UNIVERSITÉ D'ANGERS 2009

N° 1015

Systèmes hybrides organique/ inorganique fonctionnels basés sur des formes moléculaires de chalcogénures de rhénium (III) à cluster octaédrique

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Inorganique

ECOLE DOCTORALE 3MPL

Présentée et soutenue publiquement

le 20 Novembre 2009

à Angers

par **Anne-Lise BARRÈS**

Devant le jury ci-dessous :

Président : M. Anthony K. CHEETHAM, *FRS, Professeur, Université de Cambridge, Royaume-Uni*

Rapporteurs : M. Stéphane CORDIER, *Chargé de Recherche, Université de Rennes 1*

M. Marc FOURMIGUÉ, *Directeur de Recherche, Université de Rennes1*

Examinateurs : M. Patrick BATAIL, *Directeur de Recherche, Université d'Angers*

M. Anthony K. CHEETHAM, *FRS, Professeur, Université de Cambridge, Royaume-Uni*

M. Nicolas MERCIER, *Professeur, Université d'Angers*

Directeur de Thèse : M. Patrick BATAIL

Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA)

UMR 6200-CNRS, Université d'Angers, bâtiment K

2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers

Je tiens tout d'abord à remercier Patrick Batail, mon directeur de thèse, pour son enthousiasme permanent et son soutien durant ces trois années de thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissante de la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres de mon jury de thèse à commencer par M. Marc Fourmigué et M. Stéphane Cordier qui ont accepté d'être rapporteurs et de juger ce travail ainsi que M. Anthony Cheetham qui m'a fait l'honneur d'en être le président. Enfin, je remercie M. Nicolas Mercier d'avoir pris part à ce jury et de m'avoir fait goûter au monde de la recherche lors mon stage de maîtrise.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du laboratoire CIMA pour la bonne humeur qui flotte entre ces murs et qui a contribué au bon déroulement de ce travail de thèse. En particulier, je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont étroitement collaboré à ce travail. Merci à Stéphane Chesné de m'avoir accompagnée dans la réalisation des tubes scellés, Magali Allain, David Rondeau et Marie Lagrée pour la réalisation et l'étude des spectres de masse. Je remercie plus particulièrement Cécile Mézière pour ses précieux conseils notamment en électrocristallisation mais surtout pour sa disponibilité et sa gentillesse. Un grand merci également à Lika Zorina et Sergey Simonov qui m'ont patiemment guidée en cristallographie et ce, toujours avec le sourire.

C'est également l'occasion de remercier les collaborateurs extérieurs qui ont participé à l'accomplissement de ce travail. Je pense au groupe de Jean-Claude Tabet à l'UPMC pour la réalisation des spectres de masse haute résolution, Claude Pasquier et Pascale Auban-Senzier du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay à qui je dois les mesures de transport ainsi qu'à Enric Canadell de l'ICMAB pour les études théoriques.

Ces trois années de thèse n'auraient pas été aussi agréables sans la bonne ambiance qui règne entre les doctorants et post-doctorants. En souvenir de tous les bons moments passés ensemble en diverses occasions, je tiens à remercier (les filles d'abord !) : Emilie, la gentillesse incarnée et accessoirement reine du cache-cache, Flavia, Dora, Charlotte, Marie, Christelle et son rire communicatif (!) ainsi que Marie L. Une pensée pour la tribu nombreuse des garçons : Jean-Yves, Nicloas L., Laurent, Matthieu, Théo et son sens inné du rythme, Nico Di White, Ghislain, les bleus (Antoine, Seb et Thomas), sans oublié Dani et son hard rock à réveiller un labo ! J'ai une pensée particulière pour David avec qui j'ai partagé en plus de ces années de thèse les années d'études dont je garde en mémoire (entre autre) les parties acharnées de Jungle speed.

Je tiens à remercier profondément Mc Gyver…euh François, mon colocataire de bureau pour son soutien, sa bonne humeur quotidienne et ses idées débordantes en tout genre ! Merci de m'avoir si bien enseigné les fléchettes ! (record en 3 fléchettes : 147. Mais bon ça doit être le facteur chance…)

Je remercie tout aussi chaleureusement Cyprien alias Herr Wunderbar (qui mérite bien son surnom) avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui a miraculeusement survécu à mes élans de Castafiore. Cela a été un vrai plaisir de partager le quotidien du labo avec toi et de profiter de tous tes bons conseils qu'ils soient « chimiques » ou autre.

Mes derniers remerciements reviennent à mes chers parents et à mon frérot qui ont toujours été présents pour moi et ont contribué à leur manière à l'aboutissement de ce travail.

Je terminerai en remerciant celui qui fait de ma vie un vrai bonheur. David, merci pour ta patience et ton soutien à toute épreuve.

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre 1. La liaison Halogène

I. Nature de la liaison halogène **5**

II. Géométrie de la liaison halogène **8**

II.1. Cas des interactions faisant intervenir des nucléophiles organiques ou des électrons π 8

II.1.1. Cas des nucléophiles organiques 8

II.1.2. Cas des électrons π 9

II.2. Liaison halogène entre deux halogènes 10

II.3. Influence des centres métalliques sur la liaison halogène : liaisons du type C-X···X'-M 13

II.3.1. Liaisons du type C-X···X'-M avec X'= halogène 14

II.3.2. Liaisons du type C-X···AB-M avec AB = CN^-, CO, CS, NO^+, NO_2^- 16

II.3.3. Liaisons du type D-X···A-M où D ≠ C, X 17

III. Force de la liaison halogène et facteurs influençant cette force **17**

III.1. Détermination de la force d'une liaison halogène 17

III.2. Paramètres influençant l'électrophilie de l'halogène 19

III.3. Paramètres influençant la nucléophilie de la base de Lewis 20

IV. Liaison halogène *vs* liaison hydrogène **21**

V. Diverses applications utilisant la liaison halogène **23**

Références du Chapitre 1 ..... **28**

Chapitre 2. Elaboration de solides ternaires construits autour d'un nœud anionique octaédrique augmenté hexa-accepteur de liaison halogène

I. La liaison halogène pour le contrôle de la topologie des sels de radicaux cations.....33

I.1. Conducteurs organiques : rappels bibliographiques.....33

I.2. La liaison halogène dans les sels de cations radicaux.....40

I.2.1 Interactions du type Hal···Hal.....41

I.2.2.Interaction de type C≡N···Hal.....43

I.2.3. Développement de la liaison halogène dans la partie anionique : élaboration de phases ternaires.....48

I.3. Présentation des Objectifs.....53

I.3.1. Présentation du cluster octaédrique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-/4-}$.....53

I.3.1.a. Rappels bibliographiques.....53

I.3.1.b. Synthèse.....55

I.3.1.c. Propriétés.....57

I.3.2. Vers l'élaboration de réseaux tridimensionnels dans les sels de radicaux cations.....59

II. Elaboration d'une nouvelle phase ternaire 8 : 1 : 1.....60

II.1. Préparation et données structurales.....60

II.1.1. Synthèse et étude structurale du p-bis(iodo-éthynyl)benzène : p-BIB.....60

II.1.2. Synthèse d'une phase ternaire.....62

II.2. Réseau anionique hybride organique-inorganique.....64

II.2.1 Réseau de liaisons halogène.....64

II.2.2 Emboîtement arène/cœur de cluster.....66

II.3. Analyse du plan organique de donneurs.....68

II.4. Mesures de transport.....72

III. Augmentation de la dimensionnalité.....73

III.1. Choix des espaceurs.....74

III.1.1. Molécules neutres disymétriques.....74

III.1.1.a. Intérêts.....74

III.1.1.b. Synthèse.....76

III.1.2. Molécules neutres encombrées.....78

III.1.2.a. Intérêts.....78

III.1.2.b. Synthèse.....84

III.1.3. Molécules neutres courtes et/ou non aromatique 85
III.1.3.a. Intérêts 85
III.1.3.b. Synthèse 86
III.1.4. Dérivés étendus du p-BIB 86
III.1.4.a. Intérêts 86
III.1.4.b. Synthèse 87
III.1.5. Dérivé perfluoré du p-BIB 89
III.1.5.a. Intérêts 89
III.1.5.b. Synthèse 89
III.1.6. Cas particulier du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BIBco) 90
III.2. Choix du cluster 91
III.3. Choix du donneur 91
III.4. Electrocristallisation 92
IV. Catalyse de la cristallisation de nouveaux binaires en présence d'espaceurs halogénés 95
IV.1. Phase A : $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](ACN/THF)_x$ et transition de phase. 95
IV.2 Phase B : $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](MeOH/CB)_x$ et effet de pression chimique 99
IV.3 Charge du cluster 103
V. Conclusion 104

Références du Chapitre 2 106

Chapitre 3. Clusters Fonctionnels

I. Rappels bibliographiques 111
I.1. Stratégies de synthèse 113
I.1.1. Fonctionnalisation par réaction à l'état solide et à haute température 113
I.1.2. Fonctionnalisation par réaction en solution 115
I.1.2.a. Excision et réduction dimensionnelle 115
I.1.2.b. Fonctionnalisation 118
I.2. Fonctionnalisation et applications 121
I.2.1 Motifs Moléculaires 121
I.2.2 Auto-assemblage par liaison hydrogène 124

I.2.3. Réseaux étendus issus de la complexation de clusters fonctionnalisés avec un centre métallique 128
I.2.4. Dendrimères 132
I.2.5. Réactivité des ligands et chimie supportée 134
I.2.6. Autres fonctionnalisations 135
II. Stratégies de synthèse de clusters fonctionnels 138
III. Réactivité des clusters avec des acétylénures 141
III.1. Stratégie de synthèse 142
III.1.1. Synthèse des précurseurs 143
III.1.1.a. Synthèse des clusters 143
III.1.1.b. Synthèse des « alcynes vrais » 143
III.1.1.c. Déprotonation de l'alcyne 144
III.1.2 Résultalts 145
III.2. Conclusions et perspectives 146
IV. Fonctionnalisation de clusters de rhénium par des pyridines fonctionnelles 146
IV.1. Enjeux 146
IV.2. Composé modèle 148
IV.2.1. Synthèse 149
IV.2.2. Caractérisation 150
IV.2.2.a. Analyse structurale 150
IV.2.2.b. Spectrométrie de masse 151
IV.2.2.c. Spectroscopie RMN-^{1}H 155
IV.3. Cluster fonctionnalisé par un groupement ester. Réactivité du cluster 156
IV.3.1. Synthèse et caractérisation d'un cluster fonctionnalisé par des groupements ester 156
IV.3.1.a. Synthèse 156
IV.3.1.b. Analyse structurale 157
IV.3.1.c. Spectrométrie de masse haute résolution ESI 160
IV.3.1.d. Spectroscopie RMN-1H 163
IV.3.2. Réactivité du cluster 164
III.4. Cluster et gyroscope 167
V. Conclusions et Perspectives 170

Références du Chapitre 3 173

Conclusion générale **177**

Annexe A. Partie expérimentale **181**

Annexe B. Electrocristallisation **207**

Annexe C. Données cristallographiques **213**

Abréviations **269**

Introduction générale

Les propriétés de conduction des matériaux hybrides organique/inorganique (semi-conducteur, métal, …) sont corrélées à leur architecture et leur structure électronique. Celle-ci dépend de l'organisation structurale des plans des molécules électroactives et des interactions mises en place à l'interface organique/inorganique. Ainsi, des liaisons faibles de type hydrogène ou halogène entre le cation organique et l'anion inorganique modifient l'arrangement cristallin et affectent la structure électronique du sel. Le contrôle de la topologie des réseaux par le biais d'interactions faibles vise à modifier l'organisation des molécules de donneurs ; il s'agit alors d'en déchiffrer les conséquences sur la réponse électronique macroscopique des matériaux. Ce travail s'est intéressé à la synthèse de sels de cations radicaux organisés par liaisons halogène et dont le réseau anionique s'appuie sur le motif octaédrique du cœur métallique du cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$. En effet, les clusters de cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$, riches en électrons et particulièrement rigides, peuvent, après fonctionnalisation par des ligands organiques, être engagés en qualité de nœuds octaédriques dans des réseaux hybrides auto-assemblés par liaisons hydrogène ou halogène.

Le premier chapitre de ce travail sera consacré à la liaison halogène comme motif d'organisation de solides hybrides. Après avoir étudié la nature et la géométrie de cette liaison non covalente, nous nous intéresserons aux différents travaux recensés dans la littérature qui mettent à profit la directionnalité de cette interaction pour orienter l'architecture moléculaire et moduler les propriétés de matériaux. Cette interaction, très semblable à la liaison hydrogène n'en demeure pas moins largement moins exploitée que sa consœur dans les domaines de la chimie supramoléculaire et de l'ingénierie cristalline.

Dans un second chapitre, nous nous concentrerons sur la synthèse, par la technique d'électrocristallisation, de sels de cations radicaux organisés autour de la liaison halogène. L'anion $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ considéré dans cette étude appartient à la famille des chalchogénures à cluster octaédrique de rhénium (III) ; il supporte six groupements nitriles accepteurs de liaisons hydrogène ou halogène. Les propriétés de ces six ligands ont déjà été exploités pour la synthèse de sels de cations radicaux avec des dérivés du TTF fonctionnalisé par un groupement donneur de liaison hydrogène ou halogène. Dans le cas présent, notre effort s'est porté sur l'élaboration de phases ternaires dans lesquelles les liaisons halogène s'exercent entre l'anion fonctionnalisé par des ligands accepteurs de liaisons halogène et une molécule organique neutre halogénée qui joue le rôle d'espaceur entre les anions. Ainsi, les six ligands nitriles orientés dans les trois directions de l'espace du cluster laissent envisager une architecture tridimensionnelle du réseau anionique. Les lacunes du réseau sont alors comblées par les molécules électroactives dérivés du TTF. Après l'étude d'une phase ternaire obtenue selon ce modèle, la synthèse de nouveaux espaceurs dans le but de modifier la topologie du réseau et les propriétés électroniques du matériau sera développée.

Enfin, après avoir engagé le motif minéral moléculaire $[Re_6Se_8(CN)_6]$ dans des sels de radicaux cations, nous avons abordé la fonctionnalisation des chalchogénures à cluster octaédrique de rhénium (III) dans le but d'augmenter leur extension spatiale et créer des édifices cristallins augmentés de dimensionnalité variée (1D, 2D ou 3D) et auto-assemblés par liaison hydrogène ou halogène. Deux types de ligands fonctionnels ont été envisagés. La réactivité des formes moléculaires $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ vis-à-vis de ligands acétylénures a tout d'abord été explorée. La valeur ajoutée de ces complexes réside dans la formation d'une liaison carbone-métal au travers d'un ligand dual σ-donneur/π-accepteur. De plus, l'étude la structure électronique de tels clusters offrirait de précieux éléments d'information pour clarifier la nature complexe des orbitales du cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$. Une alternative, décrite dans la littérature, consiste à greffer des ligands fonctionnels dérivés de la pyridine ; elle a été étendue à des pyridines conjuguées de grande extension spatiale conduisant à des formes octaédriques hybrides dont le diamètre est augmenté au-delà de 3 nm. Ces formes moléculaires fonctionnalisées de dimension nanométrique combinent les propriétés photo et électro-actives des clusters aux propriétés intrinsèques aux ligands. Ces « outils de constructions » ouvrent la voie à des applications dans des domaines variés tels que les machines moléculaires, la chimie supportée, les réseaux poreux, l'électrocristallisation ou encore l'ingénierie cristalline.

Chapitre 1

La liaison Halogène

Les interactions intermoléculaires non covalentes sont d'une importance capitale en chimie en raison de leur implication dans la stabilisation de nombreux édifices moléculaires tels que l'ADN. Elles sont également très utilisées en ingénierie cristalline pour diriger les structures et moduler les propriétés physiques des matériaux (Optique Non Linéaire, magnétisme, propriétés électroniques). Parmi ces interactions faibles non covalentes, on peut citer la liaison hydrogène, les interactions π- π ou encore la liaison halogène. O. Hassel fut un des premiers à étudier des complexes du type base de Lewis/dihalogène dans les structures cristalline et à montrer que les halogènes peuvent former des interactions attractives directionnelles.[1] Le terme de liaison halogène désigne une interaction entre un halogénure X^- ou un halogène X lié de façon covalente (acide de Lewis) noté Y-X (Y=C, N, O, halogène…) et une base de Lewis anionique ou neutre notée B, la distance intermoléculaire $X^-\cdots B$ ou Y-X···B étant inférieure à la somme des rayons de van der Walls. Par analogie avec la liaison hydrogène, le groupement Y-X, accepteur de densité électronique, est appelé donneur de liaison halogène et la base de Lewis donneur d'électron, est dite accepteur de liaison halogène.

Afin d'étudier plus en détail la nature et la géométrie de cette liaison, il est nécessaire de s'intéresser à la distribution de densité électronique autour de l'atome d'halogène. Des études théoriques[2] et expérimentales[3]ont montré que la densité électronique est distribuée de

[1] O. Hassel, C. Rømming, *Q.Rev.Chem.Soc*, **1962**, *16*, 1
[2] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer , *J. Mol. Model*, **2007**, *13*, 291

façon anisotropique autour des atomes d'halogène lié de façon covalente. Ainsi, le rayon atomique de l'atome d'halogène est plus petit selon l'axe polaire de la liaison C-X (R_{min}) que dans la direction perpendiculaire à cet axe (R_{max}). Ceci s'explique par l'implication dans la liaison C-X, de l'orbitale p de l'halogène, co-axiale à la liaison et de la non implication des orbitales perpendiculaire à cet axe.[4] Il en résulte l'existence d'une région de potentiel électrostatique positif le long de la liaison covalente appelé « σ-hole » (Figure 1.1). Ce potentiel positif augmente avec la polarisabilité de l'atome d'halogène, autrement dit selon l'ordre suivant : F<Cl<Br<I. Le fluor est un cas particulier puisque le potentiel électrostatique autour de cet atome est négatif. Dans les trois autres cas, la région positive est entourée d'un anneau neutre électroniquement puis d'une zone chargée négativement (Figure1.2).

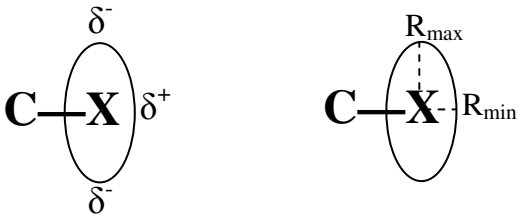


Figure 1.1. Distribution anisotropique de la densité électronique autour de l'atome d'halogène

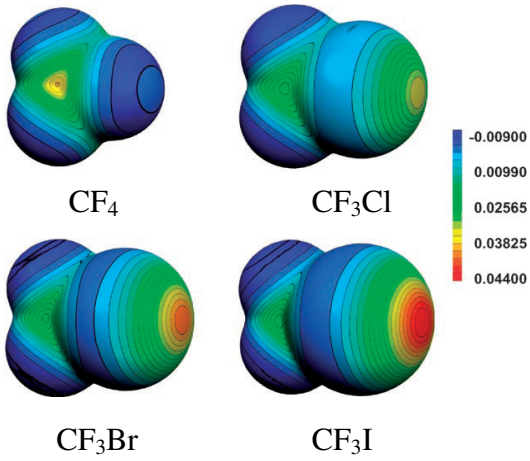


Figure 1.2. Potentiel électrostatique moléculaire (en Ha, à une isodensité de surface de 0.001 électrons.Bohr $^{-3}$) de quatre molécules de types CF_3X (X = F, Cl, Br, I). (réf. 2)

Le caractère anisotrope de l'enveloppe électrostatique de l'halogène lié de façon covalente est qualifié d'aplatissement polaire (ou polar flattening) et est à l'origine de l'interaction électrostatique entre le pole δ^+ de l'halogène et les électrons π ou n du groupement accepteur de liaison halogène. Comme nous allons le voir, la nature et la

[3] a) N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.,* **1986***, 108,* 4308 ; b)1-16 TTT. Bui, Dahaoui, C. Lecomte, G. R Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2009**, *48*, 3838

[4] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst Growth Des.*, **2001**, *1*, 277

géométrie de la liaison halogène sont ainsi étroitement liées à la distribution électronique non sphérique autour de l'halogène.

I. Nature de la liaison halogène

De nombreux travaux ont été menés pour déterminer la nature de la liaison halogène et ont été source de débats.

En 1969, Mulliken a établi une classification des complexes selon leur force d'interaction intermoléculaire.[5] Si l'interaction B···XY (X et Y étant des halogènes) est faible et que le transfert de charge est faible, le complexe est appelé « outer-complexe ». Si l'interaction est forte et la redistribution de charge suffisamment importante pour aboutir à $[BX]^{+}\cdots Y^{-}$, le complexe est dit « inner-complexe ». Le travail de A. Legon[6] sur l'étude de complexes de dihalogènes XY / bases de Lewis, générés en phase gazeuse et à basse pression pour s'affranchir des effets de solvants et des collisions, a montré la prédominance des complexes de type outer-complexe et le caractère électrostatique des liaisons halogène dans la plupart des cas. D'autres travaux basés sur des calculs théoriques ont permis d'étendre l'étude de la nature de la liaison halogène aux cas des halogènes terminaux de molécules organiques (et non seulement des dihalogènes).[7,8] Ces études ont ainsi permis de mettre en évidence la contribution du transfert de charge, de la dispersion ou encore de la polarisation dans cette interaction.

L'analyse des interactions intermoléculaires existant dans les structures cristallines répertoriées dans la Cambridge Structural Database (CSD) fournit une bonne estimation des géométries adoptées mais seulement des indications qualitatives concernant la force relative et la nature a priori électrostatique et attractive des interactions.

Des calculs théoriques sont nécessaires pour étudier les différentes composantes de l'énergie d'interaction et comprendre le rôle de l'aplatissement polaire. Une des méthodes

[5] R.S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes: A lecture and reprint volume, Wiley-Interscience*, New York, **1969**, et references incluses
[6] A. C. Legon, *Angew Chem. Int. Ed*, **1999**, *38*, 2686
[7] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem, Soc*, **1996**, *118*, 3108
[8] J-W Zou, Y-J Jiang, M. Guo, G-X Hu, B. Zhang, H-C. LIU, Q-S Yu, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 740

utilisées est basée sur des calculs *ab initio* utilisant la théorie de perturbation intermoléculaire (IMPT).[9]

L'énergie totale d'interaction E se décompose comme suit :

- E_{es} : terme d'énergie électrostatique. Ce terme correspond à l'interaction (attractive ou répulsive) coulombienne de distribution de charges entre les molécules.

- E_{er} : terme d'échange-répulsion. Ce terme rend compte du principe d'exclusion de Pauli : deux électrons de spins parallèles ne peuvent occuper la même région de l'espace. Le terme du premier ordre est donc toujours positif (répulsion) et augmente exponentiellement quand les fonctions d'ondes s'interpénètrent. Le « mur » répulsif résultant définit la forme qu'occupe un atome dans l'espace et sera ellipsoïdal dans le cas d'un polar flattening.

- Le second ordre de l'IMPT donne accès aux termes d'énergie de polarisation E_{pol}, au terme de transfert de charge E_{tc} et à l'énergie de dispersion E_{disp}.

La polarisation d'une molécule A se caractérise par un changement intramoléculaire de ses fonctions d'ondes tandis que le transfert de charge est dû à un transfert de densité électronique d'une molécule B vers la molécule A, modifiant là aussi la fonction d'onde de la molécule A. Plus précisément, le transfert de charge peut être vu comme la délocalisation d'un électron de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de la base de Lewis (orbitale n par exemple) vers la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'halogène (orbitale σ*) (Figure 1.3). [3a,10]

Les termes de polarisation et de transfert de charge décrivent la distorsion de la distribution de charge dans la molécule A.

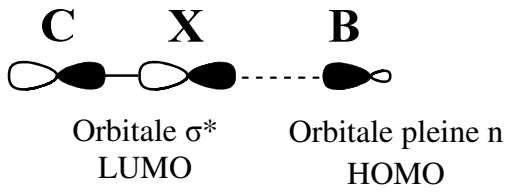


Figure 1.3. Représentation de l'interaction de transfert de charge.

[9] I. C. Hayes, A. Stone, *J. Mol. Phys*, **1984**, *53*, 83
[10] L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, S. Libri, *Cryst. Eng, Comm*, **2008**, *10*, 1712

L'étude de la dépendance angulaire des différents termes de l'énergie d'interaction dans différents systèmes a montré une prépondérance des termes du premier ordre (E_{er} et E_{es}) devant les termes de second ordre (E_{pol}, E_{tc} et E_{disp}). Par ailleurs, l'énergie d'échange-répulsion augmente fortement dans la direction perpendiculaire à la liaison C-X et l'attraction électrostatique est plus forte dans la direction de la liaison C-X ce qui explique l'orientation privilégiée de l'atome électronégatif (El) selon l'extension de la direction de l'axe C-X. Ces résultats soulignent le rôle essentiel de la distribution anisotrope de densité électronique autour de l'atome d'halogène dans la forte directionnalité de la liaison halogène. Il ressort également de cette étude que la nature attractive de la liaison halogène est principalement due à des effets électrostatiques.

D'autre part, les travaux de Q-S.Yu ont confirmé le caractère majoritairement électrostatique de l'interaction dans le cas où l'halogène est lié à un groupement organique R qui peut adopter différentes fonctions (R=NH_2 ; CH_3 ; $F_{3-n}H_nC$; $Me_{3-n}H_nC$; CH_2=CH ; HC≡C ; phenyl ; 4-NH_2-Ph ; 4-F-Ph ; 4-NO_2-Ph ; 4-pyridyl).[8]

Les seuls exemples de la littérature où le transfert de charge joue un rôle majeur et dominant par rapport aux effets électrostatiques impliquent les molécules de dihalogène[11] notamment en interaction avec des amines. En étudiant la formation de ces complexes pré-réactifs en phase gazeuse, A.Legon avait déjà conclu à l'existence d'un complexe de type «inner » et donc à un transfert de charge important.[6] Ces résultats ont ensuite été confirmés par plusieurs études théoriques.[8,12]

Par ailleurs, l'allongement de la liaison C-X lorsque l'halogène X est engagé dans une liaison halogène peut être attribué à la composante de transfert de charge de l'énergie d'interaction.[13] Par exemple, les études menées par Rosakha et al. ont montré l'allongement de la liaison covalente C-Br lorsque CBr_4 est impliqué dans une liaison halogène avec plusieurs types de donneurs. [14] Ce phénomène est en accord avec un transfert de charge de n vers l'orbitale σ* de l'accepteur. Des études spectroscopiques UV-visible en solution ont d'ailleurs montré un décalage de la bande d'absorption vers le bleu lors de l'ajout du

[11] a) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 9278 ; b) A. Karpfen, *Theor. Chem. Acc.*, **2003**, *110*, 1; c) A. Karpfen, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6871
[12] Y. Zhang, X. Z. You, *J. Comp. Chem.*, **2001**, *22*, 327
[13] voir par exemple a) E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed*, **1999**, *38*, 2433 ; b) A. C. Lucassen, A. Karton, G. Leitus, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *Cryst. Growth Des*, **2007**, *7*, 386
[14] S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hecht, J. K. Kochi, *Heteroatom Chem.*, **2006**, *17*, 449

nucléophile sur une solution de la molécule halogénée. Ces études doivent être étendues à d'autres composés pour pouvoir conclure sur la généralisation de ces propriétés.

La liaison halogène est donc une interaction attractive de nature majoritairement électrostatique[15] avec une contribution faible du transfert de charge, de la dispersion et de la polarisation. La distribution anisotrope de densité électronique autour de l'atome d'halogène joue un rôle essentiel dans la nature de la liaison halogène ainsi que dans le caractère directionnel de celle-ci et est par conséquent révélé par sa géométrie.

II. Géométrie de la liaison halogène

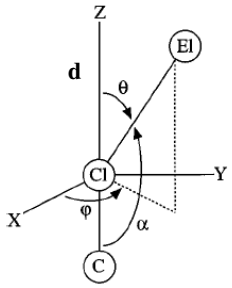
La géométrie des liaisons halogène est étudiée à l'aide de diagrammes de dispersion des distances et des angles édifiés à partir des structures cristallines répertoriées dans la CSD et présentant ce type d'interaction intermoléculaire. Ces diagrammes présentent, par exemple, la répartition des contacts intermoléculaires C-X···El selon la distance et l'angle de la liaison halogène.[3a,4,16]

II.1. Cas des interactions faisant intervenir des nucléophiles organiques ou des électrons π

II.1.1. Cas des nucléophiles organiques

La liaison halogène est une interaction fortement linéaire et directionnelle du fait du potentiel électrostatique positif présent à l'extrémité de l'axe de la liaison C-X. Des études théoriques appuyées par des études statistiques à partir des structures cristallines répertoriées dans la CSD ont en effet montré que l'approche du nucléophile a lieu selon l'extension de la liaison covalente C-X ((C-X···B)=180°) (Figure 1.4).[7] En outre, plus la liaison sera courte et plus elle sera linéaire.

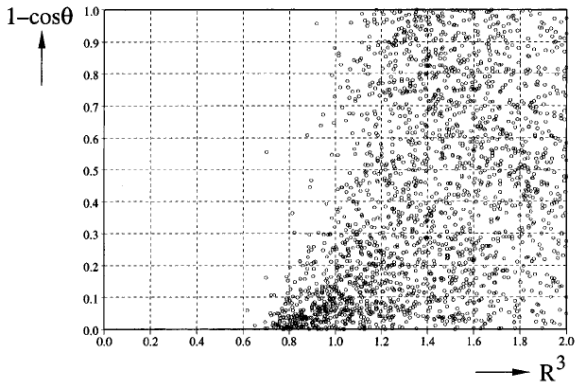
[15] F.F. Awwadi, R.D. Willett, K. A. Peterson, B. Twamley, *Chem. Eur. J.* , **2006**, *12*, 8952
[16] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A.D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1994**, 2353



Définition des angles pour des contacts Cl···El

$$R = d/(r_X + r_{El})$$

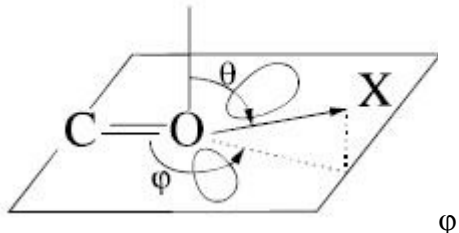
- R^3>1.0 : aucun contact de van der Waals (vdW)
- R^3<1.0 : pénétration de l'atome électronégatif (El) dans le volume de vdW de l'atome de chlore



Distribution statistique corrigée des atomes d'oxygène dans un état d'hybridation sp^2 environné par un ou des atomes de chlore liés de façon covalente à un carbone parmi les structures cristallines repertoriées dans la CSD.

Figure 1.4. Etude statistique des contacts Cl···O(sp^2) (i.e. pour R^3<1.0) : position privilégiée de l'atome d'oxygène dans le prolongement de la direction de la liaison C-Cl (1-cosθ = 0 ; α = 180°) (réf.7)

Par ailleurs, la liaison halogène s'établit préférentiellement selon la direction des paires libres de la base de Lewis.[17] Autrement dit, l'angle C-X···B est proche de 180° tandis que l'angle φ correspondant à l'angle R-B···X (où R correspond au groupement lié au nucléophile terminal) est proche de l'angle défini par le ou les doublets non liants de la base de Lewis avec l'axe de liaison R-B (Figure 1.5). Ce type de géométrie a effectivement été constaté pour des interactions fortes du type N···I-C ou O···I-C.[18] Dans le cas d'interactions faisant intervenir un atome de brome en tant que donneur de liaison halogène, la géométrie s'éloigne légèrement de ce modèle. Cette tendance est accentuée dans le cas du chlore.[7] Plus la liaison est forte et plus elle est directionnelle.



φ = 120° ; θ=90°

Figure 1.5. Orientation de l'halogène vers le doublet non liant de la base de Lewis (réf. 7)

[17] W. Navarrini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 777
[18] Q. Chu,Z. Wang, C. Yan, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc*., **2001**, *123*, 11069

II.1.2. Cas des électrons π

Un halogène peut également interagir avec les électrons de type π. Dans ce cas, l'halogène porté par la liaison C-X s'oriente perpendiculairement au plan de la liaison π. Dans le cas particulier du benzène, l'halogène se place de façon perpendiculaire au cycle et sa position moyenne évolue autour de l'axe C_6 du cycle avec un angle de l'ordre de 10-15° (Figure 1.6).[6,19,20]

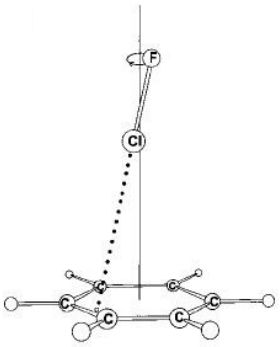


Figure 1.6. Orientation d'un halogène en interaction avec les électrons π du benzène (réf. 6)

Il est à noter que ce type de liaison est moins fort que les liaisons halogène faisant intervenir des électrons de type n d'une base de Lewis. Ainsi, en cas de compétition possible entre des électrons π non aromatiques et des électrons n, l'halogène interagira préférentiellement avec les électrons de la paire libre de Lewis comme dans le cas du groupement carbonyle vu plus haut.[6,7]

II.2. Liaison halogène entre deux halogènes

La présence d'un pôle δ^+ et δ^- confère à l'halogène un caractère amphotère du point de vue de la liaison halogène, autrement dit une liaison halogène peut également s'établir entre deux atomes d'halogène, l'un jouant le rôle de base de Lewis et le second celui d'acide de Lewis. Les travaux de G. Jeffrey et al. ont montré que deux géométries pouvaient alors être rencontrées[21] puis le groupe de G. Desiraju les a classées en géométrie de type I ou de type II.[22] Selon cette définition, dans le cas d'une géométrie de type I, l'angle θ_1, défini par l'axe

[19] A.C. Legon, *Chem. Eur. J.* , **1998**, *4(10)*, 1890
[20] Y-X. Lu, J-W. Zou, Y-H Wang, Q-S Yu, *Chem. Phys.*, **2007**, *334*, 1
[21] T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, **1963**, *16*, 354
[22] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem, Soc*, **1989**, *111*, 8725

de la liaison C-X et celui de la liaison halogène est égal ou très proche de l'angle θ_2 défini par l'axe de la seconde liaison C-X et la liaison halogène. Dans le cas de la géométrie de type II, l'angle θ_1 est proche de 90° et l'angle θ_2 de 180° (Figure 1.7).

Géométrie de type I : $\theta_1=\theta_2$ **Géométrie de type II : $\theta_1=90°$; $\theta_2=180°$**

Figure 1.7. Les deux types de géométrie observées dans le cas de liaison halogène faisant intervenir deux halogènes terminaux.

Les contacts de type I, moins forts que les contacts de type II, sont généralement considérés comme une conséquence de la symétrie cristalline, les atomes d'halogène étant situés de part et d'autre du centre d'inversion.[3b] Les contacts de type II renvoient à la définition première de la liaison halogène où les deux atomes d'halogène ont des rôles distincts, l'un jouant le rôle de base de Lewis (perpendiculaire à la liaison halogène) et le second celui d'acide de Lewis. Il existe également des contacts intermédiaires dits de quasi-type I, intermédiaire à la géométrie de type I, où $\theta_1-\theta_2< 20°$.[16] On retrouve ce type de géométrie dans le cas d'interactions Cl···Cl et plus rarement dans le cas d'interactions Br···Br. Les contacts I···I sont quant à eux exclusivement de type I ou II. Ceci s'explique par le fait que les effets de polarisation sont plus importants dans les contacts I···I tandis que les contacts Cl···Cl sont d'origine anisotropique. Les contacts Cl···Cl ont d'ailleurs longtemps été source de débats.

L'existence de deux types de géométrie a suscité de nombreuses interrogations concernant leur nature. Deux idées se confrontent, l'une considérant que les contacts sont gouvernés par des forces attractives[22] et l'autre que l'interaction est liée à la minimisation des forces des répulsions[23]. En effet, l'anisotropie de la distribution électronique autour de l'halogène peut laisser penser que ces deux hypothèses sont cohérentes (Figure 1.8).[10]

[23] a) S. L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A.E. Thornley, *J. Am. Chem, Soc*, **1994**, *116*, 4910 ; b) G. M. Day, S. L. Price, *J. Am. Chem, Soc*, **2003**, *125*, 16434

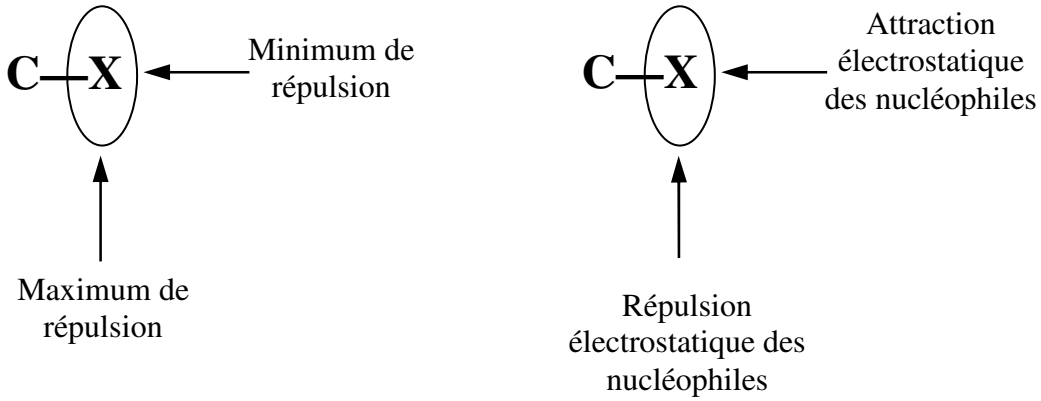


Figure 1.8. Répulsion d'échange et attraction électrostastique comme contribution à l'energie d'interaction

Il semble que la géométrie de type I soit induite par une minimisation des répulsions intermoléculaires ou par des interactions attractives très faibles puisqu'au point d'interaction, les potentiels électrostatiques sont quasi-identiques. De manière générale, la géométrie de type I est vue comme la conséquence d'une compacité d'empilement (close-packing) étroitement liée à l'anisotropie de la distribution électronique autour de l'halogène. Une étude récente présente l'interaction de type I comme étant électrostatique et attractive pour des angles $\theta_1 = \theta_2$ compris entre 140° et 160°.[15] En dehors de cette région angulaire, l'interaction électrostatique est répulsive.

La géométrie de type II, en revanche, résulte d'une attraction électrostatique entre la région de potentiel électrostatique positif d'un halogène et la région de potentiel électrostatique négative du second halogène (par analogie au doublet non liant de la base de Lewis).

Dans le cas de liaisons halogène dissymétriques du type C-X···X' (*i.e.* X ≠ X'), les contacts sont très majoritairement de type II. L'halogène le plus lourd (noté X_L) adopte le plus souvent le rôle d'acide de Lewis et l'atome le plus léger (noté X_l) celui de base de Lewis. Autrement dit, si on considère θ_1 comme l'angle entre la liaison C-X_L et la liaison halogène et θ_2 l'angle entre la liaison C-$X_{léger}$ et la liaison halogène, la géométrie privilégiée correspond à θ1=180° et θ2=90° par opposition à θ1=90° et θ2=180° (Figure 1.9).[16]

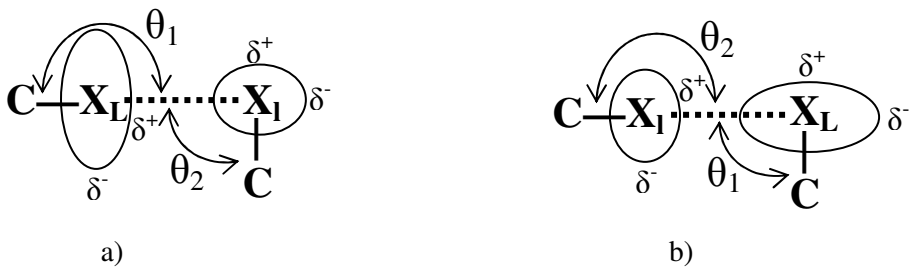


Figure 1.9. Géométrie a) privilégiée par rapport à b)

Dans le cas de l'iode et quel que soit l'autre atome d'halogène X_l, tous les contacts répertoriés dans la CSD respectent la première géométrie. Dans le cas du chlore, les deux configurations sont rencontrées et le brome constitue un cas intermédiaire avec cependant une majorité de contacts analogues à l'iode. La polarisabilité joue un rôle évident dans les interactions X···X qu'elles soient symétriques ou non. Le brome constitue un pont entre le chlore et l'iode, influencé à la fois par la polarisation et par l'anisotropie avec toutefois une tendance à se comporter comme l'iode du fait de leur similitude en termes de polarisabilité.

II.3. Influence des centres métalliques sur la liaison halogène : liaisons du type C-X···X'-M

Les liaisons hydrogène impliquant des complexes métalliques de la forme D-H···X'-M[24] (D étant un groupement donneur de liaison hydrogène, X' un halogène et M un centre métallique) dans des assemblages supramoléculaires influence le comportement des matériaux magnétiques ou luminescents[25] ou des conducteurs moléculaires[26]. Dans ce type d'interaction, l'hydrogène joue le rôle d'électrophile et X' celui de nucléophile. Il est donc prévisible que dans le cas d'un groupement donneur de liaison halogène du type C-X, une liaison halogène du type C-X···X'M s'établisse. Le groupe de Brammer a récemment exploité les structures inventoriées dans la CSD présentant ce type d'interaction pour étudier la nature des ligands impliqués, la géométrie adoptée et la nature de cette liaison.[10]

[24] L. Brammer, *Dalton. Trans.*, **2003**, 3145
[25] a) J-M. Herrera, M. D. Ward, H. Adams, S. J. A. Pope, S. Faulkner, *Chem. Comm.*, **2006**, 1851; b) T.Lazarides, T. L. Easun, C.Veyne-Marti, W. Z. Alsindi, M. W. George, N. Deppermann, C. A. Hunter, H. Adams, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4014
[26] M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.* ,**2004**, *104*, 5379

II.3.1. Liaisons du type C-X···X'-M avec X'= halogène

Des études sur la liaison hydrogène établie entre un groupement donneur de liaison hydrogène (N-H) et un halogène ont montré une capacité d'accepteur de liaison hydrogène beaucoup plus faible pour un halogène dit organique (du type C-X) que pour un halogène inorganique (du type M-X). Bien que les halogènes aient dans les deux cas une distribution de densité de charge anisotropique identique, le potentiel électrostatique négatif est beaucoup plus élevé dans le cas des halogènes inorganiques ce qui explique la différence de force de la liaison hydrogène.[4] On peut donc espérer obtenir une liaison halogène forte entre un groupement C-X donneur de liaison halogène et un halogène inorganique M-X' dont le potentiel électrostatique négatif est plus important que pour un groupement carboné halogéné.

Par ailleurs, la liaison halogène peut être activée en augmentant le caractère électrophile de l'halogène organique notamment en induisant des effets électroattracteurs sur l'halogène (*cf.* III.2).

Dans le cas de liaisons halogène avec des complexes métalliques, deux approches ont été conduites. La première consiste à établir des liaisons halogènes entre un complexe $MX'_n{}^{x-}$ et des cations pyridinium monohalogénés[27] et la seconde à coordiner la pyridine sur un centre métallique.[28] Dans le premier cas, la protonation de la pyridine permet d'augmenter le caractère électrophile de l'halogène situé en position méta. Dans le second cas, l'effet électroattracteur est assuré par la coordination de la pyridine au métal (Figure 1.10).

[27] a) R. D. Willett, F. Awwadi, R. Butcher, *Cryst. Growth Des.,* **2003**, *3*, 301 ; b) L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, H. Adams, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, *5*, 343 ; c) F. Zordan, S. L. Purver, H. Adams, L. Brammer, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, *7*, 350 ; d) G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, P. Sherwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 435

[28] a) F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5979 ; b) F. Zordan, L. Brammer, *Cryst Growth Des.*, **2006**, *6*, 1374

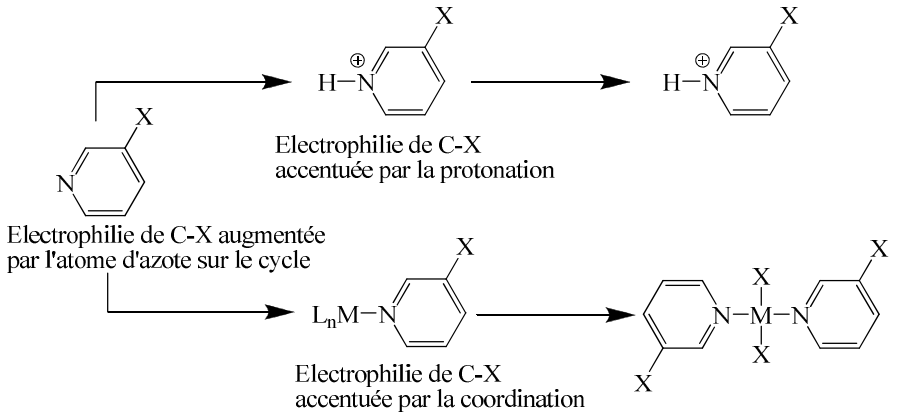


Figure 1.10. Deux approches possibles pour induire un effet électroattracteur sur l'halogène X (réf. 28a)

Ces deux approches ont mis en avant le rôle distinct de chacun des halogènes. Comme l'étude des potentiels électrostatiques le laissait penser, l'halogène organique occupe la place d'acide de Lewis tandis que l'halogène inorganique prend celui de base de Lewis. Lorsque l'halogène organique terminal est un fluor, il n'y a pas formation de liaisons halogène comme cela a été mis en évidence dans le cas des complexes métalliques *trans*-$[MCl_2(3\text{-Xpy})_2]$ (M=Pt, Pd ; 3-Xpy=3-halopyridine).[28a] Ceci est lié au potentiel électrostatique négatif homogène autour de l'atome de fluor. La géométrie de ce type de liaison se caractérise par une distance X···X' plus courte pour les substituants halogénés de la pyridine les plus lourds (X' étant fixé) ; révélant une interaction d'autant plus forte que l'halogène X est polarisable. Ces caractéristiques sont en faveur de l'augmentation de la composante de transfert de charge à mesure que l'halogène organique est lourd. En effet, l'énergie de l'orbitale σ* de C-X diminue lorsque l'halogène organique est plus lourd. Des calculs DFT (Density Functionnal Theory) ont également montré l'augmentation de l'attraction électrostatique suivant cet ordre : Cl<Br<I. [28a]

L'étude des séries de sels isostructuraux (4-XpyrH)$[CoX'_4]$ (X= Cl, Br ; X'= Cl, Br, I)[27d] présente l'influence de la nature de l'halogène inorganique. Pour un halogène organique X fixé, la distance X···X' s'avère être d'autant plus courte, et donc d'autant plus forte, que l'halogène inorganique X' est léger. Par ailleurs, ce résultat expérimental est en accord avec une contribution électrostatique prépondérante dans l'énergie de la liaison halogène. En d'autres termes, pour que la liaison halogène soit forte, l'halogène organique doit être un

électrophile puissant, ce qui correspond à l'halogène le plus lourd et l'halogène inorganique un bon nucléophile, autrement dit l'halogène le plus léger possible, F excepté.

De façon générale, les angles observés au niveau de l'halogène organique C-X···X' sont proches de 180° tandis que ceux mesurés au niveau de l'halogène inorganique X···X'-M sont inférieurs à 180° et souvent de l'ordre de 120-130°.[28a] On peut noter une certaine similitude avec la géométrie de la liaison halogène dissymétrique entre deux halogènes décrite précédemment (*cf.* II.2).

Ce type de liaisons est très porteur dans le domaine de la chimie supramoléculaire pour contrôler l'organisation des structures cristallines. En effet, ces interactions combinent la directionnalité de l'halogène organique dans ces interactions avec les nucléophiles à la directionnalité de l'accepteur de liaison halogène lié à la géométrie du métal auquel il est coordiné.

II.3.2. Liaisons du type C-X···AB-M avec AB = CN^-, CO, CS, NO^+, NO_2^-

L'aptitude de ces ligands de type π-accepteur à former des liaisons halogène avec des acides de Lewis devrait être influencée par la nature du métal, son état d'oxydation et sa sphère de coordination. De même, la liaison halogène devrait affecter l'interaction métal-ligand mais aucune étude n'a été, à ce jour, menée à ce sujet. Ce type de liaison halogène est encore peu exploré à l'exception des groupements cyanure et carbonyle dont nous allons détailler brièvement la géométrie.

Deux types de géométries ont été observés dans le cas du ligand carbonyle. Dans le premier cas,[29] l'angle X···O≡C est de l'ordre de 140° et semblable à celui rencontré dans les liaisons hydrogène du type H···O≡C.[30] Cette géométrie rend compte de l'interaction de l'électrophile avec la paire libre de l'oxygène. La seconde géométrie constatée fait état d'un angle proche de 90° (voire inférieur)[31] ce qui suggère une interaction de l'électrophile avec la liaison π du ligand carbonyle.

Les liaisons halogène impliquant des ligands cyanures sont intensément utilisées comme synthons dans l'arrangement d'édifices cristallins de conducteurs moléculaires.[30] Ce

[29] J. A. Dunn, L. E. Harrington, M. J. McGinchley, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 8
[30] D. Braga, K. Biradha, F. Grepioni, V. R. Pedireddi, D. R. Desiraju, , *J. Am. Chem. Soc*, **1995**, *117*, 3156
[31] a) J. Ruiz, R. Arauz, V. Riera, M. Vivanco, S. Garcia-Granda, A. Menéndez-Velázquez, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4162 ; b) T. Watanabe, M. Uemura, *Chem. Comm.*, **1998**, 871

sujet sera développé plus loin. (*cf.* V) On peut tout de même remarquer que malgré la position axiale de la paire libre de l'azote du ligand CN, les angles peuvent être inférieurs à 180°.[32]

II.3.3. Liaisons du type D-X···A-M où D ≠ C, X

Un peu moins de 200 structures de ce type sont répertoriées dans la CSD et font principalement intervenir un halogène en temps qu'accepteur de liaison halogène (A). La plupart des métaux et métalloïdes ont été recensés dans ce type de liaisons halogène mais la plupart des interactions où le groupement donneur de liaison halogène D-X n'inclue ni un carbone ni un halogène, impliquent le bore et plus particulièrement l'anion BF_4^-.

III. Force de la liaison halogène et facteurs influençant cette force

III.1. Détermination de la force d'une liaison halogène

De manière générale la force d'une liaison halogène est évaluée qualitativement suivant la longueur de la liaison. Plus la distance séparant l'halogène de la base de Lewis est courte et plus la liaison est jugée forte. L'une des méthodes de choix pour quantifier la force d'une liaison halogène à l'état solide consiste à étudier la distribution de densité électronique déterminée par diffraction RX haute résolution et à l'analyser par la théorie quantique AIM[33] (Atoms In Molecules). Cette méthode donne notamment accès aux densités d'énergie électroniques locale cinétique, potentielle et totale. La force des liaisons peut alors être comparée.[34] L'utilisation de cette technique est pour le moment limitée à quelques exemples.

D'autres méthodes ont été explorées pour évaluer la force des liaisons halogène telles que la RMN-^{19}F, la RMN à l'état solide[35], la spectroscopie infrarouge ou encore les mesures de RPE.

[32] L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Hulve, R. Świetlik, *C. R. Chim.*, **2005**, *8*, 1286
[33] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules a quantum theory, Clarendon Press: Oxford*, NewYork, **1990**
[34] a) R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2004**, ***B60***, 559 ; b) A. Forni, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 3403
[35] M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlel, B. Schöllhorn, P.Tekely, *Chem. Commun.*, **2008**, 5981

Le groupe de Resnati et Metrangolo a suivi par RMN-^{19}F l'évolution des déplacements chimiques des groupements fluorés de chaînes aliphatiques haloperfluorées (par exemple le 1,8-diiodo- et le 1,8-dibromoperfluorooctane) mises en présence de différents solvants porteurs d'un hétéroatome donneur d'électrons (*i.e.* le THF, la pipéridine, le thiophène, l'acétonitrile…).[36] Ces études ont montré un décalage vers les champs forts des signaux correspondants aux groupements CF_2. Autrement dit, la liaison halogène entre l'iode ou le brome électro-déficient et les sites électro-donneurs des solvants influencent le déplacement chimique. Le blindage s'explique alors par l'apport d'électrons de l'hétéroatome vers l'halogène se comportant ainsi comme un groupement électro-donneur. Plus le signal est blindé et plus l'interaction est forte. Il est à noter que le blindage est d'autant plus important que l'halogène est lourd (I>Br>Cl) et dépend également de la nature du donneur d'électrons (N>S≥O).

La spectroscopie infrarouge permet également de mettre en évidence la force d'une liaison : plus l'interaction est forte et plus le signal est déplacé vers les hautes fréquences.[37]

Les études de RPE de radicaux nitro ont permis de déterminer la force de l'interaction intermoléculaire du groupement $R_2NO^{\cdot}$ avec des molécules donneur de liaison hydrogène et halogène au travers de l'augmentation de l'éclatement hyperfin avec le renforcement de la force de la liaison halogène.[38]

Des études haute pression[39] sur des cristaux impliquant à la fois des liaisons halogène de type I et II ont montré que la compression de maille résultante était anisotropique et qu'elle se réalisait préférentiellement suivant la direction des liaisons plus faibles de type I. Ainsi les études hautes pression sont des sondes très utiles pour discriminer les interactions fortes des interactions faibles. L'effet de la diminution de la température[40] a également été examiné mais se révèle moins efficace.

La force de la liaison halogène varie de 10 à 180 kJ.mol^{-1}, la valeur la plus faible correspondant à la liaison faible Cl···Cl entre deux chlorocarbones[7] et la plus élevée

[36] a) M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, E. Ragg, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 9069 ; b) P. Metrangolo, W. Panzeri, F. Recupero, G. Resnati, *J. Fluorine Chem.*, **2002**, *114*, 27
[37] a) M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Navarrini, S. Radice, G. Resnati, G. Zerbi, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *534*, 87 ; b) T. A. Logothetis, F. Meyer, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 760
[38] V. Mugnaini, C. Punta, R. Liantonio, P. Metrangolo, F. Recupero, G. Resnati, G.F. Pedulli, M. Lucarini, *Tetrahedron. Lett.*, **2006**, *47*, 3265
[39] G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, D. R. Allan, C. R. Pulham, N. Robertson, J. E. Warren, *J. Chem. Am. Soc.*, **2008**, *130*, 9058
[40] A. Forni, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 291

correspond au cas particulier de I_3^-. Cet anion peut être vu comme le résultat d'une interaction entre I^- et I_2 si forte qu'elle est indiscernable d'une liaison covalente[41].

La force de la liaison halogène peut être modulée par différents facteurs. Intéressons-nous dans un premier temps aux effets qui peuvent modifier l'électrophilie de l'halogène porté par la liaison C-X.

III.2. Paramètres influençant l'électrophilie de l'halogène

De nombreux travaux ont souligné l'évolution de la force de la liaison halogène avec la nature de l'halogène. Plus l'halogène de la liaison C-X est polarisable et plus la liaison halogène est forte. La force de la liaison halogène évolue donc de façon croissante selon cet ordre : Cl<Br<I.[16,27] Le fluor ne figure pas dans ce classement car les fluorocarbones sont de pauvres donneurs de liaison halogène et forment très rarement des liaisons halogène du fait du potentiel électrostatique négatif entourant l'atome de fluor. D'autres études ont également montré que les ligands fluorures dans le cas de complexes métalliques, déjà connu pour être de bons accepteurs de liaison H, étaient également de bons accepteurs de liaison halogène.[42]

L'état d'hybridation du carbone de la liaison C-X joue également un rôle important dans la force de l'interaction. Ainsi, la liaison halogène sera d'autant plus forte que l'état d'hybridation sera faible (C-X(sp) >C-X(sp^2) > C-X(sp^3)).[8,15,43] L'effet électroattracteur par résonance du carbone hybridé sp^2 ou sp exalte le potentiel électrostatique positif de l'halogène terminal et lui confère une plus grande affinité pour le nucléophile. Les groupements iodoalkynes sont d'ailleurs des synthons très utilisés en ingénierie cristalline. Un autre moyen d'activer la liaison halogène est de greffer un groupement fortement électroattracteur tel que des groupements fluorés sur le carbone.[15] Les travaux de Resnati et Metrangolo concernant les squelettes carbonés perfluorés en série aliphatique ou aromatique s'inscrivent dans ce contexte.[13a,44] Un exemple évocateur de l'effet des groupements fluorés sur la force de la liaison halogène est donné par la comparaison des forces de la liaison halogène établie entre le 4,4'-dipyridyl et le 1,4-diiodobenzène (13,19 $kJ.mol^{-1}$) et celle beaucoup plus robuste existant

[41] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem.Soc. Dalton. Trans*., **1997**, 3605
[42] S. Libri, N. A. Jasim, R. N. Perutz, L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, *130*, 7842
[43] a) N. S. Goroff, S. M. Curtis, J. A. Webb, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1891 ; b) A. Sun, N. S. Goroff, J. W. Lauher, *Science*, **2006**, *312*, 1030
[44] a) E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2000**, *39*, 1782 ; b) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2511 ; c) F. Fontana, A. Forni, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, *Supramol. Chem.*, **2002**, *14*, 47 ; d) P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Chem. Comm*, **2004**, 1492

entre le 4,4'-dipyridyl et le 1,4-diiodotetrafluorobenzene (24,32 $kJ.mol^{-1}$).[45] Ces synthons à l'origine de la formation de liaisons halogène courtes et très directionnelles sont couramment utilisés pour contrôler l'architecture cristalline. Ces résultats ont été confirmés par des études théoriques dans lesquelles le carbone de la liaison C-X est substitué par des groupements électrodonneurs ou électroaccepteurs. La liaison halogène est affaiblie par la présence d'un groupement électrodonneur (diminution du potentiel électrostatique positif) tel que le groupement amino et accentuée par la présence d'un groupement électro-accepteur (augmentation du potentiel électrostatique positif) tel que les groupements nitro, pyridine ou fluor.[8]

Si la substitution progressive des atomes d'hydrogène du groupement méthyle de CH_3-X par des groupements fluors augmente la force de la liaison halogène, la méthylation a en revanche l'effet inverse. [8,46] Il est intéressant de noter que le remplacement du carbone par un carbocation renforce la liaison halogène.[47]

Intéressons nous maintenant aux facteurs influençant le caractère accepteur de liaison halogène des bases de Lewis.

III.3. Paramètres influençant la nucléophilie de la base de Lewis

Comme nous l'avons vu précédemment, la liaison halogène peut faire intervenir des électrons de type π ou n avec une énergie d'interaction plus élevée dans le second cas.[6]

D'autre part, les anions s'avèrent être de meilleurs accepteurs de liaisons halogène que les espèces neutres du fait de leur charge négative (cyanure, halogénure…). Parmi les halogénures, la tendance à former des interactions fortes respecte l'ordre suivant : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.[48]

La force de la liaison halogène dépend également de la nature de l'hétéroatome accepteur de liaison halogène (O, N, S, P). Si le groupement donneur de liaison halogène est un groupement alkyle halogéné, la force de la liaison s'intensifie selon cet ordre[7] : S<N<O.

[45] R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 165
[46] G. Valerio, G. Raos, S. V. Meille, P. Metrangolo, G. Resnati, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1617
[47] a) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwartz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 1799 ; b) M. Freytag, P. G. Jones, B. Ahrens, A. K. Fischer, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 1137
[48] a) R. Liantonio, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 355 ; b) Y-H. Wang, Y-X. Lu, J-W. Zou, Q-S. Yu, *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, *108*, 90

Cependant, dans le cas d'un halogénure d'alkyle perfluoré, l'interaction sera plus forte avec un atome d'azote qu'avec un atome d'oxygène ou de soufre.[44b]

D'autre part, l'état d'hybridation de l'hétéroatome joue également un rôle important. La force de la liaison halogène décroît avec l'augmentation de l'état d'hybridation de l'atome électronégatif ($sp > sp^2 > sp^3$).[7] Cette caractéristique peut s'expliquer à nouveau par un effet électrostatique. Les atomes hybridés sp^2 ou sp, électroattracteurs par résonance, ont une nucléophilie augmentée et donc une plus grande affinité pour l'halogène. De plus, la limitation de l'encombrement stérique dans les états de basse hybridation favorise l'accessibilité à l'atome d'halogène ce qui peut également expliquer le rapprochement privilégié de l'halogène avec un atome d'oxygène ou d'azote hybridé sp. Par ailleurs, la méthylation progressive de l'ammoniaque est à l'origine d'une liaison halogène plus forte lié à l'effet inductif donneur du groupement méthyle qui a pour effet d'augmenter la basicité de l'amine.[7,11b]

La liaison halogène est ainsi favorisée par une assistance de charge, que celle-ci soit positive dans le cas d'un carbocation halogéné en tant que groupement donneur de liaisons halogène ou négative dans le cas d'une base de Lewis anionique.

IV. Liaison halogène *vs* liaison hydrogène

De nombreuses similitudes ont été mises en évidence entre la liaison halogène et la liaison hydrogène.[49] Ces deux interactions attractives sont en effet de nature majoritairement électrostatique et s'établissent par l'intermédiaire d'une base de Lewis.

La liaison halogène et la liaison hydrogène suivent les mêmes règles en termes de géométrie angulaire. Elles sont dirigées préférentiellement vers les régions de plus grande nucléophilie. En effet, ces deux interactions s'orientent dans le prolongement de l'axe de la liaison covalente C-X et dans la direction de la paire libre de la base de Lewis ou perpendiculairement aux liaisons π. Il est à noter cependant que la liaison hydrogène est plus flexible que la liaison halogène. Ainsi, l'étude comparative menée par A. Legon[6] a montré que la liaison hydrogène de HCl avec un groupement carbonyle par exemple, présentait un angle de déviation θ par rapport à l'angle φ décrit par la direction de l'orbitale de la paire libre de l'oxygène et l'axe de la liaison H-Cl. Cette déviation est liée à une interaction secondaire de la

[49] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* , **2005**, *38*, 306

région électrostatique négative du chlore $Cl^{\delta-}$ avec l'atome lié à la base de Lewis (dans le cas présent, l'atome de carbone). En effet, celui-ci étant lié à un atome plus électronégatif (dans le cas présent, l'oxygène), il présente un caractère électrophile δ^+. Il en résulte un rapprochement de l'atome de chlore vers l'électrophile et donc une modification de l'orientation de la liaison hydrogène. Cette flexibilité n'existe pas ou très peu dans le cas de la liaison halogène (Figure1.11).

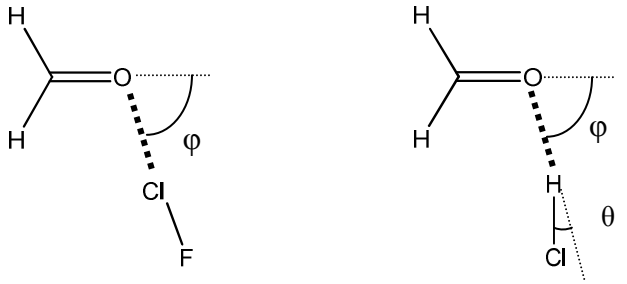


Figure 1.11. Flexiblité de la liaison hydrogène par rapport à la liaison halogène (réf. 6)

Ainsi, lorsque la symétrie le permet, la déviation θ par rapport à la linéarité est beaucoup plus importante dans le cas de la liaison hydrogène.

En contrepartie, les atomes d'halogène étant plus gros et plus polarisables que l'atome d'hydrogène, les liaisons halogène sont plus sensibles à l'encombrement stérique que les liaisons hydrogène.[50]

L'énergie associée à la liaison hydrogène (5 à 40 $kJ.mol^{-1}$)[26] est de manière générale supérieure à celle de la liaison halogène. Cependant, le choix approprié de l'halogène et de la base de Lewis peut inverser cette tendance. Prenons l'exemple du 1,2-bis(4-pyridyl)-éthane (1a) qui peut être accepteur de liaison hydrogène ou halogène par l'azote de la pyridine. La co-cristallisation de cette molécule avec un bon donneur de liaison halogène, le 1,4-diiodotetrafluorobenzène(2a), a abouti à la formation d'un réseau unidimensionnel de chaînes infinies constituées d'une alternance donneur/accepteur de liaison halogène (3a).[44a] Si le composé halogéné est remplacé par une molécule donneur de liaison hydrogène telle que l'hydroquinone (4a), la structure obtenue est là aussi un réseau unidimensionnel basé sur des liaisons hydrogène entre les deux partenaires. En présence d'un mélange équimolaire d'hydroquinone (4a) et de 1,4-diiodotetrafluorobenzène (2a), le 1,2-bis(4-pyridyl)-éthane(1a) co-cristallise uniquement avec le dérivé halogéné sous la forme du polymère 3a

[50] J.L. Syssa-Magalé, K. Boubekeur, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, *7*, 302

précédemment obtenu (Figure 1.12). La liaison halogène peut ainsi s'avérer plus efficace que la liaison hydrogène pour contrôler des architectures supramoléculaires.

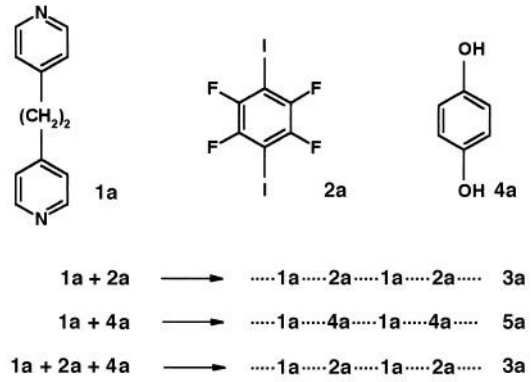


Figure 1.12. Compétition entre liaisons halogène et hydrogène lors de la co-cristallisation avec le 1,2-bis(4-pyridyl)-éthane (réf 44a)

D'autres travaux ont montré la coexistence possible et la complémentarité de liaisons halogène et hydrogène au sein de structures cristallines, ces deux interactions participant activement à l'organisation et à la dimensionnalité du réseau.[51]

Le caractère fortement directionnel et linéaire de la liaison halogène fait de cette interaction faible un outil de choix en chimie supramoléculaire et en ingénierie cristalline pour contrôler la topologie d'édifices cristallins et ainsi moduler les propriétés physiques de ces matériaux.

Bien que la liaison hydrogène soit plus connue et plus utilisée en chimie supramoléculaire, la liaison halogène en raison de sa grande directionnalité et de sa force non négligeable est un outil intéressant et efficace dans l'élaboration de nouveaux édifices cristallins aux propriétés et applications multiples.

V. Diverses applications utilisant la liaison halogène

Nous présenterons ici quelques-uns des nombreux travaux basés sur la liaison halogène recensés dans la littérature[52] et notamment les propriétés des matériaux obtenus dans des domaines d'application variés.

[51] a) B. K. Saha, A. Nangia, M. Jaskóski, *Cryst. Eng. Comm*, **2005**, *7*, 355 ; b) C.B. Aakeröy, J. Desper, B. A. Helfrich, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Chem. Comm.*, **2007**, 4236 ; c) C.B. Aakeröy, M. Fasulo, N. Schuktheiss, J. Desper, C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 13772; d) K. Bouchmella, B. Boury, S. Dutremez, A. van der Lee, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 6130

Si les dihalogènes ont largement contribués à la compréhension des propriétés des liaisons halogènes, ils s'avèrent être de médiocres candidats pour l'ingénierie cristalline. En effet, le comportement amphotère, bidentate ou monodentate de ces espèces selon la nature du partenaire rend l'anticipation de la structure difficile.[53] L'utilisation de chaînes carbonées dihalogénées permet une plus grande robustesse et donc une meilleure prévision de la structure cristalline. Les deux halogènes étant séparés par au moins un atome de carbone, ils agissent comme des donneurs de liaison halogène indépendants. Comme nous l'avons vu précédemment, la force de la liaison peut être modulée en contrôlant la structure carbonée et ces éventuels substituants. L'utilisation de chaînes carbonées dihalogénées perfluorées ainsi que de liaisons halogènes N···I particulièrement fortes et directionnelles sont ainsi hautement adaptées pour l'auto-assemblage supramoléculaire.[44d,45] La liaison halogène constitue donc un outil supplémentaire non négligeable en ingénierie cristalline pour moduler l'arrangement structural. Les différents types de réseaux obtenus ont été recensés par le groupe de G. Resnati.[54] Ces informations sont très utiles pour influencer les propriétés des matériaux ou des substances naturelles qui dépendent de l'arrangement cristallin.

