(1)} < 152.7^\circ$). Les atomes d'argent Ag(2) sont quant à eux arrangés en motif dimérique cationique $[\text{Ag}(\mu_2\text{-S-C=S})]_2^{2+}$, chélatant par ailleurs deux groupements thioéthers. Les ligands **L1** adoptent deux modes de coordination pontants différents μ_2 -(**L1**) et μ_3 -(**L1'**) Les natures pontantes de **L1** et **L1'** conduisent à un polymère de

coordination mono-dimensionnel de formule $\{[Ag_2(\mu_2-L1)(\mu_3-L1')(OTf)](OTf)\}_n$ qui présente une structure en chaînette. Son noeud d'assemblage est constitué par le motif $[Ag(\mu_2-S_{C=S})]_2$ dépeint figure 18.

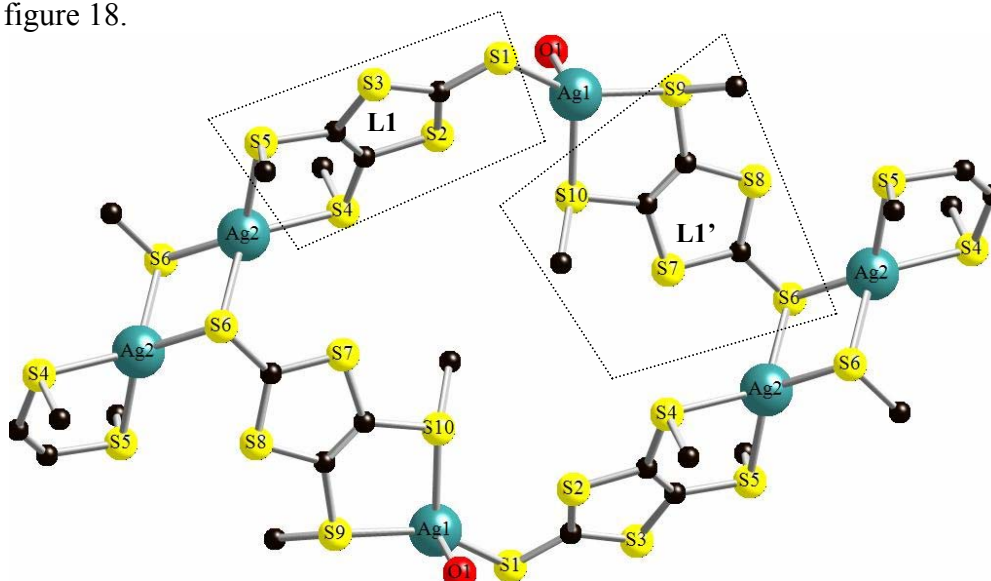


Figure 18. Vue du motif de répétition du polymère $\{[Ag_2(\mu_2-L1)(\mu_3-L1')(OTf)](OTf)\}_n$.

La longueur de liaison Ag(1)-S(1) la plus courte implique l'atome de soufre de la fonction thiocarbonyle de **L1**. On constate que son énergie de liaison est supérieure à celles des liaisons Ag-S_{C=S} provenant de la fonction thione de **L1'** (2.431 Å vs 2.555 et 2.591 Å). Ceci peut s'expliquer par le caractère pontant du second groupement thiocarbonyle et un partage de densité électronique sur deux centres métalliques. Les liaisons Ag-S_{thioéther} sont relativement fortes (2.555Å < d(Ag-S)_{thioéther} < 2.658Å). Cette situation est comparable à celles rencontrées dans le composé **C7** et les complexes d'argent reportés dans la littérature (tableau 8).

Tableau 8. Récapitulatif des longueurs de liaison Ag-S (Å) dans le complexes $R_2dmit-AgX$.

Formules des complexes	$d(Ag-S)_{thiocarbonyle}$	$d(Ag-S)_{thioéther}$	référence
$\{[Ag(EDT-DTT)_3](ClO_4)]_2$	2.474-2.567, 2.906 et 3.043	—	14a
$\{[Ag(\mu_2-L7)_2](NO_3)]_n$	2.561	2.827	14b
$[Ag(\mu_3-L7)(CF_3SO_3)]_n$	2.549, 2.584, 2.894 et 2.920	2.596 et 2.841	14a
$\{[Ag(L1)_3](PF_6)]$	2.502	—	14c
C7 : $\{[Ag(L1)_2](NO_3)]$	2.428 et 2.441	—	15
C8 : $\{[Ag_2(\mu_2-L1)(\mu_3-L1')(OTf)](OTf)]_n$	2.430, 2.555 et 2.591	2.533, 2.658, 2.559 et 2.573	15

14 a) J. Dai, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa, Y. Suenaga & Y. Ohno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2363 ; b) J. Dai, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga & M. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 163 ; c) R. M. Olk & E. Hoyer, *Cryst. Struct. Comm.*, **1982**, 11, 585.

15 A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, A. Kathyr, & C. Strohmam, 4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiole-2-thione: A Versatile Sulfur-Rich Building Block for the Self-Assembly of 1-D Cu(I) and Ag(I) coordination polymers: Dithioether versus Thiocarbonyl Bonding, manuscript in preparation

Structuralement, les ligands **L1** et **L1'** se différencient essentiellement par l'orientation des substituants méthyles : en position *anti* pour les fonctions thioéthers appartenant au plan orthorhombique Ag₂S₂, et en position *syn* pour celles complexant l'atome d'argent Ag(1). Les angles et longueurs de liaisons de ces ligands sont relativement comparables (tableau 9). Le métallopolymère **C8** constitue le premier exemple connu dans lequel le ligand Me₂dmit adopte un mode de coordination mixte à la fois par les deux groupements thioéthers et par la fonction thiocarbonyle.

Tableau 9. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **C8**.

Environnement autour des atomes d'argent Ag(1) et Ag(2)				
Ag(1)-S(1)	2.431(5)	Ag(2)-S(6)#	2.555(5)	
Ag(1)-O(1)	2.522(1)	Ag(2)-S(4)	2.559(6)	
Ag(1)-S(9)	2.533(5)	Ag(2)-S(5)	2.573(4)	
Ag(1)-S(10)	2.658(4)	Ag(2)-S(6)	2.590(9)	
S(1)-Ag(1)-O(1)	105.8(3)	S(6)#-Ag(2)-S(4)	117.4(2)	
S(1)-Ag(1)-S(9)	152.73(1)	S(6)#-Ag(2)-S(5)	130.35(1)	
O(1)-Ag(1)-S(9)	79.5(3)	S(4)-Ag(2)-S(5)	85.21(1)	
S(1)-Ag(1)-S(10)	125.04(1)	S(6)#-Ag(2)-S(6)	90.9(2)	
O(1)-Ag(1)-S(10)	84.7(3)	S(4)-Ag(2)-S(6)	125.15(1)	
S(9)-Ag(1)-S(10)	81.73(13)	S(5)-Ag(2)-S(6)	112.1(2)	
Motifs Me_2dmit				
L1	S(1)-C(1)	1.669(1)	C(2)-C(3)	1.294(2)
	C(1)-S(2)	1.716(2)	C(2)-S(4)	1.755(1)
	C(1)-S(3)	1.700(2)	C(3)-S(5)	1.773(2)
	S(2)-C(2)	1.753(1)	S(5)-C(5)	1.793(3)
	S(3)-C(3)	1.739(1)	S(4)-C(4)	1.826(2)
	S(1)-C(1)-S(2)	123.0(10)	S(4)-C(2)-S(2)	113.5(9)
	S(1)-C(1)-S(3)	123.5(9)	S(3)-C(3)-S(5)	117.0(10)
	S(3)-C(1)-S(2)	113.4(8)	C(2)-S(4)-C(4)	101.8(9)
	C(2)-C(3)-S(3)	116.7(11)	C(3)-C(2)-S(2)	116.4(10)
	C(2)-C(3)-S(5)	126.3(10)	C(3)-C(2)-S(4)	130.1(11)
L1'	S(6)-C(6)	1.663(2)	C(7)-C(8)	1.307(2)
	C(6)-S(7)	1.718(2)	C(8)-S(9)	1.758(2)
	C(6)-S(8)	1.684(2)	C(7)-S(10)	1.769(2)
	S(7)-C(7)	1.728(1)	S(10)-C(10)	1.829(2)
	S(8)-C(8)	1.731(2)	S(9)-C(9)	1.832(2)
	S(6)-C(6)-S(8)	124.3(10)	C(8)-C(7)-S(7)	117.1(12)
	S(6)-C(6)-S(7)	122.5(10)	C(8)-C(7)-S(10)	125.9(11)
	S(8)-C(6)-S(7)	113.2(9)	S(7)-C(7)-S(10)	117.0(8)
	C(7)-C(8)-S(8)	115.5(12)	S(8)-C(8)-S(9)	117.7(9)
	C(7)-C(8)-S(9)	126.8(12)	C(7)-S(10)-C(10)	101.3(7)

Les structures des complexes **C7** et **C8** montrent le rôle important de la nature du contre-ion sur l'organisation des molécules à l'état solide. Dans le cas du triflate, le composé

obtenu est un polymère de coordination 1D alors que l'utilisation du nitrate génère un complexe cationique organisé dans un réseau supramoléculaire 2D. Actuellement, cette étude sur le mode de coordination de **L1** en est encore à ses débuts. Le manque de résultats ne nous permet pas de donner une explication concernant le rapport entre le contre-ion et le mode de coordination du ligand.

3.2.4. Propriétés luminescentes des complexes C7-9

De récents travaux ont montré que les ligands azotés de type pyridine et les sels d'argent (I) s'auto-assemblent en polymères de coordination ayant des propriétés de luminescence.¹⁶ Nous avons donc voulu savoir si nos complexes de coordination d'argent (I) présentaient une telle propriété photophysique.

Après excitation à 370 nm, les complexes d'argent **C8** et **C9** présentent, à l'état solide et à température ambiante, une émission intense respectivement à 573 nm et 517 nm (fig. 19a-b). Dans les mêmes conditions, après excitation à 560 nm le composé **C7** montre une première émission à 606 nm et une seconde à 713 nm relativement intense (fig. 20). Dans le cas du ligand seul, une émission est observée à 680 nm après excitation à 580 nm (fig 21). Ces longueurs d'ondes ont été attribuées à des transitions de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Les fortes émissions mesurées dans les complexes **C8** et **C9** sont des résultats prometteurs et méritent des études photophysiques approfondies.

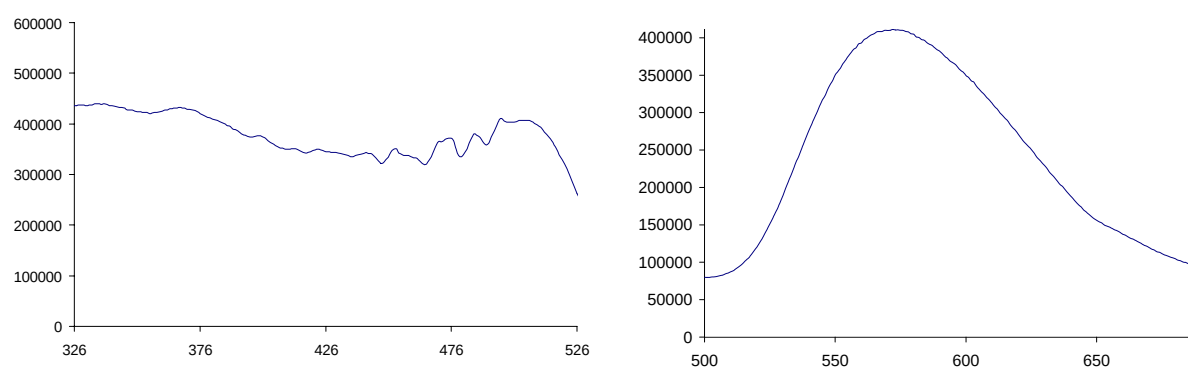


Figure 19a. Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C8** mesurés en phase solide à 298 K.

16 a) L. Valencia, R. Bastida, A. Macías, M. Vicente & P. Pérez-Lourido, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 424 ; b) Z. Liu, P. Liu, Y. Chen, J. Wang & M. Huang, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 474.

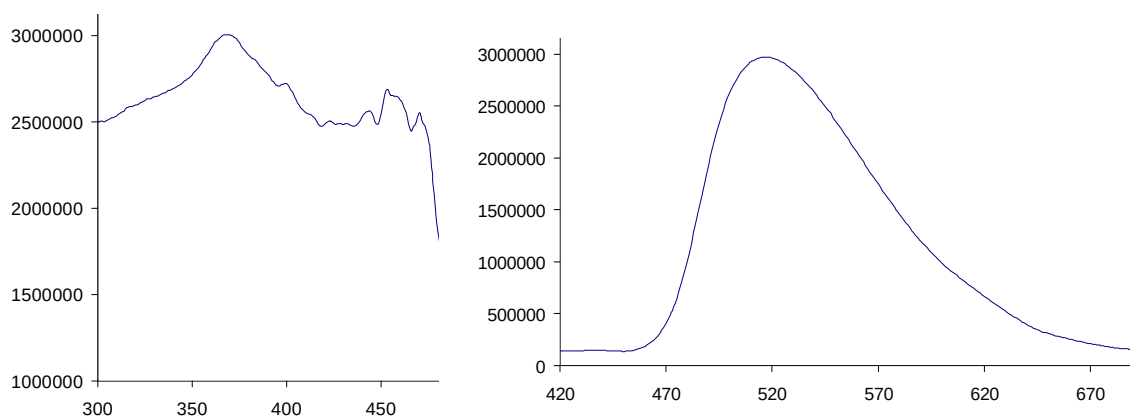


Figure 19b. Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C9** mesurés en phase solide à 298 K.

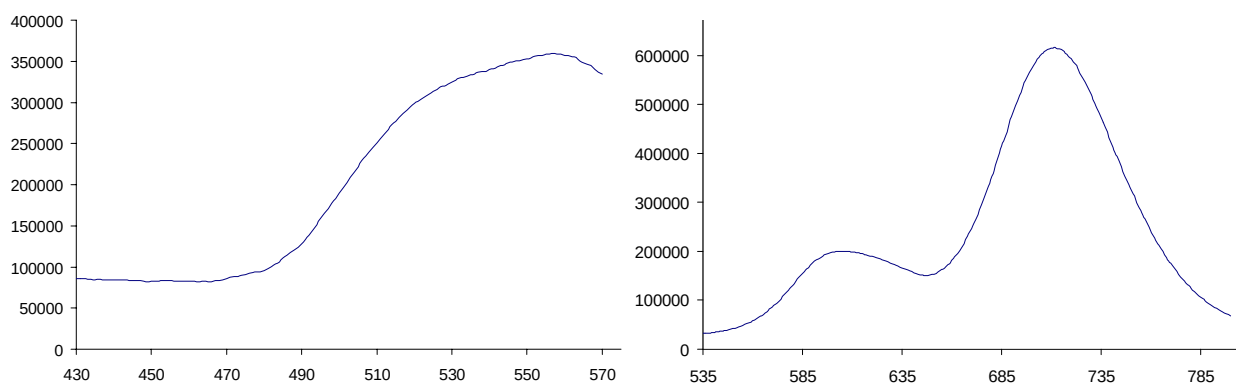


Figure 20. Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C7** mesurés en phase solide à 298 K.

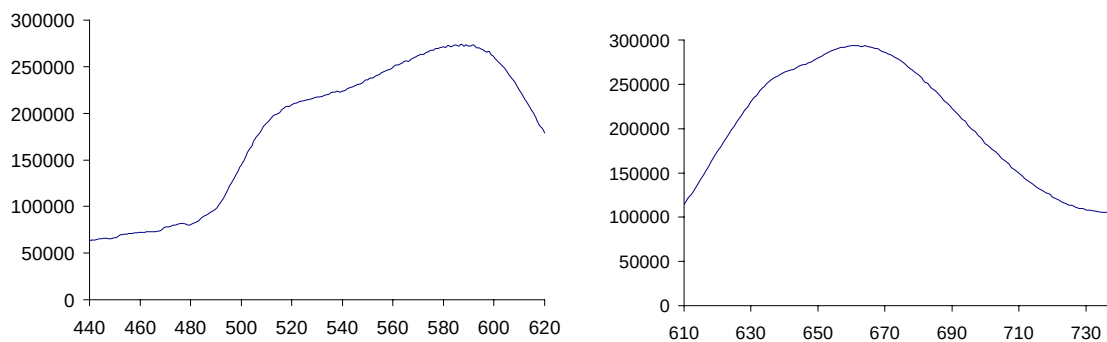


Figure 21. Spectre d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **L1** mesurés en phase solide à 298 K.

3.3. Réactivité de **L1** envers le complexe cationique $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$

3.3.1. Synthèse du polymère $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{PF}_6)\}_n$

Le polymère de coordination 1D $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu_2\text{-L1})](\text{PF}_6)\}_n$ (**C10**) a été synthétisé par substitution des ligands acétonitriles (labiles en solution) du complexe cationique d'hexafluorophosphate de tétrakis-acétonitrile cuivre (I). La réaction du ligand **L1** avec une

quantité équimolaire de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ dans le dichlorométhane conduit après 15 minutes à la formation de petites briques rouges (schéma 12). Celle-ci est achevée en laissant la solution à température ambiante pendant une nuit. Le composé **C10** est isolé par simple filtration avec un rendement de 36% sous la forme de monocristaux stables à l'air. A noter que si le composé **C10** est laissé en solution dans le dichlorométhane, il se décompose lentement jusqu'à formation de cuivre élémentaire. Ceci laisse supposer un phénomène de dismutation $[2 (\text{CuL1})^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L1})_2\}^{2+}]$. Les techniques usuelles de voltamétrie cyclique n'ont pas pu le mettre en évidence. En effet, le polymère **C10** n'est soluble que dans des solvants donneurs (CH_3CN ou *DMSO*) qui dissocient le complexe.

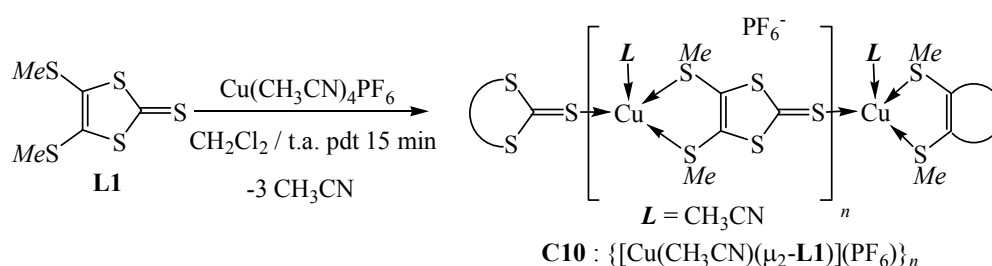


Schéma 12.

3.3.2. Etude structurale du complexe C10

La structure cristallographique de **C10** consiste en des fragments $[\text{Cu}(\text{NCMe})]^+$ liés par des ligands **L1** pontants formant aussi un polymère de coordination cationique 1D $\{[\text{Cu}(\text{L1})(\text{NCMe})]\text{PF}_6\}_n$ (fig. 22). Le centre métallique Cu(I) est coordiné par un atome d'azote d'un ligand acétonitrile et trois atomes de soufre provenant de deux molécules de **L1** (fig. 23a). Les atomes de cuivre sont dans un environnement tétraédrique déformé avec des angles S-Cu-S et S-Cu-N variant de 90.7 à 117.3°. La plus courte longueur de liaison métal-S (2.267 Å) résulte, comme dans **C8**, de la coordination de l'atome de soufre de la fonction thiocarbonyle (tableau 10). Les longueurs de liaisons Cu-S_{thioéther} de 2.321 Å et 2.343 Å peuvent être comparées aux valeurs reportées dans les polymères de coordination $\{[\text{Cu}\{(\text{PhSCH}_2)_4\text{Si}\}](\text{PF}_6)\}_n$ (2.301-2.367 Å) et $\{[\text{Cu}\{(\text{PrS})_4\text{TTF}\}](\text{ClO}_4)\}_n$ (2.311-2.323 Å).¹⁷ Les groupements méthyles, en position *syn* l'un par rapport à l'autre, forment des angles dièdres N-Cu-S-C de 4.12 et 7.68°. Cette *syn* orientation favorise une dimérisation inter-chaînes via des contacts courts S...S de 3.353 Å (fig. 22-23b).

17 M. Yamamoto, X. Gan, T. Kuroda-Soya, M. Maekawa, Y. Suenaga & M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 261, 169.

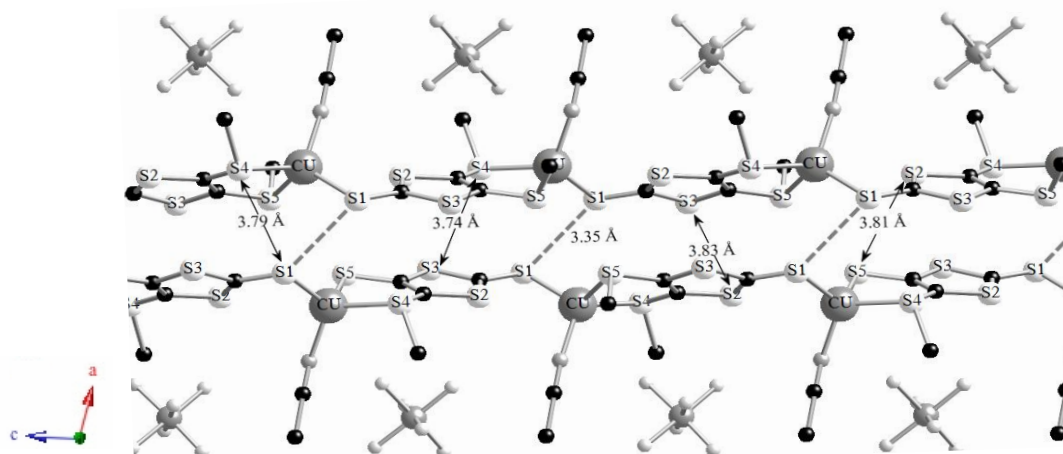


Figure 22. Vue en perspective de la propagation 1D de **C10** selon l'axe c.

Cette interaction est relativement forte. Les contacts S...S les plus courts qui ont été reportés sont attribués aux composés $TTF[Pt(dmit)_2]_3$ et $TTF[Pd(dmit)_2]_2$ respectivement 3.23 et 3.26 Å.¹⁸ Dans le cas des complexes élaborés à base de R_2dmit , les plus courts sont de l'ordre de 3.26-3.33 Å pour les composés $[Ag(L7)(OTf)]_n$ et $[\{Ag(L7)_3\}(ClO_4)]_2$.^{14b} Ces composés présentent après dopage à l'iode des comportements de semi-conducteur avec des valeurs respectives de conductivité à température ambiante de $1.5 \cdot 10^{-4}$ et $6.9 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Ceci nous a amené à effectuer une mesure de conductivité sur **C10** qui s'est avéré être un isolant ($\sigma < 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$). Néanmoins, une perspective concernant ce composé serait de réitérer cette mesure après dopage à l'iode.

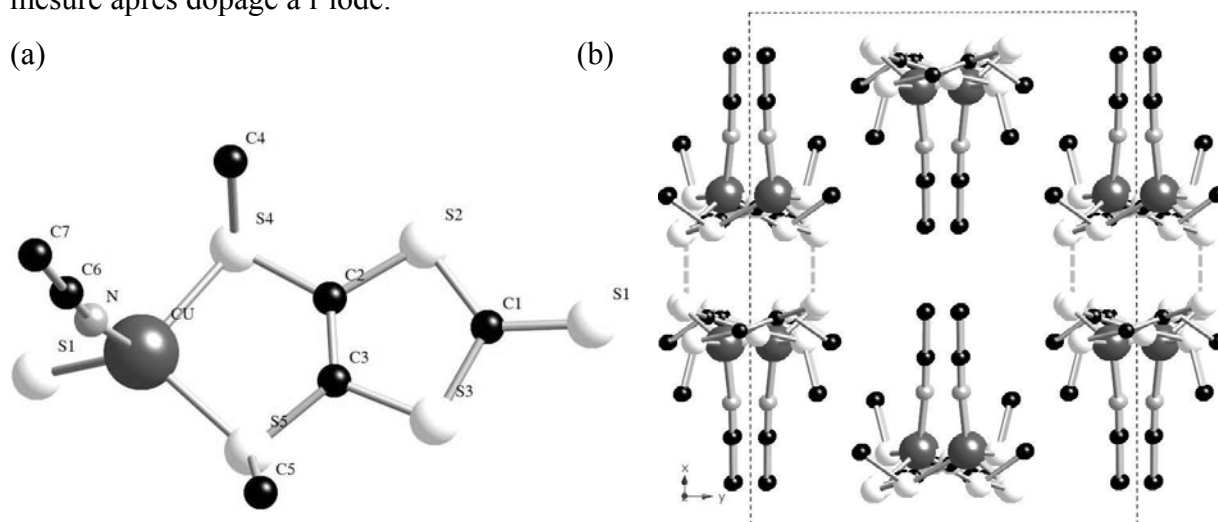


Figure 23. Sphère de coordination du cuivre dans $[(L1)Cu(NCMe)]^+$ (a), et vue en perspective de la maille selon l'axe c montrant une organisation en face-à-face (b). Les atomes d'hydrogène et les contre-ions sont omis pour plus de clarté.

18 a) M. Bousseau, L. Valade, J. Legros, P. Cassoux, M. Gardauskas & L. V. Interrante, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1908 ; b) J. Legros & L. Valade, *Solid State Commun.*, **1988**, 68, 599.

Tableau 10. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **C10**.

Sphère de coordination de Cu(I) ⁺			
Cu-S(1)	2.267(1)	Cu-S(4)	2.343(1)
Cu-S(5)	2.321(1)	Cu-N	1.963(4)
S(4)-Cu-S(1)#	111.88(4)	S(4)-Cu-N	109.94(1)
S(5)-Cu-S(1)#	117.31(5)	S(4)-Cu-S(5)	90.73(4)
S(1)-Cu-N	108.85(1)	S(5)-Cu-N	116.79(1)
Cu-N-C(6)	171.65(5)		
Motif <i>Me₂dmit</i>			
S(1)-C(1)	1.662(4)	C(2)-C(3)	1.339(5)
C(1)-S(2)	1.707(4)	C(2)-S(4)	1.762(4)
C(1)-S(3)	1.723(4)	C(3)-S(5)	1.752(4)
S(3)-C(3)	1.738(4)	S(5)-C(5)	1.805(5)
S(2)-C(2)	1.739(4)	S(4)-C(4)	1.802(4)
S(1)-C(1)-S(2)	125.10(2)	S(3)-C(3)-C(2)	116.32(3)
S(1)-C(1)-S(3)	120.57(2)	C(2)-C(3)-S(5)	125.24(3)
S(2)-C(1)-S(3)	114.19(2)	C(3)-C(2)-S(4)	123.30(3)
C(1)-S(2)-C(2)	97.78(2)	C(2)-S(4)-C(4)	102.61(2)
C(1)-S(3)-C(3)	96.44(2)	C(3)-S(5)-C(5)	103.33(2)
S(2)-C(2)-C(3)	116.2(3)	C(1)-S(1)-Cu#	106.86(1)

3.4. Auto-assemblage d'un polymère d'or (I)

3.4.1. Objectif

Les complexes d'or di- et polynucléaires sont intensément étudiés en raison propriétés de luminescence de ces systèmes.¹⁹ Il a été reconnu que les interactions aurophiliques $\text{Au}\cdots\text{Au}$ jouent un rôle important dans les propriétés photophysiques des complexes d'or.²⁰

Nous avons décidé d'étudier la réactivité de **L1** vis-à-vis du complexe d'or $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (*tht* = tétrahydrothiophène). Ce composé est connu dans la littérature pour facilement perdre son ligand labile *tht*, ce dernier pouvant ainsi être substituer par un autre groupement donneur. Il a été reporté que l'éthylène trithiocarbonate (*ETC*) réagit avec le chlorure d'or (I) tétrathiothiophène pour former un complexe $[\text{Au}(\text{ETC})\text{Cl}]$ (schéma 13).²¹ A l'état solide, on observe la présence d'une interaction aurophilique relativement faible qui génère un arrangement en paire anti-parallèle ($d_{\text{Au}\cdots\text{Au}} = 3.366 \text{ \AA}$).

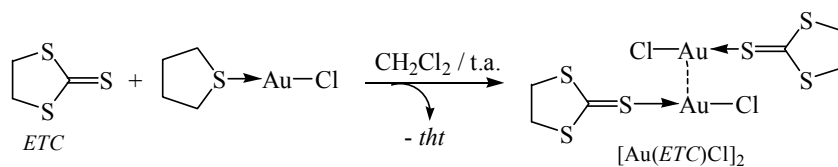


Schéma 13.

L'utilisation d'un tecton présentant un système riche en électrons π , tel que le ligand **L1**, permet d'espérer un renforcement des contacts $\text{Au}\cdots\text{Au}$ par l'intermédiaire des recouvrements orbitaux entre atomes de soufre.

3.4. Synthèse et caractérisation du polymère $[\text{Au}(\text{L1})\text{Cl}]_n$

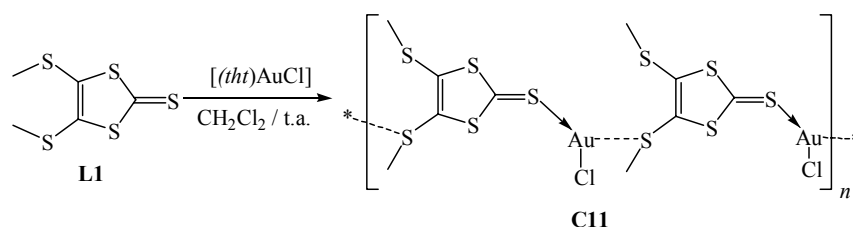
C11 a été obtenu en faisant réagir, dans le dichlorométhane à température ambiante, une quantité stoechiométrique de **L1** sur le précurseur d'or $[\text{AuCl}(\text{tht})]$. Il a été isolé sous la forme de cristaux jaune-orangés avec un rendement de 82%. Une analyse élémentaire et une

19 a) C King, J. C. Wang, M. N. Khan, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2145 ; b) V. W.-W. Yam & K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 323 ; c) Puddephatt, R. J. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 313 ; c) M. C. Lagunas, C. Mendicute Fiero, A. Pintado-Alba, H. de la Riva & S. Betanzos-Lara, *Gold Bull.*, **2007**, 40, 135.

20 a) Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, B. Assmann, K. Angermaier & H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 75 ; b) J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler & R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6330 ; c) A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. Lopez-de-Luzuriaga & M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 3459 ; d) B. C. Tzeng, C. K. Chan, K. K. Cheung & S. M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1997**, 135 ; e) H. de la Riva, H. A. Pintado-Alba, M. Nieuwenhuyzen, C. Hardacre & M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2005**, 4970.

21 H; G. Raubenheimer, R. Otte, L. Linford, W. E. Van Zyl, A. Lombard & G. J. Kruger, *Polyhedron*, **1992**, 11, 893.

étude par diffraction des RX ont permis d'établir la nature du composé **C11**. Bien que la qualité des cristaux ne permette pas une discussion cristallographique approfondie, le mode de coordination du ligand sur le fragment [AuCl] est clairement établi. La complexation sur l'atome d'or se fait par la fonction thiocarbonyle à laquelle s'ajoute une interaction faible avec une fonction thioéther d'une molécule voisine ($d_{Au \cdots S_{Me}} = 3.21 \text{ \AA}$). Les valeurs mesurées pour la liaison Au-S_{C=S} et l'angle S-Au-Cl sont de 2.213 Å et de 174.2°. Dans le composé **C11**, le ligand adopte un mode pontant de type μ_2 -**L1**, ceci conduit à la formation d'un polymère de coordination 1D de formule [Au(**L1**)Cl]_n (schéma 14). Le mode de coordination par la fonction thiocarbonyle a naturellement été confirmé par une analyse infra-rouge, la fréquence de vibration de la liaison C=S apparaissant à 1015 cm⁻¹ (1057 cm⁻¹ pour le *Me₂dmit*).



Les spectres d'absorption UV-visible du complexe **C11** et du ligand *Me₂dmit*, mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante, sont représentés figure 24. Ils sont normalisés, pour une meilleure comparaison, par rapport aux bandes de plus basses énergies. Les deux spectres sont dominés, entre 230 et 340 nm, par des transferts de charge intra-ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ centrés sur les liaisons C=C et C=S. La bande de plus basse d'énergie, du ligand, à 394 nm est décalée, dans le complexe **C11**, vers une énergie inférieure apparaissant à 433 nm. Cette énergie est attribué à un transfert d'électron $n \rightarrow \pi^*$ de la liaison C=S.^{28a}

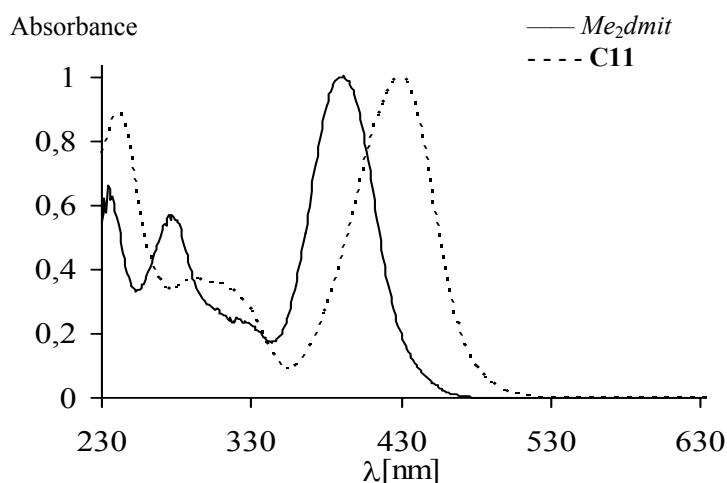


Figure 24. Spectre d'absorption UV-visible du *Me₂dmit* (—) et du complexe **C11** (---).

A l'état solide, aucune interaction aurophilique n'a été observée. Cependant, le ligand **L1** reste un tecton potentiel pour la synthèse de complexes attractifs. L'étude radiocristallographique a montrée que l'interaction Au-S_{thioéther} est relativement faible, par conséquent elle n'est pas présente en solution. Ceci permet d'envisager de faire réagir le composé **C11** sur un ou deux autres équivalents de [AuCl(*tht*)] pour obtenir des complexes d'or di- ou trinucéaires qui pourraient montrer d'intéressantes propriétés.

Aux vues des résultats précédents, nous savons maintenant que le fragment dithioéther peut facilement chélater des centres métalliques d¹⁰ tel que le triflate d'argent (I) et le cuivre (I) sous une forme cationique. L'affinité du soufre pour l'or étant supérieure à celles pour l'argent ou le cuivre, il apparaît que **C11** pourrait également être un précurseur de choix pour l'élaboration de complexes hétéro-trinucéaires (schéma 15).

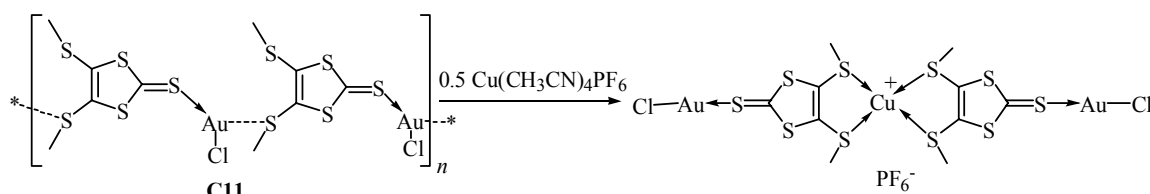


Schéma 15.

4. Auto-assemblage de métallopolymères d'halogénure de cuivre(I)

4.1. Introduction

La chimie de coordination des halogénures de cuivre (I) conduit à la formation de clusters d'halogénure de cuivre (I) variés, se différenciant par leur géométrie et leur stoechiométrie. Ils présentent des propriétés photophysiques remarquables, en particulier des propriétés de luminescence pour les complexes de type cubane dues aux nombreuses interactions Cu...Cu.²² La différence d'énergie entre les divers polymorphes étant relativement faible, la structure des complexes obtenus est liée à la nature du ligand. Il a été établi que l'interactions de nombreux ligands **L** donneurs d'électrons de types phosphines,^{23a} nitrile,^{23b} pyridines^{23c-d} ou thioéther^{23e} avec les halogénures de cuivre (I) conduit à la formation

22 a) P. C. Ford, E. Carieti & J. Bourassa, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3625 ; b) M. Vitale & P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221, 3.

23 Voir pour exemple : a) W.-F. Fu, X. Gan, J. Jiao, Y. Chen, M. Yuan, S.-M. Chi, M.-M. Yu & S.-X. Xiong, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, 2758; b) ; c) E. Bosch & C. L. Barnes, *J. Coord. Chem.*, **2003**, 56, 329 ; d) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty & K. R. Lorimer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3869 ; e) J. Zhou, G.-Q. Bian, J. Dai, Y. Zhang, Q.-Zhu & W. Lu, *Inorg. Chem*, 2006, 45, 8486.

d'adduits $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2$, $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$, $[\text{CuXL}]_4$ ou $[\text{CuXL}]_n$ par un processus d'auto-assemblage (schéma 16).

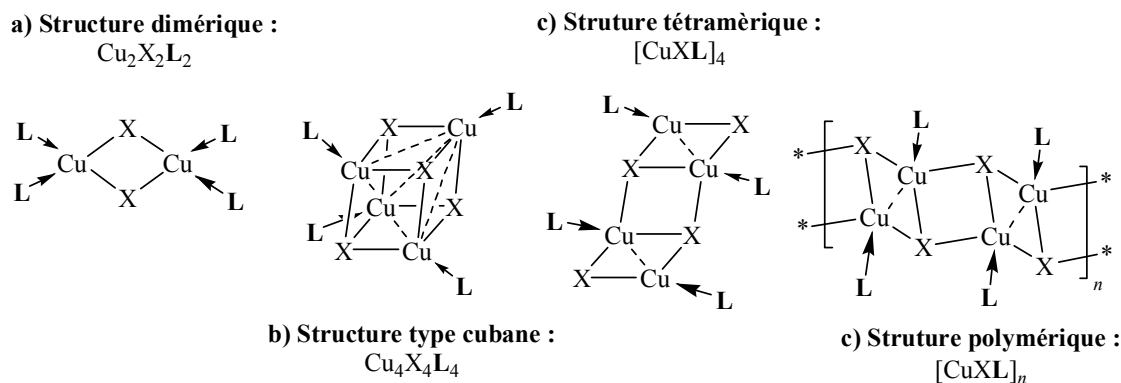


Schéma 16. Quelques polymorphes d'halogénures de cuivre (I) en chimie de coordination.

De récentes études, réalisées dans notre laboratoire, ont montré que les ligands *n*-alkyldithioéther $[\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}]$, $n = 1-6$ et $R = \text{Aryl}$ et l'iodure de cuivre (I) s'auto-assemblent en polymères de coordination fortement luminescents.²⁴ L'analyse structurale de ces composés a mis en évidence la formation de clusters Cu_4I_4 , de type cubane, reliés entre eux par les ligands dithioéthers. Le complexe **C11** n'ayant pas montré de propriétés de luminescence, l'utilisation d'halogénure de cuivre est une alternative pour la synthèse de complexes luminescents incorporant les ligands *R*₂*dmf*. Nous avons donc étudié la réactivité des composés **L1** et **L2** vis-à-vis du bromure et de l'iodure de cuivre (I). La présence des fonctions thioéthers et thiocarbonyle laisse envisager la formation de cluster Cu_4X_4 pontés par nos ligands.

4.2. Synthèse et caractérisation de complexes d'halogénure de cuivre (I)

Dai *et al.* ont montré que le traitement de **L1**, en solution dans l'acétonitrile, par un équivalent d'iodure de cuivre (I) génère un polymère de coordination 1D de formule $[\text{Cu}_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{L1})_2]_n$ (**17a**).²⁵ Dans les mêmes conditions, nous avons synthétisé les complexes **C12**, **C13** et **C14**, respectivement obtenus à partir du ligand **L1** mis en réaction avec le de bromure de cuivre (I) et du ligand **L2** réagissant sur une solution de bromure ou d'iodure de

24 H. N. Peindy, F. Guyon, A. Kathyr, M. Knorr & C. Strohmman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1823.

25 J. Dai, W. Yang, Z.-G. Ren, Q.-Y. Zhu & D.-X. Jia, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1447.

cuivre (I) (schéma 17). Les analyses élémentaires révèlent que la composition des matériaux est indépendante du ratio métal/ligand (1/1 ou 1/2) mis en œuvre.

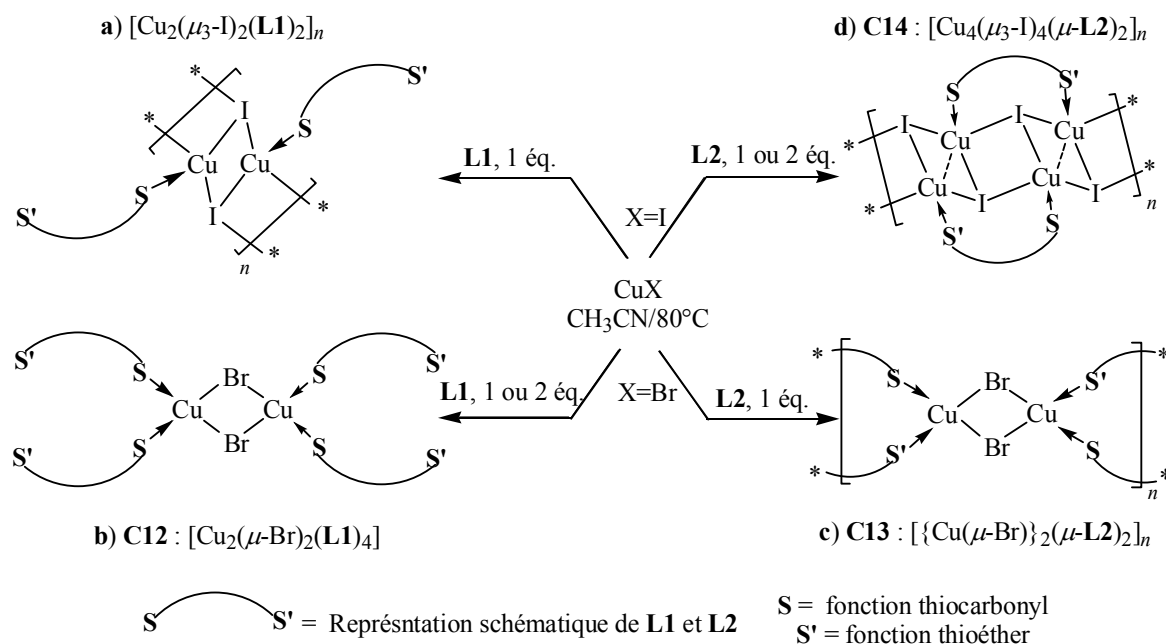


Schéma 17.

Dans les complexes **C12-14**, la vibration $\nu_{\text{C=S}}$ apparaît aux environs de 1030 cm^{-1} traduisant dans les trois cas un mode de coordination impliquant cette fonction (tableau 11). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le complexe $[\text{Cu}_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{L1})_2]$ ($\nu_{\text{C=S}} = 1034\text{ cm}^{-1}$) et pour le complexe **C10** ($\nu_{\text{C=S}} = 1036\text{ cm}^{-1}$). Toutefois, les deux valeurs attribuées à la vibration de la liaison thiocarbonyl indique, dans le composé **C12**, la présence de deux ligands non équivalents.

Tableau 11. Fréquences vibrationnelles de la liaison C=S dans **C12-14**.

Composé	C12	C13	C14	L1	L2
$\nu_{\text{C=S}} (\text{cm}^{-1})$	1029 et 1033	1034	1032	1057	1061

Dans les spectres RMN ^1H enregistrés dans le $\text{DMSO-}d^6$, les signaux des méthyls du composé **C12** apparaissent à la même valeur que ceux du ligand libre ($\delta = 2.56\text{ ppm}$) indiquant une complète dissociation du complexe en solution. Dans les mêmes conditions, l'analyse RMN ^1H des composés **C13** et **C14** ne révèle qu'une dissociation partielle avec des pourcentages respectifs de dissociation de 70 % et 95 %. Le cas du complexe **C13** est illustré figure 25. Les protons méthyléniques du ligand complexé résonnent sous la forme d'un quadruplet ($^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$) à 2.87 ppm , signal blindé de 0.12 ppm par rapport à celui attribué

au ligand libre. Les protons méthyliques des deux espèces sont confondus sous un large signal à 1.29 ppm.

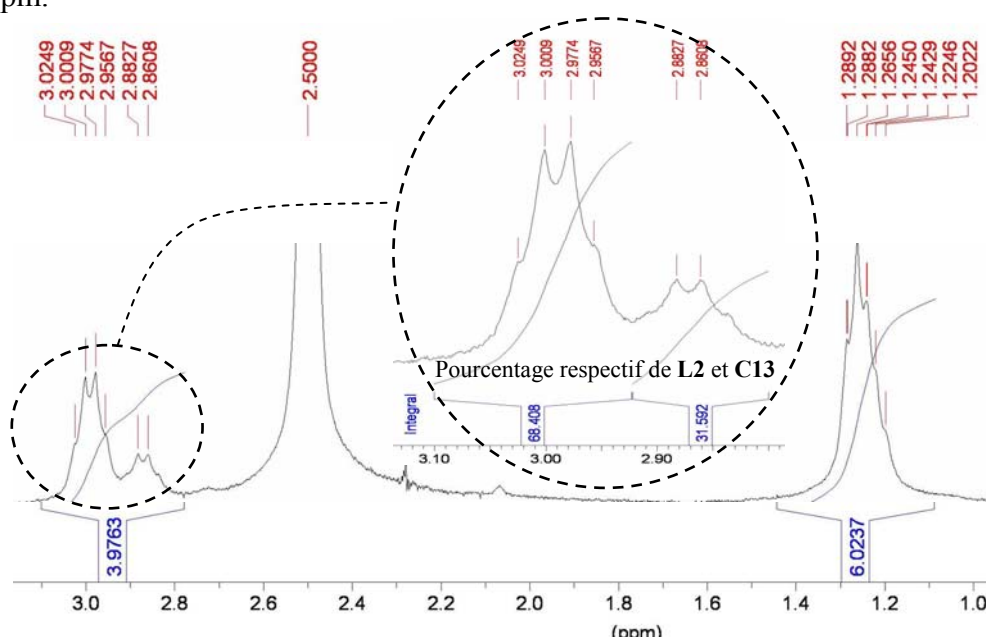


Figure 25. Spectre RMN ^1H (DMSO-d_6) de $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2(\mu\text{-L2})_2]_n$.

Des cristaux du complexe **C12** ont été obtenus sous la forme de petites briques oranges par diffusion lente, à -20°C , d'une couche d'hexane sur une solution de **C12** dans l'acétonitrile. L'analyse par diffraction des RX révèle que **C12** est un complexe centrosymétrique de formule $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{L1})_4]$. Le mode de coordination du ligand **L1** est équivalent à celui reporté pour le polymère $[\text{Cu}_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{L1})_2]_n$ et les énergies de liaison Cu-S sont similaires ($d_{\text{Cu-S}} = 2.278$ et $2.266 \text{ \AA}$ pour **C12** vs $2.284 \text{ \AA}$) (fig. 26, tableau 12). Cependant, la tendance du bromure de cuivre (I) à s'assembler en dimère $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2]$ entraîne la complexation de deux ligands sur chaque atome de cuivre pour satisfaire la coordination quatre du centre métallique.

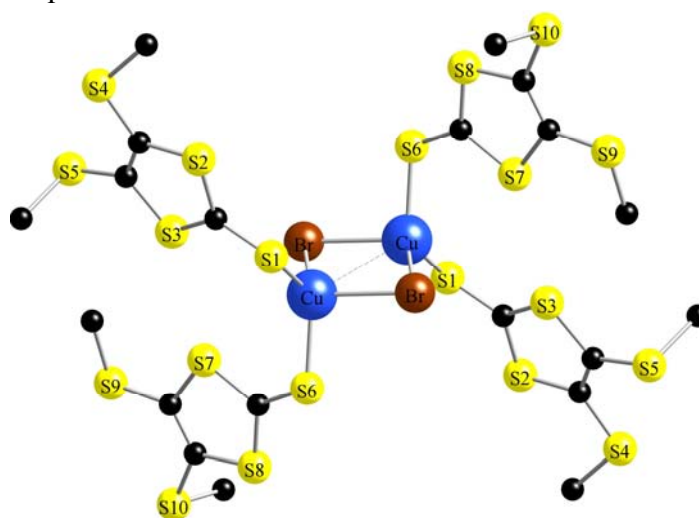
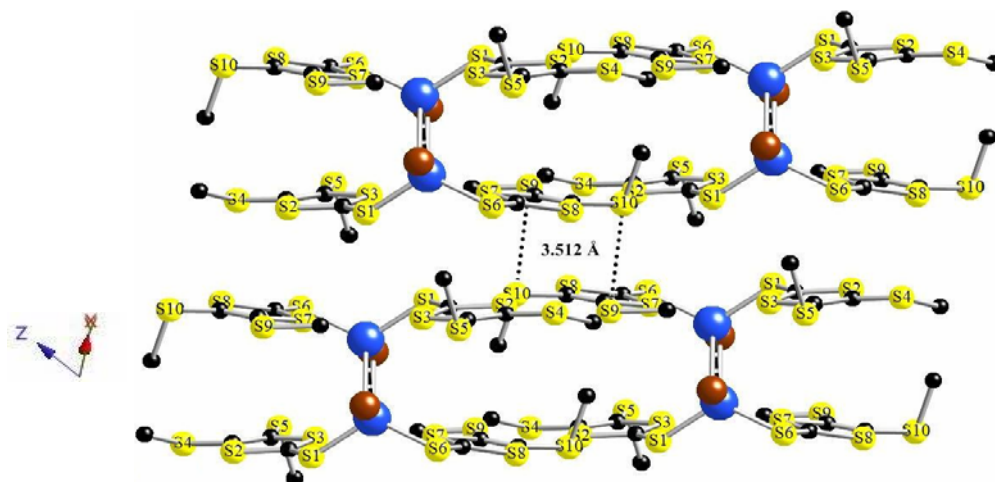
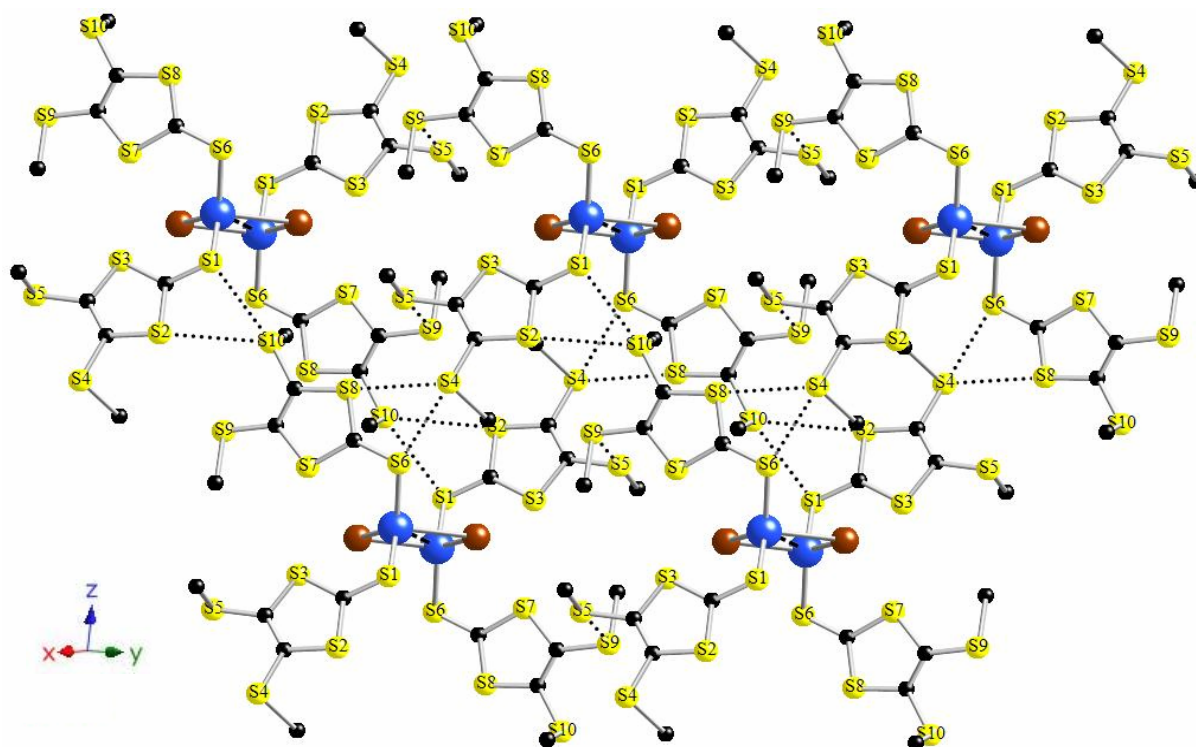


Figure 26. Vue en perspective du complexe dimérique $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{L1})_4]$, **C12**.

Dans le complexe **C12**, les fonctions thioéthers libres sont engagées dans de nombreux recouvrements orbitaux. Ces contacts $S\cdots S$, compris entre 3.36 Å et 3.69 Å, organisent les complexes en un réseau tridimensionnel (fig. 27-28).



Figures 27. Vue en perspective de la première dimension de **C12**, générée par des interactions courte $S(9)\cdots S(10)$ de 3.512 Å, selon le plan (x,z)



Figures 28. Vue en perspective de l'organisation des complexes **C12** à l'état solide, selon le plan (y,z). Les contacts courts $S\cdots S$ inter-complexes inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals, sont représentés en pointillés : $S(4)\cdots S(6)$, 3.356 Å ; $S(9)\cdots S(5)$, 3.413 Å ; $S(1)\cdots S(10)$, 3.416 Å ; $S(4)\cdots S(8)$, 3.429 Å ; $S(2)\cdots S(10)$, 3.689 Å.

Le composé **C13** présente un motif $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2]$ très comparable à celui décrit précédemment. Mais contrairement à **L1** dans le complexe **C12**, le ligand **L2** adopte un mode de coordination pontant. La sphère de coordination de l'atome de cuivre, de géométrie tétraédrique distordue, est constituée de deux atomes de soufre de deux ligands, dont l'un se coordine par une fonction thiocarbonyle et l'autre par un groupement thioéther (fig. 29).

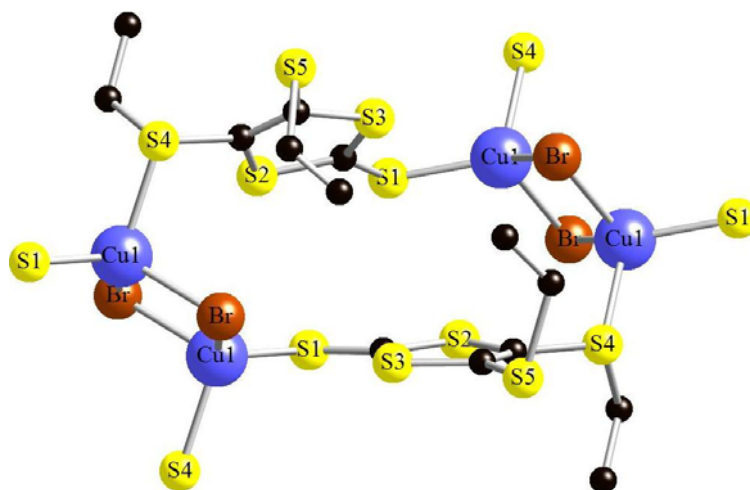


Figure 29. Vue du motif $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{L2})_2]$ montrant le mode pontant adopté par les ligands.

La nature pontante du ligand **L2** pourrait résulter de l'augmentation de densité électronique, au niveau des fonctions thioéthers par effet inductif donneur du groupement éthyle (supérieur à celui du méthyle). Les contributions pontantes relativement fortes de l'atome de brome ($d_{\text{Cu}(\mu\text{-Br})} = 2.487 \text{ \AA}$) et des atomes de soufre de **L2** ($\text{Cu-S}_{\text{C=S}} = 2.250$ et $\text{Cu-S}_{\text{thioéther}} = 2.361 \text{ \AA}$, tableau 13) conduisent à la formation d'un polymère de coordination 1-D présentant une structure en chaînette (fig. 30).

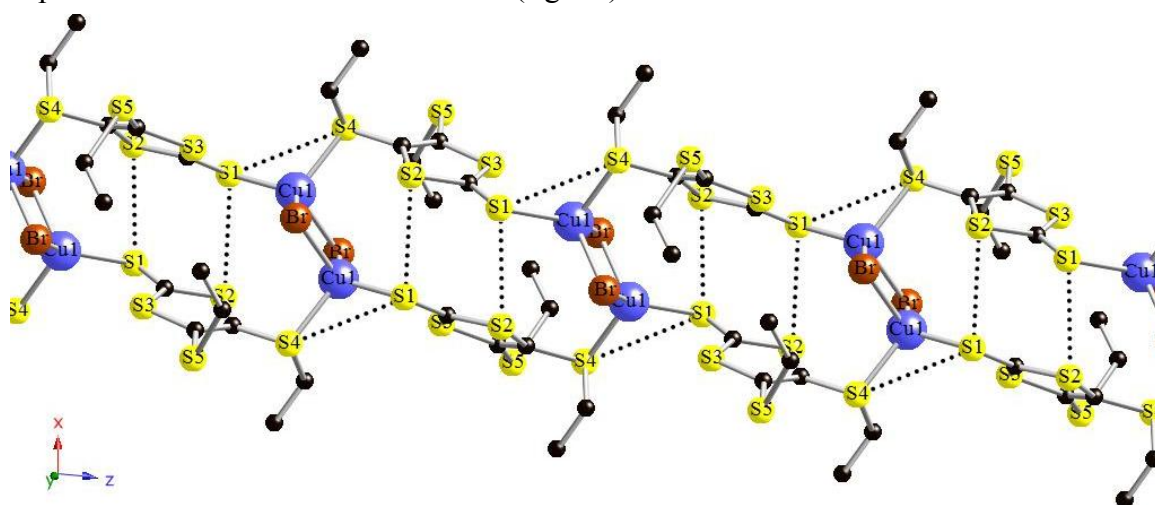


Figure 30. Propagation 1D de **C13** selon l'axe z . Les pointillés représentent les interactions de Van der Waals intra-chaînes : $\text{S}(1)\cdots\text{S}(2)$, $3.578 \text{ \AA}$ et $\text{S}(1)\cdots\text{S}(4)$, $3.708 \text{ \AA}$.