Les liaisons halogène ont récemment été impliquées dans l'élaboration de cristaux liquides.[55] Une série de matériaux présentant des propriétés de cristaux liquides et résultant de l'auto-assemblage par liaisons hydrogène de l'alkoxystilbazole avec des dérivés du phénol ayant été obtenus,[56] le groupe de D. Bruce a exploré les complexes analogues basés sur la liaison halogène robuste entre l'azote et l'iode. L'association de dérivés du 4-alkoxystilbazole et du pentafluorobenzene, a ainsi abouti à l'obtention des complexes voulus (Figure 1.13). Les matériaux obtenus, issus de l'interaction halogène entre deux composés individuellement non mésomorphes, présentent des propriétés de cristaux liquides (phase nématique ou smectiques selon la longueur de la chaîne carbonée). La poursuite de ces travaux a abouti à l'élaboration de cristaux liquides faisant intervenir à la fois les liaisons hydrogène et halogène.[55b]

[52] a) P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, R. Liantonio, F. Meyer, *J. Polym. Sci. Part. A : Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 1 ; b) M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2009***, 13,*36

[53] a) E. L. Rimmer, R. Bailey, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, *11*, 2557 ; b) E. L. Rimmer, R. Bailey, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4071

[54] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6114

[55] a) H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16 ; b)C. Präsang, H. L. Nguyen, P. N. Horton, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Chem. Comm.*, **2008**, 6164

[56] K. Willis, D. Price, H. Adams, G. Ungar, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem*., **1995**, *5*, 2195

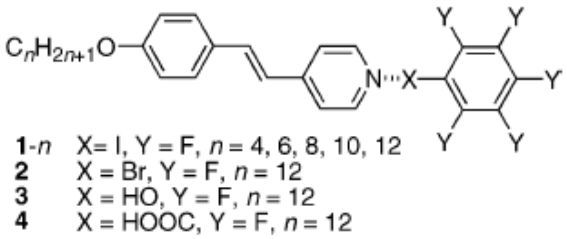
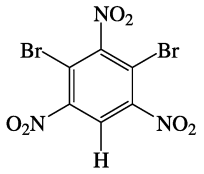


Figure 1.13. Série de complexes ayant des propriétés de cristaux liquides (réf. 55a)

La liaison halogène a également été utilisée dans la synthèse de composés actifs en optique non linéaire.[57] La structure cristalline non centro-symétrique du chromophore 1,3-dibromo-2,4,6-trinitrobenzène (DBTNB) présente un réseau bidimensionnel soutenu par des liaisons halogène O···Br. L'alignement parfait des chromophores et la mise en ordre des moments dipolaires qui en résulte est à l'origine du fort signal SHG (Second Harmonic Generation) obtenu, proche de la valeur de référence obtenue pour le 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide (POM) (Figure 1.14).[58]



DBTNB : 1,3-Dibromo-2,4,6-

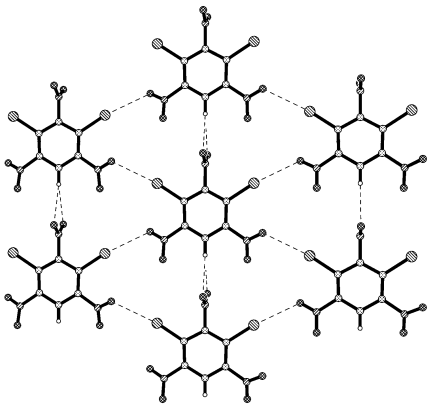


Figure 1.14. Structure cristalline du DBTNB (réf.57)

La photocyclisation [2+2] à l'état solide nécessite une pré-organisation des oléfines de telle sorte que les doubles liaisons soient orientées parallèlement et séparées l'une de l'autre de 3,5 à 4,5 Å.[52a,59] Les oléfines peuvent être organisées autour de « templates » par le biais de liaisons non covalentes telles que la liaison halogène (Figure 1.15).

[57] P. K. Thallapally, G. R. Desiraju, M. baguieu-Beucher, R. Masse, C. Bourgogne, J-F. Nicoud, *Chem. Comm.*, **2002**, 1052
[58] J. Zyss, D. S. Chemla, J-F. Nicoud, *J. Chem. Phys*, **1981**, *74*, 4800
[59] G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *27*, 647

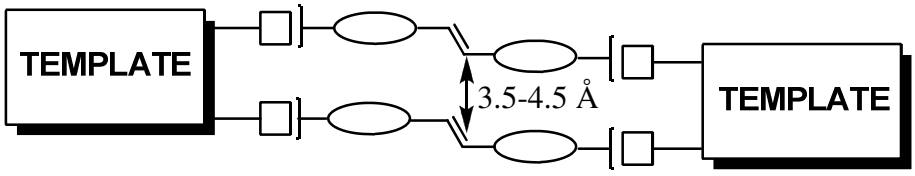


Figure 1.15. Pré-organisation nécessaire des oléfines pour une réaction de photocyclisation [2+2] (Réf.52a)

L'irradiation de co-cristaux formés par association d'un donneur de liaison halogène tétratopique comme template et d'un accepteur de liaison halogène ditopique comme substrat pour les oléfines a abouti à la cyclisation attendue (Figure 1.16).[60]

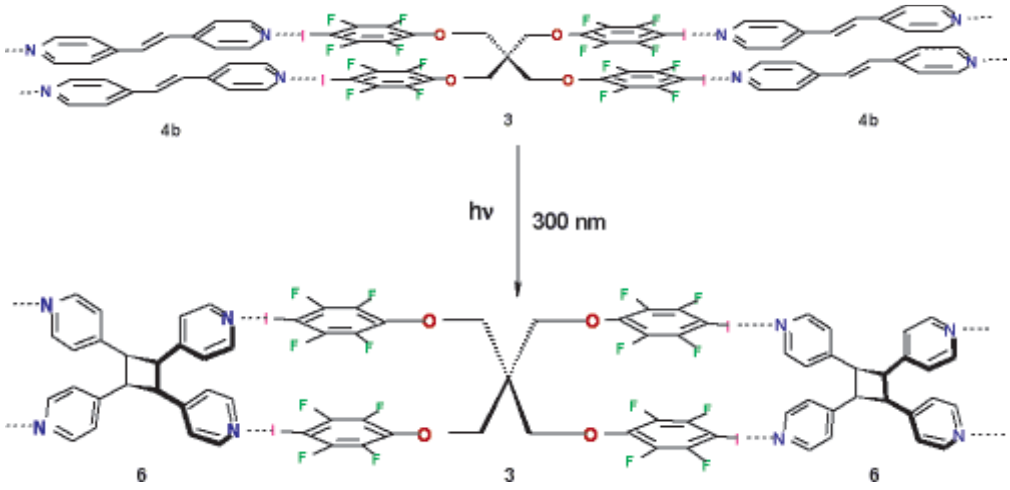


Figure 1.16. Réaction de cycloaddition photochimique à partir de cocristaux de trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene et du pentaerythrythritol (réf. 60)

La liaison halogène a suscité un intérêt particulier dans le domaine des conducteurs moléculaires. Depuis la synthèse des premiers sels de cations radicaux présentant ce type d'interaction, [61] de nombreux efforts ont été fournis pour tirer partie de la liaison halogène et de sa directionnalité afin de contrôler les structures cristallines de ces matériaux.[26] En effet, la topologie du réseau et sa dimensionnalité jouent un rôle important dans les propriétés de conduction de ces matériaux. Ce sujet sera développé dans le chapitre suivant.

Un domaine d'application récent et encore méconnu au sein duquel la liaison halogène a un rôle non négligeable à jouer est la biologie moléculaire. L'étude de la base de données

[60] T. Caronna, R. Liantonio, T.A. Logothtis, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc*, **2004**, *126*, 4500
[61] T. Imakubo, H. Sawn, R. Kato, *Synth. Met.*, **1995**, *73*, 117

des structures d'acides nucléiques et de protéines a montré l'existence d'interactions stabilisantes inter ou intramoléculaires du type O···halogène.[62] Dans le cas de petites molécules, ces liaisons halogène ont les mêmes caractéristiques que les liaisons halogènes « classiques ». En revanche, dans le cas d'édifices plus complexes, la liaison halogène a tendance à s'établir perpendiculairement à la liaison π du groupement carbonyle ou amide. L'halogène interagit alors préférentiellement avec les électrons π de la double liaison plutôt qu'avec les paires libres de l'oxygène. Une autre étude a mis en évidence la co-existence et la collaboration des liaisons hydrogène et halogène dans les interactions ligands-protéines. L'hydrogène et l'halogène peuvent interagir avec le même atome d'oxygène. Ce type de liaison halogène, notée hX, se comporte de façon orthogonale à la liaison hydrogène classique connue dans les protéines car elle n'affecte pas l'énergie de la liaison hydrogène et vice versa.[63]

Les liaisons halogènes longtemps ignorées dans les substances naturelles montrent ainsi leur potentiel dans le développement de nouveaux médicaments (anesthésiants[64], traitement des thromboses[62]…) ou dans les processus de reconnaissance substrat/récepteur. Les interactions I···O jouent par exemple un rôle crucial dans le processus de reconnaissance des hormones thyroïdiennes, qui appartiennent à une famille de molécules naturellement halogénées, et leurs protéines de transport.[65]

La liaison halogène, dont la nature et la géométrie sont maintenant bien appréhendées, connaît un développement relativement récent en ingénierie cristalline ou en chimie supramoléculaire. Néanmoins, elle peut être perçue comme un nouvel outil de construction et offre des perspectives intéressantes dans de nombreux domaines.

[62] P. Auffinger, F. A. Hays, E. Westhof, P.S. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, 16789
[63] A.R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P. S. Ho, *Nature Chem.*, **2009**, *1*, 74
[64] A. A. Bhattacharya, S. Curry, N. P. Franks, *J. Biol. Chem.*, **2000**, *275*, 38731
[65] A. Wojtczak, V. Cody, J. R. Luft, W. Pangborn, *Acta Cryst. D*, **2001**, *57*, 1061

Références du chapitre 1

1. O. Hassel, C. Rømming, *Q.Rev.Chem.Soc*, **1962**, *16*, 1

2. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer , *J. Mol. Model*, **2007**, *13*, 291

3. a) N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.,* **1986***, 108,* 4308 ; **b**)1-16 TTT. Bui, Dahaoui, C. Lecomte, G. R Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2009**, *48*, 3838

4. L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst Growth Des.*, **2001**, *1*, 277

5. R.S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes: A lecture and reprint volume, Wiley-Interscience*, New York, **1969**, et references incluses

6. A. C. Legon, *Angew Chem. Int. Ed*, **1999**, *38*, 2686

7. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem, Soc*, **1996**, *118*, 3108

8. J-W Zou, Y-J Jiang, M. Guo, G-X Hu, B. Zhang, H-C. LIU, Q-S Yu, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 740

9. I. C. Hayes, A. Stone, *J. Mol. Phys*, **1984**, *53*, 83

10. L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, S. Libri, *Cryst. Eng, Comm*, **2008**, *10*, 1712

11. a) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 9278 ; **b)** A. Karpfen, *Theor. Chem. Acc.*, **2003**, *110*, 1; c) A. Karpfen, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6871

12. Y. Zhang, X. Z. You, *J. Comp. Chem.*, **2001**, *22*, 327

13. voir par exemple **a)** E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed*, **1999**, *38*, 2433 ; **b)** A. C. Lucassen, A. Karton, G. Leitus, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *Cryst. Growth Des*, **2007**, *7*, 386

14. S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hecht, J. K. Kochi, *Heteroatom Chem.*, **2006**, *17*, 449

15. F.F. Awwadi, R.D. Willett, K. A. Peterson, B. Twamley, *Chem. Eur. J.* , **2006**, *12*, 8952

16. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A.D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1994**, 2353

17. W. Navarrini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 777

18. Q. Chu,Z. Wang, C. Yan, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc*., **2001**, *123*, 11069

19. A.C. Legon, *Chem. Eur. J.* , **1998**, *4(10)*, 1890

20. Y-X. Lu, J-W. Zou, Y-H Wang, Q-S Yu, *Chem. Phys.*, **2007**, *334*, 1

21. T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, **1963**, *16*, 354

22. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem, Soc*, **1989**, *111*, 8725

23. a) S. L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A.E. Thornley, *J. Am. Chem, Soc*, **1994**, *116*, 4910 ; **b)** G. M. Day, S. L. Price, *J. Am. Chem, Soc*, **2003**, *125*, 16434

24. L. Brammer, *Dalton. Trans.*, **2003**, 3145

25. a) J-M. Herrera, M. D. Ward, H. Adams, S. J. A. Pope, S. Faulkner, *Chem. Comm.*, **2006**, 1851; **b)** T.Lazarides, T. L. Easun, C.Veyne-Marti, W. Z. Alsindi, M. W. George, N. Deppermann, C. A. Hunter, H. Adams, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4014

26. M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5379

27. a) R. D. Willett, F. Awwadi, R. Butcher, *Cryst. Growth Des.,* **2003**, *3*, 301 ; **b)** L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, H. Adams, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, *5*, 343 ; **c)** F. Zordan, S. L. Purver, H. Adams, L. Brammer, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, *7*, 350 ; **d)** G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, P. Sherwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 435

28. a) F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5979 ; **b)** F. Zordan, L. Brammer, *Cryst Growth Des.*, **2006**, *6*, 1374

29. J. A. Dunn, L. E. Harrington, M. J. McGinchley, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 8

30. D. Braga, K. Biradha, F. Grepioni, V. R. Pedireddi, D. R. Desiraju, , *J. Am. Chem. Soc*, **1995**, *117*, 3156

31. a) J. Ruiz, R. Arauz, V. Riera, M. Vivanco, S. Garcia-Granda, A. Menéndez-Velázquez, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4162 ; **b)** T. Watanabe, M. Uemura, *Chem. Comm.*, **1998**, 871

32. L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Hulve, R. Świetlik, *C. R. Chim.*, **2005**, *8*, 1286

33. R. F. W. Bader, *Atoms in molecules a quantum theory, Clarendon Press: Oxford*, NewYork, **1990**

34. a) R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2004**, ***B60***, 559 ; **b)** A. Forni, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 3403

35. M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlel, B. Schöllhorn, P.Tekely, *Chem. Commun.*, **2008**, 5981

36. a) M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, E. Ragg, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 9069 ; **b)** P. Metrangolo, W. Panzeri, F. Recupero, G. Resnati, *J. Fluorine Chem.*, **2002**, *114*, 27

37. a) M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Navarrini, S. Radice, G. Resnati, G. Zerbi, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *534*, 87 ; **b)** T. A. Logothetis, F. Meyer, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 760

38. V. Mugnaini, C. Punta, R. Liantonio, P. Metrangolo, F. Recupero, G. Resnati, G.F. Pedulli, M. Lucarini, *Tetrahedron. Lett*., **2006**, *47*, 3265

39. G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, D. R. Allan, C. R. Pulham, N. Robertson, J. E. Warren, *J. Chem. Am. Soc.*, **2008**, *130*, 9058

40. A. Forni, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 291

41. G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem.Soc. Dalton. Trans*., **1997**, 3605

42. S. Libri, N. A. Jasim, R. N. Perutz, L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, *130*, 7842

43. a) N. S. Goroff, S. M. Curtis, J. A. Webb, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1891 ; **b)** A. Sun, N. S. Goroff, J. W. Lauher, *Science*, **2006**, *312*, 1030

44. a) E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2000**, *39*, 1782 ; **b)** P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2511 ; **c)** F. Fontana, A. Forni, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, *Supramol. Chem.*, **2002**, *14*, 47 ; **d)** P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Chem. Comm*, **2004**, 1492

45. R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 165

46. G. Valerio, G. Raos, S. V. Meille, P. Metrangolo, G. Resnati, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1617

47. a) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwartz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 1799 ; **b)** M. Freytag, P. G. Jones, B. Ahrens, A. K. Fischer, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 1137

48. a) R. Liantonio, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 355 ; b) Y-H. Wang, Y-X. Lu, J-W. Zou, Q-S. Yu, *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, *108*, 90

49. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* , **2005**, *38*, 306

50. J.L. Syssa-Magalé, K. Boubekeur, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, *7*, 302

51. a) B. K. Saha, A. Nangia, M. Jaskóski, *Cryst. Eng. Comm*, **2005**, *7*, 355 ; **b)** C.B. Aakeröy, J. Desper, B. A. Helfrich, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Chem. Comm.*, **2007**, 4236 ; **c)** C.B. Aakeröy, M. Fasulo, N. Schuktheiss, J. Desper, C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 13772; **d)** K. Bouchmella, B. Boury, S. Dutremez, A. van der Lee, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 6130

52. a) P. Metrangolo, G. Resnati, T. pilati, R. Liantonio, F. Meyer, *J. Polym. Sci. Part. A : Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 1 ; **b)** M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2009***, sous presse*

53. a) E. L. Rimmer, R. Bailey, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, *11*, 2557 ; b) E. L. Rimmer, R. Bailey, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4071

54. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6114

55. a) H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16 ; **b)**C. Präsang, H. L. Nguyen, P. N. Horton, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Chem. Comm.*, **2008**, 6164

56. K. Willis, D. Price, H. Adams, G. Ungar, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 2195

57. P. K. Thallapally, G. R. Desiraju, M. baguieu-Beucher, R. Masse, C. Bourgogne, J-F. Nicoud, *Chem. Comm.*, **2002**, 1052

58. J. Zyss, D. S. Chemla, J-F. Nicoud, *J. Chem. Phys*, **1981**, *74*, 4800

59. G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *27*, 647

60. T. Caronna, R. Liantonio, T.A. Logothtis, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc*, **2004**, *126*, 4500

61. T. Imakubo, H. Sawn, R. Kato, *Synth. Met.*, **1995**, *73*, 117

62. P. Auffinger, F. A. Hays, E. Westhof, P.S. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, 16789

63. A.R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P. S. Ho, *Nature Chem*., **2009**, *1*, 74

64. A. A. Bhattacharya, S. Curry, N. P. Franks, *J. Biol. Chem.*, **2000**, *275*, 38731

65. A. Wojtczak, V. Cody, J. R. Luft, W. Pangborn, *Acta Cryst. D*, **2001**, *57*, 1061

Chapitre 2

Elaboration de solides ternaires construits autour d'un nœud anionique octaédrique augmenté hexa-accepteur de liaisons halogène

I. La liaison halogène pour le contrôle de la topologie des sels de radicaux cations

I.1. Conducteurs organiques : rappels bibliographiques

Le premier métal organique, le complexe à transfert de charge (TTF-TCNQ) obtenu par oxydo-réduction chimique, fut découvert en 1973.[1,2] Dans ce système, la molécule de tétrathiafulvalène (TTF) est oxydée chimiquement par la molécule de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). Depuis sa découverte en 1970[3], la molécule de TTF est connue et utilisée pour ses propriétés électrochimiques intéressantes. Elle peut, en effet, être oxydée réversiblement en radical cation puis en dication (Figure 2.1). Le radical cation obtenu à un potentiel d'oxydation facilement accessible (0,33 V/ECS) est thermodynamiquement stable en raison de la délocalisation du radical sur le cycle. Le TCNQ peut, quant à lui, être réduit de façon réversible en radical anion puis en dianion (Figure 2.2).

[1] J.Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J.Am.Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948
[2] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Cryst. B*, **1974**, *30*, 763.
[3] a) F. Wudl, G. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1970**, 1453 ; b) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc*., **1972**, *94*, 670

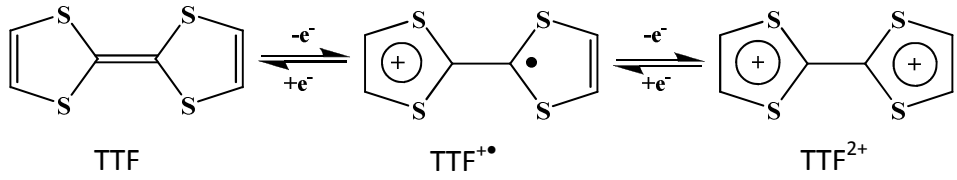


Figure 2.1. Oxydations réversibles du tétrathiafulvaène (TTF)

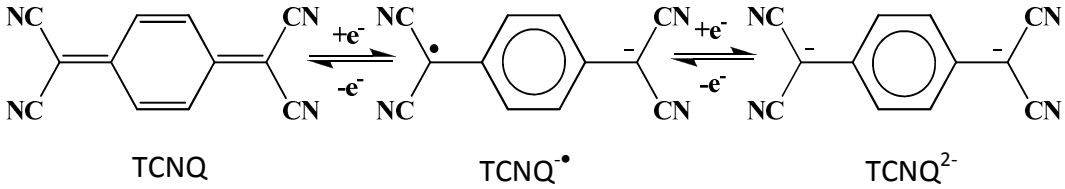


Figure 2.2. Réductions réversibles du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)

La combinaison du radical cation $TTF^{+\bullet}$ avec le radical anion $TCNQ^{-\bullet}$ conduit à la formation du sel (TTF)(TCNQ) de stœchiométrie 1 :1. L'organisation structurale de ce sel consiste en des empilements ségrégués de TTF, d'une part, et de TCNQ, d'autre part (Figure 2.3). La conductivité de ce matériau est anisotrope et s'effectue essentiellement selon l'axe b ($\sigma = 500 S.cm^{-1}$) qui correspond également à l'axe d'empilement des molécules organiques.

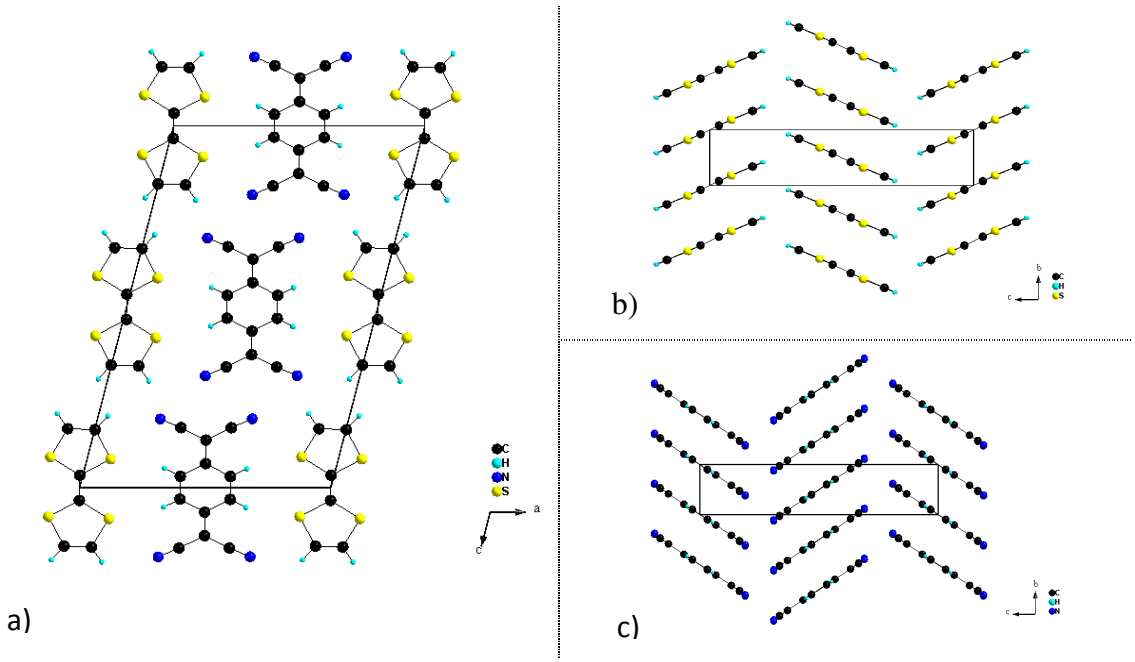


Figure 2.3. a) Structure cristalline de (TTF)(TCNQ).[2] b) Piles de TTF. c) Piles de TCNQ.

Le caractère métallique de ce complexe peut être expliqué par un modèle de bandes simplifié mettant en jeu le recouvrement des orbitales les plus hautes occupées HO ou HOMO (highest occupied molecular orbital) du TTF et les plus basses vacantes BV ou LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) du TCNQ. Le recouvrement orbitalaire des deux molécules est à l'origine d'une levée de dégénérescence aboutissant à la création d'une orbitale liante et d'une orbitale anti-liante (Figure 2.4).

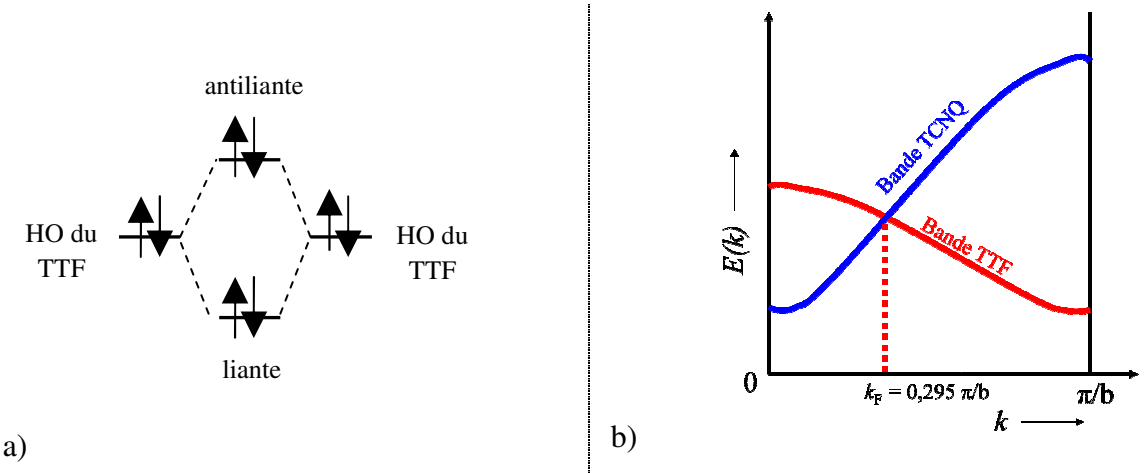


Figure 2.4. a) Recouvrement de deux orbitales de TTF neutre. b) Diagramme de bande du complexe TTF-TCNQ

En considérant un nombre *N* de molécules, le recouvrement de *N* orbitales conduira à la formation de *N* niveaux d'énergie. Dans le solide, le nombre *N* tendant vers l'infini, ces niveaux deviennent indiscernables et on parle alors de bande d'énergie. Ainsi, une molécule possède des niveaux d'énergie discrets alors qu'un solide possède des bandes d'énergies discrètes. Dans ce modèle, la répulsion entre les électrons n'est pas considérée de sorte que chaque niveau d'énergie peut être occupé par deux électrons.

Dans le cas du complexe à transfert de charge (TTF)(TCNQ), une bande d'énergie pleine est formée par le recouvrement des orbitales HOMO des TTF alors qu'une bande d'énergie vide est formée par le recouvrement des orbitales LUMO des TCNQ. Dans ce sel, ces deux bandes se croisent et le transfert de charge s'opère de la bande pleine des TTF vers la bande vide des TCNQ ; l' équilibre des potentials chimiques est réalisé dans le solide avec un taux de transfert ρ = 0,59. En effet, le niveau de Fermi est déterminé par le point d'intersection de ces deux bandes (k_F). Le taux de transfert de charge est donc directement relié au nombre de niveaux vides de la bande TTF compris entre 0et k_F = 0,295 π/b, soit une perte de 0,59 électrons, à raison de deux électrons par niveau (Figure 2.4). Ce type de

matériaux est donc appelé sel à transfert de charge. Les deux bandes partiellement remplies autorisent la délocalisation électronique au sein des piles de molécules, ce qui est à l'origine de l'état métallique observé. Par ailleurs, le recouvrement des orbitales étant négligeable entre les piles de molécules, la conduction a exclusivement lieu au sein des piles de molécules. Ceci explique l'anisotropie de la conductivité.

La découverte de ce complexe à transfert de charge fut à l'origine d'une l'intense activité autour de la molécule de TTF et de ses dérivés tels que le TMTTF (tétraméthyl-tétrathiafulvalène) (Figure 2.5). La méthode d'électrocristallisation[4] a, par la suite, permis l'élaboration de sels d'ions radicaux hybrides organiques/ inorganiques. Selon ce procédé, la molécule organique électroactive est oxydée électrochimiquement et cristallise en présence d'un contre anion issu de l'électrolyte support. Cette technique est présentée en détail en Annexe B. Les premiers de ces sels furent les matériaux de formulation générale $(TMTTF)_2X$ (X= ClO_4 , PF_6…).[5] Dans ces matériaux, les molécules organiques s'organisent en piles séparées les unes des autres par les anions, comme illustré en Figure 2.6 avec le sel de $(TMTTF)_2(PF6)$.[6]

Figure 2.5. TMTTF : tétraméthyl-tétrathiafulvalène et TMTSF : tétraméthyl-tétrasélénafulvalène

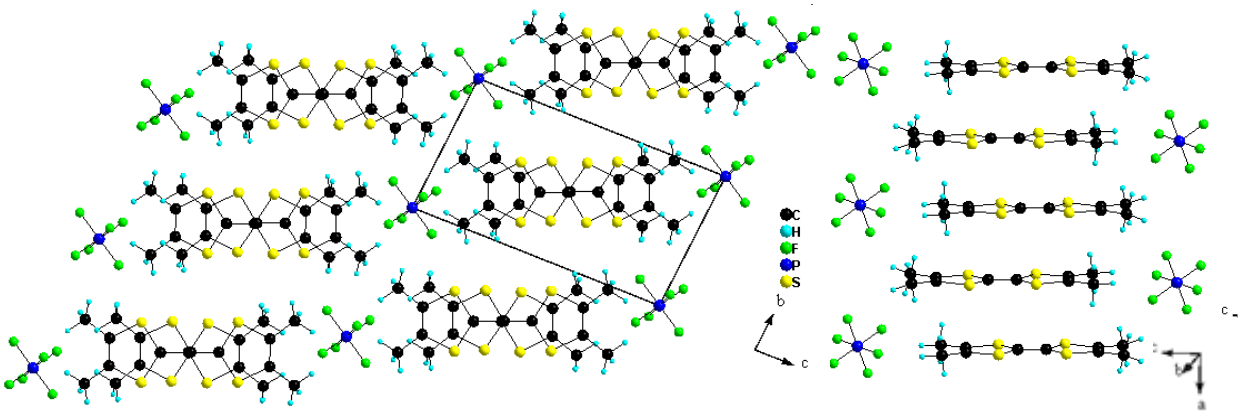


Figure 2.6. Structure cristalline de $(TMTTF)_2(PF6)$ (Réf.6)

[4] P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.-C. Gabriel, *Chem. Mater*., **1998**, *10*, 3005-3015.
[5] P.Delhaes, C. Coulon, S. Flandrois, E. Toreilles, J- M. Fabre, L. *Giral,Mol. Cryst.Liq.Cryst.,* **1979**, *50*, 43
[6] T. Granier, B. Gallois, L. Ducasse, A. Fritsch, A. Filhol, *Synth. Metals*, **1988**, *24*, 343.

Dans ces sels de radicaux cations de stoechimoétrie 2:1, seulement une molécule de TMTTF sur deux est oxydée. La bande d'énergie est donc à demie remplie ce qui explique le comportement métallique de ces matériaux. La charge du radical cation est en réalité délocalisée sur l'ensemble des TTFs, il s'agit donc plus précisément d'un sel à valence mixte. À une certaine température, ces systèmes présentent une transition métal-isolant, plus couramment appelée transition de Peierls. Ce phénomène est caractéristique des réseaux unidimensionnels.

La synthèse de réseaux bi-dimensionnels permettrait de prévenir cette transition. C'est dans cette perspective que K. Bechgaard a synthétisé l'analogue sélénié du TMTTF, le TMTSF ou tétraméthyl-tétrasélénafulvalène[7] (Figure 2.5) et la série de sels isostructuraux $(TMTSF)_2X$ (X= ClO_4^-, PF_6^-, AsF_6^-).[8] Ces sels présentent une structure quasi-bidimensionnelle en raison des contacts Se···Se intra et inter-chaînes. Les atomes de sélénium possédant des orbitales plus diffuses que les atomes de soufre, le recouvrement orbitalaire est plus important au sein de la pile mais aussi avec les molécules de la pile voisine. Les interactions interchaînes ont ainsi supprimé la transition de Peierls. Ces sels de Bechgaard sont tous des supraconducteurs. Les sels $(TMTSF)_2PF_6$ et $(TMTSF)_2AsF_6$ le sont à haute pression tandis que $(TMTSF)_2ClO_4$ l'est à pression ambiante avec une température critique T_c= 1,2K.[9]

Une autre approche développée par la suite afin d'augmenter la dimensionnalité des sels de radicaux cations, a consisté à synthétiser des dérivés du TTF comportant un plus grand nombre de chalcogènes. La molécule de BEDT-TTF a ainsi été synthétisée (Figure 2.7).[10]

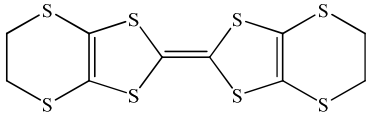


Figure 2.7. Molécule de BEDT-TTF

De nombreux sels de cations radicaux de BEDT-TTF ont été obtenus et parmi eux beaucoup présentent un comportement supraconducteur.[11] Dans ces systèmes, les molécules

[7] K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., **1974**, 937.
[8] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedresen, N. Thorup, *Solid State Commun*., **1980**, *33*, 1119-1125
[9] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett*., **1980**, *41*, L95-98.
[10] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., **1978**, 18

organiques ne sont plus organisées en piles mais forment de véritables plans de donneurs qui adoptent un des trois motifs récurrents (α, β ou κ) représentés en Figure 2.8.[12]

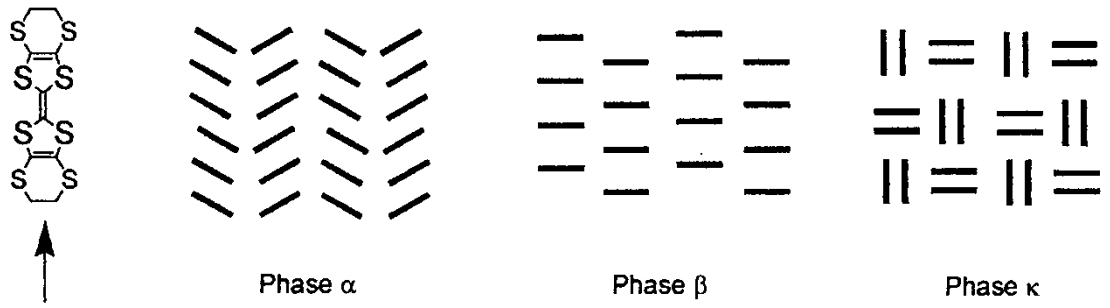


Figure 2.8. Nomenclature des différents types de plans du BEDT-TTF. (réf.12)

Le caractère bi-dimensionnel de ces phases, assuré par les contacts courts S···S intra et interchaînes explique le comportement métallique ou supraconducteur de ces matériaux. Il est à noter que les températures critiques T_c mesurées sont plus élevées. Les interactions bidimensionnelles diminuent l'anisotropie de la conductivité et stabilisent l'état supraconducteur à basse température. La dimensionnalité ayant un effet indiscutable sur la conductivité, de nombreux efforts ont été engagés pour l'augmenter.

Une première approche a consisté à synthétiser des dérivés du TTF étendus dont quelques exemples sont présentés en Figure 2.9.

En plus de posséder un plus grand nombre de chalcogènes, ces molécules présentent l'intérêt de combiner plusieurs motifs TTF ou demi-TTF tout en conservant la conjugaison. De plus, la planéité de ces molécules favorise l'empilement de ces molécules.

[11] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic superconductors*, **1992**, *Englewood Cliffs*, NJ 07632
[12] a) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1998**, *71*, 2509-2526 ;b) T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1999**, *72*, 179-197 ; c) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1999**, *72*, 2011-2027

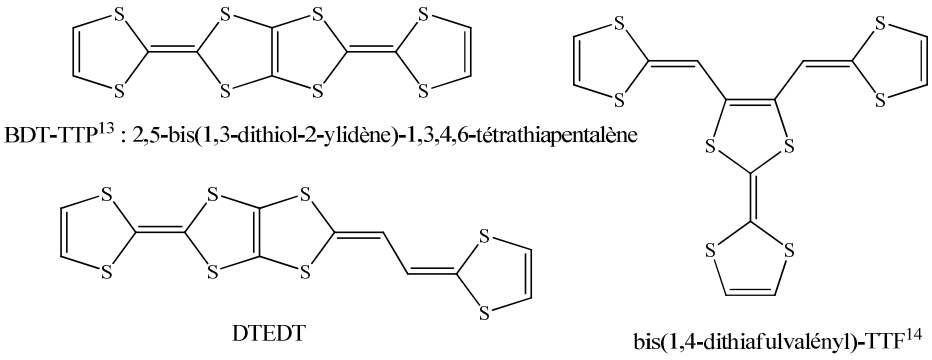


Figure 2.9. Exemples de donneurs étendus

La plupart des matériaux obtenus avec ces donneurs sont des conducteurs métalliques bidimensionnels qui conservent ce comportement jusqu'à très basse température.[13]

La seconde approche envisagée consiste à utiliser les interactions faibles à l'interface organique-inorganique pour moduler la dimensionnalité du système. En effet, dans les sels isostructuraux β-(BEDT-TTF)$_2$X (X=I_3^-, AuI_2^-, IBr_2^-),[14] les atomes d'hydrogène du pont flexible éthylènedithio (S-CH_2-CH_2-S) sont engagés dans des liaisons hydrogène avec l'halogène de l'anion (Figure 2.10). Ces liaisons hydrogène influencent l'évolution de la température critique de ces matériaux et jouent donc un rôle sur les propriétés physiques collectives.

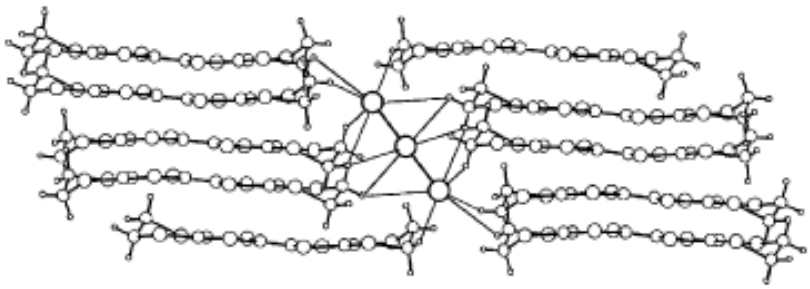


Figure 2.10. Réseau de liaisons hydrogène dans le sel β-(BEDT-TTF)$_2$$AuI_2$ (Réf.14)

Différents TTF fonctionnalisés ont ainsi été synthétisés dans le but d'interagir à l'interface organique-inorganique par le biais de liaisons hydrogène ou halogène. Des

[13] Voir par exemple : a) Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1994**, 1653-1656. ; b) A. Deluzet, P. Batail, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Adv. Mater*. **2000**, *12*, 436-439.
[14] M. H. Whangbo, J. M. Williams, A. J. Schultz, T. J. Emge, M. A. Beno, *J. Am. Chem. Soc*., **1987**, *109*, 90

fonctions alcools, amide ou phosphonate susceptibles de former des liaisons hydrogène fortes ont été greffées sur le TTF ou sur l'éthylènedithio-tétrathiafulvalène, EDT-TTF (Figure 2.11).

De nombreux sels présentant les liaisons hydrogène attendues ont été obtenus mais rares sont ceux qui présentent un comportement métallique.[15] En revanche, de nouvelles structures présentant des organisations originales et possédant des propriétés physiques intéressantes ont été obtenues.[16] L'introduction de groupements halogénés sur le TTF ou ses dérivés est à l'origine de l'apparition de liaisons halogène de type Hal···Hal ou Hal···N≡C au sein des matériaux. Nous allons nous intéresser à ces interactions et à leur rôle dans ces structures.

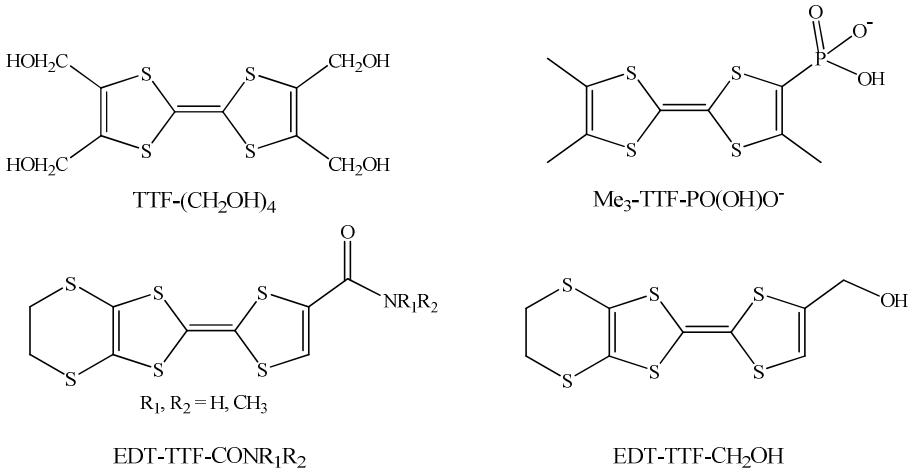


Figure 2.11. Exemples de TTF fonctionnalisés avec des groupements donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène

I.2. La liaison halogène dans les sels de cations radicaux

Parmi les nombreux TTF halogénés synthétisés (Figure 2.12), peu d'entre eux présentent des liaisons halogène dans leur structure cristalline, les interactions de van der Waals S···Hal et S···S étant dominantes.[17]

Les dérivés chlorés du TTF ont été peu explorés dans les sels de cation radicaux car le potentiel d'oxydation de ces molécules est plus élevé que celui des analogues iodés ou bromés en raison du caractère fortement électronégatif de l'atome de chlore.[17]

[15] M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev*. **2004,** *104*, 5379
[16] S. A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D.Jérome, P. Auban-Senzier, S. Ravy, *J. Am. Chem. Soc*. **, 2005**, 127, 11785
[17] M. Jørgensen, K. Bechgaard, *Synthesis*, **1989**, 207

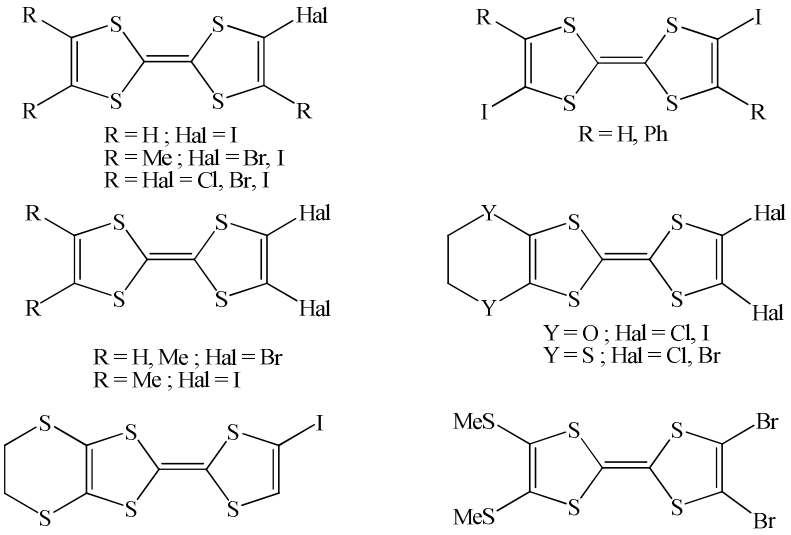


Figure 2.12. Dérivés halogénés du TTF

I.2.1 Interactions du type Hal···Hal

Les premiers sels de TTF impliquant des liaisons halogène dans leur structure cristalline, furent synthétisés en 1995 par le groupe d'Imakubo.[18] Dans le sel de formulation $(EDT\text{-}TTF\text{-}I)_2Br$, l'anion bromure est entouré de quatre molécules de EDT-TTF-I avec lesquelles il est en interaction. L'anion est lié via une liaison halogène courte Br···I (3,21 Å) à deux molécules partiellement oxydées et est également impliqué dans deux liaisons hydrogène H···Br avec les deux autres molécules (Figure 2.13). Ce matériau est un semi-conducteur.

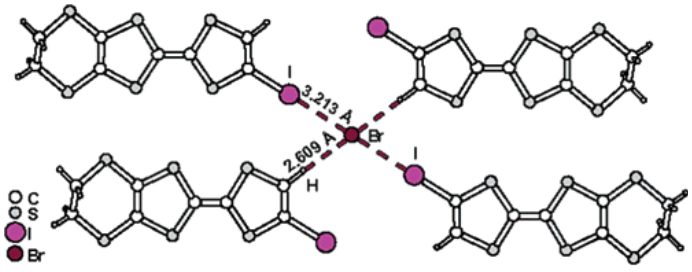


Figure 2.13. Liaisons hydrogène et halogène dans le sel $(EDT\text{-}TTF\text{-}I)_2Br$. (Réf.18)

[18] T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Met.*, **1995**, *73*, 117

Ce premier exemple de sels de cations radicaux impliquant des liaisons Hal···Hal a donné suite à la synthèse d'autres matériaux du même type tels que la série isostructurale : $(Br_2\text{-EDT-TTF})_2IBr_2$, $(Br_2\text{-EDT-TTF})_2I_3$ et $(I_2\text{-EDT-TTF})_2I_3$.[19] Des liaisons courtes et directionnelles ont été observées entre les molécules de donneur et l'anion mais également entre molécules de donneurs. Ces interactions jouent un rôle important dans l'organisation structurale, en stabilisant une phase β' rarement obtenue, et contribue également à la structure électronique. Le calcul de la HOMO du donneur par un calcul de Huckel étendu met en avant des coefficients non négligeables sur les atomes d'halogène (Figure 2.14). Par ailleurs, la comparaison des énergies d'interaction $\beta_{HOMO\cdots HOMO}$ calculées dans ces sels et celles calculées en substituant les halogènes du TTF par des atomes d'hydrogène conclue à des interactions plus fortes dans le cas des TTFs halogénés. La contribution électronique des halogènes dans les interactions de recouvrement est donc non négligeable.

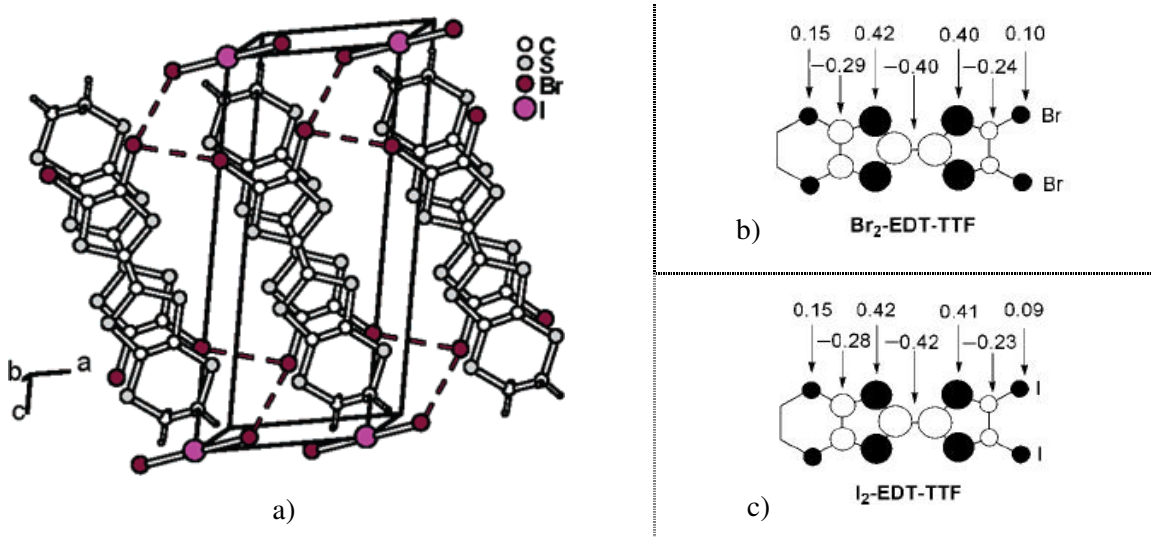


Figure 2.14. a) Réseau de liaisons halogène dans $(Br_2\text{-EDT-TTF})_2IBr_2$; b) c) Coefficients de la HOMO dans Br_2-EDT-TTF et I_2-EDT-TTF calculés à partir de la méthode de Hückel étendue. (Réf.19)

Dans le sel $(TTF\text{-}I_4)(I)$ de stoechiométrie 1 :1, les liaisons halogènes courtes $I^{\cdots}I^-$ sont à l'origine d'une structure tridimensionnelle.[20]

L'absence de liaison halogène dans les TTF halogénés neutres fait contraste avec les nombreuses interactions Hal···anion ou Hal···Hal existant dans les sels de cation radicaux

[19] B. Domercq, T. Devic, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1570
[20] R. Gompper, J. Hock, K. Polborn, E. Dormann, H. Winter, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 41

présentés. Ainsi, l'oxydation des dérivés halogénés du TTF en radical cation accentue le caractère électro-déficient de l'halogène suivant l'axe polaire de la liaison C-X.

Un dernier exemple intéressant de liaisons halogène Hal···Hal impliquées dans des sels de cations radicaux concerne les sels d'EDT-TTF-I_2 associés aux structures polymériques 1D[21] PbI_3^-ou 2D[22], $(Pb_{5/6}\square_{1/6}I_2)_3^-$ selon le modèle des pérovskites hybrides d'halogénures métalliques de Mitzi et al.[23] Le second de ces deux sels est d'ailleurs le premier exemple d'une structure cristalline d'un composé d'intercalation de PbI_2. Les deux sels à valence mixte (ρ=0,5) ont un comportement métallique à température ambiante. Il est à noter que les différents essais d'électrocristallisation réalisés avec des TTF non fonctionnalisés (EDT-TTF, BEDT-TTF) sont restés vains. Ceci tend à prouver la force de la liaison halogène et sa capacité à diriger les structures à l'interface organique/ inorganique.

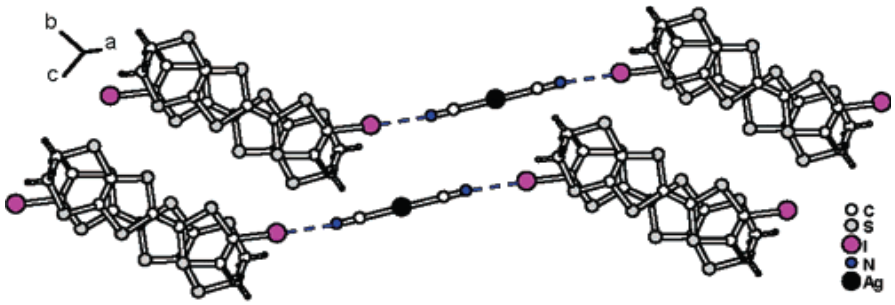
I.2.2.Interaction de type C≡N···Hal

Il existe très peu d'exemples dans la littérature de sels de cations radicaux présentant des liaisons halogène du type Hal···O, S. En revanche beaucoup de composés faisant intervenir des interactions Hal···N ont été synthétisés notamment avec des groupements cyano.

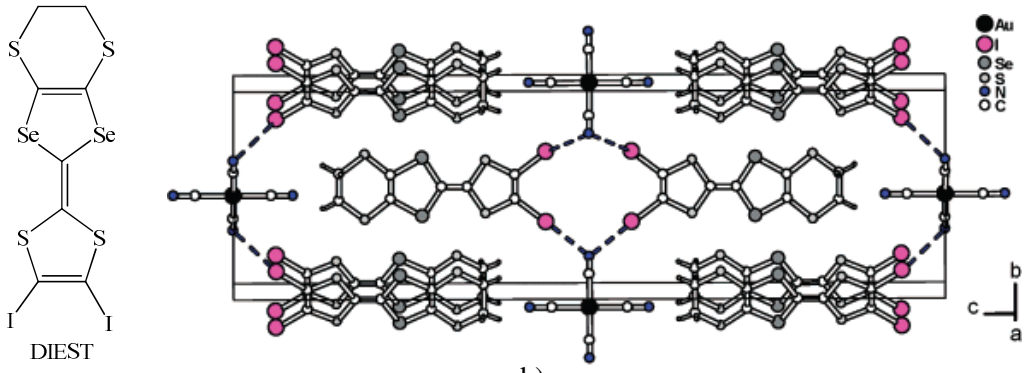
Suite à la découverte du premier sel présentant cette interaction, à savoir (EDT-TTF-I)$_2$(Ag(CN)$_2$),[18] de nombreux autres complexes métalliques cyanés furent développés. La modification du centre métallique influe sur le nombre de coordinats ainsi que sur la géométrie du complexe. Des complexes de géométrie plan carré tel que $[Pd(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$,[24] $[Au(CN)_4]^-$,[25] ainsi que des complexes de géométrie octaédrique tel que $[Cr(CN)_6]^{3-}$ [26]ou $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ [27]ont joué le rôle d'anion dans des sels à valences mixtes en présence d'EDT-TTF-I, EDT-TTF-I_2 ou encore de DIEST. Certaines structures cristallines révèlent la présence de liaisons halogène Hal···N≡C parfaitement linéaires comme dans le cas de (EDT-TTF-I)$_2$[Ag(CN)$_2$] tandis que d'autres présentent un réseau de liaisons

[21] T. Devic, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *J. Mater. Chem*, **2004**, *14*, 135
[22] T. Devic, M. Evain, Y. Moëlo, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3295
[23] a) D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem*, **1999**, *48*, 1 ; b) D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **2001**, 1
[24] T. Imakubo, H . Sawa, R. Kato, *Synth. Met*., **1997**, *86*, 1847
[25] T. Imakubo, A. Miyake, H . Sawa, R. Kato, *Synth. Met*., **2001**, *1206*, 927
[26] D. Thoyon, K. Okabe, T. Imakubo, S. Golhen, A. Miyazaki, T. Enoki, L. Ouhab, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **2002**, *376*, 25
[27] K. Ueda, T. Sugimito, C. Faulmann, P. Cassoux, *Eur. J. Chem. Inorg. Chem*., **2003**, 2333

halogène « bifurquées » dans le cas par exemple de $(DIEST)_2[[Au(CN)_4]$.[25] Les angles C≡N···I atteignent 180° lorsque la stoechiométrie halogène/ groupement accepteur de liaisons halogène est respectée. En revanche, lorsque le nombre d'atomes d'iode devient inférieur au nombre de groupements cyano, l'angle C≡N···I avoisine 120° (Figure 2.15).



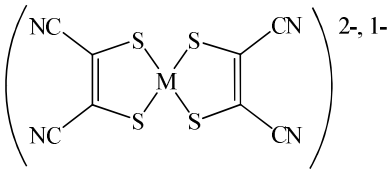
a)



b)

Figure 2.15. a) Liaisons halogène dans $(EDT\text{-}TTF\text{-}I)_2[Ag(CN)_2]$ (angle C≡N···I =153 ° ; angle C-I···N=177 °) (Réf.18) ; b) Liaisons halogène dans $(DIEST)_2[[Au(CN)_4]$ (angle C≡N···I = 131° ; angle C-I···N=174 °) (Réf.25)

Un autre développement des sels de cations radicaux consiste à combiner d'autres propriétés physiques aux propriétés de conduction de ces matériaux. Ainsi, la synthèse de sels ayant pour anion des complexes dithiolène $[M(mnt)_2]^-$ (M = Ni, Pt, Pd et mnt = 1,2-dicyanoethylenedithiolate) permet de modifier les propriétés magnétiques du sel (Figure 2.16).



$M(mnt)_2^{2-,\,1-}$; M=Pt, Ni, Pd

Figure 2.16. Complexes de dithiolène

Ainsi le complexe paramagnétique[28] $[M(mnt)_2]^-$ (S=1/2) peut exister sous différents états d'oxydation dans les sels de cations radicaux. Le sel $(TTF\text{-}I)_2[Pd(mnt)_2]$ peut exister sous la forme d'un sel à valence mixte formulé $(TTF\text{-}I)_2^{1+}[Pd(mnt)_2]^{1-}$ ou sous la forme $(TTF\text{-}I)_2^{2+\bullet}[Pd(mnt)_2]^{2-}$.[29] Dans le premier cas, le complexe anionique étant porteur d'une charge négative, le sel est paramagnétique. Dans le second cas, le complexe étant dianionique, le sel sera diamagnétique. Ces sels adoptent un comportement métallique.

Une stratégie nouvelle développée dans notre groupe afin d'augmenter la dimensionnalité des sels de cations radicaux est fondée sur l'utilisation du cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ en tant qu'anion. Les clusters du type $[Re_6Q_{8-n}Cl_{6+n}]^{n-4}$ (Q = S, Se) ont déjà été utilisés comme anion dans de nombreux exemples de sels de radicaux cations, [30] tirant parti en particulier de leur symétrie, d'un volume augmenté et d'une charge négative modulable. Le cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ a déjà été introduit avec succès dans des sels de cations radicaux en présence de TTF substitués par une fonction amide. Ces complexes présentent des structures cristallines sans précédent où s'exerce un réseau de liaisons hydrogène C≡N···H efficace aboutissant à la stabilisation d'une phase de type Kagomé.[16] En outre, les six groupements cyano du cluster octaédrique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ sont susceptibles de jouer le rôle d'accepteur de liaisons halogène en présence d'atomes d'halogène de dérivés du TTF. On peut ainsi espérer créer un réseau tridimensionnel si tous les groupements cyano sont impliqués dans de telles interactions.

L'*E*-TTF-I_2 et l'EDT-TTF-I ont été engagés comme donneur d'électrons dans des expériences d'électrocristallisation en présence du cluster. Le choix d'*E*-TTF-I_2 s'explique par

[28] P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev*. **1990**, *106*, 171
[29] A. S. Batsanov, A. J. Moore, N. Robertson, A. Green, M. R. Bryce, J. A. Howard, A. E. Underhill, *J. Mater. Chem*., **1997**, *7*, 387
[30] Voir par exemple a) A. Deluzet, P. Batail, Y. Mizaki, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Adv. Mater*., **2000**, *12*, 436 ; b) A. Penicaud, K. Boubekeur, P. Batail, E. Canadell, P. aubban-Senzier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10

la position trans de ces halogènes. On peut donc imaginer que chaque halogène interagisse avec un groupement cyano appartenant à deux clusters distincts de sorte que le TTF soit encadré par deux clusters. L'EDT-TTF-I a, quant à lui, la particularité de s'organiser préférentiellement sous forme de dimères $(EDT\text{-}TTF\text{-}I)_2$ centrosymétriques dans les sels de cation radicaux.[18,24]

Les deux sels obtenus, $[PPh_4]_2\{[E\text{-}TTF\text{–}I_2][Re_6Se_8(CN)_6]\}$ et $[PPh_4]_2[EDT\text{-}TTF\text{–}I]_2\{[EDT\text{-}TTF\text{–}I]\ [Re_6Se_8(CN)_6]\}$, sont construits selon le même motif et présentent une structure bidimensionnelle (Figure 2.17) [31]. Dans les deux cas, l'organisation structurale montre la formation de chaînes polymériques unidimensionnelles formées d'une alternance de TTF halogénés et de clusters inorganiques liés par des liaisons halogène courtes. Par ailleurs, le développement de liaisons halogène selon une autre direction est contrarié par l'interaction de van der Waals des radicaux cations avec le cluster. En effet, le corps d'une molécule de TTF s'intercale entre deux clusters par complémentarité de forme. Ce phénomène avait déjà été mis en évidence dans la série de sels $(TTF)_3[X][Re_6Q_6Cl_8]$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$; Q = S, Se).[32]

Dans le second sel, des liaisons halogène de type II sont également présentes dans la direction orthogonale au plan 2D, conférant au réseau un arrangement tri-dimensionnel.

[31] A. Ranganathan, A. El-Ghayoury, C. Mézière, E. Harté, R. Clérac, P.Batail, *Chem. Comm*., **2006**, 2878
[32] a) P. Batail, C. Livage, S. S. P. Parkin, C. Coulon, J. D. Martin, E. Canadell, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1991**, *30*, 1498 ;
b) C. Coulon, C. Livage, K. L. Gonsalvez, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Phys. I France*, **1993**, *3*, 1153

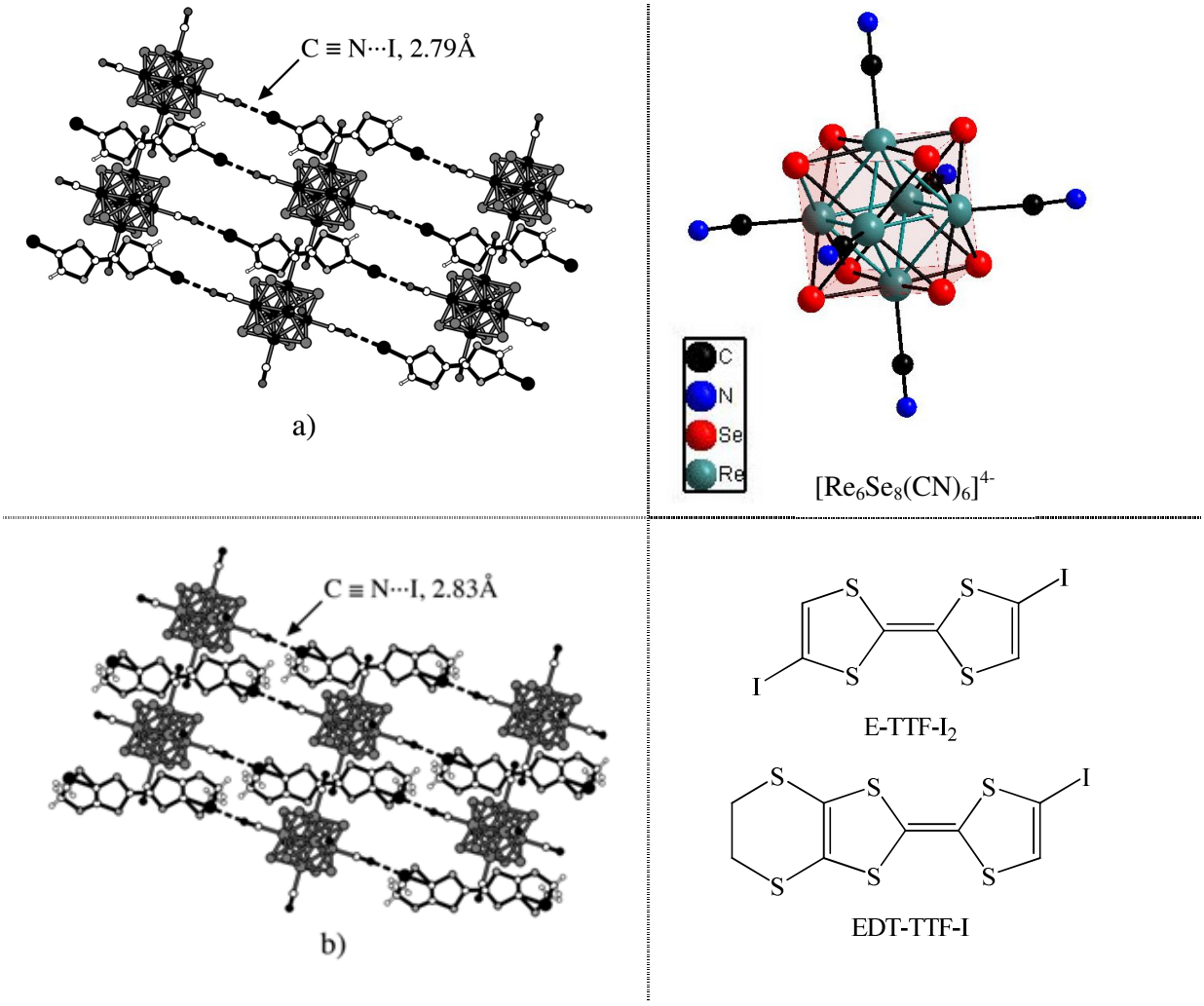


Figure 2.17. a) [*E*-TTF–$I_2^{\bullet+}$][$Re_6Se_8(CN)_6^{3-}$] avec C–I···N = 177° et I···N≡C = 172°; b) [EDT-TTF–$I^{\bullet+}$][$Re_6Se_8(CN)_6^{4-}$] avec C–I···N = 176° et I···N≡C = 175°. Les cations PPh_4^+ ne figurent pas pour plus de clarté (Réf. 31)

Ces travaux démontrent l'intérêt du cluster comme accepteur multiple de liaisons halogène même si, dans les cas présents seulement deux ou quatre des six groupements cyano sont investis dans des liaisons halogène. Dans ce contexte, l'élaboration d'assemblages ternaires, incluant par exemple un dérivé du TTF donneur de liaison hydrogène, constitue une perspective intéressante pour contrebalancer l'interaction de van der Waals entre le radical cation et le cluster. La polymérisation par liaison halogène selon les trois directions de l'espace serait ainsi favorisée.

Enfin, un dernier exemple particulièrement évocateur de l'efficacité de la liaison halogène C≡N···I dans l'organisation structurale de matériaux concerne le sel $(DIPS)_3(PF_6)(solv.)_x$ (DIPS : diiodo(pyrazino)disélénadithiafulvalène ; solv = chlorobenzène,

dichlorométhane, trichloroéthane). L'arrangement hexagonal des donneurs est lié à la liaison halogène entre les iodes terminaux du TTF avec les atomes d'azote hybridés sp^2 du groupement pyrazine fusionné au TTF. Les molécules de donneurs forment des tunnels selon l'axe c, comblés par des molécules de solvant. La structure des tunnels de ce sel s'apparente à celles de zéolithes inorganiques (Figure 2.18). L'introduction de molécules invités fonctionnalisées permettrait d'obtenir des matériaux multifonctionnels.[33]

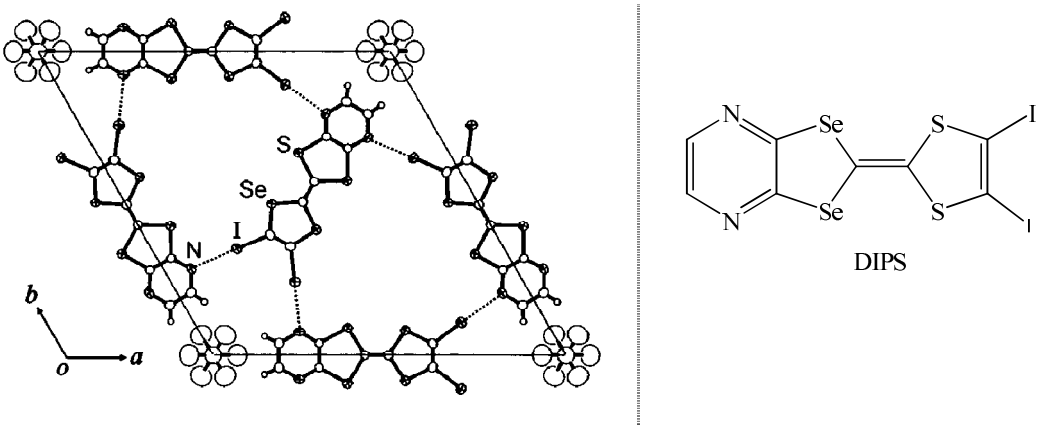


Figure 2.18. Structure cristalline de $(DIPS)_3(PF_6)(solv.)_x$. Les molécules de solvant non représentées occupent les « tunnels ». (Réf. 33)

I.2.3. Développement de la liaison halogène dans le réseau anionique : élaboration de phases ternaires

Jusqu'à présent, les liaisons halogène au sein de sels de radicaux cations étaient présentes à l'interface organique/inorganique. H. Yamamoto et R. Kato ont introduit un nouveau type de réseaux basé sur l'organisation du réseau anionique du sel par liaison halogène. [34] Cette stratégie repose sur l'introduction d'une molécule neutre porteuse de deux groupements terminaux halogénés pouvant interagir avec l'anion halogénure du sel et ainsi former des réseaux 1D, 2D voire 3D dans lesquels s'insèreraient les molécules de donneur. Des phases ternaires telles que $(BEDT\text{-}TTF)_2[M(CF_3)_4]$(trihaloéthane) (M= Cu, Ag, Au) ont ainsi été obtenues.[35] Le troisième composant est en général une molécule de solvant qui s'est invitée dans la structure. Il s'avère que cette molécule affecte la structure électronique et

[33] T. Imakubo, T. Maruyama, H. Sawa, K. Kobayashi, *Chem. Comm.*, **1998**, 2021
[34] H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc*, **1998**, *120*, 5905
[35] J. A. Schlueter, U. Geiser, H. Wang, M. E. Kelly, J. D. Dudek, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **1996**, *284*, 195

cristalline du sel ; elle est ainsi une partie intégrante et utile du système, alors que la présence de molécules de solvant, qui présentent souvent un désordre électronique et s'organisent de façon aléatoire, est typiquement vue comme pénalisante. On attend donc que l'introduction de molécules rigides ayant la capacité de s'organiser par liaisons halogène va jouer un rôle sur la structure cristalline et électronique du sel.