A l'état solide le métalpolymère **C13** ne présente pas d'interactions S...S inter-chaînes (fig. 31).

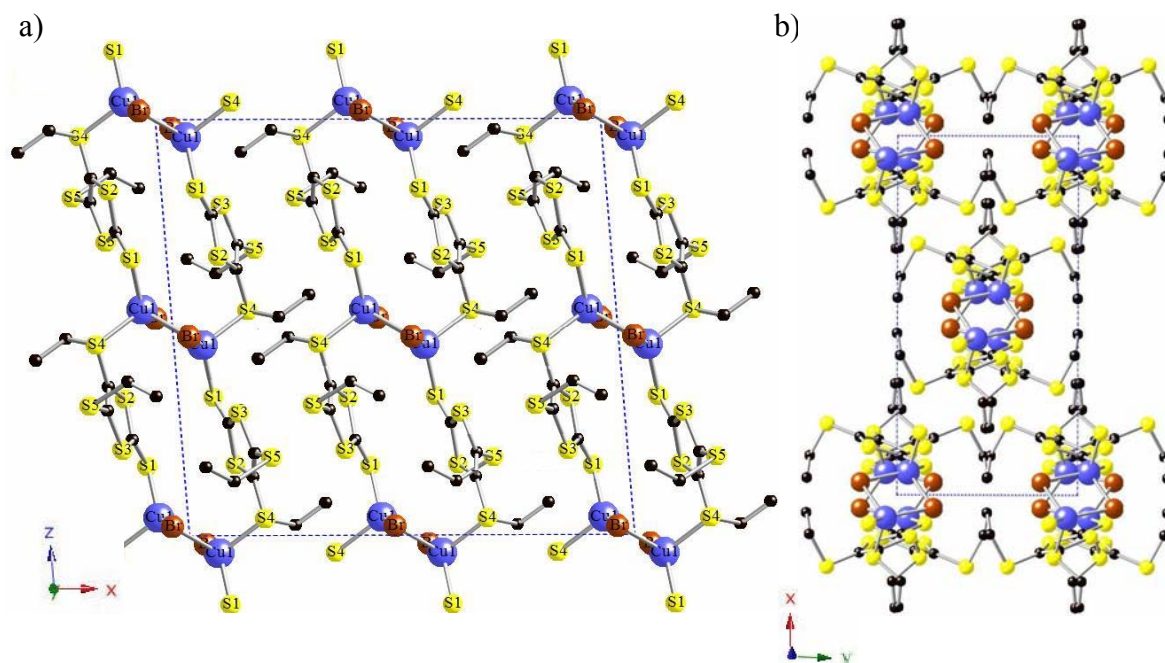


Figure 31. Vues en perspective de la maille cristallographique du polymère 1D $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\mu\text{-L2})_2]_n$, selon le plan (x,z) (a) et vue selon le plan (x, y) (b).

Des cristaux du composé **C14** ont été obtenus par refroidissement à + 4°C d'une solution de **C14** dans l'acétonitrile recouverte d'une couche d'éther diéthylique. La détermination de la structure par diffraction de RX a révélé la présence de deux atomes de cuivre cristallographiquement différents par molécule de **L2**. Les deux centres métalliques présentent des géométries tétraédriques déformées ($100.49 < \widehat{\text{Cu}(1)} < 116.71$; $97.79^\circ < \widehat{\text{Cu}(2)} < 116.06^\circ$). La sphère de coordination de chaque atome de cuivre est constituée de trois atomes d'iode et d'un atome de soufre S(1) soit d'une fonction thiocarbonyle dans le cas de Cu(1), soit d'un groupement thioéther impliquant l'atome de soufre S(4) pour Cu(2). L'unité centrosymétrique $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4(\mu\text{-L2})_2]$ se propage par des ligands iodo pontants de type $\mu_3\text{-I}$ qui génèrent la formation d'un polymère 1D (fig. 32). La chaîne d'iodure de cuivre $[\text{Cu}_2(\mu_3\text{-I})_2]_n$ présente une structure en échelle similaire à celle observée pour le composé $[\text{Cu}_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{L1})_2]_n$. Mais dans le composé **C14**, cette chaîne n'est pas stabilisée uniquement par les ligands iodo, puisque le ligand **L2** se lie sur deux atomes de cuivre de cette chaîne, l'un par la fonction thiocarbonyle et l'autre par un groupement thioéther. Le polymère en résultant présente une stoechiométrie de 2 pour 1 en métal. Les

séparations Cu(1)⋯Cu(2) et Cu(2)⋯Cu(2) respectivement 2.761 Å et 2.861 Å témoignent de la présence d'interactions cuprophiliques non négligeables (tableau 14).

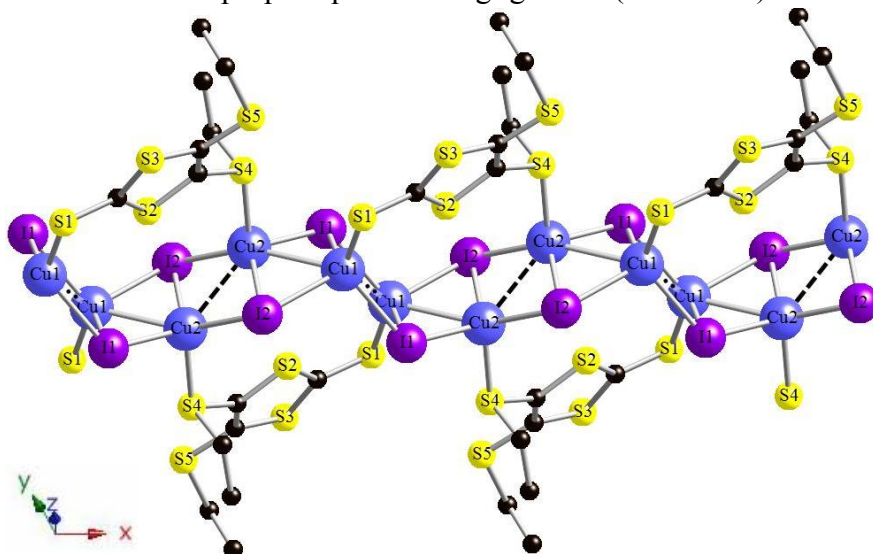


Figure 32. Vue en perspective de la propagation 1D du complexe **C14**, selon l'axe x.

La longueur de la liaison Cu(1)-S(1)_{C=S} de 2.310 Å est légèrement plus longue que celle mesurée dans [Cu₄I₄(L7)₄]²⁶ (2.293 Å). La liaison Cu(2)-S(4)_{thioéther} de 2.356 Å est, quant à elle, significativement plus courte que celles reportées dans les complexes [Cu₄I₄(L7)₄] et [Cu₂I₂(TTM-TTF*)]²⁷ (respectivement 2.431 et 2.396 Å). À l'état solide, l'atome de soufre S(5) de la fonction thioéther non impliquée dans la sphère de coordination du cuivre favorise la formation de contacts S⋯S qui orientent les chaînes de manière anti-parallèle (fig. 33).

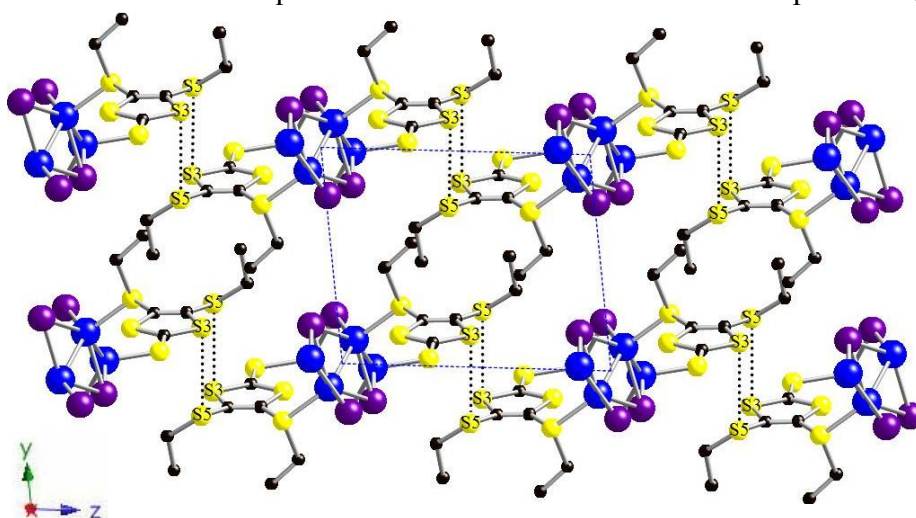


Figure 33. Vue en perspective selon le plan (y, z) du composé [Cu₄(μ₃-I)₄(μ-L2)₂]_n montrant les contacts S⋯S inter-chaînes : S(3)⋯S(5) et S(5)⋯S(3), 3.603 Å.

26 J. Dai, M. Munakata, L.-P. Wu, T. Kuroda-Sowa & Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 65.

27 K. Bruun, H. Endres & J. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **1988**, 43b, 224.

* TTM-TTF = tétrakis(méthylthio)tétrathiafulvalène

Cette étude sur la réactivité des ligands *Me₂dmit* et *Et₂dmit* vis-à-vis des halogénure de cuivre (I) a montré qu'indépendamment de la nature du ligand le bromure de cuivre (I) s'associe préférentiellement en dimère [Cu(μ -Br)]₂ et que l'iodure de cuivre (I) forme des polymères 1D via des ligands iodo pontants de type μ_3 . Néanmoins, les modes de coordination de **L1** et **L2** sont significativement différents. L'augmentation de la densité électronique au niveau des atomes de soufre des fonctions thioéthers, lorsqu'on substitue les groupements méthyles par des fragments éthyles, permet de moduler l'interaction métal-ligand. De plus, le caractère pontant de **L2** stabilise la chaîne de [CuI]_n et permet un rapprochement des centres d¹⁰...d¹⁰. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, la présence de contacts cuprophiliques dans un matériau lui confère, dans certains cas, des propriétés de luminescence. Par conséquent des analyses spectroscopiques seront à effectuer sur nos polymères afin de déterminer s'ils possèdent de telles caractéristiques photophysiques.

Tableau 12. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour [Cu₂(μ -Br)₂(**L1**)₄], **C12**.

Sphère de coordination du cuivre				
	Cu-S(1)	2.278(2)	Cu-Br#	2.643(1)
	Cu-S(6)	2.266(2)	Cu-Cu#	2.893(2)
	Cu-Br	2.479(1)	Br-Cu#	2.643(1)
	S(1)-Cu-Br	115.78(5)	S(1)-Cu-Cu#	118.45(6)
	S(1)-Cu-Br#	96.53(5)	S(6)-Cu-Cu#	116.59(6)
	S(6)-Cu-Br	113.52(5)	Br-Cu-Br#	111.30(4)
	S(6)-Cu-Br#	96.65(5)	Cu-Br-Cu#	68.70(4)
	S(6)-Cu-S(1)	119.26(7)		
Motifs <i>Me₂dmit</i>				
L1	S(1)-C(1)	1.667(6)	C(2)-C(3)	1.344(9)
	C(1)-S(2)	1.729(6)	C(2)-S(4)	1.745(6)
	C(1)-S(3)	1.701(6)	C(3)-S(5)	1.752(6)
	S(3)-C(3)	1.744(6)	S(4)-C(4)	1.785(7)
	S(2)-C(2)	1.746(1)	S(5)-C(6)	1.818(8)
	S(1)-C(1)-S(2)	120.6(4)	S(3)-C(3)-C(2)	115.6(5)
	S(1)-C(1)-S(3)	126.0(4)	C(2)-C(3)-S(5)	126.4(5)
	S(2)-C(1)-S(3)	113.3(3)	C(3)-C(2)-S(4)	124.4(5)
	C(1)-S(2)-C(2)	97.0(3)	C(2)-S(4)-C(4)	103.1(3)
	C(1)-S(3)-C(3)	97.9(3)	C(3)-S(5)-C(5)	101.3(3)
	S(2)-C(2)-C(3)	116.1(5)	C(1)-S(1)-Cu	111.5(2)
L1'	S(6)-C(6)	1.658(6)	C(7)-C(8)	1.349(9)
	C(6)-S(8)	1.734(6)	C(7)-S(9)	1.740(6)
	C(6)-S(6)	1.707(6)	C(8)-S(10)	1.751(6)
	S(7)-C(7)	1.749(6)	S(9)-C(9)	1.793(7)
	S(8)-C(8)	1.740(6)	S(10)-C(10)	1.809(1)
	S(6)-C(6)-S(7)	122.6(3)	S(8)-C(8)-C(7)	116.2(4)
	S(6)-C(6)-S(8)	124.0(4)	C(7)-C(8)-S(10)	125.9(5)
	S(7)-C(6)-S(8)	113.4(3)	C(8)-C(7)-S(9)	123.5(5)
	C(6)-S(7)-C(7)	97.0(3)	C(7)-S(9)-C(9)	102.5(3)
	C(6)-S(8)-C(8)	97.7(3)	C(8)-S(10)-C(10)	98.5(3)

Tableau 13. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés [$\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2(\mu\text{-L2})_2\}_n$, **C13**.

Sphère de coordination des atomes de cuivre			
Cu-S(1)	2.250(3)	Cu-Br#	2.487(2)
Cu-S(4)	2.361(2)	Br-Cu#	2.487(2)
Cu-Br	2.441(2)	Cu-Cu#	3.009(2)
S(1)-Cu-Br	121.85(4)	Cu-Br-Cu#	75.27(6)
S(1)-Cu-Br#	110.72(6)	Cu-Br#-Cu#	75.27(6)
S(1)-Cu-Cu#	136.09(5)	Br-Cu-Br#	104.73(6)
S(1)-Cu-S(4)	107.07(8)	Br-Cu-Cu#	53.05(2)
S(4)-Cu-Br	108.60(4)	Br#-Cu-Cu#	51.68(6)
S(4)-Cu-Br#	102.16(8)	C(1)-S(1)-Cu	104.66(2)
S(4)-Cu-Cu#	115.65(9)	C(2)-S(4)-Cu	108.26(6)
Motif Et_2dmit			
S(1)-C(1)	1.665(3)	C(2)-C(3)	1.341(5)
C(1)-S(2)	1.722(4)	C(2)-S(4)	1.760(4)
C(1)-S(3)	1.712(4)	C(3)-S(5)	1.752(4)
S(3)-C(3)	1.754(4)	S(4)-C(4)	1.821(4)
S(2)-C(2)	1.744(3)	S(5)-C(6)	1.985(8)
S(1)-C(1)-S(2)	120.8(2)	S(3)-C(3)-C(2)	116.2(2)
S(1)-C(1)-S(3)	125.7(2)	C(2)-C(3)-S(5)	126.0(2)
S(2)-C(1)-S(3)	113.5(7)	C(3)-C(2)-S(4)	124.3(3)
C(1)-S(2)-C(2)	97.4(2)	C(2)-S(4)-C(4)	101.7(2)
C(1)-S(3)-C(3)	97.1(2)	C(3)-S(5)-C(6)	98.4(2)
S(2)-C(2)-C(3)	115.7(2)		

Tableau 14. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés [$\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4(\mu\text{-L2})_2\}_n$, **C14**

Sphère de coordination des atomes de cuivre			
Cu(1)-S(1)	2.310(4)	Cu(2)-S(4)	2.358(4)
Cu(1)-I(1)	2.668(2)	Cu(2)-I(2)	2.618(2)
Cu(1)-I(1)#	2.677(2)	Cu(2)-I(2)#	2.645(2)
Cu(1)-I(2)#	2.724(2)	Cu(2)-I(1)#	2.666(2)
Cu(1)-Cu(2)#	2.761(2)	Cu(2)-Cu(1)#	2.761(2)
Cu(1)-Cu(1)#	3.075	Cu(2)-Cu(2)#	2.861(3)
S(1)-Cu(1)-I(1)	116.73(1)	S(4)-Cu(2)-I(2)	109.10(1)
S(1)-Cu(1)-I(1)#	113.34(1)	S(4)-Cu(2)-I(2)#	109.13(1)
S(1)-Cu(1)-I(2)#	100.50(1)	S(4)-Cu(2)-I(1)#	97.80(1)
I(1)-Cu(1)-I(1)#	109.72(7)	I(2)-Cu(2)-I(2)#	114.16(7)
I(1)-Cu(1)-I(2)#	112.46(7)	I(2)-Cu(2)-I(1)#	116.04(7)
I(1)#-Cu(1)-I(2)#	102.94(7)	I(2)#-Cu(2)-I(1)#	109.25(7)
C(1)-S(1)-Cu(1)	105.50(5)	C(2)-S(4)-Cu(2)	108.86(4)
Motif Et_2dmit			
S(1)-C(1)	1.669(1)	C(2)-C(3)	1.339(2)
C(1)-S(2)	1.721(2)	C(2)-S(4)	1.787(1)
C(1)-S(3)	1.735(1)	C(3)-S(5)	1.760(1)
S(3)-C(3)	1.739(1)	S(4)-C(4)	1.822(2)
S(2)-C(2)	1.752(1)	S(5)-C(6)	1.805(2)
S(1)-C(1)-S(2)	112.42(1)	S(3)-C(3)-C(2)	114.87(8)
S(1)-C(1)-S(3)	123.35(9)	C(2)-C(3)-S(5)	123.49(9)
S(2)-C(1)-S(3)	114.04(7)	C(3)-C(2)-S(4)	124.93(8)
C(1)-S(2)-C(2)	95.52(6)	C(2)-S(4)-C(4)	100.60(7)
C(1)-S(3)-C(3)	97.18(6)	C(3)-S(5)-C(6)	103.09(6)
S(2)-C(2)-C(3)	118.18(9)		

5. Étude de la réactivité de L1 envers des complexes bimétalliques dinucléaires

A notre connaissance, le mode de coordination des ligands purement soufré de type R_2dmit a été étudié uniquement sur des métaux situés bien à droite du tableau périodique (structure électronique d^n avec $n \geq 8$). La préférence pour la fonction thiocarbonyle comme site de coordination est-elle vérifiée sur des métaux de transition de caractère moins mou, telle était la question à laquelle nous souhaitions apporter des éléments de réponse. Au cours de ce travail, nous avons étudié la réactivité du ligand Me_2dmit sur des précurseurs à base de Rh (III) (d^6), Ru (II) (d^6) et Re (I) (d^5).

Le dimère de ruthénium $[RuCl(\mu-Cl)(CO)_3]_2$ est connu pour se scinder assez facilement en présence de divers nucléophiles tels que les phosphines et le *DMSO* pour donner des complexes à 18 électrons du type $[RuCl_2(CO)_3L]$ (L =nucléophile).²⁸ Cependant, la substitution des ligands carbonyls a déjà été observée après addition de phosphines ce qui génère des complexes dans lesquels le squelette $Ru(\mu-Cl)_2Ru$ est conservé.²⁹ Dans le cas des thioéthers, la formation d'un adduit avec le 2,5-tétrahydrothiophène a été reporté par Sanger *et al.*³⁰ De plus, des études menées au sein de notre laboratoire sur la réactivité du dithioéther $(PhSCH_2)_2Si_2Me_4$ ont permis de caractériser par diffraction des RX le composé *fac*- $[\{RuCl_2(CO)_3\}_2\{\mu-(PhSCH_2)_2Si_2Me_4\}]$, dans lequel les fragments métalliques sont pontés par les fonctions thioéthers (schéma 19).³¹ Ce même ligand réagit avec le dimère $[Re(\mu-Br)(CO)_3THF]_2$ pour conduire en fonction de la stoechiométrie métal/ligand 1/2 ou 1/1, au macrocycle *fac*- $[\{ReBr(CO)_3\}_2\{\mu-(PhSCH_2)_2Si_2Me_4\}]_2$ ou au mésocycle *fac*- $[\{Re(\mu-Br)(CO)_3\}_2\{\mu-(PhSCH_2)_2Si_2Me_4\}]$. Ce résultat suggère que la substitution du ligand *THF* est préférée au clivage du pont bromo.

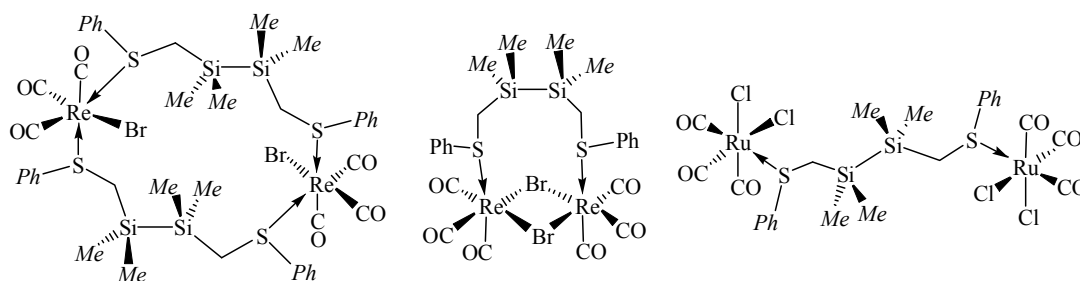


Schéma 19.

28 E. Benedetti, G. Braca, G. Sbrana, F. Salvetti & B. Grassi, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 37, 361.

29 M. Knorr, P. Braunstein, A. Messaoudi, A. Tiripicchio & F. Ugozzoli, *J. Clust. Sci.*, **2007**, 18, 289.

30 A. R. Sanger & R. W. Day, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 62, 99.

31 H. N. Peindy, F. Guyon, I. Jourdain, M. Knorr, Daniel Schilbach & Carsten Strohmann, *Organometallics*, **2006**, 25, 1472.

Il nous paraissait intéressant d'étudier la réactivité du ligand **L1** sur ces dimères de ruthénium et de rhénium ainsi que sur le dimère de rhodium $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\eta^5\text{-Cp}^*)]_2$. La structure du ligand **L1** permettait d'envisager la formation de complexes moléculaires ou d'édifices polymériques.

5.1. Synthèse et caractérisation de complexes moléculaires de Ru(II) et de Rh(III)

Les complexes $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{L1})]$ (**C15**) et $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{L1})]$ (**C16**) ont été obtenus en faisant réagir, dans un solvant halogéné à température ambiante, deux équivalents du ligand soufré **L1**, respectivement, sur les précurseurs dinucléaires $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ et $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)]_2$ (schéma 18). Après traitement, **C15** est isolé sous forme d'une poudre microcristalline orange et **C16** est cristallisé à chaud dans une solution d'acétonitrile. Ces deux complexes sont stables à l'air.

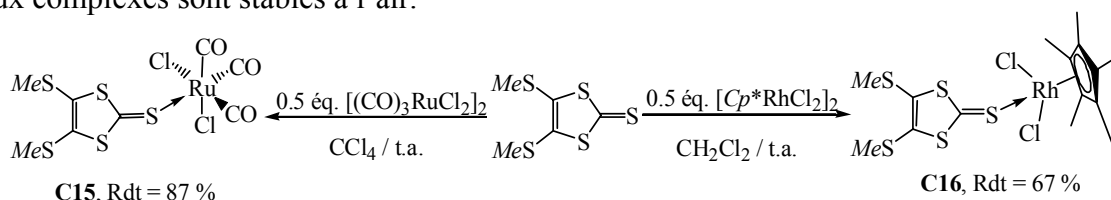


Schéma 18.

Le suivi IR de la formation de **C15** montre que les ponts chloro du complexe $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{CO})_3]_2$ sont quantitativement clivés générant le composé *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{L1})]$. Les trois vibrations $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ du précurseur dimérique à 2139, 2081 et 2075 cm^{-1} sont complètement remplacées après une heure de réaction par trois nouvelles vibrations déplacées de manière bathochrome à 2129, 2070 et 2048 cm^{-1} (fig. 34). Notons que l'intensité et la position des bandes des ligands carbonyls sont similaires à celles mesurées pour le complexe *fac*- $[\{\text{RuCl}_2(\text{CO})_3\}_2\{\mu\text{-(PhSCH}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_4\}]$.

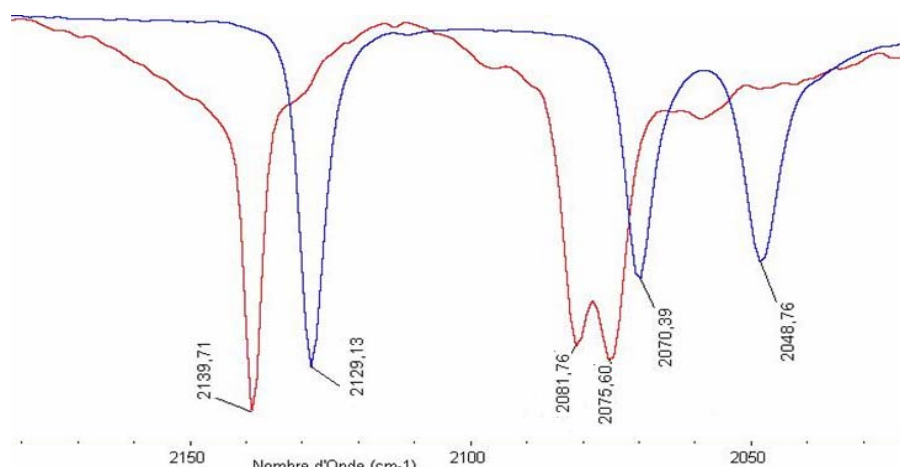


Figure 34. Spectre IR des complexes $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ (rouge) et $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3(\text{L1})]$ (bleu) dans la région des ligands carbonyls 2200-2000 cm^{-1} (CCl_4).

En phase solide, la vibration de la liaison thiocarbonyle apparaît à 1023 cm^{-1} . Cette fréquence $\nu_{\text{C=S}}$ indique une complexation du ligand sur le fragment métallique par l'atome de soufre de la liaison C=S. Lorsqu'il est enregistré dans le bromure de potassium, le spectre IR de **C15** présente six bandes de vibrations $\nu_{(\text{C=O})}$ à 2127 , 2073 , 2066 , 2054 , 2039 et 2035 cm^{-1} (fig. 35). Ce phénomène peut s'expliquer par une réaction de métathèse, au cours de laquelle un ou deux ligands chloro du complexe sont substitués par des ions bromures. Ainsi, le spectre correspond à un mélange des complexes $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3(\text{L1})]$, $[\text{RuBrCl}(\text{CO})_3(\text{L1})]$ et $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_3(\text{L1})]$ dans des proportions indéfinies.

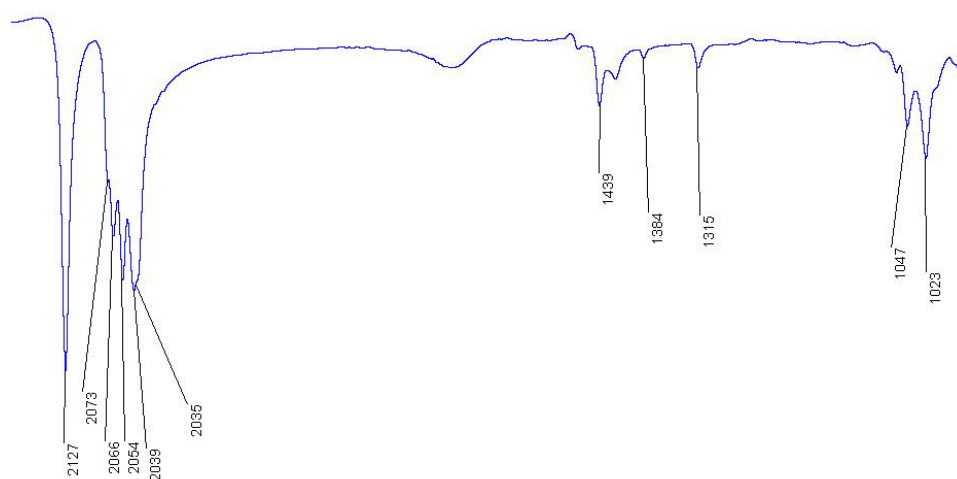


Figure 35. Spectre IR du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3(\text{L1})]$ enregistré dans le KBr.

La structure du complexe de rhodium (III) **C16** a été établie sans ambiguïté par diffraction des RX (fig. 36). La distance qui sépare l'atome de rhodium du centre du cyclopentadiényle est de 1.783 Å . Le métal est au centre d'une géométrie "three-legged piano stool". La longueur de la liaison Rh-S de 2.396 Å n'est que légèrement plus longue que celles reportées dans la littérature pour les complexes dithiolènes $[\text{RhCp}^*(\text{dmit})]$ (2.357 et 2.377 Å) et $[\text{RhCp}^*\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}]$ (2.345 et 2.346 Å) (tableau 15).³²⁻³³

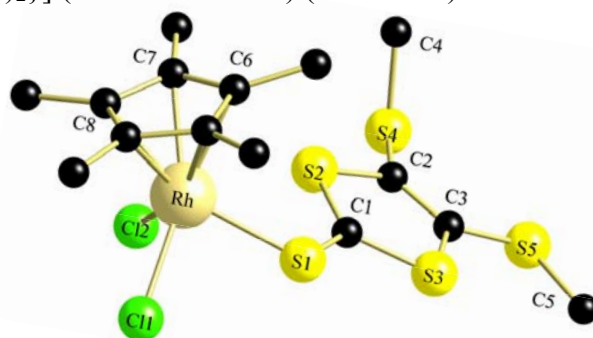


Figure 36. Structure moléculaire du complexe $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{L1})]$.

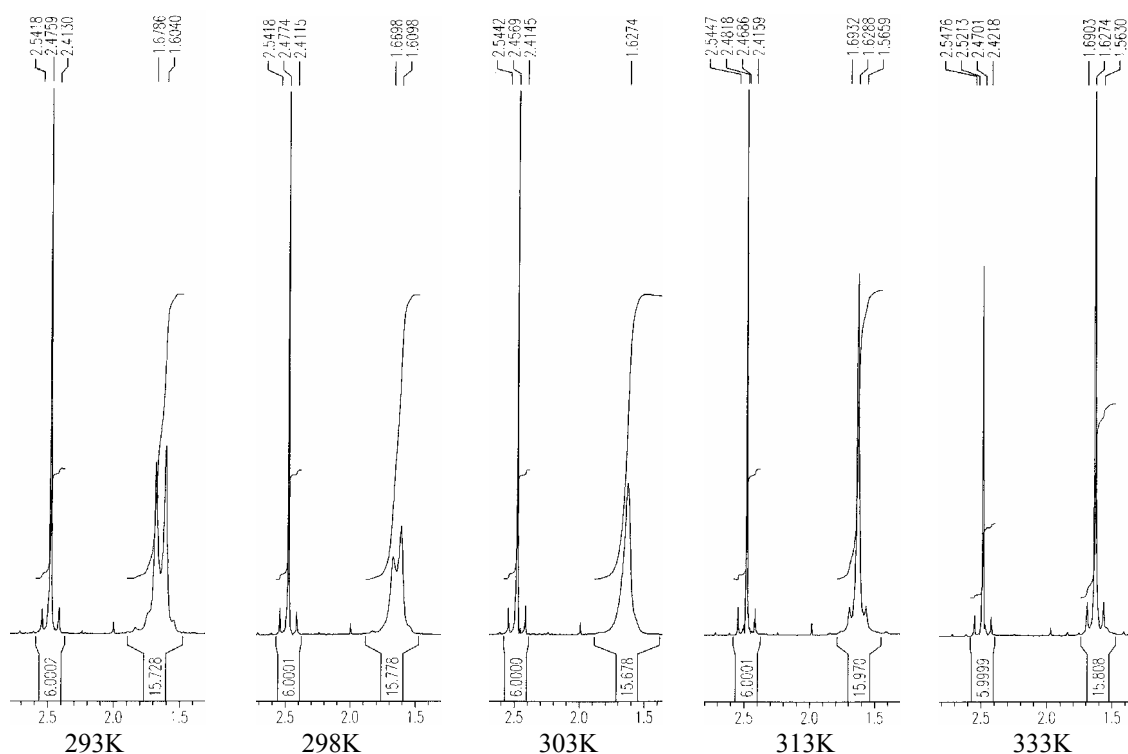
32 K. Kawabata, M. Nakano, H. Tamura & G. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 405.

33 R. Ziessel, M.-T Youinou, F. Balegroune & D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 441, 143.

Tableau 15. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **C16**.

Sphère de coordination du rhodium			
Rh-S(1)	2.396(1)	Rh-Cl(1)	2.415(2)
Rh-Cp*	2.140(5) to 2.166(5)	Rh-Cl(2)	2.413(2)
Cl(1)-Rh-Cl(2)	90.02(6)	S(1)-Rh-Cp*	94.96(1) to 158.71(2)
Cl(1)-Rh-S(1)	84.34(5)	Cl(1)-Rh-Cp*	91.68(2) to 152.87(2)
Cl(2)-Rh-S(1)	92.93(5)	Cl(2)-Rh-Cp*	92.93(5) to 159.72(2)
Motif Me_2dmit			
S(1)-C(1)	1.666(5)	C(2)-C(3)	1.355(7)
C(1)-S(2)	1.708(5)	C(2)-S(4)	1.753(5)
C(1)-S(3)	1.736(5)	C(3)-S(5)	1.741(5)
S(3)-C(3)	1.745(5)	S(5)-C(5)	1.768(6)
S(2)-C(2)	1.754(5)	S(4)-C(4)	1.795(7)
S(1)-C(1)-S(2)	127.34(3)	S(3)-C(3)-C(2)	115.17(4)
S(1)-C(1)-S(3)	119.00(3)	C(2)-C(3)-S(5)	122.67(4)
S(2)-C(1)-S(3)	113.62(3)	C(3)-C(2)-S(4)	123.79(4)
S(2)-C(2)-C(3)	116.59(4)	C(1)-S(1)-Rh	113.67(2)

Une analyse RMN ^1H à température variable du composé **C16** a montré que les espèces $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{L1})]$ et $[\text{RhCl}(\mu^2\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$ coexistent en solution dans un équilibre dépendant de la température. A 293 K, le spectre RMN proton consiste en un singulet à 2.48 ppm, correspondant à la résonance des groupements méthyles, et en deux singulets pour les méthyles du ligand Cp^* à 1.68 et 1.60 ppm, attribuables respectivement aux complexes **C16** et $[\text{RhCl}(\mu^2\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$. A 333 K un signal unique est présent à 1.63 ppm pour les protons du ligand cyclopentadiényle. Ceci indique que le processus de complexation/décomplexation est suffisamment rapide à cette température pour qu'un seul signal moyenné soit observable (fig. 37).

**Figure 37.** Spectres RMN ^1H de **C16** enregistrés à température variables.

5.2. Réactivité de L1 sur le complexe $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$: incertitude quant au mode de coordination du ligand.

Le ligand **L1** réagit dans le dichlorométhane avec le dimère $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ dans un ratio molaire 2:1 pour former une poudre de couleur jaune avec un rendement de 75%. La stoechiométrie rhénium/**L1** de 1/1 pour le composé obtenu (**C17**) a été déterminée par une analyse élémentaire. De façon surprenante, la fréquence de la fonction thione dans le complexe **C17** (1082 cm^{-1}) est plus élevée que celle du ligand libre (1057 cm^{-1}). Bien que le composé soit peu soluble dans le CDCl_3 , une analyse RMN ^1H dans ce solvant montre à 298 K la présence à 3.10 ppm d'un signal élargi qui s'affine lorsque le spectre est enregistré à 333 K (fig. 38). Ce signal est attribué à un groupement méthyl d'une fonction thioéther coordonnée sur le rhénium. Nous supposons qu'il existe, en solution, la présence d'un équilibre de complexation/décomplexation du rhénium d'une fonction thioéther à l'autre. Cet échange, lent à 298 K et rapide à 333 K, expliquerait l'allure des signaux.

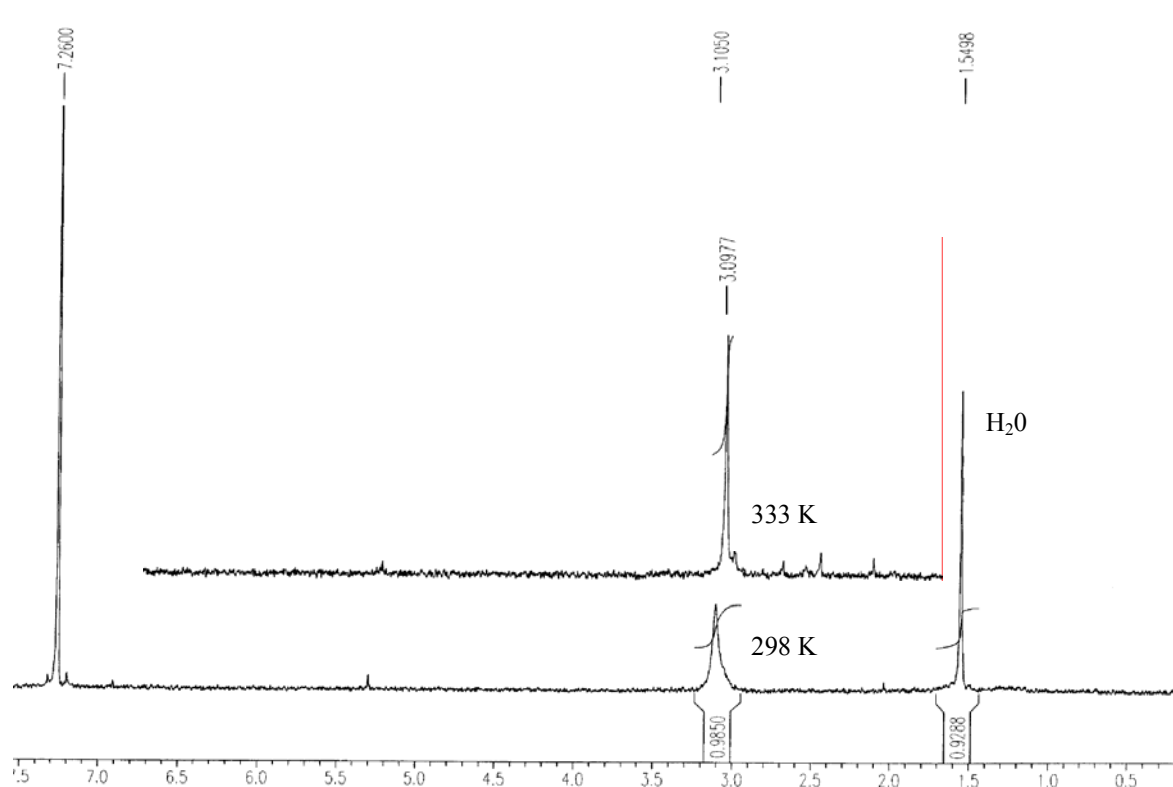
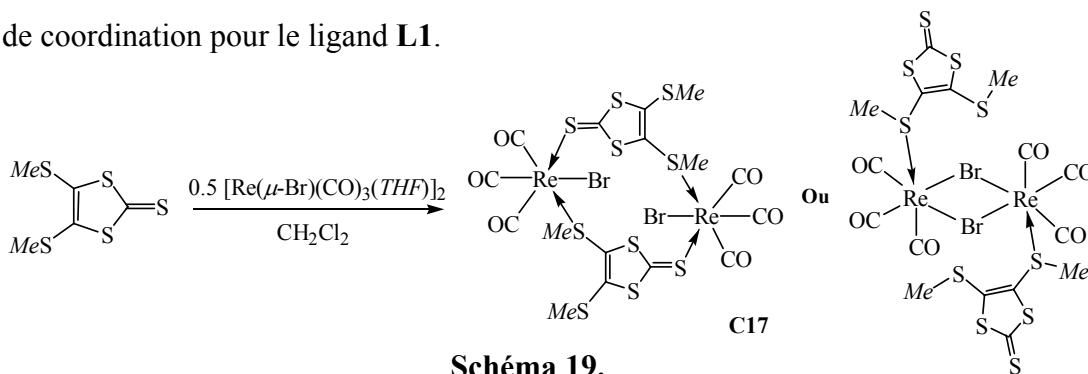


Figure 38. Spectres RMN ^1H (CDCl_3) de **C17** enregistrés à 298 K (en bas) et 333 K (en haut).

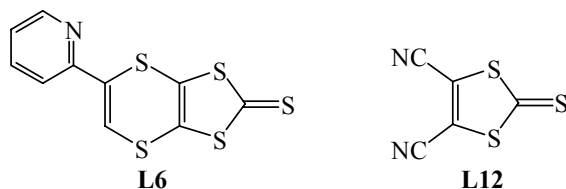
Sur la base de ces résultats, nous proposons pour le composé **C17** une structure dimérique de formule $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\mu\text{-L1})]_2$ ou $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{L1})]_2$ (schéma 19). Cependant,

nous ne pouvons exclure la formation d'édifices oligomériques qui présenteraient le même mode de coordination pour le ligand **L1**.



6. Ligands azotés au motif “1,3-dithiole-2-thione” : de nouveaux tectons potentiels pour l’assemblage de métallopolyères

La précédente étude a mis en évidence que les ligands R_2dmit ($R = \text{alkyl}$) peuvent complexer certains centres métalliques présentant un caractère d'acide intermédiaire entre dur et mou selon la classification de Lewis. En effet, nous avons vu que le ligand Me_2dmit réagit sur des complexes dimériques de ruthénium (II), de rhodium (III) et de rhénium (I). Néanmoins, la coordination du ligand est facilitée dans ce cas par la rupture de pont halogéno ($\mu\text{-X}$) ou la perte d'un ligand labile. Avec certains sels de métaux de transition “durs” tels que le triflate de cuivre (II) et le trichlorure d'indium (III), les ligands purement soufrés ne présentent aucune réactivité. L'utilisation des ligands **L6** et **L12** incorporant des fonctions azotées (nitrile ou pyridinyle, schéma 20) peut être une alternative pour remédier à ce manque de réactivité. Afin de connaître leur pouvoir coordinant, nous avons commencé cette étude en les associant à des métaux présentant une structure électronique de sous-couche d pleine, en particulier le cuivre(I) et l'argent(I).



Le ligand 4,5-dicyano-1,3-dithiole-2-thione **L12** a été mis en réaction avec du nitrate d'argent (I) et de l'iodure de cuivre (I). Bien que les analyses IR des produits obtenus révèlent la coordination effective à la fois des groupements nitriles et de la fonction thiocarbonyl sur les centres métalliques, l'insolubilité des composés dans la plupart des solvants usuels, a

restreint notre étude. Nous nous sommes heurtés au même problème avec le ligand (2-Py)-VDT-DTT³⁴ **L6**. Néanmoins un métallopolymère de formule $[\text{Ag}(\mu\text{-L10})(\text{OTf})]_n$ (**C18**), obtenu par réaction dans le toluène du composé **L12** sur un équivalent de triflate d'argent (I), a pu être entièrement caractérisé (schéma 21).

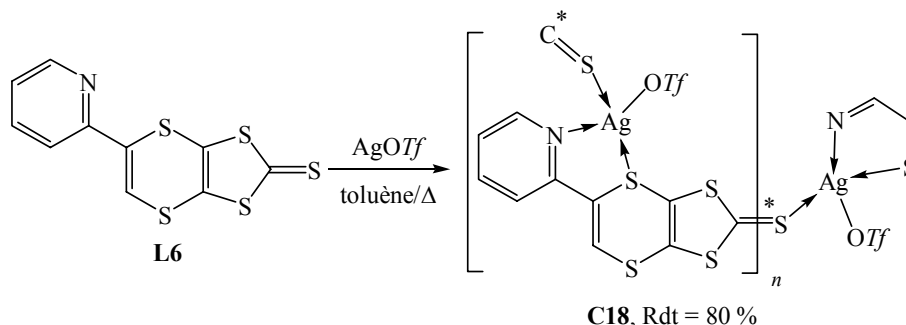


Schéma 21.

Dans le complexe **C18**, la fréquence de vibration mesurée à 1047 cm^{-1} , attribuée à la liaison C=S, traduit un mode de coordination impliquant la fonction thiocarbonyle ($\nu_{\text{C=S}} = 1076\text{ cm}^{-1}$ pour **L6** non complexé). La structure du complexe d'argent (I) **C18**, établie par diffraction des RX, montre que l'atome d'argent est coordonné par trois atomes provenant de fonctions différentes : deux atomes de soufre, l'un d'une liaison thiocarbonyle et l'autre d'une fonction thioéther, et un atome d'azote (fig. 39). Le métal est au centre d'une géométrie tétraédrique déformée avec des angles S-Ag-S, N-Ag-S, N-Ag-S et O-Ag-S compris entre 75.72° et 144.34° (tableau 16).

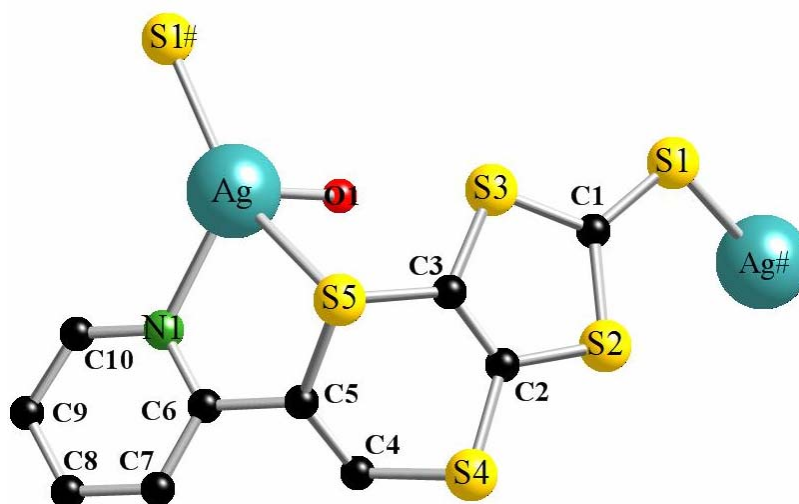


Figure 39. Sphère de coordination de l'atome d'Ag(I) du fragment $[\text{Ag}(\text{OTf})(\text{L10})]$.

Pour plus de clarté, seul l'atome d'oxygène du ligand triflate est représenté.

³⁴ (2-Py)-VDT-DTT = 4,5-[(pyridin-2-yl)vinylèneedithio]-1,3-dithiole-2-thione.

La coordination de l'atome de soufre de la fonction thiocarbonyle combinée à celle du fragment bidentate, constitué des groupements pyridin-2-yl et thioéther ($d_{\text{Ag-S}} = 2.676 \text{ \AA}$) d'une molécule voisine, conduit à la formation d'un polymère monodimensionnel de formule $\{[\text{Ag}(\mu\text{-L10})(\text{OTf})]\}_n$ (fig. 40). La longueur de la liaison $\text{Ag-S}_{\text{C=S}}$ de $2.430 \text{ \AA}$ est similaire à celle mesurée dans le composé $[\text{Ag}(\text{L1})\text{OTf}]$ (**C8**, $2.431 \text{ \AA}$). Le caractère pontant adopté par le ligand est favorisé par la présence d'un groupement pyridinyl qui apporte une grande stabilité à l'édifice ($d_{\text{Ag-N}} = 2.282 \text{ \AA}$).

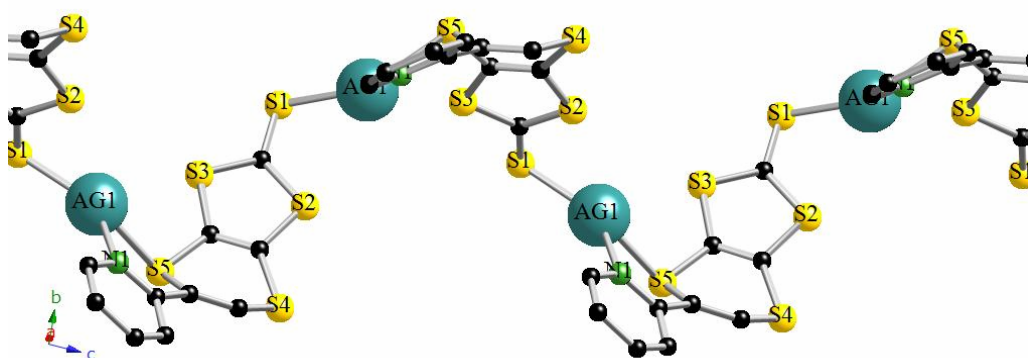


Figure 40. Vue en perspective de la propagation 1D de **C18** selon l'axe c.

Les nombreux contacts courts $\text{S}\cdots\text{S}$ inter-chaînes organisent le composé **C18** dans un réseau supramoléculaire bi-dimensionnel (fig. 41).

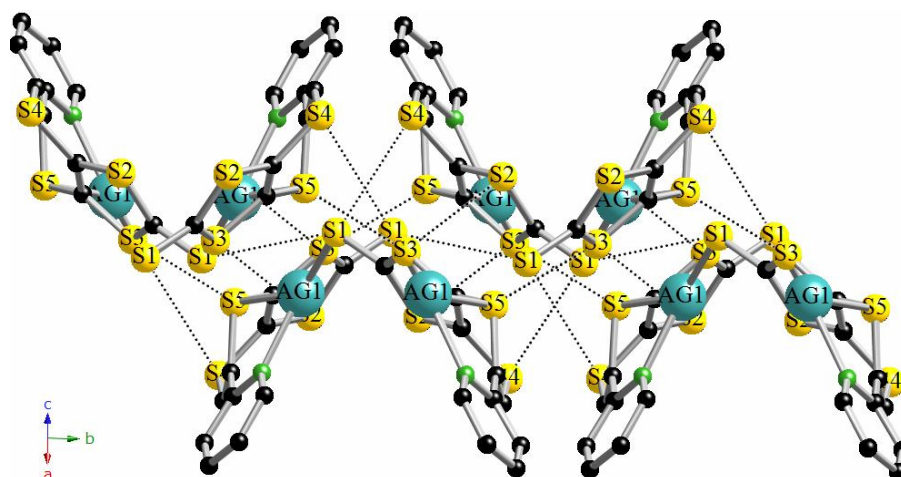
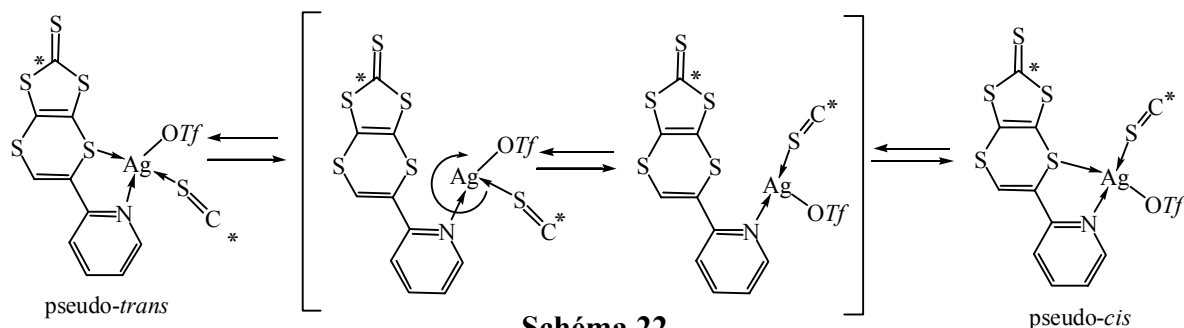


Figure 41. Vue en perspective de la formation du réseau supramoléculaire 2D selon l'axe b. montrant en pointillés les contacts courts inter-chaînes : $\text{S}(3)\cdots\text{S}(5)$; $3.506 \text{ \AA}$, $\text{S}(1)\cdots\text{S}(1)$; $3.508 \text{ \AA}$, $\text{S}(1)\cdots\text{S}(4)$; $3.628 \text{ \AA}$ et $\text{S}(2)\cdots\text{S}(3)$; $3.681 \text{ \AA}$.

Tableau 16. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés pour **C18**.

Sphère de coordination des atomes d'argent			
Ag(1)-N(1)	2.282(3)	Ag(1)-O(1)	2.519(2)
Ag(1)-S(1)#	2.430(9)	Ag(1)-S(5)	2.677(1)
S(1)#-Ag(1)-S(5)	144.34(3)	O(1)-Ag(1)-S(5)	93.62(6)
N(1)-Ag(1)-S(5)	75.72(7)	N(1)-Ag(1)-O(1)	102.44(9)
N(1)-Ag(1)-S(1)#	129.32(7)	S(1)#-Ag(1)-O(1)	102.82(6)
Ligand L10 complexé			
C(1)-S(1)	1.668(3)	C(4)-S(4)	1.748(3)
C(1)-S(3)	1.708(3)	C(5)-S(5)	1.781(3)
C(1)-S(2)	1.712(3)	C(2)-C(3)	1.332(4)
C(2)-S(2)	1.736(3)	C(4)-C(5)	1.332(5)
C(2)-S(4)	1.748(3)	C(5)-C(6)	1.483(5)
C(3)-S(3)	1.723(3)	C(6)-N(1)	1.337(4)
C(3)-S(5)	1.754(3)	C(10)-N(1)	1.349(4)
S(1)-C(1)-S(3)	121.91(18)	S(3)-C(3)-S(5)	121.35(17)
S(1)-C(1)-S(2)	124.47(19)	C(5)-C(4)-S(4)	125.5(3)
S(3)-C(1)-S(2)	113.61(17)	C(4)-C(5)-C(6)	122.4(3)
C(3)-C(2)-S(2)	116.2(2)	C(4)-C(5)-S(5)	120.2(3)
C(3)-C(2)-S(4)	124.1(2)	C(6)-C(5)-S(5)	117.2(2)
S(2)-C(2)-S(4)	119.59(17)	N(1)-C(6)-C(5)	118.4(3)
C(2)-C(3)-S(3)	116.3(2)	N(1)-C(10)-C(9)	122.8(3)
C(2)-C(3)-S(5)	122.2(2)	C(6)-N(1)-C(10)	118.5(3)

L'analyse RMN ^1H de **C18**, enregistré dans le CDCl_3 , montre la présence d'une duplication de tous les signaux des protons du complexe indiquant la coexistence de deux espèces (fig. 38). Elles sont différentes du ligand libre. La coordination a pour effet un déblindage compris entre 0.30 ppm et 0.45 ppm au niveau des hydrogènes de l'hétérocycle azoté et un déblindage de 0.15 ppm du proton vinylique. Nous présumons que l'interaction Ag-S_{thioéther} est suffisamment faible pour qu'en solution une "isomérisation" se produise selon l'équilibre présenté schéma 22. La géométrie pseudo-tétraédrique autour de l'atome d'argent conduit à un mélange d'espèces diastéréotopiques pseudo-*cis* / pseudo-*trans*.



Lorsque le produit est laissé en solution dans le CDCl_3 pendant une semaine, nous observons un déblindage de 0.20 ppm du signal correspondant au proton vinylique H_a du complexe **C18**. Nous attribuons ce phénomène à un réarrangement du complexe

correspondant à la formation des produits thermodynamiques, se différenciant des produits cinétiques par la fonction thioéther impliquée dans la liaison métal-ligand (fig. 42).

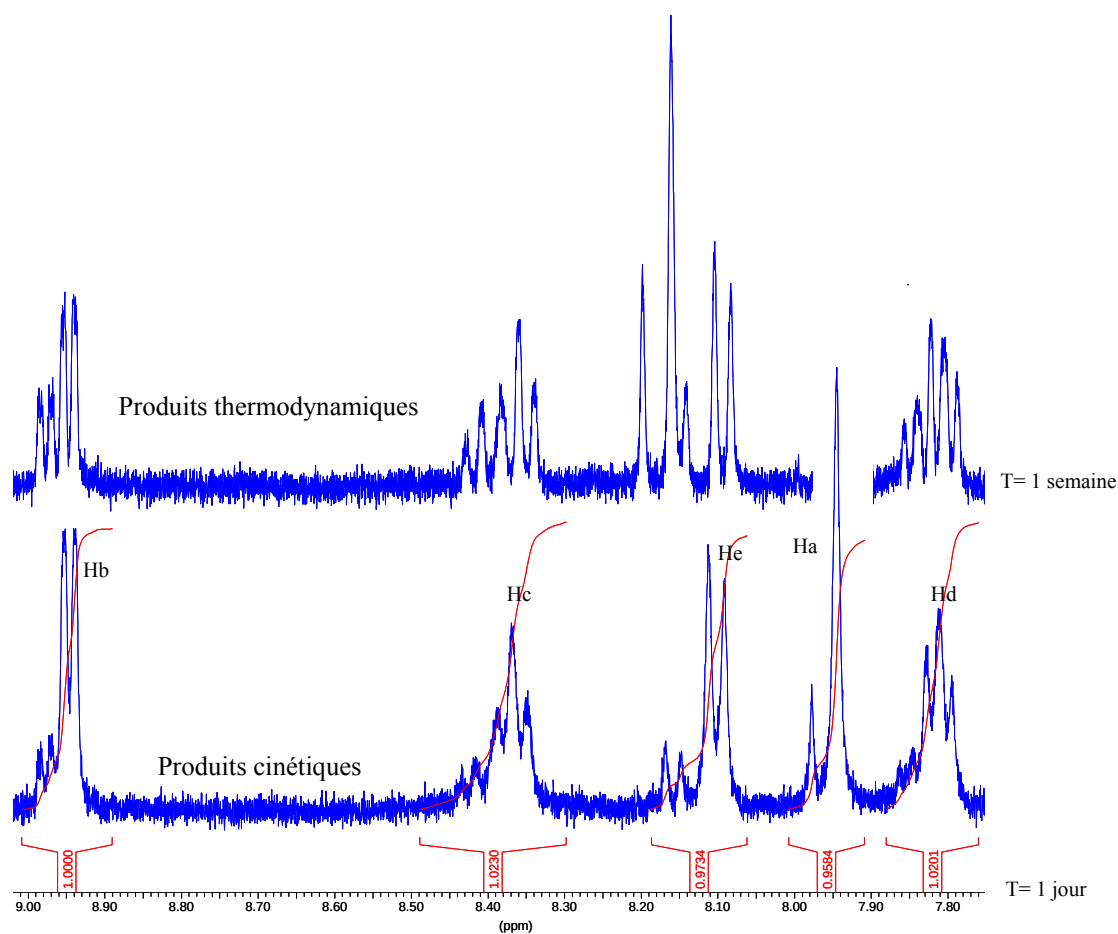


Figure 42. Spectres RMN ^1H de **C16** enregistrés à T=1 jour (en bas) et T=1 semaine (en haut).