Les premiers sels obtenus selon ce schéma furent les sels isostructuraux de (BEDT-TTF)$_2$X(diiodoacétylène) (X = Cl, Br).[36] Le choix du diiodoacétylène (DIA) est lié aux travaux de Ghassemzadeh et *al.* qui ont montré que l'auto-assemblage de cette molécule avec des anions halogénures générait des réseaux bidimensionnels.[37]

La structure cristalline révèle l'existence de chaînes polymériques unidimensionnelles formés d'une alternance de molécules de DIA et d'anions halogénure liés par des interactions halogène courtes et linéaires. Les molécules de DIA jouent ainsi le rôle d'espaceur entre deux anions. Les plans de donneurs, organisés selon un mode de type β'', sont intercalés entre les plans de chaînes polymériques. Les interactions de van der Waals entre les atomes d'hydrogène du pont éthylènedithio du BEDT-TTF et les halogènes participent à la stabilisation de la structure cristalline et expliquent le parallélisme de la liaison C-C du pont (et par conséquent de toute la molécule) avec la chaîne 1D (Figure 2.19). Ces deux sels ont un comportement métallique jusqu'à 1,6 K.

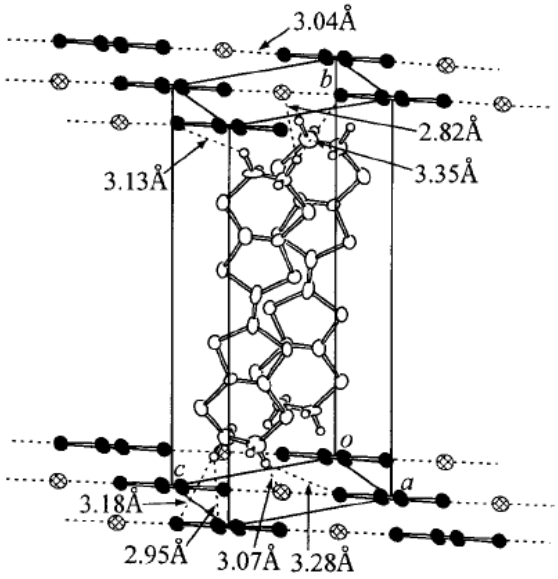


Figure 2.19. Structure cristalline de (BEDT-TTF)$_2$Cl(DIA) (Réf. 36)

[36] H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8(1)*, 15
[37] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 259

Suite à ces résultats, d'autres phases ternaires ont été synthétisées en variant le type d'espaceur organique. Il s'agit de molécules π-conjuguées dont les halogènes terminaux sont des atomes d'iode. On peut citer par exemple le tétraiodoéthylène, le *p*-bis(iodo-éthynylbenzène)[34,38,39] et ses dérivés[40,41,42] présentés en Figure 2.20.

Dans ces molécules, l'iode terminal est lié à un carbone sp ou sp^2 afin d'augmenter son caractère électrophile. Les essais d'électrocristallisation avec le 1,4-diiodobenzène n'ont pas été concluants. Les donneurs utilisés se limitent principalement aux cas de l'EDT-TTF et du BEDT-TTF. Quant aux anions, les seuls ayant aboutis à la formation de cristaux sont les halogénures (Cl^-, Br^-, I^-, I_3^-) et $AuBr_2^-$. La densité de charge de l'anion doit être suffisamment élevée pour permettre la formation des sels.

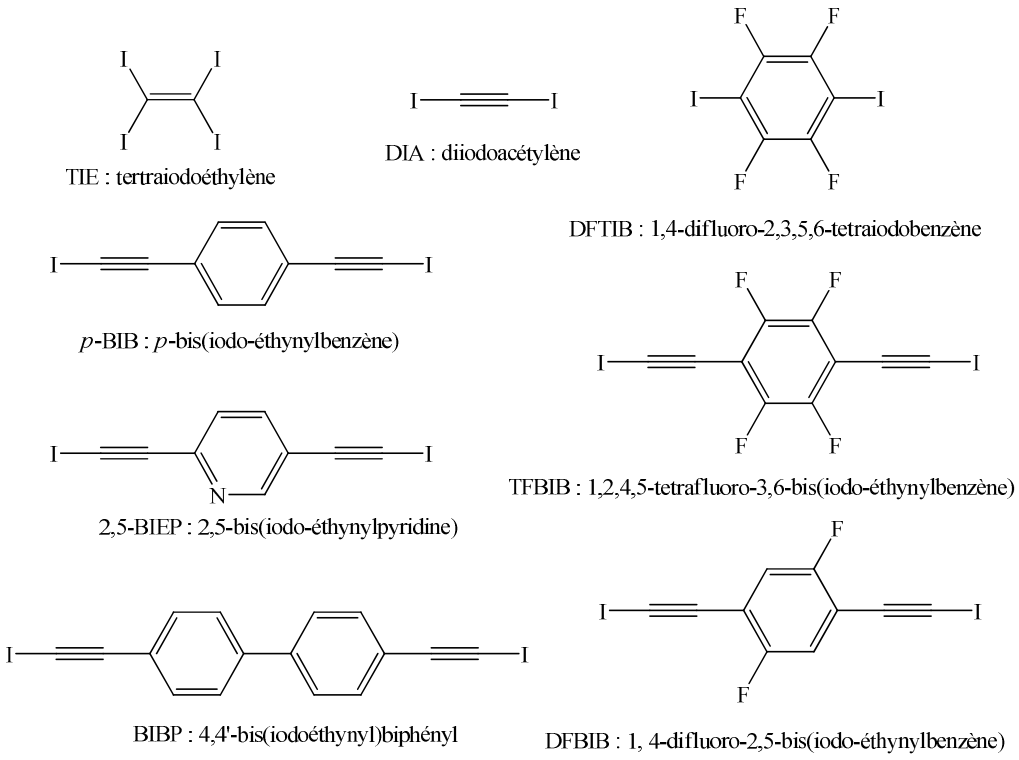


Figure 2.20. Molécules introduites dans sels de cations radicaux présentant une phase ternaire

[38] T. Takahashi, S. Suzuki, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, R. Kato, *Synth. Met*., **2005**, *153*, 401
[39] H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *Synth. Met*., **1999**, *102*, 1515
[40] H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *Synth. Met*., **1999**, *102*, 1448
[41] H. M. Yamamoto, R. Maeda, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem*, **2001**, *11*, 1034
[42] Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Nakao, R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **2006**, 7, 1148

Parmi les matériaux obtenus, plusieurs font intervenir dans leur réseau de liaisons halogène avec l'anion, non pas une mais deux molécules neutres. D'autres composés incorporent deux anions et une molécule neutre. Ces différentes configurations sont à l'origine de réseaux anioniques 1D, 2D voire 3D et de nouveaux arrangements de la structure cationique.

Le sel de formulation $(BEDT\text{-}TTF)_3Cl(p\text{-}BIB)$[34] présente, comme le sel $(BEDT\text{-}TTF)_2Cl(DIA)$ étudié précédemment, des chaînes polymériques unidimensionnelles constituées d'une succession du motif *p*-BIB/Cl^- dans sa partie anionique. En revanche, on compte trois molécules de donneurs par maille dans le cas du sel $(BEDT\text{-}TTF)_3Cl(p\text{-}BIB)$ contre seulement deux dans le cas de $(BEDT\text{-}TTF)_2Cl(DIA)$. Ainsi, plus la molécule neutre sera longue et plus la capacité « d'accueil » de donneurs organiques sera élevée.

Un exemple de réseau anionique bidimensionnel peut être présenté avec le sel $(EDT\text{-}TTF)_4Br_2I_3(TIE)$.[34] Les feuillets bidimensionnels sont construits par liaison halogène entre l'anion bromure et le tetraiodoéthylène (TIE). Les anions I_3^- sont situés entre ces feuillets mais n'interagissent pas avec le reste de la partie anionique. L'arrangement des donneurs est très atypique. Chacune des deux molécules d'EDT-TTF cristallographiquement indépendantes s'arrangent en dimères. Les empilements de dimères de type A s'organisent en colonne 1D tandis que les dimères de type B se placent entre ces colonnes (Figure 2.21).

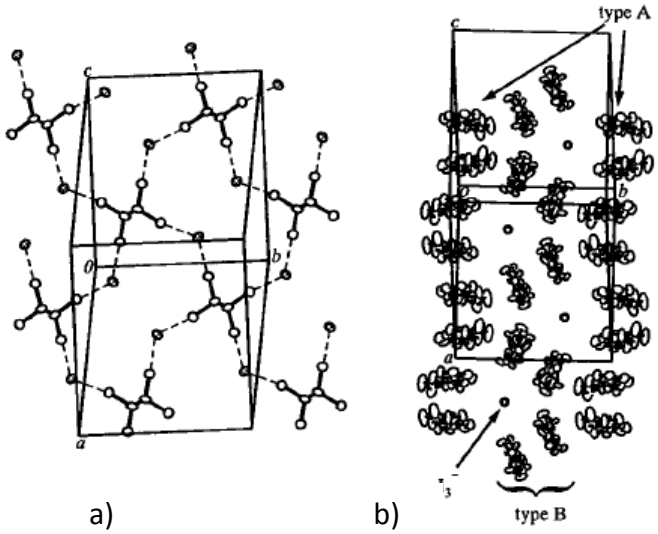


Figure 2.21. Structure cristalline de $(EDT\text{-}TTF)_4Br_2I_3(TIE)$: a) arrangement de la partie anionique ; b) arrangement des molécules de donneurs (Réf. 34)

Le sel de $(BEDT\text{-}TTF)_6Br_2(p\text{-}BIB)_2(TIE)_3$ présente quant à lui, une organisation tridimensionnelle.[40] L'halogénure et la molécule de TIE sont à l'origine d'une organisation en feuillet 2D. Les molécules de *p*-BIB sont connectées perpendiculairement à ces feuillets par une interaction avec l'anion bromure, augmentant ainsi la dimensionnalité du réseau anionique selon une troisième direction (Figure 2.22). Les molécules de BEDT-TTF s'organisent en couche entre ces feuillets.

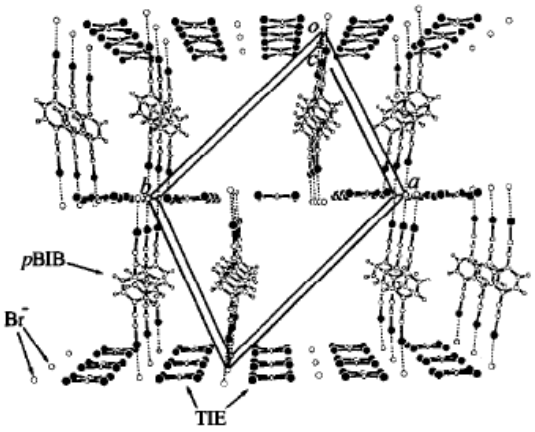


Figure 2.22. Réseau anionique de $(BEDT\text{-}TTF)_6Br_2(p\text{-}BIB)_2(TIE)_3$. (Réf. 40)

Tous ces sels adoptent un comportement semi-conducteur ou métallique.

Le nombre de coordination de l'halogénure influe d'une part sur la longueur des liaisons halogènes. Ainsi, plus l'anion est coordiné, plus sa charge négative est réduite d'où une interaction moins forte et une liaison halogène plus longue. D'autre part, la dimensionnalité du réseau augmente avec le nombre de coordination de l'anion. Un réseau supramoléculaire 1D sera associé à un nombre de coordination de deux. Pour les réseaux 2D, le nombre de coordination varie entre deux et quatre tandis qu'il est compris entre six et huit pour un réseau 3D.

Enfin, quelque soit le type de réseau rencontré, la structure cristalline du matériau est assurée par la rigidité de l'auto-assemblage molécule neutre(s)/ anion(s). Les molécules de donneurs s'adaptent au réseau anionique et s'orientent de façon à s'y intégrer parfaitement selon la taille de l'espaceur. Les molécules peuvent par exemple glisser selon une direction pour occuper un espace moins important et s'intégrer dans la structure.[34]

La relation étroite entre la partie anionique et la partie cationique de ces sels de cations radicaux influe sur leurs propriétés physiques. Un développement récent envisage d'utiliser

certains de ces matériaux dont la résistivité est fortement anisotrope comme nanotubes.[43] Plus particulièrement, le sel (TSF)Cl(HFTIEB) (TSF : tetrasélénafulvalène, HFTIEB : 1,1',3,3',5,5'-hexafluoro-2,2',4,4'-tris(iodoethynyl)-biphenyl) présente un réseau anionique tridimensionnel infini qui peut s'apparenter à une gaine isolante. A l'intérieur de ce tunnel, les molécules de TSF sont empilées et forme une colonne 1D. Les colonnes de TSF sont ainsi isolées les unes des autres par les « parois » épaisse (1nm) du réseau anionique. Il n'y a donc pas d'interaction électronique entre les chaines dans la direction transverse (Figure 2.23).

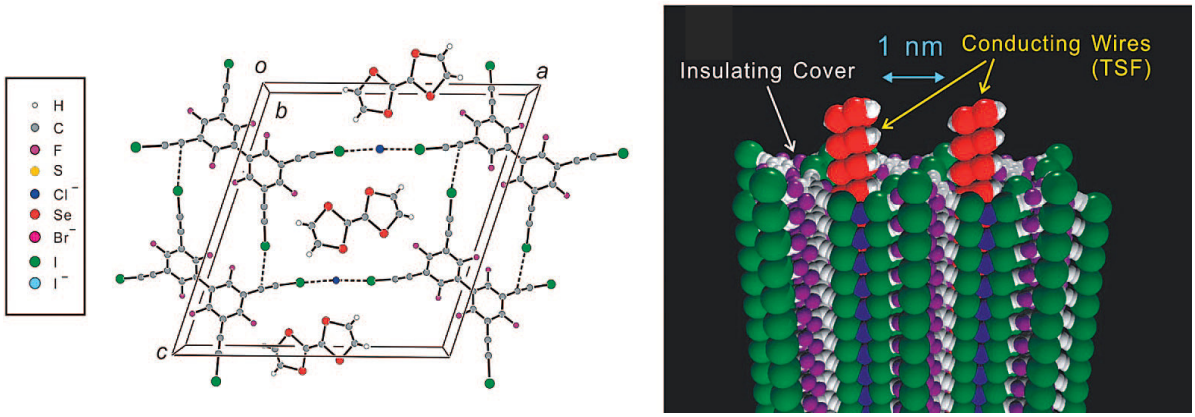


Figure 2.23. Structure cristalline de (TSF)Cl(HFTIEB) et structure des nanotubes (Réf.43)

La résistivité est très élevée selon la direction de l'axe a (axe perpendiculaire aux colonnes de donneurs), atteignant 10^{13} Ω.cm contre 10^{5} Ω.cm selon les autres directions. Cette valeur étant comparable à celle obtenue pour la résine époxy, l'assemblage supramoléculaire à partir d'espaceurs neutres iodés constitue un bon isolant électrique pour les nanotubes conducteurs moléculaires. Pour que ces nanotubes soient fonctionnels, il faudrait améliorer l'isolation c'est-à-dire augmenter l'épaisseur de la gaine en modifiant la molécule neutre. Il serait également nécessaire de multiplier les chemins de conduction dans un tunnel en augmentant le nombre de piles de donneurs afin d'assurer la conduction d'un bout à l'autre du matériau. Enfin, pour obtenir des systèmes de plus haute densité, il est envisageable de générer des composés dont les tunnels se développeraient selon deux ou trois dimensions.

La liaison halogène a prouvé son efficacité dans l'élaboration d'édifices cristallins hautement organisés et son influence sur les propriétés des matériaux. L'utilisation de la

[43] H. Yamamoto, Y. Kosaka, R. Maeda, J-I. Yamaura, A. Nakao, T. Nakamura, R.Kato, *ACS Nano*, **2008**, *2(1)*, 143

liaison halogène dans l'organisation des sels de cations radicaux et plus généralement en ingénierie cristalline est appelée à être de plus en plus utilisée.

Dans ce contexte, la première partie de ce travail de thèse a consisté à préparer des sels d'ions radicaux de phase ternaire en combinant l'approche développée au laboratoire à partir du cluster octaédrique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ à celle initiée par le groupe de R.Kato.

I.3. Présentation des Objectifs

I.3.1. Présentation du cluster octaédrique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-/3-\bullet}$

I.3.1.a. Rappels bibliographiques

Le premier motif hexa-nucléaire métallique de formulation $[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_{14}]$ fut découvert par C. Brosset au début des années 40.[44] Par la suite, le développement de la synthèse de composés à cœur octaédrique M_6, où M est un métal de transition de la couche 4d (Zr, Nb, Mo, Tc) ou 5d (Ta, W, Re), a montré que l'arrangement des ligands L autour de l'octaèdre peut suivre deux types de motifs selon la nature du métal. On distingue d'une part, les composés à cœur M_6L_8 rencontrés dans la chimie du molybdène,[45] du rhénium[46] ou du tungstène[47] et, d'autre part, ceux à cœur M_6L_{12} rencontrés pour les autres éléments.[48] On s'intéressera ici à la famille des clusters à cœur M_6L_8 à laquelle appartient $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-/3-\bullet}$.

Les chalcohalogénures à cœur cluster de rhénium(III) sont obtenus sous forme de motifs discrets ou polymériques. Les entités discrètes, qu'elles soient neutres ou chargées, peuvent être formulées : $[Re_6Q^i_{4+n}X^i_{4-n}X^a_6]^{n-}$ (n = 0 - 4 ; Q = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I). Les notations i et a renvoient respectivement à des ligands dits « inner » ou « apicaux ».[49] Ainsi, ces composés sont formés par un octaèdre de rhénium dont les six faces sont pontées par des ligands « inner ». La sphère de coordination de chaque rhénium est complétée par six ligands apicaux (Figure 2.24).

[44] a) C. Brosset, Arkiv. Kemi. Mineralog. Geol., **1945**, 20A, 7 ; b) C. Brosset, Arkiv. Kemi. Mineralog. Geol., **1947**, 25A, 19
[45] a) C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met*., **1986**, *123*, 117 ; b) A. Perrin, C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met*., **1988**, *137*, 241
[46] R. Siepmann, H. G. Von Shering, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1968**, *357*, 289
[47] J. C. Gabriel, K. Boubekeur, S. Uriel, P. Batail, *Chem. Rev*., **2001**, *101*, 7, 2037-2066
[48] voir par exemple a) E. A. Jensen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem*., **2002**, *41*, 6199-6205 ; b) R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 256
[49] K. H. Schäfer, H. G. Von Schnering, *Angew. Chem*., **1964**, *20*, 833

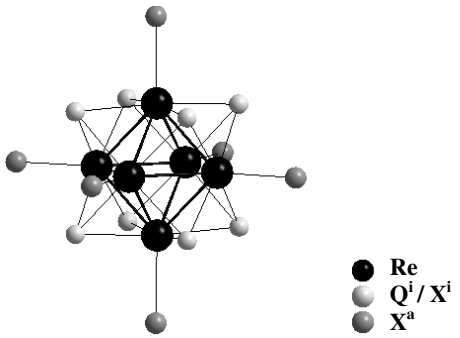


Figure 2. 24. Représentation d'un cluster octaédrique $[Re_6Q^i_{4+n}X^i_{4-n}X^a_6]^{n-}$

Un des intérêts de ces composés résident dans la modulation possible de leur charge en modifiant le rapport Q/X. La série complète de clusters $[Re_6S_{4+n}Cl_{4-n}Cl_6]^{n-}$ (n=1-4) a été préparée avec succès.[50] Ces différents anions ont ensuite été engagés dans différentes expériences d'électrocristallisation.[30] Selon la charge du cluster utilisé, on peut espérer modifier le remplissage de bandes dans les sels de dérivés du TTF et donc modifier les propriétés de conduction. Un exemple particulièrement intéressant concerne la série de sels obtenus avec la molécule de BDT-TTP.[51] Les structures cristallines de (BDT-TTP)$_6$$[Re_6S_6Cl_8](CH_2Cl\text{-}CHCl_2)_2$ et (BDT-TTP)$_8$$[Re_6S_7Cl_7](CH_2Cl_2)_4$ présentent le même arrangement β des plans de donneurs malgré l'augmentation de la charge anionique de -2 à -3. Il est donc prévisible que dans un sel où $[Re_6S_6Cl_8]^{2-}$ et $[Re_6S_7Cl_7]^{3-}$ sont en mélange équimolaire, le nombre de donneurs soit intermédiaire entre 6 et 8. Effectivement, le sel obtenu, de formulation (BDT-TTP)$_7$$[Re_6Se_6Cl_8]_{1/2}$ $[Re_6Se_7Cl_7]_{1/2}$, contient 7 donneurs pour une charge anionique totale de -2,5. L'organisation des plans de donneurs est identique aux cas précédents. Le remplissage de bande de ces trois matériaux est sensiblement affecté par la modulation de la charge anionique et le niveau de Fermi est déplacé. Cependant, les trois sels présentent un comportement métallique ce qui n'est pas le cas du sel de (BDT-TTP)$_2$$[Re_6S_5Cl_9]$ qui a un comportement semi-conducteur lié à une organisation des donneurs en dimères. Le comportement métallique apparaît donc pour une charge anionique supérieure à -1. Ce travail souligne l'importance de la charge du cluster en ce qu'elle influe sur la stœchiométrie et l'organisation des molécules de donneurs et, par conséquent , sa capacité à diriger les propriétés physiques des matériaux.

[50] a) J. C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *Inorg. Chem*., **1993**, *32*, 2894 ; b) S. Uriel, K. Boubekeur, J. C. Gabriel, P. Batail, J. Orduna, *Bull. Chem. Soc. Fr*, **1996**, *133*, 783 ; c) C. B. Guilbaud, J. C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *C. R. Acad. Sci. IIc*, **1998**, 765 ; d) J. Long, L. S. McCarthy, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*, **1996**, *118*, 4603

[51] S. Perruchas, K. Boubekeur, E. Canadell, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, P.Batail, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, *130*, 3335

Tous les clusters de la série $[Re_6Q^i_{4+n}X^i_{4-n}X^a_6]^{n-}$ possèdent 24 électrons de valence. Le tétra-anion est particulièrement intéressant car il peut être oxydé réversiblement en radical anion $[Re_6Q_8X_6]^{3-\bullet}$ à un potentiel facilement accessible. Par ailleurs, les tétra-anions présentent des propriétés de luminescence à température ambiante.[52]

Après cette brève introduction sur les clusters de rhénium chalcohalogénés, intéressons-nous désormais au cluster $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) et plus particulièrement au cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$.

I.3.1.b. Synthèse

Les clusters de rhénium sont, de manière générale, obtenus par synthèse à l'état solide à haute température et sous pression réduite dans des tubes scellés. Les sels d'alcalins ou d'alcalino-terreux obtenus sont solubles dans l'eau ou le méthanol mais très rarement dans les solvants organiques. Une métathèse des cations alcalins ou alcalino-terreux par des cations organiques ammonium ou phosphonium améliore la solubilisation des clusters dans des solvants organiques. La solubilité de ces clusters dans les milieux organiques a permis d'accéder à une chimie en solution. La chimie de coordination, la fonctionnalisation ou encore l'électrocristallisation de ces composés a ainsi pu être développée.

Deux voies de synthèse sont décrites dans la littérature pour obtenir le cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ sous forme de sel de potassium ou de sodium. La première repose sur la réaction du cluster $Cs_4Re_6Se_8I_6$ avec NaCN à 600°C.[53] La seconde, et celle pour laquelle nous avons opté, initiée par le groupe de V. Fedorov et N. Naumov, consiste à faire réagir le cluster polymérique $Re_6Se_8Br_2$ en présence de KCN à 630°C (Figure 2.25). [54]

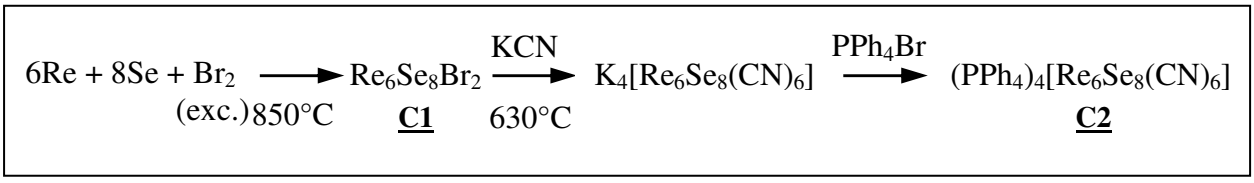


Figure 2.25. Synthèse du cluster $(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$

[52] a) C. Guilbaud, A. Deluzet, B. Domercq, P. Molinié, C. Coulon, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm*., **1999**, 1867 ; b) T.G. Gray, C.M. Rudzinski, D.G. Nocera, R. H. Holm, Inorg. Chem., 1999, 38, 5932
[53] L. G. Beauvais, P. M. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater.,* **1998**, *10*, 3783
[54] Naumov N, Virovets A, Podberezskaya N, Fedorov V, *Zh. Strukt. Khim*, **1997**, *38 (5)*, 1018

Cette synthèse nécessite donc la préparation préalable du cluster $Re_6Se_8Br_2$. Ce composé est obtenu par réaction en tube scellé, sous vide primaire et à haute température (850°C), d'un mélange de rhénium et de sélénium en quantité stœchiométrique et de dibrome en excès.

Après plusieurs lavages au chloroforme, la poudre cristalline grise obtenue a été caractérisée par diffraction RX sur poudres. Le diagramme obtenu correspond au diagramme théorique réalisé à partir des données de la structure cristalline disponible dans la littérature. Les raies supplémentaires correspondent à des sous-produits de réactions tels que $ReSe_2$.

La structure cristalline de $Re_6Se_8Br_2$ est présentée en Figure 2.26. Chaque atome de brome d'un cluster est partagé avec le cluster voisin. Il en résulte une polymérisation bidimensionnelle et la neutralité du cluster.

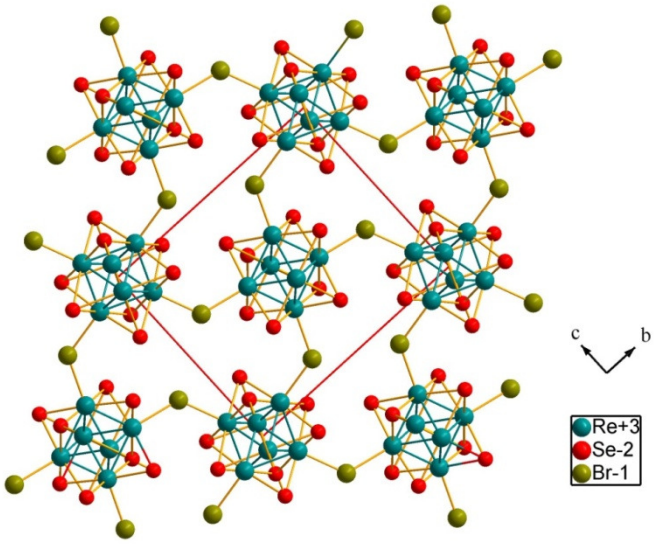


Figure 2.26. Structure cristalline du cluster polymérique 2D $Re_6Se_8Br_2$

Le motif moléculaire polymérique est ensuite excisé par réaction avec KCN pour obtenir le sel de potassium du tétra-anion $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$. La réaction est également réalisée à haute température (630°C) en tube scellé sous vide primaire par mélange du cluster $Re_6Se_8Br_2$ précédemment obtenu et de KCN. Après solubilisation du cluster dans l'eau et filtration des impuretés, du bromure de tétraphénylphosphonium est ajouté pour réaliser la métathèse des cations K^+. Le précipité obtenu est alors recristallisé dans l'acétonitrile à chaud, offrant des cristaux polyédriques orange. Le sel de tétraphénylphosphonium cristallise avec des molécules de solvants de sorte que les cristaux ont pour formulation

$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6](CH_3CN)_2$. Après quelques semaines cependant, les cristaux perdent les molécules de solvant et se transforment en poudre orange.

Une analyse par diffraction RX sur monocristal a montré que les paramètres de maille obtenus étaient identiques à ceux extraits de la littérature[55] et une analyse élémentaire a confirmé la pureté de l'échantillon.

I.3.1.c. Propriétés

A l'instar de leurs homologues halogénés, les tétra-anions $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ peuvent s'oxyder réversiblement en $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-\bullet}$. Le cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ présente une vague d'oxydation réversible à un potentiel de demi-vague de 0,34V/ECS dans l'acétonitrile.[56] Le cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-\bullet}$ peut être obtenu par oxydation chimique à l'iode ou au $(TCNQ)F_4$ d'une solution de $(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ dans l'acétonitrile.

L'étude structurale comparée des clusters $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ et $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-\bullet}$ (Q=S, Se) à différentes températures a révélé l'existence d'une distorsion de type Jahn-Teller du cœur Re_6 dans le cluster oxydé.[57] Ce type de distorsion avait déjà été observée pour le cluster $(n\text{-}Bu_4N)_3[Re_6S_8Cl_6]$.[58] Les distances Re-Re *trans* dans les clusters $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ sont quasi identiques quelque soit la température, de sorte que la géométrie du cluster tend à être parfaitement octaédrique. En revanche, l'analyse structurale à température ambiante du cluster $(PPh_4)_3[Re_6Se_8(CN)_6](CH_3CN)(H_2O)_3$ montre une élongation du cœur pour un des demi-clusters de l'unité asymétrique tandis que le second demi-cluster présente une contraction. La diminution de la température accentue ces phénomènes. Les clusters oxydés présentent non pas la géométrie de type Oh du tétra-anion mais une géométrie de type D_{4h}. La même étude en température réalisée sur le cluster $(PPh_4)_3[Re_6S_8(CN)_6]$ indique également un effet Jahn-Teller sur le cœur octaédrique. A température ambiante, les deux demi clusters présentent une distance Re-Re *trans* plus longues que les deux autres. A 150K, un des demi-clusters voit son élongation légèrement augmentée comme dans le cas précédent. Le second demi-cluster indépendant subit à la fois une élongation du cœur selon une direction et une

[55] S. Baudron, A. Deluzet, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm*., **2002**, 2124
[56] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, J. Mater. Chem., **1999**, *9*, 2373
[57] a) S. Baudron,, *Thèse de Doctorat*, Université d'Angers, **2002** ; b) S. Baudron, A. Deluzet, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm*., **2002**, 2124
[58] A. Deluzet, *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes, **2000**

compression selon les deux autres directions avec des amplitudes différentes. La géométrie adoptée à cette température est donc du type D_{2h}. Les distorsions subies par le cluster octaédrique et les géométries résultantes sont représentées en Figure 2.27.

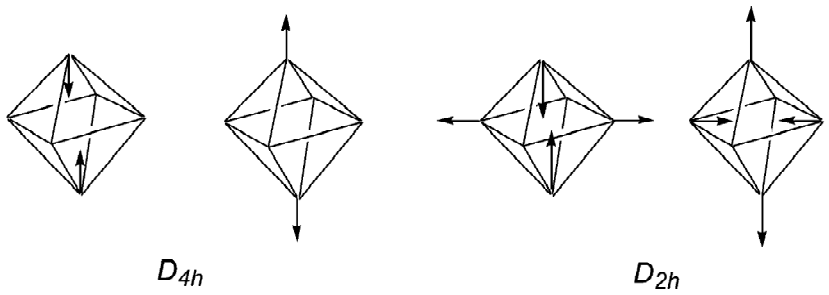


Figure 2.27. Modification structurale du cœur octaédrique Re_6 des clusters $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-\bullet}$ (Réf. 57b)

La modification de la charge de ces clusters influents également sur leur état magnétique. Ainsi, le tétra-anion à 24 électrons de cœur est diamagnétique tandis que le cluster oxydé à 23 électrons est paramagnétique. La signature magnétique de ces distorsions peut être visualisée par RPE.

Comme les clusters à cœur $[Re_6Q_8]^{2+}$, les clusters $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) présentent des propriétés de luminescence à température ambiante.[59]

I.3.2. Vers l'élaboration de réseaux tridimensionnels dans les sels de radicaux cations

Nous venons de rapporter les caractéristiques du cluster octaédrique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ ainsi que son utilisation dans les sels de cation radicaux. La présence de six groupements cyano en position apicale font de ce cluster un hexa-accepteur de liaisons hydrogène ou halogène. Les sels de cations radicaux obtenus avec cet anion rendent compte d'un réseau d'interactions (hydrogène ou halogène) fortes et directionnelles qui contrôlent la topologie de l'édifice.

Nous avons par ailleurs insisté sur le développement de sels de cations radicaux de phases ternaires dans lesquels une molécule neutre halogénée joue le rôle d'espaceur entre deux anions. Ces composés ont abouti à des arrangements de plans de donneurs jusque-là

[59] T. Yoshimura, S. Ishizaka, K. Umakoshi, Y. Sasaki, H. B. Kim, N. Kitamura, N. G. Naumov, M. N. Sokolov, V. E. Fedorov, *Chem. Lett*., **1999**, 1121

inconnus qui jouent un rôle sur les propriétés physiques de ces matériaux. Là-aussi, les réseaux polymériques 1D, 2D ou 3D basés exclusivement sur la liaison halogène ont mis en évidence la robustesse de ces interactions.

On se propose de combiner ces deux approches pour contrôler la topologie de sels de cations radicaux. En effet, il est envisageable d'associer à une molécule neutre halogénée semblable à celles présentées dans la littérature, le cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ en guise d'anion. Le cluster possédant six groupements cyano pointant dans les trois directions de l'espace, on peut ainsi espérer créer un réseau polymérique de liaisons halogène 1D, 2D ou 3D selon la stœchiométrie envisagée (Figure 2.28).

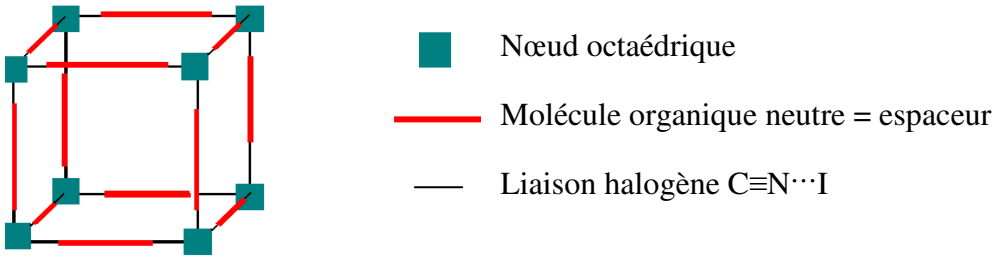


Figure 2.28. Représentation théorique d'un réseau 3D basé sur l'auto-assemblage par liaisons halogène d'un espaceur organique et d'un hexa-accepteur de liaisons halogène

On obtiendrait alors un matériau du type : (radical cation)$_n$ / (espaceur)$_m$ / [noeud octaédrique]$_l$. On peut selon le rapport m/l déterminer la dimensionnalité du système. Si m/l = 1 alors le réseau sera unidimensionnel. Si ce rapport vaut 2, le réseau sera bidimensionnel et dans le cas d'un rapport de 3, il sera tridimensionnel.

Le développement de cette stratégie ainsi que les résultats obtenus sont l'objet de la deuxième partie.

II. Elaboration d'une nouvelle phase ternaire 8 : 1 : 1

II.1. Préparation et données structurales

II.1.1. Synthèse et étude structurale du *p*-bis(iodo-éthynyl)benzène : *p*-BIB

Notre intérêt s'est dans un premier temps porté sur la molécule de *p*-BIB comme espaceur organique potentiel. Cette molécule a été synthétisée selon la méthode décrite dans la littérature par Rassat et *al* (Figure 2.29).[60] Cette voie de synthèse présente l'intérêt d'être une réaction « one-pot » et offre un très bon rendement.

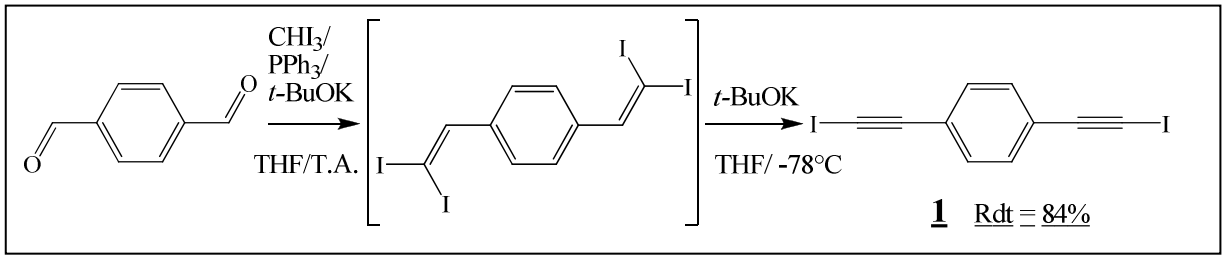


Figure 2.29. Synthèse du *p*-bis(iodo-éthynyl)benzène : *p*-BIB

Le *p*-BIB **1** est obtenu par réaction de Wittig sur le terephtalaldéhyde à température ambiante (T.A.) suivi d'une élimination des iodes de l'intermédiaire réactionnel en milieu basique à basse température. Le produit final est obtenu sous forme de cristaux après purification par chromatographie sur gel de silice.

Attardons-nous sur la structure cristalline du *p*-BIB. L'unité asymétrique comprend une demie-molécule de *p*-BIB.

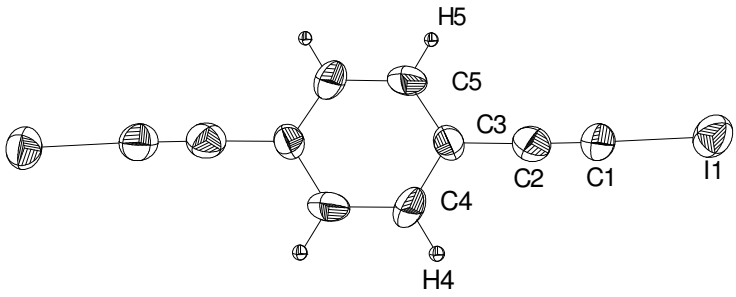
***p*-BIB**	
Monoclinique $P2_1/n$ a = 4.2376(3)Å, b = 17.3316(13)Å β=95.632(7)° c = 7.1027(5)Å, V = 519.14(6)Å^3 R_1=0.0456 1198 réflections uniques 55 paramètres	

Tableau 2.1. Données cristallographiques et représentations de la molécule de l'unité asymétrique

[60] P. Michel, A. Rassat, *Tetrahedron lett.* **, 1999**, *40,* 8579

A l'état solide, les molécules de *p*-BIB s'organisent sous forme de piles, elles-mêmes arrangées en arêtes de poisson. La distance de 4,23Å entre deux molécules superposées d'une même pile est grande devant la séparation de van der Waals de 3.3Å. Cette distance intermoléculaire augmentée est imputable à l'effet de template dans le sens d'une pression négative induit par la liaison halogène faible (4,238 Å) qui s'établit entre les atomes d'iodes des deux molécules superposées. Deux autres liaisons halogène faibles (4,101Å et 4,446Å) s'établissent entre les piles de molécules halogénées aboutissant à la formation d'un réseau 2D (Figure 2.30). La faiblesse de ces liaisons peut être liée au fait que chaque atome d'iode intervient dans quatre liaisons halogène. Comme mentionné dans la partie I.2.3, plusieurs exemples de la littérature ont montré une augmentation de la distance de la liaison halogène avec le nombre de coordination de l'halogène.

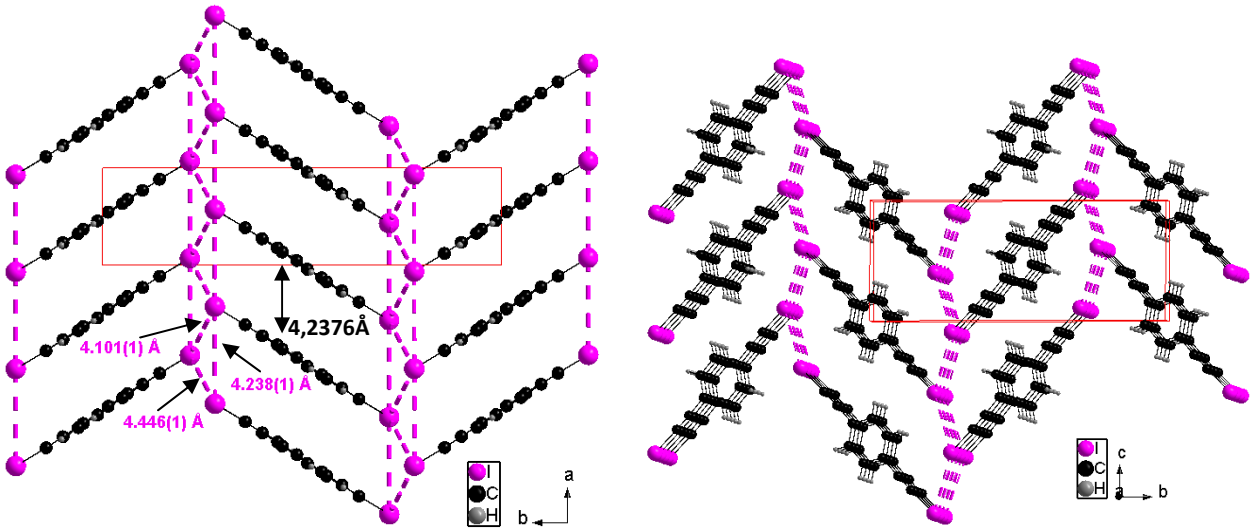


Figure 2.30. Structure cristalline du *p*-BIB : empilement des molécules et réseau de liaisons halogène

Le *p*-BIB pur et cristallin peut ensuite être introduit dans des expériences d'électrocristallisation.

II.1.2. Synthèse d'une phase ternaire

L'électrocristallisation de l'EDT-TTF en présence de *p*-BIB et de $(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ solubilisés dans un mélange MeCN/ THF a fourni après quelques jours

des cristaux sous forme de plaquettes agglomérées en feuillets.[61] La structure cristalline a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles de type κ-CCD. Une partie des données sont reportées dans le Tableau 2.2.

[EDT-TTF]$_8$[*p*-BIB][$Re_6Se_8(CN)_6$]

Triclinique P-1

a = 12.8888(15) Å α = 105.199(7)°

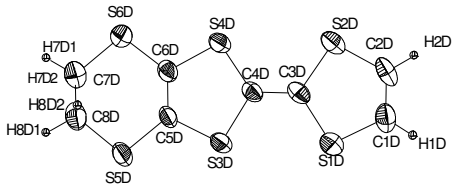
b = 14.3359(10) Å β = 100.579(7)°

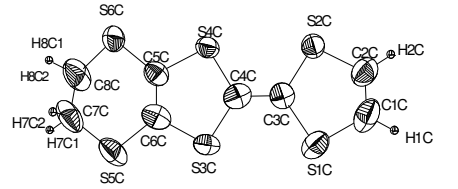
c = 18.486(2) Å γ = 106.384(8)°

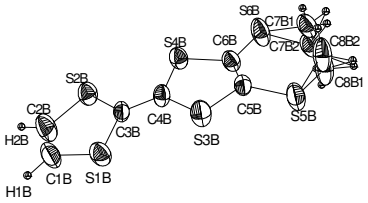
V = 3037.6(6) Å^3 R_1 = 0.0485

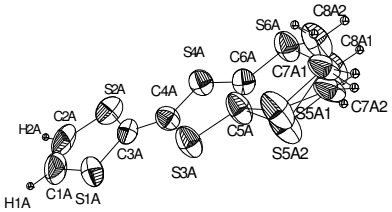
17639 réflexions uniques

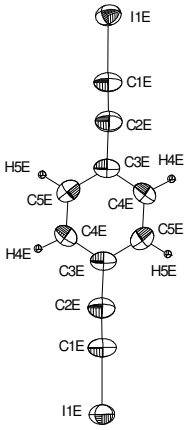
694 paramètres











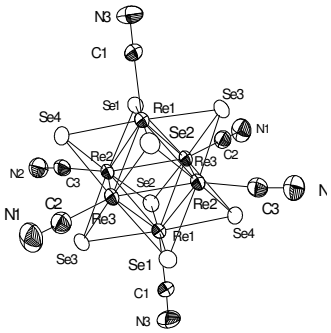


Tableau 2.2. Données cristallographiques et représentations ORTEP de l'unité asymétrique

Le système obtenu présente, comme espéré, une phase ternaire formée des trois composants introduits. On peut noter l'absence de molécule de solvant et de molécules de tétraphénylphosphonium dans la structure.

L'unité asymétrique comprend quatre molécules d'EDT-TTF, une demi-molécule de *p*-BIB située sur un centre d'inversion (au centre de la face A : (0, ½, ½)) et un demi-cluster de rhénium également positionné sur un centre d'inversion (½, ½, ½). On en déduit la

[61] A-L Barrès, A. El-Ghayoury, L.V. Zorina, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem.Comm*., **2008**, 2194

stœchiométrie et donc la formulation du composé : [EDT-TTF]$_8$[*p*-BIB][$Re_6Se_8(CN)_6$]. Il est également à noter que deux des quatre molécules indépendantes d'EDT-TTF présentent un désordre au niveau du pont éthylènedithio.

Les donneurs s'organisent en colonnes séparées les unes des autres par les chaînes polymériques formées par l'anion et la molécule de *p*-BIB (Figure 2.31). L'anion étant probablement chargé 4^-, une molécule d'EDT-TTF sur deux est oxydée pour respecter la neutralité du sel.

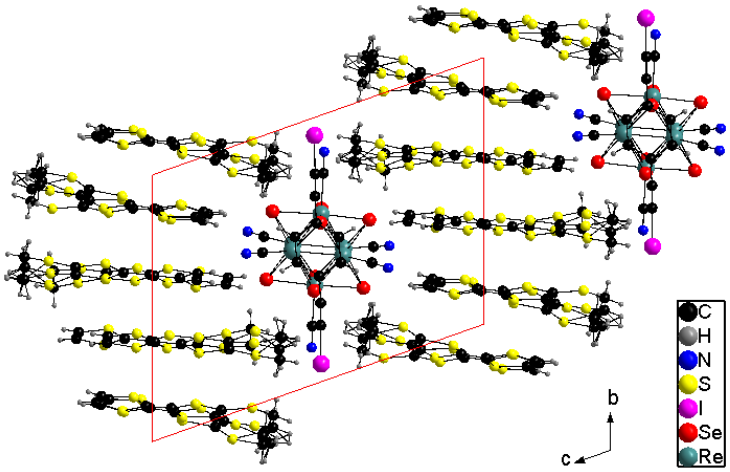


Figure 2.31. Structure cristalline de [EDT-TTF]$_8$[p-BIB][$Re_6Se_8(CN)_6$] : vue de la maille

La ségrégation des plans donneurs par la partie anionique nous amène à analyser séparément ces deux composantes.

II.2. Réseau anionique hybride organique-inorganique

II.2.1 Réseau de liaisons halogène

Comme attendu, des liaisons halogène se sont établies entre les groupements cyano du cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ et les atomes d'iode terminaux du *p*-BIB. Ces interactions de type I ((C≡N···I) = 174,74°) et ((C-I···N) = 175,32°) sont à l'origine de chaînes polymériques unidimensionnelles et quasi linéaires formées d'une succession de motifs cluster/ *p*-BIB (Figure 2.32). Les molécules de *p*-BIB peuvent être vues comme des espaceurs séparant deux

clusters. On obtient d'ailleurs le même type d'organisation que pour le sel β''-(BEDT-TTF)$_3$[*p*-BIB][Cl$^-$] évoqué plus-haut et dans lequel les chaînes polymériques étaient constituées d'une alternance d'anions Cl$^-$ et de molécules de *p*-BIB.[34]

On note par ailleurs une ressemblance marquée entre le réseau de liaisons halogène de cette phase ternaire et celui du sel [PPh$_4$]$_2${[*E*-TTF–I$_2$][Re$_6$Se$_8$(CN)$_6$] au sein duquel le *E*-TTF-I$_2$ joue à la fois le rôle d'espaceur et de donneurs d'électrons (Figure 2.33).

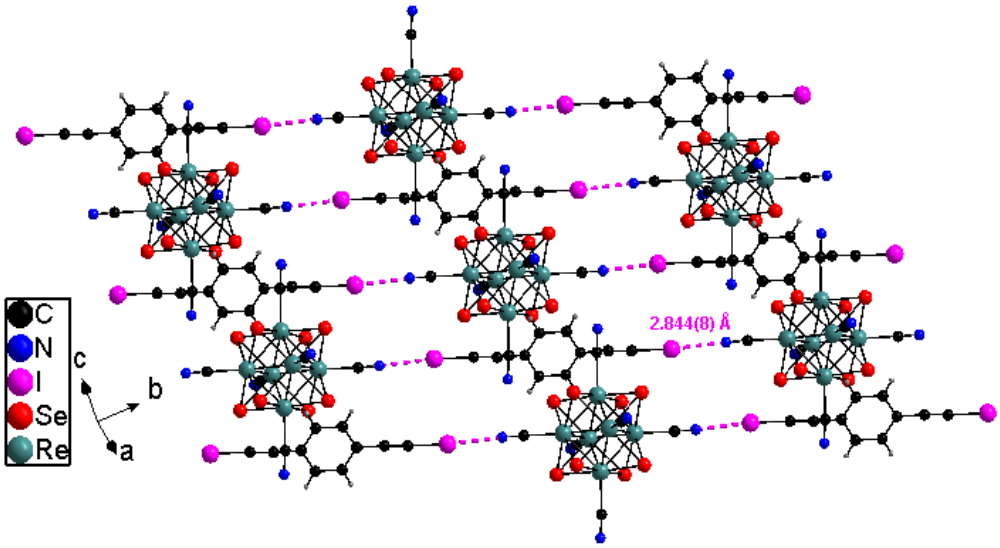


Figure 2.32. Réseau de liaisons halogène dans le sel de [EDT-TTF]$_8$[*p*-BIB][Re$_6$Se$_8$(CN)$_6$]

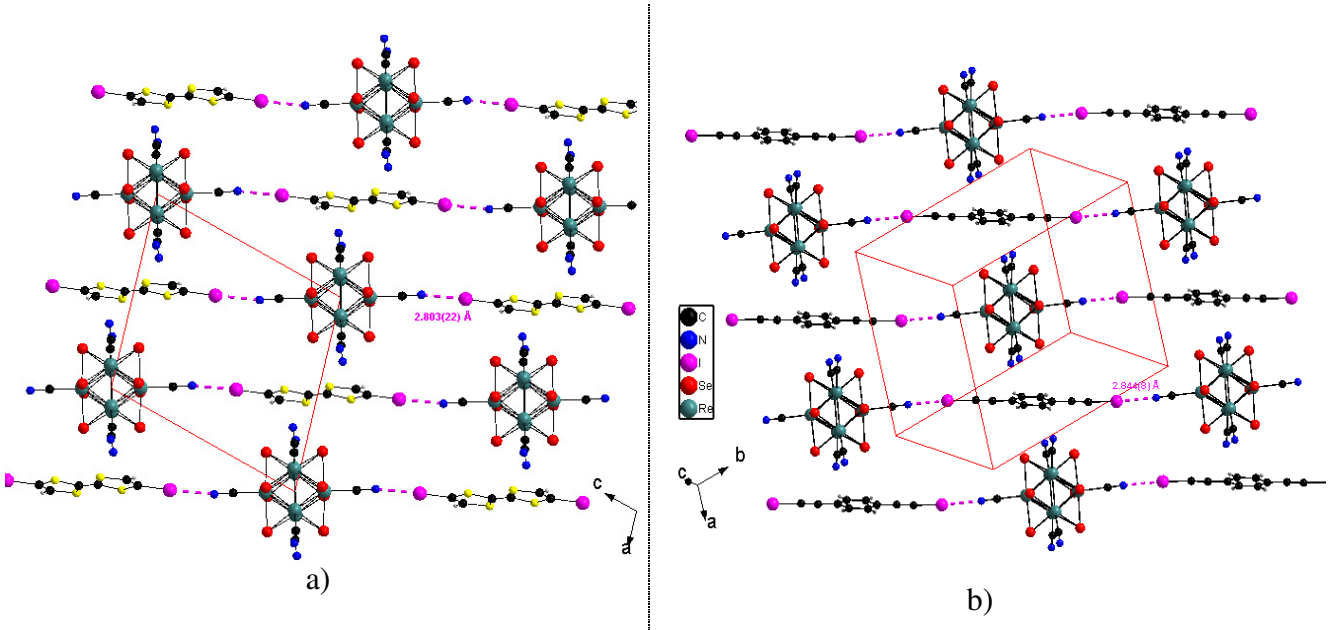


Figure 2.33. Réseau de liaisons halogène dans : a) [PPh$_4$]$_2${[*E*-TTF–I$_2$][Re$_6$Se$_8$(CN)$_6$]} ; b) [EDT-TTF]$_8$[p-BIB][Re$_6$Se$_8$(CN)$_6$]

Les liaisons halogènes sont particulièrement fortes au vu de leur distance courte (2,844Å). Il est d'ailleurs intéressant de comparer cette valeur à celles beaucoup plus faibles des trois liaisons halogènes (de l'ordre de 4Å) existant dans la structure cristalline du *p*-BIB.

Par ailleurs, la longueur de la liaison covalente C-I de la molécule de *p*-BIB insérée dans le système ternaire (2,035(11)Å) est plus longue que celle observée dans la structure de la molécule seule (2,007(7)Å). Cette évolution est en faveur de l'implication de la paire libre de l'azote et de l'orbitale anti-liante σ_{C-I}* dans l'interaction C-I···$^-$NC et d'une éventuelle composante covalente de la liaison halogène. Ces deux observations sont également en accord avec l'augmentation de la longueur de la liaison covalente C-I avec l'assistance de charge. Ainsi, dans le sel de β''-(BEDT-TTF)$_3^{\bullet+}$[*p*-BIB][Cl$^-$], la longueur de la liaison C-I dans l'interaction C-I···$^-$Cl a également subi une élongation (2,042(10) Å). Autrement dit, le transfert de charge n→σ* et l'assistance de charge renforcent la liaison halogène et augmentent la longueur de la liaison C-I du *p*-BIB.

La polymérisation exclusivement unidimensionnelle résulte de l'implication dans les liaisons halogène de seulement deux groupements cyano symétriques. Nous allons maintenant essayer de comprendre l'origine de cette discrimination.

II.2.2 Emboîtement arène/cœur de cluster

En s'intéressant de plus près à l'organisation de la partie anionique, le cycle benzénique apparaît comme emboîté entre deux clusters dont les groupements cyano pointent de part et d'autre de l'interface. Cet « emboîtement » de type van der Waals est lié à la complémentarité de forme entre le cycle aromatique et le cœur du cluster. Cette interaction écrante, selon l'axe a, les quatre charges négatives des clusters et empêche la formation de liaisons halogène selon cette direction. Ce type d'agencement avait déjà été rencontré dans les sels $[PPh_4]_2\{[E\text{-TTF–I}_2][Re_6Se_8(CN)_6]\}$ et $[PPh_4]_2[EDT\text{-TTF–I}]_2\{[EDT\text{-TTF–I}][Re_6Se_8(CN)_6]\}$ainsi que dans les sels de la série $(TTF)_3[X][Re_6Q_6Cl_8]$ (Figure 2.34).[32]

Dans le cas des sels de cations radicaux précédents, l'orientation préférentielle du cycle était attribuée à une interaction électrostatique du TTF oxydé avec l'anion CN^-. Dans le cas présent, la molécule étant neutre, l'interaction n'est pas d'origine électrostatique mais liée

à une complémentarité de forme. Le développement de ces interactions de van der Waals selon l'axe a, ajouté aux chaînes polymériques unidimensionnelle basées sur la liaison halogène, aboutit à la formation d'un réseau pseudo-2D (Figure 2.35).

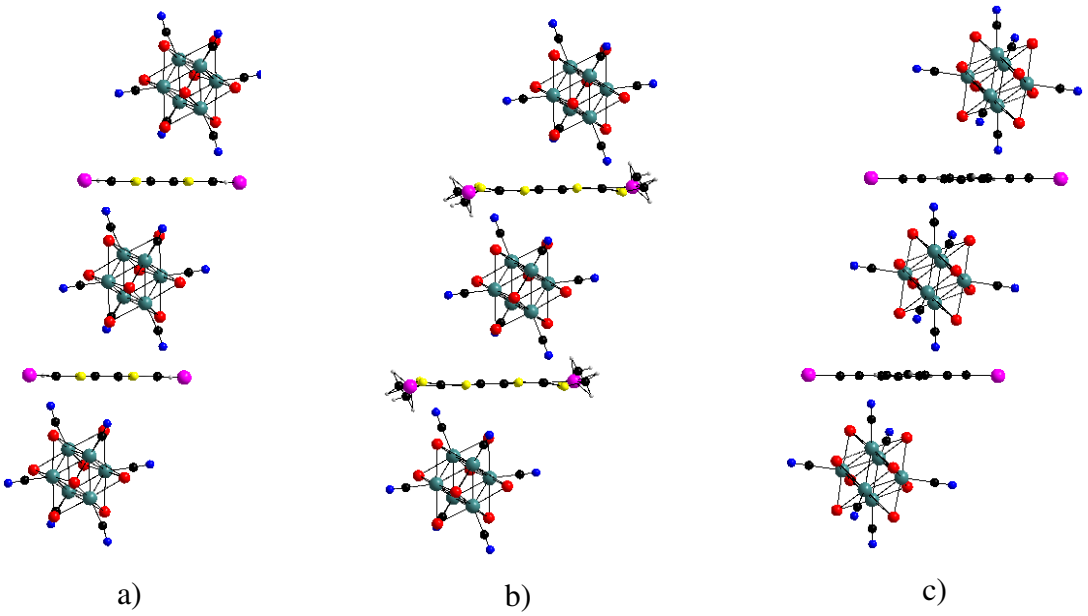


Figure 2.34. Inclusion de la molécule organique entre deux clusters dans a) $[PPh_4]_2\{[E\text{-TTF–}I_2][Re_6Se_8(CN)_6]$; b) $[PPh_4]_2[EDT\text{-}TTF\text{–}I]_2\{[EDT\text{-}TTF\text{–}I]$; c) $[EDT\text{-}TTF]_8[p\text{-}BIB][Re_6Se_8(CN)_6]$

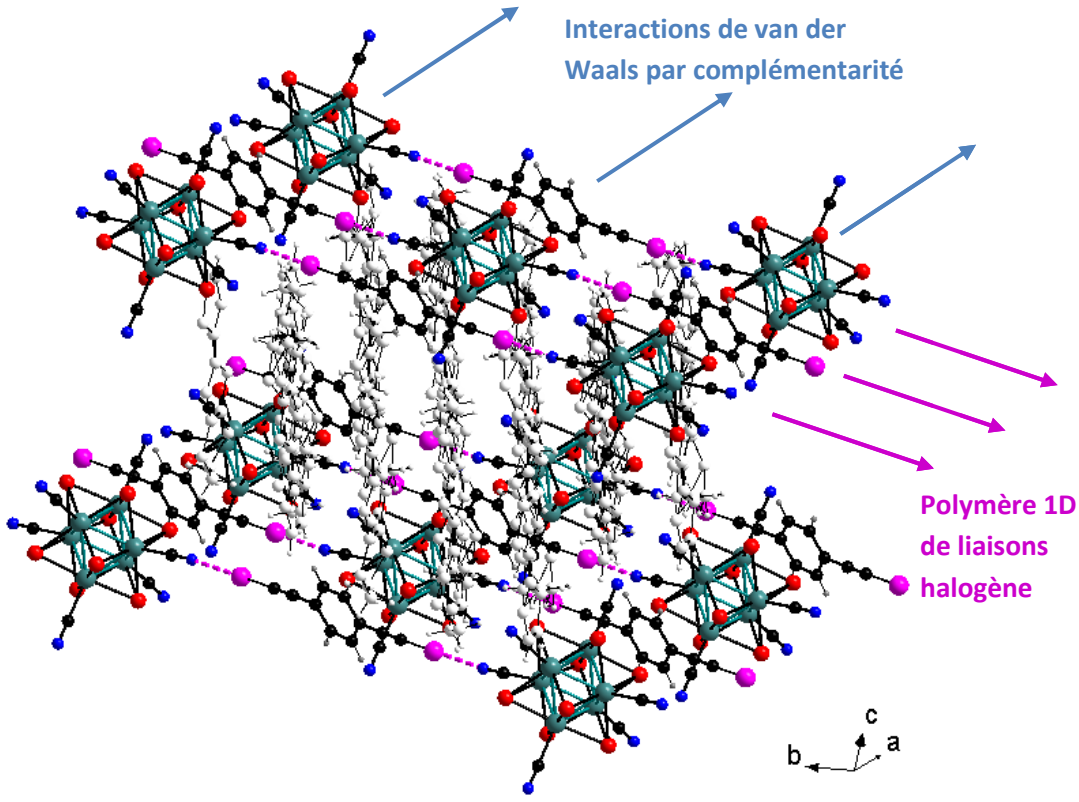


Figure 2.35. Réseau pseudo-2D

L'installation du cycle benzénique entre deux clusters résulte en un empilement hybride organique/inorganique et empêche le développement d'un réseau de liaisons halogène bi ou tridimensionnel. Les plans pseudo-2D associant *p*-BIB et clusters sont à l'origine de la ségrégation des plans de donneurs EDT-TTF (Figure 2.36).

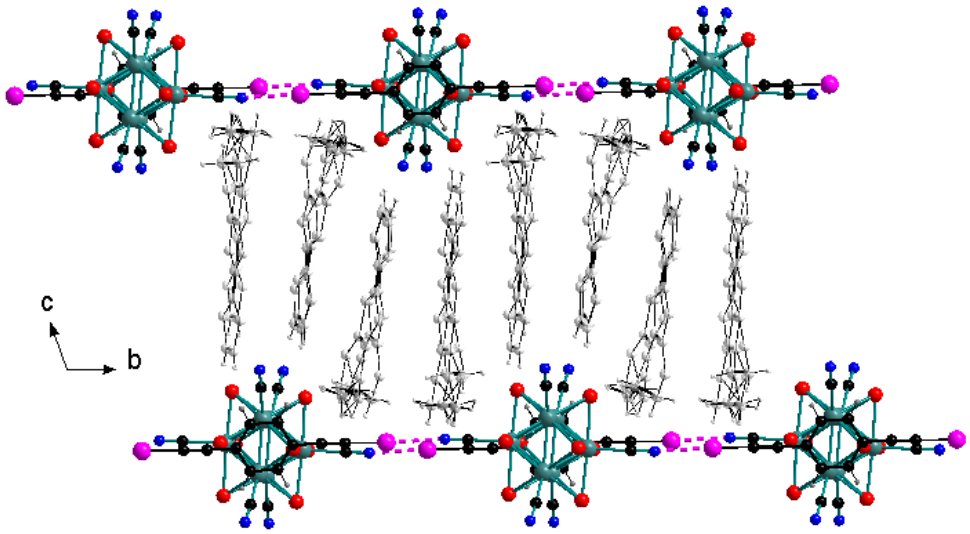


Figure 2.36. Ségrégation des plans de donneurs par le réseau hybride organique/inorganique

Nous allons, dans le paragraphe suivant, nous intéresser à l'organisation de ces donneurs et à leurs interactions.

II.3. Analyse du plan de donneurs

Tout d'abord, les molécules d'EDT-TTF semblent particulièrement appropriées pour s'insérer entre les plans hybrides (Figure 2.34).Les liaisons hydrogène faibles caractéristiques d'une interaction $C(sp^2)\cdots N$, établies entre certains hydrogènes éthyléniques des molécules de TTF et l'azote des groupements cyano du cluster, conditionne l'organisation des molécules. Plus particulièrement, chacun des quatre groupements cyano « libres » de liaison halogène est engagé dans au moins deux liaisons hydrogène de sorte que les quatre molécules indépendantes d'EDT-TTF sont inclues dans ce réseau (Figure 2.37).

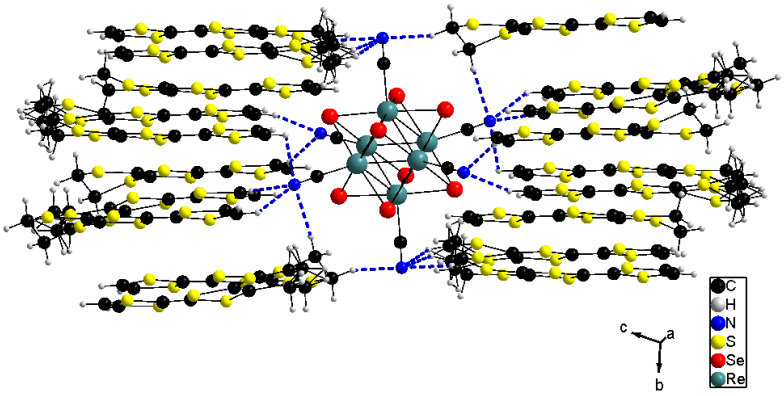


Figure 2.37. Réseau de liaisons hydrogène

Tandis que les hydrogènes éthyléniques des TTFs pointent vers les groupements cyano du cluster, les ponts éthylènedithio sont dirigés vers les atomes d'iode de l'espaceur. On peut noter la relation étroite entre l'arrangement des molécules d'EDT-TTF et celui des plans hybrides. En effet, la superposition des plans hybrides révèle que le cluster d'un des deux plans fait face à la liaison halogène de l'autre plan et *vice versa* (Figure 2.34). Autrement dit, la distance inter-plan est quasi constante et les molécules d'EDT-TTF viennent s'ajuster à ces motifs. Les molécules de donneurs dont les groupements éthylène dithio sont invariablement orientés vers les atomes d'iode (donc vers la liaison halogène) et dont les groupements CH sont en interaction avec les groupements cyano du cluster, subissent l'alternance cluster/ liaison halogène/ cluster… d'un plan à l'autre, d'où un changement d'orientation toutes les deux molécules (Figure 2.36). Il en résulte un empilement des molécules du type DCABDCAB… dans lequel les molécules D et C sont face à face (groupements CH orientés vers les groupements cyano du cluster), C et A sont tête bèche et les molécules A et B sont face à face (groupements éthylène dithio orientés vers les atomes d'iode de l'espaceur) (Figure 2.38). Les piles de donneurs adjacentes sont générées par la symétrie P-1 du système et suivent donc un enchaînement du type DBACDBAC…

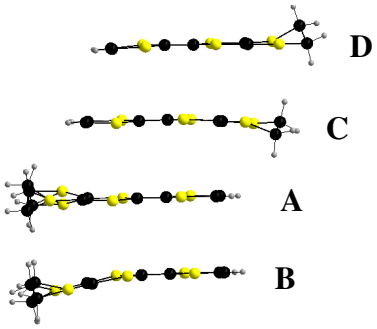


Figure 2.38. Empilement des molécules

Les piles de donneurs sont organisées selon un plan de type β. En raison du nombre important de molécules indépendantes et de la basse symétrie du système, il existe 14 interactions donneur-donneur différentes (Figure 2.39).

Les calculs d'énergie d'interactions $\beta_{HOMO-HOMO}$ entre les donneurs ont été réalisés à partir de la méthode de Hückel étendue. Cette méthode consiste à traiter indépendamment les électrons σ et π des systèmes conjugués. Les quatre interactions intermoléculaires distinctes au sein des piles (selon l'axe b) sont particulièrement fortes ($\beta_{HOMO-HOMO}$ = 0,658 ; 0,702 ; 0,648 et 0,450 eV). Les interactions inter-piles sont quant à elles beaucoup plus faibles (0,002 < $\beta_{HOMO-HOMO}$ < 0,122 eV). L'ensemble des valeurs est regroupé dans le Tableau 2.3.