Une analyse RMN ^1H , à température variable enregistrée de 298 K à 333 K, montre que les produits thermodynamiques sont progressivement remplacés par les produits cinétiques quand la température augmente (schéma 23).

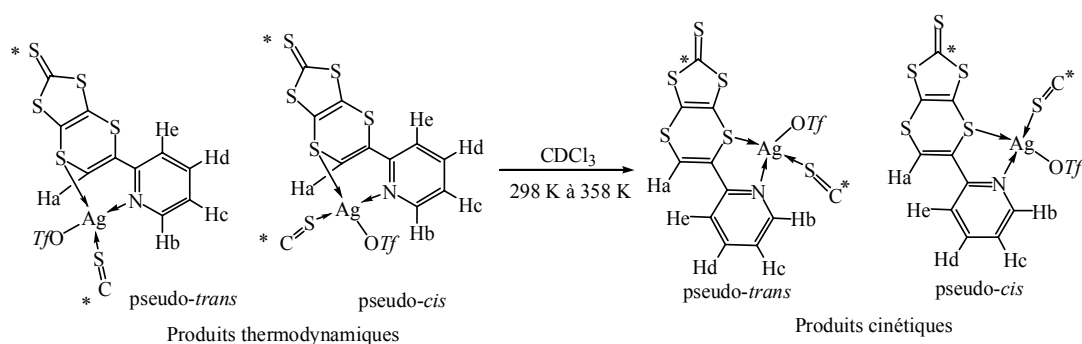


Schéma 23.

7. Conclusion et perspectives

Les ligands *Me*₂*dmit* **L1** et *Et*₂*dmit* **L2** associés à divers centres métalliques, à caractère plutôt “mou” [Hg(II), Cu(I), Ag(I) et Au(I)] ou “intermédiaire” [Re(I), Ru(II) et Rh(III)], et dans différents modes de coordination, monodentate ou pontant (μ_2 ou μ_3), nous ont permis de décrire une quinzaine de nouvelles structures. Polymériques ou moléculaires, celles-ci sont auto-assemblées via des liaisons de coordination et organisées dans des réseaux supramoléculaires.

Les facteurs qui gouvernent la structure de ces édifices à l'état solide sont subtils. Néanmoins, nous avons montré que dans le cas des halogénures de mercure (II) et de cuivre (I), l'assemblage primaire des matériaux est principalement déterminé par la nature du fragment métallique métallique. En effet, les halogénures de mercure s'associent préférentiellement en polymère de type [HgX₂]_n, l'iodure de cuivre en chaîne de [Cu₄I₄]_n et le bromure de cuivre en dimère [CuBr]₂. Toutefois, l'architecture supramoléculaire de ces matériaux est influencée par la nature du ligand (présence de contacts S...S intermoléculaires). Les interactions métal-ligand peuvent être modulées en fonction de la nature du groupement alkyl du fragment thioéther (*Me* vs *Et*). Dans le cas des complexes à base de CuX, le ligand **L1** se coordine exclusivement par l'atome de soufre de la liaison thiocarbonyl, alors que **L2** se comporte comme un ligand pontant à la fois par la fonction thione et un groupement thioéthyle.

Les résultats obtenus avec les sels d'argent (I) et le ligand **L1** ont souligné l'importance de l'influence du contre ion dans l'organisation à l'état solide des matériaux. Nous pensions que le caractère cationique de Ag⁺ faciliterait la coordination des fonctions thioéthers sur le centre métallique mais ce n'est pas toujours les cas. De plus, la structure du composé **C7** [Ag(**L1**)₂]⁺(NO₃⁻) comparée à celle de la littérature [Ag(**L1**)₃]⁺(PF₆⁻) montre que le changement d'anion modifie le ratio metal-ligand du complexe. L'influence de la nature de l'anion est donc un fait indéniable, mais à ce stade de l'étude nous ne pouvant pas rationaliser ce résultat. Des travaux complémentaires avec d'autres sels d'argent sont nécessaires pour essayer de comprendre ce facteur anionique.

Nous avons déjà mentionné l'intérêt d'incorporer des fonctions azotées pour élaborer des matériaux à base de métaux durs, mais d'autres perspectives de travail ont été envisagées.

Il serait intéressant de synthétiser des complexes hétéronucléaires en partant de complexes dithiolènes du type $L_nM(dmit)$ qui laissent ainsi la fonction thiocarbonyl libre comme site de coordination (schéma 24).

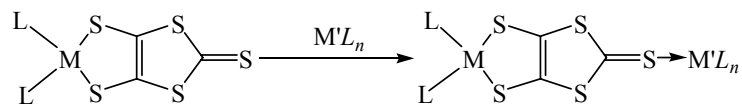


Schéma 24.

Dans cette optique, nous avons synthétisé les complexes de platine (II) $[(Et_3P)_2Pt(dmit)]$ et $[(Et_3P)_2Pt(dmit)_2]$ qui présentent respectivement une ou deux fonction thiocarbonyl libre (figure 43).

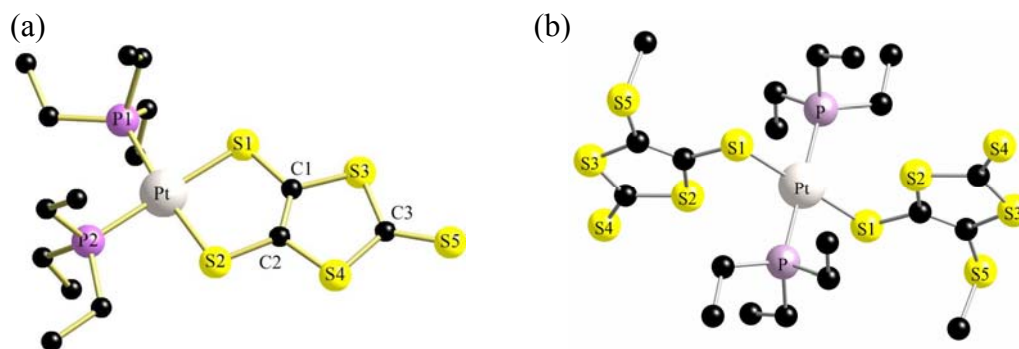


Figure 43. Structures moléculaires des complexes $[(Et_3P)_2Pt(dmit)]$ (a) et $[(Et_3P)_2Pt(dmit)_2]$ (b).

8. Experimental Section

8.1. Synthesis of $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})(\mu\text{-I})]_n$, **C1**

To a solution of HgI_2 (59 mg, 0.13 mmol) in hot toluene (10 mL) was added a solution of 1 *eq.* of 4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiole-2-thione (30 mg, 0.13 mmol) in toluene (2 mL). After stirring 0.5 hr at 110°C, the solution was cooled at room temperature and filtered. Red crystals (63 mg, 71 % yield) in the form of fine needles suitable for an X-ray measurement were obtained after cooling the solution over night at 4°C. *Anal.* Calc. for $\text{C}_5\text{H}_6\text{HgI}_2\text{S}_5$ (680.83) : C, 19.8; H, 1.9; S, 41.5. Found : C, 19.4; H, 2.0; S, 42.3; IR (KBr) : 2925, 2851, 1445, 1416, 1019 cm^{-1} .

8.2. Synthesis of $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})(\mu\text{-Br})\text{Br}]_n$ **C2** and $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{dmit})(\mu\text{-Cl})_2]_n$ **C3**

These were carried out in a similar manner as described for the synthesis of **C1** from equimolar HgX_2 (X = Br, Cl) and **L1** solutions. Dark-red crystals of **C2** for X-ray measurement were obtained by slow evaporation of an acetonitrile solution of **C2** (65 % yield). *Anal.* Calc. for $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{HgS}_5$ (586.82) : C, 10.2; H, 1.0; S, 27.3. Found: C, 10.0; H, 1.0; S, 27.4. IR (KBr) : 2988, 2907, 1440, 1404, 1057. Red fines needles of **C3** suitable for X-Ray diffraction were obtained by slow evaporation of a diethoxyether solution of **C3** (yield 42 %). *Anal.* Calc. for $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{HgS}_5$ (497.92) : C, 16.1; H, 2.4; S, 26.2. Found: C, 17.0; H, 2.7; S, 25.6. IR (KBr) : 2959, 2851, 1435, 1409, 1058 cm^{-1} .

8.3. Synthesis of $[\text{Hg}_2(\text{Et}_2\text{dmit})_2(\mu_2\text{-Br})_2(\mu_3\text{-Br})_2]_n$, **C4**

To a solution of HgBr_2 (79 mg, 220 μmol) in 5 cm^3 of hot toluene was added a solution of 1 *eq.* of 4,5-bis(ethylthio)-1,3-dithiole-2-thione (56 mg, 220 μmol) in 1 cm^3 of toluene. After stirring 0.5 hour at 110°C, the solution was cooled at room temperature and filtered. Red crystals (45 mg, 42 %) in the form of fine needles suitable for an X-ray measurement were obtained by slow evaporation of the solution. *Anal.* Calc. for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{Hg}_2\text{S}_5$ (975.28) : C, 8.62 ; H, 1.01. Found : C, 8.61; H, 0.99. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2973, 1439, 1372, 1030, 1016 cm^{-1}

8.4. Synthesis of $[\text{Hg}_2(\text{Et}_2\text{dmit})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$, C5

To a solution of HgCl_2 (106 mg, 392 μmol) in 10 cm^3 of hot toluene was added a solution of 1 *eq.* of Et_2dmit (100mg, 392 μmol) in 2 cm^3 of toluene. After stirring 2 hours at 110°C, the solution was cooled at room temperature and filtered. Yellow crystals (51 mg, 33 %) in the form of fine needles suitable for an X-ray measurement were obtained at -20°C. *Anal.Calc.* for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{S}_5$ (747.47) : C, 10.54; H, 1.26. Found : C, 10.59; H, 1.24. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959, 1435, 1409, 1262, 1037, 1020 cm^{-1}

8.5. Synthesis of $[\text{Hg}_4(\mu\text{-I})_6(\mu\text{-C}_4\text{S}_6)\text{I}_2]_n$, C6

To a stirred solution of dithione (14 mg, 58 μmol) in $\text{PhCH}_3/\text{CH}_3\text{CN}/\text{PhCl}$ (7.5/3.5/3.5 cm^3) was added 2 *eq.* of mercury iodide (53 mg, 116 μmol) in 10 cm^3 of toluene. The resulting yellow solution was heated 10 minutes at reflux, then cooled at room temperature and filtered. Red crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by slow evaporation of the solution (52 mg, 87 % yield). *Anal.Calc.* for $\text{C}_4\text{Hg}_4\text{I}_8\text{S}_6$ (2058.03) : C, 2.33; S, 9.35. Found : C, 2.39; S, 10.53 IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1036, 947, 873, 789, 426 cm^{-1} .

8.6. Synthesis of $\{[\text{Ag}(\text{L1})_2](\text{NO}_3)\}_n$, C7

To an acetonitrile solution (8 cm^3) of Me_2dmit (270 mg, 1.2 mmol) was added 1 *eq.* of AgNO_3 (204 mg, 1.2 mmol) in acetonitrile (10 cm^{-3}). An orange powder was immediately precipitated. The solution was filtrated, and the filtrate was heated to 60°C. Rapidly, red fines needles were formed, suitable for X-ray diffraction. *Anal.Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{AgNO}_3\text{S}_{10}$ (622.73) C, 19.29 ; H, 1.94 found C, 19.27 ; H, 1.94 IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 1057, 1016 cm^{-1} .

8.7. Synthesis of $\{[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Me}_2\text{dmit})(\mu_3\text{-Me}_2\text{dmit})(\text{OTf})](\text{OTf})\}_n$, C8

To an acetone solution (10 cm^3) of $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (116 mg, 0.45 mmol) was added 1 *eq.* of Me_2dmit (102 mg, 0.45 mmol) in 10 cm^3 of acetone. The solution was stirred 2 hr at room temperature under an argon atmosphere. A yellow precipitate was formed and it was separated by filtration (160 mg, 73 % yield). Crystals in the form of fine needles, suitable for X-ray measurement, were obtained by slow evaporation of the filtrate. *Anal.Calc.* for

C₆H₆AgF₃O₃S₆ (MW 483.36) : C, 14.91 ; H, 1.25 ; S, 39.80. Found : C, 14.85 ; H, 1.20 ; S, 39.78. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2982, 2908, 1467, 1417, 1254, 1031, 831, 644 cm⁻¹. mp(°C) = 144-147.

8.8. Synthesis of [Me₂dmit.AgOTf], C9

To a solution of AgOTf of (250 mg, 0.5 mmol) in CH₂Cl₂ (30 cm³) was added 1 *eq.* of Me₂dmit (113 mg, 0.5 mmol). The solution was stirred 2 hr at room temperature under an argon atmosphere. A yellow precipitate was formed and it was separated by filtration (310 mg, 85 % yield). *Anal.*Calc. for C₁₂H₁₃AgO₃S₆ (MW 505.49) : C, 28.51 ; H, 2.59 ; S, 38.06. Found : C, 28.49 ; H, 2.58 ; S, 39.54. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1056, 1035 cm⁻¹.

8.9. Synthesis of {[Cu(μ-Me₂dmit)](PF₆)}_n, C10

To a solution of [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) (420 mg, 1.1 mmol) in 80 cm³ of anhydrous dichloromethane was added, under argon, 1.2 *eq.* of Me₂dmit (300 mg, 1.3 mmol) in 20 cm³ of CH₂Cl₂ and the resulting red solution was stirred 30 min at room temperature. Red crystals, suitable for X-ray diffraction were formed after a night without other treatment and recuperated by filtration (190 mg, 36 % yield). *Anal.*Calc for C₇H₉CuF₆NPS₅ (MW 475.99) : C, 17.66 ; H, 1.91 ; N, 2.94 ; S, 33.68 . Found : C, 17.18 ; H, 1.89 ; N, 2.94 ; S, 33.57. IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2944, 2912, 2308, 2276, 1451, 1420, 1036, 831, 558 cm⁻¹. mp(°C) = 170-173.

8.10. Synthesis of [Au(μ-Me₂dmit)Cl]_n, C11

To a solution of Me₂dmit (0.120 g; 0.5 mmol) in 10 cm³ of CH₂Cl₂ was added 1 *eq.* of [AuCl(*tht*)] (0.170 g; 0.5 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 18 h. The yellow precipitate was then filtered and crystallized in hot CHCl₃. Yellow needles were obtained by cooling a CHCl₃ solution at -20°C (200 mg; 82 % yield). *Anal.*Calc. for C₅H₆AuClS₅ (MW 458.85) : C, 13.09 ; H, 1.32. Found : C, 13.36 ; H, 1.46. IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 1015 cm⁻¹ (C=S). UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{abs} (nm) (ϵ , M⁻¹cm⁻¹) : 243 (15300), 295 (6400), 433 (17200).

8.11. Synthesis of $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Me}_2\text{dmit})_4]$, C12

To a suspension of CuBr (127 mg; 0.88 mmol) in acetonitrile (60 cm³) was added 1 *eq.* of *Me*₂*dmit* (200 mg; 0.88 mmol). The mixture was refluxing for 4 hr, and then the solution was allowed to reach room temperature and filtrated. The filtrated was concentrated to *ca* 25 cm³ and sealed in a glass tube, which were allowed to stand at -20°C. After one week, orange crystals of **C12** were formed. (197 mg; 75 % yield). *Anal.Calc.* for C₁₀H₁₂CuBrS₁₀ (MW 596.30) : C, 20.14 ; H, 2.03. Found : C, 20.08 ; H, 2.00. IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 1029, 1033 cm⁻¹ (C=S).

8.12. Synthesis of $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2(\mu\text{-Et}_2\text{dmit})_2]_n$, C13

To a suspension of CuBr (102 mg; 0.72 mmol) in acetonitrile (20 cm³) was added 1 *eq.* *Et*₂*dmit* (180 mg; 0.72 mmol). The mixture was refluxing for 3 hr, and then the solution was allowed to reach room temperature. The filtrated was concentrated to *ca* 10 cm³. After addition of light hexane, the tube was sealed and stored at -20°C. After one week, orange crystals of **C13** were formed. *Anal.Calc.* for C₇H₁₀CuBrS₅ (MW 397.93) : C, 21.13 ; H, 2.53 ; S, 40.29. Found : C, 21.08 ; H, 2.52 ; S, 41.34. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1034 cm⁻¹ (C=S).

8.13. Synthesis of $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4(\mu\text{-Et}_2\text{dmit})_2]_n$, C14

To a suspension of CuI (82 mg; 110 mmol) in acetonitrile (10 cm³) was added 1 *eq.* *Me*₂*dmit*. The mixture was warmed for 2 hr at 60°C, and then the solution was allowed to reach room temperature. After one night, red crystals of **C14**, suitable for X-Ray diffraction, were formed. *Anal.Calc.* for C₇H₁₀Cu₂I₂S₅ (MW 635.38) : C, 13.23 ; H, 1.59 ; S, 25.23. Found : C, 13.25 ; H, 1.56 ; S, 27.13. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1032 cm⁻¹ (C=S).

8.14. Synthesis of *fac*-[Ru(CO)₃Cl₂(*Me*₂*dmit*)], C15

To a solution of [Ru(CO)₃(μ-Cl)Cl] (51 mg, 0.1 mmol) in dry CCl₄ (15 cm³) was added 2 *eq.* of *Me*₂*dmit* (45 mg, 0.2 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 4 hr and then solvent remove in vacuum. Recrystallization from dichloromethane/hexane gave an orange powder (86 mg, 87 % yield). *Anal.Calc.* for C₅H₆AuClS₅ (MW 482.43) : C, 19.92; H, 1.25. Found : C, 19.94 ; H, 1.29. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1023 cm⁻¹ (C=S).

8.15. Synthesis of $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{Me}_2\text{dmit})]$, C16

To a solution of $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (341 mg, 0.55 mmol) in 30 cm³ of anhydrous dichloromethane was added, under argon, 2 *eq.* of *Me*₂*dmit* (250 mg, 1.1 mmol) in 15 cm³ of CH₂Cl₂. The resulting red solution was stirred 3 hr at room temperature. After evaporation, the crude product was solubilized at 80°C in acetonitrile (30 mL). Red crystals suitable for X-ray diffraction were obtained after slow return to room temperature (395 mg, 67 % yield). *Anal.* Calc for C₁₅H₂₁Cl₂RhS₅ (MW 535.46) : C, 33.65 ; H, 3.95 ; S, 29.94. Found : C, 33.61 ; H, 3.89 ; S, 30.02. IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2992, 2958, 2914, 1649, 1618, 1459, 1422, 1377, 1314, 1037, 892, 616, 524, 460, 434 cm⁻¹. mp(°C) = 170 (dec)

8.16. Synthesis of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\mu\text{-Me}_2\text{dmit})]_2$, C17

To a degassed solution of *Me*₂*dmit* (250 mg, 1.1 mmol) in 15 cm³ of dry dichloromethane was slowly added 0.5 *eq.* of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Br})\text{THF}]_2$ (446 mg, 0.55 mmol) in 25 cm³ of CH₂Cl₂. The reaction mixture was stirred 12 hr at room temperature and then concentrated to *ca* 20 cm³ under reduce pressure. Addition of light petroleum ether gave a yellow powder (520 mg, 75 % yield). *Anal.* Calc for C₈H₆BrO₃ReS₅ (MW 576.57) : C, 16.67 ; H, 1.05 ; S, 27.81. Found : C, 16.67 ; H, 1.04 ; S, 28.12. IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2060, 1959, 1938 (CO), 1082 cm⁻¹ (C=S). ¹H NMR (CDCl₃) δ = 3.10 ppm.

8.17. Synthesis of $[\text{Ag}(\mu\text{-}\{(2\text{-Py})\text{-VDT-DTT}\})(\text{OTf})]_n$, C18

To stirred solution of silver triflate (184 mg, 0.71 mmol) in 20 cm³ of acetonitrile was added, under argon, 1 *eq.* of *Me*₂*dmit* (214 mg, 0.71 mmol) in 30 cm³ of toluene. The resulting yellow solution was heated 10 minutes at reflux and left 15 days at room temperature in the dark. Red crystals suitable for X-Ray diffraction were formed during this period (320 mg, 80 % yield). *Anal.* Calc. for C₁₁H₅AgF₃NO₃S₆ (556.42) : C, 23.74; H, 0.91; N, 2.52; S, 34.58. Found : C, 23.72; H, 0.89; N, 2.48; S, 34.12. IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3089, 3020, 2964, 2924, 1587, 1556, 1481, 1281, 1260, 1218, 1152, 1026, 1010, 716, 638, 517 cm⁻¹.

ANNEXES

Annexe 1. Données cristallographiques de C1, C2 et C3.

Compound	[HgI(μ -I)Me ₂ dmit] _n , C1	[HgBr(μ -Br)Me ₂ dmit] _n , C2	[Hg(μ -Cl) ₂ Me ₂ dmit] _n , C3
Empirical formula	C ₅ H ₆ HgI ₂ S ₅	C ₅ H ₆ HgBr ₂ S ₅	C ₅ H ₆ HgCl ₂ S ₅
Formula weight	680.79	586.81	497.89
Temperature	173 K	293 K	173 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 15.575(3) Å, b = 4.4296(9) Å, c = 20.884(4) Å, β = 100.92(3)°.	a = 26.491(5) Å, b = 4.1318(8) Å, c = 25.218(5) Å, β = 107.09(3)°.	a = 11.590(2) Å, b = 3.9882(8) Å, c = 26.593(5) Å, β = 91.42(3)°.
Volume	1414.8(5) Å ³	2638.3(9) Å ³	1228.9(4) Å ³
Z	4	8	4
Density (calculated)	3.196 g/cm ³	2.955 g/cm ³	2.691 g/cm ³
Absorption coefficient	15.941 mm ⁻¹	18.473 mm ⁻¹	13.761 mm ⁻¹
F(000)	1208	2128	920
Crystal size	0.40*0.20*0.10mm ³	0.20*0.20*0.10mm ³	0.40*0.20*0.10mm ³
Theta range for data collection	2.66 to 25°	3.16 to 25°	2.86 to 25°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -5 ≤ k ≤ 5, -23 ≤ l ≤ 24	-30 ≤ h ≤ 30, -4 ≤ k ≤ 4, -29 ≤ l ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13, -4 ≤ k ≤ 4, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	9430	9739	9713
Independent reflections	2492 [R(int)=0.0708]	2305 [R(int)=0.1161]	2067 [R(int)=0.1193]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2492 / 0 / 120	2305 / 0 / 121	2067 / 0 / 120
Goodness-of-fit on F ²	1.019	1.070	1.013
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1405	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1787	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1149
R indices (all data)	R1 = 0.0871, wR2 = 0.1603	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1873	R1 = 0.0964, wR2 = 0.1265
Largest diff. peak and hole	1.317 and -1.314 e.Å ⁻³	1.846 and -2.063 e.Å ⁻³	1.352 and -2.253 e.Å ⁻³

Annexe 2. Données cristallographiques de C4, C5 et C6.

Compound	$[\{\text{Hg}_2(\mu\text{-Br})_4(\text{L2})\}_2]_n$, C4	$[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{L2})]_n$, C5	$[\text{Hg}_4\text{I}_8(\mu^2\text{-L5})]_n$, C6
Empirical formula	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{Hg}_2\text{S}_5$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{S}_5$	$\text{C}_4\text{Hg}_4\text{I}_8\text{S}_6$
Formula weight	975.28	797.43	2058.08
Temperature	173 K	193 K	173 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	C2/c	P2(1)/c	monoclinic
Space group	monoclinic	monoclinic	P(2)1/c
Unit cell dimensions	$a = 29.401(6)$ Å, $b = 4.113(8)$ Å, $c = 32.383(7)$ Å, $\beta = 110.42(3)^\circ$	$a = 15.251(3)$ Å, $b = 5.733(11)$ Å, $c = 21.494(5)$ Å, $\beta = 106.85(2)^\circ$	$a = 8.550(6)$ Å, $b = 11.216(8)$ Å, $c = 13.463(9)$ Å, $\beta = 91.34(1)^\circ$
Volume	$3669.6(1)$ Å ³	$18.112(6)$ Å ³	$1290.7(2)$ Å ³
Z	8	4	4
Density (calculated)	3.531 g/cm ³	2.924 g/cm ³	5.295 g/cm ³
Absorption coefficient	25.975 mm ⁻¹	18.078 mm ⁻¹	33.761 mm ⁻¹
F(000)	3456	1440	1728
Crystal size	0.20*0.10*0.10 mm ³	0.40*0.10*0.10 mm ³	0.20*0.20*0.10 mm ³
Theta range for data collection	2.32 to 25.00°	2.73 to 26.00°	2.36 to 26.00°
Index ranges	$-34 \leq h \leq 34$, $-4 \leq k \leq 4$, $-31 \leq l \leq 31$	$-15 \leq h \leq 18$, $-7 \leq k \leq 7$, $-26 \leq l \leq 18$	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	9545	8215	24255
Independent reflections	3197 [$R(\text{int})=0.0824$]	3380 [$R(\text{int})=0.0691$]	2543 [$R(\text{int})=0.0581$]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	3197 / 0 / 165	3380 / 0 / 165	2543 / 0 / 100
Goodness-of-fit on F^2	1.021	1.050	1.058
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0665$, $wR2 = 0.1535$,	$R1 = 0.0558$, $wR2 = 0.1437$	$R1 = 0.0376$, $wR2 = 0.0946$
R indices (all data)	$R1 = 0.0978$, $wR2 = 0.1663$	$R1 = 0.0776$, $wR2 = 0.1537$	$R1 = 0.0392$, $wR2 = 0.0955$
Largest diff. peak and hole	2.304 and -3.215 e.Å ⁻³	1.811 and -1.273 e.Å ⁻³	4.852 and -3.908 e.Å ⁻³

Annexe 3. Données cristallographiques de C7, C8 et C10.

Compound	C7	C8	C10
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₂ AgNO ₃ S ₁₀	C ₆ H ₆ AgF ₃ O ₃ S ₆	C ₇ H ₉ CuF ₆ NPS ₅
Formula weight	622.73	483.36	475.96
Temperature	293(2) K	193(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P2(1)/n	P-1	C2/c
Unit cell dimensions	a=7.262(9) b=12.770(2) c=21.585(2) β=92.83(3)	a=9.229(2) b=12.336(3) c=14.246(3) α=110.91(3) β=104.24(3) γ=96.09(3)	a = 21.586(4) Å, b = 12.248(2) Å, c = 16.104(3) Å, β= 131.30(3)°.
Volume	1999.0(4) Å ³	1434.4(5) Å ³	3198.8(1) Å ³
Z	4	4	8
Density (calculated)	2.069 g/cm ³	2.103 g/cm ³	1.977 g/cm ³
Absorption coefficient	2.065 mm ⁻¹	2.165 mm ⁻¹	2.167 mm ⁻¹
F(000)	1240	884	1888
Crystal size	0.30*0.20*0.20 mm ³	0.30*0.20*0.10 mm ³	0.30*0.20*0.10
Theta range for data collection	1.85 to 25.00°	2.33 to 25.00°	2.51 to 26°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 25, -25 ≤ l ≤ 25	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	-26 ≤ h ≤ 26 -15 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	38041	10319	13745
Independent reflections	3531 [R(int) = 0.0556]	4741 [R(int) = 0.0667]	3149 [R(int) = 0.0453]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3531 / 0 / 233	4741 / 0 / 375	3149/0/193
Goodness-of-fit on F ²	1.088	0.968	1.023
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1224	R1 = 0.0798, wR2 = 0.2137	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1223
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1258	R1 = 0.1383, wR2 = 0.2617	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1303
Largest diff. peak and hole	1.371 and -1.848 e.Å ⁻³	1.899 and -2.385 e.Å ⁻³	0.982 and -0.789 e.Å ⁻³

Annexe 4. Données cristallographiques de C12-C14.