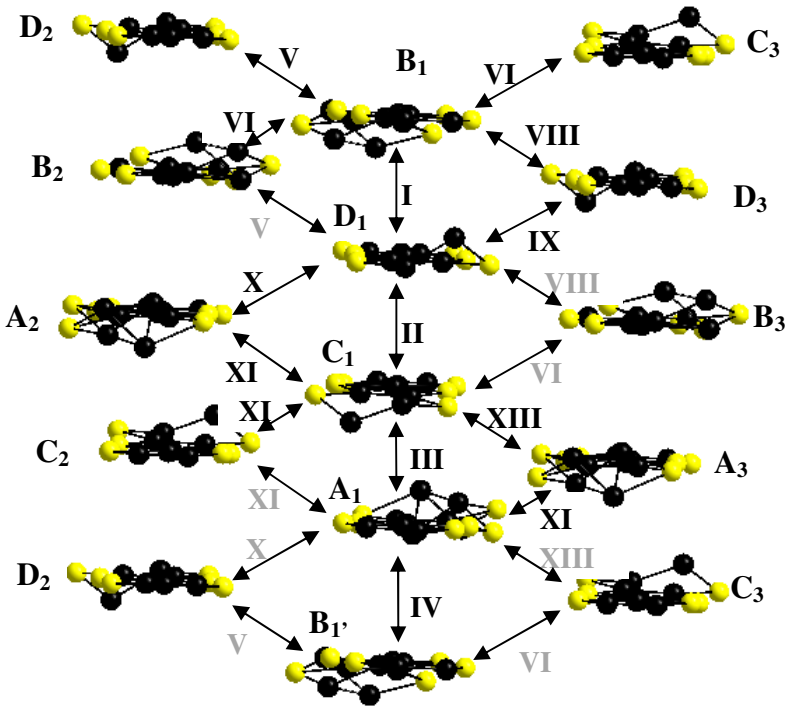


Figure 2.39. Organisation et interactions des donneurs A, B, C, D dans le plan organique de type β

Ainsi, malgré un nombre plus important d'interactions entre les piles de donneurs, les interactions « intra-pile » sont largement dominantes. Cependant, parmi les quatre interactions existant au sein d'une même pile, trois ont des énergies similaires tandis que la quatrième (interaction II) présente une énergie nettement plus faible. Cette interaction correspond au seul dimère dont les molécules (C et D) adoptent une conformation légèrement décalée

(Figure 2.38). Les interactions soufre···soufre sont donc moins importantes. Le système consiste donc en une série de tétramères en interaction forte le long des piles et beaucoup plus faible avec les molécules des piles adjacentes. On peut d'ores et déjà penser que la conductivité sera unidimensionnelle (selon l'axe des piles de donneurs).

Interactions	Opérations de symétrie	$\beta_{HOMO-HOMO}$ (eV)
I	$B_1(x, y, z)$ - $D_1(x, 1+y, -1+z)$	0.658
II	C_1 (x, y, z) - D_1 (x, 1+y, z)	0.450
III	$C_1(x, y, z)$ - $A_1(x, y, -1+z)$	0.702
IV	$A_1(x, y, z)$ - $B_{1'}(x, -1+y, -2+z)$	0.648
V	$B_1(x, y, z)$ - $D_2(-x, 1-y, 1-z)$	0.079
VI	$B_1(x, y, z)$ - $C_3(1-x, 2-y, 1-z)$	0.054
VII	$B_1(x, y, z)$ - $B_2(-x, 2-y, 2-z)$	0.051
VIII	$B_1(x, y, z)$ - $D_3(1-x, 1-y, 1-z)$	0.012
IX	$D_1(x, y, z)$ - $D_3(1-x, -y, -z)$	0.122
X	$D_1(x, y, z)$ - $A_2(-x, -y, 1-z)$	0.038
XI	$C_1(x, y, z)$ - $A_2(-x, 1-y, 1-z)$	0.024
XII	$C_1(x, y, z)$ - $C_2(-x, 1-y, -z)$	0.035
XIII	$C_1(x, y, z)$ - $A_3(1-x, 1-y, 1-z)$	0.002
XIV	$A_1(x, y, z)$ - $A_3(-x, 1-y, 1-z)$	0.056

Tableau 2.3. Calculs des énergies d'interaction ($\beta_{HOMO-HOMO}$) par la méthode de Hückel étendue.

Le calcul de structure de bande a été réalisé par Enric Canadell à l'ICMAB de Barcelone. La stœchiométrie du sel étant 8 :1 :1, avec huit molécules d'EDT-TTF il y aura huit bandes HOMO. Par ailleurs, le cluster étant chargé 4-, six bandes seront remplies et deux seront vides. La structure de bandes montre l'existence d'un gap d'énergie de 0,08 eV séparant les deux bandes supérieures. Il est attendu que ce matériau soit un semi-conducteur pseudo-1D. On constate en effet que les dispersions selon l'axe a^* ($\Gamma \rightarrow$ X) sont faibles tandis que celles selon l'axe b^* ($\Gamma \rightarrow$ Y) sont fortes. Ceci est en accord avec les calculs d'énergie d'interaction qui prévoyaient une conductivité unidimensionnelle (Figure 2.40).

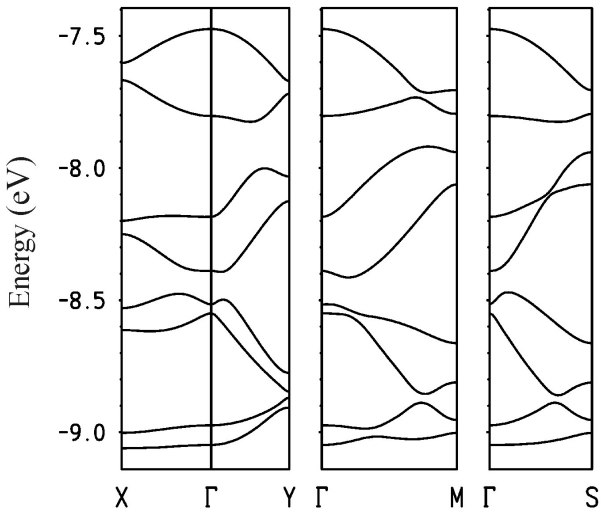


Figure 2.40. Structure de bandes du sel [EDT-TTF]$_8$[p-BIB][$Re_6Se_8(CN)_6$]

Néanmoins, les interactions inter-tétramères, au sein des piles ou entre les piles de donneurs, ne suffisent pas à fermer le gap. Pour empêcher la formation de ce gap, il faudrait diminuer les interactions intra-tétramères et/ou augmenter les interactions inter-tétramères.

II.3 Mesures de transport

Les mesures de conductivité ont été réalisées par Pascale Auban-Senzier au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Elles ont été effectuées sur monocristal par la technique en quatre points (Figure 2.41).

L'allure de la courbe de résistivité en fonction de la température confirme le caractère semi-conducteur du matériau. La conductivité mesurée à température ambiante est de $\sigma_{300\ K}$ = 2,5 $S.cm^{-1}$.

Par ailleurs, l'énergie d'activation Δ a été évaluée à 983K soit 0,085 eV. Ce résultat est en accord avec la valeur du gap calculé précédemment (0,08 eV).

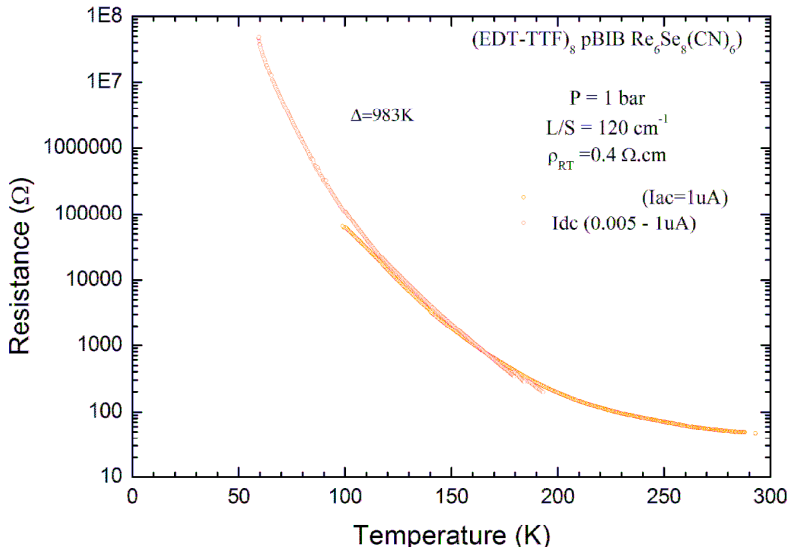


Figure 2.41. Evolution de la résistivité en fonction de la température

Nous venons d'étudier une nouvelle phase ternaire de sel de radicaux cations dans lequel la partie anionique est organisée autour de la liaison halogène. Ces plans hybrides organiques/ inorganiques sont responsables de l'agencement des plans de donneurs et d'une conductivité unidimensionnelle.

Nous avons également mis en avant l'interaction du cycle benzénique avec le cœur du cluster qui contrarie la formation d'un réseau de liaisons halogène bi ou tridimensionnel. La suite de ce travail de thèse a consisté à examiner différentes stratégies visant à prévenir cet agencement et à former des réseaux 2D ou 3D.

III. Augmentation de la dimensionnalité

La modification de la topologie du réseau peut être envisagée en changeant la nature d'un ou plusieurs des trois constituants du système ternaire présenté précédemment. On peut pour cela construire un diagramme de phase comme représenté en Figure 2.42. Selon la stœchiométrie du sel de formulation générale [Donneur π]$_n$[Espaceur]$_m$[Cluster anionique]$_l$, la dimensionnalité du réseau de liaisons halogène sera 1D (m/l = 1), 2D (m/l = 2) ou 3D (m/l=3).

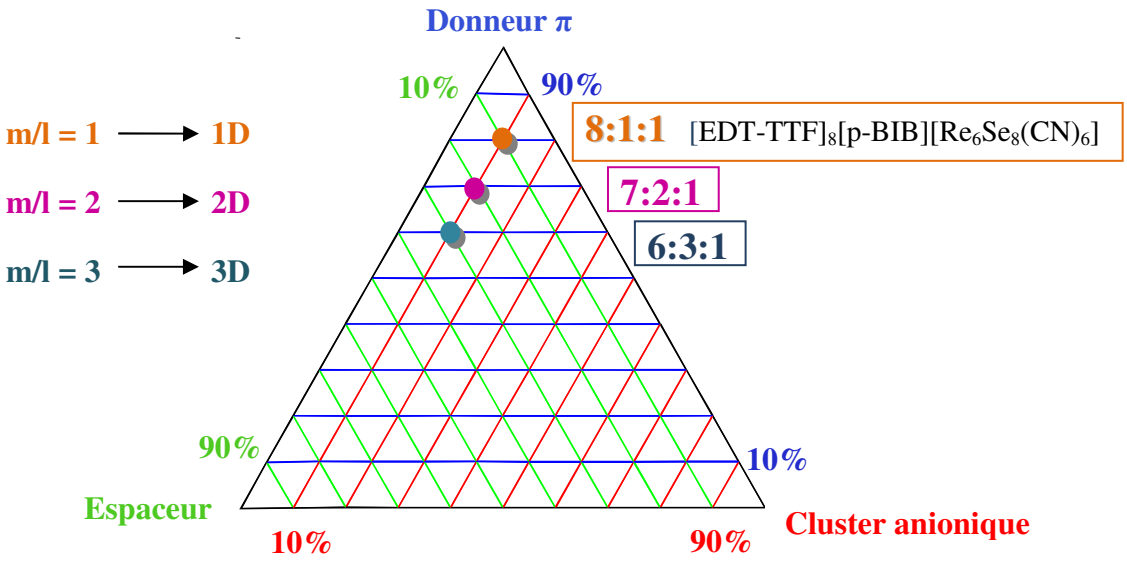


Figure 2.42. Diagramme de phase de systèmes ternaires $[\text{Donneur } \pi]_n[\text{Espaceur}]_m[\text{Cluster anionique}]_l$ et exemples de dimensionnalité associée

Dans la perspective de compléter le diagramme de phase ci-dessus en créant de nouvelles phases ternaires, il est possible de varier la nature du radical cation, en jouant notamment sur sa flexibilité ou sa longueur. Il est également envisageable d'utiliser des clusters anioniques dont les ligands apicaux sont différents des groupements cyano. Enfin, il est possible d'opter pour d'autres types d'espaceurs organiques dont la forme et la symétrie empêcherait leur intercalation entre deux clusters. Intéressons-nous dans un premier temps au choix de ces derniers.

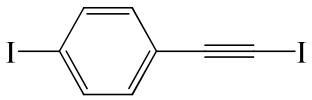
III.1. Choix des espaceurs

III.1.1. Molécules neutres disymétriques

III.1.1.a. Intérêts

Dans le sel $[\text{EDT-TTF}]_8[\text{p-BIB}][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, le cycle aromatique du *p*-BIB est symétriquement substitué. L'introduction d'une molécule asymétrique va modifier le motif du réseau de liaisons halogène et altérer la symétrie des chaînes polymériques. Cette perte de symétrie va perturber le système et modifier l'arrangement des clusters vis à vis des molécules organiques halogénées. On peut ainsi espérer que ces contraintes rendent incompatibles l'insertion de l'arène de l'espaceur entre deux clusters.

On se propose tout d'abord, d'utiliser comme espaceur dissymétrique la molécule **3** de 1-iodo-4-(iodoéthynyl)benzène (IIB) (Figure 2.43). En plus d'être dissymétrique, cette molécule présente l'avantage de conserver une grande similitude avec le *p*-BIB et notamment le cycle benzénique. Elle a, du reste, déjà été introduite avec succès dans des sels de radicaux cations.[62] Malgré la différence des qualités de donneurs de liaisons halogène des deux atomes d'iode, l'un étant lié à un atome de carbone hybridé sp^2 et l'autre à un carbone hybridé sp, les deux halogènes sont engagés dans des liaisons halogène avec l'anion. Il est donc légitime de penser qu'il s'agit d'un bon candidat pour l'élaboration d'un système ternaire construit autour d'un réseau de liaisons halogène de plus haute dimensionnalité.



3

Figure 2.43. Molécule de -iodo-4-(iodoéthynyl)benzène (IIB)

De plus, la différence entre le *p*-BIB et la molécule **3** réside dans la distance qui sépare un des deux atomes d'iode du cycle aromatique. Dans cette molécule, l'atome d'iode en position *para* du groupement acétylénique sur le phényle pourrait occasionner une gêne stérique et également éviter l'interaction du cycle aromatique avec le cluster. Comme on peut le constater sur la Figure 2.44, l'interaction entre le cycle benzénique et le cœur du cluster est facilitée par la présence des triples liaisons. Celles-ci semblent contribuer à l'assise des clusters sur le cycle. Ainsi, le rapprochement de l'atome d'iode volumineux vers le cycle benzénique, en raison de l'absence de la triple liaison, pourrait gêner cette conformation.

On peut, pour toutes ces raisons, espérer créer un réseau de liaisons halogène de plus haute dimensionnalité.

[62] H. M. Yamamoto, R. Maeda, J-I. Yamaura, R. Kato, *Synth. Met*., **2001**, *120*, 781

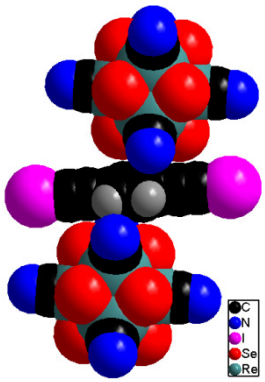
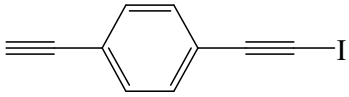


Figure 2.44. Vue en mode compact de l'interaction du cœur aromatique avec le cluster

Un autre espaceur disymétrique a également été synthétisé. Il s'agit du 1-éthynyl-4-(iodoéthynyl)benzène **7** qui présente l'avantage de conserver le gabarit du p-BIB (Figure 2.45).



7

Figure 2.45. Molécule de 1-éthynyl-4-(iodoéthynyl)benzène

L'unique différence entre le *p*-BIB et cette molécule réside dans l'échange de l'iode acétylénique par un hydrogène. On a vu précédemment que le cluster cyané était également un très bon accepteur de liaisons hydrogène. L'obtention d'un système ternaire avec ce nouvel espaceur permettrait d'une part, de voir l'impact de cette modification sur la topologie du réseau hybride organique/inorganique et d'autre part d'étudier la compétition entre liaisons halogène et liaisons hydrogène.

La synthèse de ces deux espaceurs fait l'objet du paragraphe suivant.

III.1.1.b. Synthèse

La molécule **3** est obtenue après deux étapes de réaction selon le protocole décrit dans la littérature (Figure 2.46).[62] Tout d'abord, le mono-couplage de Sonogashira[63] du triméthylsilylacétylène sur le 1,4-diiodobenzène en présence de triéthylamine aboutit à la

[63] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, 627

formation de l'intermédiaire **2** qui est isolé avec un rendement de 32%. Puis, la déprotection du groupement trimethylsilyl (TMS) par le nitrate d'argent suivie d'une iodation à la N-iodosuccinimide (NIS) dans un mélange acétone/DMF (2 :1) conduit à la formation du produit désiré avec un bon rendement.

L'obstacle à cette synthèse se concentre sur l'obtention du composé **2** en raison du contrôle difficile du mono-couplage. En effet, le produit majoritaire obtenu n'est pas le composé disymétrique attendu mais le produit disubstitué.

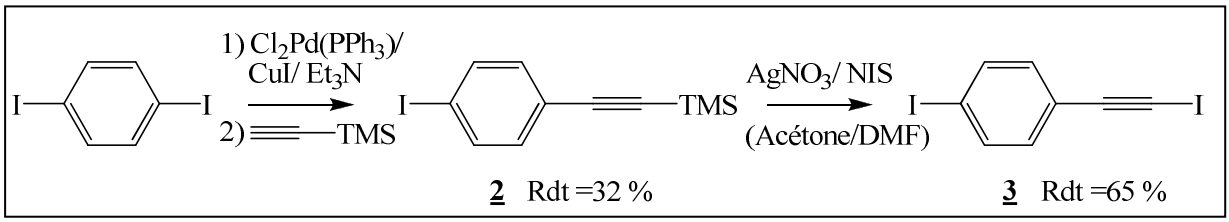


Figure 2.46. Synthèse du 1-iodo-4-(iodoéthynyl)benzène : IIB

La synthèse de la molécule **7** de 1-éthynyl-4-(iodoéthynyl)benzène nécessite l'obtention préalable de *p*-(triméthylsilyléthynyl)phenylacétylène **6** décrite dans la littérature (Figure 2.47).[64] L'intérêt de cette synthèse repose sur l'obtention du 4-[*p*-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-2-methyl-3-butyn-2-ol **5** qui présente l'avantage de posséder deux groupements protecteurs orthogonaux à savoir les groupements TMS et 2- méthyl-3-butyn-2-ol. La molécule **5** est obtenue par couplage de Sonogashira du 2-méthyl-3-butyn-2-ol sur le 1,4-diiodobenzène suivi d'un second couplage de Sonogashira du triméthylsilylacétylène sur le composé **4** isolé précédemment. Il est ensuite possible de déprotéger sélectivement le groupement alcool pour former la molécule disymétrique **6** par réaction du composé **5** avec KOH dans le méthanol à reflux.

[64] J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra, C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 3355

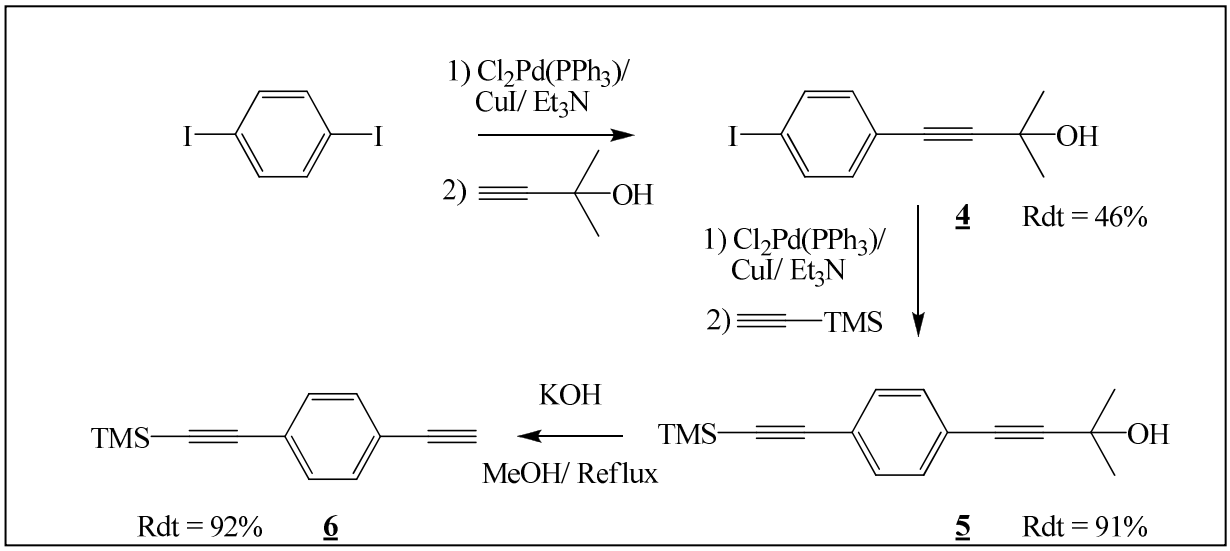


Figure 2.47. Synthèse du *p*-(triméthylsilyléthynyl)phenylacétylène

La seconde étape nécessaire à l'obtention de l'espaceur organique souhaité **7** consiste en une mono-iodation du composé **6**. Après déprotonation de l'hydrogène terminal du groupement acétylénique par l'hydrure de sodium, l'acétylènure attaque la NIS via une substitution nucléophile pour condure au composé mono-iodé désiré. Le produit brut obtenu est immédiatement engagé dans l'étape de déprotection. La déprotection du groupement TMS suivant la méthodologie de Corriu est assurée par un dérivé fluoré en l'occurrence une solution de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) (Figure 2.48).

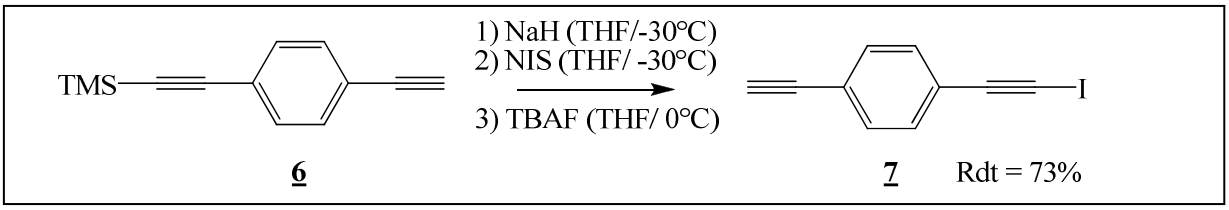


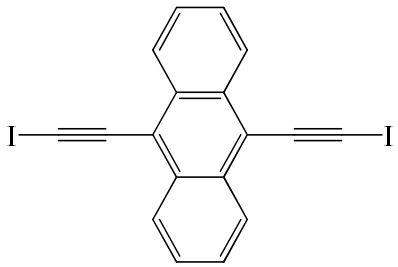
Figure 2.48. Synthèse du 1-éthynyl-4-(iodoéthynyl)benzène

III.1.2. Molécules neutres encombrées

III.1.2.a. Intérêts

Notre stratégie s'est également portée sur l'utilisation de molécules plus volumineuses. En effet, des espaceurs plus encombrés devraient rendre difficile l'emboîtement de telles molécules entre deux clusters.

Nous nous sommes dans un premier temps orientés vers la molécule **9** de 9,10-bis(iodoéthynyl)anthracène (*p*-BIA) (Figure 2.49). La largeur de cette molécule étant trois fois supérieure à celle du *p*-BIB, elle peut, de ce fait, modifier l'orientation des clusters. Le motif du *p*-BIB ainsi que la conjugaison étant conservés, il paraît envisageable qu'un réseau de liaisons halogène se développe avec le cluster hexa-cyané. Ce composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ dont nous allons détailler la structure. L'unité asymétrique comprend une molécule en position générale (Tableau 2.4).



9

Figure 2.49. Molécule de 9,10-bis(iodoéthynyl)anthracène (*p*-BIA)

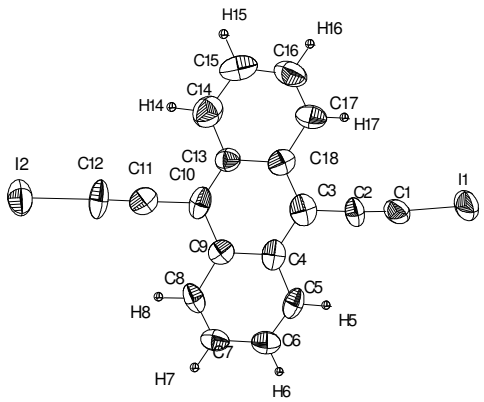
***p*-BIA (9)**	
Monoclinique $P2_1/n$ a = 8,2246(12)Å b = 15,0390(20) Å β = 96,819(10)° c = 12,4120(20) Å V = 1524,38(19) Å^3 R_1 = 0.0715 3488 réflexions uniques 181 paramètres	

Tableau 2.4. Données cristallographiques et représentation de l'unité asymétrique

La structure cristalline révèle l'existence de trois types de liaisons halogène faibles de type I (4,0238(14) Å, 4,2294(15) Å et 4,2175(15) Å). Ce réseau de liaisons halogènes faibles est dense et atypique. Les molécules, organisées en dimères, semblent logées dans des tubules formées par l'enchaînement des liaisons halogène (Figure 2.50).En raison de la symétrie du réseau, on observe deux orientations possibles des molécules, l'une étant orthogonale à l'autre. Au sein d'un tubule les molécules sont orientées de la même façon. En revanche, chaque tubule est entouré par quatre autres dans lesquelles les molécules adoptent la seconde orientation. La vue d'un tubule montre que les dimères forment des files 1D arrangées en escalier et sont entourés d'une gaine de liaisons halogène (Figure 2.50.b.).

Autrement dit, la structure peut-être décrite comme un réseau bidimensionnel dans lequel les halogènes forment, par le biais de liaisons halogènes multiples, des gaines polarisables dont l'intérieur est occupé par le cœur hydrophobe des molécules de *p*-BIA.

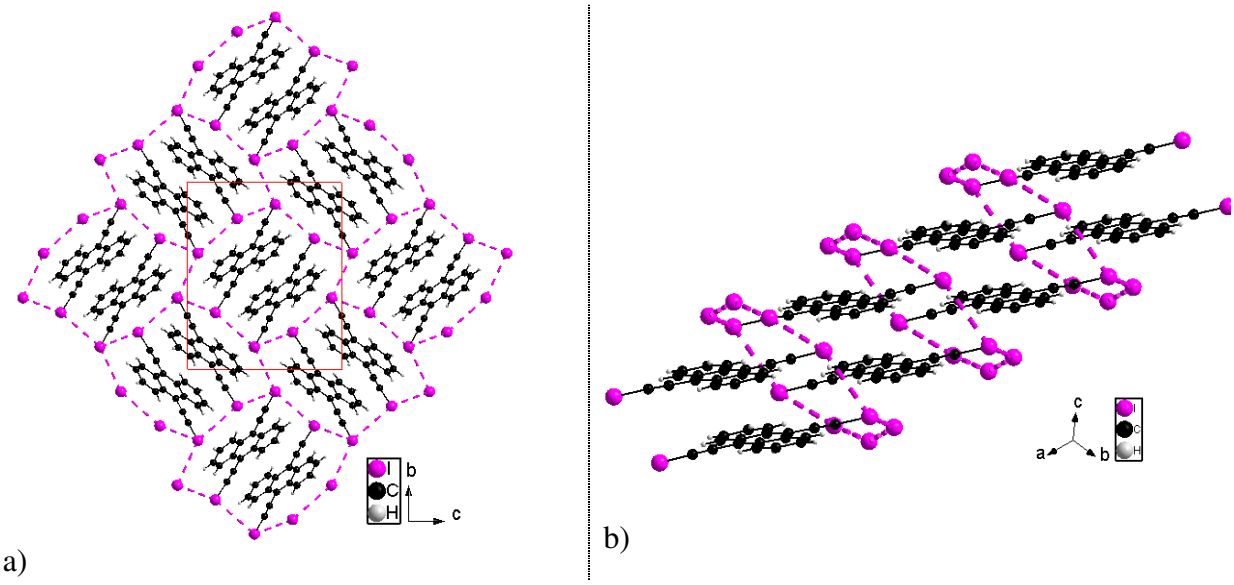
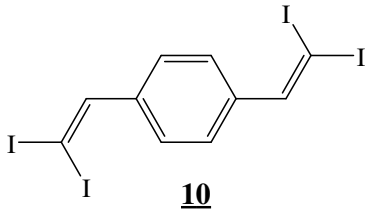


Figure 2.50. Structure cristalline du *p*-BIA a) Réseau de liaisons halogène ; b) organisation des dimères au sein de la gaine de liaisons halogène

La molécule de 1,4-bis(2,2-diiodovinyl)benzène **10** a également été synthétisée (Figure 2.51). La présence de quatre atomes d'iode terminaux ainsi que la perte de linéarité de la molécule devrait aboutir à la formation d'un réseau de liaisons halogène très différent dont les chaînes polymériques seraient bifurquées. Si tous les atomes d'iodes sont engagés dans des liaisons halogène, on peut penser obtenir un réseau bidimensionnel. Des cristaux de cette

molécule ont été obtenus et la structure montre que les groupements vinylène sont en position trans.



10

Figure 2.51. Molécule de 1,4-bis(2,2-diiodovinyl)benzène

Ce composé cristallise selon une maille monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/a$. L'unité asymétrique présente une demi-molécule placée sur un centre d'inversion (Tableau 2.6). La molécule n'est pas plane et présente un angle de torsion de 20° entre le plan décrit par les substituants vinyliques et le plan du cycle benzénique (Figure 2.52).

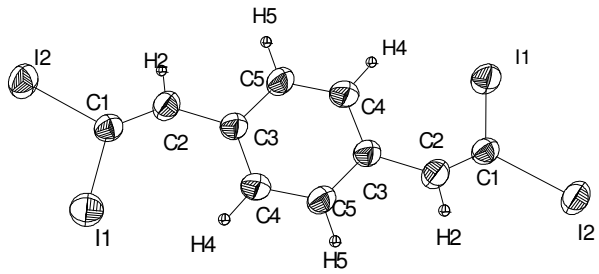
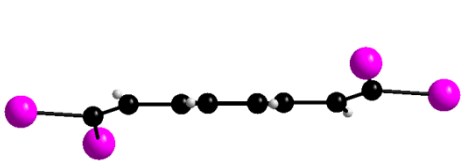
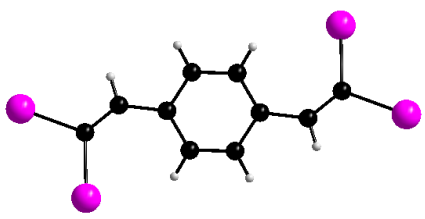
1,4-bis(2,2-diiodovinyl)benzène (10)	
Monoclinique $P2_1/a$ a = 8,5752(11)Å b = 6,6342(6) Å β = 104,374(8)° c = 12,2758(15) Å V = 676,50(14) Å^3 R_1 = 0.0374 2346 réflexions uniques 64 paramètres	

Tableau 2.5. Données cristallographiques et représentation ORTEP de l'unité asymétrique



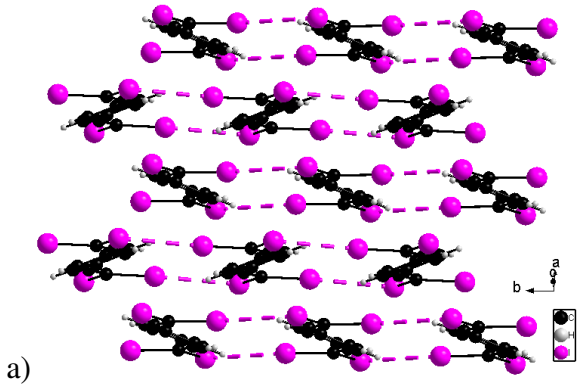
a)



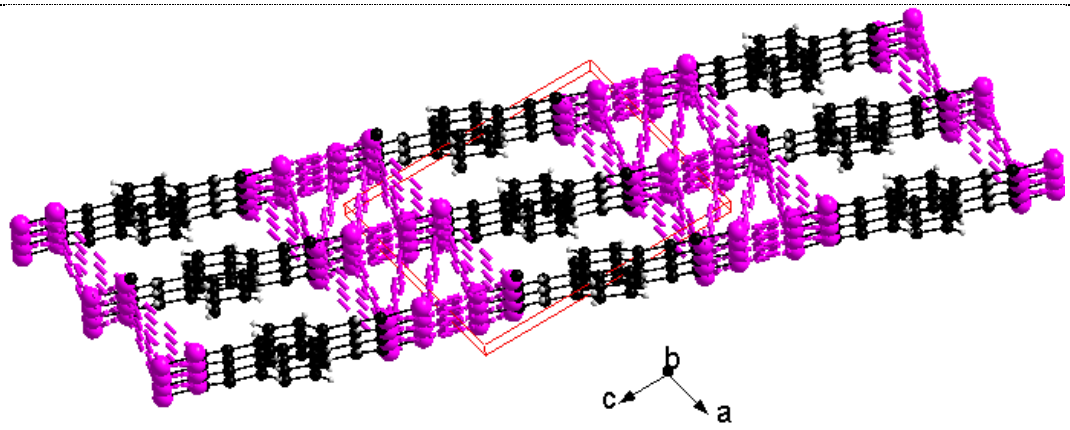
b)

Figure 2.52. a) Torsion de la molécule d'un angle de 20,03° ; b) conformation trans des subtituants vinyliques

L'analyse structurale révèle une structure bidimensionnelle dans laquelle les molécules sont arrangées en feuillet. Il n'existe aucune interaction de type π-π ou π-stacking dans cette structure car les molécules sont organisées en « arêtes de poissons » et sont décalées. Les interactions dominantes sont les liaisons halogène qui, comme dans le cas du *p*-BIA, sont à l'origine de la ségrégation des régions polarisables et non polarisables des molécules. Ainsi, un feuillet est constitué d'une alternance de chaînes 1D d'halogènes, liés entre eux par des liaisons halogène, et des files de cœur de molécules (Figure 2.53).



a)

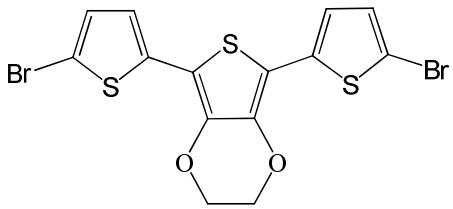


b)

Figure 2.53. Structure cristalline du composé 10 : a) Organisation du type « arête de poisson» des molécules; b) Réseau de liaisons halogène

Enfin, la molécule **23** de 5,5''-dibromo-3',4'-éthylènedioxy-2,2' :5',2''-terthiophène (BrTETBr) préparée au laboratoire pour la synthèse de polymères conjugués a également été

employée comme espaceur potentiel (Figure 2.54).[65] Ce composé cristallise dans une maille orthorhombique dans le groupe d'espace *P*cab (Tableau 2.6).



23

Figure 2.54. Molécule de BrTETBr

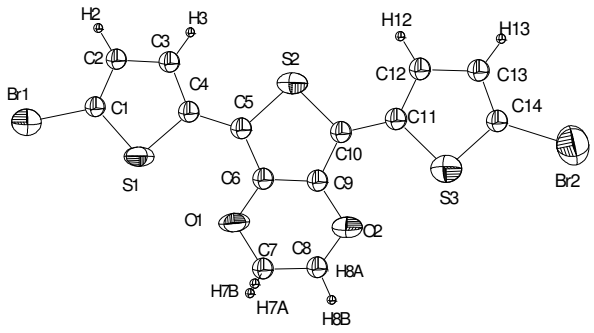
5,5''-dibromo-3',4'-éthylènedioxy-2,2' :5',2''-terthiophène (BrTETBr)	
Orthorhombique Pcab a = 11.5348(9) Å b = 12.334(3) Å c = 22.081(3) Å V = 3141.47(91) Å^3 R_1 = 0.0653 3607 réflexions uniques 190 paramètres	

Tableau 2.6. Données cristallographiques et représentation ORTEP de l'unité asymétrique

Dans cette structure bidimensionnelle, les deux liaisons halogènes de type II (3,824(1)Å ; (C-Br…Br) = 177,729(231)°; (Br…Br-C) =75,295(254)° et 3,597(1)Å ; (C-Br…Br) = 174,122(263)° ; (Br…Br-C) = 79,073(224)°) sont à l'origine de l'arrangement en zigzag des molécules. Il est à noter que les molécules sont parfaitement planes (Figure 2.55).

[65] a) M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J. Ackermann, J. Roncali, *Chem. Eur. J*., **2005**, *11*, 3742 ; b)Y. Zhu, M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc*., **2000**, *122,* 10121

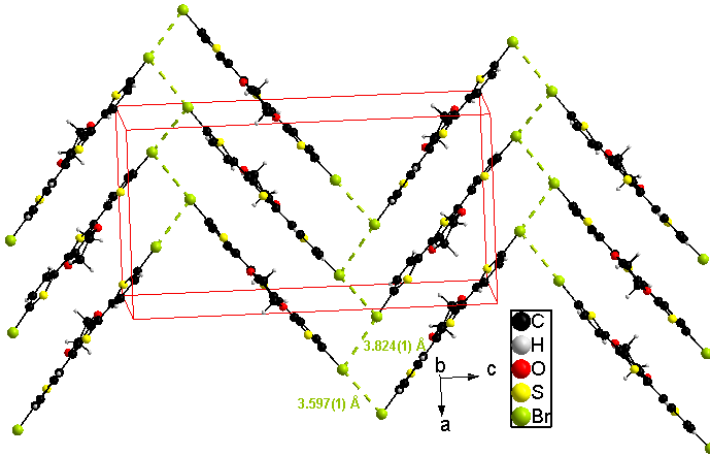


Figure 2.55. Réseau de liaison halogène de type II dans la molécule de BrTETBr

III.1.2.b. Synthèse

La synthèse du produit **9** est réalisée à partir du composé **8** obtenu par formylation du 9,10-dibromoanthracène (Figure 2.56).[66] Le protocole utilisé est identique à celui adopté pour l'obtention du *p*-BIB (*Cf* II.1.1) et consiste donc en une réaction de Wittig sur l'intermédiaire **8** suivie d'une élimination des iodes en milieu basique. Le produit final est purifié par chromatographie sur gel de silice et cristallise sous la forme de fines aiguilles brunes.

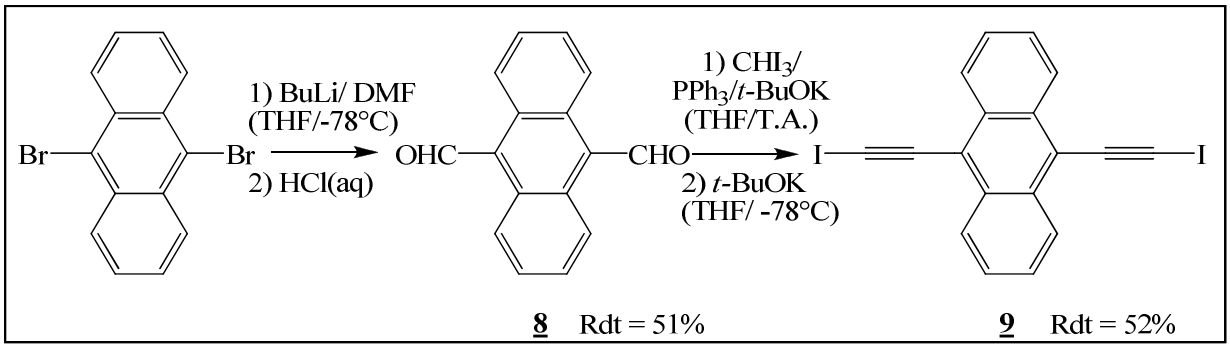


Figure 2.56. Synthèse du 9,10-bis(iodoéthynyl)anthracène (**9**)

La molécule **10** est préparée par réaction du type Horner–Wadsworth–Emmons (HWE) à partir du diéthyle diiodométhylphosphonate (Figure 2.57). Ce dernier est obtenu *in situ* par déprotonation puis iodation du diéthyl iodométhylphophonate. La déprotonation est réalisée par le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium (LiHMDS) et l'agent iodant est l'iodure de HMDS lui-même issu de la iodation du sel de lithium précédent avec le diiode. Plusieurs

[66] N. Kuhnert, A. Lopez-Periago, G. M. Rossignolo, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 524

travaux concernant la synthèse de 1,1-diiodoalcènes ont établi différentes voies de synthèse qui s'avèrent plus ou moins efficaces selon la nature des substituants. Selon la littérature, le chemin réactionnel donnant accès au meilleur rendement dans le cas d'un groupement phényl, est celui que nous venons de décrire.[67,68] Cette molécule est un intermédiaire réactionnel de la synthèse du *p*-BIB mais elle n'a pu être isoler.

Après filtration sur gel de silice, le produit final cristallise après évaporation lente d'une solution de dichlorométhane sous forme de parallélépipèdes jaune pâle.

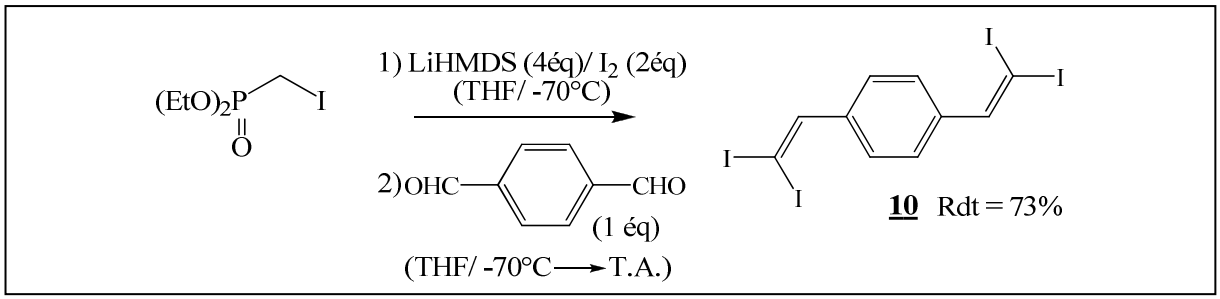


Figure 2.57. Synthèse du 1,4-bis(2,2-diiodovinyl)benzène

III.1.3. Molécules neutres courtes et/ou non aromatique

III.1.3.a. Intérêts

Nous nous sommes par la suite intéressés à des espaceurs plus courts représentés en Figure 2.58. Plus particulièrement, les molécules de tétraiodoethylène (TIE) et de diiodoacétylène (DIA) ont été engagées dans des expériences d'électrocristallisation car elles ont prouvé leur capacité à s'intégrer dans des systèmes ternaires.[34,39,40] La molécule de diiodobutadiyne **11** a également été synthétisée. Sa chaîne carbonée plus longue que celle des deux molécules précédentes permettrait d'accroître la taille du réseau en augmentant la distance inter-clusters.

De plus, l'absence de cycle aromatique dans ces trois molécules pourrait permettre la formation d'un réseau de liaisons halogène de plus haute dimensionnalité en supprimant l'interaction benzène/cluster.

[67] B. Bonnet, Y. Le Gallic, G. Plé, L. Duhamel, *Synthesis*, **1993**, 1071
[68] J-M. Cloarec, A. B. Charrette, *Org. Lett*., **2004**, *6(25)*, 4731

Enfin, malgré l'absence de résultats constatée dans la littérature avec le 1,4-diiodobenzène en tant qu'espaceur avec des anions halogénés,[40] nous avons tenté des expériences d'électrocristallisation avec cette molécule. En effet, il est envisageable que l'interaction I···NC soit suffisamment forte pour générer un réseau de liaisons halogène.

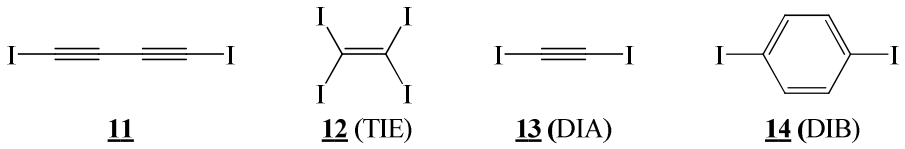


Figure 2.58. Espaceurs courts visités

III.1.3.b. Synthèse

Le diiodobutadiyne **11** est synthétisé à partir du 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiyne commercial selon le protocole décrit dans la littérature.[69] La réaction consiste en une déprotection des groupements TMS par $AgNO_3$ suivie d'une iodation par la NIS (Figure 2.59).

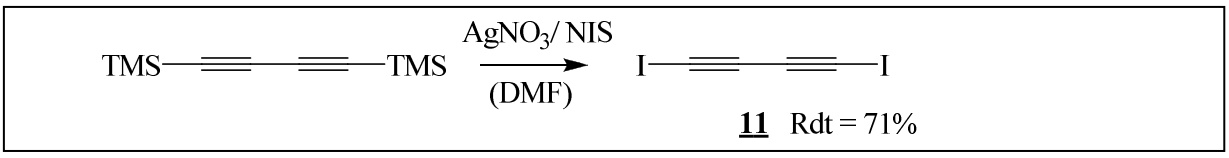


Figure 2.59. Synthèse du diiodobutadiyne

Le diiodoacétylène est disponible au laboratoire. Les autres espaceurs utilisés sont disponibles commercialement.

III.1.4. Dérivés étendus du *p*-BIB

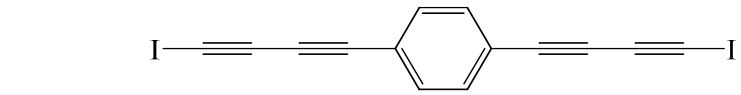
III.1.4.a. Intérêts

Notre stratégie s'est ensuite orientée vers la synthèse de molécules étendues, conjuguées et dihalogénées dont le motif central est analogue au *p*-BIB (Figure 2.60).Le *p*-

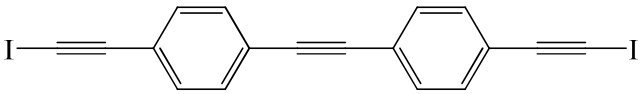
[69] L. Luo, C. Wilhelm, A. Sun, C. P. Grey, J. W. Lauher, N. S. Goroff, *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 7702

BIB étant jusqu'à présent le seul espaceur inséré dans un sel de radicaux cations en présence du cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, nous pouvons penser que certaines caractéristiques de la molécule de *p*-BIB sont nécessaires à l'obtention d'une phase ternaire. Ainsi, les cibles considérées sont, à l'image du *p*-BIB, symétriques, linéaires, aromatiques et conjuguées et les atomes d'iode terminaux sont liés à un carbone hybridé sp. Parmi les molécules envisagées, le composé **20** n'a pas pu être obtenu.

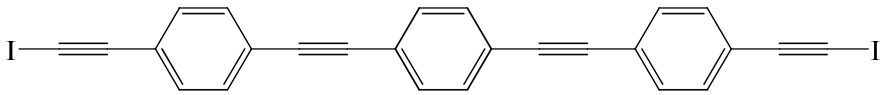
L'exploration du système $[BDT\text{-}TTP]_m[Re_6S_{4+n}Cl_{4-n}Cl_6]\bullet(CH_2Cl_2)_x$, dont l'architecture bidimensionnelle est conservée qu'elle que soit la charge nette du cluster anionique, met en évidence l'importance de la densité de charge dans le sous-réseau anionique et son influence sur les propriétés électroniques des matériaux.[51] L'insertion d'espaceurs de grande extension spatiale en lieu et place du dichlorométhane peut induire une dilution de la charge anionique dans le sous-réseau et affecter ainsi la structure électronique du sel. Ainsi, la densité de charge anionique pourrait être modulée par la taille de l'espaceur organique.



16



18



20

Figure 2.60. Dérivés étendus du *p*-BIB envisagés

III.1.4.b. Synthèse

Le couplage de Sonogashira du triméthylsilylacétylène sur le *p*-BIB **1** conduit à la formation du 1,4-bis((trimethylsilyl)buta-1,3-diynyl)benzène **15**. Ce composé est décrit dans la littérature mais synthétisé selon une autre méthode.[70] Le 1,4-bis(iodobuta-1,3-

[70] A. L. K. Shi Shun, E. T. Chernick, S. Eisler, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem*, , **2003**, *68*, 1339

diynyl)benzène **16** est ensuite obtenu après déprotection des groupements TMS par $AgNO_3$ suivie d'une iodation à la NIS (Figure 2.61).

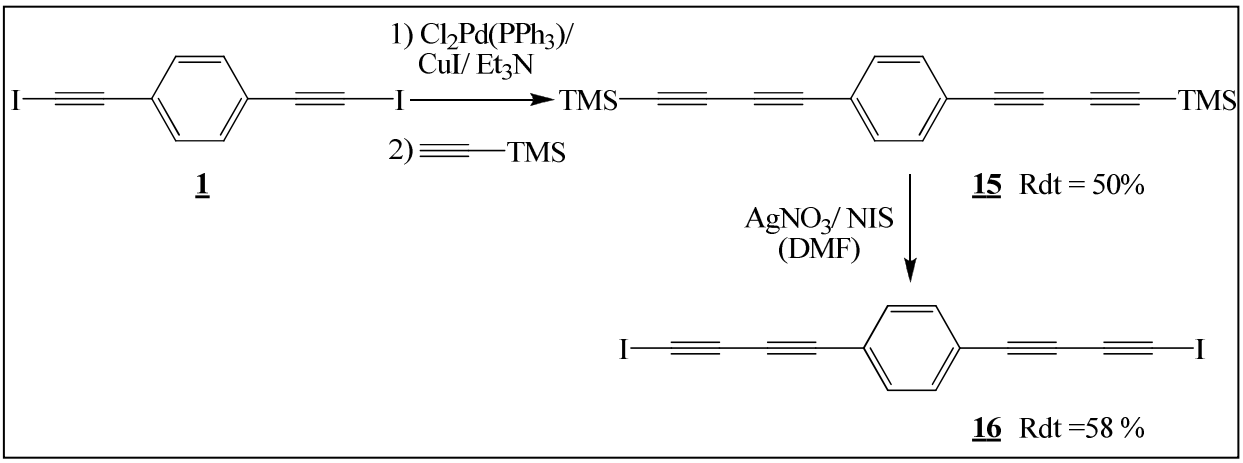


Figure 2.61. Synthèse du 1,4-bis(iodobuta-1,3-diynyl)benzène

Le composé **18** est également préparé par couplage de Sonogashira du composé **6** sur le composé **2** suivi d'une déprotection et d'une iodation en milieu basique. La synthèse de l'intermédiaire **17** est décrite dans la littérature selon une autre méthode (Figure 2.62).[71]

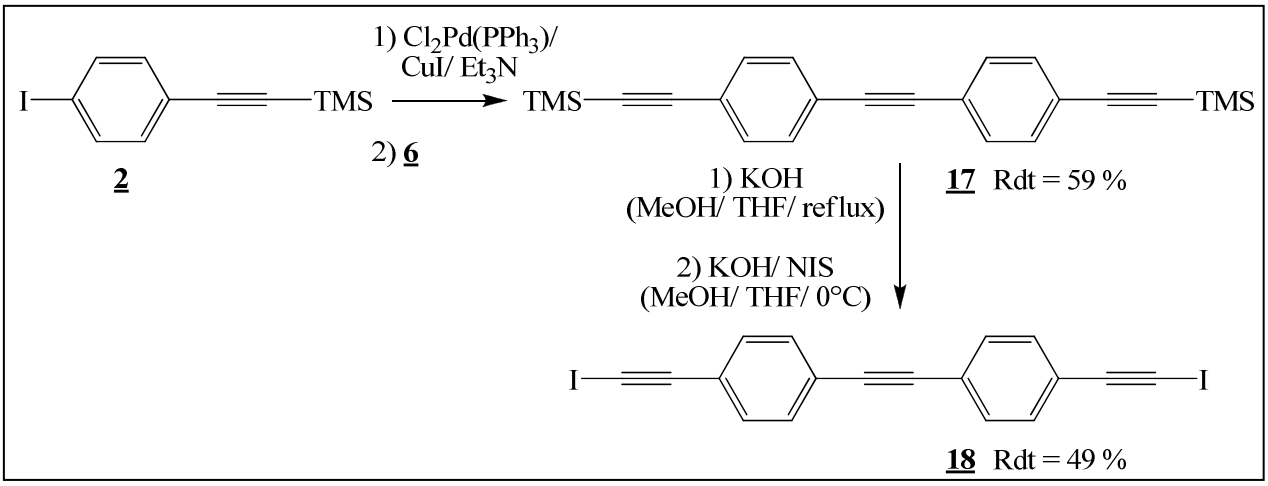


Figure 2.62. Synthèse du 4,4'-Di(iodoéthynyl)tolane

La synthèse de l'intermédiaire **19** a été réalisée selon le protocole précédent et conformément à la littérature.[72] L'étape de déprotection/ iodation s'est révélée infructueuse

[71] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.,* **2002**, *8*,1424
[72] A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14474

quelquesoit la méthode utilisée. Ainsi, après avoir tenté une réaction « one pot » avec $AgNO_3$ et la NIS selon les protocoles décrits précédemment, nous nous sommes orientés vers une réaction en deux étapes. Cette méthode alternative consiste à déprotéger les groupements TMS en milieu nucléophile par réaction avec KOH à reflux dans le méthanol ou avec TBAF dans le THF à froid. Cette étape est suivie de la iodation en milieu basique. Le composé **20** n'a pas pu être obtenu (Figure 2.63).

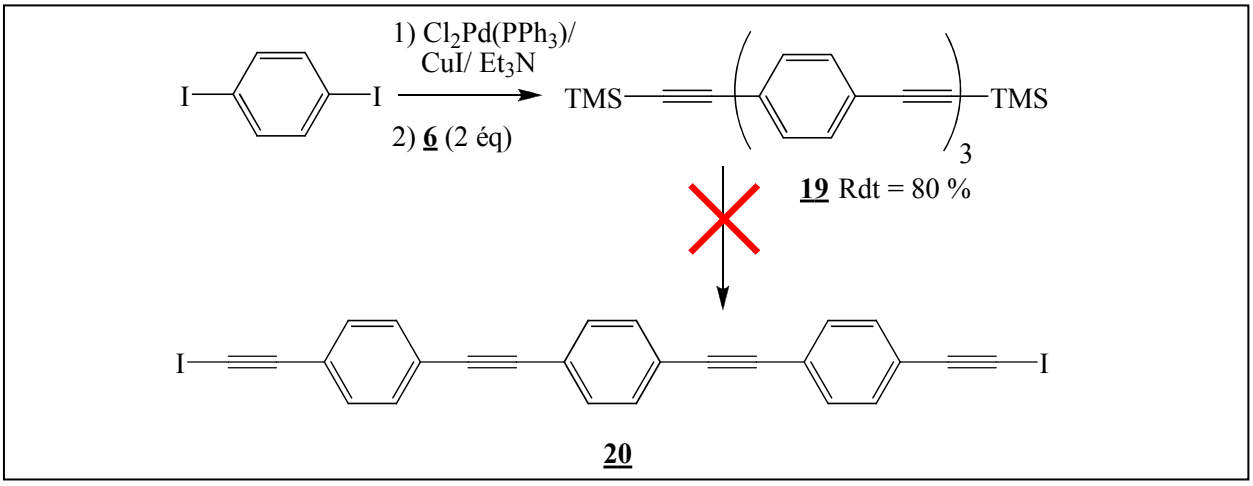


Figure 2.63. Synthèse envisagée du 1,4-bis((4-((iodoéthynyl)phényl)éthynyl)benzene

III.1.5. Dérivé perfluoré du *p*-BIB

III.1.5.a. Intérêts

Le dérivé perfluoré du *p*-BIB **22** a également été exploité pour tenter de former une phase ternaire. D'une part, les groupements fluors renforcent le caractère donneur de liaison halogène des atomes d'iode terminaux. Il est concevable que la liaison halogène I···NC soit, dans ce cas, suffisamment forte pour dominer l'interaction du cluster et du cycle benzénique et contraindre le système à une polymérisation 2D ou 3D.

Par ailleurs, la présence des quatre atomes de fluor autour du benzène pourrait perturber l'assise du cluster sur le cycle benzénique.

III.1.5.b. Synthèse

La synthèse du 1,2,4,5-tétrafluoro-3,6-bis(iodoéthynyl)benzène (TFBIB) **22** a été conduite selon le protocole fourni par Hiroshi Yamamoto et qui consiste en une réaction de

Sonogashira du triméthylsilylacétylène sur le 1,4-dibromo-tetrafluorobenzène suivie d'une déprotection et d'une iodation (Figure 2.64).

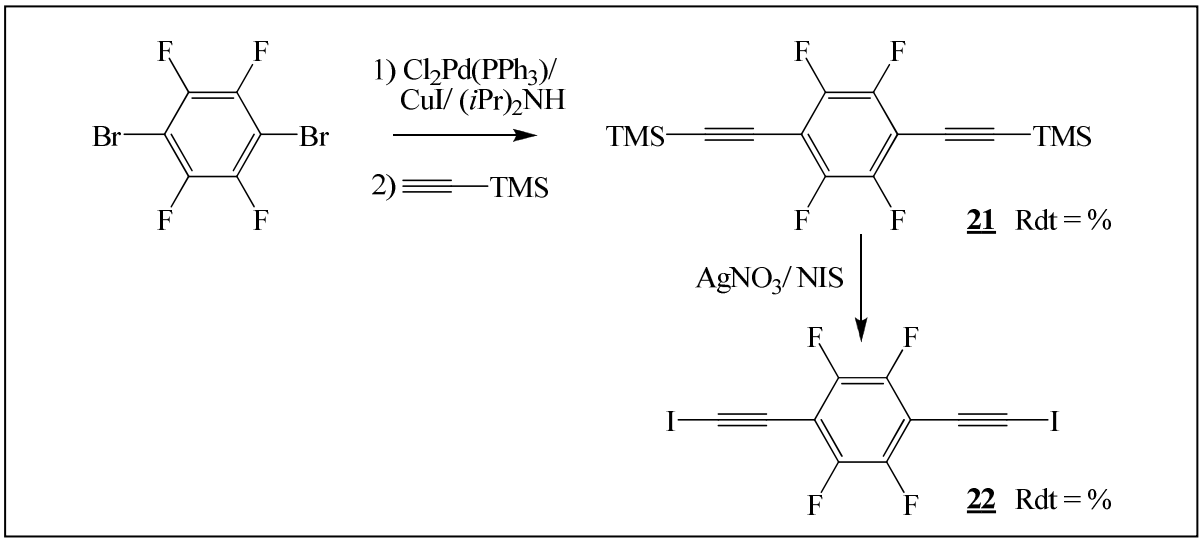
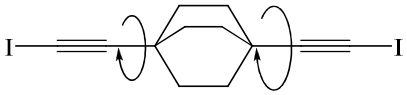


Figure 2.64. Synthèse du 1,2,4,5-tétrafluoro-3,6-bis(iodoéthynyl)benzène (TFBIB)

III.1.6. Cas particulier du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BIBco)

Actuellement, un intérêt grandissant est porté à l'élaboration de nanomachines moléculaires. En particulier, le groupe de M. Garcia Garibay étudie le mouvement dynamique des gyroscopes moléculaires porteurs d'un groupement phényl ou bicyclo[2,2,2]octane (Bco).[73] L'effort dans notre groupe porte sur la mise en place d'organisations de ces gyroscopes à l'état solide susceptibles de promouvoir un mouvement corrélé de l'ensemble des rotors. L'auto-assemblage supramoléculaire s'annonce en effet comme une opportunité attrayante d'organiser ces molécules à l'état solide. Dans ce contexte, la molécule **24** de 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BIBco) a été synthétisée au laboratoire dans le cadre de travaux de thèse sur ce sujet (Figure 2.65).[74]



24

Figure 2.65. Molécule de 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane

[73] T-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia Garibay, *Acc. Chem. Res*. **2006**, *39*, 413
[74] C. Lemouchi, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2010

Cette molécule, de même « gabarit » que le *p*-BIB, pourrait être intégrée en tant qu'espaceur dans un système ternaire. L'intérêt d'un tel système serait double. D'une part, on peut penser que l'encombrement stérique généré par le cœur bicyclo[2,2,2]octane de la molécule et défavorable à l'emboîtement cluster/rotor pourrait induire à la formation de chaînes halogénées polymériques dans les trois dimensions de l'espace. D'autre part, il serait particulièrement intéressant d'étudier la dynamique d'un tel système. En effet, les espaceurs « bloqués » par liaisons halogène linéaires entre deux clusters disposeraient d'un espace libre suffisant pour permettre la rotation (flipping). L'organisation de ces gyroscopes à l'état cristallin permettrait d'étudier le mouvement global généré par ces molécules.

III.2. Choix du cluster

Le choix du cluster est également un paramètre intéressant à prendre en compte dans le système ternaire. En effet, l'orientation du réseau de liaisons halogène est étroitement liée à la nature des ligands apicaux. Notre choix s'est essentiellement porté sur les clusters $(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ et $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$.

III.3. Choix du donneur

L'obtention de nouveaux systèmes ternaires incorporant un cluster anionique peut également être envisagée en optant pour une plus grande variété de donneurs. Nous avons montré que l'organisation des molécules de donneurs dans le système $[EDT\text{-}TTF]_8[p\text{-}BIB][Re_6Se_8(CN)_6]$ est étroitement liée à l'organisation du réseau anionique hybride organique/inorganique. D'une part, la nature du dérivé du TTF peut modifier l'arrangement des piles de donneurs, les énergies d'interaction et par conséquent la conductivité du sel. D'autre part, un changement de donneur pourrait entraîner des variations dans la structure du réseau hybride organique/inorganique.

Notre choix s'est porté sur le TTF, le BDT-TTP, le BEDT-TTF et l'EDT-TTF-I_2.

Le choix du BDT-TTP s'inscrit dans la lignée des travaux menés au laboratoire concernant la série de sels de $[BDT\text{-}TTP]_m[Re_6S_{4+n}Cl_{4-n}Cl_6].(CH_2Cl_2)x$ (n=1-3) développée en

partie *I.3.1.a*.[51] Parmi ces sels de topologie identique, la structure de bande de la phase *β*-[BDT-TTP]$_8$[$Re_6S_7Cl_7$]$\cdot(CH_2Cl_2)_4$ est affectée par des modifications à l'interface organique/inorganique liées à la charge anionique du cluster. L'échange des molécules de solvant, qui comblent les espaces vides de la structure cristalline, par des molécules de forme et de taille différentes pourrait modifier la topologie de la maille et par là même la surface de Fermi. Il est donc désirable d'insérer un espaceur dans cette structure à la place des molécules de solvant.

L'exploration de systèmes ternaires avec le donneur EDT-TTF-I_2 fait suite aux sels de cations radicaux obtenus avec des dérivés iodés du TTF électrocristallisés en présence du cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$.[31] L'étude de la structure et du réseau de liaisons halogène de ces sels a été évoquée en partie *I.2.2.* L'obtention de système ternaire avec ces donneurs halogénés pourrait donner lieu à une organisation structurale différente. En effet, le fait que donneur et espaceur soient tous les deux porteurs de groupements halogénés laisse envisager de multiples possibilités de liaisons halogène avec le cluster hexacyané. Il serait en l'occurrence intéressant d'étudier les interactions à l'interface organique/ inorganique ainsi que la compétition ou la cohésion entre donneur et espaceur.

III.4. Electrocristallisation

Les expériences d'électrocristallisation de dérivés du TTF et de clusters de rhénium en présence des différentes molécules neutres halogénées répertoriées dans le tableau 2.7 ont été réalisées dans différentes conditions de solvant, de température et/ou de courant. En particulier, tous les espaceurs ont été engagés dans des expériences d'électrocristallisation avec l'EDT-TTF et le cluster hexa-cyané.

La majorité de ces expériences a conduit à l'obtention de produits cristallins noirs. Cependant, la taille ou la qualité insuffisante des monocristaux voire l'absence de monocristaux n'a pas permis d'identifier toutes les phases obtenues. Les conditions expérimentales des expériences ayant fourni des monocristaux exploitables pour être analysés par diffraction RX sur monocristal sont regroupées dans le Tableau 2.8. Les conditions de température varient de 25 à 30°C et le courant de 0,2 à 0,5 µA. Les résultats plus complets de ces expériences sont reportés en Annexe B. Trois phases différentes nommées **A**, **B** et **C** sont obtenues, les deux premières font intervenir des donneurs EDT-TTF et la troisième le donneur

BEDT-TTF. Chacune de ces phases binaires a été obtenue à plusieurs reprises avec, à chaque fois, un espaceur halogéné différent présent dans le milieu réactionnel. Ainsi, parmi les cristaux isolés aucune phase ternaire incorporant un espaceur organique n'est identifiée.

Néanmoins, tous les systèmes conduisant à une phase cristalline « non exploitable » méritent d'être davantage explorés, en vue de l'obtention de monocristaux de qualité suffisante pour être analysés par diffraction RX sur monocristal. L'ajustement des paramètres de l'électrocristallisation (température, densité de courant, nature des solvants et/ou leur proportion) permet de modifier la croissance des cristallites. Ainsi, il est important de noter que l'électrocristallisation de l'EDT-TTF en présence du cluster $(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ et du dérivé perfluoré du *p*-BIB (**22**) fournit des cristaux de morphologie différente mais trop petits pour être analysés. Un ajustement des conditions d'électrocristallisation devrait permettre d'obtenir des cristaux plus volumineux. Notons par ailleurs que l'électrocristallisation du BDT-TTP avec l'anion $[Re_6S_7Cl_7]^{3-}$ en présence de *p*-BIB a conduit à la phase β-[BDT-TTP]$_8[Re_6S_7Cl_7]\cdot(CH_2Cl_2)_4$ décrite dans la littérature.

Par ailleurs, l'électrocristallisation de l'EDT-TTF et du cluster hexa-cyané en présence de *p*-BIB (**1**) dans des conditions de température et de courant identiques à celles utilisées pour générer les cristaux de la phase ternaire mais dans des conditions de solvants différentes conduit à la formation de cristaux dans lesquels la molécule neutre n'est pas présente. Ce résultat illustre à quel point l'obtention d'un système ternaire est sensible aux conditions expérimentales.

Enfin, on peut noter que l'expérience d'électrocristallisation de la phase ternaire réalisée en présence d'un deuxième espaceur, le BIBco (**23**) aboutit également à une phase binaire. Cette expérience avait été menée dans le but de provoquer l'insertion du gyroscope dans le système. De fait, aucun des deux espaceurs n'est intégré dans la structure ce qui tend à prouver que toute perturbation du système engendre des modifications dans la cristallisation du composé.

Ces résultats rendent compte de la difficulté et du nombre important de paramètres à considérer pour l'obtention d'une phase ternaire.

On peut également remarquer que l'obtention des phases **A** et **B** semble liée aux conditions de solvant puisque la phase **A** est obtenue de façon systématique pour des

expériences réalisées dans un mélange de solvant acétonitrile (MeCN)/ tétrahydrofurane (THF) et la phase **B** lorsque le solvant est un mélange chlorobenzène (CB)/ méthanol (MeOH).

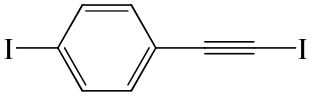
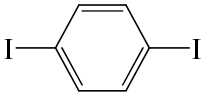
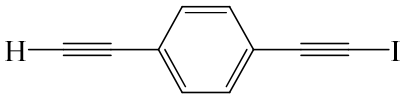
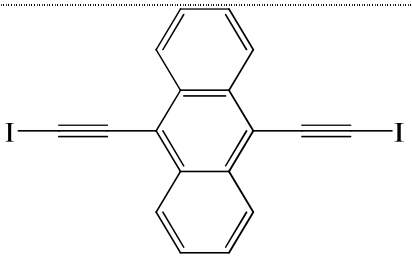
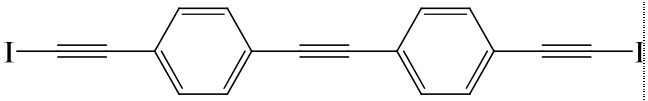
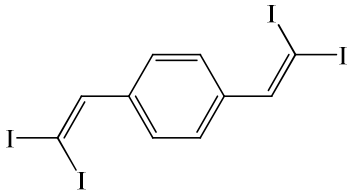
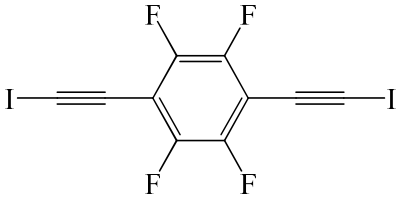
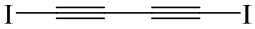
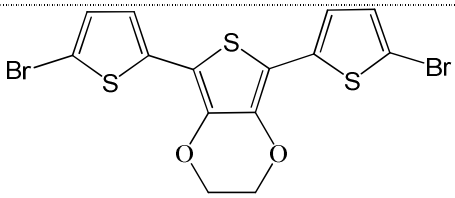
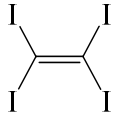
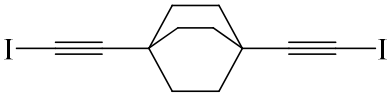
N°	Molécule neutre	N°	Molécule Neutre
1		**13**	
3		**14**	
7		**16**	
9		**18**	
10		**22**	
11		**23**	
12		**24**	

Tableau 2.7. Inventaire des molécules neutres halogénées

Donneur	Cluster	Espaceur	Solvants	Phase
EDT-TTF	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$	**3**, **10**, **14**, **23**, **24**, (**24**+**1**)	MeCN/ THF	**A**
EDT-TTF	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$	**24**, **13**, **1**	MeOH/ CB	**B**
BEDT-TTF	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$	**1**, **23**	MeCN/ THF	**C**

Tableau 2.8. Conditions d'obtention de trois phases cristallines à partir de différents espaceurs

Les phases **A** et **B**, formulées $(EDT\text{-}TTF)_n[Re_6Se_8(CN)_6](solv)_x$ vont être détaillées dans la partie suivante. La phase **C** de formulation $(BEDT\text{-}TTF)_3[Re_6Se_8(CN)_6]$, se révèle à la fois désordonnée et maclée et sa structure ne sera pas discutée dans ce manuscrit.

IV. Catalyse de la cristallisation de nouveaux binaires en présence d'espaceurs halogénés

A notre connaissance, les phases binaires **A**, **B** et **C** ne sont pas répertoriées dans la CSD et ne sont pas évoquées dans la littérature. Par ailleurs, il est important de souligner que ces phases ont été exclusivement obtenues en présence d'un espaceur neutre halogéné. Autrement dit, les expériences d'électrocristallisation réalisées dans les mêmes conditions expérimentales avec uniquement le cluster anionique et le donneur (BEDT-TTF ou EDT-TTF) comme réactif n'ont pas produit de cristaux. La croissance cristalline est modifiée par la présence de l'espaceur qui joue le rôle d'un catalyseur.

IV.1. Phase A : $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](ACN/THF)_x$ et transition de phase

La phase A cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace P2/m. L'enregistrement a été réalisé à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles. Une partie des données cristallographique sont regroupées dans le Tableau 2.9. L'unité asymétrique comprend deux demi-clusters ainsi que 4 molécules d'EDT-TTF indépendantes et des molécules de solvant très désordonnées. La formulation de ce composé est donc $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](ACN/THF)_x$.

Deux molécules de solvant (acétonitrile et THF) sont bien identifiées dans la structure. Leur géométrie est très approximative en raison du désordre important sur ces molécules. Les

atomes d'hydrogène n'ont pas été ajoutés pour la même raison. Les deux molécules se répartissent de façon successive dans les couches anioniques, autrement dit la molécule d'acétonitrile se place entre deux clusters d'une même couche tandis que les molécules de THF occupent les espaces entre les clusters des couches anioniques supérieures et inférieures (Figure 2.67). D'autres molécules de solvant sont présentes dans la structure mais il n'a pas été possible de les identifier dans leur intégralité d'où la présence d'un fragment C-C, qui correspond à une molécule d'acétonitrile, et d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau.

Phase A : $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](ACN/THF)_x$ (T = 293K)

Monoclinique P2/m

a = 12.8194(5)Å

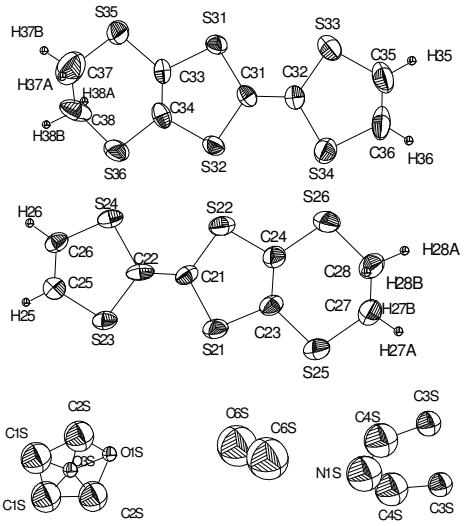
b = 34.262(5)Å β = 111.495(6)°

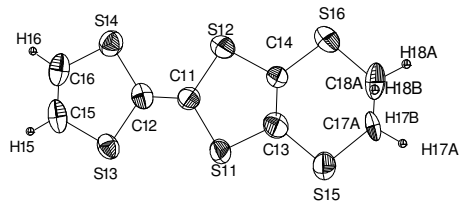
c = 14.478(2)Å

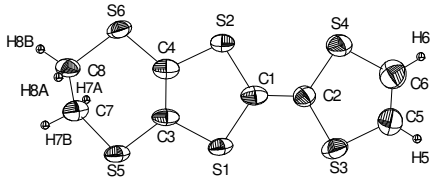
V = 5916.73(14)Å^3 R_1 = 0.0508

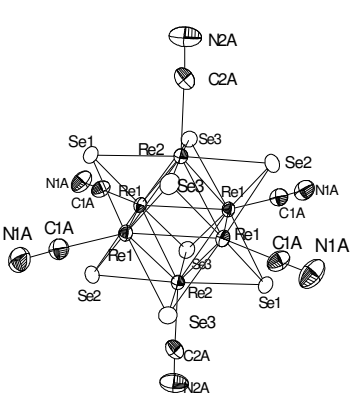
26286 réflexions uniques

668 paramètres









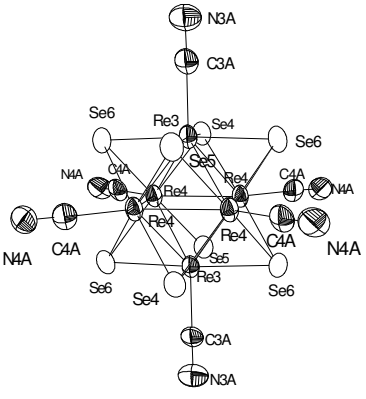


Tableau 2.9. Données cristallographiques et représentation des molécules de l'unité asymétrique

Les molécules de donneurs s'arrangent selon un plan de type β. Les atomes d'hydrogène des ponts éthylènedithio sont engagés dans des liaisons hydrogène avec les groupements cyano du cluster. D'éventuelles liaisons hydrogène pourraient exister avec les molécules de solvants mais ne peuvent être identifiées avec certitude en raison du désordre de ces dernières. (Figure 2.66)

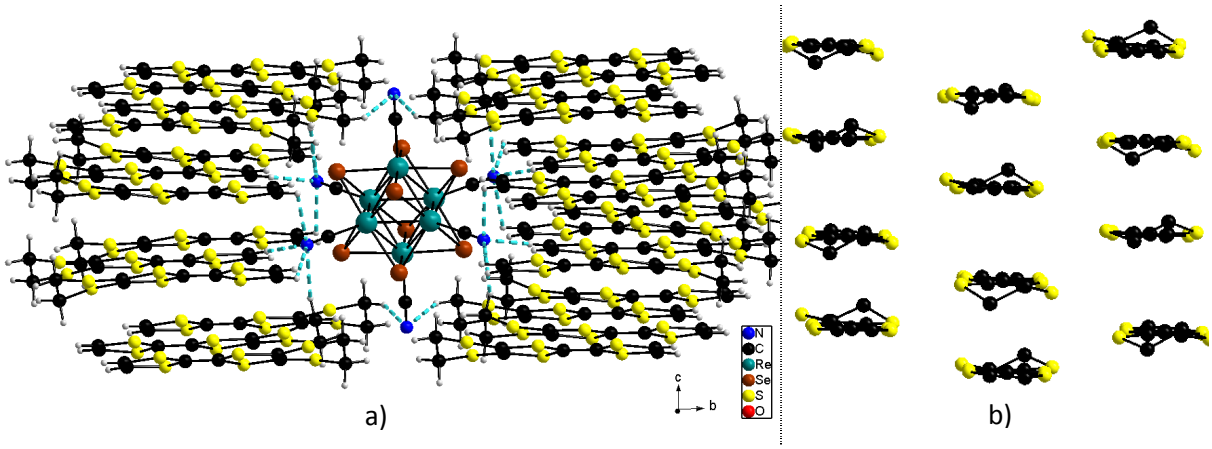


Figure 2.66. a) Réseau de liaisons hydrogène ; b) Empilement de type β des donneurs

Afin de réduire le désordre des molécules de solvant nous avons envisagé de réaliser un enregistrement à basse température. A partir de 200 K, les réflexions de Bragg s'élargissent et leur intensité diminue. Ceci est dû à des déformations internes qui proviennent très probablement du désordre important. Ces déformations peuvent être « contrôlées » en appliquant une petite pression hydrostatique. Il a en effet été montré qu'un cristal déposé dans une goutte d'huile de Paratone N subissait, à basse température, une pression de l'ordre de 0,3 kbars.[75] Dans le même esprit la pression induite par la gélification de la graisse à vide enrobant un cristal de le phase κ-(BEDT-TTF)$_2$[Cu(N(CN)$_2$]Cl suffit à restaurer un caractère métallique à température ambiante.[76] Les expériences de diffraction à 100 K à partir d'un cristal déposé dans une goutte d'huile montrent en effet que les taches de Bragg sont alors distinctes les unes des autres. Les paramètres de maille obtenus à cette température sont différents de ceux à basse température et cette transition de phase sous une faible pression hydrostatique s'accompagne d'une baisse de symétrie puisque le système devient triclinique à basse température. Cette transition de phase peut être qualifiée de second ordre en raison de l'absence d'une discontinuité des paramètres de maille à la transition. Par ailleurs, le

[75] J. E. Schirber, D. L. Overmeyer, K. D. Carlson, J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, H. A. Charlier, B. J. Love, D. M. Watkins, G. A. Yaconi, *Phys. Rev. B,* **1991**, *44*, 4666
[76] H. Kobayashi, K. Bun, A. Miyamoto, T. Naito, R. Kato, A. Kobayashi, J. M. Williams, *Chem. Lett.*, **1991**, *20*, 1991

phénomène est réversible car le cristal conserve les mêmes paramètres de maille à basse température et à température ambiante après plusieurs cycles de refroidissement.

Il est important de noter que la structure de la phase obtenue à basse température (phase A') présente une macle. Il s'agit d'une macle secondaire liée à la transition de phase et qui explique la baisse de symétrie du réseau. La baisse de température et/ ou la pression a induit des déplacements atomiques légers mais qui conduisent tout de même à une perte de symétrie. Les domaines équivalents sont reliés entre eux par une opération de symétrie de la phase haute température perdue lors de la transformation. Il s'agit en l'occurrence de l'axe de symétrie d'ordre 2 de la maille monoclinique. Il paraît donc logique que le volume de la maille triclinique soit égal à la moitié de celui de la maille monoclinique. L'unité asymétrique comprend un demi-cluster et quatre molécules de donneurs indépendantes (Tableau 2.10).

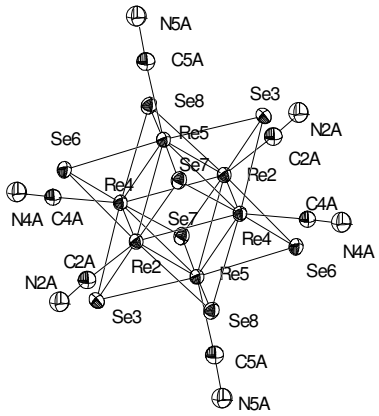
Phase A' : $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](ACN/THF)_x$ (T = 100K)	
Triclinique P-1 a = 12,810(3) Å α = 99,98(2)° b = 14,392(4) Å β = 111.495(6)° c = 18,175(6) Å γ = 110,42(2)° V = 2907,7(14) Å^3 R_1 = 0.0779 79974 réflections uniques 599 paramètres	La représentation des structures moléculaires au sein de l'unité asymétrique est disponible en annexe, et illustrée seulement ici pour un motif cluster : 

Tableau 2.10. Données cristallographiques

Ainsi, les structures cristallines des deux polymorphes sont-elles très semblables ; elles conservent le même arrangement et notamment l'empilement de type β des molécules de donneurs. L'analyse à basse température n'a pas permis de s'affranchir du désordre au niveau des molécules de solvant : seules les molécules d'acétonitrile ont pu être identifiées dans la structure basse température (Figure 2.67).

Malgré les faibles modifications structurales, leurs répercutions sur les propriétés électronique du matériau peuvent être non négligeables. Ainsi, l'étude de la série de sels de cations radicaux pseudo-polymorphes de *β''*-(BEDT-TTF)$_4$(solvant)$_n$[$Re_6Q_6Cl_8$] (Q = S,Se) a mis en évidence qu'une modification structurale peut-être anodine pouvait modifier la structure électronique et donc affecter les propriétés macroscopiques des matériaux.[77]

Nous allons maintenant aborder le cas de la structure cristalline de la phase B.

IV.2. Phase B : (EDT-TTF)$_8$[$Re_6Se_8(CN)_6$](MeOH/CB)$_x$ et effet de pression chimique

L'enregistrement a été réalisé à température ambiante sur un cristal fixé sur une tige de verre avec de la colle. L'analyse des réflexions de Bragg montrent que le cristal est maclé. La phase cristallise dans une maille triclinique dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de la phase A'. Les structures cristallines sont très semblables et diffèrent essentiellement par la nature des molécules de solvant (Figure 2.67). L'unité asymétrique comprend un demi-cluster et quatre molécules d'EDT-TTF de sorte que le composé est également formulé (EDT-TTF)$_8$[$Re_6Se_8(CN)_6$](MeOH/CB))$_x$. Les molécules de chlorobenzène (CB) et de méthanol sont désordonnées au même titre que les molécules d'acétonitrile et de THF dans les structures A et A' (Tableau 2.11).

(EDT-TTF)$_8$[$Re_6Se_8(CN)_6$](MeOH/CB)$_x$	
Triclinique P-1 a = 12,842(2) Å α = 101,782(11)° b = 14,595(1) Å β= 103,900(14)° c = 18,428(3) Å γ = 109,726(9)° V = 2998,4(7) Å^3 R_1 = 0.0786 135957 réflections uniques 650 paramètres	La représentation des structures moléculaires au sein de l'unité asymétrique est disponible en annexe C

Tableau 2.11. Données cristallographiques

[77] A.Deluzet, R. Rousseau, C. Guilbaud, I. Granger, K. Boubekeur, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 17

Quelle que soit la nature des molécules de solvant insérées dans les structures cristallines, la température ou la pression, l'arrangement cristallin global est conservé dans les trois phases A, A' et B. En revanche, de petites perturbations peuvent être générées soit en exerçant une pression sur le cristal soit en insérant une molécule de solvant plus volumineuse comme le chlorobenzène. Ces modifications légères se manifestent par une perte de symétrie et un maclage du cristal. La pression chimique exercée par la molécule de chlorobenzène est comparable à la pression exercée par l'huile de Paratone et conduit aux mêmes effets.

L'effet de pression chimique interne récemment mis en évidence dans les systèmes δ-(EDT-TTF-$CONMe_2$)$_2$X (X=Br, AsF_6) est à l'origine d'une réduction du gap de Mott.[78] Par ailleurs l'étude réalisée sur la série de sels pseudo-polymorphes β''-(BEDT-TTF)$_4$(solvant)$_n$[$Re_6Se_8Cl_8$] montre également que la nature du solvant influence les propriétés électroniques du matériau même si elle n'affecte que très légèrement la structure cristalline. Il sera donc particulièrement intéressant de compléter ce travail par une analyse comparative des structures électroniques au sein de cette série ainsi que leurs propriétés de conduction. Les mesures de transport sont actuellement en cours.

Il serait par ailleurs intéressant d'étudier le comportement du cristal de la phase B à haute température. On peut en effet penser qu'il subira une transition de phase vers une structure de plus haute symétrie équivalent à la transition de phase A'→A.

L'ensemble de cette discussion est illustré par un schéma en Figure 2.68.

[78] L. Zorina, S. Simonov, C. Mézière, E. Canadell, S. Suh, S. E. Brown, P. Foury-Leylekian, P. Fertey, J-P. Pouget, P. Batail, *J. Mater. Chem*, **2009**, DOI : 10.1039/b906287d

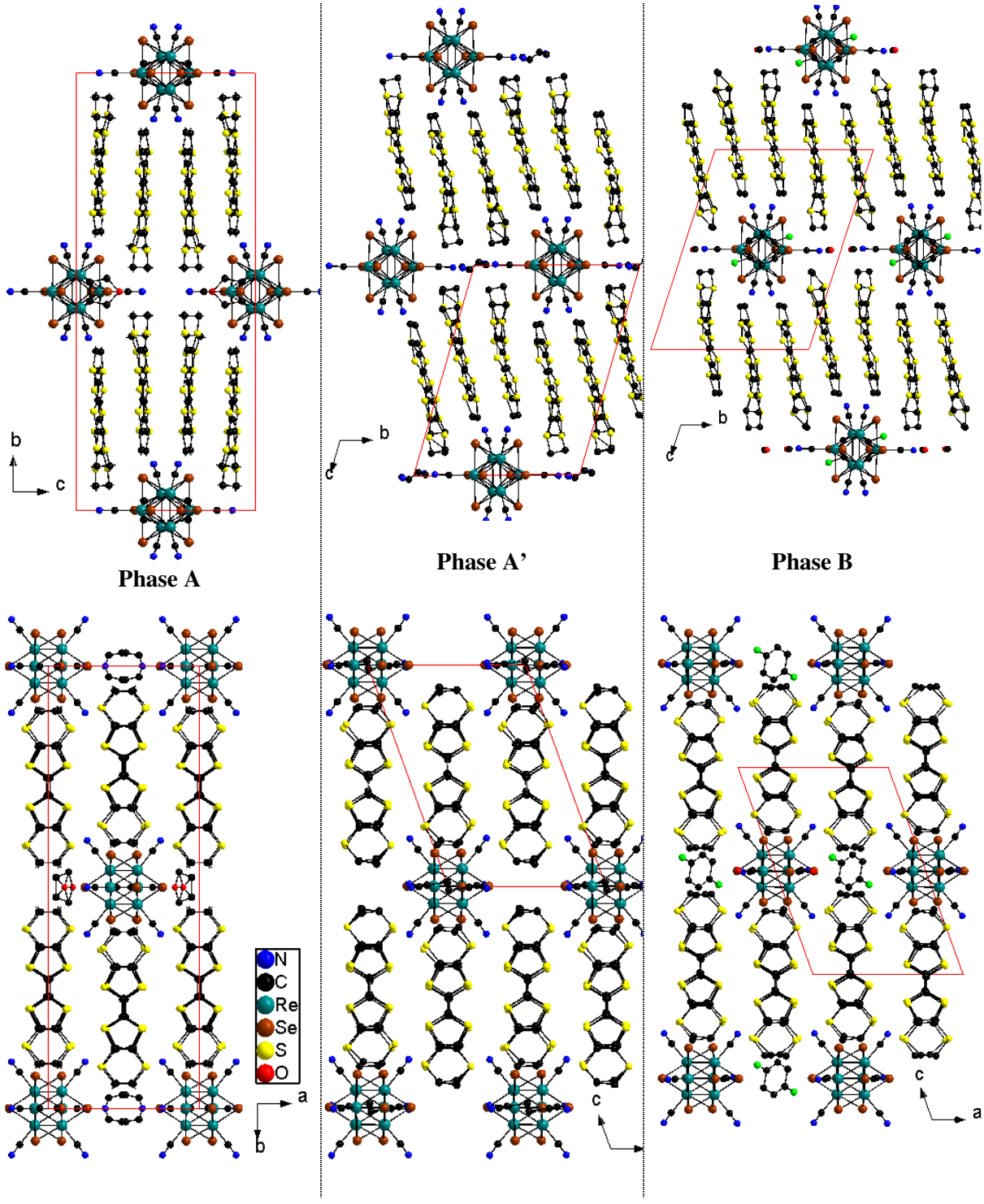


Figure 2.67. Comparaison des arrangements cristallins des phases A, A' et B

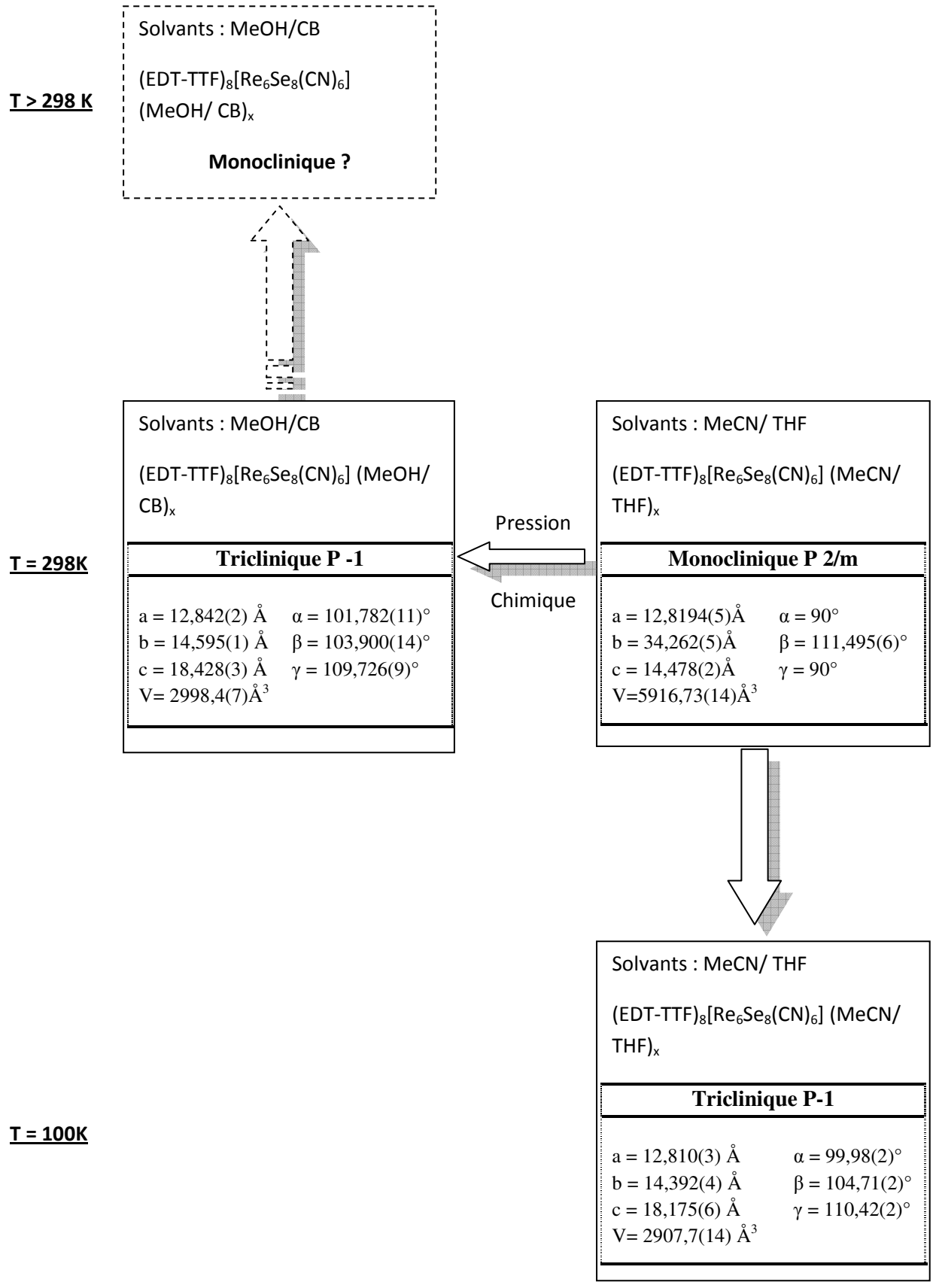


Figure 2.68. Schéma illustrant les relations entre les pseudo-polymorphes $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](solv.)_x$ obtenus pour différents solvants de cristallisation.

IV.3. Charge du cluster

Le dernier point abordé au sujet des phases $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](solv.)_x$ concerne la charge du cluster. En effet, les travaux sur la série de sels obtenus par électrocristallisation de molécules de BDT-TTP en présence de $[Re_6Q_{8-n}Cl_{6+n}]_{n-4}$ ont montré que le cluster de rhénium $[Re_6S_7Cl_7]^{3-}$ était associé à 8 molécules de BDT-TTP.[51] Dans le cas présent, la stoechiométrie du sel est identique et le cluster anionique étant peu différent du cluster chloré, il est donc envisageable que le cluster soit sous sa forme oxydée et donc chargé $3^{-\bullet}$.

Les analyses RPE ont été réalisées par Areta Olariu à l'IPMC (Institute of Physics of Complex Matter) à l'EPFL à Lausanne. La résonance du cluster paramagnétique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-\bullet}$ est attendue à g = 2,51.[16] Le signal devrait alors être observé à 2700 G. La signature du cluster oxydé n'est pas observée sur une gamme de température allant de 10K à température ambiante (Figure 2.69). Par conséquent, le cluster est diamagnétique et chargé 4-.

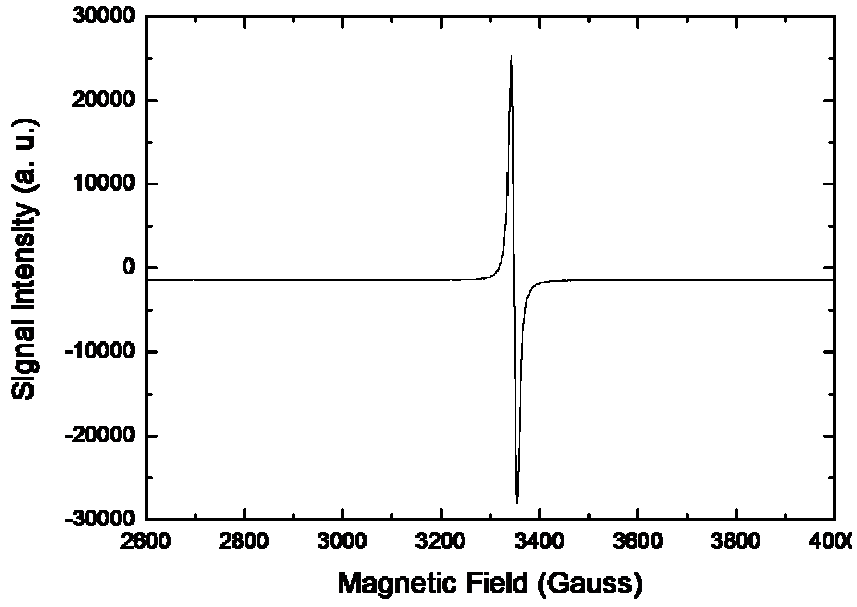


Figure 2.69. Mesures de RPE réalisées sur un monocristal de la phase A à température ambiante

Le suivi de la raie fine relative aux molécules de donneurs sur une gamme de température de 4 à 300 K révèle un comportement intéressant. A basse température, la susceptibilité suit la loi Curie ce qui peut être attribué à des défauts. En revanche, à plus haute température, au dessus de 100 K, la susceptibilité et la largeur de raie augmentent avec la

température. Nous sommes peut-être en présence d'un comportement de type "singulet-triplet", pour lequel on attend un maximum, puis une diminution de la susceptibilité à plus haute température (Figure 2.70)

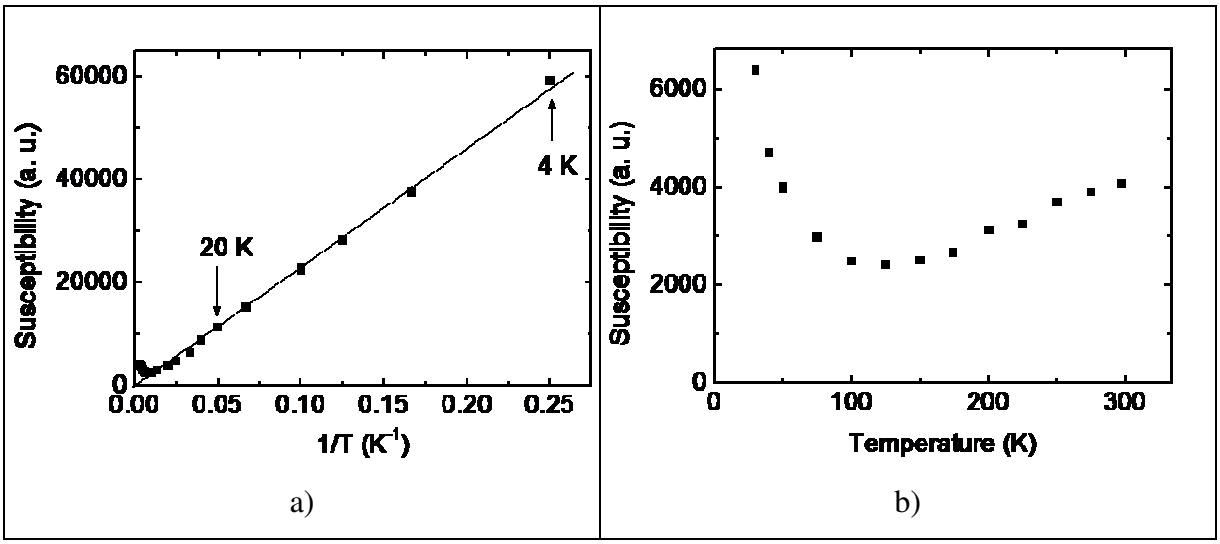


Figure 2.70. Mesures de susceptibilité à basse température (a) et à haute température (b)

V Conclusion

L'association par électrocristallisation du cluster hexa-cyané $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, de molécules d'EDT-TTF et d'une molécule neutre dihalogénée symétrique et conjuguée (*p*-BIB) a conduit à l'obtention d'un sel de radical cation ternaire de formulation $(EDT\text{-}TTF)_8[Re_6Se_8(CN)_6](p\text{-}BIB)$. Ce matériau semi-conducteur présente dans sa structure anionique des chaînes unidimensionnelles basées sur la liaison halogène établie entre les atomes d'iode de l'espaceur halogéné et deux groupements cyano occupant des positions trans du cluster.

D'autres molécules dihalogénées ont été synthétisées, en variant la longueur, le volume ou en introduisant une disymétrie dans le but de créer un réseau de liaisons halogène bi ou tridimensionnels. La modification des interactions à l'interface organique/ inorganique pourrait affecter la structure électronique et diminuer le gap. Le fait qu'aucun autre système ternaire n'ait été obtenu sur le modèle précédent rend compte de la difficulté d'obtenir des cristaux impliquant trois partenaires différents. Ces expériences mettent également en

évidence l'importance des conditions d'électrocristallisation qui peuvent contribuer ou non à la croissance cristalline. Bien que le *p*-BIB semble être le partenaire idéal du cluster hexa-cyané pour établir un sel de radical cation ternaire, d'autres conditions expérimentales sont encore à explorer afin de favoriser la croissance de cristaux pour des systèmes actuellement obtenus à l'état de poudres cristallines.

Les cristaux issus de ces expériences d'électrocristallisation appartiennent à une nouvelle famille de sels pseudo-polymorphes de formulation générale (EDT-TTF)$_8$[$Re_6Se_8(CN)_6$](solv.)$_x$. La cristallisation de ces sels est le résultat d'une catalyse liée à la présence de l'espaceur en solution.

Deux phases, dont l'arrangement structural est quasi identique, ont été identifiées à température ambiante. Dans les deux cas, les piles de donneurs s'organisent selon un mode de type β et sont séparées les unes des autres par les couches de clusters anioniques au sein desquelles se sont intercalées les molécules de solvant. Les deux phases diffèrent essentiellement par la nature des molécules de solvant insérées dans la structure en lieu et place de l'espaceur halogéné. De légères modifications structurales entraînant une perte de symétrie et un maclage du cristal peuvent être induites par l'application d'une pression externe mécanique (effet de la goutte d'huile de Paratone N à basse température) ou par une pression chimique interne (molécule de solvant volumineuse). L'influence de ces perturbations sur la structure électronique et les propriétés de transport de ces sels sera prochainement étudiée.

Références du chapitre 2

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

2. T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Cryst. B*, **1974**, *30*, 763.

3. a) F. Wudl, G. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1970**, 1453 ; **b)** F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc*., **1972**, *94*, 670

4. P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.-C. Gabriel, *Chem. Mater*., **1998**, *10*, 3005-3015.

5. P.Delhaes, C. Coulon, S. Flandrois, E. Toreilles, J- M. Fabre, L. Giral*, Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **1979**, *50*, 43

6. T. Granier, B. Gallois, L. Ducasse, A. Fritsch, A. Filhol, *Synth. Metals*, **1988**, *24*, 343.

7. K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch*, J. Chem. Soc., Chem. Commun*., **1974**, 937.

8. K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedresen, N. Thorup, *Solid State Commun*., **1980**, *33*, 1119-1125

9. D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett*., **1980**, *41*, L95-98.

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

11. J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic superconductors*, **1992**, *Englewood Cliffs*, NJ 07632

12. a) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1998**, *71*, 2509-2526 ;**b)** T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1999**, *72*, 179-197 ; **c)** T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1999**, *72*, 2011-2027

13. Voir par exemple : **a)** Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1994**, 1653-1656. ; **b)** A. Deluzet, P. Batail, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Adv. Mater*. **2000**, *12*, 436-439.

14. M. H. Whangbo, J. M. Williams, A. J. Schultz, T. J. Emge, M. A. Beno, *J. Am. Chem. Soc*., **1987**, *109*, 90

15. M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev*. **2004,** *104*, 5379

16. S. A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D.Jérome, P. Auban-Senzier, S. Ravy, *J. Am. Chem. Soc***. , 2005**, 127, 11785

17. M. Jørgensen, K. Bechgaard, *Synthesis*, **1989**, 207

18. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Met.*, **1995**, *73*, 117

19. B. Domercq, T. Devic, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *J. Mater. Chem*., **2001**, *11*, 1570

20. R. Gompper, J. Hock, K. Polborn, E. Dormann, H. Winter, *Adv. Mater*., **1995**, *7*, 41

21. T. Devic, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *J. Mater. Chem*, **2004**, *14*, 135

22. T. Devic, M. Evain, Y. Moëlo, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3295

23. a) D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem*, **1999**, *48*, 1 ; **b)** D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Daltton Trans*., **2001**, 1

24. T. Imakubo, H . Sawa, R. Kato, *Synth. Met*., **1997**, *86*, 1847

25. T. Imakubo, A. Miyake, H . Sawa, R. Kato, *Synth. Met*., **2001**, *1206*, 927

26. D. Thoyon, K. Okabe, T. Imakubo, S. Golhen, A. Miyazaki, T. Enoki, L. Ouhab, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **2002**, *376*, 25

27. K. Ueda, T. Sugimito, C. Faulmann, P. Cassoux, *Eur. J. Chem. Inorg. Chem*., **2003**, 2333

28. P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev*. **1990**, *106*, 171

29. A. S. Batsanov, A. J. Moore, N. Robertson, A. Green, M. R. Bryce, J. A. Howard, A. E. Underhill, *J. Mater. Chem*., **1997**, *7*, 387

30. Voir par exemple **a)** A. Deluzet, P. Batail, Y. Mizaki, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Adv. Mater*., **2000**, *12*, 436 ; **b)** A. Penicaud, K. Boubekeur, P. Batail, E. Canadell, P. aubban-Senzier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10

31. A. Ranganathan, A. El-Ghayoury, C. Mézière, E. Harté, R. Clérac, P.Batail, *Chem. Comm*., **2006**, 2878

32. a) P. Batail, C. Livage, S. S. P. Parkin, C. Coulon, J. D. Martin, E. Canadell, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1991**, *30*, 1498 ; **b)** C. Coulon, C. Livage, K. L. Gonsalvez, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Phys. I France*, **1993**, *3*, 1153

33. T. Imakubo, T. Maruyama, H. Sawa, K. Kobayashi, *Chem. Comm.*, **1998**, 2021

34. H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc*, **1998**, *120*, 5905

35. J. A. Schlueter, U. Geiser, H. Wang, M. E. Kelly, J. D. Dudek, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **1996**, *284*, 195

36. H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem*., **1998**, *8(1)*, 15

37. M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 259

38. T. Takahashi, S. Suzuki, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, R. Kato, *Synth. Met*., **2005**, *153*, 401

39. H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *Synth. Met*., **1999**, *102*, 1515

40. H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *Synth. Met*., **1999**, *102*, 1448

41. H. M. Yamamoto, R. Maeda, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem*, **2001**, *11*, 1034

42. Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Nakao, R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **2006**, 7, 1148

43. H. Yamamoto, Y. Kosaka, R. Maeda, J-I. Yamaura, A. Nakao, T. Nakamura, R.Kato, *ACS Nano*, **2008**, *2(1)*, 143

44. a) C. Brosset, Arkiv. Kemi. Mineralog. Geol., **1945**, 20A, 7 ; **b)** C. Brosset, Arkiv. Kemi. Mineralog. Geol., **1947**, 25A, 19

45. a) C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met*., **1986**, *123*, 117 ; **b)** A. Perrin, C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met*., **1988**, *137*, 241

46. R. Siepmann, H. G. Von Shering, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1968**, *357*, 289

47. J. C. Gabriel, K. Boubekeur, S. Uriel, P. Batail, *Chem. Rev*., **2001**, *101*, 7, 2037-2066

48. voir par exemple **a)** E. A. Jensen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem*., **2002**, *41*, 6199-6205 ; **b)** R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 256

49. K. H. Schäfer, H. G. Von Schnering, *Angew. Chem*., **1964**, *20*, 833

50. **a)** J. C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *Inorg. Chem*., **1993**, *32*, 2894 ; **b)** S. Uriel, K. Boubekeur, J. C. Gabriel, P. Batail, J. Orduna, *Bull. Chem. Soc. Fr*, **1996**, *133*, 783 ; **c)** C. B. Guilbaud, J. C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *C. R. Acad. Sci. IIc*, **1998**, 765 ; **d)** J. Long, L. S. McCarthy, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*, **1996**, *118*, 4603

51. S. Perruchas, K. Boubekeur, E. Canadell, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, P.Batail, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, *130*, 3335

52. a) C. Guilbaud, A. Deluzet, B. Domercq, P. Molinié, C. Coulon, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm*., **1999**, 1867 ; **b)** T.G. Gray, C.M. Rudzinski, D.G. Nocera, R. H. Holm, Inorg. Chem., 1999, 38, 5932

53. L. G. Beauvais, P. M. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater.,* **1998**, *10*, 3783

54. Naumov N, Virovets A, Podberezskaya N, Fedorov V, *Zh. Strukt. Khim*, **1997**, *38 (5)*, 1018

55. S. Baudron, A. Deluzet, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm*., **2002**, 2124

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

57. a) S. Baudron,, *Thèse de Doctorat*, Université d'Angers, **2002** ; **b)** S. Baudron, A. Deluzet, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm*., **2002**, 2124

58. A. Deluzet, *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes, **2000**

59. T. Yoshimura, S. Ishizaka, K. Umakoshi, Y. Sasaki, H. B. Kim, N. Kitamura, N. G. Naumov, M. N. Sokolov, V. E. Fedorov, *Chem. Lett*., **1999**, 1121

60. P. Michel, A. Rassat*, Tetrahedron lett.* **, 1999**, *40,* 8579

61. A-L Barrès, A. El-Ghayoury, L.V. Zorina, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem.Comm*., **2008**, 2194

62. H. M. Yamamoto, R. Maeda, J-I. Yamaura, R. Kato, *Synth. Met*., **2001**, *120*, 781

63. S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, 627

64. J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra, C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 3355

65. a) M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J. Ackermann, J. Roncali, *Chem. Eur. J*., **2005**, *11*, 3742 **; b)**Y. Zhu, M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc*., **2000**, *122,* 10121

66. N. Kuhnert, A. Lopez-Periago, G. M. Rossignolo, *Org. Biomol. Chem*., **2005**, *3*, 524

67. B. Bonnet, Y. Le Gallic, G. Plé, L. Duhamel, *Synthesis*, **1993**, 1071

68. J-M. Cloarec, A. B. Charrette, *Org. Lett*., **2004**, *6(25)*, 4731

69. L. Luo, C. Wilhelm, A. Sun, C. P. Grey, J. W. Lauher, N. S. Goroff, *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 7702

70. A. L. K. Shi Shun, E. T. Chernick, S. Eisler, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem*, , **2003***, 68*, 1339

71. C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.,* **2002**, *8*,1424

72. A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14474

73. T-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia Garibay*, Acc. Chem. Res*. **2006**, *39*, 413

74. C. Lemouchi, *Thèse de Doctorat, Université d'A*ngers, **2010**

75. J. E. Schirber, D. L. Overmeyer, K. D. Carlson, J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, H. A. Charlier, B. J. Love, D. M. Watkins, G. A. Yaconi, *Phys. Rev. B,* **1991**, *44*, 4666

76. H. Kobayashi, K. Bun, A. Miyamoto, T. Naito, R. Kato, A. Kobayashi, J. M. Williams, *Chem. Lett.*, **1991**, *20*, 1991

77. A.Deluzet, R. Rousseau, C. Guilbaud, I. Granger, K. Boubekeur, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 17

78. L. Zorina, S. Simonov, C. Mézière, E. Canadell, S. Suh, S. E. Brown, P. Foury-Leylekian, P. Fertey, J-P. Pouget, P. Batail, J. Mater. Chem, **2009**, DOI : 10.1039/b906287d

Chapitre 3

Clusters Fonctionnels

I. Rappels bibliographiques

Depuis la découverte des clusters hexanucléaires de molybdène de formulation $M_xMo_6Q_8$ (M = métal de transition, ions lanthanides ; Q = S, Se, Te), plus connus sous le nom de phases de Chevrel-Sergent[1], et de leurs propriétés supraconductrices, la synthèse de clusters à cœur octaédrique de métaux de transition s'est fortement développée.[2] Nous nous intéresserons plus particulièrement aux formes moléculaires de clusters de rhénium chalco-halogénés et à leur fonctionnalisation.

Suite à la découverte du premier cluster de rhénium octaédrique à 24 électrons de cœur formulé $Re_6Se_8Cl_2$,[3] toute une série de composés à cœur octaédrique $[Re_6Q_{4+n}X_{4-n}]^{(6-n)+}$ (Q = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I) ont été obtenus par synthèse à l'état solide et à haute température.[4] L'ensemble de ces composés conserve 24 électrons de cœur mais leur charge est modulée par le nombre de chalcogènes (divalents) et d'halogènes (monovalents) impliqués dans les huit atomes coordinants de l'octaèdre de rhénium. La charge du cœur du cluster peut ainsi varier de 6+ (n = 0) à 2+ (n = 4). La sphère de coordination des rhéniums peut être complétée par des halogènes. Dans le cas où les six atomes de rhénium possèdent un ligand apical (*i.e.* en position μ), les composés existent sous leur forme moléculaire (0D) et peuvent être neutres,

[1] R. Chevrel, M. Sergent, J. Pringent, *J. Solid State Chem.*, **1971**, *3*, 515
[2] T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev*, **2003**, *243*, 213
[3] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Cyst.*, **1983**, *C59*, 1503
[4] J-C. P. Gabriel, K. Boubekeur, S. Uriel, P. Batail, *Chem. Rev.,* **2001**, *101*, 2037 et références incluses

mono-, di-, tri- ou tétra-anioniques. Le cas échéant, la neutralité des clusters est assurée par un cation alcalin ou alcalino-terreux. En revanche, quand le cluster de cœur $[Re_6Q_{4+n}X_{4-n}]^{(6-n)+}$ partage au moins un de ces huit ligands « inner » (*i.e.* en position μ_3) ou un de ces six éventuels ligands apicaux (*i.e.* en position μ), les phases obtenues présentent des structures polymériques de dimensionnalité 1D, 2D ou 3D. Il existe plusieurs types de connexions représentées en Figure 3.1.

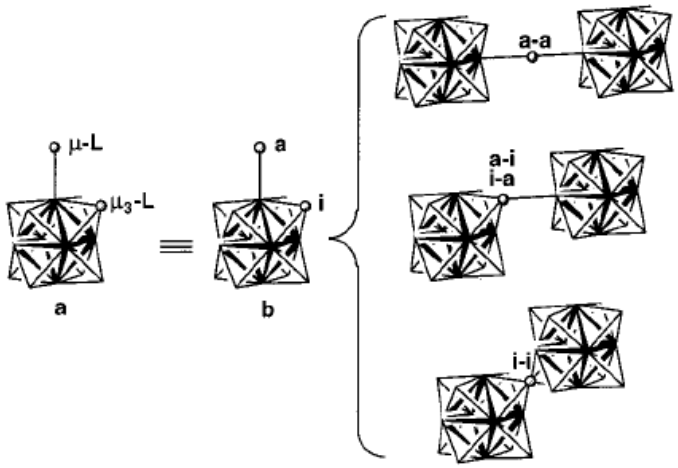


Figure 3.1. Différents modes de connexions de clusters condensés. (Réf.4)

Lorsque les ligands en position μ_3 sont exclusivement des chalcogènes, la connexion entre deux clusters se réalise au travers du motif rhombique $Re_2(\mu_4\text{-}Q_2)$. Dans le cas inverse où tous les ligands « inner » sont des halogènes, les clusters sont connectés par un pont halogéné (Figure 3.2).[5]

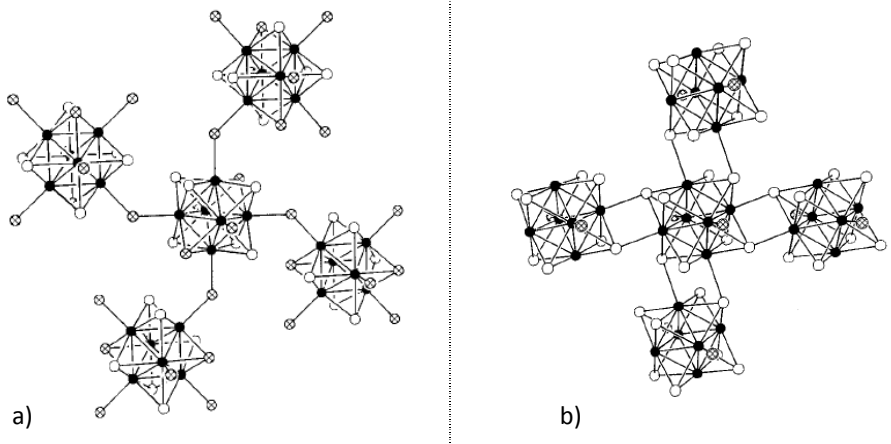


Figure 3.2. Deux types de connexions interclusters dans a) $Re_6Se_6Cl_6$ (connexion par un pont halogéné) et dans b) $Re_6Se_8Cl_2$ (connexion de type $Re_2(\mu_4\text{-}Q_2)$). (réf. 5)

[5] J. R. Long, L. S. McCarty, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4603

Une grande variété de composés a ainsi pu être obtenue par synthèse à l'état solide et à haute température. La découverte de la solubilité du cluster $K[Re_6Se_5Cl_9]$ dans l'éthanol a conduit à l'émergence de nouveaux enjeux.[6] En effet, la solubilité des clusters dans des solvants organiques ouvre la voie à une chimie des clusters en solution. Leur possible fonctionnalisation par des ligands organiques donne ainsi accès à une chimie à l'interface organique/inorganique.

Nous évoquerons dans un premier temps les stratégies de synthèse décrites dans la littérature pour fonctionnaliser les clusters. Notre étude sera axée sur la fonctionnalisation des ligands apicaux du cluster. Bien que quelques exemples de fonctionnalisation en position μ_3 existent,[4] comme la substitution d'un chlore par des amines,[7] la plupart des travaux sont orientés autour de la fonctionnalisation de l'octaèdre de rhénium. Puis, après avoir présenté les nombreux champs d'application de ces clusters fonctionnels, nous nous attarderons sur les propriétés chimiques et les méthodes de caractérisation de ces composés.

I.1. Stratégies de synthèse

Deux méthodes de fonctionnalisation des clusters en position μ sont envisageables. La première consiste en une réaction à l'état solide et à haute température du cluster et de son ligand tandis que la seconde s'établit autour de la réaction en solution du cluster $[Re_6Q_8X_6]^{4-/3-\cdot}$ avec un ligand fonctionnalisé. Quelque soit la stratégie de synthèse envisagée, la solubilité des clusters fonctionnalisés nécessite l'obtention des composés sous leur forme moléculaire.

I.1.1. Fonctionnalisation par réaction à l'état solide et à haute température

Cette voie de synthèse, développée par le groupe de V. Fedorov, combine, en une seule et même étape, l'excision du motif polymérique du cluster initial et sa fonctionnalisation par substitution des ligands halogénés terminaux. Ainsi, à haute température (généralement entre 200 et 300°C) et en présence d'un cluster halogéné, le composé organique sous forme de sel fondu joue le double rôle d'agent d'excision et de ligand terminal.

[6] P. Batail, L. Ouahab, A. Pénicaud, C. Lenoir, A. Perrin, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2*, **1987**, *304*, 1111
[7] S. Uriel, K. Boubekeur, P. Batail, J. Orduna, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1996**, *35*, 1544

La synthèse du cluster $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ explicitée dans le chapitre 2 a été réalisée selon cette stratégie, KCN étant le sel fondu utilisé.[8] D'autres ligands terminaux ont ainsi été greffés sur le cœur octaédrique de rhénium tels que le 3,5-diméthylpyrazole (3,5-Me2pzH)[9] ou la triphénylphosphine.[10] Contrairement au cas des ligands (3,5-Me_2pzH) pour lequel le cluster hexasubstitué avait été obtenu, la réaction de clusters anioniques avec la triphenylphosphine aboutit à la formation de complexes dont les ligands terminaux sont un « mélange » de ligands phosphine et brome. Il apparaît dans le cas des clusters de cœur chalco-halogénés tels que $[\{Re_6Q_7Br\}Br_6]^{3-}$ (Q=S, Se) et $[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]^{2-}$, les ligands triphenylphosphine se coordinent préférentiellement aux atomes de rhénium liés exclusivement à des chalcogènes. Les calculs DFT de distribution de charges sur les atomes de rhénium montrent que ceux liés en μ_3 à des atomes de brome sont moins positivement chargés que ceux liés à des chalcogènes. Les ligands triphenylphosphine en tant que nucléophiles se grefferont préférentiellement aux atomes de rhénium dont la charge positive sera la plus élevée (Figure 3.3).

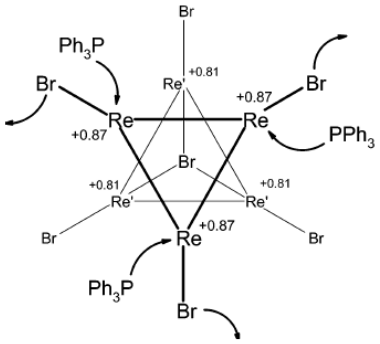


Figure 3.3. Distribution de charge sur les atomes de rhéniums obtenus par calculs DFT (réf.10) Les atomes de soufre ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Le cluster est au maximum entouré de quatre ligands phosphine bien qu'un excès de triphénylphosphine ait été mis en réaction. De tels résultats pourraient s'expliquer par la formation privilégiée de composés moléculaires neutres de formulation générale : $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_{8-n}(\mu_3\text{-}Br)_n\}(PPh_3)_{4-n}Br_{n+2}]$ (Q = S , n = 0, 1, 2 ; Q = Se , n = 0, 1).

[8] Naumov N, Virovets A, Podberezskaya N, Fedorov V, *Zh. Strukt. Khim*, **1997**, *38 (5)*, 1018
[9] a) Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, K. A. Brylev, S. S. Yarovoi, G. V. Romanenko, V. E. Fedorov, H. Spies, H. J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2005**, 657 ; b) Y. V. Mironov, K. A. Brylev, M. A. Shestopalov, S. S. Yarovoi, V. E. Fedorov, H. Spies, H. J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1129
[10] M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S. G. Kozlova, V. E. Fedorov, H. Spies, H. J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc*., **2007**, *129*, 3714

La fonction hydroxyde a également été greffée sur le cluster de rhénium selon la même méthode. La réaction en tube scellé à haute température de $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S,Se) en présence d'un excès de KOH aboutit à la formation des clusters moléculaires hexasubstitués de formulation : $K_4[Re_6Q_8(OH)_6]\cdot 8H_2O$. Ces complexes s'avèrent être de très bons précurseurs pour différentes réactions en solution aqueuse. Ainsi, leur réaction avec des sels d'halogénure (CsBr ou CsCl) en milieu acide conduit à la formation des clusters $Cs_4[Re_6S_8Br_6]\cdot 2H_2O$ et $Cs_4[Re_6Se_8Cl_6]\cdot 2H_2O$. La réaction dans l'eau et à température ambiante du cluster $K_4[Re_6S_8(OH)_6]\cdot 8H_2O$ avec l'acide formique conduit à la formation du cluster $K_4[Re_6S_8(HCOO)_6]$. Ce complexe est le premier exemple de cluster octaédrique de rhénium porteur d'une fonction carboxylate.

L'accès à la solubilisation de ces clusters dans des solvants organiques peut être assuré par une métathèse. Cette étape consiste à échanger les cations alcalin ou alcalino-terreux par des cations organiques ammonium ou phosphonium.

La méthode de fonctionnalisation du cluster par synthèse à l'état solide nécessite la résistance du ligand à des températures élevées. Le recours à une chimie en solution, réputée plus « douce », offre une alternative particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation de clusters avec des ligands organiques plus fragiles.[11]

I.1.2. Fonctionnalisation par réaction en solution

I.1.2.a. Excision et réduction dimensionnelle

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les clusters doivent exister sous la forme d'entités discrètes et non de réseaux polymériques pour être solubles. Une étape d'excision est donc nécessaire pour cliver les liaisons inter-clusters du réseau 1D, 2D ou 3D.

Plusieurs techniques d'excision de cluster à basse température en milieu hétérogène ont été mises en œuvre mais ne sont pas reproductibles pour tous les clusters.[12] Par exemple, la réaction du cluster polymérique bidimensionnel $Re_6Se_6Cl_6$ avec $(R_4N)Cl$ (R= Et, Pr) dans une solution d'acétonitrile portée à reflux fournit le cluster moléculaire soluble $[Re_6Se_6Cl_8]^{2-}$. Ce type de méthode a pu être appliquée avec succès aux clusters polymériques de cœur $[Re_6Se_5Cl_3]^{5+}$et $[Re_6Se_6Cl_2]^{4+}$.En revanche, aucune méthode d'excision à basse température

[11] G. Pilet, A. Perrin, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1728
[12] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1990**, *29*, 840

ne s'est révélée efficace pour les clusters polymériques respectivement 3D et 2D de cœur $[Re_6Se_7Cl]^{3+}$ et $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = S, Se). [5,13] Les clusters à cœur purement binaire $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q=S, Se) constituent des cibles particulièrement attrayantes pour le développement d'une chimie de coordination autour du motif octaédrique hexanucléaire de rhénium.

Une autre méthode appelée réduction dimensionnelle a été développée par Jeff Long afin d'obtenir des clusters à cœur $[Re_6Q_8]^{2+}$ solubles.[14] Cette stratégie, dont le réactif initial présente un réseau tridimensionnel formé par des centres métalliques octaédriques liés entre eux de façon covalente, dans les trois directions de l'espace, par le biais de ligands pontants X, est illustrée en Figure 3.4. L'incorporation successive d'un équivalent d'anion X^- sous la forme de sel (noté AX) réduit la connectivité du réseau jusqu'à l'obtention d'unités moléculaires discrètes. Les anions X^- assurent la rupture des liaisons et complètent la sphère de coordination du métal. Les cations A+ garantissent, quant à eux, l'électro-neutralité du sel.

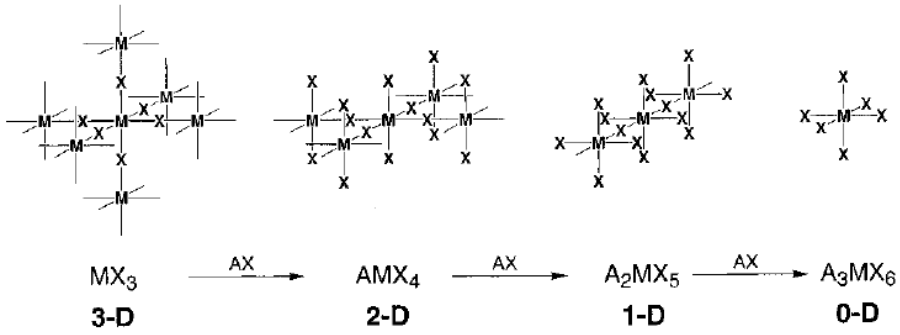


Figure 3.4. Formalisme de la méthode de réduction dimensionnelle d'un complexe métallique MX_3 (Réf.14b)

Cette nouvelle approche a été généralisée aux clusters octaédriques dont le cœur $[Re_6Q_8]^{2+}$ s'apparente au centre métallique M décrit précédemment.

Les réductions dimensionnelles successives de $Re_6Se_8C_{l2}$ en présence de TlCl ont finalement abouti à la formation du cluster 0D : $Tl_5Re_6Se_8Cl_7$. Néanmoins, ce cluster s'avère insoluble en raison des fortes interactions entre les cations Tl+ et les clusters (Figure 3.5).

$$\underset{\text{2-D}}{Re_6Se_8Cl_2} \longrightarrow \underset{\text{2-D}}{TlRe_6Se_8Cl_3} \longrightarrow \underset{\text{1-D}}{Tl_2Re_6Se_8Cl_4} \longrightarrow \underset{\text{0-D}}{Tl_5Re_6Se_8Cl_7}$$

Figure 3.5. Réduction dimensionnelle du cluster $Re_6Se_8Cl_2$

[13] O.M. Yaghi, M. J. Scott, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4778
[14] a) J. R. Long, A.S. Williamson, R .H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1995**, *34,* 226 ; b) J. R. Long, L.S. McCarty, R .H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1996**, *118*, 4603

L'iodure de césium a ensuite été utilisé comme agent de réduction dimensionnelle. Ainsi, la phase soluble $Cs_4Re_6Se_8I_6$ est obtenue après réaction à l'état solide et à haute température d'un mélange stœchiométrique de rhénium, sélénium, diiode et iodure de césium. L'intermédiaire bidimensionnel $CsRe_6Se_8I_3$ a également pu être isolé et caractérisé (Figure 3.6).

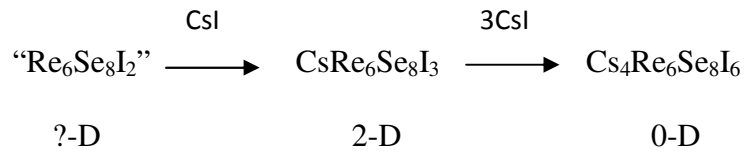


Figure 3.6. Réduction dimensionnelle du cluster fictif « $Re_6Se_8I_2$ »

L'ensemble des liaisons inter-clusters ayant été remplacées par des ligands iodures terminaux, le cluster $[Re_6Se_8I_6]^{4-}$ est parfaitement isolé et présente une géométrie octaédrique O_h. La réduction dimensionnelle des clusters $Re_6Se_8X_2$ (X= Br, Cl) en présence de CsX ne donne accès qu'aux clusters unidimensionnels $Cs_2Re_6Se_8X_4$. Par ailleurs, d'autres halogénures de métaux alcalins plus petits ont été envisagés mais s'avèrent beaucoup moins efficace que les halogénures de césium.

Les halogénures de césium s'avèrent également les meilleurs réactifs pour la réduction dimensionnelle des clusters $Re_6S_8X_2$ (X = Cl, Br, « I »). Dans le cas présent, l'obtention du cluster final sous sa forme moléculaire est effective quelquesoit le cluster halogéné considéré. La solubilité de ces composés, $Cs_5Re_6S_8X_7$ (X = Br, Cl) et $Cs_6Re_6S_8I_8$, en milieux aqueux a été mise en évidence.

Par suite, les clusters moléculaires solubles en milieux aqueux peuvent, après métathèse avec des halogénures de tétrabutylammonium, être isolés sous la forme de sels de tétrabutylammonium. Les clusters $(Bu_4N)_4[Re_6Q_8X_6]$ainsi obtenus, sont alors solubles dans les solvants organiques polaires.

La fonctionnalisation de ces clusters avec des ligands organiques est désormais accessible par substitution des halogènures apicaux.

I.1.2.b. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des clusters de cœur $[Re_6Q_8]^{2+}$ est réalisée à partir du cluster $(Bu_4N)_3[Re_6Q_8X_6]$. La forme oxydée des cluster $(Bu_4N)_3[Re_6Q_8X_6]$ s'avère en effet plus réactive et la réaction de complexation s'accompagne d'une réduction simultanée du cluster.[4,15,16] Il est à noter que le cluster $[Re_6Se_8I_6]^{3\bullet-}$ fut, à tort, tout d'abord formulé $[Re_6Se_7(SeH)I_6]^{3\bullet-}$.[7, 17]

La réaction du cluster $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$ avec la triéthylphosphine (PEt_3) dans le DMF ou l'acétonitrile à reflux conduit à la formation de la série de composés $[Re_6Se_8(PEt_3)_nI_{6-n)}]^{(n-4)+}$ (n = 3-6).[15] L'échange de ligands apicaux s'accompagne d'une réduction chimique simultanée du cluster. Le degré de substitution peut être contrôlé en faisant varier la quantité initiale de PEt_3, la température et la durée de la réaction. Ainsi, le cluster totalement substitué est obtenu par reflux dans le DMF pendant trois jours en présence d'un large excès de PEt_3 (Figure 3.7). Les composés $[Re_6Se_8(PEt_3)_4I_2]$ et $[Re_6Se_8(PEt_3)_5I]I$ issus d'une même réaction, sont isolés par chromatographie sur gel de silice.

La série de clusters $[Re_6S_8(PEt_3)_nBr_{(6-n)}]^{(n-4)+}$ (n = 2-6) a été préparée selon le même procédé (Figure 3.8).[16] Le contrôle du nombre de ligands substitués est facilité dans le cas des clusters bromés. Ces derniers sont moins réactifs que leurs analogues iodés puisque les ligands bromures sont moins labiles que les ligands iodures. Le contrôle thermique de la substitution des ligands est donc plus efficace et a d'ailleurs permis d'extraire deux isomères de clusters disubstitués qui n'avaient pu être isolés dans le cas du cluster iodé.

[15] Z. Zheng, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, *119*, 2163
[16] M. W. Willer, J. R. Long, C. C. McLauchlan, R. H. Holm, *Inorg.Chem.*, **1998**, *37*, 328
[17] a) A. Decker, F. Simon, K. Boubekeur, D. Fenske, P. Batail, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 309 ; b) Z. Zheng, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, *119*, 2163

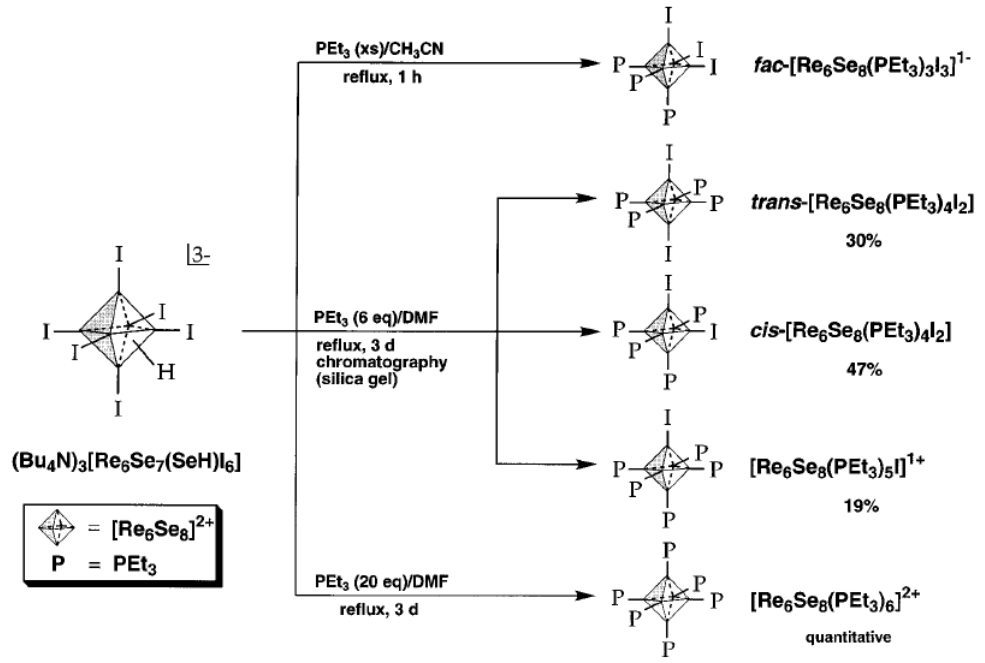


Figure 3.7. Réactions de substitution des ligands terminaux de $[Re_6Se_8I_6]^{3-}$ (Réf. 15)
N.B. Le cluster $[Re_6Se_8I_6]^{3\bullet-}$ fut tout d'abord formulé $[Re_6Se_7(SeH)I_6]^{3\bullet-}$ [7, 17].

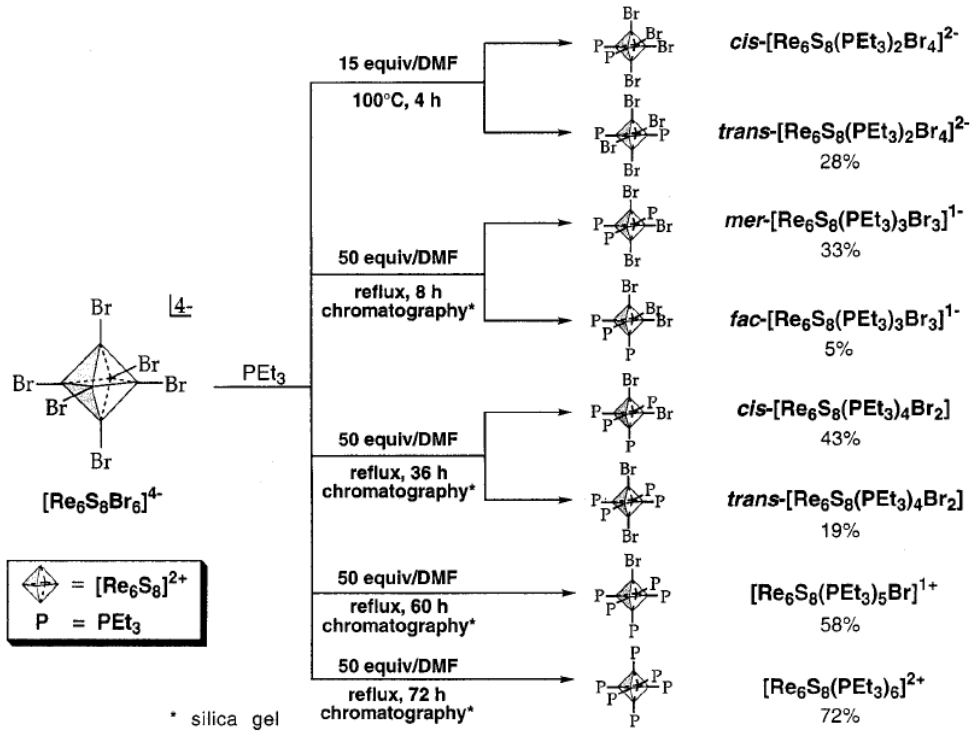


Figure 3.8. Réactions de substitution des ligands terminaux de $[Re_6S_8Br_6]^{4-}$ (Réf.16)

Les ligands PEt_3 sont particulièrement intéressants car ils sont à l'origine d'une différentiation de sites. En effet, ces ligands inertes par rapport aux ligands halogénures, ne peuvent être substitués. Ainsi, seuls les sites halogénés pourront être fonctionnalisés. Le nombre et la position des ligands phosphine déterminent donc la stéréochimie des clusters

finaux. Ces ligands sont considérés comme des groupements protecteurs qui proscrivent les réactions de substitution sur les sites qu'ils occupent. La stéréochimie du cluster sera donc conservée au fil des étapes de substitution successives.

Parmi les composés de la série de clusters $[Re_6Se_8(PEt_3)_nI_{6-n)}]^{(n-4)+}$ (n = 3-6), certains ont été mis en réaction avec des sels d'argent (I) ($AgBF_4$ ou $AgSbF_6$) dans des solvants coordinants (acétonitrile et DMF). La précipitation facile de AgI conduit à des sites Re(III) libres auxquels se coordinent les molécules de solvant. Tous les halogénures ont ainsi été échangés par des molécules de solvant (solv) (Figure 3.9). Ces travaux ont été étendus avec succès à une plus grande variété de solvants coordinants tels que DMSO, la pyridine (py) ou la 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy).[18] Il est important de noter que la rétention de stéréochimie du cluster est assurée dans toutes ces réactions de substitution, les ligands phosphines inertes jouant leur rôle de groupement protecteurs.