Compound	C12	C13	C14
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₂ BrCuS ₁₀	C ₇ H ₁₀ BrCuS ₅	C ₇ H ₁₀ Cu ₂ I ₂ S ₅
Formula weight	596.25	397.93	635.38
Temperature	173(2) K	293(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P-1	C2/c	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.718(1) \text{ Å}$, $b = 10.404(2) \text{ Å}$, $c = 11.703(2) \text{ Å}$, $\alpha = 67.01(2)^\circ$ $\beta = 70.04(2)^\circ$ $\gamma = 73.24(2)^\circ$	$a = 17.739(2) \text{ Å}$, $b = 8.868(9) \text{ Å}$, $c = 16.650(2) \text{ Å}$, $\beta = 94.51(2)^\circ$	$a = 8.282(2) \text{ Å}$, $b = 9.479(2) \text{ Å}$, $c = 11.143(2) \text{ Å}$, $\alpha = 93.32(3)^\circ$ $\beta = 99.40(3)^\circ$ $\gamma = 110.68(3)^\circ$
Volume	1007.3(2) Å ³	2615.0(5) Å ³	801.0(3) Å ³
Z	2	8	2
Density (calculated)	1.966 g/cm ³	2.019 g/cm ³	1.824 g/cm ³
Absorption coefficient	4.095 mm ⁻¹	5.491 mm ⁻¹	3.909 mm ⁻¹
F(000)	592	1560	418
Crystal size (mm ³)	0.40*0.00*0.20	?	?
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$	$-22 \leq h \leq 22$ $-11 \leq k \leq 11$ $-20 \leq l \leq 21$	$-8 \leq h \leq 9$ $-11 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected	23000	15989	5070
Independent reflections	3952 [$R(\text{int})=0.0397$]	2856 [$R(\text{int})=0.0295$]	2657 [$R(\text{int})=0.0689$]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/ parameters	3952/0/203	2856/0/128	2657/0/147
Goodness-of-fit on F^2	1.090	1.073	0.907
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0528$, $wR2 = 0.1656$	$R1 = 0.0316$, $wR2 = 0.0943$	$R1 = 0.0622$, $wR2 = 0.153$
R indices (all data)	$R1 = 0.0571$, $wR2 = 0.1686$	$R1 = 0.0349$, $wR2 = 0.0964$	$R1 = 0.0837$, $wR2 = 0.1642$
Largest diff. peak and hole	0.988 and -2.435 e.Å ⁻³	2.670 and -0.529 e.Å ⁻³	1.440 and -1.824 e.Å ⁻³

Annexe 5. Données cristallographiques de C16, C18, C19 et L12.

Compound	C16	C18	C19, [(PEt ₃) ₂ Pt(<i>dmit</i>)]	L12
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₁ Cl ₂ RhS ₅	C ₁₁ H ₅ AgF ₃ NO ₃ S ₆	C ₁₆ H ₃₂ P ₂ PtS ₅	C ₅ N ₂ S ₅
Formula weight	535.43	556.42	721.65	184.25
Temperature	173(2) K	173(2) K	173 K	173 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.3983(2) Å, <i>b</i> = 33.097(7) Å, <i>c</i> = 8.2956(3) Å, β = 115.18(3)°.	<i>a</i> = 13.052(3) Å, <i>b</i> = 9.7130(19) Å, <i>c</i> = 13.828(3) Å, β = 111.82(3)°.	<i>a</i> = 11.075(4) Å, <i>b</i> = 17.921(6) Å, <i>c</i> = 13.330(5) Å, β = 102.42(6)°.	<i>a</i> = 5.380(1) Å, <i>b</i> = 5.690(2) Å, <i>c</i> = 26.845(5) Å, β = 99.98(3)°.
Volume	2086.7(7) Å ³	1627.4(6) Å ³	2583.7(2) Å ³	1411.0(5) Å ³
Z	4	4	4	8
Density (calculated)	1.704 g/cm ³	2.271 g/cm ³	1.832 g/cm ³	1.735 g/cm ³
Absorption coefficient	1.570 mm ⁻¹	2.053 mm ⁻¹	6.616 mm ⁻¹	0.960 mm ⁻¹
F(000)	1080	1088	1400	736
Crystal size	0.30*0.30*0.20 mm ³	0.20*0.20*0.20 mm ³	0.20*0.20*0.10mm ³	0.40*0.20*0.10mm ³
Theta range for data collection	2.46 to 27.00°.	2.63 to 27.00°.	1.93 to 26.63°	2.21 to 25°
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -42 ≤ <i>k</i> ≤ 42, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected	16742	12971	47856	9728
Independent reflections	4375 [R(int) = 0.0318]	3549 [R(int) = 0.0428]	5394 [R(int)=0.0552]	2372 [R(int)=0.0547]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	3549 / 0 / 226	3549 / 0 / 226	5394/0/241	2372/0/181
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.028	1.005	1.070	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	<i>R</i> 1 = 0.0580, <i>wR</i> 2 = 0.1401	<i>R</i> 1 = 0.0426, <i>wR</i> 2 = 0.1201	<i>R</i> 1 = 0.0378, <i>wR</i> 2 = 0.1043	<i>R</i> 1 = 0.0382, <i>wR</i> 2 = 0.1001
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0484, <i>wR</i> 2 = 0.1306	<i>R</i> 1 = 0.0456, <i>wR</i> 2 = 0.1236	<i>R</i> 1 = 0.0399, <i>wR</i> 2 = 0.1057	<i>R</i> 1 = 0.0446, <i>wR</i> 2 = 0.1035
Largest diff. peak and hole	1.250 and -0.663 e.Å ⁻³	0.820 and -0.878 e.Å ⁻³	2.454 and -1.240 e.Å ⁻³	0.305 and -0.316 e.Å ⁻³

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE DE LIGANDS SOUFRÉS EN VUE DE L'ÉLABORATION DE MONOCOUCHEs AUTO-ASSEMBLÉES

1. Introduction

La formation et l'étude de monocouches auto-assemblées (*SAM's*^{*}) sur des surfaces métalliques sont l'objet de nombreux travaux depuis une vingtaine d'années. La modification de surfaces par adsorption de molécules organiques est un procédé alternatif aux techniques lithographiques avec des applications potentielles dans le domaine des bio- et nanocapteurs, de la reconnaissance moléculaire et de la microélectronique. L'élaboration de *SAM's* est réalisée principalement au moyen de deux classes de molécules. Les alkoxysilanes permettent la fonctionnalisation de surfaces en verre alors que les substrats métalliques, en particulier l'or, peuvent être modifiés par création de liaisons métal-soufre lorsqu'ils sont mis en réaction avec des thiols, des thioéthers ou des disulfides.¹ Les *SAM's* incorporant des dérivés soufrés à la surface de substrats métalliques peuvent présenter des propriétés intéressantes. A titre d'exemple, les monocouches d'octadécane-thiol constituent une excellente protection contre l'oxydation de la surface métallique de cuivre.²

2. Synthèse de précurseurs dérivés du *dmit* pour l'élaboration de *SAM's* sur surface d'or

2.1. Objectif et stratégie

Si la formation de *SAM's* incorporant l'unité *TTF* a été réalisée sur des substrats métalliques, en particulier pour l'élaboration de nouveaux systèmes de détection de cations métalliques,³ aucune approche n'a été développée à notre connaissance pour immobiliser sur des surfaces des systèmes organosoufrés dérivés du *dmit*. Ces derniers nous semblent pourtant

* *SAM* = Self-Assembled Monolayer

1 A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1533.

2 P. E. Laibinis & G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9022.

3 a) M. A. Herranz, B. Colonna & Luis Echegoyen, *PNAS*, **2002**, 99, 5041 ; b) G. Trippé, M. Besbes, V. Monroche, J. Lyskawa, F. Le Derf, M. Sallé, J. Becher, B. Colonnac & L. Echegoyen, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1320 ; c) R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura & M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 6894 ; d) S. Campuzano, M. Pedrero, C. Montemayor, E. Fatás, J. M. Pingarrón, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 526, 92; e) S. Campuzano, M. Pedrero, F. J. M. de Villena & J. M. Pingarroä, *Anal Bioanal Chem.*, **2003**, 377, 600 ; f) M. A. Herranz, L. Yu, N. Martín & L. Echegoyen *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 8379 ; g) E. Gomar-Nadal, G. K. Ramachandran, F. Chen, T. Burgin, C. Rovira, D. B. Amabilino & S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 7213 ; h) S. S. Jang, Y. H. Jang, Y.-H. Kim, W. A. Goddard B. W. Laursen, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. O. Jeppesen, J. Wook-Choi, D. W. Steuerman, E. DeIonno & J. R. Heath, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1563 ; i) Y. Yokota, A. Miyazaki, K. Fukui, T. Enoki & M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 23779 ; j) S. Campuzano, M. Pedrero & J. M. Pingarro, *Talanta*, **2005**, 66, 1310 ; k) S. Campuzano, M. Pedrero, C. Montemayor, E. Fatás, J. M. Pingarrón, *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8, 299–304 ; l) Y. Yokota, A. Miyazaki, K. Fukui, T. Enoki, K. Tamada & M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20401 ; m) S. Campuzano, M. Gamella, B. Serra, A. J. Reviejo & J. M. Pingarroä, *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55, 2109 ; n) Y. Yokota, K. Fukui, T. Enoki & M. Hara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6571.

intéressants par leur capacité à s'organiser par l'intermédiaire d'une combinaison d'interactions $\pi \cdots \pi$ et de Van der Waals ($S \cdots S$) et par la présence de la fonction thiocarbonyle qui, comme nous l'avons vu précédemment, peut coordonner de nombreux centres métalliques (schéma 1). Pour éviter une adsorption de la molécule par l'intermédiaire des atomes de soufre du motif *dmit*, nous avons décidé de fonctionnaliser l'unité *dmit* par un dérivé de l'acide thioctique, en espérant que ce bras espaceur ait une meilleure affinité pour l'or. Ce composé présente un pont disulfure et crée des liaisons fortes S-Au lorsqu'il est mis au contact d'une surface d'or.

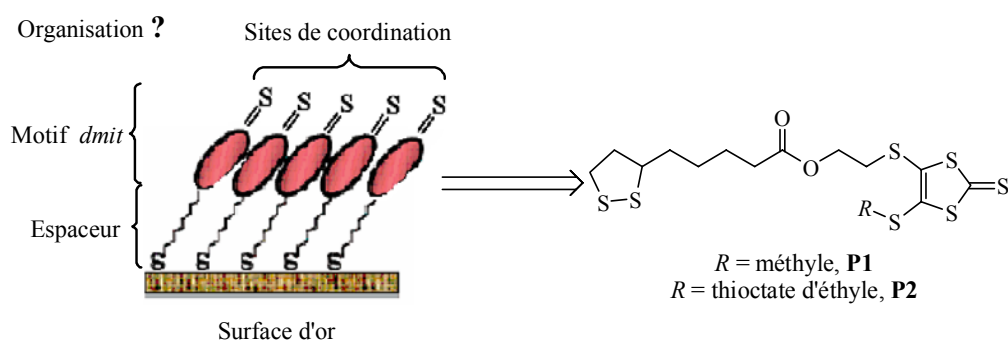


Schéma 1.

2.2 Synthèse et caractérisation des précurseurs P1 et P2

Les précurseurs **P1** et **P2** ont été préparés, par analogie à une procédure décrite dans la littérature,^{3f} par une réaction d'estérification entre l'acide thioctique et des dérivés du *dmit* fonctionnalisés par un ou deux fragments 2-hydroxyéthyles (respectivement **C** et **D**). Ces derniers ont été obtenus à partir du composé **A** par déprotection sélective par une base forte d'un ou deux groupements thiolates (schéma 2).⁴

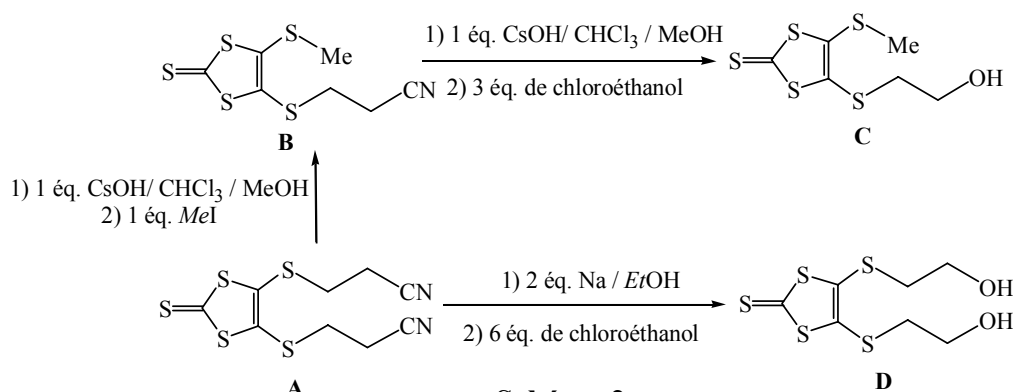


Schéma 2.

4 a) K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen & J. Becher, *Synthesis*, **1996**, 407 ; b) Procédure décrite dans le chapitre I p 34.

Les composés **C** et **D** réagissent, dans le dichlorométhane à température ambiante, avec l'acide thioctique en présence de 1.2 équivalent de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (*DCC*) et de 0.33 équivalent de 4-(diméthylamino)-pyridine (*DMAP*) pour former respectivement **P1** et **P2** (schéma 3). Ces esters sont obtenus sous forme d'huiles jaunes avec des rendements de 95 %.

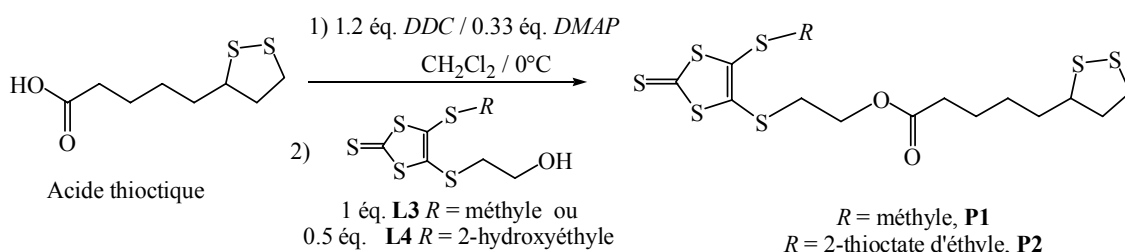


Schéma 3.

Le mécanisme de cette réaction est présenté schéma 4. Le dicyclohexylcarbodiimide (*DCC*) réagit dans un premier temps avec l'acide carboxylique pour former un intermédiaire *O*-acylisourée, qui offre une réactivité similaire à celle de l'anhydride correspondant à l'acide carboxylique. Cet intermédiaire activé réagit ensuite avec l'alcool pour générer une dicyclohexylurée (*DHU*) et l'ester désiré (schéma 4).⁵

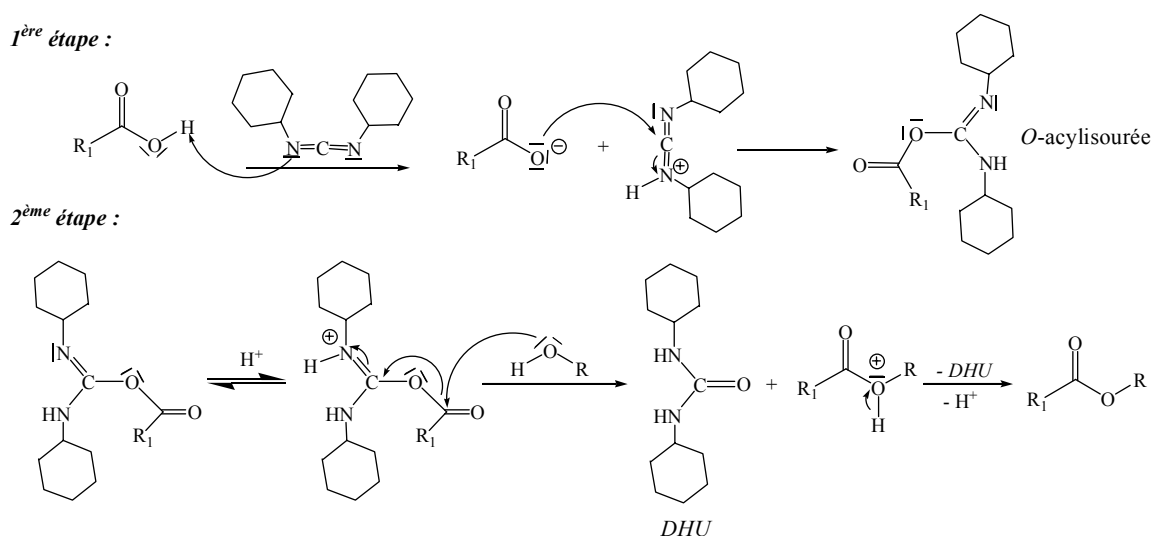


Schéma 4.

Dans le cas de cette réaction, l'ajout approximatif de 30 % molaire de *DMAP* est crucial pour la formation de l'ester. En effet, l'intermédiaire *O*-acylisourée évolue lentement vers un *N*-acylurée. Afin d'éviter la formation de ce sous-produit, l'ajout de *DMAP* permet d'accélérer la réaction. La *DMAP* étant un meilleur nucléophile que l'alcool, elle réagit avec l'*O*-acylisourée et conduit à un amide réactif (schéma 5). Cet intermédiaire ne peut pas former

de sous-produits et réagit rapidement avec les alcools. La *DMAP* agit donc comme un agent de transfert d'acyle.

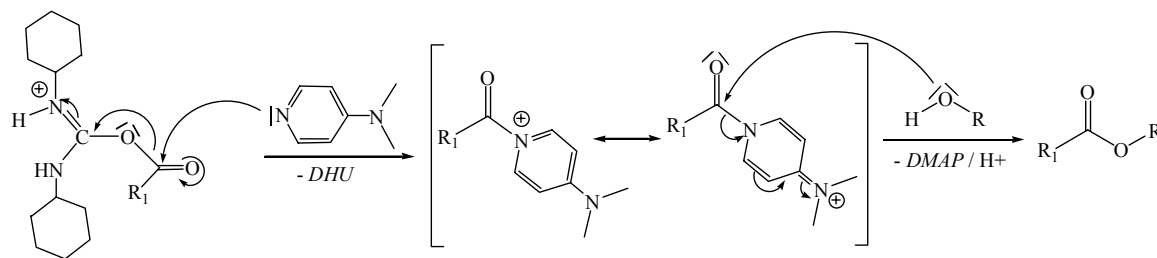


Schéma 5.

Ces esters ont été caractérisés par spectroscopie IR et RMN ^1H . Leur spectre IR présente deux bandes intenses à 1748 cm^{-1} et 1065 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ du groupement ester et $\nu_{\text{C=S}}$ de la fonction thiocarbonyle. Les spectres RMN ^1H de **P1** et **P2** sont similaires, avec cependant dans le cas de **P1** un signal supplémentaire à 2.52 ppm correspondant aux protons du groupement thiométhyle (fig. 1). Les signaux des protons de la chaîne butyle apparaissent entre 1.40 et 2.40 ppm. Les protons des deux groupements méthylène liés à un atome de soufre résonnent entre 3.00 et 3.65 ppm (2 signaux pour CH_2S , 1 pour CHS). Les hydrogènes du groupement méthylénique lié à l'atome d'oxygène résonnent à 4.29 ppm.

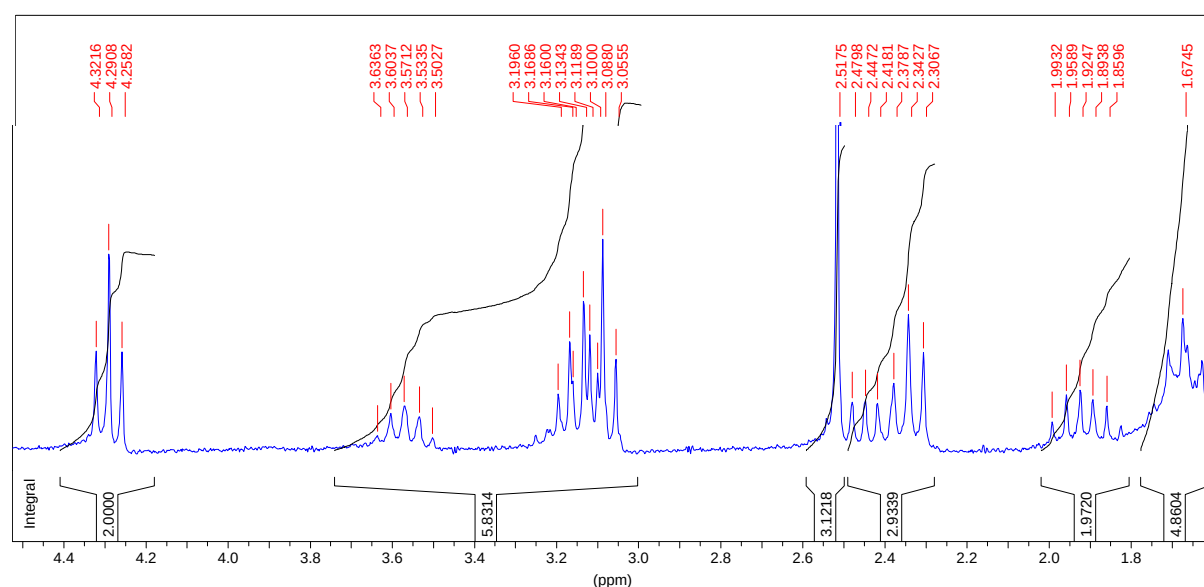


Figure 1. Spectre RMN ^1H du précurseur **P2**.

2.3 Greffage sur surface d'or de la molécule P2 : un première approche

Les essais de greffages ont été réalisés sur des surfaces d'or, d'une épaisseur de 200 microns, fournies par l'institut FEMTO de Besançon. Les surfaces ont été préalablement lavées par une solution d'éthanol à 50°C, rincées à l'eau ultra pure, puis séchées sous vide et placées sous atmosphère inerte. Un dépôt de l'ester **P2** a été effectué par immersion des pastilles d'or sur une durée de 16 heures dans une solution fraîchement préparée de **P2** à 1 mM dans le CH₂Cl₂. La présence d'un dépôt a été qualitativement étudiée par une mesure d'angle de contact.

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide et de différencier la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface en mesurant simplement l'angle de mouillage de la goutte sur la surface (fig. 2).

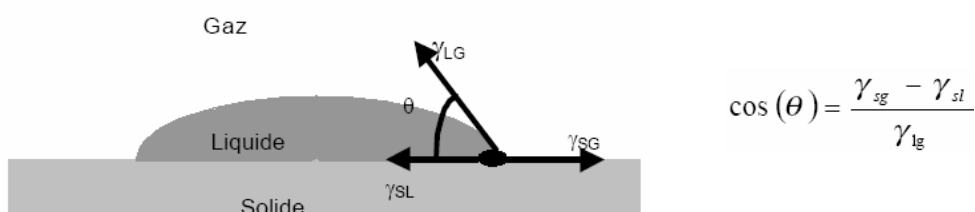


Figure 2.

Dans le cas d'une goutte d'eau, la surface est dite hydrophobe si l'angle θ est supérieur à 90° et hydrophile pour une valeur inférieure. Afin d'évaluer la reproductibilité, plusieurs mesures sont répétées puis moyennées. De plus, le dépôt de la goutte se fait toujours avec la même quantité de liquide. La ligne d'ancrage d'une goutte déposée sur substrat est soumise à trois forces correspondant aux trois interfaces : solide-liquide (sl), liquide-gaz (lg) et solide-gaz (sg) (fig. 2).

L'appareil utilisé est un goniomètre Digidrop de la société GBX. La goutte (quelques dizaines de μ l) est déposée sur la surface d'or fonctionnalisée par **P2** à l'aide d'une seringue, et éclairée sur le côté par un faisceau de lumière blanche. Une caméra enregistre la forme de la

goutte, et un logiciel de traitement d'image permet d'extraire l'angle à partir de l'image. Les mesures d'angle de contact avec de l'eau évoluent après modification des surfaces (tableau 1)

Tableau 1. Angles de contact θ (°) de surfaces d'or après avant et après fonctionnalisation.

Séries de mesure Séries de gouttes	Surface d'or de référence		Plaque fonctionnalisée par P2	
	1	2	1	2
1	83.6	86.0	97.5	98.4
2	85.0	86.0	99.9	95.4
3	90.5	91.5	95.4	95.4
4	86.6	87.6	98.6	98.0
Moyenne	87.1		97.2	

On note qu'après immersion d'une surface d'or dans une solution de **P2**, l'angle de contact moyen a augmenté de 10°. Ce résultat montre que le caractère hydrophile de la surface d'or évolue après immersion vers une nature hydrophobe. Cette observation est en accord avec le caractère hydrophobe de la molécule organosoufrée déposée, mettant ainsi en évidence un greffage de l'ester **P2** à la surface du substrat.

Ce dépôt a été ensuite analysé par ATR mais cette technique s'est révélée infructueuse. En effet, la réponse obtenue est trop faible pour conclure sur la présence à la surface de fonctions thiocarbonyle (C=S). De plus, l'analyse par microscopie à force atomique des substrats d'or nettoyés a mis en évidence des surfaces d'or au profil très irrégulier. Ces imperfections ne nous ont pas permis de caractériser plus en détail la surface modifiée.

3 Synthèse d'un dithioéther (P3) : un nouveau précurseur potentiel de SAM sur substrat de verre

3.1. Objectif et stratégie

Les travaux présentés dans cette partie s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire du professeur C. Strohmann.* Depuis quelques années, nos équipes s'intéressent aux ligands thioéthers multidendates comme briques moléculaires pour l'auto-assemblage de complexes et de polymères de coordination (schéma 6).⁶

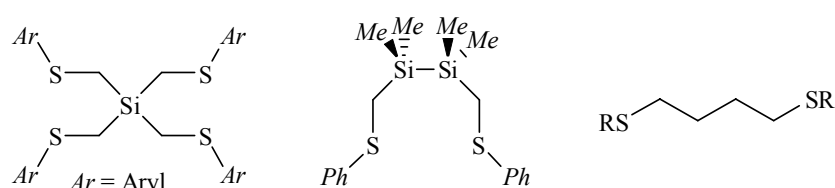


Schéma 6.

Dans le but d'élaborer des monocouches auto-assemblées, nous avons ciblé la fonctionnalisation d'un silacyclopent-3-ène par des fragments thioéthers (**P3**). Ce composé à l'avantage de présenter une insaturation permettant d'envisager des réactions inhérentes aux doubles liaisons des alcènes. Notre stratégie est basée sur la réaction d'hydrosilylation qui doit permettre la synthèse d'un silacyclopentane précurseur pour l'élaboration de SAM's sur surfaces de verre. Celles-ci fonctionnalisées par des groupements thioéthers pourraient chélater des centres métalliques (schéma 7).

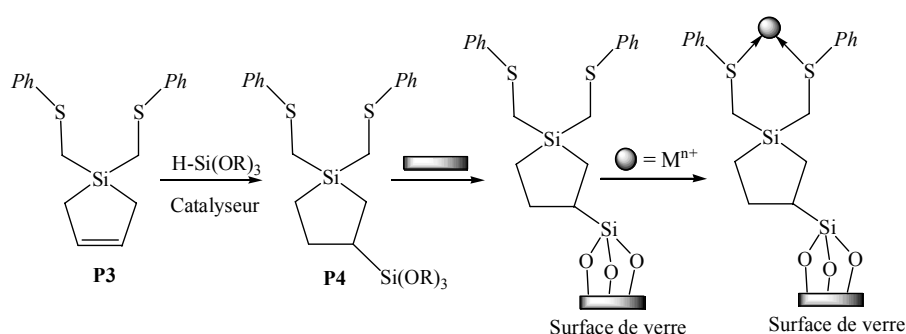


Schéma 7.

* Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Allemagne)

6 a) M. Knorr, H. Peindy, F. Guyon, H. Sachdev & C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1955 ; b) H. Peindy, F. Guyon, M. Knorr & C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2397 ; c) H. Peindy, F. Guyon, M. Knorr, B. Smith, J. Farouq, S. Islas, D. Rabinovich, J. Golen & C. Strohmann, *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 479 ; d) H. N. Peindy, F. Guyon, I. Jourdain, M. Knorr, Daniel Schildbach & Carsten Strohmann, *Organometallics*, **2006**, 25, 1472 ; e) H. N. Peindy, F. Guyon, A. Kathyr, M. Knorr & C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1823.

3.2. La chimie de coordination des silacyclopent-3-ènes

Les silacyclopent-3-ènes sont utilisés en tant que motifs monomériques de polymères.⁷ A notre connaissance, il existe peu d'exemples associant les ligands silacyclopent-3-ènes à des métaux de transition. Deux stratégies peuvent être utilisées pour l'élaboration de tels complexes : i) lier le métal directement au ligand par l'intermédiaire d'une ou deux liaisons σ silicium-métal covalente et ii) fonctionnaliser le ligand par des groupements complexants (schéma 8).