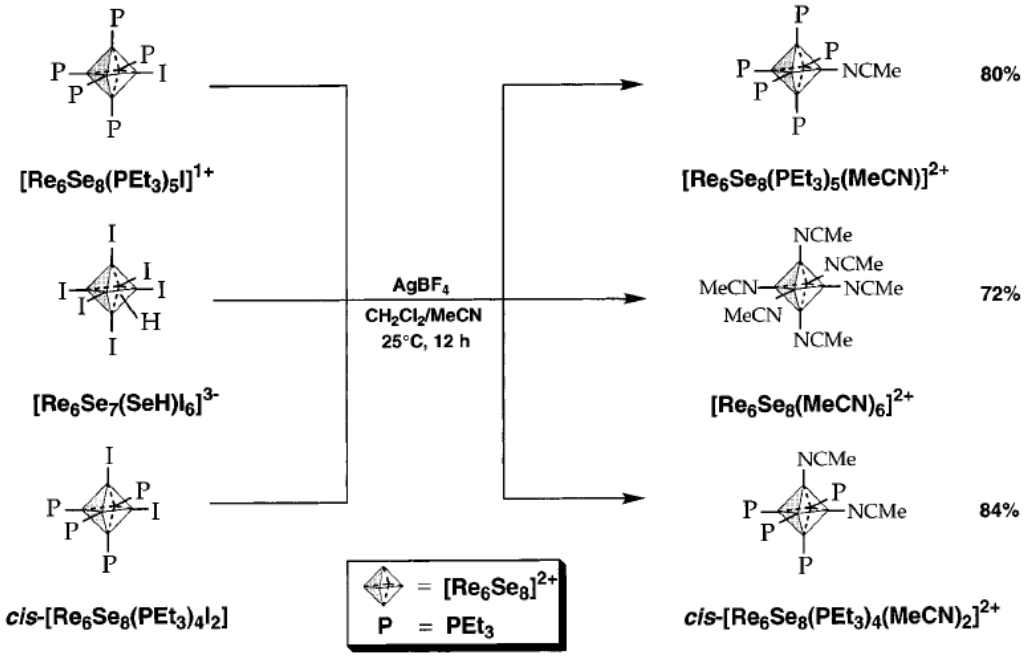


Figure 3.9. Synthèse des clusters $[Re_6Se_8(PEt_3)_n(MeCN)_{6-n}]^{2+}$ (n = 0, 4, 5) (réf. 15)

Les molécules de solvant greffées sur le cluster octaédrique étant plus labiles que leurs prédécesseurs halogénés, il est envisageable de réaliser d'autres réactions de substitution avec des ligands fonctionnels. De plus, le contrôle de la stéréochimie du cluster grâce aux

[18] Z. Zheng, T. G. Gray, R. H. Holm, *Inorg. Chem*, **1999**, *38*, 4888

groupements protecteurs PEt_3 représente un atout majeur pour l'utilisation du cluster comme bloc de construction dans de nombreux domaines de la chimie.

I.2. Fonctionnalisation et applications

La pyridine et plusieurs de ses dérivés ont montré leur capacité de coordination par l'atome d'azote avec les atomes de rhénium du cluster.[19] C'est pourquoi les composés organiques dérivés de la pyridine sont souvent adoptés en tant que ligands fonctionnels.

De nombreux domaines de la chimie ont su tirer partie de la fonctionnalisation des clusters à cœur octaédrique de rhénium $[Re_6Q_8]^{2+}$. En effet, ces composés possèdent d'une part des propriétés physiques intéressantes (luminescence,[20] électrochimie, magnétisme) et d'autre part, une géométrie octaédrique qui implique l'orientation des ligands dans les trois directions de l'espace. Ces clusters constituent des blocs de construction rigides, très intéressants en ingénierie cristalline pour l'élaboration d'architectures organisées supramoléculaires ou polymériques. [4,21, 22]

I.2.1 Motifs Moléculaires

L'utilisation de ligands multitopiques permet d'associer plusieurs clusters autour d'architectures aux motifs variés selon la nature, le nombre et la position des ligands.[23] Ainsi, le cluster *cis*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(MeCN)_2](SbF_6)_2$, dont les deux positions accessibles à une réaction de substitution sont séparées d'un angle de 90°, mis en réaction avec une quantité stœchiométrique de dérivés 4,4'dipyridyl génère, comme attendu, un carré moléculaire (Figure 3.10.a).[24] La géométrie de ce composé a été identifiée par des méthodes spectroscopiques. Des motifs en étoile peuvent également être obtenus grâce à un ligand tritopique dont les pyridines, portées par un cœur triazine, sont séparées les unes des autres par un angle de 120°.[25] L'association de ce ligand avec le cluster

[19] a) T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5557 ; b) T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, S. Ishizaka, H-B. Kim, N. Kitamura, *Inorg.Chem.*, **2000**, *39*, 1765
[20] voir par exemple N. Kitamura, Y. Ueda, S.Ishizaka, K. Yamada, M. Aniya, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6308
[21] Z. Zheng, X. Tu, *CrystEngCom,* **2009**, *11*, 707
[22] S. A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D.Jérome, P. Auban-Senzier, S. Ravy, *J. Am. Chem. Soc.* **, 2005**, *127*, 11785
[23] H. D. Selby, B. K. Roland, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.,* **2003**, *36*, 933
[24] H. D. Selby, Z. Zheng, T. G. Gray, R. H. Holm, *Inorg. Chem. Acta*, **2001**, *312*, 205
[25] B. K. Roland, H. D. Selby, M. D. Carducci, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3222

$[Re_6Se_8(PEt_3)_5(MeCN)](SbF_6)_2$ permet d'obtenir un motif triangulaire. La structure cristallographique montre que les cycles de deux groupements triazine sont parfaitement superposés mais décalés d'un angle de 60°. La figure décrite par ces deux motifs superposés s'apparente donc à une étoile (Figure 3.10.b). Un autre exemple d'architecture est obtenue avec une porphyrine décorée de quatre groupements pyridine situés à 90° les uns des autres.[26] Après coordination de chaque pyridine avec l'unique site de rhénium (III) disponible sur le cluster $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(MeCN)]^{2+}$, le motif obtenu peut être décrit comme une étoile à quatre branches terminées par des clusters basée sur un cœur porphyrine (Figure 3.10.c).

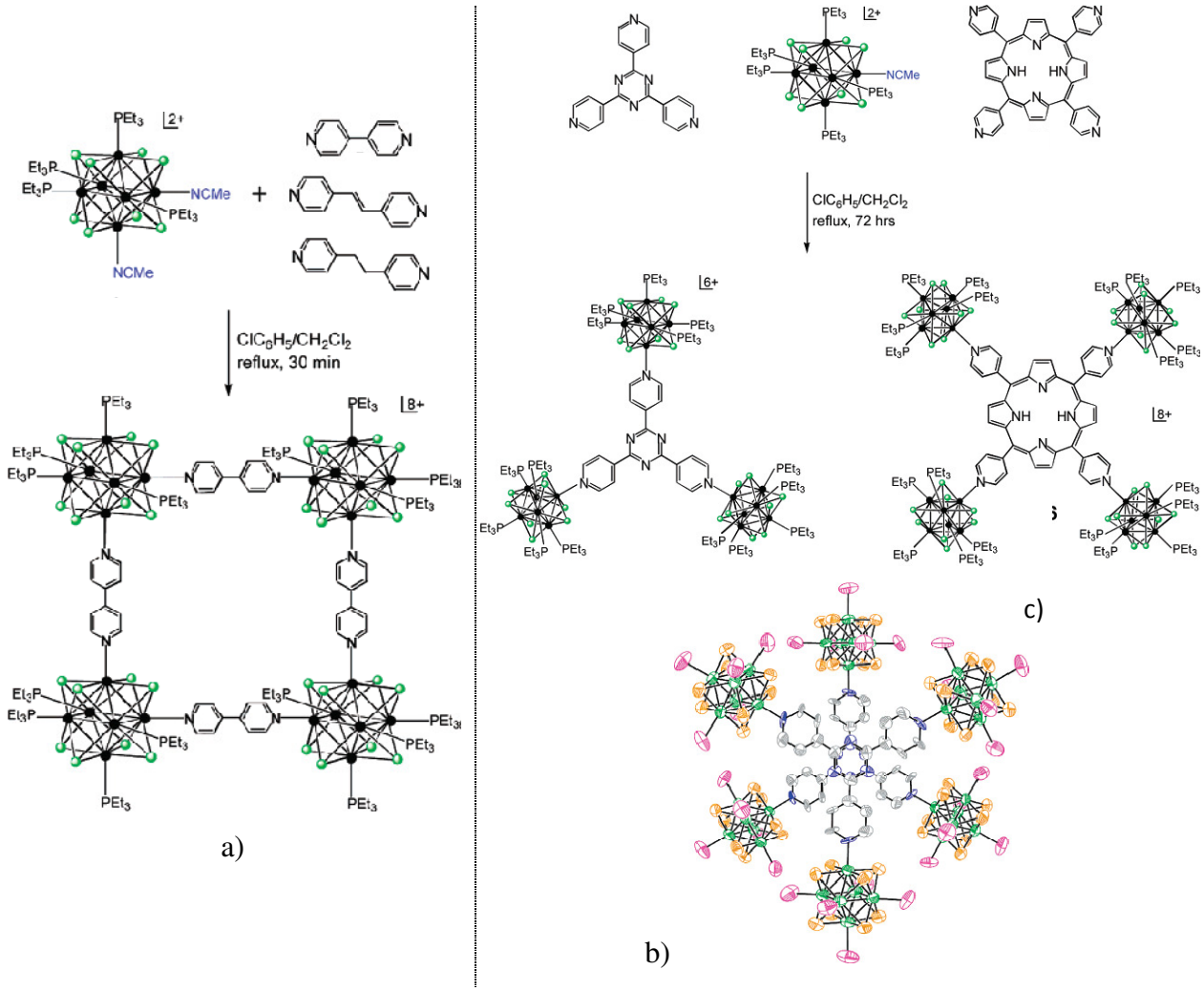


Figure 3.10. Exemples de motifs obtenus avec différents dérivés de la pyridine (Réf.23)

La complexation du centre prophyrine avec différents cations métalliques (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}) a été établie. Les études électrochimiques ont montré l'oxydation simultanée des

[26] B. K. Roland, W. H. Flora, N. R. Armstrong, Z. Zheng, *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, 1798

quatre clusters terminaux et n'ont indiqué aucune interaction entre les clusters, que la porphyrine soit complexée ou non.

Par ailleurs, la thermolyse du cluster $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(MeCN)](SbF_6)_2$ réalisée sous vide aboutit à la formation du dicluster $[Re_{12}Se_{16}(PEt_3)_{10}](SbF_6)_4$.[15] Suite à la perte du ligand acétonitrile lors du chauffage et à l'absence dans le milieu réactionnel de tout autre composé coordinant, la condensation de deux clusters permet de satisfaire au caractère insaturé des rhéniums. Les clusters sont connectés entre eux par deux liaisons Re-Se, formant un motif rhombique du type Re_2Q_2 caractéristique des clusters $Re_6Q_8Cl_2$ (*Cf.* I). Il est bien sûr indispensable que le ligand soit plus labile que les groupements phopshine.

Cette technique suppose l'accès à une série de clusters condensés dont l'architecture dépendra du nombre et de la position des molécules de solvants coordinées sur le cluster. Le groupe de Z. Zheng a ainsi envisagé la synthèse du tétracluster *cyclo*-$[Re_{24}Se_{32}(PR_3)_{16}]^{8+}$ par thermolyse du cis-$[Re_6Se_8(PR_3)_4L_2]^{2+}$ (L=solvant) qui présenterait un arrangement carré.[27] (Figure 3.11). Cette cible n'a pas été obtenue et nécessite la synthèse de nouveaux précurseurs. En effet, il s'avère qu'une orientation adéquate des précurseurs à l'état solide est essentielle pour que la condensation soit effective. Il serait nécessaire de synthétiser un dicluster intermédiaire dont les groupements L seraient en position cis l'un par rapport à l'autre pour permettre la condensation souhaitée.

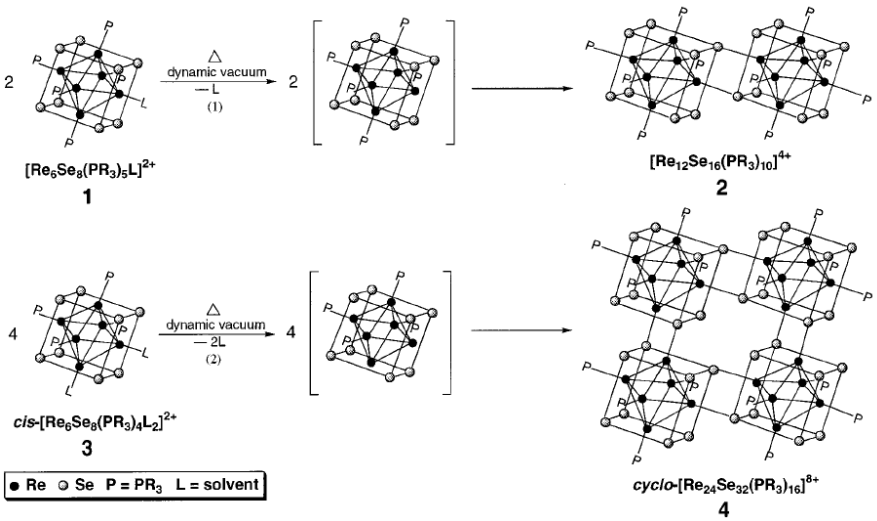


Figure 3.11. condensation de clusters par thermolyse (Réf.27)

La copolymérisation du cluster $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(4\text{-vinylpyridine})](SbF_6)$ avec le styrène a conduit à la formation d'un polymère hybride organique/inorganique de haut poids

[27] Z.Zheng, R. H. Holm, *Inorg.Chem*, **1997**, *36*, 5173

moléculaire et dont l'indice de polydispersité est faible.[28] Une application intéressante et en cours de développement serait l'utilisation de ces hybrides dans des dispositifs électroluminescents.

I.2.2 Auto-assemblage par liaison hydrogène

La géométrie octaédrique des clusters à cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$ qui oriente les ligands suivant les trois directions de l'espace ainsi que leur rigidité, font de ces édifices des outils de choix pour l'élaboration de structures polymériques 1D, 2D ou 3D basées sur un assemblage supramoléculaire.[29]

La construction de réseaux polymériques étendus peut être envisagée en utilisant des ligands fonctionnels porteurs de groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène tels que les groupements amides. (Figure 3.12) Les deux liaisons hydrogène complémentaires entre deux fonctions amides renforcent et dirigent l'auto-assemblage des clusters.

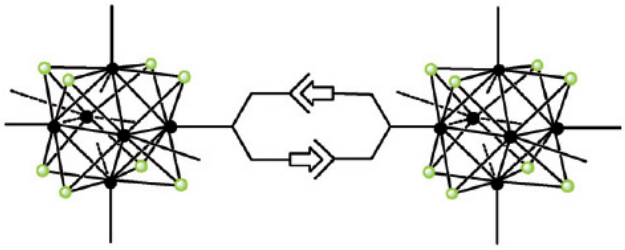


Figure 3.12. Schématisation d'une liaison hydrogène entre deux groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène fixés aux clusters (Réf.21)

Le contrôle du nombre et de la position des ligands peut donner accès à des réseaux auto-assemblés par liaisons hydrogène 1D, 2D ou 3D.

Toute une série de réseaux étendus a été obtenue à partir du ligand isonicotinamide.[30] Tout d'abord, les clusters $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(\text{isonicotinamide})]^{2+}$ s'associent, comme attendu, par dimère par complémentarité de liaison hydrogène entre les deux groupements amides (Figure 3.13.a). La structure cristalline du *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(\text{isonicotinamide})_2](SbF_6)_2$ révèle l'existence d'un réseau polymérique 1D de liaisons hydrogène linéaires comme attendu. Le

[28] B. K. Roland, W. H. Flora, M. D. Carducci, N. R. Armstrong, Z. Zheng, *J. Cluster Sc*., **2003**, *14*, 449
[29] H. D. Selby, B. K. Roland , J. R. Cole , Z. Zheng, *Macromol. Symp.*, **2004**, *209*, 23
[30] H. D. Selby, B. K. Roland, M. D. Carducci, Z. Zheng, *Inorg. Chem*., **2003,** *42*, 1656

stéréoisomère *cis*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(isonicotinamide)_2](SbF_6)_2$ cristallise également selon un réseau de liaisons hydrogène 1D. En raison de la position cis des ligands, les chaînes polymériques décrivent des zigzags (Figure 3.13.b et c). Ces chaînes s'encastrent les unes dans les autres et forment des plans lamellaires stabilisés par la présence entre ces plans des groupements PEt_3. Il est attendu que le cluster *fac*-$[Re_6Se_8(PPh_3)_3(isonicotinamide)_3](SbF_6)_2$ cristallise sous la forme d'entités discrètes cubiques dont les cœurs $[Re_6Se_8]^{2+}$ occuperaient les sommets du cube. La structure cristalline est différente de celle attendue. Deux des trois ligands isonicotinamides sont engagés dans des liaisons hydrogène avec deux des groupements isonicotinamides du cluster voisin de sorte qu'ils forment quasiment un carré. Le troisième ligand de chacun de ces clusters forme une liaison hydrogène avec le groupement complémentaire d'un autre cluster voisin. Ce réseau de liaisons est à l'origine d'une structure tubulaire tridimensionnelle (Figure 3.13.d).

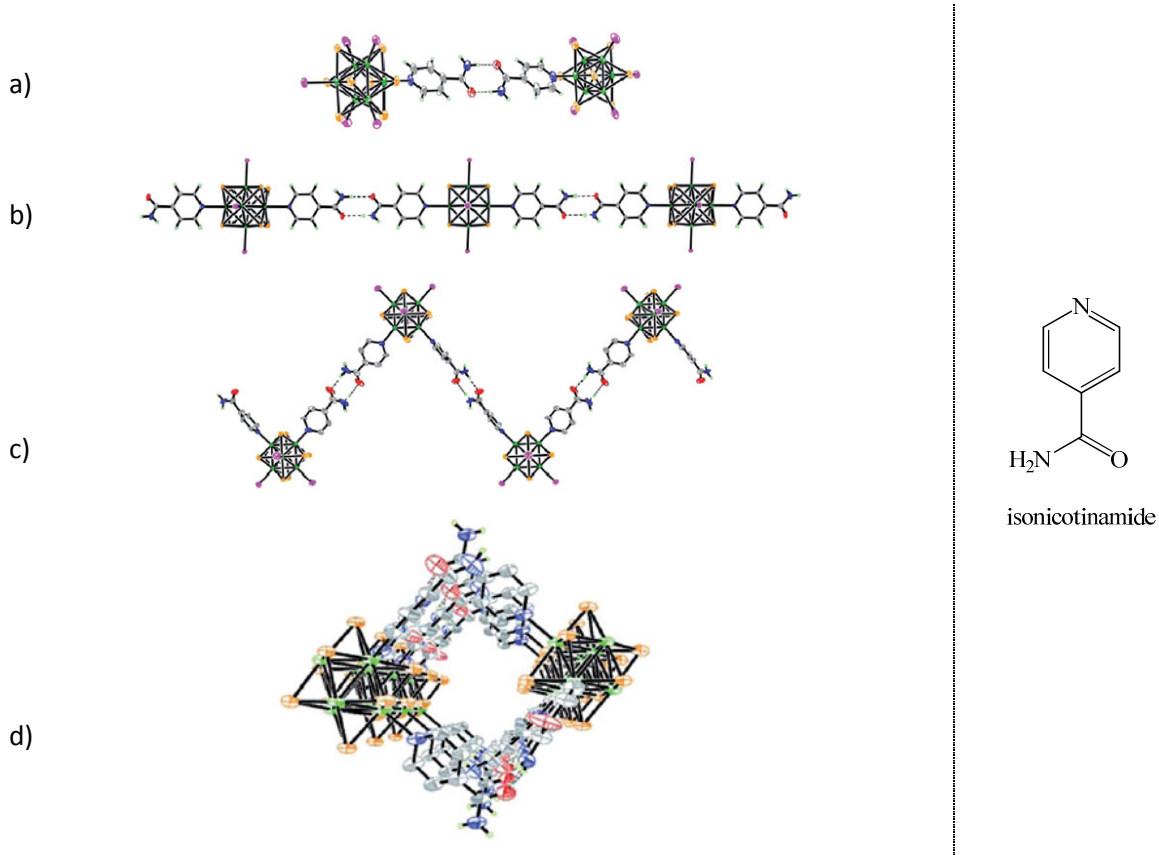


Figure 3.13. Réseaux de liaison hydrogène : a) $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(isonicotinamide)]^{2+}$; b) *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(isonicotinamide)_2](SbF_6)_2$; c) *cis*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(isonicotinamide)_2](SbF_6)_2$; d) *fac*-$Re_6Se_8(PPh_3)_3(isonicotinamide)_3](SbF_6)_2$ (Réf.21)

Des ligands porteurs de deux groupements carboxyles ont également été utilisés pour obtenir de nouveaux types de réseaux.[31] Ainsi, la 3,5-dicarboxypyridine qui comporte deux groupements donneurs/accepteurs de liaison hydrogène placés à 120° l'un de l'autre, a été substituée sur différents stéréoisomères du cluster. L'augmentation du nombre de groupements donneur/accepteur de liaison hydrogène fournit un atout supplémentaire pour diriger la structure. Seuls les cristaux de *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(3,5\text{-dicarboxypyridine})_2](SbF_6)_2$ étaient suffisamment stables pour être analysés par diffraction RX sur monocristal.

De façon surprenante, seul un des deux groupements carboxyles de chaque ligand est engagé dans une paire de liaisons hydrogène avec un autre groupement carboxyle. Il en résulte la formation de chaînes polymériques unidimensionnelles en zigzag (Figure 3.14). Les chaînes polymériques en zigzag forment des couches mais à la différence de l'exemple précédent, ces couches sont interpénétrées. Cet arrangement conduit à la formation de tubules qui sont comblées par les groupements éthyle des phosphines et des molécules de solvant. Le second groupement carboxyle, qui ne participe pas au réseau de liaisons hydrogène, se place entre les chaines et semble être en interaction avec un atome de sélénium du cluster voisin. Compte tenu de l'orientation et de la position des groupements carboxyles, une structure hexagonale aurait pu être espérée. Cependant, la stabilité d'un tel arrangement est remise en cause par la présence de volumineux espaces de vide.

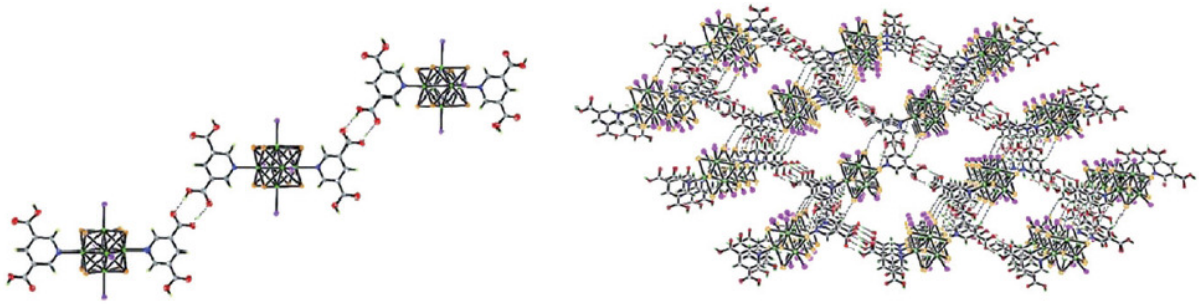


Figure 3.14. Réseau de liaisons hydrogène dans le composé *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(3,5\text{-dicarboxypyridine})_2](SbF_6)_2$ (Réf.21)

Par ailleurs, la liaison hydrogène est également à l'origine de l'organisation atypique des molécules de d'EDT-TTF-$CONH_2$ autour des clusters dans le métal $[EDT\text{-}TTFCONH_2]_6[Re_6Se_8(CN)_6]$.[22] La structure cristalline présente une topologie de type Kagome

[31] B. K. Roland, H. D. Selby, J. R. Cole, Z. Zheng, *Dalton Trans.*, **2003**, 4307

où les clusters sont situés sur un axe de symétrie -3 et sont entourés de six donneurs (Figure 3.15).

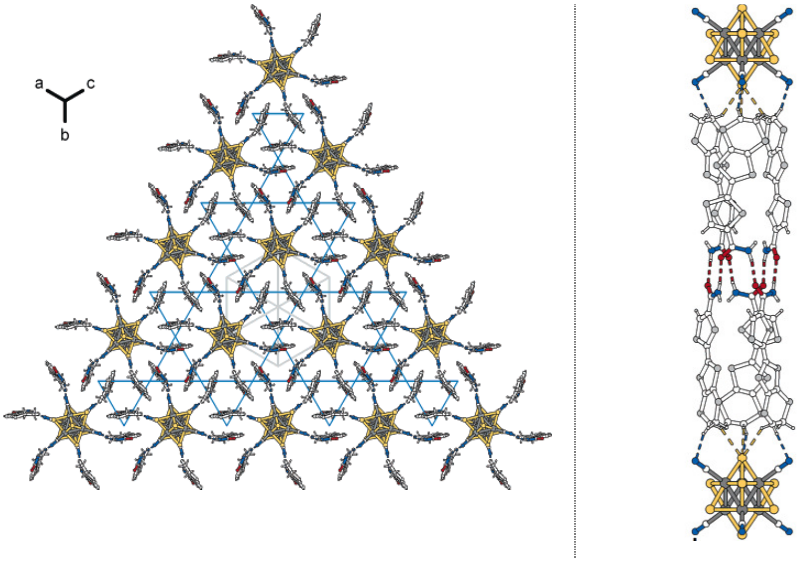


Figure 3.15. Structure cristalline du sel de cation radical EDT-TTFCONH$_2$]$_6$[Re$_6$Se$_8$(CN)$_6$] (Réf.22)

Enfin, récemment, le cluster *fac*-$Re_6Q_7{}^{i}Br^{i}(pza)^{a}{}_3Br^{a}{}_3.xH_2O$ (Q = S, se) a été synthétisé par réaction à l'état solide du cluster $Cs_3[Re_6Q_7Br_7]$ avec la pyrazine (pza).[32] La topologie en nid d'abeille de la structure résulte de la symétrie –3 du réseau mais également des différentes interactions supramoléculaires qui régissent l'organisation des clusters (Figure 3. 16). Ainsi, chaque cluster interagit avec trois clusters adjacents au travers d'interactions π-π stacking et de liaisons hydrogène entre les cycles de la pyrazine. Enfin, il existe des contacts de type van der Waals entre chalcogène/ halogène des ligands inner des clusters. Les molécules d'eau complètent une partie du volume vide de cette structure tubulaire. La libération de ces molécules d'eau par traitement thermique n'entraînant aucun changement structural, ces composés pourraient présenter des propriétés d'adsorption intéressantes.

[32] M. A. Shestopalov, S. Cordier, O. Hernandez, Y. Molard, C. Perrin, A. Perrin, V. Fedorov, Y. V. Mironov, *Inorg. Chem*, **2009**, *48*,1482

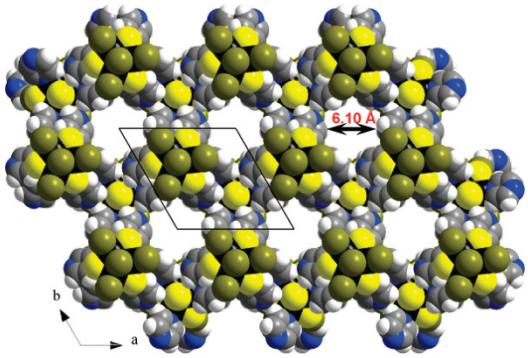


Figure 3. 16. Structure en nid d'abeille du composé *fac*-$[Re_6S_7{}^{i}Br^{i}(pza)^{a}{}_3Br^{a}{}_3]\cdot xH_2O$ (réf.32)

Ainsi, la cristallisation de différents stéréoisomères de clusters à cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$ terminés par un ou plusieurs ligands donneurs/accepteur de liaisons hydrogène a permis d'accéder différents types de réseaux basés sur l'auto-assemblage par liaison hydrogène. Le cœur des clusters peut être considéré comme un outil efficace pour diriger les structures cristallines et constitue donc un bloc de construction intéressant pour l'ingénierie cristalline et la chimie supramoléculaire.

I.2.3. Réseaux étendus issus de la complexation de clusters fonctionnalisés avec un centre métallique

Une autre stratégie pour construire des réseaux étendus présentant de nouvelles architectures consiste à complexer des clusters coiffés de ligands bidentates avec un centre métallique secondaire. (Figure 3.17) Selon la nature du cation métallique et sa géométrie de coordination, l'arrangement structural sera différent. La valeur ajoutée de ces matériaux réside dans la combinaison des propriétés physico-chimiques du cluster avec celles du centre métallique.

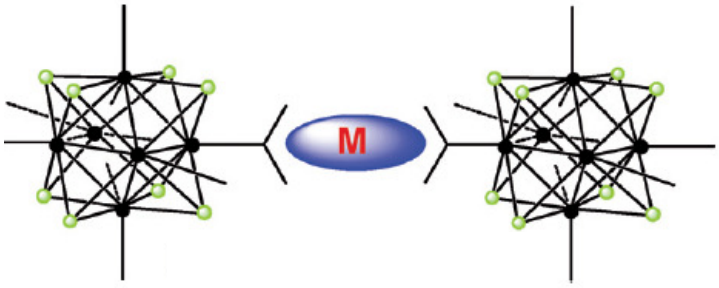


Figure 3.17. Coordination métal-ligand pour l'élaboration de réseaux étendus de clusters (réf. 21)

Les clusters $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ furent les premiers clusters inorganiques complexés par des cations métalliques (Co^{2+} et Mn^{2+}) à l'origine de réseaux polymériques.[33] Les deux composés obtenus, $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]2·15H2O$ et $(H_2O)_2Co_3[Re_6Se_8(CN)_6]2·14{,}5H_2O$, cristallisent selon le même type de structure, où les clusters cyanés sont connectés par l'intermédiaire du centre métallique et forme un réseau polymérique tridimensionnel. Les nombreux travaux menés sur ce modèle, en variant les cations métalliques et le cœur du cluster, ont montré que ces complexes polymériques pouvaient aboutir à des réseaux de toute dimensionnalité (Figure 3.18). [34]

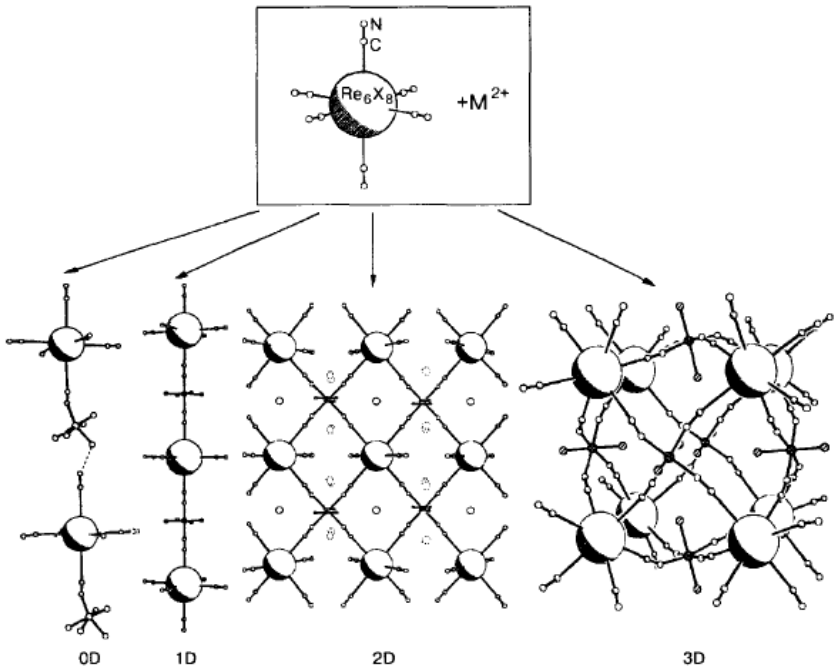


Figure 3.18. Réseaux de dimensionnalité variée pouvant être obtenus par complexation d'un cation métallique par les ligands nitriles d'un cluster (Réf. 34)

La complexation du fer(II) conduit à la formation d'un réseau 2D avec le cluster $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$ et à la formation d'un réseau 3D avec le cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$. Dans le premier cas, seulement quatre des six ligands cyano sont complexés contre la totalité des groupements dans le second composé. La structure cristalline de Cs_2-[*trans*-$Fe(H_2O)_2]_3$ $[Re_6Se_8(CN)_6]2·12H_2O$ calquée sur celle obtenue avec Mn^{2+}, présente des cages de $[Re_6Se_8(CN)_3]_8Fe_6$. Il s'agit plus précisément de dodécahèdres rhombiques dont huit sommets sont occupés par des clusters et les six autres par des atomes de fer. Les pores de cette

[33] N. G. Naumov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1943
[34] N. G. Naumov, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.,* **2000**, *41*, 499

structure (720 $Å^3$) sont occupés par les molécules d'eau.[35] La déshydratation complète du composé à été observé par analyses thermogravimétriques.

La dimensionnalité du réseau peut-être modulée en introduisant des ligands chélatants supplémentaires, en l'occurrence l'éthylène diamine (en), qui réduit le nombre de sites de coordination du centre métallique.[11,36] Plusieurs composés ont ainsi été obtenus dont le $(NH_4)_2[\{Ni(en)_2\}_3\{Re_6Te_8(CN)_6\}_2]_2 \cdot 6H_2O$. La structure cristalline de ce complexe présente des tunnels dirigés selon l'axe c résultant de la coordination de chaque cluster avec trois complexes $Ni(en)_2$ eux-mêmes connectés à deux clusters par la liaison Ni-N≡C (Figure 3.19).

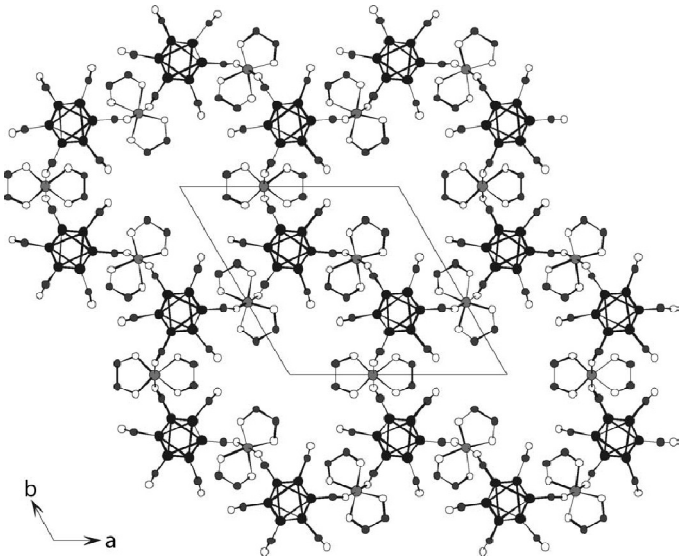


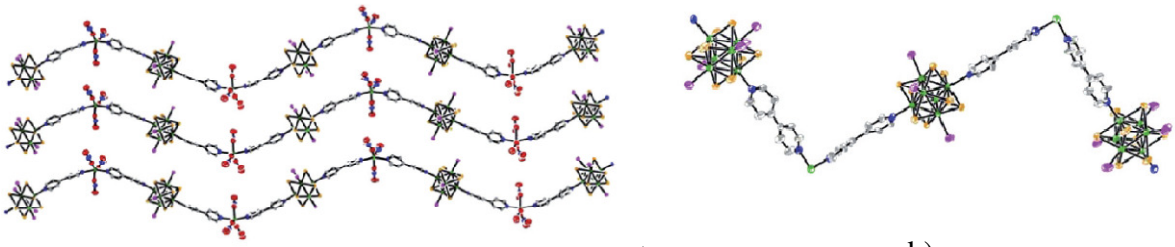
Figure 3.19. Structure cristalline de $(NH_4)_2[\{Ni(en)_2\}_3\{Re_6Te_8(CN)_6\}_2]_2 \cdot 6H_2O$. (Réf.11)

Par la suite, le groupe de Z. Zheng a étendu ces travaux de complexation à des clusters dont le groupement terminal est une pyridine.

Ainsi, des clusters substitués par des ligands 4,4'-dipyridyl, de formulation *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'dipyridyl)_2](SbF_6)_2$ ont été complexés avec différents cations métalliques (Co^{2+}, Cd^{2+} et Zn^{2+}).[37] Les trois structures cristallines présentent des chaînes polymériques 1D constituées de cations métalliques coordinés par deux groupements pyridines portés par deux clusters différents. La neutralité électronique est assurée par un contre-anion SbF_6^- et trois ligands nitrate liés au centre métallique. Dans le cas du cobalt et du cadmium, les ligands pyridine se complexent au centre métallique en position *trans* tandis que dans le cas du zinc ils occupent les positions *cis*. Les polymères forment des chaînes sinusoïdales dans le premier

[35] L. G. Beauvais, P. M. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater.,* **1998**, *10*, 3783
[36] K. A. Brylev, G. Pilet, N. G. Naumov, A. Perrin, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *3*, 461
[37] H. D. Selby, P. Orto, Z.Zheng, *Polyhedron*, **2003**, 2999

cas tandis que dans le second ils s'arrangent en zigzag avec des angles proches de 90° (Figure 3.20).



a) b)

Figure 3.20. Réseau polymérique issu de la complexation du cluster *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'dipyridyl)_2]^{2+}$ avec a) Co^{2+} ; b) Zn^{2+} (Réf.37)

Selon le nombre d'équivalents de sel de cadmium introduit initialement dans le milieu réactionnel, la complexation du stéréoisomère *cis*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'dipyridyl)_2](SbF_6)_2$ aboutit à des complexes de stœchiométrie 2 :1 (avec un ratio initial 1 :1) ou 1 :1 (large excès de Cd^{2+}).[38] Dans le premier cas, la structure présente des motifs polymériques formés de carrés connectés par les ions Co^{2+} et dont les deux autres coins sont occupés par des clusters. Dans le second cas, la structure obtenue est très semblable à celle obtenue avec le cation Zn^{2+}.

Récemment, un ligand tridentate, le 1,3,5-triaza-7-phosphaadamentane (PTA), a été greffé sur le cœur octaédrique de rhénium.[39] Des études de complexation de différents cations métalliques (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+}) avec les clusters $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(PTA)](SbF_6)_2$ et *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(PTA)_2](SbF_6)_2$ ont été menées. Parmi les structures obtenues, on peut noter le polymère de coordination 2D $\{Ag_2\{$*trans*- $[Re_6Se_8(PEt_3)_4(PTA)_2]\}(CH_3CN)_2\}(SbF_6)_2$ et son organisation structurale en nid d'abeille (Figure 3.21).

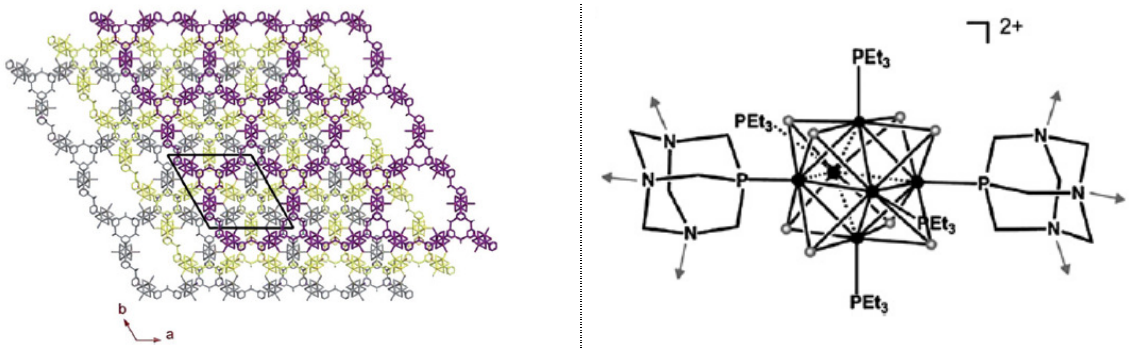


Figure 3.21. Structure en nid d'abeille de $\{Ag_2\{$*trans*- $[Re_6Se_8(PEt_3)_4(PTA)_2]\}(CH_3CN)_2\}(SbF_6)_2$ (Réf.21)

[38] H. D. Selby, P. Orto, M. D. Carducci, Z.Zheng, *Inorg. Chem.*, **2002**, 2999
[39] a) X.Tu, G. S. Nichol, R. Wang, Z. Zheng, *Dalton Trans.*, **2008,** 6030 ; b) X.Tu, G. S. Nichol, Z. Zheng, *J. Clust. Sci.*, **2009**, *20*,93

Une grande diversité de réseaux a été obtenue par complexation des clusters à des cations métalliques de métaux de transition 3d. De plus, la porosité de plusieurs de ces matériaux, liée à la présence de cavités importantes au sein de la structure, laisse présager des propriétés intéressantes dans le domaine du stockage/relargage de gaz ou de solvants.

I.2.4. Dendrimères

Les métaux et les clusters inorganiques sont couramment utilisés pour l'élaboration de dendrimères.[40] L'introduction de métaux que ce soit à la périphérie, au cœur ou dans les branches du dendrimère, sont susceptibles de modifier les propriétés de ces matériaux. L'objectif est d'associer les propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques des métaux à la dimension nanoscopique des dendrimères.

Les clusters, comme ceux à cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$, peuvent être considérés comme des centres octaédriques géants capables d'accueillir des ligands volumineux. Dans le cas d'un centre métallique octaédrique mononucléaire, l'espace autour du métal est insuffisant pour permettre le développement de chaînes très encombrées de plusieurs générations pour des raisons évidentes d'encombrement stérique. Les clusters octaédriques de rhénium sont donc parfaitement adaptés comme support central à des structures dendrimériques à plusieurs générations.

Des dendrons greffés sur un cœur pyridine ont été échangés avec les six groupements acétonitrile faiblement coordinés du cluster $[Re_6Se_8(MeCN)_6]^{2+}$ aboutissant à la formation d'un système globulaire (Figure 3.22). [23,41]

[40] C. B. Gorman, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 295
[41] R. Wang, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, *121*, 3549

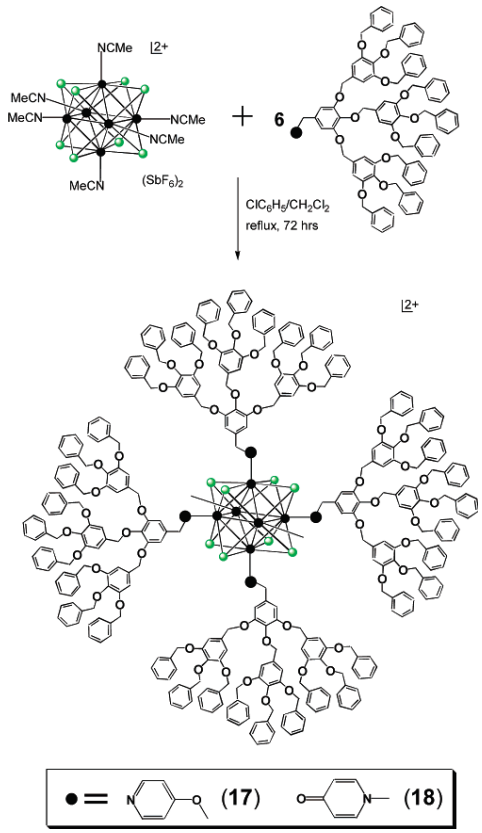


Figure 3.22. Exemples de métallodendrimères basés sur un cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$ (pour plus de clarté, seulement quatre des six dendrons sont représentés) (Réf. 23)

L'utilisation des clusters à cœur octaédrique de rhénium a d'ailleurs permis l'arrangement octaédrique de porphyrines, par le biais du groupement pyridylporphyrine. En effet, les porphyrines sont trop volumineuses pour former des complexes hexacoordinés avec un centre métallique mononucléaire.[42]

Par la suite, des métallodendrimères basés sur le cluster de cœur $[Mo_6Cl_8]$ ont également été obtenus.[43]

Une autre variété de dendrimères basés sur sept clusters de cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$ a été synthétisée.[44] Dans ces macromolécules, le centre est occupé par un cluster octaédrique et chacun des six bras, à savoir des ligands dipyridyl, est terminé par un cluster (Figure 3.11). Les expériences de voltammétrie cyclique ont mis en évidences deux oxydations successives dans le cas de ligands conjugués (D2) (contre une seule dans les autres cas).[45] La première oxydation correspond à l'oxydation simultanée des six clusters périphériques comme le

[42] A. Itasaka, M. Abe, T. Yoshimura, K. tsuge, M. suzuki, T. Imamura, Y. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 463
[43] C. B. Gorman, W. Y. Su, H. Jiang, C. M. Watson, P. Boyle, *Chem. Comm*., **1999**, 877
[44] B. K. Roland, C. Carter, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **2002**, *124*, 6234
[45] B. K. Roland, W. H . Flora, H. D. Selby, N. R. Armstrong, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128*, 6620

suggère le ratio 6 :1 du nombre d'électrons impliqués. La seconde oxydation, à un potentiel plus élevé, est relative à l'oxydation du cluster central. Il existe donc un couplage électronique intercluster lorsque le ligand dipyridyl est conjugué, phénomène rarement observé dans le cas d'assemblage de clusters.

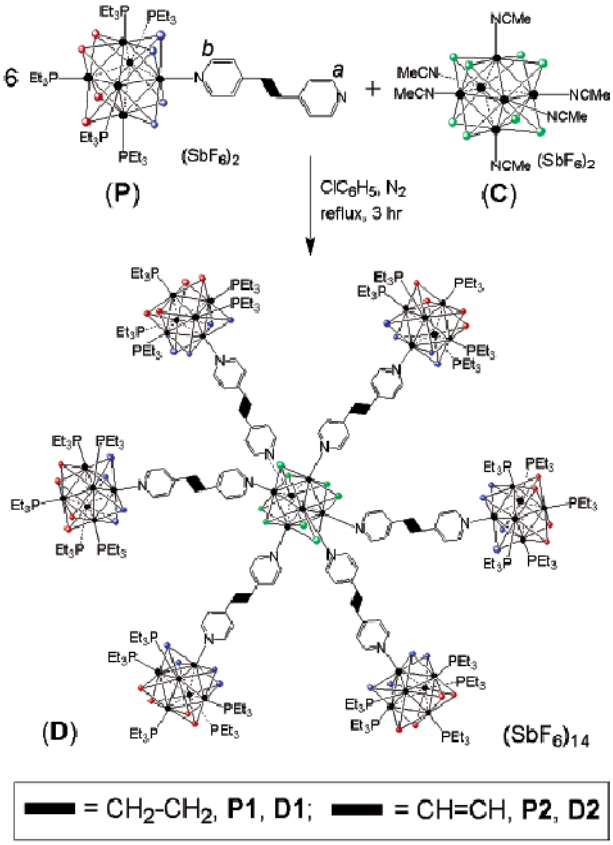


Figure 3.23. Dendrimère à trois générations basés sur des clusters de rhénium. (Réf.44)

I.2.5. Réactivité des ligands et chimie supportée

L'étude de la réactivité des ligands du cluster est un domaine très récent et encore peu exploré. L'addition nucléophile de méthanol ou d'éthanol sur les groupements acétonitriles du cluster conduit aux dérivés imino-ester.[46] Les trois composés suivants ont ainsi été obtenus : $\{Re_6Se_8(PEt_3)_5[HN{=}C(OCH_2CH_3)(CH_3)]\}\{SbF_6\}_2$; $\{Re_6Se_8(PEt_3)_5[HN{=}C(OCH_3)(CH_3)]\}\{SbF_6\}_2$; *trans*-$\{Re_6Se_8(PEt_3)_4[HN{=}C(OCH_3)(CH_3)]_2\}\{SbF_6\}_2$.

[46] P. Orto, H. D. Selby, D. Ferris, J. R. Mayer, Z. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4377

L'encombrement stérique du nucléophile semble jouer un rôle important dans la réactivité. Ainsi, les réactions avec l'éthanol comme nucléophile ont nécessité un chauffage à reflux et temps de réaction plus long.

Une application particulièrement prometteuse serait de pouvoir libérer les ligands imino ester du cluster et de régénérer le cluster initial. La génération catalytique d'iminoester a été envisagée par voie photolytique. En effet, des études photophysiques ont démontré le caractère labile du cluster dans son état excité. L'impact de l'irradiation UV sur les composés a été suivi par RMN-^{1}H. La présence du signal caractéristique du cluster initial $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(MeCN)]^{2+}$ indique qu'il a été régénéré. En revanche, il n'a pas été possible de conclure sur la présence d'iminoester libres en raison de la faible quantité de produit obtenu.

I.2.6. Autres fonctionnalisations

La plupart des clusters fonctionnels utilisés dans les divers domaines présentés précédemment sont des clusters hexacyanés ou porteurs de ligand(s) dérivé(s) de la pyridine. Cependant, plusieurs recherches se sont développées autour de la coordination du cœur octaédrique de rhénium par de nouveaux ligands. Au-delà de leurs propriétés et applications, ces composés présentent un intérêt particulier pour l'étude plus approfondie de la structure électronique du cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$. Plus spécifiquement, la diversité de la nature des ligands permet une meilleure compréhension de la nature complexe des orbitales HOMO-LUMO du cluster.

Le cluster $[Re_6S_8(H_2O)_6]^{2+}$, synthétisé par réaction du cluster $Cs_5Re_6S_8Cl_7$ avec $AgClO_4$ en milieu aqueux acide n'a pas été isolé à l'état solide.[47] La réaction du cluster $Cs_3Re_6Se_7BrBr_6$ avec une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée conduit à la formation du complexe $[Re_6Se_7Br(NH_3)_6][Re_6Se_7BrBr_6].12H_2O$.[48] La cinétique de la réaction est responsable de la formation de ce composé binaire de stœchiométrie 1 : 1 comportant un cation $[Re_6Se_7Br(NH_3)_6]^{3+}$ pour un anion et $[Re_6Se_7BrBr_6]^{3-}$.

Récemment, la fonctionnalisation du cluster $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) par quatre groupements *p-tert*-butylpyridyl (TBP) a aboutit à la formation du composé neutre

[47] V. P. Fedin, A. A. Virovets, A. G.Sykes, *Inorg.Chem. Acta.*, ***1998***, *271*, 228
[48] Y. V. Mironov, N. G. Naumov, S. S. Yarovoi, S. Cordier, C. Perrin, V. E. Fedorov, *Russ. Chem. Bull.* , ***2002,*** *51*, 1919

$Re_6Q_8(TBP)_4(OH)_2$. La réaction de ce cluster avec des dérivés de l'acide gallique fournit des clusters fonctionnalisés susceptibles de se comporter comme des matériaux mésomorphes. [49]

L'introduction de molécules électroactives sur les clusters a été réalisée via un ligand phosphine. Suite à la fonctionnalisation de molécules de TTF par des phosphines pour la synthèse de complexes métalliques hybrides,[50] deux ligands ($(Me_2TTF)PPh_2$ et $(Me_2TTF)_2PPh$) ont été substitués aux six groupements acétonitrile du cluster $[Re_6Se_8(MeCN)_6](SbF_6)_2$ aboutissant à la formation des clusters $[Re_6Se_8(Me_2TTFPPh_2)_6](SbF_6)_2$ et $[Re_6Se_8((Me_2TTF)_2PPh)_6](SbF_6)_2$.[51] Des ligands dérivés du ferrocène (Fc) ont également été greffés sur le cluster conduisant au composé $[Re_6Se_8(FcPPh_2)_6](SbF_6)_2$ (Figure 3.24). Les études électrochimiques des deux premiers matériaux indiquent l'existence de deux vagues d'oxydation qui sont attribuées à l'oxydation des TTF en radical cation puis en dication. L'oxydation de ces complexes aboutit donc à des espèces fortement positivement chargées par perte respective de 12, 24 ou 6 électrons. De ce fait, il est envisageable d'engager ces riches donneurs d'électrons dans des expériences d'électrocristallisation.

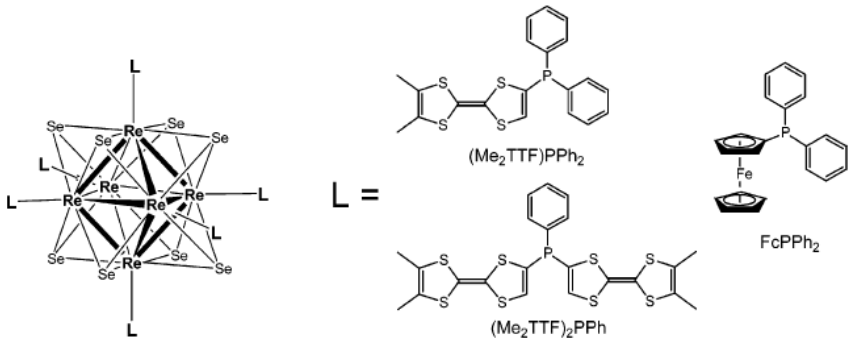


Figure 3.24. Ligands électroactifs pour la synthèse de cluster fonctionnels (Réf.51)

Des clusters ocatédriques de tungstène ont également été habillés de groupements PEt_3TTF.[52] Enfin, très récemment, des clusters à cœur octaédrique de molybdène, Mo_6X_8, ont également été fonctionnalisés avec des TTFs par l'intermédiaire de groupements pyridine.[53]

[49] F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, B. Favre, O. Efremova, D. Rondeau, Y. Mironov, V. Cîrcu, N. Naumov, C. Perrin, *Dalton Trans*., **2009**, 1297
[50] voir par exemple M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Comm*., **1991**, 1370
[51] S. Perruchas, N. Avarvari, D. Rondeau, E. Levillain, P. Batail, *Inorg. Chem.*, **2005,** *44*, 3459
[52] M. Yuan, B. Ulgüt, M. McGuire, K. Takada, F. J. Di Salvo, S. Lee, H. Abruna, *Chem. Mater*., **2006**, *18*, 4296
[53] G. Prabusankar, Y. Molard, S. Cordier, S. Golhen, Y. Le Gal, C. Perrin, L. Ouahab, S. Kahlal, J-F. Halet, Eur. *J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2153.

Le premier cluster de rhénium pourvu de ligands azidures, $Cs_4Re_6S_8(N_3)_6 \cdot H_2O$ a été synthétisé par le groupe d'A. Perrin.[54] Ces groupements présentent l'intérêt d'être symétriques et ambidentates, à l'instar des ligands cyanures. L'utilisation de ce cluster hexasubstitué dont les ligands sont plus longs que les ligands cyanures constitue un nouvel outil de construction de réseaux étendus, notamment dans le cas des complexes métalliques de clusters. La structure cristalline révèle que l'angle de liaison entre l'azidure et l'atome de rhénium (*i.e.* (Re-N-N)) est proche de 120°, contre 180° dans le cas de groupements cyanures (Figure 3.25). Cette orientation peut être attribuée à l'hybridation sp^2 de l'azote coordiné à l'atome de rhénium.

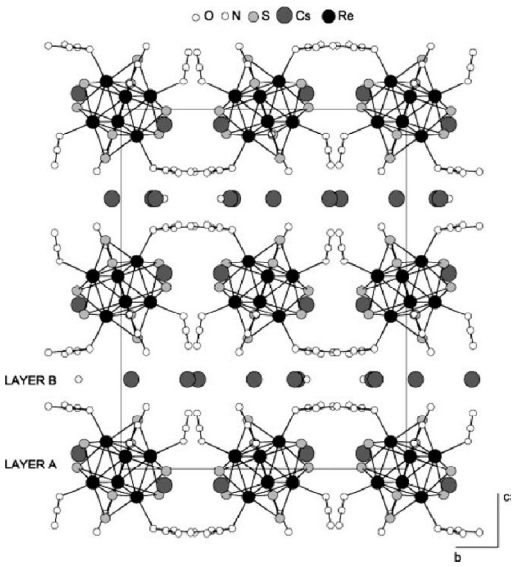


Figure 3.25. Structure cristalline du cluster $Cs_4Re_6S_8(N_3)_6 \cdot H_2O$. (Réf.54)

Récemment, des ligands carbonyles ont été greffés sur le cœur octaédrique de rhénium.[55,56] Trois clusters ont ainsi été obtenus, à savoir , $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(CO)](SbF_6)_2$, *cis*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(CO)_2](SbF_6)_2$ et *trans*-$[Re_6Se_8(PEt_3)_4(CO)_2](SbF_6)_2$. Les études spectroscopiques (RMN, IR), électrochimiques et théoriques (calculs DFT) mettent en avant une rétrodonation électronique des orbitales *d* de l'atome de rhénium vers les orbitales $2\pi^*$ du groupement C≡O. Les calculs DFT ont montré que la contribution électronique des orbitales du sélénium était plus importante que celle des orbitales de rhénium. La rétrodonation suit par conséquent un mécanisme indirect dans lequel la densité électronique des atomes de sélénium

[54] G. Pilet, S. Cordier, S. Golhen, C. Perrin, L. Ouahab, A. Perrin, *Solid State Sci.*, **2003**, *5*, 1263
[55] P. J. Orto, G. S. Nichol, R. Wang, Z. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8436
[56] P. J. Orto, G. S. Nichol, N. Okumura, D. H. Evans, R. Arratia-Pérez, R. Ramirez-Tagle, R. Wang, Z.Zheng, *Dalton Trans.*, **2008**, 4247

est tout d'abord dirigée vers l'atome de rhénium (étape (1) de la Figure 3.26). Puis il y a rétrodonation d'électrons des orbitales *d* du rhénium vers l'orbitale 2π* de CO (étape (2)). La densité électronique supplémentaire sur le groupement carbonyle est cédée à l'atome de rhénium via la liaison σ (étape(3)). Enfin, ce nouvel apport de densité électronique sur le rhénium résulte en une accumulation de charges négatives sur cet atome (étape (4)).

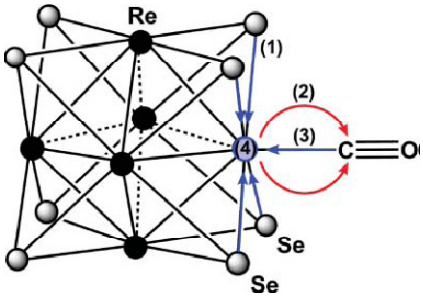


Figure 3.26. Mécanisme de rétrodonation du cluster vers le groupement carbonyle (réf. 56)

Par ailleurs, ces composés présentent une réactivité intéressante. Ainsi, le chauffage d'un échantillon du cluster $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(CO)](SbF_6)_2$ conduit à la formation de la phase condensée $[Re_{12}Se_{16}(PEt_3)_{10}](SbF_6)_4$, déjà obtenue.(*Cf.*I.2.1) L'irradiation UV du cluster mono-carbonyle en solution dans le dichlorométhane conduit à la formation de $[Re_6Se_8(PEt_3)_5Cl](SbF_6)_2$ par réaction radicalaire de $Cl^{-\bullet}$.

Ces travaux ouvrent la voie encore peu explorée de la chimie organométallique et de coordination sur le cœur du cluster.

II. Stratégies de synthèse de clusters fonctionnels

On se propose d'utiliser, comme dans le cas des sels de radicaux cations ternaires considérés dans le chapitre précédent, le cœur du cluster comme nœud octaédrique d'un réseau 1D, 2D ou 3D. La fonctionnalisation du cluster avec des ligands rigides, conjugués et linéaires, dont les groupements terminaux peuvent être des halogènes ou des groupements donneur/accepteur de liaisons hydrogène peut en effet conduire à des réseaux polymériques de dimensionnalité variée basés sur des interactions faibles (liaisons hydrogène ou halogène) (Figure 3.27).

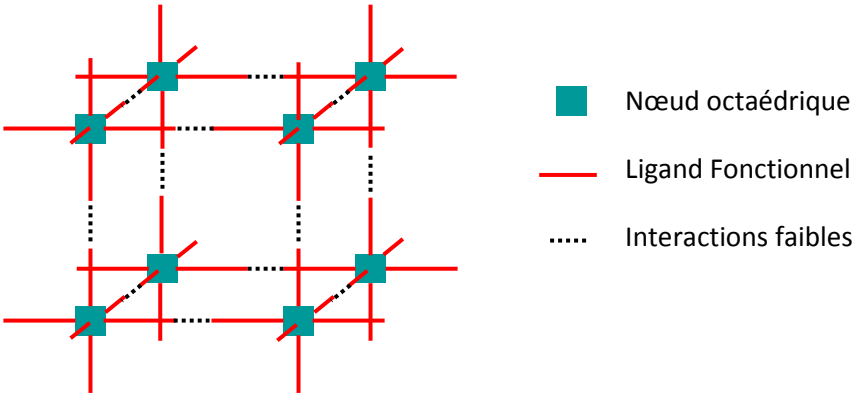


Figure 3.27. Auto-assemblage de clusters fonctionnels

Deux stratégies de fonctionnalisation ont été envisagées (Figure 3.28).

La première consiste à greffer un ligand acétylénure sur le cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$. La coordination de ligands σ-donneurs sur le cluster a déjà été réalisée par le biais de ligand NH_3 par exemple. L'intérêt d'un tel ligand est double. La « fixation » d'un acétylénure sur le cluster s'inscrit d'une part dans la perspective d'étendre la chimie de coordination de centres métalliques aux clusters hexanucléaires. La coordination d'acétylénure sur le cluster impliquant la formation d'une liaison carbone-métal, il serait alors particulièrement intéressant d'étudier l'influence de la coordination de ce ligand à la fois σ-donneur et π-accepteur sur la structure électronique du cluster.[57] La différence principale par rapport aux ligands décrits dans la littérature réside dans le fait que la nucléophilie n'est pas intrinsèque au ligand mais liée à la charge négative de l'acétylénure générée par déprotonation de l'alcyne. D'autre part, une grande variété d'alcynes fonctionnels est accessible. Notre étude s'est principalement attachée à la synthèse d'alcynes fonctionnels basés sur le motif éthynylphényle qui assure la rigidité et la planéité du ligand.

La deuxième stratégie repose sur la fonctionnalisation du cluster par des pyridines fonctionnelles synthétisées pour inclure le motif éthynylphényle. La fonctionnalisation des clusters par l'intermédiaire de dérivés de la pyridine est largement documentée comme exposé en première partie de ce chapitre. Cette stratégie consistant à utiliser la pyridine comme point d'accroche sur le cluster nous a donc paru très prometteuse.

[57] voir par exemple : a) T.G. Gray, *Chem. Eur. J.* , **2009,** *15*, 2581 ; b) R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, *J. Chem. Phys*., **1999**, *110*, 2529

On peut néanmoins noter que la charge du cluster final diffère selon la stratégie adoptée. Dans le cas de la stratégie 1, le ligand porte une charge négative conférant au cluster hexa-substitué une charge totale de -4 tandis que le cluster hexa-substitué par des groupements pyridine neutres sera sous une forme dicationique (stratégie 2).

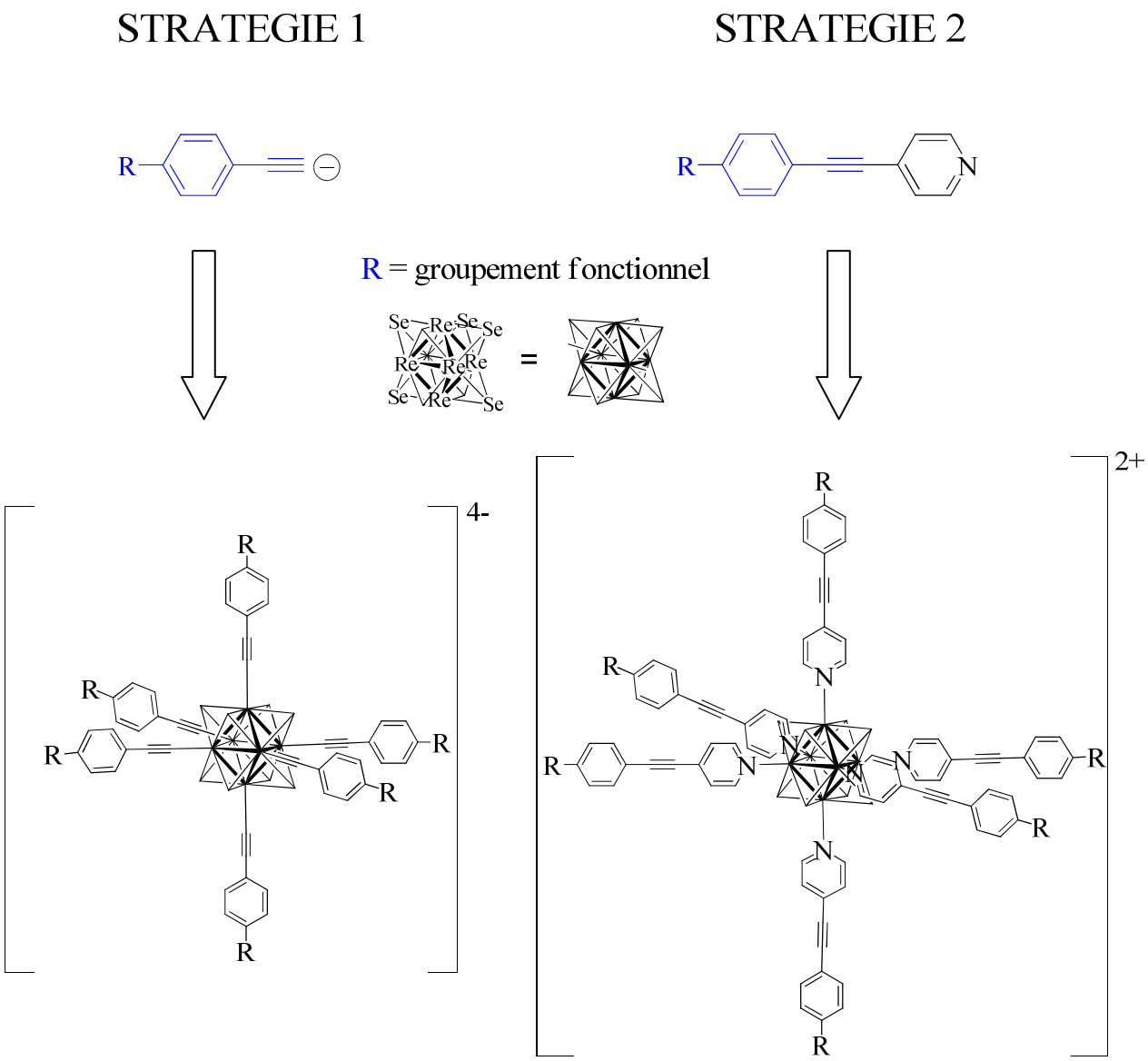


Figure 3.28. Modèles de clusters à ligands acétylénures et pyridines

Le groupement fonctionnel apporte au cluster des propriétés nouvelles et ouvre la voie vers de nombreuses applications. On peut ainsi envisager d'utiliser ces ligands fonctionnels pour créer de nouvelles architectures par liaisons hydrogène ou halogène ou pour la synthèse

d'hybrides organiques-inorganiques à architecture modulable selon la nature du groupement terminal (Figure 3.29). Ce sujet sera développé plus longuement dans le paragraphe III.1.

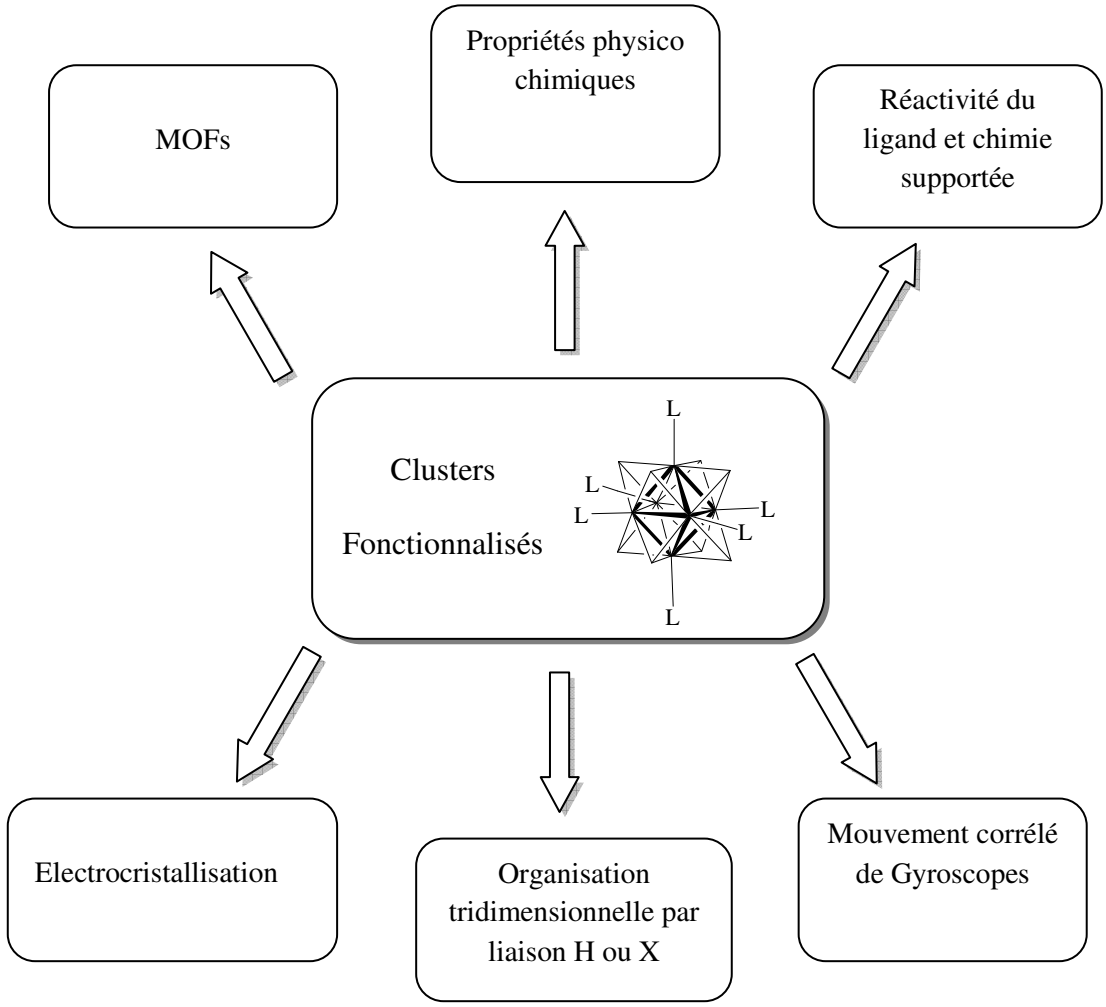


Figure 3.29. Opportunités d'applications des clusters fonctionnalisés

III. Réactivité des clusters avec des acétylénures.

Dans la perspective d'étendre la chimie de coordination de centres métalliques aux clusters hexanucléaires métalliques et de développer la chimie de coordination des clusters de rhénium présentés précédemment, nous avons ainsi envisagé de greffer des dérivés acétylénures sur les atomes de rhénium du cluster de cœur $[Re_6Se_8]^{2+}$.

III.1. Stratégie de synthèse

Les deux voies de synthèse étudiées s'articulent autour des clusters $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$ et $[Re_6Se_8(MeCN)_6](SbF_6)_2$ (Figure 3.30). La première voie de synthèse (voie A) consiste à éliminer les iodes terminaux du cluster par réaction avec $AgSbF_6$ puis à ajouter l'anion acétylénure. La deuxième voie de synthèse proposée (voie B) s'appuie sur l'échange du ligand acétonitrile par l'anion acétylénure selon un mode opératoire identique à celui utilisé pour greffer des groupements pyridine.[41]

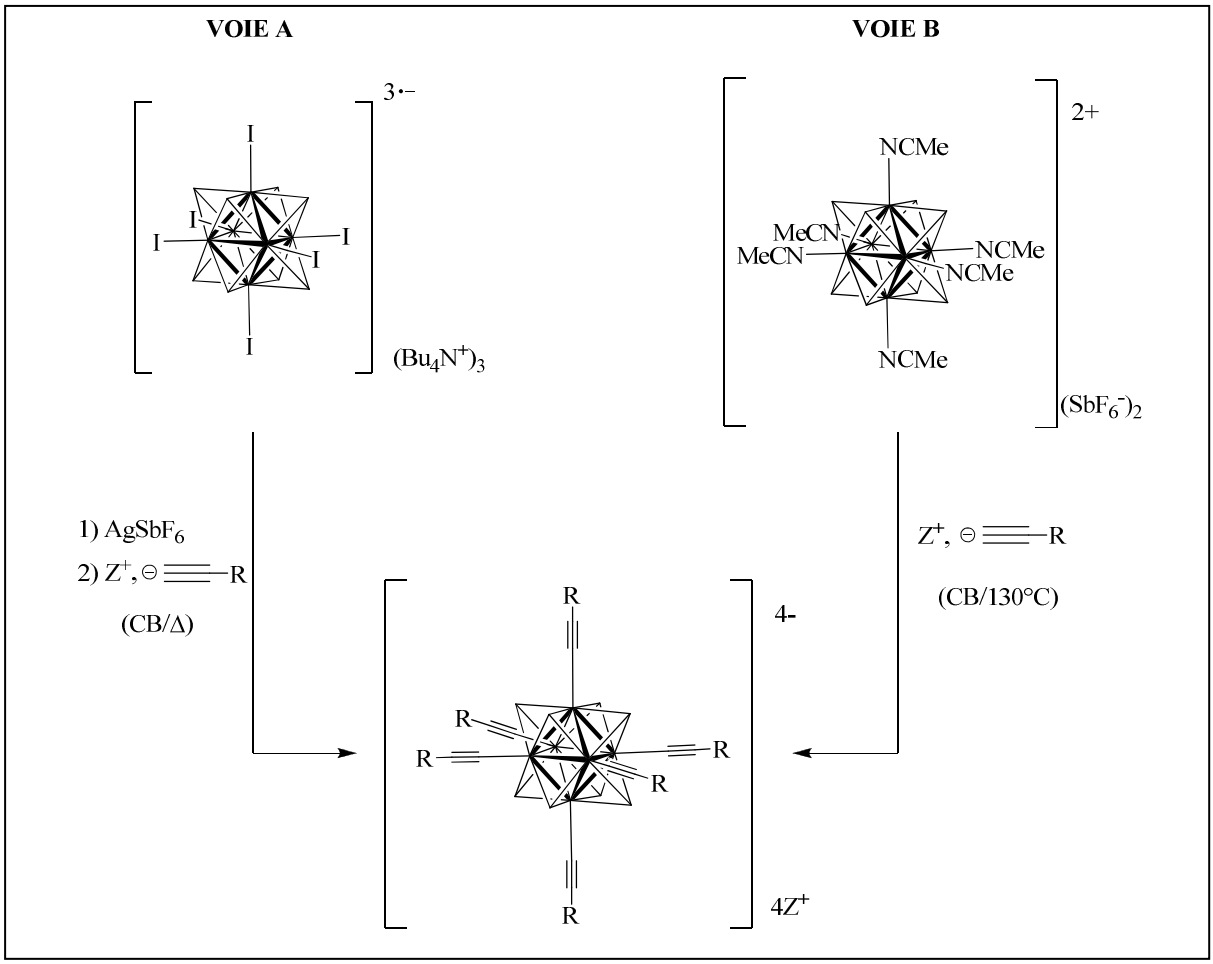


Figure 3.30. Deux voies de synthèse envisagée pour la synthèse du cluster hexa-substitué par des acétylénures

III.1.1. Synthèse des précurseurs.

III.1.1.a. Synthèse des clusters

La réactivité du cluster vis-à-vis des acétylénures, a été étudiée à partir du cluster $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$ et du cluster $[Re_6Se_8(MeCN)_6](SbF_6)_2$. Ces composés ont été synthétisés suivant les protocoles de la littérature.[5,15,51]

Tout d'abord, le cluster $Cs_4[Re_6Se_8I_6]$ est obtenu par réaction à l'état solide et à haute température en tube scellé sous vide primaire d'un mélange de rhénium, sélénium, iodure de césium et de diiode. La métathèse du cation césium par le tétrabutylammonium est réalisée par réaction de l'iodure de tétrabutylammonium sur le produit brut dissout dans une solution aqueuse d'acide iodohydrique. Le précipité obtenu correspondant au cluster $(Bu_4N)_4[Re_6Se_8I_6]$ est solubilisé dans l'acétonitrile puis oxydé chimiquement avec $SOCl_2$ pour aboutir au cluster **C3** à 23 électrons de cœur (Figure 3.31).

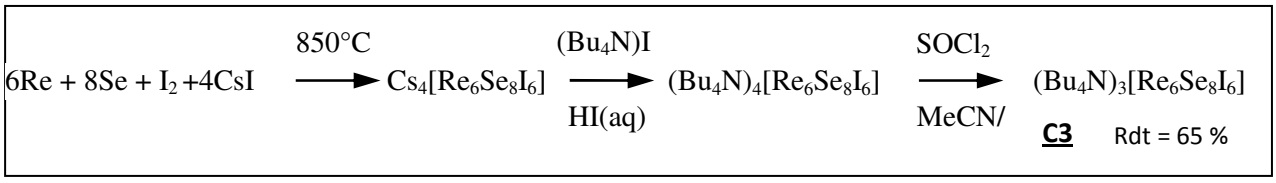


Figure 3.31. Synthèse du cluster $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$ (**C3**)

Le cluster $[Re_6Se_8(MeCN)_6](SbF_6)_2$ (**C4**) est synthétisé par réaction du cluster **C3** avec $AgSbF_6$ en solution dans l'acétonitrile (Figure 3.32).

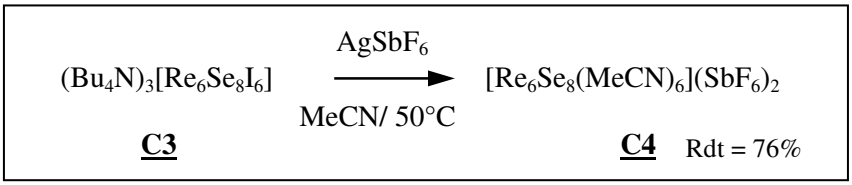


Figure 3.32. Synthèse du cluster $[Re_6Se_8(MeCN)_6](SbF_6)_2$ (**C4**)

III.1.1.b. Synthèse des« alcynes vrais »

Les deux voies de synthèse A et B nécessitent l'obtention de l'anion acétylénure obtenu par déprotonation de l'alcyne vrai. Plusieurs alcynes fonctionnalisés ont été envisagés

et sont regroupés en Figure 3.33. La variété des groupements fonctionnels vise à répondre aux applications envisagées. Ainsi, le dérivé bromé greffé sur le cluster pourrait générer un réseau organisé autour de la liaison halogène. Le ligand fonctionnalisé par un ester a, quant à lui, été choisi pour la possibilité de générer, après greffage, l'acide carboxylique après saponification et ainsi développer un réseau de liaison hydrogène. Le groupement protecteur triméthylsilyl de la molécule **A3** laisse également envisager une fonctionnalisation « post-greffage » par des groupements halogénés ou carboxyles. Comme nous le verrons plus loin, les molécules **A5** et **A6** qui possèdent de longues chaînes alkyles ont été sélectionnées pour améliorer la solubilité du produit.

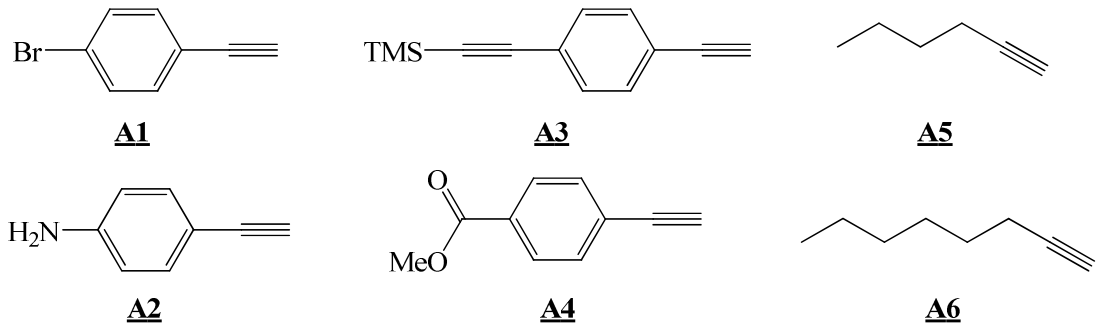


Figure 3.33. Précurseurs d'acétylénures utilisés

Les composés **A5** et **A6** sont disponibles commercialement. La synthèse du composé **A3** a déjà été décrite dans le chapitre 2 (composé **6**). Les molécules **A1**, **A2** et **A4** étaient disponible au laboratoire et ont été synthétisées par couplage de Sonogashira du triéthylsilylacétylène sur les dérivés benzéniques iodés suivi d'une réaction de déprotection des groupements TMS avec TBAF.

Quelle que soit la voie de synthèse envisagée (A ou B), la déprotonation de l'alcyne vrai par une base est nécessaire.

III.1.1.c. Déprotonation de l'alcyne

Une des difficultés de cette synthèse réside dans l'étape de déprotonation de l'alcyne liée aux risques de reprotonation de acétylénure à l'air. Ainsi, les réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte et dans des solvants fraîchement distillés et secs. La technique

expérimentale la plus adaptée à ces difficultés consiste à ajouter le cluster en solution dans le chlorobenzène au milieu réactionnel contenant le réactif déprotonné. Dans le cas de la voie de synthèse A, le précipité d'iodure d'argent formé suite à la réaction du cluster halogéné avec $AgSbF_6$ est éliminé par filtration avant l'addition de la solution dans le milieu réactionnel.

La base assurant la déprotonation de l'alcyne doit être non nucléophile afin d'éviter l'attaque de cette base sur le cluster. Notre choix s'est porté sur la DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) et l'hydrure de sodium.

La DBU est à la fois une base relativement forte et très encombrée qui lui confère un caractère nucléophile très faible. L'acide conjugué de cette base jouera le rôle de contre cation (Z+) associé au cluster tétra-anionique. Néanmoins, le volume important de ce cation risque d'être un obstacle à la cristallisation du sel.

L'utilisation de NaH présente plusieurs avantages. Tout d'abord, l'acide conjugué de cette base forte et non nucléophile est le dihydrogène dont l'élimination au cours de la réaction peut déplacer l'équilibre vers la formation du produit. L'observation de ce dégagement gazeux est révélatrice de la déprotonation effective de l'alcyne, d'autant que le suivi CCM est difficile en raison de la protonation de l'acétylénure à l'air ou au contact de la silice. Par ailleurs, le contre cation Z^+ sera le sodium ce qui laisse envisager une cristallisation possible du composé ou une métathèse avec un cation ammonium ou phosphonium.

III.1.2 Résultats

Quelle que soit la voie de synthèse empruntée et la base utilisée, les réactions ont toutes abouti à la formation d'un précipité vert foncé totalement insoluble, isolé par filtration du milieu réactionnel. Le recours à des alcynes avec de longues chaînes alkyles (**A5** et **A6**) n'a pas modifié le comportement en solution des précipités obtenus. Dans le cas de la voie de synthèse B, le filtrat, issu de la filtration du milieu réactionnel, est une solution orange qui, après traitement, fournit un solide orangé soluble dans l'acétonitrile. L'analyse par spectrométrie de masse ESI de ces composés n'a pas révélé la présence du cluster désiré.

III.2. Conclusions et perspectives

Les voies de synthèse proposées n'ont pas conduit à la formation des clusters cibles. Cet échec peut s'expliquer par de possibles réactions de polymérisation des anions acétylénures ou la reprotonation du ligand lors de l'ajout du cluster malgré les précautions prises pour maintenir le milieu réactionnel sous atmosphère inerte et en milieu aprotique.

En outre, le caractère nucléophile de l'acétylénure n'est peut-être pas suffisamment exacerbé pour permettre la complexation de l'atome de rhénium quand on le compare à la nucléophilie intrinsèque aux ligands pyridine ou phosphine, liée à la présence du doublet non liant.

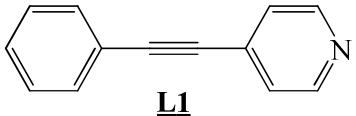
Une perspective intéressante serait d'appliquer le protocole expérimental utilisé par le groupe de K-K. Cheung pour synthétiser le complexe $Re(CO)_3(^tBu_2bpy)(C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}CPh)$.[58] Ce composé est obtenu par réaction du composé chloré $Re(CO)_3(^tBu_2bpy)Cl$ avec $HC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}CPh$ en présence de triflate d'argent (AgOTf) et de triéthylamine dans le THF à reflux. On pourrait d'étudier cette réaction avec le cluster $[Re_6Se_8I_6]^{3-\bullet}$ ou son analogue chloré avec les différents alcynes présentés.

IV. Fonctionnalisation de clusters de rhénium par des pyridines fonctionnelles

IV.1. Enjeux

Suite aux résultats défavorables obtenus avec les ligands acétylénures, notre intérêt s'est porté sur l'utilisation d'un groupement pyridine comme moyen d'accroche sur le cluster. Afin de conserver le motif éthynylphényle, nous avons opté pour la synthèse de ligands pyridine linéaires, conjugués et étendus basés sur le motif 4-(phényléthynyl)pyridine (Figure 3.34). La fonctionnalisation des clusters par l'intermédiaire de dérivés de la pyridine est largement documentée comme exposé en première partie de ce chapitre. Nous nous sommes engagés dans cette voie pour créer des nœuds octaédriques nano-augmentés dont les bras sont rigides et fonctionnels.

[58] V. W-W. Yam, S. H-F. Chong, K-K. Cheung, *Chem. Comm.*, **1998**, 2121



L1

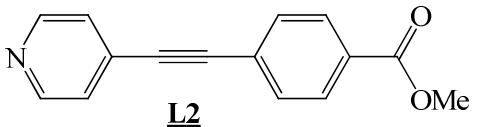
Figure 3.34. Molécule de 4-(phényléthynyl)pyridine

La nature des groupements fonctionnels se traduit par des propriétés et des applications différentes. Ainsi, avec un groupement terminal iodé, on peut espérer créer un réseau tridimensionnel basé sur des liaisons halogène I···I de type II.

Un réseau de liaisons hydrogène peut également être obtenu avec des groupements carboxyles et conduire à une organisation structurale 1D, 2D ou 3D. Les clusters porteurs des groupements terminaux carboxyles peuvent également être adoptés comme précurseurs de réseaux hybrides organiques-inorganiques fonctionnels.[59] En effet, le diamètre du cluster initial augmenté de la longueur des ligands fonctionnels conduit à des molécules hybrides organiques/inorganiques de taille nanométrique. L'organisation de ces édifices à l'état solide pourrait se traduire par la formation de réseaux volumineux dont la taille des cavités serait conséquente ou encore à la formation de réseaux interpénénétrés.

En outre, la déprotonation contrôlée de clusters hexasubstitués par des groupements carboxyles permettrait de moduler la charge du cluster de 2+ à 4-, selon le nombre d'équivalent de base ajoutée. Le cluster chargé 2+ correspondant au cluster dont aucun ligands n'a été déprotoné. Une charge 4- est attendue pour le cluster dont tous les ligands sont déprotonés. Des expériences d'électrocristallisation en présence d'un dérivé du TTF seraient alors envisageables avec les clusters anioniques.

Dans ce contexte, nous avons dans un premier temps envisagé la molécule **L2**, dont le groupement terminal est un ester, comme ligand fonctionnel. Le cluster hexasubstitué par des groupements carboxyles serait obtenu après saponification.



L2

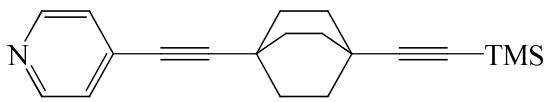
Figure 3.35. 4-(4-pyridinyl)éthynyl)benzoate de méthyle

[59] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.*, **2006**, 4780

Une approche complémentaire consiste à examiner la réactivité des ligands fixés sur le cluster. Ainsi, l'objectif est de modifier la nature des ligands apicaux, déjà greffés sur le cluster, par voie de synthèse organique « classique ». De telles réactions suivies de la libération des ligands apicaux, pourraient s'inscrire dans le cadre de la chimie supportée ou de la catalyse.

Enfin, dans le cadre des travaux de thèse de Cyprien Lemouchi concernant l'organisation et l'étude du mouvement corrélé des gyroscopes à l'état solide, il nous a paru très intéressant d'introduire des groupements bicyclo[2,2,2]octane (Bco) en lieu et place du cycle benzénique. Ainsi, la fonctionnalisation de l'alcyne terminal par un groupement halogène ou carboxyle aboutirait à une organisation 1D, 2D ou 3D des gyroscopes par liaisons halogène ou hydrogène et permettrait ainsi l'étude du mouvement global au sein du cristal.

La molécule **L3** a donc été envisagée comme ligand sur le cluster (Figure 3.36). Elle présente l'avantage, en raison de la présence du groupement terminal protecteur TMS, de pouvoir être fonctionnalisée, après greffage sur le cluster, par un groupement halogène ou carboxyle par exemple. Il sera donc intéressant d'étudier la réactivité du ligand fixé sur le cluster.

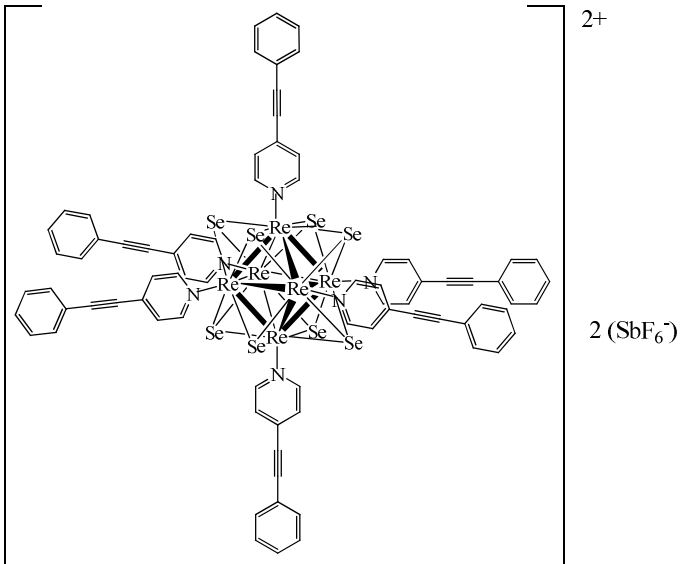


L3

Figure 3.36. 4-((4-((triméthylsilyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine

IV.2. Composé modèle

Notre intérêt s'est dans un premier temps porté sur la molécule linéaire et conjuguée de 4-(phényléthynyl)pyridine (**L1**) non fonctionnalisée (Figure 3.34). Ce ligand simple a le statut de ligand « modèle » et a été envisagé comme prototype avant l'exploration de dérivés analogues fonctionnalisés. Le cluster hexa-substitué par des ligands L1 (**C5**) de formulation $[Re_6Se_8(L1)_6](SbF_6)_2$ est représenté en Figure 3.37.



C5

Figure 3.37. Cluster $[Re_6Se_8(\mathbf{L1})_6](SbF_6)_2$

IV.2.1. Synthèse

La molécule **L1** est obtenue à partir du couplage de Sonogashira du phénylacétylène sur la 4-iodopyridine dans la triéthylamine.

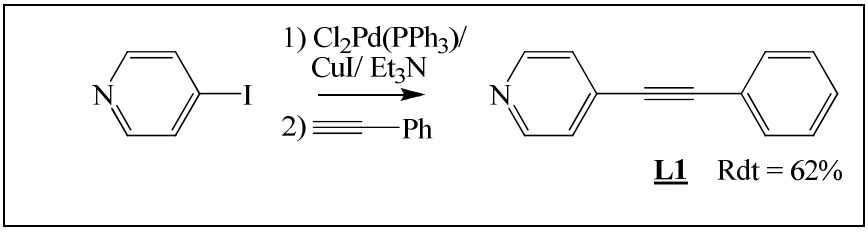


Figure 3. 38. Synthèse du 4-(phényléthynyl)pyridine (**L1**)

Le cluster hexa-substitué **C5** est obtenu par réaction dans le chlorobenzène à chaud du cluster **C4** avec le composé **L1**, présent en excès dans le milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est maintenu à 130°C pendant 4 jours afin de s'assurer que l'échange de ligands acétonitrile par des ligands L1 soit total (Figure 3.39). Ce temps de réaction mérite néanmoins d'être optimisé et fera l'objet de futures investigations.

La recristallisation par diffusion d'éther sur le composé solubilisé dans un minimum d'acétonitrile conduit à l'obtention de plaquettes orange.

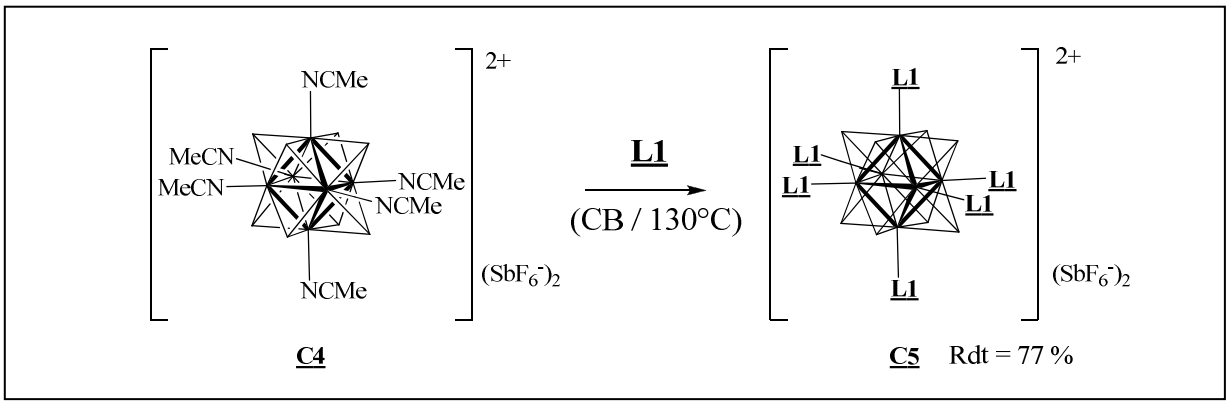


Figure 3.39. Synthèse du cluster $[Re_6Se_8(\mathbf{L1})_6](SbF_6)_2$ (**C5**)

IV.2.2. Caractérisation

IV.2.2.a. Analyse structurale

Malgré la petite taille des cristaux obtenus, une analyse par diffraction rayons RX sur monocristal a permis de déterminer la structure cristalline des cristaux.

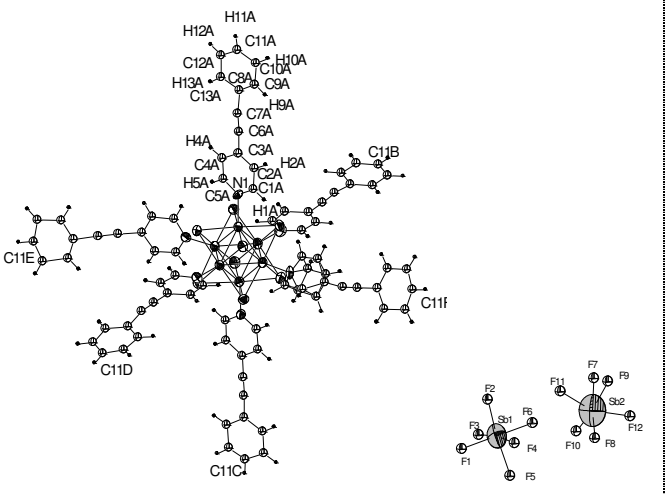
$[Re_6Se_8(py\text{-}C\equiv C\text{-}Ph)_6](SbF_6)_2$	
Triclinique P-1	
a = 14,8984(9)Å α = 97,405(8)°	
b = 16,6045(17) Å β = 93,724 (10)°	
c = 18,4004(17) Å γ = 107.500(8)°	
V = 4279,1 (7) Å^3 R_1 = 0,1089	
37047 réflexions uniques	
576 paramètres	

Tableau 3.1. Données cristallographiques et représentation de l'unité asymétrique

Lorsque le cœur du cluster est hexacoordiné par le ligand py-C2-phi, l'interaction inter-motif dominante à l'état solide est le recouvrement deux à deux des systèmes π de deux ligands symétriques générant le polymère hybride illustré sur la Figure 3.40.

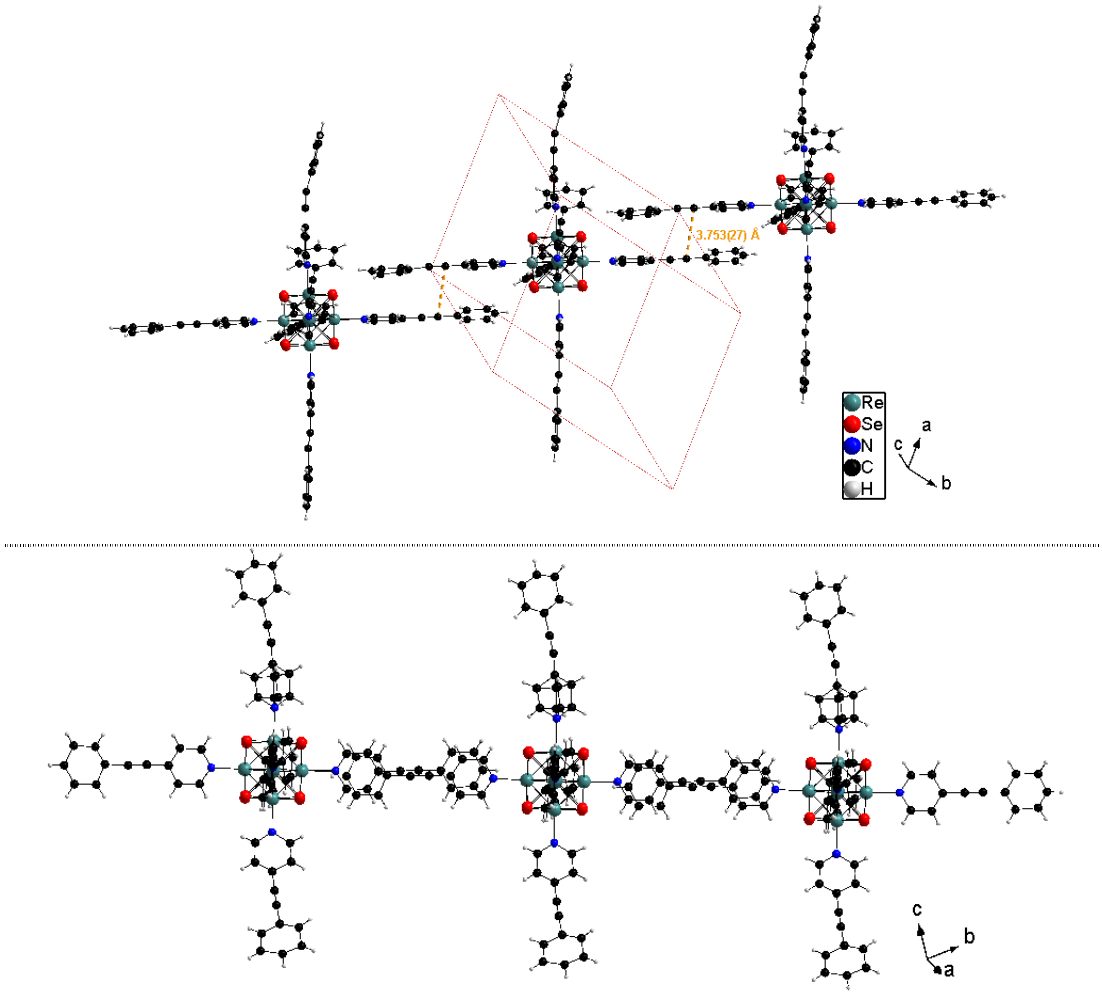


Figure 3.40. Interaction entre les ligands symétriques générant un motif en échelle selon *a*.

IV.2.2.b. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un élément d'analyse précieux pour caractériser les clusters de rhénium et notamment identifier le nombre de ligands complexés. La méthode de choix est la spectrométrie de masse haute résolution d'ionisation par électrospray, couramment appelée ESI (Electrospray Ionisation). Cette technique permet le contrôle de la quantité d'énergie interne fournie à l'espèce ionique analysée. Il est ainsi possible d'observer en plus du massif isotopique du cluster, sa décomposition et sa réactivité. L'étude de spectrométrie de masse menée sur les clusters $[Re_6Se_8(o\text{-}Me_2TTFPPh_2)_6]^{2+}$, $\{Re_6Se_8[(o\text{-}Me_2TTF)_2PPh]_6\}^{2+}$ et $[Re_6Se_8(MePPh_2)_6]^{2+}$ (*cf.* I.2.6) a ainsi révélé deux types de réactivité, uni ou bimoléculaire selon le cluster.[60] Dans les deux premiers cas, la perte nette de ligands

[60] D.Rondeau, S.Perruchas, N.Avarvari, P.Batail, K.Vékey, *J. Mass Spectrom.,* **2005**, *40*, 60

est observée tandis que dans le troisième cas, les ligands sont échangés par des molécules de solvants (eau ou acétonitrile). Le but de ces travaux est d'établir une corrélation entre la réactivité du cluster observée en phase gaz et la nature des ligands.

Les analyses de spectrométrie de masse haute résolution ont été réalisés par David Rondeau et Marie Lagrée au Laboratoire de chimie structurale organique et biologique à l'UPMC (Paris) dirigé par Pr. Jean-Claude Tabet.

Le spectre de masse en balayage complet indique non seulement la présence du cluster hexa-substitué par les ligands **L1**, comme le confirme la comparaison des amas isotopiques théoriques et expérimentaux, mais écarte également l'hypothèse de la co-existence d'un cluster partiellement substitué (Figure 3.41).

L'augmentation de la valeur du capillaire de solvatation à 150V, ce qui équivaut à une activation de type thermique en phase gazeuse, conduit à une perte successive de un, deux, trois ou quatre ligands. Cette perte de ligand s'accompagne de la capture de molécules de solvant présentes dans la source, l'interface ou l'analyseur. L'échange de ligand se fait préférentiellement avec des molécules d'acétonitrile (solvant de solubilisation du composé avant nébulisation) vis-à-vis des molécules d'eau. Les intensités des ions issus de la réaction d'échange de ligand étant supérieures aux intensités des ions fragments il apparaît donc que la capture de l'acétonitrile est favorisée (Figure 3.42).

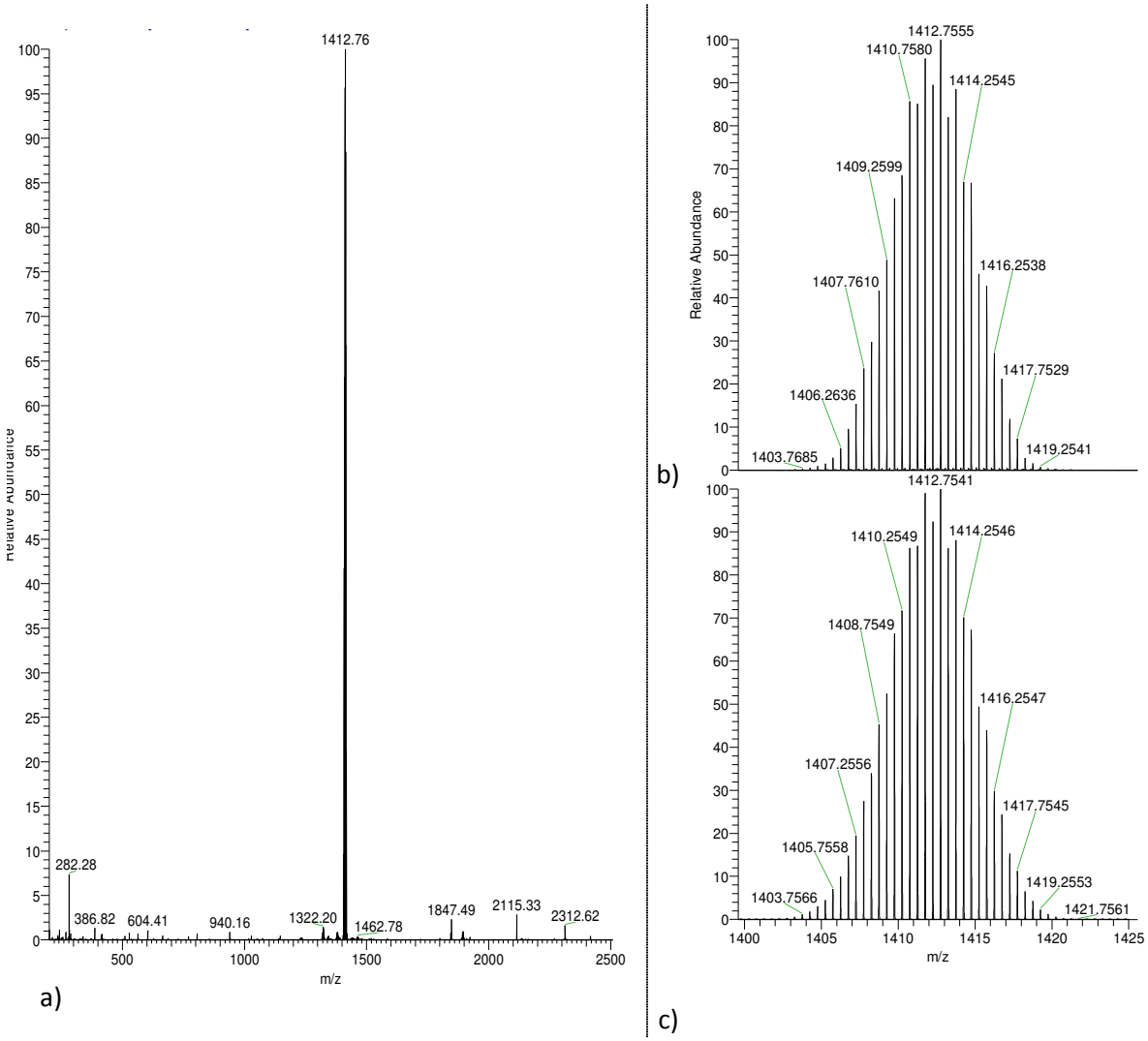


Figure 3.41. a) Spectre haute résolution en balayage complet ; Comparaison des amas isotopiques expérimentaux(b) et théoriques(c) du cluster dichargé.

Enfin, un second comportement consistant en un échange de charge entre le ligand et le cluster a été observé. Cette réaction est en compétition avec le départ d'un ligand de l'espèce $[ML_2]^{2+}$ (L = ligand et M = cœur métallique $[Re_6Se_8]$). On peut noter l'absence de l'ion $[ML]^{2+}$ sur les spectres. En revanche, on observe la présence d'espèces ioniques correspondant au cœur métallique avec un ligand monochargé, $[ML]^{+}$ (Figure 3.43). La réduction du cluster, qui possède désormais 25 électrons de cœur, s'accompagne de la perte du ligand sous la forme d'un radical cation. Il apparaît donc que la réduction du cluster soit nécessaire à la stabilisation de sa LUMO lors du départ du cinquième ligand. Par conséquent, la forme du cluster à deux ligands semble stabiliser la LUMO.

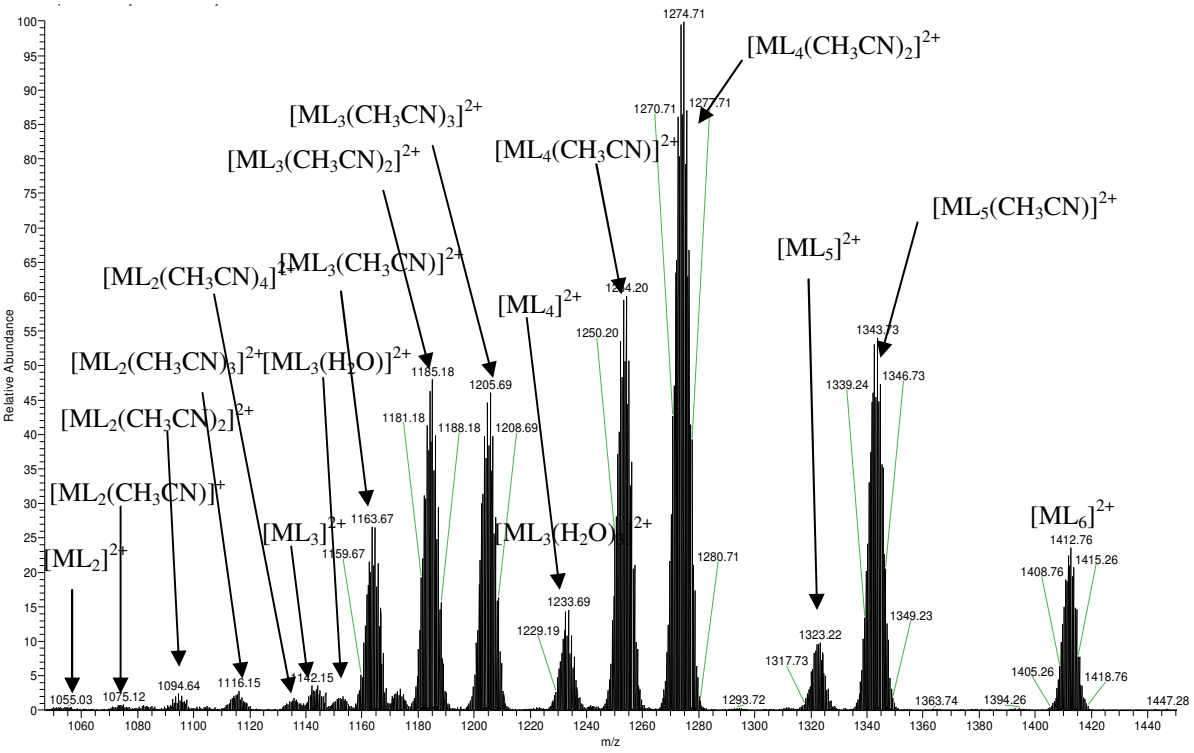


Figure 3.42. Réactivité du cluster et échange de ligands (Spectre haute résolution en balayage complet enregistré avec une valeur du capillaire de désolvatation de 150 V)

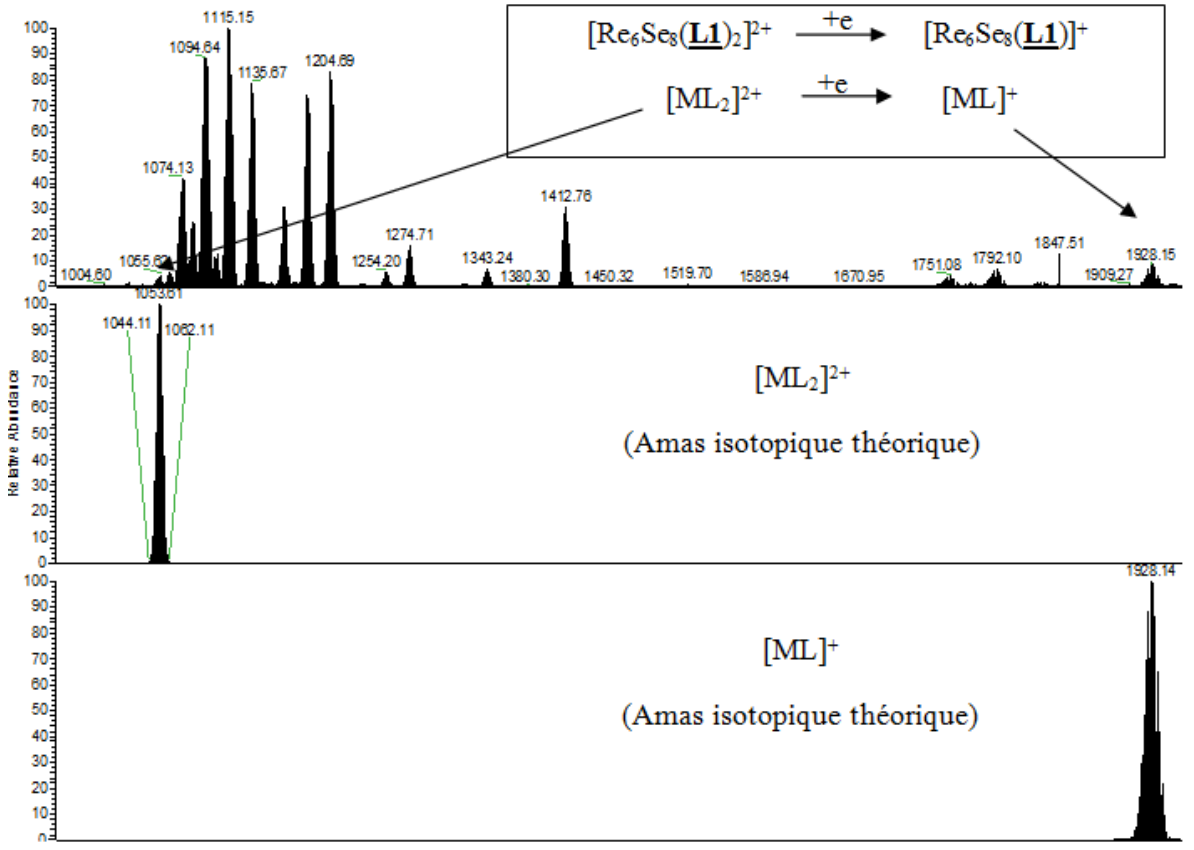


Figure 3. 43. Réactivité du cluster $[ML_2]^{2+}$: échange de charge avec le ligand. (Spectre haute résolution enregistré avec une valeur du capillaire de désolvatation de 200 V)

IV.2.2.c. Spectroscopie RMN-^{1}H

L'analyse comparative des spectres RMN-^{1}H du ligand libre et du cluster obtenu est révélatrice du greffage ou non du ligand sur le cluster. Ainsi, tous les clusters porteurs de groupements pyridine décrits dans la littérature présentent un décalage des signaux des protons en α de la pyridine vers les champs faibles par rapport aux signaux de la molécule libre. Ce déblindage est révélateur de la coordination de la pyridine au Re(III) qui présente un caractère d'acide fort de Lewis et a un effet inductif sur le ligand. Les signaux des protons en α de l'azote de la pyridine sont donc particulièrement affectés par la coordination et les décalages sont de l'ordre d'un ppm. Les signaux des autres protons de la pyridine et des autres groupements sont en revanche très peu affectés.

Ce même phénomène a été observé pour le cluster hexasubstitué **C5**. Le déplacement chimique du doublet correspondant aux deux protons en α du groupement pyridine de la molécule libre est situé à 8,59 ppm contre 9,70 ppm dans le cas du ligand complexé. On peut noter que le déblindage des autres signaux de la pyridine et des protons du phényle est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,5 ppm.

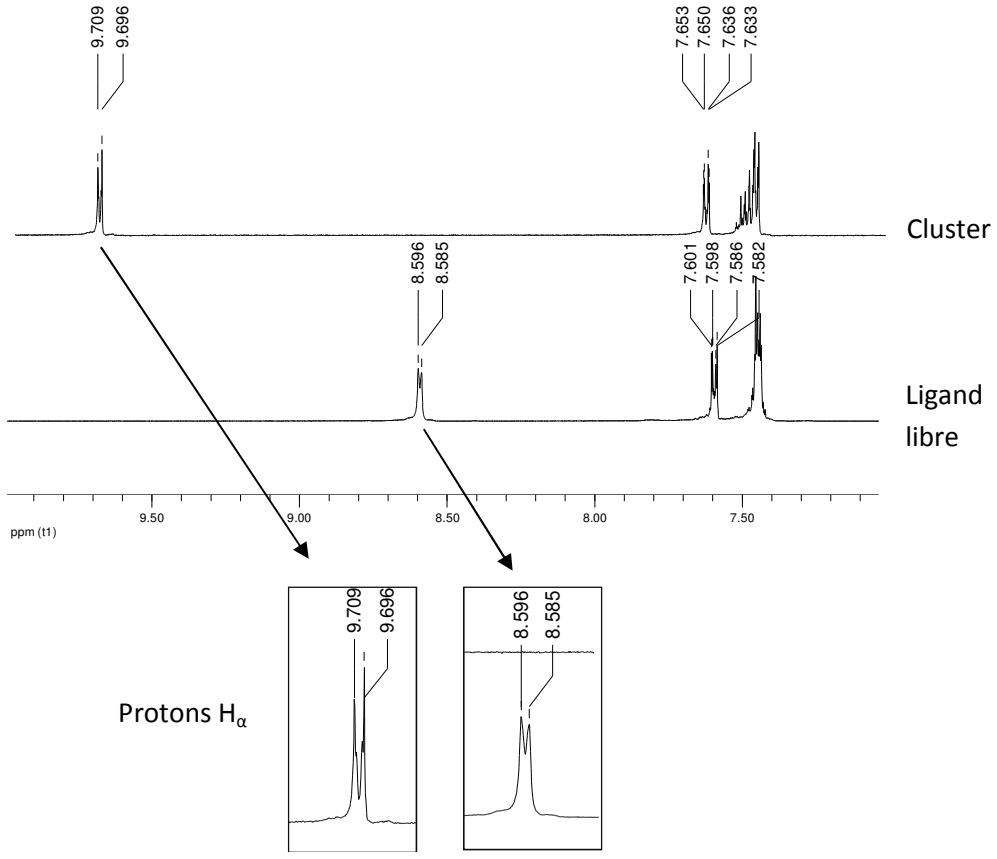


Figure 3.44. RMN-^{1}H comparative du ligand **L1** et du cluster **C5** (solvant : CD_3CN)

Suite aux résultats prometteurs obtenus avec le ligand **L1**, notre stratégie s'est alors orientée vers la fonctionnalisation du cluster avec les ligands préfonctionnalisés **L2** et **L3** présentés précédemment.

IV.3. Cluster fonctionnalisé par un groupement ester et réactivité du ligand

IV.3.1. Synthèse et caractérisation d'un cluster fonctionnalisé par des groupements ester

IV.3.1.a. Synthèse

Le ligand **L2** a été synthétisé par Cyprien Lemouchi dans le cadre de ses travaux de thèse.[61] La synthèse consiste en un couplage de Sonogashira, de la molécule **A4** sur la 4-iodopyridine dans la triéthylamine à température ambiante (Figure 3.45).

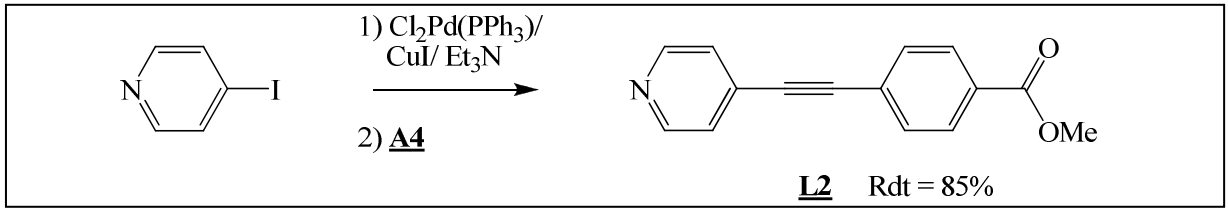


Figure 3.45. Synthèse du 4-(4-pyridinyl)éthynyl)benzoate de méthyle

Le cluster hexa-substitué **C6** a été synthétisé selon le même mode opératoire que le cluster **C5** c'est-à-dire par réaction a chaud dans le chlorobenzène du cluster **C4** avec un excès de ligand **L2** (Figure 3.46).

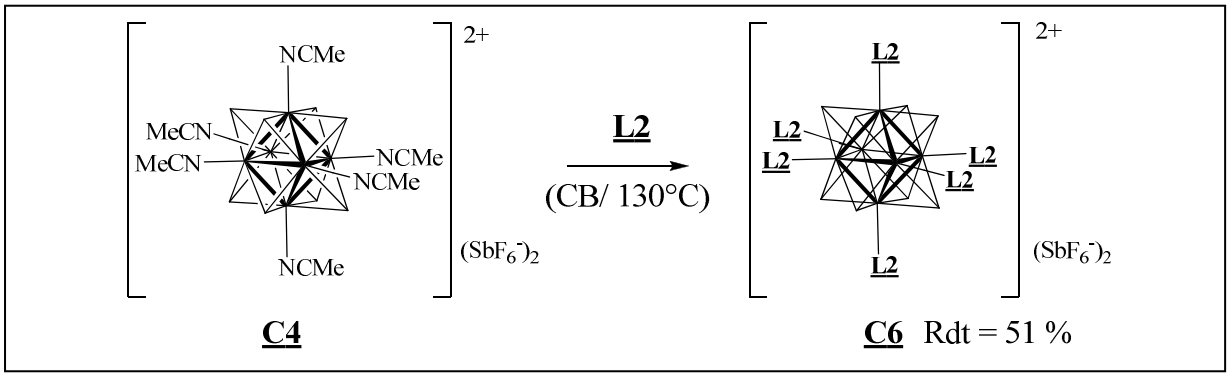


Figure 3.46. Synthèse du cluster fonctionnalisé **C6**

[61] C. Lemouchi, *Thèse de Doctorat, Université d'Angers*, **2010**

Après recristallisation du produit, de petites plaquettes orange sont obtenues et analysées par diffraction RX sur monocristal. Une partie des données cristallographiques sont reportées dans le tableau 3.2. Ces données ne sont pas de bonne qualité malgré le long temps d'exposition. L'enregistrement devra être réalisé à basse température pour diminuer le désordre sur les ligands. En effet, dans le modèle de structure présenté ici, les agitations thermiques des atomes de carbone sont maintenues isotropiques sans quoi la structure devient totalement instable.

IV.3.1.b Analyse structurale

Le cluster cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace P-1. L'unité assymétrique comprend un cluster et deux anions SbF_6^- intercalés entre les bras du cluster (Tableau 3.2).

On peut noter que seulement deux des six ligands sont quasiment plans. Les quatre autres sont plus ou moins coudés, l'angle dièdre maximal relevé étant de 26,735(80)°. Il est intéressant de remarquer l'envergure importante de ce cluster de l'ordre de 3,4 nm.

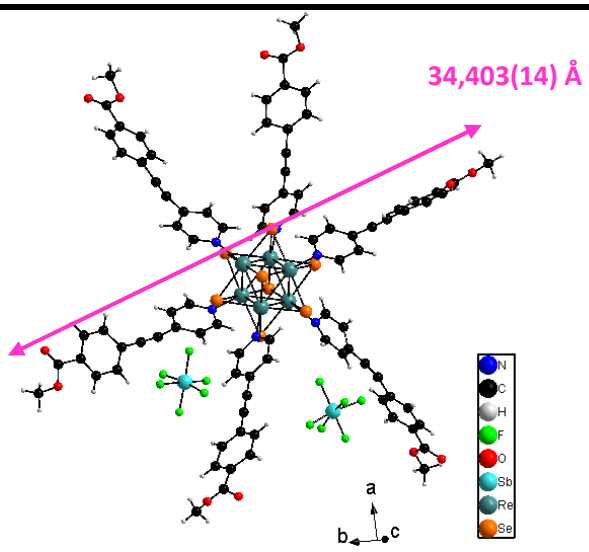
$[Re_6Se_8(py\text{-}C{\equiv}C\text{-}PhCO_2Me)_6](SbF_6)_2$	
Triclinique P-1 a = 13,197(3)Å α = 65,69(3)° b = 19,996(5) Å β = 85,96(2)° c = 22,030(7) Å γ = 85,384(16)° V = 5276(2)Å^3 R_1 = 0.0999 23914 réflexions uniques 796 paramètres	

Tableau 3.2. Données cristallographiques et représentation de l'unité asymétrique

Lorsque le cœur du cluster est hexacoordiné par le ligand py-C≡C-ph-CO_2Me, le groupe ester terminal appauvri la densité électronique du ligand et l'interaction inter-motif

dominante à l'état solide n'est plus le recouvrement deux à deux des systèmes π de deux ligands symétriques. De plus, l'absence de donneur de liaison hydrogène sur le ligand fonctionnalisé par un ester ne permet pas d'orienter la construction du solide par auto-association. L'examen de l'assemblage au sein du réseau révèle une densification du réseau par interpénétration de deux ligands symétriques d'un cluster dans deux des quatre demi-espaces définis par les quatre ligands orthogonaux de clusters voisins, comme illustré sur la Figure 3.47.

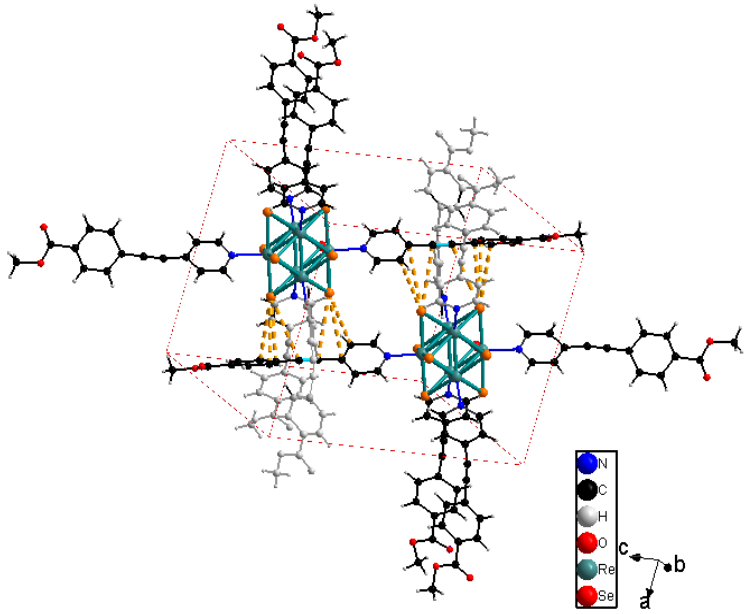


Figure 3.47. Interpénétration gouvernée par des interactions électrophile-nucléophile

La topologie du motif interpénétré indique que le cœur électrophile $[Re_6Se_8]^{2+}$ s'emboîte sur un fragment du ligand conjugué centré sur la liaison triple (en bleu ciel sur la figure) et riche en électron. Ces interactions sont symbolisées sur la Figure 3.47 par des tirets jaunes. Ces derniers ne sont pas représentatifs d'un recouvrement effectif qui nécessiterait une analyse de la structure électronique du dimère. Notons que la topologie de ce motif d'emboîtement entre le cœur du cluster et un fragment conjugué plan est observée de façon récurrente au sein de tels hybrides organiques-inorganiques, depuis son indentification dans la famille des antipérovskites moléculaires $[TTF]_3[X][Re_6Q_6X_8]$, (X = Cl, Br, I ; Q = S , Se),[62] jusqu'à la phase ternaire 8 :1 :1 décrite dans ce travail. Le caractère électrophile-nucléophile de cette interaction semble être dominant dans le cas présent par rapport au gain en énergie

[62] a) P. Batail, C. Livage, S. S. P. Parkin, C. Coulon, J. D. Martin, E. Canadell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 1498 ; b) C. Coulon, C. Livage, K. L. Gonsalvez, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Phys. I France*, **1993**, *3*, 1153

résultant de l'auto-complémentarité de forme (interaction de van des Waals dominante) évoquée dans le chapitre précédent.

Ce principe d'association dirige la construction d'un motif en échelle infini se développant selon *a* (Figure 3.48) et dans lequel seulement une des trois paires de ligands symétriques est impliquée.

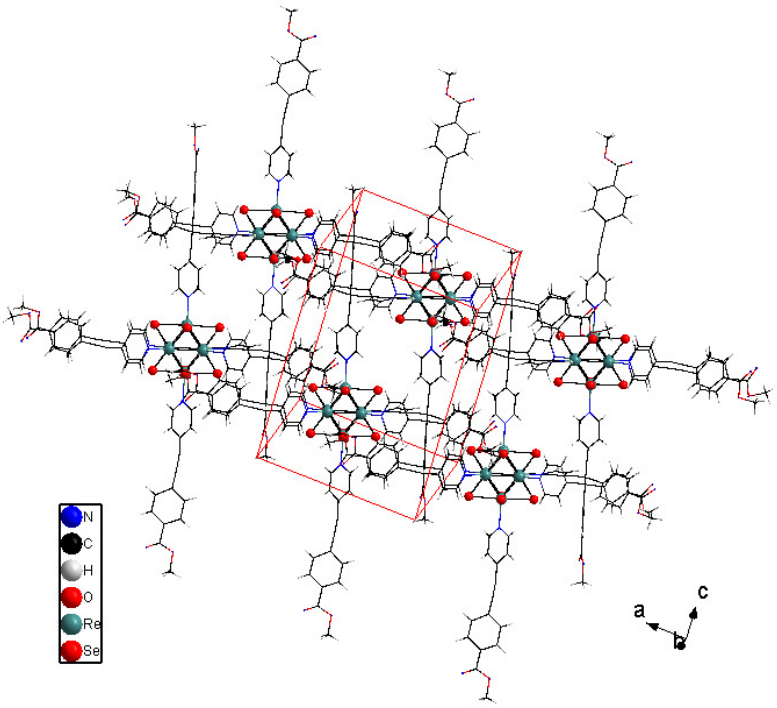


Figure 3.48. Motif en échelle infini développé selon l'axe *a*

Ainsi, la densification du réseau sous l'effet de la demande électrophile du cœur du cluster ne s'exerce que dans une direction. Le principe d'interpénétration n'opérant pas dans la direction transverse, le motif en échelle infini est stabilisé au sein d'une gaine constituée des deux paires de ligands non-engagés. Certains d'entre eux sont coudés sous l'effet d'interactions inter-échelles non-covalentes (Figure 3.49).

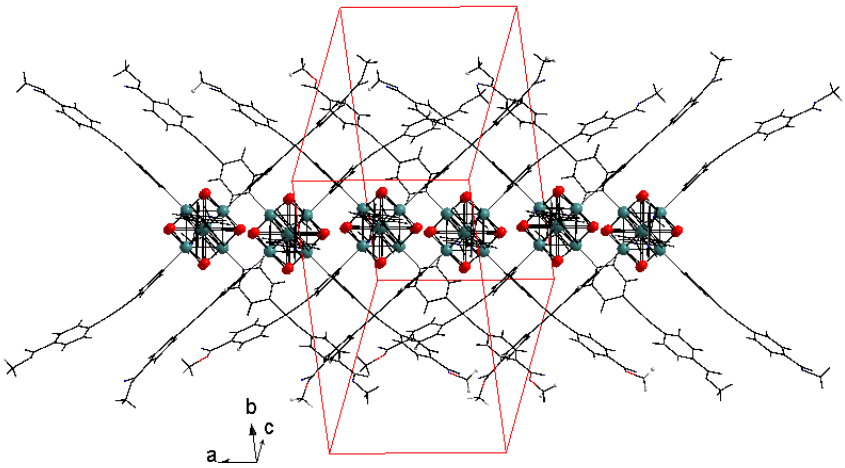


Figure 3.49. Vue de l'échelle infinie après rotation de 90° selon a par rapport à la Figure 3.48.

IV.3.1.c. Spectrométrie de masse haute résolution ESI

Les analyses de spectrométrie de masse haute résolution ESI confirme que le produit obtenu est le cluster hexa-substitué par comparaison des amas isotopiques théorique et expérimental (Figure 3.50.).

Avec l'augmentation de la valeur du capillaire de solvatation, le cluster $[ML_6]^{2+}$ perd successivement 1,2,3 puis 4 ligands (Figure 3.51). De plus, le cluster adopte un comportement identique au cluster **C5** puisqu'il y a également échange de molécules de solvant avec le ligand. Néanmoins, bien que les échantillons aient été préparés dans les mêmes conditions et notamment solubilisé dans le même solvant (MeCN) avant nébulisation, les molécules de solvant échangées sont uniquement des molécules d'eau et non d'acétonitrile (Figure 3.52). De plus, les intensités des amas isotopiques des ions fragments sont supérieures aux intensités des amas isotopiques des ions issus de la réaction d'échange de ligand, contrairement au cas du cluster **C5**. La réactivité de ces deux clusters est donc différente.

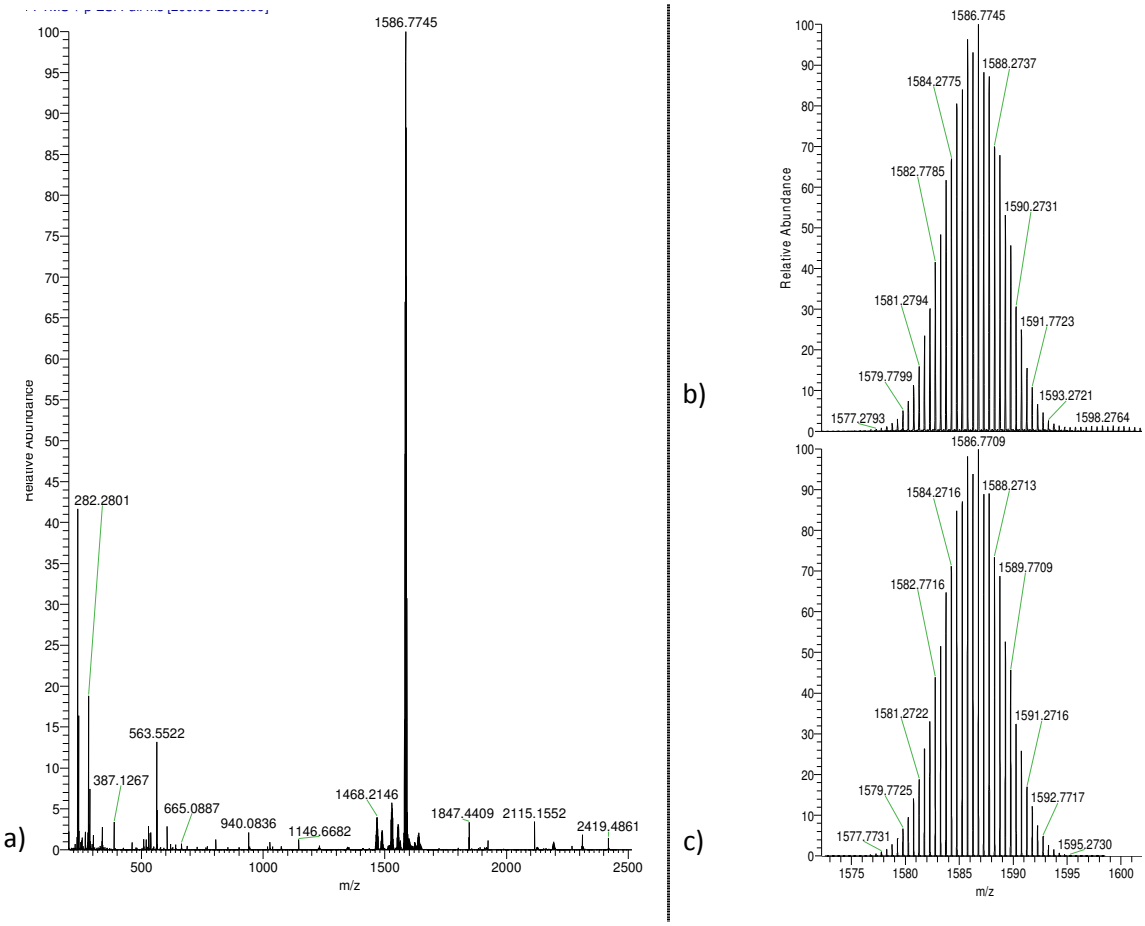


Figure 3.50. a) Spectre haute résolution enregistré avec une valeur du capillaire de désolvatation de 25 V; Comparaison des amas isotopiques expérimentaux(b) et théoriques(c) du cluster dichargé.

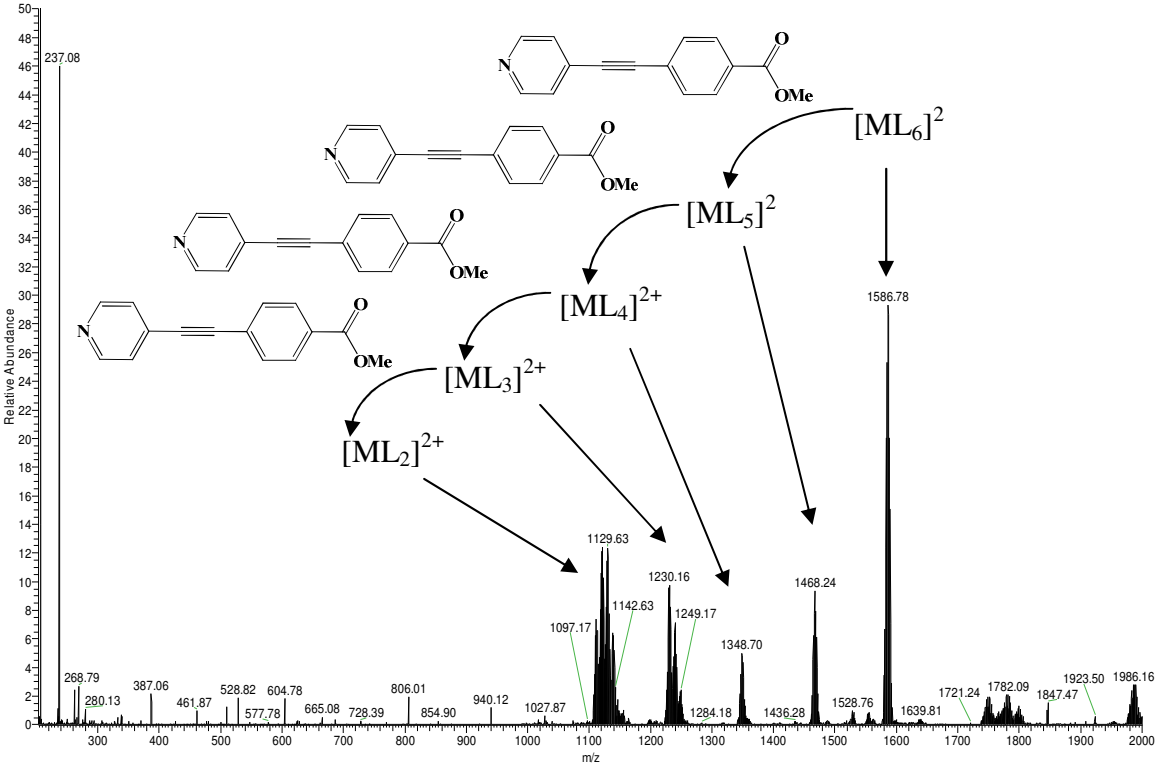


Figure 3.51. Perte successive des ligands du cluster **C6** (Spectre haute résolution en balayage complet enregistré avec une valeur du capillaire de désolvatation de 200 V)

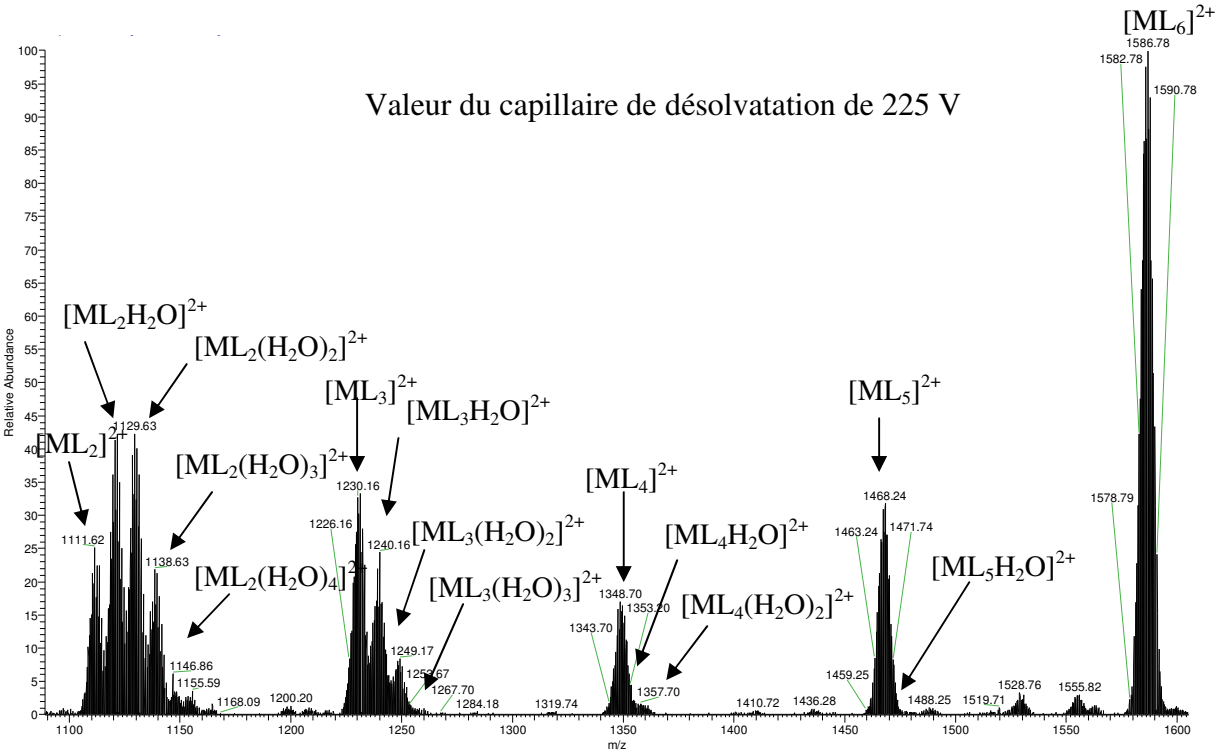


Figure 3.52. Réactivité du cluster et échange de ligands

Par ailleurs, on observe comme dans le cas précédent une réaction d'échange de charge entre le cœur métallique et le ligand partant à partir du composé $[ML_2]^{2+}$. Ceci est confirmé par la présence du pic caractéristique du radical cation du ligand (m/z = 237) et l'amas isotopique de $[ML]^+$ (Figure 3.53).

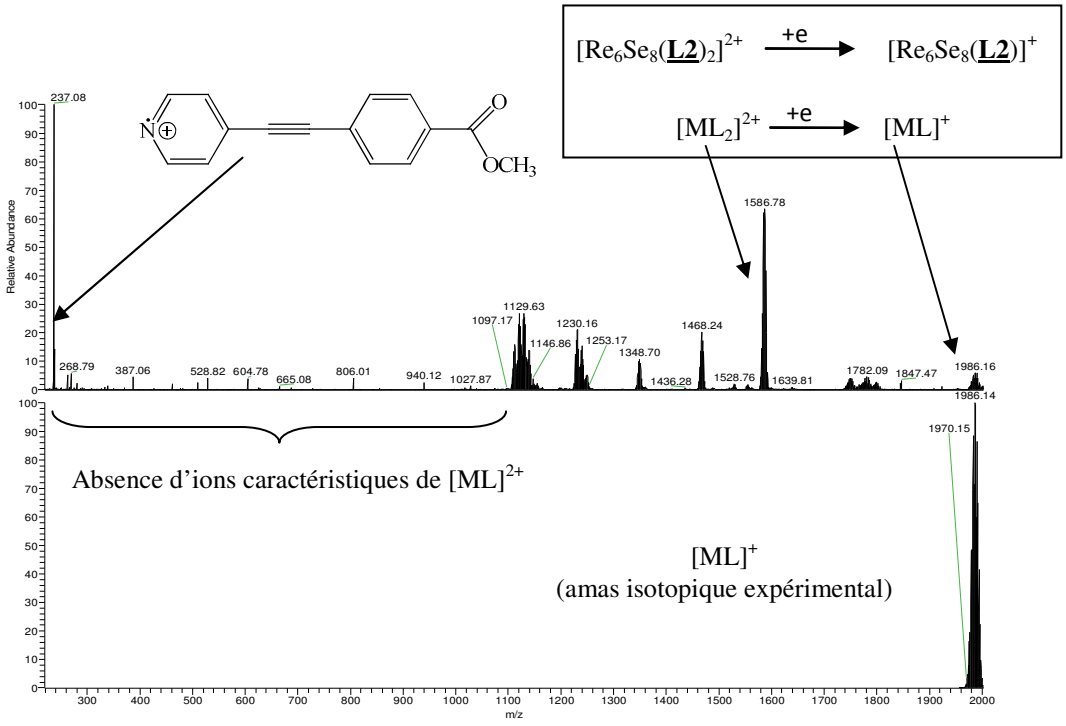


Figure 3.53. Réactivité du cluster $[ML_2]^{2+}$: échange de charge avec le ligand.

IV.3.1.d. Spectroscopie RMN-1H

Le cluster **C6** a également été caractérisé par spectrométrie RMN-^{1}H. Comme attendu, les signaux relatifs aux protons α de la pyridine sont déblindés par rapport à ceux du ligand libre. Il faut noter que pour des raisons de solubilité les spectres RMN n'ont pas pu être réalisés dans le même solvant deutéré. Néanmoins, le déblindage important (1,09 ppm) ne peut pas être attribué à la différence de solvants utilisés et confirme donc la complexation du ligand sur le cluster (Figure 3.54).

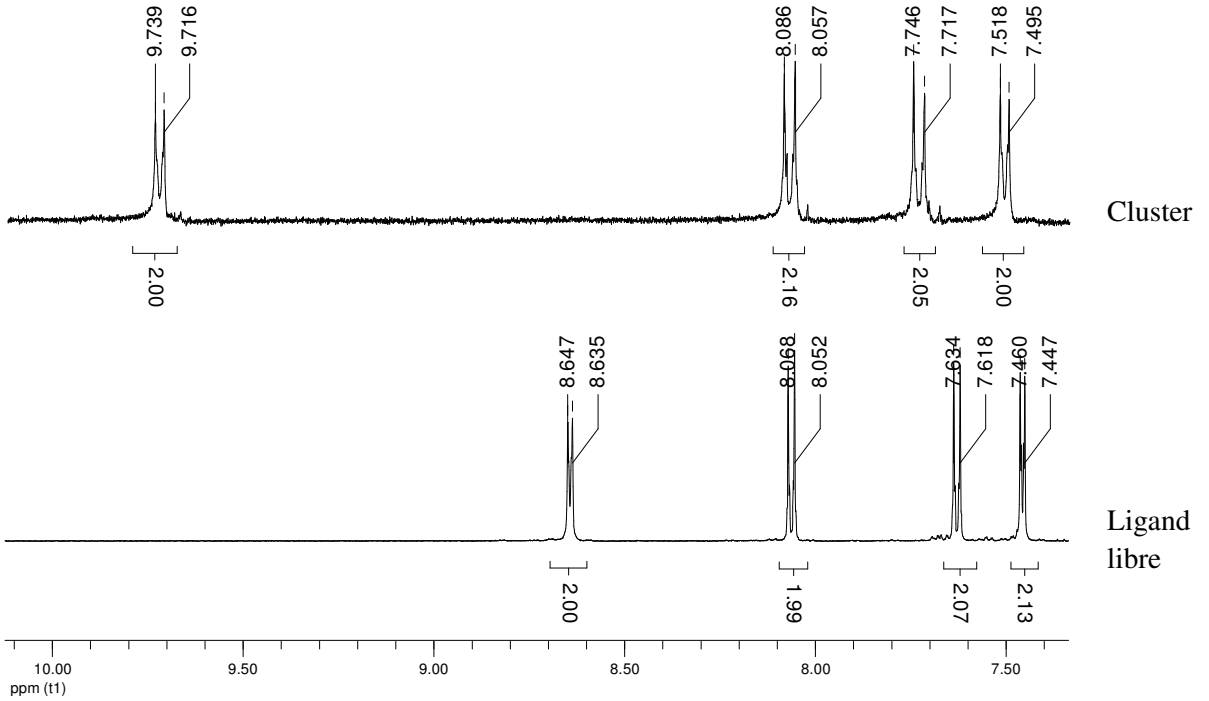


Figure 3.54. RMN-^{1}H du cluster **C6** (solvant : CD_3CN) et du ligand libre **L2** (solvant : $CDCl_3$). zoom sur les signaux relatifs aux groupements pyridine et phényle

Suite à la caractérisation formelle du cluster **C6**, nous avons étudié la réactivité de l'ester terminal dans le but d'obtenir le cluster **C7** hexa-substitué par des groupements carboxyles. L'étape suivante consistera à déprotoner un ou plusieurs de ces groupements carboxyles pour moduler la charge du cluster (Figure 3.55).

IV.3.2. Réactivité du cluster

La saponification des groupements ester du cluster **C6** est réalisée par ajout, à température ambiante, d'un excès d'hydroxyde de lithium en solution aqueuse sur le cluster partiellement dissout dans le 1,4-dioxane. Lors du traitement, l'ajout d'acide chlorhydrique sur la solution entraîne la formation d'un précipité orange. Ce composé est peu soluble dans les solvants organiques habituels à l'exception du DMSO rendant une recristallisation difficile. Sa faible solubilité dans l'acétonitrile a tout de même permis une analyse en spectrométrie de masse.

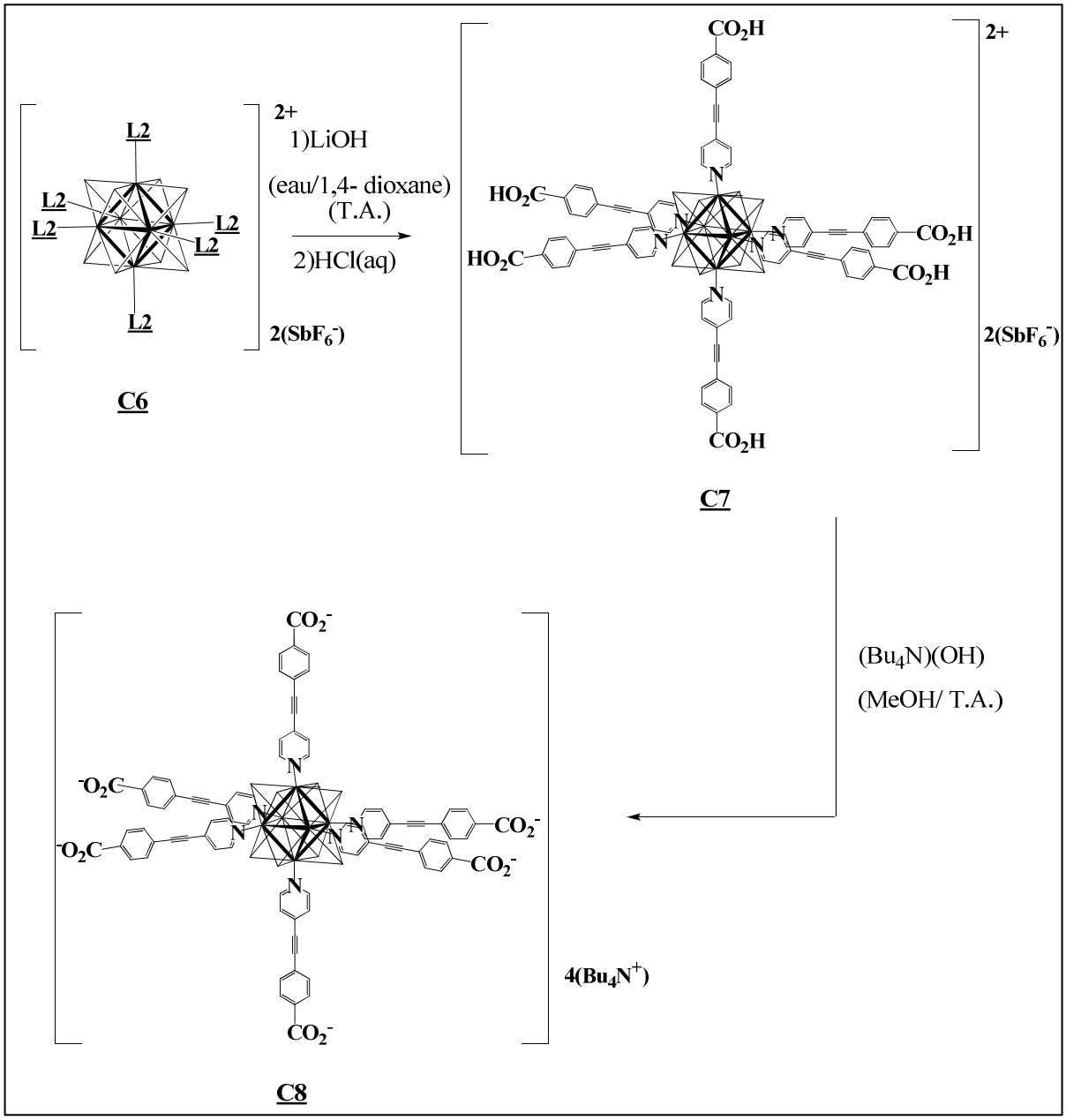


Figure 3.55.Voie de synthèse envisagée pour l'obtention du cluster tétra-anionique (**C8**)

Les spectres RMN-^{1}H ont été réalisés dans le DMSO deutéré, le but étant de suivre la disparition du signal du méthyle de la fonction ester. La présence, au niveau de la zone de déplacement chimique du signal du groupement méthyle, d'un pic large centré à 3,5 ppm correspondant au dioxane résiduel ne permet pas de conclure sur la présence ou non du groupement méthyle à 3,9 ppm.

En revanche, la spectrométrie de masse ESI confirme la présence du cluster **C7** (m/z = 1543,727). Cependant, le précurseur **C6** est également présent (m/z = 1586,771) prouvant que la réaction de saponification n'est pas totale (Figure 3.56 et Figure 3.57) et a priori plus lente que si elle avait été réalisée sur le ligand libre. On peut par ailleurs noter que tous les ligands ont été hydrolysés.

L'intensité des pics ne rend pas compte de la prépondérance d'un produit par rapport à un autre, d'autant que le cluster **C7** est nettement moins soluble que son précurseur **C6.**

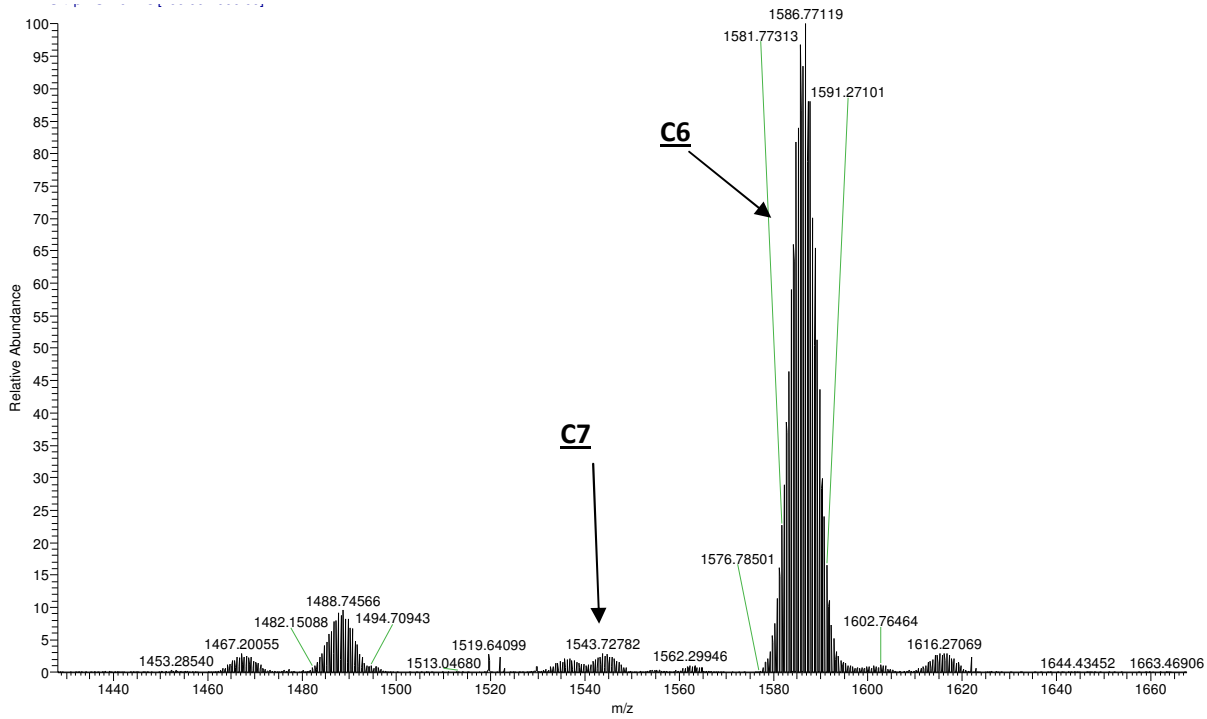


Figure 3.56. Spectre haute résolution enregistré avec une valeur du capillaire de désolvatation de 100V

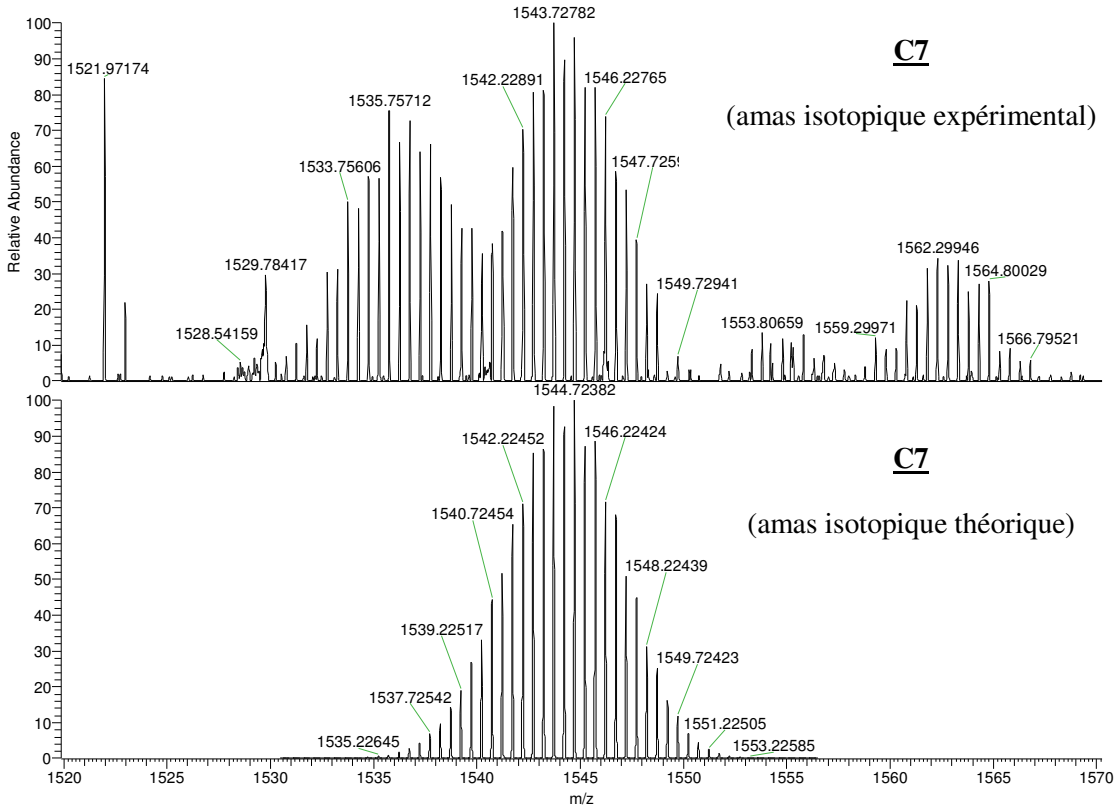


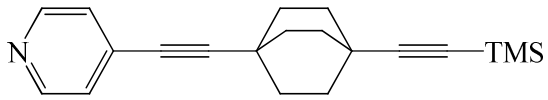
Figure 3.57. Comparaison des amas isotopiques expérimentaux et théoriques du cluster dichargé **C7.**

La réactivité des ligands ester greffés sur le cluster est ainsi démontrée. Cependant, la réaction de saponification doit être optimisée pour obtenir un meilleur rendement voire une réaction totale. De nouvelles conditions expérimentales seront prochainement étudiées telles que le chauffage du milieu réactionnel et l'augmentation du temps de réaction. La caractérisation du produit devra également être complétée.

L'étape de déprotonation a été réalisée à titre d'essai en ajoutant un excès d'une solution d'hydroxyde de tétrabutyl ammonium sur le produit but issu de l'étape de saponification afin de déprotoner les six ligands et d'obtenir le cluster tétra-anionique. L'analyse par spectrométrie de masse de l'huile obtenue n'a pas révélée la présence du cluster **C8** souhaité. Cette réaction nécessite de nombreux ajustements à commencer par l'obtention du composé **C7** pur et en quantité plus importante.

IV.4. Cluster et gyroscope

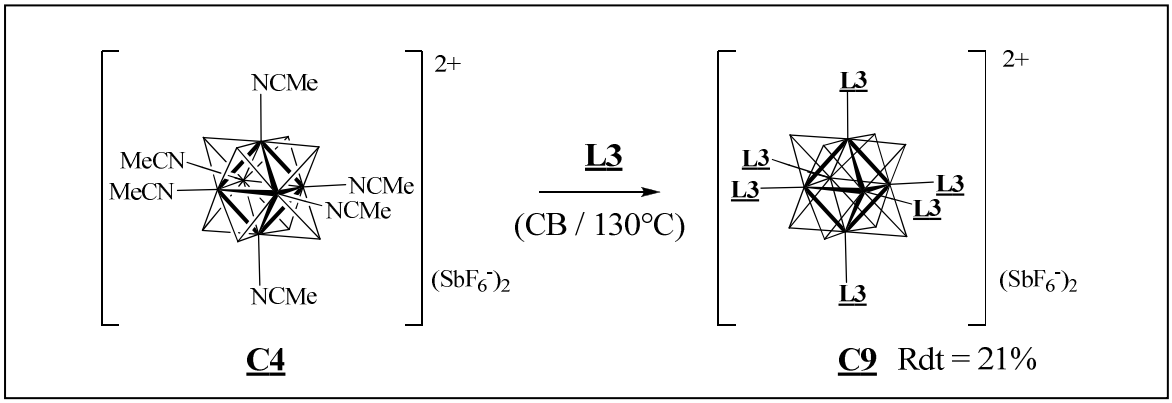
Le dernier ligand greffé sur le cluster de rhénium est le ligand **L3** qui comporte un groupement Bco et un groupement protecteur temporaire de la triple liaison (TMS). Il est donc envisagé de fonctionnaliser le ligand après sa complexation sur le cluster.



L3

La synthèse du ligand **L3** a été réalisée au laboratoire par Cyprien Lemouchi dans le cadre de ses travaux de thèse et ne sera pas développée dans ce manuscrit.[61]

Le cluster **C9** est obtenu selon le même protocole que les clusters **C5** et **C6**, par réaction, à chaud dans le chlorobenzène, du cluster **C4** avec le composé **L3** présent en excès dans le milieu réactionnel. Le produit obtenu est, à la différence des clusters précédents, également soluble dans le chlorobenzène et le dichlorométhane. Le cluster est donc isolé de l'excès de ligand par chromatographie sur gel de silice. La présence du groupement Bco à la place du groupement phényle est à l'origine de l'amélioration de la solubilité du cluster **C9** (Figure 3.58). Par ailleurs, les multiples tentatives de recristallisation n'ont pas été concluantes. La fonctionnalisation de ces ligands avec des groupements iodés ou carboxyles devrait contribuer à l'obtention de cristaux en favorisant l'organisation des clusters par le biais d'interactions faibles.



C4 **C9** Rdt = 21%

Figure 3.58. Synthèse du cluster **C9**

L'analyse par spectroscopie RMN-^{1}H du cluster **C9** montre la présence du ligand complexé aux vues du déblindage (de l'ordre de 0,96 ppm) des signaux des protons en α de l'azote de la pyridine par rapport aux mêmes signaux de la molécule libre. Par ailleurs, l'absence de signaux correspondant au ligand libre confirme la pureté du composé (Figure 3.59).

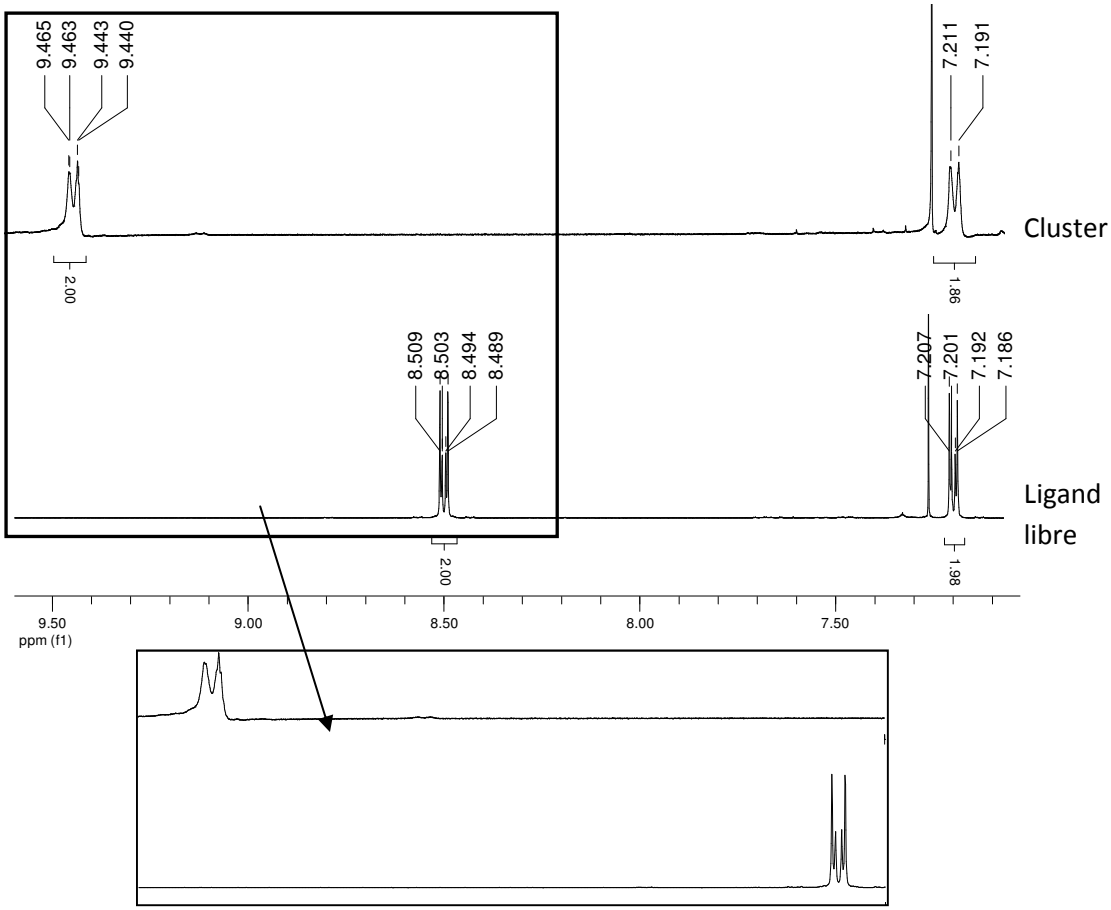


Figure 3.59. RMN-^{1}H du cluster C9 et du ligand libre L3 (solvant : $CDCl_3$). Zoom sur les signaux relatifs aux groupements pyridine

Les spectres de masses ont été réalisés par Denis Lesage au Laboratoire Tabet à Jussieu.

Le cluster hexa-substitué a été caractérisé par spectrométrie de masse ESI haute résolution comme l'indique la comparaison de l'amas isotopique expérimental avec l'amas isotopique théorique. En revanche on peut remarquer la présence d'adduits à (m/z +78), (m/z +(2*78)), etc… L'espèce chimique responsable de ces adduits est une espèce neutre qui a une masse exacte de 156 et qui peut être soit un solvant ou une impureté présente sur le ligand.

Les recherches menées pour identifier cette espèce n'ont pas permis de déterminer sa nature (Figure 3.60 et Figure 3.61). Il n'y a cependant aucun doute sur la formation du cluster **C9**.

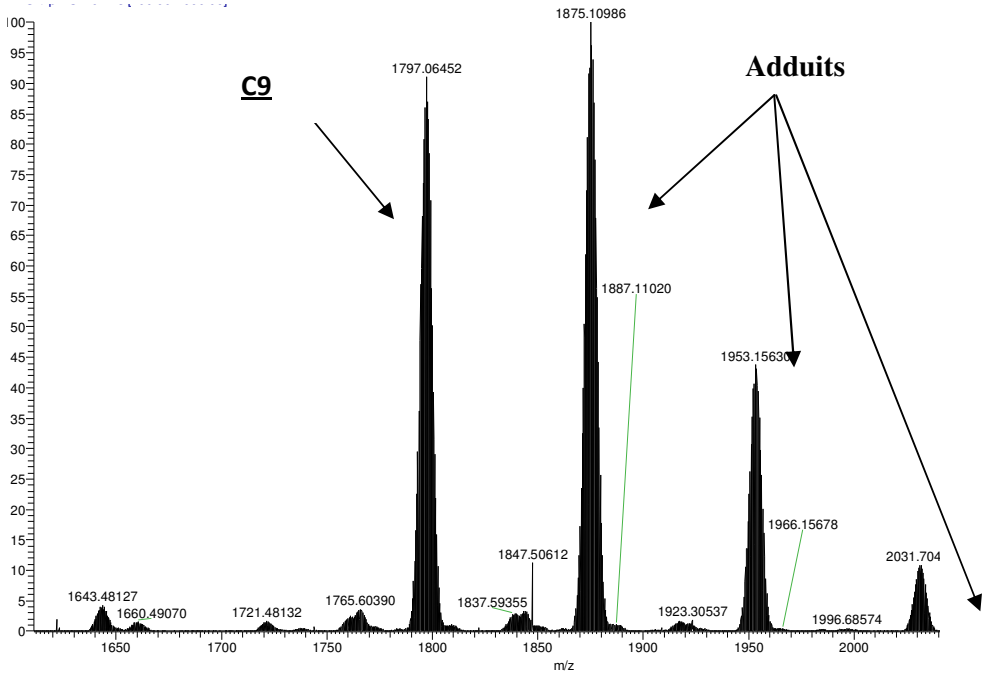


Figure 3.60. Spectre haute résolution enregistré avec une valeur du capillaire de désolvatation de 100V

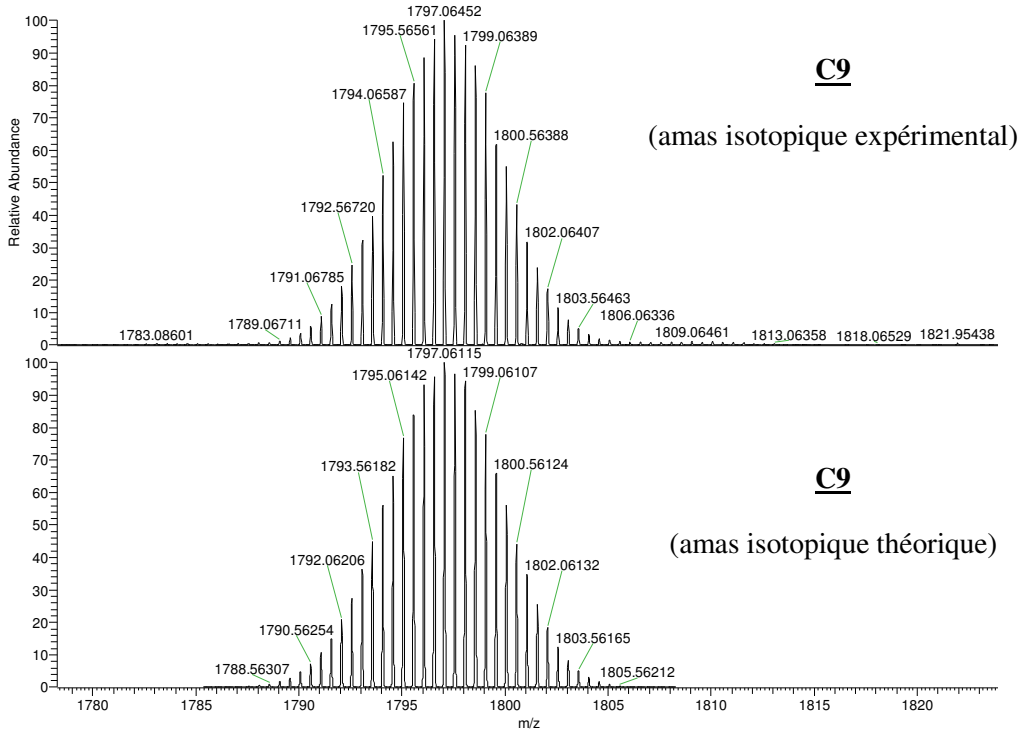


Figure 3.61. Comparaison des amas isotopiques expérimentaux et théoriques du cluster dichargé **C9.**

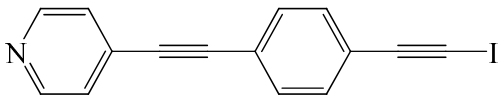
La faible quantité de produit obtenu (20mg) ne permet pas aujourd'hui de développer les étapes suivantes de fonctionnalisation du ligand. Néanmoins, la synthèse et la caractérisation du cluster hexasubstitué **C9** ouvre de nombreuses perspectives prometteuses.

V. Conclusions et Perspectives

La synthèse de clusters fonctionnalisés à partir de dérivés de la pyridine s'est révélée efficace, comme attendu aux vues des travaux précédents réalisés sur ce modèle. Les tentatives pour greffer des ligands acétylénures fonctionnels sont en revanche restées vaines.

Les perspectives envisagées s'articulent autour des clusters substitués par des ligands pyridine.

Tout d'abord, concernant les ligands basés sur le motif de la molécule **L1**, la synthèse du dérivé iodé **L4** est envisagée. Cette molécule peut être obtenue par couplage de Sonogashira du composé **A3** sur la 4-iodopyridine suivie par une étape de déprotection des groupements TMS puis d'une iodation. Ce ligand très semblable au *p*-BIB pourrait conduire à des réseaux hybrides organiques/ inorganique auto-assemblés par liaisons halogène.



L4

Figure 3.62. Ligand envisagé pour la synthèse de clusters autoassemblés par liaison halogène

Par ailleurs, la réactivité avérée des groupements ester appartenant aux ligands terminaux du cluster **C6** ouvre la voie à de nombreuses possibilités de fonctionnalisation des clusters de rhénium. Il sera également intéressant de comparer la réactivité du ligand complexé et du ligand libre.

Après l'optimisation des conditions de réaction menant au cluster **C7**, il est bien sûr prévu de poursuivre la voie de synthèse pour obtenir cluster **C8** ainsi que la série complète de clusters formulés $[Re_6Se_8(COOH)_x(COO^-)_y]^{2-y}$. Le cluster **C7** pourra également être impliqué dans la construction d'édifices hybrides. Les clusters anioniques de cette série pourront être engagés dans des expériences d'électrocristallisation en présence de dérivés du TTF pour conduire à l'obtention de sels de cations radicaux

Concernant les ligands dérivés de la pyridine et possédant un groupement Bco, il est nécessaire d'obtenir le cluster **C9** en plus grande quantité pour accéder à l'étape suivante. Cette dernière consiste, après déprotection des groupements TMS, à fonctionnaliser l'alcyne terminal par un groupement halogéné ou carboxyle. On se propose également d'obtenir ces clusters en une étape à partir des ligands préalablement fonctionnalisés et du cluster **C4** (Figure 3.63.). La synthèse des molécules **L5** et **L6** est actuellement en cours.

L'obtention de cristaux est primordiale pour étudier l'organisation des gyroscopes et leur mouvement corrélé. La RMN du solide permet d'étudier ce mouvement et de déterminer la barrière d'énergie de rotation. L'obtention de cristaux sera favorisée par l'existence de liaisons faibles stabilisantes de type hydrogène ou halogène.

Les propriétés physico-chimiques de l'ensemble de ces clusters seront également étudiées ainsi que l'influence de la nature des ligands sur le comportement du cluster. Plus particulièrement des études électrochimiques et spectrochimiques (luminescence, UV-vis) seront menées. Les études de luminescence couplées à des calculs de type DFT permettent d'expliciter la structure électronique du cluster.

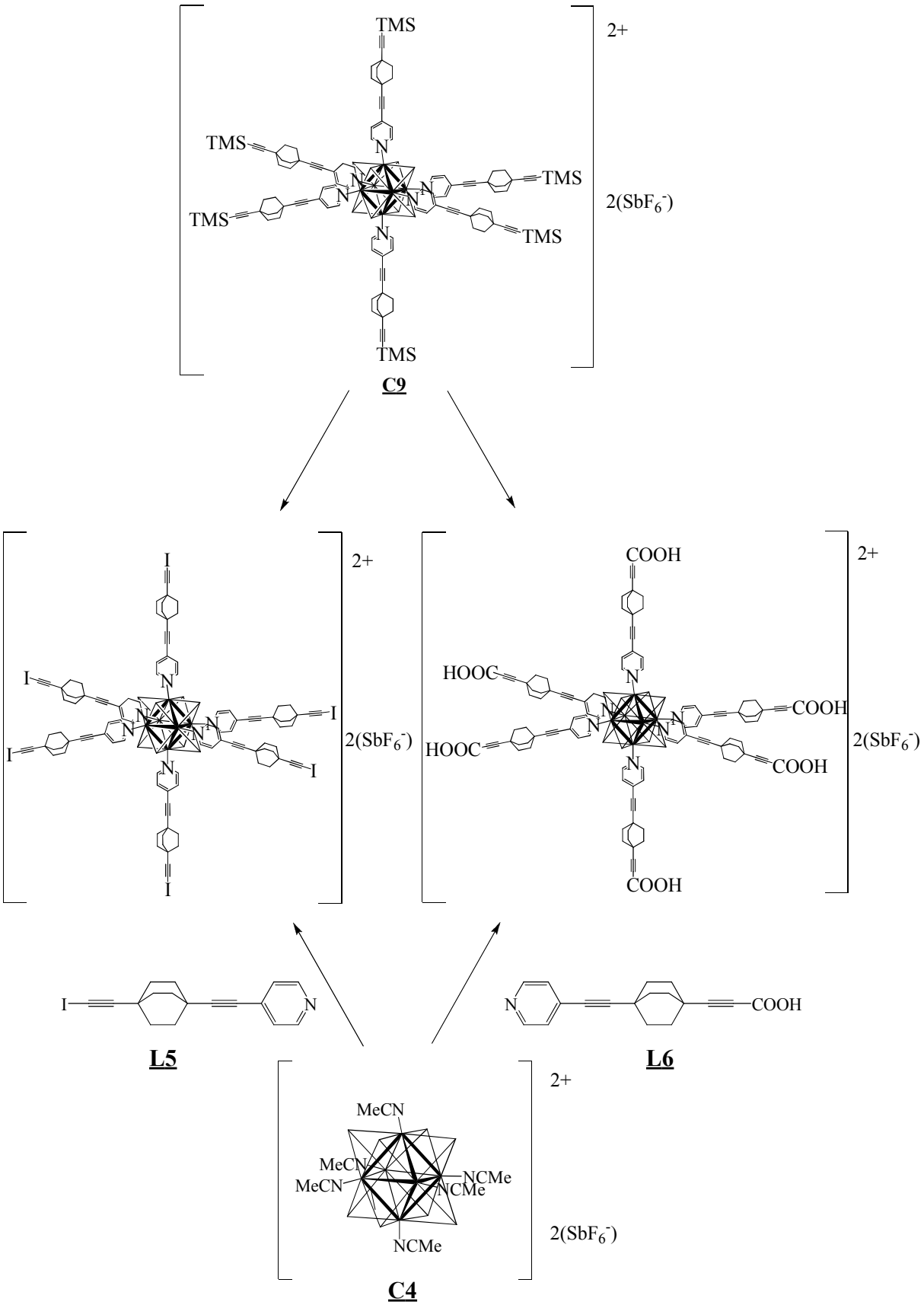


Figure 3.63. Voies de synthèse proposées pour la fonctionnalisation de cluster à cœur octaédrique $[Re_6Se_8]^{2+}$ à partir de ligands fonctionnels construits autour du motif Bco

Références du Chapitre 3

1. R. Chevrel, M. Sergent, J. Pringent, *J. Solid State Chem.*, **1971**, *3*, 515

2. T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev*, **2003**, *243*, 213

3. L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Cyst.*, **1983**, *C59*, 1503

4. J-C. P. Gabriel, K. Boubekeur, S. Uriel, P. Batail, *Chem. Rev.,* **2001**, *101*, 2037 et références incluses

5. J. R. Long, L. S. McCarty, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4603

6. P. Batail, L. Ouahab, A. Pénicaud, C. Lenoir, A. Perrin, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2*, **1987**, *304*, 1111

7. S. Uriel, K. Boubekeur, P. Batail, J. Orduna, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1996**, *35*, 1544

8. Naumov N, Virovets A, Podberezskaya N, Fedorov V, *Zh. Strukt. Khim*, **1997**, *38 (5)*, 1018

9. a) Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, K. A. Brylev, S. S. Yarovoi, G. V. Romanenko, V. E. Fedorov, H. Spies, H. J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2005**, 657 ; **b)** Y. V. Mironov, K. A. Brylev, M. A. Shestopalov, S. S. Yarovoi, V. E. Fedorov, H. Spies, H. J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1129

10. M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S. G. Kozlova, V. E. Fedorov, H. Spies, H. J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc*., **2007**, *129*, 3714

11. G. Pilet, A. Perrin, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1728

12. S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1990**, *29*, 840

13. O.M. Yaghi, M. J. Scott, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4778

14. a) J. R. Long, A.S. Williamson, R .H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1995**, *34,* 226 ; **b)** J. R. Long, L.S. McCarty, R .H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1996**, *118*, 4603

15. Z. Zheng, J. R. Long, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 2163

16. M. W. Willer, J. R. Long, C. C. McLauchlan, R. H. Holm, Inorg.Chem., 1998, 37, 328

17. a) A. Decker, F. Simon, K. Boubekeur, D. Fenske, P. Batail, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 309 ; **b)** Z. Zheng, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, *119*, 2163

18. Z. Zheng, T. G. Gray, R. H. Holm, *Inorg. Chem*, **1999**, *38*, 4888

19. a) T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5557 ; **b)** T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, S. Ishizaka, H-B. Kim, N. Kitamura, *Inorg.Chem*., **2000**, *39*, 1765

20. voir par exemple N. Kitamura, Y. Ueda, S.Ishizaka, K. Yamada, M. Aniya, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6308

21. Z. Zheng, X. Tu, *CrystEngCom,* **2009**, *11*, 707

22. S. A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D.Jérome, P. Auban-Senzier, S. Ravy, *J. Am. Chem. Soc***. , 2005**, *127*, 11785

23. H. D. Selby, B. K. Roland, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.,* **2003**, *36*, 933

24. H. D. Selby, Z. Zheng, T. G. Gray, R. H. Holm, *Inorg. Chem. Acta*, **2001**, *312*, 205

25. B. K. Roland, H. D. Selby, M. D. Carducci, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3222

26. B. K. Roland, W. H. Flora, N. R. Armstrong, Z. Zheng, *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, 1798

27. Z.Zheng, R. H. Holm, *Inorg.Chem*, **1997**, *36*, 5173

28. B. K. Roland, W. H. Flora, M. D. Carducci, N. R. Armstrong, Z. Zheng, *J. Cluster Sc*., **2003**, *14*, 449

29. H. D. Selby, B. K. Roland , J. R. Cole , Z. Zheng, *Macromol. Symp.*, **2004**, *209*, 23

30. H. D. Selby, B. K. Roland, M. D. Carducci, Z. Zheng, *Inorg. Chem*., **2003,** *42*, 1656

31. B. K. Roland, H. D. Selby, J. R. Cole, Z. Zheng, *Dalton Trans.*, **2003**, 4307

32. M. A. Shestopalov, S. Cordier, O. Hernandez, Y. Molard, C. Perrin, A. Perrin, V. Fedorov, Y. V. Mironov, *Inorg. Chem*, **2009**, *48*,1482

33. N. G. Naumov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1998**, *37*, 1943

34. N. G. Naumov, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.,* **2000**, *41*, 499

35. L. G. Beauvais, P. M. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater.,* **1998**, *10*, 3783

36. K. A. Brylev, G. Pilet, N. G. Naumov, A. Perrin, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *3*, 461

37. H. D. Selby, P. Orto, Z.Zheng, *Polyhedron*, **2003**, 2999

38. H. D. Selby, P. Orto, M. D. Carducci, Z.Zheng, *Inorg. Chem.*, **2002**, 2999

39. a) X.Tu, G. S. Nichol, R. Wang, Z. Zheng, *Dalton Trans.*, **2008,** 6030 ; **b)** X.Tu, G. S. Nichol, Z. Zheng, *J. Clust. Sci*., **2009**, *20*,93

40. C. B. Gorman, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 295

41. R. Wang, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, *121*, 3549

42. A. Itasaka, M. Abe, T. Yoshimura, K. tsuge, M. suzuki, T. Imamura, Y. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 463

43. C. B. Gorman, W. Y. Su, H. Jiang, C. M. Watson, P. Boyle, *Chem. Comm*., **1999**, 877

44. B. K. Roland, C. Carter, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **2002**, *124*, 6234

45. B. K. Roland, W. H . Flora, H. D. Selby, N. R. Armstrong, Z. Zheng*, J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128*, 6620

46. P. Orto, H. D. Selby, D. Ferris, J. R. Mayer, Z. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4377

47. V. P. Fedin, A. A. Virovets, A. G.Sykes, *Inorg.Chem. Acta.*, ***1998***, *271*, 228

48. Y. V. Mironov, N. G. Naumov, S. S. Yarovoi, S. Cordier, C. Perrin, V. E. Fedorov, *Russ. Chem. Bull.* , ***2002,*** *51*, 1919

49. F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, B. Favre, O. Efremova, D. Rondeau, Y. Mironov, V. Cîrcu, N. Naumov, C. Perrin, *Dalton Trans*., **2009**, 1297

50. voir par exemple M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Comm*., **1991**, 1370

51. S. Perruchas, N. Avarvari, D. Rondeau, E. Levillain, P. Batail, *Inorg. Chem.*, **2005,** *44*, 3459

52. M. Yuan, B. Ulgüt, M. McGuire, K. Takada, F. J. Di Salvo, S. Lee, H. Abruna, *Chem. Mater*., **2006**, *18*, 4296

53. G. Prabusankar, Y. Molard, S. Cordier, S. Golhen, Y. Le Gal, C. Perrin, L. Ouahab, S. Kahlal, J-F. Halet, Eur. *J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2153.

54. G. Pilet, S. Cordier, S. Golhen, C. Perrin, L. Ouahab, A. Perrin, *Solid State Sci.*, **2003**, *5*, 1263

55. P. J. Orto, G. S. Nichol, R. Wang, Z.Zheng, *Inorg. Chem*., **2007**, *46*, 8436

56. P. J. Orto, G. S. Nichol, N. Okumura, D. H. Evans, R. Arratia-Pérez, R. Ramirez-Tagle, R. Wang, Z.Zheng, *Dalton Trans*., **2008**, 4247

57. voir par exemple : **a)** T.G. Gray, *Chem. Eur. J.* , **2009,** *15*, 2581 ; **b)** R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, *J. Chem. Phys*., **1999**, *110*, 2529

58. V. W-W. Yam, S. H-F. Chong, K-K. Cheung, *Chem. Comm*., **1998**, 2121

59. A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.*, **2006**, 4780

60. D.Rondeau, S.Perruchas, N.Avarvari, P.Batail, K.Vékey, *J. Mass Spectrom.,* **2005**, *40*, 60

61. C. Lemouchi, *Thèse de Doctorat, Université d'Angers*, **2010**

62. a) P. Batail, C. Livage, S. S. P. Parkin, C. Coulon, J. D. Martin, E. Canadell, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1991**, *30*, 1498 ; **b)** C. Coulon, C. Livage, K. L. Gonsalvez, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Phys. I France*, **1993**, *3*, 1153

Conclusion générale

Nous nous sommes dans un premier au temps intéressés à la synthèse de sels de radicaux cations ternaires dans le parti-pris de promouvoir une copolymérisation en 1, 2 ou 3 dimensions d'une molécule neutre dihalogénée symétrique et d'un cluster ocatédrique hexa-accepteur de liaison halogène. Le système 8 :1 :1 [EDT-TTF]$_8$[*p*-BIB][$Re_6Se_8(CN)_6$] a été obtenu par électrocristallisation. Dans cette structure, deux des six groupements cyano du cluster à cœur octaédrique de rhénium sont engagés dans des liaisons halogène avec la molécule organique halogénée, résultant dans la formation de chaînes polymériques unidimensionnelles. Nous avons également mis en évidence l'existence d'une interaction de type van der Waals entre l'arène et le cœur du cluster qui empêche une polymérisation bi ou tridimensionnelle. Les feuillets de donneurs s'intercalent entre les feuillets inorganiques et l'étude de la structure électronique complétée par des mesures de transport montre que ce matériau est semi-conducteur pseudo-1D.

De nouveaux espaceurs ont été synthétisés dans le but de déjouer l'emboîtement du cycle benzénique entre deux clusters ainsi que de modifier la structure électronique pour réduire le gap, voire s'approcher de la situation désirable de gap nul. Notre choix s'est porté sur des molécules de longueurs et de largeur différentes ainsi que sur des molécules dissymétriques. Les expériences d'électrocristallisation menées avec ces espaceurs n'ont, hélas, pas conduit à l'obtention de cristaux de phase ternaire. En revanche, l'analyse d'une nouvelle famille de sels pseudo-polymorphes ainsi obtenue de façon cohérente pour une grande variété d'espaceurs, [EDT-TTF]$_8$[$Re_6Se_8(CN)_6$](solvant)$_x$, révèle que l'espaceur organique se comporte comme un modificateur (catalyseur) de croissance cristalline. On montre que l'application d'une pression chimique ou mécanique entraîne une perte de symétrie ainsi qu'un maclage du cristal. Dans ce contexte, il est envisagé d'étudier le

comportement du cristal à plus haute température pour réduire l'effet de la pression chimique. Une transition de phase vers une structure de plus haute symétrie est attendue. Par ailleurs, les mesures de transport couplées à l'analyse de la structure de bande des trois phases obtenues permettront d'examiner l'effet des modifications structurales faibles mais significatives sur les propriétés macroscopiques du matériau. Enfin, de nouvelles expériences d'électrocristallisation devront être menées afin d'ajuster les différents paramètres (température, densité de courant, température, nature du solvant) et favoriser la croissance cristalline de celles des phases obtenues sous la forme de poudre cristalline.

La fonctionnalisation des chalchogénures à cluster octaédrique de rhénium (III) par des ligands acétylénures ou des ligands dérivés de la pyridine a abouti à deux résultats très différents. Tout d'abord, la réactivité des formes moléculaires $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ vis-à-vis de ligands acétylénures n'a pas été démontrée. Les difficultés à générer l'anion et à maintenir le milieu réactionnel dans des conditions aprotiques peuvent être à l'origine de cet échec. Il est également possible que la nucléophilie apportée par la charge négative de l'acétylénure soit insuffisante pour créer une liaison carbone-métal. La seconde approche disponible consiste à greffer des ligands fonctionnels dérivés de la pyridine. Elle est ici étendue à des pyridines conjuguées de grande extension spatiale conduisant à des formes octaédriques hybrides dont le diamètre est augmenté au-delà de 3 nm. Trois clusters hexa-substitués ont été synthétisés selon cette stratégie. La réactivité des ligands fixés sur le cluster a été explorée. Ainsi, la saponification des groupements ester terminaux a été réalisée avec succès et mène au cluster analogue fonctionnalisé par des groupements carboxyles. Cette réaction n'étant pas totale, il semble que la réactivité du ligand fixé sur le cluster soit différente de celle du ligand « libre ». La synthèse d'un cluster dont les ligands sont construits autour d'un groupement Bco est très prometteuse. En effet, la fonctionnalisation de ces ligand par un groupement terminal halogène ou carboxylate permettrait d'installer les gyroscopes dans un réseau 1D, 2D ou 3D résultant de l'auto-assemblage, par liaisons respectivement halogène ou hydrogène, des clusters fonctionnalisés. L'intérêt de tels réseaux de dimensionnalité modulable réside dans la possibilité d'induire à l'état solide des mouvements corrélés des rotors moléculaires.

La synthèse de ces clusters fonctionnels ouvre de nombreuses perspectives dans des domaines d'application variés comme la chimie supportée, l'ingénierie cristalline, les réseaux poreux et l'électrocristallisation. Les propriétés photo et électrochimiques de ces clusters seront prochainement étudiées.

Annexe A

Partie Expérimentale

Appareillage

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été réalisés sur des appareils BRUKER Avance DRX500 (ou AC300). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour le proton et le carbone. Les constantes de couplages J sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes :

- s : singulet
- t : triplet
- q : quadruplet
- dd : doublet dédoublé
- dde : doublet dédoublé élargi
- ddd : doublet dédoublé dédoublé
- m : multiplet

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N_2 à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Ils ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol en solution dans un solvant, en mode positif .

Les spectres de masse de type DSQ ont été enregistrés sur un appareil DSQ-Trace (Thermo electron Corporation) en mode EI^+.

Enfin, les spectres de masse haute résolution ont été effectués avec un appareil ESI-LTQ-Orbitrap (Thermo scientific) au Laboratoire de chimie structurale organique et biologique dirigé par J-C. Tabet à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI.

Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (radiation Cu $K_{\alpha 1,2}$) équipé d'un détecteur linéaire "ultra-rapide" Vantec. Les diagrammes théoriques ont été générés à partir des données provenant de la littérature.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de l'ICSN-CNRS à Gif sur Yvette.

Solvants

Les solvants de synthèses sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels suivants :

- Sodium/benzophénone pour le THF et Et_2O
- P_2O_5 pour le chlorobenzène
- CaH_2 pour CH_3CN et MeOH

Le DMF qualité HPLC est dégazé avant utilisation.

La triéthylamine utilisée est soit distillée sur P_2O_5 soit de qualité HPLC et dégazée sous flux d'argon avant utilisation.

Protocoles expérimentaux - Composés du chapitre 2

p-bis(iodoéthynyl)benzène : 1

$C_{10}H_4I_2$

M= 377.95 g.mol^{-1}

On ajoute 7,5 g d'iodoforme (18,95 mmol), 4,98 g de triphenylphosphine (18,98 mmol) et 3,51g de tBuOK (31,30 mmol) dans 80 mL de THF distillé. La solution de couleur marron-rouge qui présente une suspension est agitée sous atmosphère d'azote pendant 20 minutes. On ajoute alors goutte à goutte 0,565 g de térephtaldéhyde (4,2mmol) dissout dans 30 mL de THF distillé et l'agitation est poursuivie pendant 3h. On note un changement de couleur de la solution devenue verdâtre après 30 min d'agitation. La solution est ensuite refroidie à –73°C grâce à un mélange carboglace/ acétone. On y ajoute alors 4,72 g de tBuOK (42.1 mmol). La solution vire au marron et l'agitation est maintenue pendant 30 min. Puis la température de la solution est progressivement remontée par pallier de 10°C toutes les 20 min jusqu'à –20°C. L'agitation est maintenue pendant une heure à cette température. La solution est traitée avec 150 mL de saumure et on poursuit l'agitation pendant encore 1h. Après retour à température ambiante, la solution est extraite deux fois avec de l'éther diéthylique (150-200 mL).Après séchage sur $MgSO_4$, la phase organique est évaporée à sec et on obtient un solide marron. Après chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/ hexane 1 : 1), la première fraction est évaporée. On obtient 1,33 g d'un solide cristallin jaune pâle.

R = 84 %

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,37 (s, 4H, Ph)

*RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm :*132,07 (C-(<u>C</u>H)$_2$) ; 123,67 (<u>C</u>-(CH)$_2$) ; 93,52 (<u>C</u>≡C-I) ; 9,15 (C≡<u>C</u>-I)

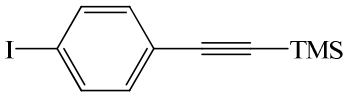
Spectrométrie de masse (EI$^+$-DSQ) m/z: 377,8 (M$^+$)

Mp : 180°C (décomposition)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 31,78 ; H : 1,07

obtenu % : C : 31,84 ; H : 1,11

1-iodo-4-(triméthylsilyléthynyl)benzène: 2



$C_{11}H_{13}ISi$

M=300.21 g.mol^{-1}

Dans un tricol sous atmosphère inerte, on dissout 6,48 g de 1,4-diiodobenzène ($1{,}96.10^{-2}$ mol) dans 80mL de triéthylamine fraîchement distillée. On ajoute 190 mg de CuI ($9{,}97.10^{-4}$ mol) puis 730 mg de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ($1{,}04.10^{-3}$ mol). Le mélange est refroidi à 0°C puis on y ajoute goutte à goutte une solution de 2,3 g de triméthylsilylacetylène (3,3 mL ; $2{,}34.10^{-2}$ mol). On observe l'apparition d'un précipité marron et la solution prend une coloration orange-marron. La solution est agitée à température ambiante toute la nuit. La phase organique est extraite à l'éther diéthylique puis neutralisée successivement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (5 M) et une solution aqueuse de K_2CO_3 (0,5 M). Après un dernier lavage à l'eau salée, la phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ puis évaporée à sec. Après purification par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane), on obtient 1,9 g ($6{,}32.10^{-3}$ mol) d'une poudre cristalline blanche.

R=32 %

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,63 (d, ^3J = 8,3 Hz, 2H, Ph) ; 7,18 (d, ^3J = 8,3 Hz, 2H, Ph) ; 0,25(s, 9H, $3CH_3$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 137,414 ; 133,467 ; 122,686 (Ph) ; 104,018 (C-I) ; 95,937 ; 94,485 (C≡C-TMS) ; -0,070 (CH_3)

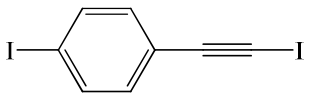
Spectrométrie de masse (EI$^+$-DSQ) m/z : 299,9 (M^+) ; 284,9(M^+-CH3) ; 157.9(M^+-I)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 44,01 ; H : 4,36 ; I : 42,27 ; Si : 9,36

obtenu % : C : 43,81 ; H : 4,35

Mp : 62 °C

1-iodo-4-(iodoéthynyl)benzène : 3



$C_8H_4I_2$

M= 353.93 g.mol^{-1}

Sous atmosphère inerte, 1 g du composé **2** ($3{,}33.10^{-3}$ mol) est dissout dans un mélange acétone distillée/DMF : (25/12,5 mL). On ajoute à cette solution, 75 mg de nitrate d'argent ($5{,}2.10^{-4}$ mol) et 1,25 g de N-iodosuccinimide ($5{,}38.10^{-3}$ mol).Il y a formation d'un précipité jaune. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 h. Après avoir évaporé l'acétone, on ajoute 25 mL de CS_2. La solution jaune pale est alors versée sur une solution aqueuse saturée de $Na_2S_2O_5$. La phase aqueuse est extraite 3 fois au CS_2 et les phases

organiques regroupées sont lavées deux fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation à sec, le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CS_2). Après recristallisation dans un mélange hexane/dichlorométhane : 8/2, on obtient 770 mg ($2{,}18.10^{-3}$ mol) d'un solide cristallin jaune pâle.

R= 65%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7.654 (d, ^3J=8,3Hz, 2H, Ph : C≡C-$(CH)_2$) ; 7.152 (d, ^3J=8,3Hz, 2H, Ph : I-C-$(CH)_2$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 137,251 ; 137,185 ; 133,561 ; 122,636 ; 94,718 ; 92,943 (6 C Ph) ; 30,794 (C≡C-I) ; 8,120 (C≡C-I)

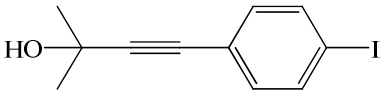
Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z: 353,7 (M^+) ; 227,8(M^+-I)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 27,15 ; H : 1,14 ; I : 71,71

obtenu % : C : 27,01; H : 1,01

Mp : 99-100°C

4-(-iodophényl) -2- méthyl-3-butyn-2-ol : 4



$C_{11}H_{11}IO$

M=286.11 g.mol^{-1}

Sous atmosphère inerte et à température ambiante, on dissout 20 g de 1,4-diiodobenzène ($6{,}62.10^{-2}$ mol) dans 300 mL de triéthylamine fraîchement distillée. On ajoute au milieu réactionnel 200 mg de CuI (1.10^{-3} mol) et 420 mg de $Cl_2Pd(PPh_3)_2$ (1.10^{-3} mol). La solution est jaune et limpide. Goutte à goutte, on additionne une solution de 5,1 g de 2-méthyl-3-butyn-2-ol ($8{,}5.10^{-2}$ mol) dilué dans 100 mL de triéthylamine. On constate une légère exothermie et la solution devient jaune pâle et opaque. On laisse la réaction sous agitation pendant 12 h. On obtient un précipité légèrement jaune. On ajoute 200 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium puis on procède à l'extraction à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à l'eau salée puis à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation à sec, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 100% puis hexane/acétate d'éthyle : 4/1). On obtient 8 g de produit pur ($2{,}8.10^{-2}$ mol).

R=46%

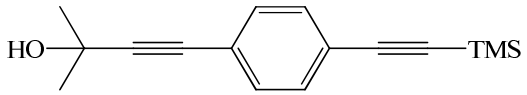
RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,63 (d, ^3J = 8,5 Hz, 2H, I-C-$(CH)_2$); 7,13 (d, ^3J = 8,5Hz, 2H, C-C-$(CH)_2$) ; 1,825 (s, 1H, OH) ; 1,606 (s, 6H, $2CH_3$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 137,38 ; 133,12 ; 122,20 ; 95,12 ; 94,10, 81,23 ; 65,61 ; 31,36

Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z: 286 (M^+) ; 269(M^+-OH) ; 159(M^+-I)

Mp : 89-90°C

4-(-triméthylsilyléthynyl)phényl-2- méthyl-3-butyn-2-ol : 5



$C_{16}H_{20}OSi$

M=256.41 g.mol^{-1}

Sous atmosphère inerte et à température ambiante, on dissout 5 g de 4-(-iodophényl) -2- méthyl-3-butyn-2-ol, **4** ($1,75.10^{-2}$ mol) dans 250 mL de triéthylamine. La solution est dégazée sous flux d'argon. On ajoute au milieu réactionnel 34 mg de CuI ($1,8.10^{-4}$ mol) et 890mg de $Cl_2Pd(PPh_3)_2$ ($1,26.10^{-3}$ mol). On ajoute ensuite goutte à goutte, une solution de triméthysilylacétylène (2,9 mL ; $2,68.10^{-2}$ mol) dans 50 mL de triéthylamine. Un précipité se forme. Le mélange qui prend une couleur verte est laissé sous agitation pendant 18h. On ajoute 200 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium puis on procède à l'extraction à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à l'eau salée puis à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation à sec, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane/dichlorométhane : 1/2). On obtient 4 g de solide blanc cristallin ($1,6.10^{-2}$ mol).

R=91%

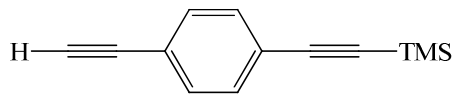
RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,393 (d, ^3J = 8 Hz , 2H, ($C\underline{H}$)$_2$-C≡C-TMS) ; 7,337 (d, ^3J = 8 Hz, 2H, ($C\underline{H}$)$_2$-C≡C-(CH_3)$_2$OH) ; 1,62 (s, 1H, OH) ; 1,611 (s, 6H, 2CH_3) ; 0,244 (s, 9H, 3CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 131,77 ; 131,41 ; 122,92 ; 122,76 (Ph) ; 104,51 ; 96,11 ; 95,57 ; 81,77 (C≡C) ; 65,62 ($\underline{C}$(CH_3)$_2$OH) ; 31,41(C($\underline{C}H_3$)$_2$OH) ; -0,10(Si($\underline{C}H_3$)$_3$)

Spectrométrie de masse ((EI^+-DSQ) m/z: 256 (M^+) ; 240(M^+-OH)

Mp : 108-109°C

***p*-(triméthylsilyléthynyl)phenylacétylène : 6**



$C_{13}H_{14}Si$

M=198.34 g.mol^{-1}

520 mg du composé **5** ($2{,}03.10^{-3}$ mol) sont dissouts dans 100 mL de toluène puis la solution est dégazée sous flux d'argon. On ajoute 8 mg de KOH finement broyé (2.10^{-4} mol) puis le milieu réactionnel est porté à reflux sous atmosphère d'argon pendant 2h. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré sur coton puis évaporé à sec. Le résidu cristallin est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : heptane). On obtient 370 mg d'un solide blanc cristallin ($1{,}86.10^{-3}$ mol).

R= 92%

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,413 (s, 4H, Ph) ; 3,62 (s, 1H, C≡CH) ; 0,249 (s, 9H, $3CH_3$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 131,88 ; 131,79 ; 123,56 ; 122,08 (Ph); 104,33 ; 96,43 ; 83,17 ; 78,93 (C≡C); -0,127 (CH_3)

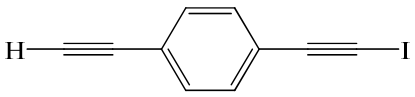
Spectrométrie de masse ($(EI^+$-DSQ) m/z : 198,0 (M^+) ; 395,9($M^+_{dimère}$) ; 182,9(M^+-CH_3)

Analyse élémentaire : calculé % : C: 78,72 ; H : 7,11 ; Si : 14,16

obtenu % : C : 78,84 