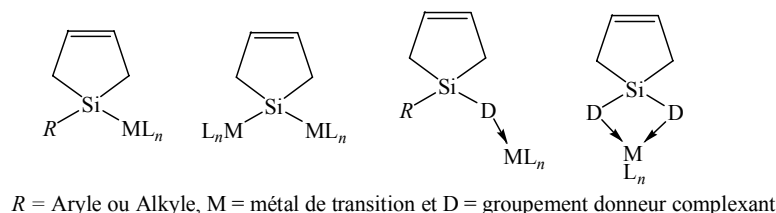


Schéma 8.

Dufour *et al.* ont reporté la synthèse de complexes organométalliques de fer (I) et de cobalt (II), dans lesquels des fragments $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ et $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ sont liés à l'hétérocycle silylé par des liaisons σ métal-silicium covalentes. Les complexes de fer ont été obtenus par des réactions de substitution nucléophile entre l'anion métallate $\text{Na}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ et un atome de chlore d'un précurseur du type 1-chloro-silacyclopent-3-ène. Le composé présentant une liaison σ Co-Si a été synthétisé par une réaction d'addition oxydante entre le dicobaltoctacarbonyle et un silane tertiaire (schéma 9).⁸

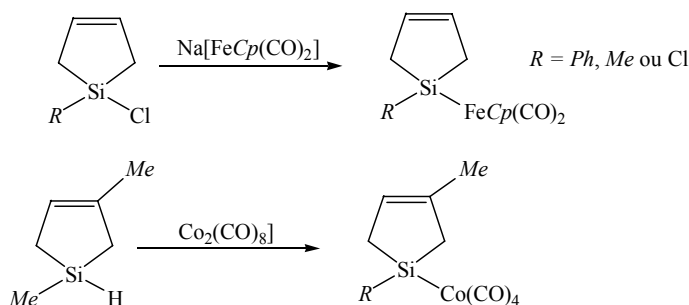


Schéma 9.

7 a) D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer & L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 1975 ; b) G. Manuel, & P. Mazerolles & J.-C. Florence, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 30, 5 ; c) J. Dunoguès, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas & F. Pesciotti, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 63, 119 ; d) G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre & J.-P. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, 147 ; e) K. Matsumoto, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto & N. A. Rahman, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 1694 ; f) S. Mignani, D. Damour, J.-P. Bastart & G. Manuel, *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 3855 ; g) J. Hermanns & B. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 81 ; h) J. Hermanns & B. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2209 ; i) S. Mignani, M. Barreau, D. Damour, A. Renaudon, V. Dejean & G. Manuel, *Synth. Commun.*, **1998**, 28, 1163 ; j) T. Sudo, N. Asao & Y. Yamamoto, *Y. J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8919 ; k) M. A. Brooks, *Silicon in organic, organometallic and polymer chemistry*, Wiley & Sons : New York, **2000**.

8 P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M. Simard & A. L. Beauchamp, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 563, 53.

Les mêmes auteurs ont décrit la synthèse de ligands silacyclopent-3-ènes fonctionnalisés par un ou deux groupements diphenylphosphinométhylène et leur complexation sur le chlorure de nickel (II) ou sur un fragment de ruthénium (II) (schéma 10).⁹

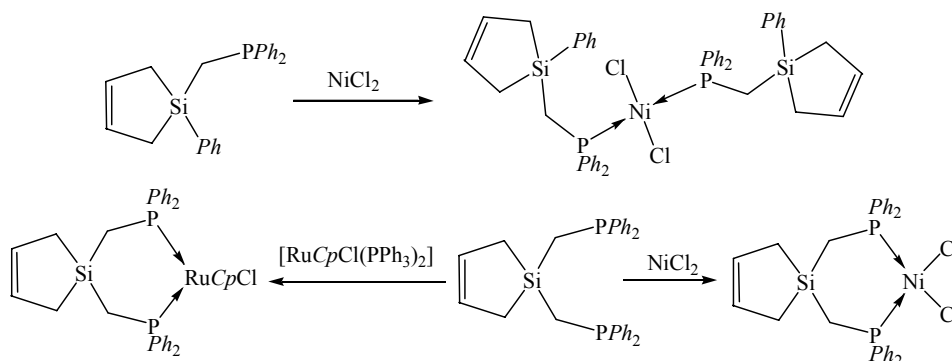


Schéma 10.

3.3. Synthèse du 1,1-bis[phénylthiométhyl]silacyclopent-3-ène, **P3**

La fonctionnalisation d'un silacyclopent-3-ène au niveau du groupement silyle peut être réalisée par réaction d'un organolithien sur le 1,1-diéthoxysilacyclopent-3-ène ou sur le 1,1-dichorosilacyclopent-3-ène qui sont des réactifs commerciaux (schéma 11).

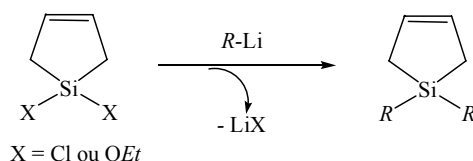


Schéma 11.

Le ligand **P3** a été préparé en faisant réagir à -80°C , 0.5 équivalent de 1,1-diéthoxysilacyclopent-3-ène sur du phénylthiométhyllithium. Celui-ci est obtenu par une réaction de déprotonation du thioanisole en solution dans éther diéthylique au moyen de 1.05 équivalent de *n*-butyllithium (schéma 12). Pour arracher uniquement l'hydrogène méthylénique en position α de l'atome de soufre, il est important de ne pas travailler avec un trop large excès de base forte car une réaction d'orthométallation au niveau du carbone en position β est envisageable. Après traitement, le 1,1-bis[phénylthiométhyl]silacyclopent-3-ène a été isolé sous forme d'un solide blanc visqueux. Cette viscosité est attribuée, d'une part à un point de fusion proche de la température ambiante, et d'autre part à la présence d'une

⁹ P. Dufour, V. Capdevielle, M. Dartiguenave & Y. Dartiguenave, *Organometallics.*, **1998**, 17, 2839.

impureté représentant 5 % en masse. Des cristaux du composé **P3** ont été obtenus par lente évaporation d'une solution d'hexane.

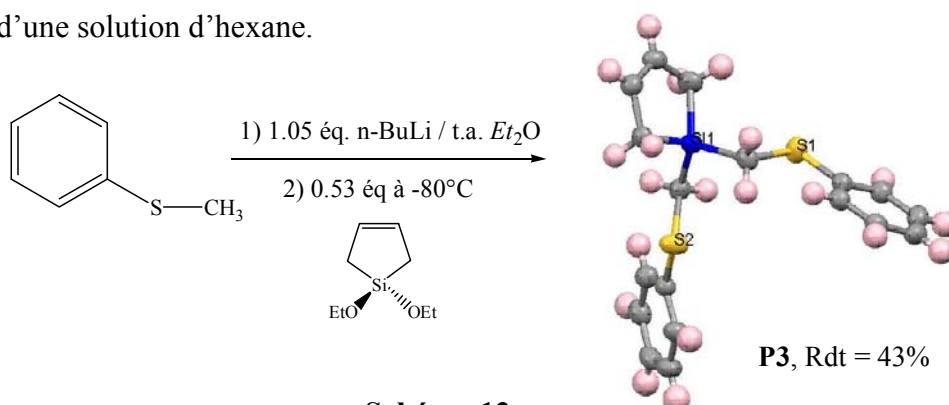


Schéma 12.

3.4. Réactivité du composé **P3** vis- vis des métaux de transition

Avant d'envisager le greffage d'un silacyclopentane bi-fonctionnalisé par des groupements thioanisyles, il était nécessaire de sonder le pouvoir coordinant du dithioéther **P3**. Ce dernier a donc été mis en réaction en présence de divers sels métalliques de mercure (II), de cuivre (I) et d'argent (I). Les résultats obtenus sont résumés schéma 13.

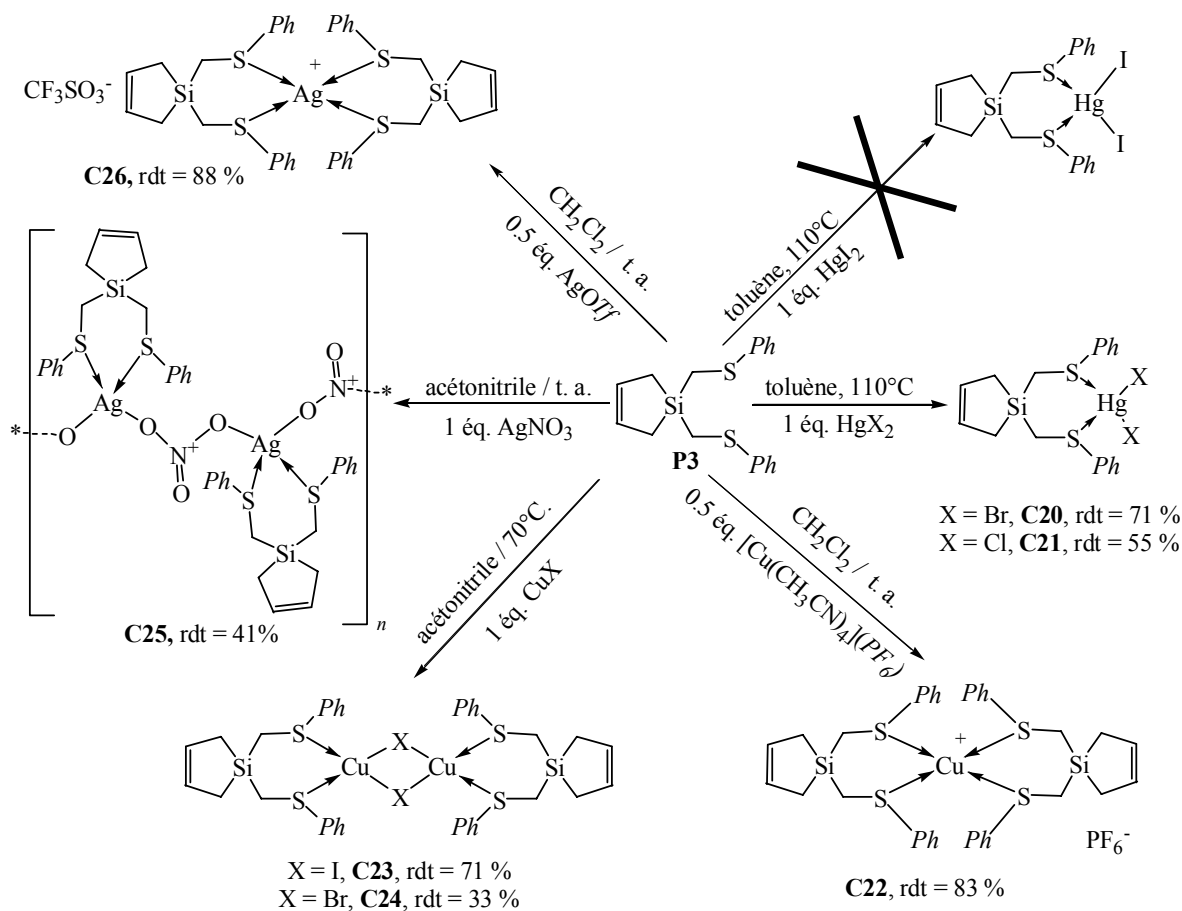


Schéma 13.

Les réactions de complexation d'une quantité stoechiométrique de ligand **P3** sur les halogénures de mercure (II), réalisées dans le toluène à reflux, ont permis d'isoler les complexes moléculaires $[\text{Hg}(\text{P3})\text{Br}_2]$ (**C20**) et $[\text{Hg}(\text{P3})\text{Cl}_2]$ (**C21**). Dans ces conditions, le dithioéther **P3** ne réagit pas l'iodure de mercure (II). Les composés **C1** et **C2** ont pu être caractérisé par diffraction des RX. Dans ces complexes, l'atome de mercure adopte une géométrie tétraédrique déformé. Les angles autour du centre métallique sont compris entre 87° et 150° . Les longueurs de liaisons Hg-S de **C20** (2.778 et 2.864 Å) et **C21** (2.728 et 2.884 Å) sont relativement courtes pour des liaisons de coordination Hg-S_{thioéther}.

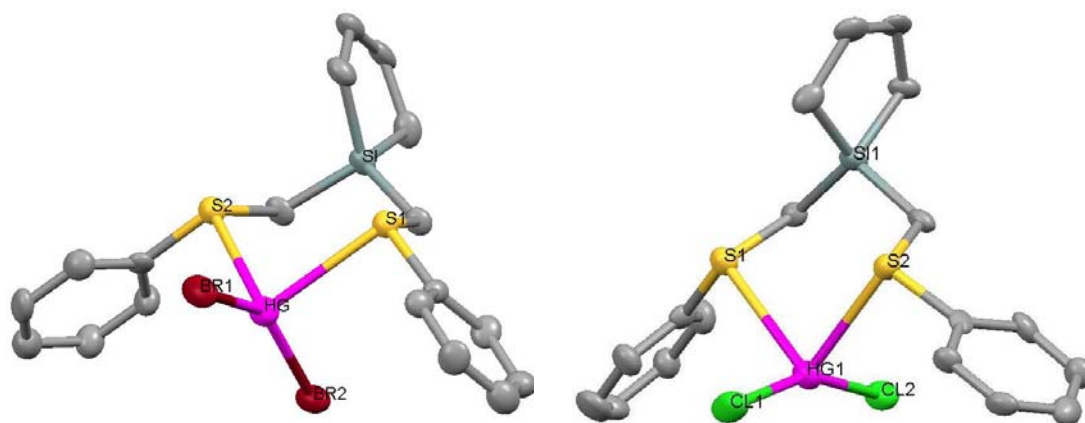


Figure 3. Structure moléculaire des composés $[\text{Hg}(\text{P3})\text{Br}_2]$ à gauche et $[\text{Hg}(\text{P3})\text{Br}_2]$ à droite.

P3 réagit, à chaud dans l'acétonitrile, en présence de bromure ou de iodure de cuivre (I) pour former des complexes dimériques de formule $[\text{Cu}(\mu\text{-X})(\text{P3})]_2$ ($\text{X} = \text{I}$, **C23** et $\text{X} = \text{Br}$, **C24**, fig. 4). La nature des produits formés est indépendante des ratio métal/ ligand mis en jeu (1/1 ou 1/2). Les longueurs de liaisons Cu-S de **C23** (2.321 et 2.340 Å) sont légèrement plus longues que celles mesurées pour **C24** (2.291 et 2.310 Å). Cette légère différence peut être attribuée à la présence d'une plus forte interaction $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ dans le motif dimérique $[\text{Cu}(\mu\text{-X})]_2$ de **C23** (2.778 Å vs 2.821 Å pour **C24**, tableau 2)

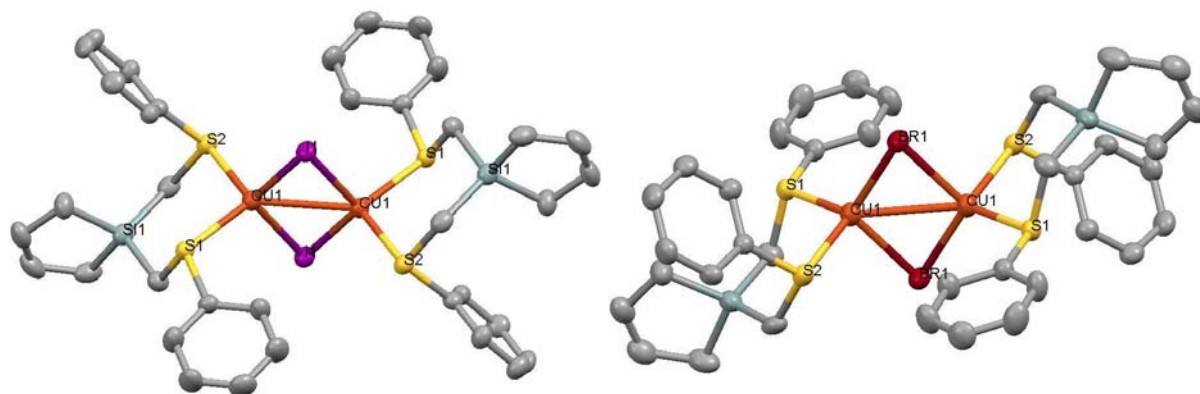


Figure 4. Structures moléculaires des complexes $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{P3})]_2$ et $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})(\text{P3})]_2$.

Des complexes bischélates ont été obtenus en faisant réagir deux équivalents du dithioéther **P3** sur des centres métalliques d^{10} présentant un caractère cationique (Ag^+ et Cu^+). Le composé **P3** mis en présence de triflate d'argent (I) ou d'hexafluorophosphate de tétrakisacéonitrile cuivre (I) conduit respectivement à la formation des composés $[\text{Cu}(\text{P3})_2](\text{PF}_6)$ (**C22**) et $[\text{Ag}(\text{P3})_2](\text{OTf})$ (**C26**) (fig. 5).

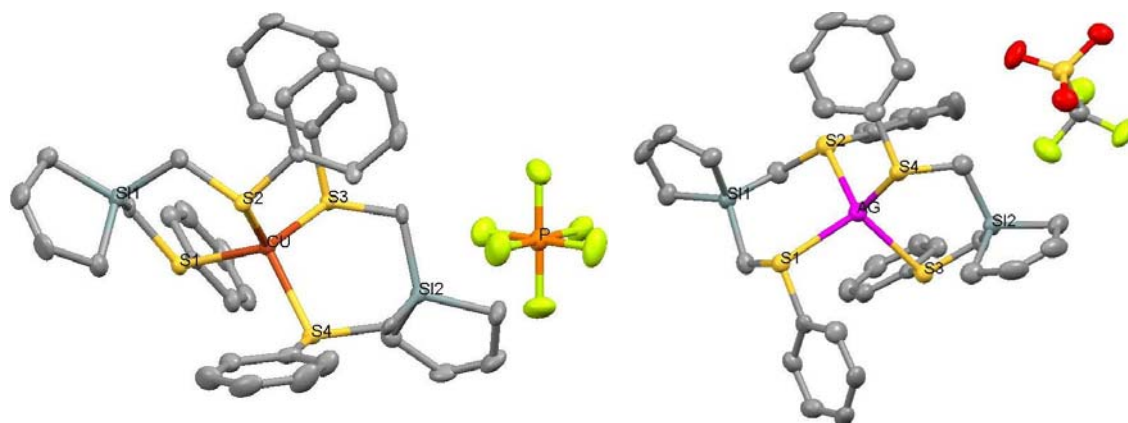


Figure 5. Complexes bischélate $[\text{Cu}(\text{P3})_2](\text{PF}_6)$ et $[\text{Ag}(\text{P3})_2](\text{OTf})$.

Un polymère de coordination monodimensionnel a été obtenu en faisant réagir dans l'acétonitrile de nitrate d'argent (I) sur une quantité stoechiométrique du dithioéther **P3** (fig. 6). Ce polymère s'auto-assemble par la formation d'une chaîne de AgNO_3 dans laquelle le ligand nitrate adopte un mode pontant ($d_{\text{Ag-O}} = 2.406$ et 2.429 Å). Chaque atome d'argent est également chélaté par les deux fonctions thioéthers du ligand ($d_{\text{Ag-S}} = 2.477$ et 2.544 Å) et présente une géométrie tétraédrique déformée.

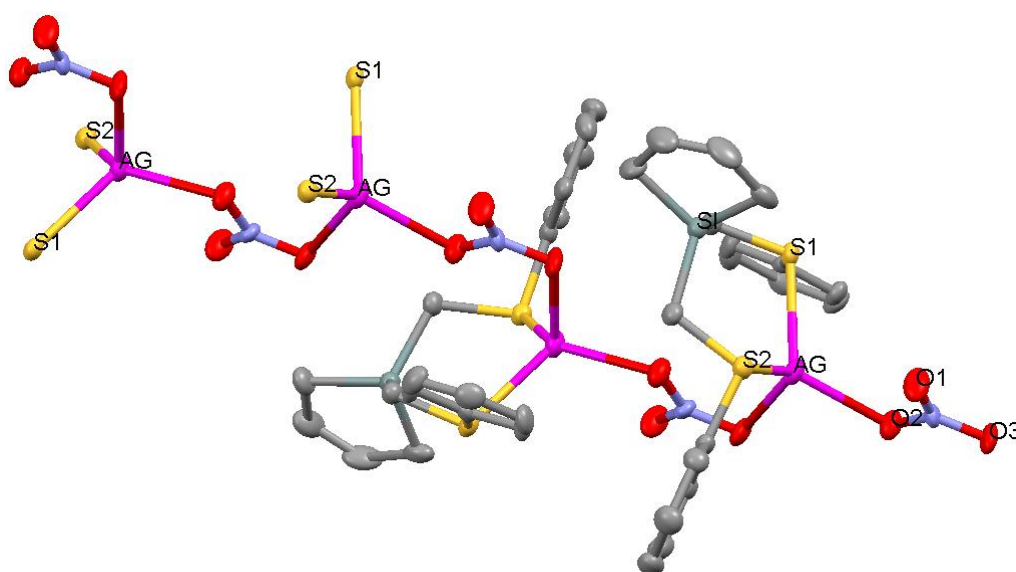


Figure 6. Vue du polymère de coordination monodimensionnel $[\text{Ag}(\mu_2\text{-O}_2\text{NO})(\text{P3})]_n$, **C25**.

Tableau 2. Angles (°) et longueurs de liaisons (Å) sélectionnés dans les composés **C20-26**.

Composé	C20 [HgBr ₂]	C21 [HgCl ₂]	C22, [Cu ⁺]	C23, [CuI]	C24 [CuBr]	C25 [Ag ⁺]	C26 [AgNO ₃]
M-S(1)	2.818	2.864	2.335	2.321	2.291	2.567	2.545
M-S(2)	2.728	2.778	2.319	2.340	2.310	2.536	2.477
M-S(3)	-	-	2.320	-	-	2.573	-
M-S(4)	-	-	2.343	-	-	2.561	-
M-X(1)	2.457	2.295	-	2.588	2.413	-	-
M-X(2)	-	-	-	-	-	-	-
M-X(1)#	2.467	2.319	-	2.650	2.508	-	-
Cu-Cu	-	-	-	2.778	2.821	-	-
Ag-O(2)	-	-	-	-	-	-	2.406
Ag-O(3)	-	-	-	-	-	-	2.429
S(1)-M-S(2)	87.15	86.76	105.94	102.26	103.13	103.25	105.51
S(3)-M-S(4)	-	-	105.09	-	-	101.81	-
X(1)-M-X(2)	147.03	155.30	-	-	-	-	-
X(1)-M-X(1)#	-	-	-	115.94	110.09	-	-
X(1)-M-S(1)	102.86	99.95	-	114.36	114.36	-	-
X(1)-M-S(2)	104.89	100.41	-	112.52	100.00	-	-
X(2)-M-S(1)	98.52	96.19	-	-	-	-	-
X(2)-M-S(2)	100.93	99.06	-	-	-	-	-
S(1)-M-S(3)	-	-	106.75	-	-	106.08	-
S(2)-M-S(3)	-	-	122.01	-	-	122.00	-
S(1)-M-S(4)	-	-	108.16	-	-	115.66	-
S(2)-M-S(4)	-	-	108.30	-	-	108.72	-
S(1)-Ag-O(2)	-	-	-	-	-	-	101.63
S(1)-Ag-O(3)	-	-	-	-	-	-	108.78
S(2)-Ag-O(2)	-	-	-	-	-	-	132.97
S(2)-Ag-O(3)	-	-	-	-	-	-	120.43

3.5. Réactivité du composé P3 vis-vis des réactions d'hydrosilylation

Après avoir mis en évidence le pouvoir coordinant du dithioéther **P3**, nous avons voulu hydrosilyler la double liaison C=C de l'hétérocycle par du triéthoxysilane afin de pouvoir fonctionnaliser une surface de verre. Pour cette réaction d'hydrosilylation, nous avons employé les catalyseurs les plus communs : ceux de Karstedt, de Wilkinson, de Speier et le complexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}]_2$. Tous les essais réalisés, en faisant varier la nature du solvant et du catalyseur se sont révélés négatifs : aucun alcoxysilane n'a pu être mis en évidence (tableau 3). Nous pensons que les fonctions thioéther se lient au centre métallique du catalyseur et désactivant ainsi son rôle catalytique (schéma 14).

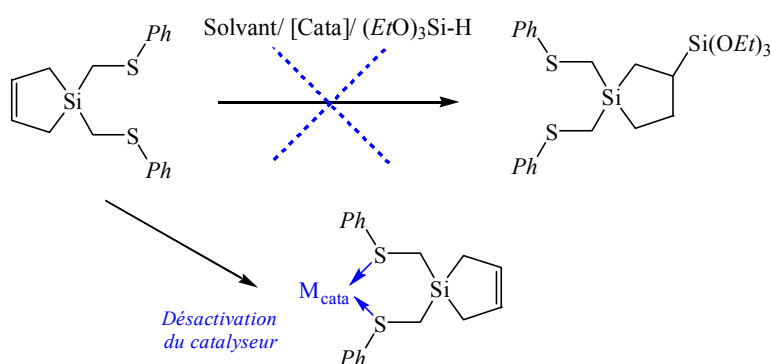


Schéma 14.

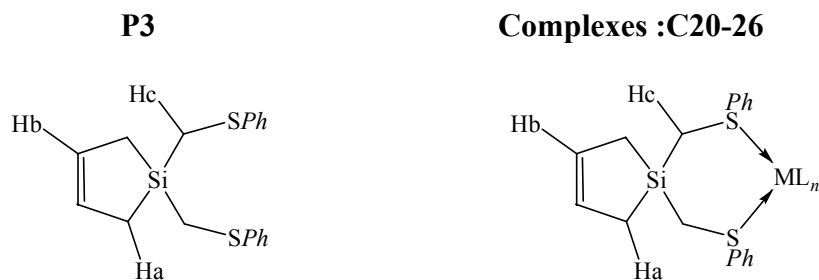
Tableau 3. Récapitulatif des différents essais réalisés correspondant au schéma 14.

[Catalyseur], éq.	Solvant	(EtO) ₃ Si-H	Δ (°C)	Tps (hr)	Analyse
Speier, 5*10 ⁻³	<i>i</i> -PrOH	1 éq.	80	4	(i)
Speier, 5*10 ⁻³	<i>i</i> -PrOH	1 éq.	100	12	(i)
Karstedt, 5*10 ⁻⁴	-	1 éq.	105	6	(i)
Karstedt, 5*10 ⁻⁴	heptane	1.1 éq.	80	24	(i)
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$, 5*10 ⁻²	CH ₂ Cl ₂	1.1 éq.	45	24	(i)
Wilkinson, 5*10 ⁻²	CH ₂ Cl ₂	1.1 éq.	45	48	(i)
Wilkinson, 5*10 ⁻²	THF	1.1 éq.	60	48	(i)

(i) RMN ¹H et ²⁹Si du brut réactionnel

Pour remédier à la désactivation du catalyseur par les fonctions thioéthers, il est envisagé de bloquer ces dernières en faisant réagir au préalable le composé **P3** avec un sel métallique.

4. Experimental section



4.1. Synthesis of 1,1-bis[(phenylthio)methyl]silacyclopent-3-en, P3

The bi-functionalised silacyclopenten was prepared by reaction of [(phenylthio)methyl]lithium and 1,1-diéthoxysilacyclopent-3-ene. To a solution of [(phenylthio)methyl]lithium in anhydrous ether (60 mL), prepared with thioanisol (10.9 g ; 88 mmol) and 1.1 *eq.* of *n*-BuLi (60.6 mL, 93 mmol, 1.6 M) at room temperature the before evening, was added one-pot at -80°C 0.53 *eq.* of 1,1-diéthoxysilacyclopent-3-en (8 g, 47 mmol). The reaction was allowed to rise slowly to room temperature over the night. Filtration and evaporation under reduce pressure of ether and thioanisol yielded 6.1 g of crude product which was crystallized from a mixture of pentane/hexane (V: 4/2) at -30°C, (43 % yield and 95 % purity). Low melting point ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.18-7.10 (m, 4H, $\text{H}_{\text{méta}}$), 7.04-6.95 (m, 4H, H_{ortho}), 6.91-6.84 (m, 2H, H_{para}), 5.84 (t, $^3J_{\text{Hb}, \text{Ha}}$ = 1.1 Hz, 2H, $\text{CH}_b\text{-sp}^2$), 2.27 (s, 4H, Si- $\text{CH}_c\text{-S}$), 1.47 (d, $^3J_{\text{Ha}, \text{Hb}}$ = 1.1 Hz, 4H, Si- $\text{CH}_a\text{-S}$). ^{29}Si NMR (CDCl_3): δ = 17.14. ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 139.92, 131.00, 129.04, 126.00, 125.27, 15.26, 14.92.

4.2. Synthesis of $[\text{Hg}\{(\text{PhSCH}_2)_2(\text{SiC}_4\text{H}_6)\}\text{Br}_2]$, C20

A solution of mercury bromide (110 mg, 0.31 mmol) and **L1** (100 mg, 0.31 mmol) in 12 mL of hot toluene was refluxing 2 hrs. Then, the solution was cooled and a layer of 5 mL of hexane was added. Colorless crystals, suitable for X-ray diffraction, were obtained after 2 days at -30°C (150 mg, 71 % yield).. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.47-7.07 (m, 10H, H_{arom}), 6.03 (t, $^3J_{\text{Hb}, \text{Ha}}$ = 1.1 Hz, 2H, $\text{CH}_b\text{-sp}^2$), 2.32 (s, 4H, Si- $\text{CH}_c\text{-S}$), 1.63 (d, $^3J_{\text{Ha}, \text{Hb}}$ = 1.1 Hz, 4H, Si- $\text{CH}_a\text{-S}$). ^{29}Si NMR (CDCl_3): δ = 17.29. ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 138.23, 131.32, 129.55, 128.62, 127.40, 15.69, 15.43. IR (KBr): ν = 3024, 2911, 2887, 1601, 1574, 1477, 1437, 1400, 1386, 1203, 1098, 1075, 1025, 835, 817, 796, 734, 703, 682, 641, 467, 455 cm^{-1} . *Anal.* Calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{HgBr}_2\text{S}_2\text{Si}$ (688.96) C, 31.38; H, 2.93; S, 9.31 found: C, 31.42; H, 2.91; S, 9.43.

4.3. Synthesis of [Hg{(PhSCH₂)₂(SiC₄H₆)}Cl₂], C21

To a solution of mercury chloride (124 mg, 0.46 mmol) in toluene (15 mL) was added **L1** (150 mg, 0.46 mmol). After 2 hrs at reflux the solution was cooled and a layer of 7 mL of hexane was added. Colorless crystals, suitable for X-ray diffraction, were obtained after 2 days at -30°C (205 mg, 55 % yield). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.48-7.05 (m, 10H, H_{arom}), 6.09 (t, ³J_{Hb, Ha} = 1.0 Hz, 2H, CH_b-sp²), 2.36 (s, 4H, Si-CH_c-S), 1.71 (d, ³J_{Ha, Hb} = 1.0 Hz, 4H, Si-CH_a-S). ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 17.26. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 137.85, 131.34, 129.35, 128.62, 127.40, 15.32, 15.65. IR (KBr): ν = 3018, 2913, 2888, 1600, 1576, 1479, 1438, 1386, 1375, 1203, 1128, 1100, 1077, 1024, 834, 817, 797, 735, 713, 705, 685, 640, 467, 457 cm⁻¹. *Anal.* Calc. for C₁₈H₂₀HgCl₂S₂Si (600.06) C, 36.06; H, 3.36; S, 10.69 found: C, 35.96; H, 3.25; S, 10.74.

4.4. Synthesis of [Cu{(PhSCH₂)₂(SiC₄H₆)}₂](PF₆), C22

To a stirred solution of [Cu(CH₃CN)₄PF₆] (100 mg, 0.27 mmol) in 10 mL of dichloromethane was added, under argon, 2 eq. of **L1** (180 mg, 0.54 mmol) in 3 mL of dichloromethane. After 1 hr the solution was evaporated, the resulting white product was crystallized by dissolution in 5 mL of dichloromethane and addition of a layer of diethyl ether (4 mL) ; colorless suitable for X-ray diffraction were formed (193 mg, 83 % yield). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.40-7.19 (m, 20H, H_{arom}), 6.00 (t, ³J_{Hb, Ha} = 1.1 Hz, 4H, CH_b-sp²), 2.54 (s, 8H, Si-CH_c-S), 1.51 (d, ³J_{Ha, Hb} = 1.1 Hz, 8H, Si-CH_a-S). ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 16.75. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 135.30, 129.01, 128.25, 126.41, 125.83, 16.46, 14.32. IR (KBr): ν = 3017, 2962, 2883, 1605, 1577, 1480, 1438, 1385, 1101, 1023, 941, 828, 821, 737, 687, 556, 467 cm⁻¹. mp(°C) = 136-137. *Anal.* Calc. for C₃₆H₄₀CuF₆PS₄Si₂ (865.64) C, 49.95; H, 4.66; S, 14.82 found: C, 49.92; H, 4.58; S, 14.74.

4.5. Synthesis of [CuI{(PhSCH₂)₂(SiC₄H₆)}₂], C23

To a stirred solution of copper iodide (100 mg, 0.52 mmol) in 10 mL of acetonitrile was added, under argon, 1 eq. of **L1** (173 mg, 0.52 mmol) in acetonitrile (2 mL). The resulting light yellow solution was stirred 2 hrs at 55°C. And colorless crystals, suitable for X-ray diffraction were obtained by cooling the solution to -30°C (195 mg, 71 % yield). ¹H

NMR (CDCl₃) : δ = 7.35-7.27 (m, 16H, H_{arom}), 7.19-7.08 (m, 4H, H_{para}), 5.93 (t, $^3J_{Hb, Ha}$ = 1.1 Hz, 2H, CH_b-sp²), 2.48 (s, 8H, Si-CH_c-S), 1.57 (d, $^3J_{Ha, Hb}$ = 1.1 Hz, 8H, Si-CH_a-S). ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 17.50. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 139.11, 130.71, 128.81, 126.75, 125.25, 15.07, 15.05. IR (KBr): ν = 3012, 2881, 1606, 1570, 1469, 1437, 1359, 1104, 1095, 835, 817, 778, 753, 742, 686, 642, 482, 456, 420 cm⁻¹. mp(°C) = 112-113. *Anal.Calc.* for C₃₆H₄₀Cu₂I₂S₄Si₂ (1038.04) C, 41.65; H, 3.88; S, 12.36 found: C, 41.18; H, 3.74; S, 11.98.

4.6. Synthesis of [CuBr{(PhSCH₂)₂(SiC₄H₆)}]₂, C24

To a stirred solution of copper bromide (110 mg, 0.49 mmol) in 10 mL of acetonitrile was added, under argon, 1.05 *eq.* of **L1** (170 mg, 0.52 mmol) in 2 mL of acetonitrile. The resulting green solution was stirred 2 hrs at 55°C. After cooling the above suspension was filtered and colorless crystals, suitable for X-ray diffraction were obtained by slow air diffusion of the filtrate (90 mg, 33 % yield). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.34-7.19 (m, 8H, H_{arom}), 7.13-7.05 (m, 2H, H_{para}), 5.88 (t, $^3J_{Hb, Ha}$ = 1.1 Hz, 2H, CH_b-sp²), 2.53 (sb, 8H, Si-CH_c-S), 1.52-1.50 (d, 8H, Si-CH_a-S). ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 17.34. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 139.05, 131.00, 129.22, 127.48, 125.93, 16.12, 15.55. IR (KBr): ν = 3014, 2880, 1468, 1438, 1104, 1021, 942, 835, 821, 755, 742, 686, 641, 4863, 445 cm⁻¹. mp(°C) = 120-122. *Anal.Calc.* for C₃₆H₄₀Br₂Cu₂S₄Si₂ (944.03) C, 45.80; H, 4.27; S, 13.59 found: C, 45.92; H, 4.32 ; S, 13.44.

4.7. Synthesis of [Ag{(PhSCH₂)₂(SiC₄H₆)}](NO₃), C25

To a stirred solution of silver nitrate (100 mg, 0.59 mmol) in 5 mL of acetonitrile was added, under argon, 1 *eq.* of **L1** (193 mg, 0.59 mmol) in 2.5 mL of acetonitrile. After 2 hrs at room temperature a layer of 5 mL of diethyl ether was added and colorless crystals, suitable for X-ray diffraction, were obtained after 2 days (120 mg, 41 % yield). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.60-7.15 (m, 10H, H_{arom}), 5.89 (t, $^3J_{Hb, Ha}$ = 1.0 Hz, 2H, CH_b-sp²), δ = 2.69 (s, 4H, Si-CH_c-S), δ = 1.50 (d, $^3J_{Ha, Hb}$ = 1.0 Hz, 4H, Si-CH_a-S). ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 16.65. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 139.30, 130.73, 129.85, 129.47, 128.08, 20.22, 16.03. IR (KBr): ν = 3056, 3017, 2884, 1577, 1478, 1437, 1383, 1204, 1100, 1023, 942, 828, 736, 697, 688, 630, 473 cm⁻¹. mp(°C) = 104(dec). *Anal.Calc.* for C₁₈H₂₀AgNO₃S₂Si (498.44) C, 43.37; H, 4.04; S, 12.87 found: C, 43.37; H, 4.04; S, 12.87.

4.8. Synthesis of [Ag{(PhSCH₂)₂(SiC₄H₆)₂](OTf), C26

To a stirred solution of silver trifluoromethanesulfonate (100 mg, 0.39 mmol) in 10 mL of dichloromethane was added, under argon, 2.1 *eq.* of **L1** (268 mg, 0.82 mmol) in 5 mL of dichloromethane. After 1 hr the solution was evaporated, the resulting white product was crystallized to 5 °C by dissolution in 5 mL of dichloromethane and addition of a layer of 4 mL of diethyl ether; colorless crystals suitable for X-ray diffraction were formed (310 mg, 88 % yield). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.40-7.12 (m, 20H, H_{arom}), 5.82 (t, ³J_{Hb, Ha} = 1.1 Hz, 4H, CH_b-sp²), 2.61 (s, 8H, Si-CH_c-S), 1.40 (d, ³J_{Ha, Hb} = 1.1 Hz, 8H, Si-CH_a-S). ²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 16.98. IR (KBr): ν = 3054, 3016, 2884, 1576, 1477, 1436, 1388, 1273, 1101, 1046, 1029, 943, 828, 736, 690, 651, 635, 518, 470 cm⁻¹. mp(°C) = 91-92. *Anal.* Calc. for C₃₇H₄₀AgF₃O₃S₅Si₂ (914.07) C, 48.62; H, 4.41; S, 17.54 found: C, 48.59; H, 4.41; S, 17.50.

4.9. General procedure for synthesis of disulfide P1 and P2

To 5 mL of CH₂Cl₂ were added the alcohol-functionalized **C** or **D** (0.05 mmol) and thioctic acid (1.2 molar equiv / HO- function). The mixture was stirred for 15 min at 0 °C (ice / water bath) under N₂. Then 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (1.2 molar equiv) and 4-(dimethylamino)-pyridine (DMAP) (0.3 molar equiv) in 5 mL of CH₂Cl₂ were added, and the mixture was stirred for another 15 min at 0 °C. The cooling bath was then removed, and the solution allowed to warm to room temperature. After being stirred for 24 h under N₂, the reaction mixture was washed with water (3*50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered, and evaporated. The residue was subjected to column chromatography in CH₂Cl₂ for further purification (95 % yield).

ANNEXES

Annexe 1. Données cristallographiques de P3 et des complexes C20 et 21.

Compound	P3	C20	C21
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ S ₂ Si	C ₁₈ H ₂₀ HgBr ₂ S ₂ Si	C ₁₈ H ₂₀ HgCl ₂ S ₂ Si
Formula weight	328.57	688.96	600.06
Temperature	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system		triclinic	triclinic
Space group	P2(1)/n	P-1	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.4092(19) \text{ Å}$, $b = 6.1268(12) \text{ Å}$, $c = 29.423(6) \text{ Å}$, $\beta = 97.59(3)^\circ$.	$a = 8.1904(16) \text{ Å}$, $b = 9.6759(19) \text{ Å}$, $c = 14.439(3) \text{ Å}$, $\alpha = 86.32(3)^\circ$, $\beta = 78.18(3)^\circ$, $\gamma = 68.66(3)^\circ$.	$a = 9.541(3) \text{ Å}$, $b = 18.091(3) \text{ Å}$, $c = 18.468(3) \text{ Å}$, $\alpha = 92.08(2)^\circ$, $\beta = 102.27(3)^\circ$, $\gamma = 101.18(3)^\circ$.
Volume	1681.3(6) Å ³	1043.2(4) Å ³	3045.8(11) Å ³
Z	4	2	6
Density (calculated)	1.298 g/cm ³	2.193 g/cm ³	1.963 g/cm ³
Absorption coefficient	0.379 mm ⁻¹	11.464 mm ⁻¹	8.106 mm ⁻¹
F(000)	1024	648	1728
Crystal size	0.30*0.20*0.10 mm ³	0.30*0.30*0.10mm ³	0.20*0.20*0.20 mm ³
Theta range for data collection	2.20 to 25.00°.	2.67 to 26.00°c	2.23 to 25.00°C
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7, -34 ≤ l ≤ 34	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	12694	8975	27178
Independent reflections	2786 [R(int) = 0.1342]	3836 [R(int) = 0.0675]	10118 [R(int) = 0.0611]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2786 / 0 / 190	3836/0/217	10118/0/649
Goodness-of-fit on F ²	1.044	1.009	1.003
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1864.	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1524	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1040
R indices (all data)	R1 = 0.0884, wR2 = 0.2052.	R1 = 0.0721, wR2 = 0.1588	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1103
Largest diff. peak and hole	0.421 and -0.585 e.Å ⁻³	3.391 and -4.443 e.Å ⁻³	1.172 and -1.344 e.Å ⁻³

Annexe 2. Données cristallographiques des complexes C22-24.

Compound	C22	C23	C24
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₀ CuF ₆ PS ₄ Si	C ₃₆ H ₄₀ Cu ₂ I ₂ S ₄ Si ₂	C ₃₆ H ₄₀ Cu ₂ Br ₂ S ₄ Si ₂
Formula weight	865.64	1037.98	944.03
Temperature	173(2) K	173(2) K	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c	P2(1)/c
Unit cell dimensions	$a = 11.481(2)$ Å, $b = 11.949(2)$ Å, $c = 15.759(3)$ Å, $\alpha = 105.32(3)^\circ$, $\beta = 93.17(3)^\circ$, $\gamma = 113.47(3)^\circ$.	$a = 11.2356(16)$ Å, $b = 20.016(3)$ Å, $c = 9.2692(13)$ Å, $\beta = 104.978(2)^\circ$.	$a = 10.9456(16)$ Å, $b = 19.9045(3)$ Å, $c = 9.0734(13)$ Å, $\beta = 103.602(2)^\circ$.
Volume	$1880.9(7)$ Å ³	$2013.7(5)$ Å ³	$1921.3(5)$ Å ³
Z	2	2	2
Density (calculated)	1.528 g/cm ³	1.712 g/cm ³	g/cm ³
Absorption coefficient	0.966 mm ⁻¹	2.881 mm ⁻¹	5.57 mm ⁻¹
F(000)	892	1024	1084
Crystal size	0.40*0.30*0.20 mm ³	0.30*0.30*0.20 mm ³	0.30*0.20*0.20 mm ³
Theta range for data collection	2.36 to 25.00°	1.88 to 26.00°	1.86 to 25.00°
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 24$, $-11 \leq l \leq 7$	$-14 \leq h \leq 14$, $-26 \leq k \leq 26$, $-12 \leq l \leq 12$
Reflections collected	15822	10296	24007
Independent reflections	6246 [R(int) = 0.0455]	3954 [R(int) = 0.0239]	4500 [R(int) = 0.0840]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6246 / 0 / 451	3954 / 0 / 208	4500 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.064	1.076	1.076
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1530	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0673	R1 = 0.0656, wR2 = 0.1706
R indices (all data)	R1 = 0.0757, wR2 = 0.1598	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0730	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1735
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.445 e.Å ⁻³	0.579 and -0.439 e.Å ⁻³	0.857 and -1.840 e.Å ⁻³

Annexe 3. Données cristallographiques des complexes **C25** et **C26**.

Compound	C25.CH₂Cl₂	C26
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₂ AgCl ₂ NO ₃ S ₂ Si	C ₃₇ H ₄₀ AgF ₃ O ₃ S ₅ Si ₂
Formula weight	583.36	914.07
Temperature	153(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	triclinic
Space group	P2(1)/c	P-1
Unit cell dimensions	$a = 13.149(3) \text{ Å}$, $b = 9.5579(19) \text{ Å}$, $c = 18.510(4) \text{ Å}$, $\beta = 95.11(3)^\circ$.	$a = 11.575(2) \text{ Å}$, $b = 12.173(2) \text{ Å}$, $c = 16.090(3) \text{ Å}$, $\alpha = 70.23(3)^\circ$, $\beta = 88.27(3)^\circ$, $\gamma = 66.91(3)^\circ$.
Volume	2317.1(8) Å ³	1948.7(7) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.672 g/cm ³	1.558 g/cm ³
Absorption coefficient	1.353 mm ⁻¹	0.897 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1176	936
Crystal size	0.20*0.20*0.20 mm ³	0.30*0.20*0.20 mm ³
Theta range for data collection	2.21 to 25.00°C	2.22 to 25.00°.
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	17157	17064
Independent reflections	4092 [<i>R</i> (int) = 0.0689]	6470 [<i>R</i> (int) = 0.0558]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4092/0/262	6470 / 0 / 460
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022	1.015
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0558, <i>wR</i> 2 = 0.1270	<i>R</i> 1 = 0.0405, <i>wR</i> 2 = 0.0889.
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0772, <i>wR</i> 2 = 0.1360	<i>R</i> 1 = 0.0657, <i>wR</i> 2 = 0.0955.
Largest diff. peak and hole	1.001 and -0.790 e.Å ⁻³	0.397 and -0.403 e.Å ⁻³

Conclusion générale et perspectives.

Ce travail avait pour objectif de synthétiser de nouveaux systèmes π -conjugués organosoufrés dérivés du tétrathiafulvalène et du dithiolène *dmit*. La première partie de ce manuscrit a été consacrée à la présentation d'une nouvelle classe de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des groupements silanes ($-\text{SiR}_2\text{H}$) et disilanes ($-\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-$). Nous y avons également exposé les premiers travaux réalisés concernant l'étude de la réactivité de ces *TTF*, notamment des essais de siloxylation, d'hydrosilylation et de bis-silylation d'alcynes. Malheureusement les systèmes catalytiques utilisés se sont avérés inefficaces dans le cas des tétrathiafulvénysilanes. L'utilisation de la réactivité des liaisons Si-H et Si-Si reste néanmoins une stratégie novatrice et intéressante pour accéder à de nouveaux dérivés du *TTF*. En effet, le panel des catalyseurs existant est tel que le potentiel réactif de ces composés n'a pas encore été complètement sondé. L'obtention de radicaux cations est également à réaliser en particulier en utilisant la technique d'électrocristallisation. Ces essais devront être effectués, en priorité, sur les composés *TTF-Si₂Me₄-TTF* et *TTF-Si₂Me₅* qui présentent un encombrement stérique réduit au niveau du motif *TTF* et donc les perspectives les plus encourageantes en terme de conductivité.

Le second thème abordé dans ce travail est l'utilisation des ligands organiques dérivés du *dmit* (*R₂dmit*) pour l'élaboration de polymères et de complexes de coordination. Ces recherches avaient deux objectifs : d'une part, comprendre les facteurs qui gouvernent l'interaction entre l'ion métallique et le ligand et, d'autre part, l'étude de relation entre la structure moléculaire et l'organisation à l'état solide. Comme nous l'avons mentionné dans la conclusion du chapitre III, certains des paramètres structuraux ont pu être associés à la nature du centre métallique, à celle du contre-ion ou au choix du ligand. Les mesures photophysiques réalisées sur un complexe d'argent ont montré que celui-ci présente des propriétés de luminescence. Ces mesures doivent également être effectuées sur les métallopolymères à base d'iodure de cuivre (I) qui présentent à l'état solide de nombreuses interactions cuprophiliques. Les ligands *R₂dmit* sont donc de séduisants précurseurs pour la fabrication d'objets moléculaires sophistiqués aux propriétés électroniques ou photophysiques. Nous avons également isolé un métallopolymère de coordination à base de cuivre (I) et du ligand *Me₂dmit* qui présente des interactions $\text{S}\cdots\text{S}$ fortes. Les radicaux cations des motifs *R₂dmit* n'étant pas stables, il serait intéressant pour l'élaboration de matériaux conducteurs d'utiliser des briques

organiques présentant à la fois le motif redox du tétrathiafulvalène et les sites complexants des ligands *Me₂dmit* ou du *Et₂dmit* (schéma 1).

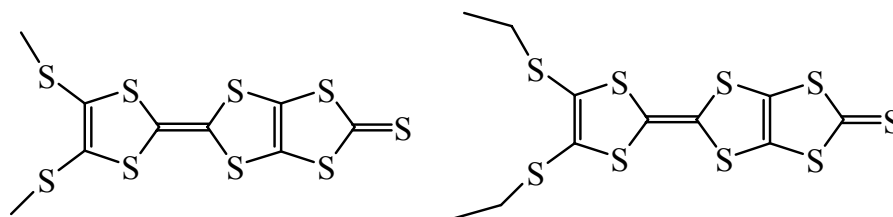
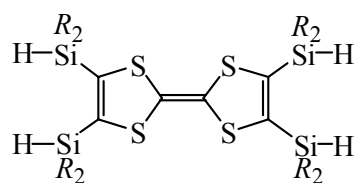


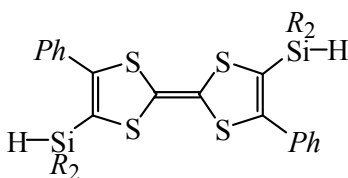
Schéma 1.

Pour terminer, nous avons entrepris une étude afin d'élaborer des supports fonctionnalisés par des ligands présentant des groupements thiocarbonyles ou thioéthers complexants. Pouvons nous assembler des fragments métalliques à la surface de tels substrats modifiés de façon analogue à ce qui est réalisé par le processus d'auto-assemblage en solution? C'est une question à laquelle nous aimerions apporter des éléments de réponse.

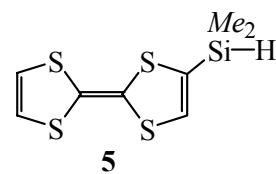
Support graphique associé au chapitre II



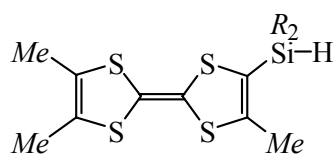
1 $R = Me$
2 $R = Ph$



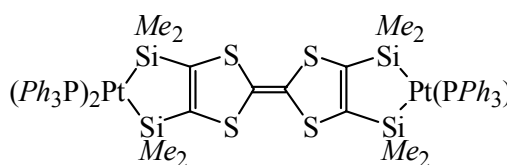
3 $R = Me$
4 $R = Ph$



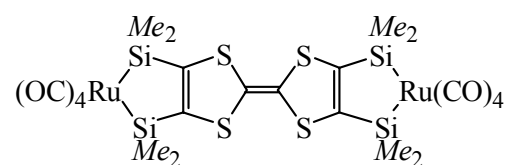
5



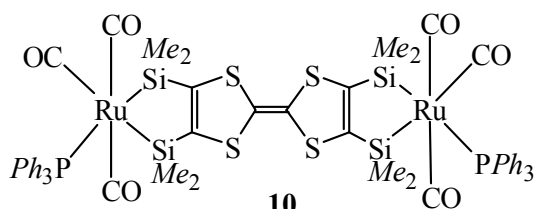
6 $R = Me$
7 $R = Ph$



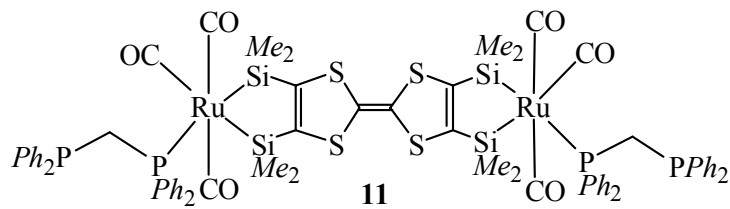
8



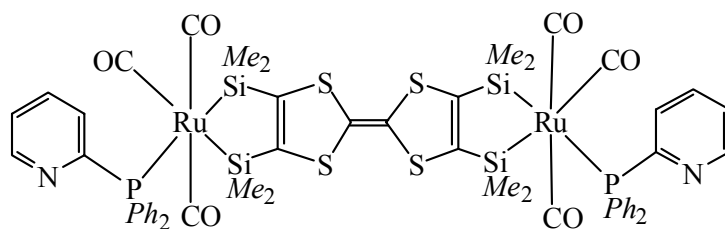
9



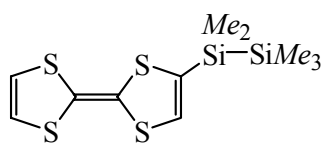
10



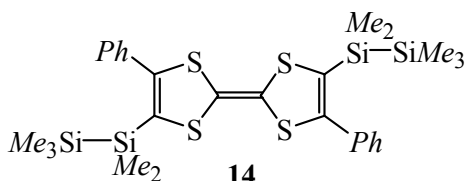
11



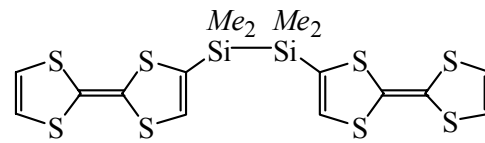
12



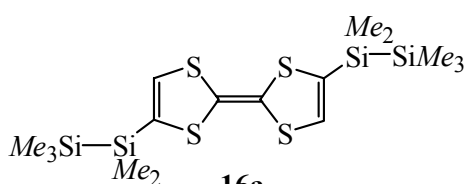
13



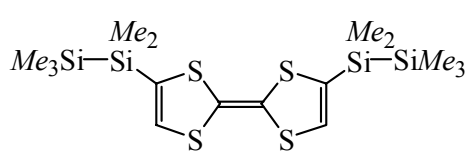
14



15

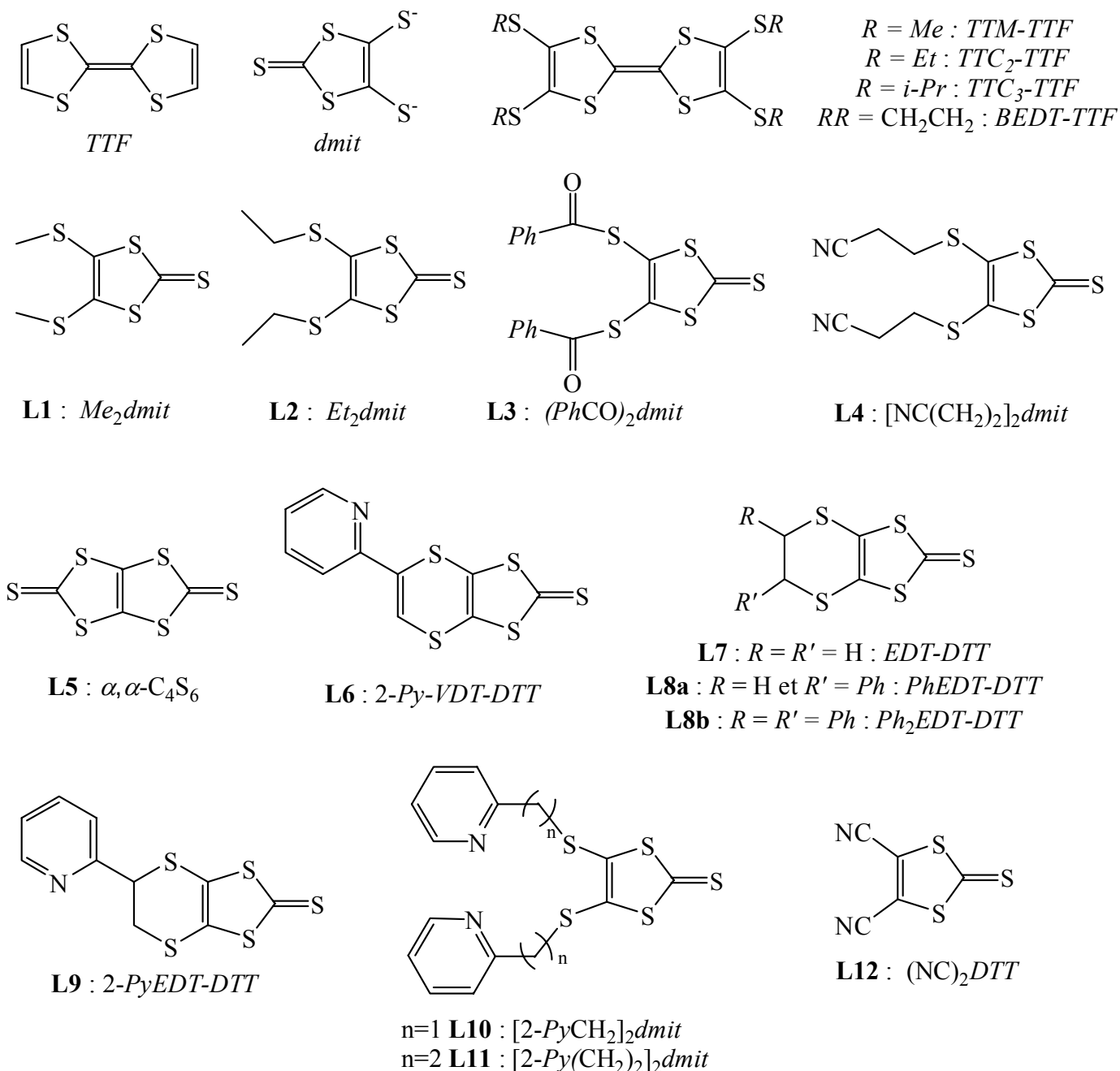


16a



16b

Support graphique associé aux chapitres I et III



Formulaire des complexes C1-C18 associé au chapitre III

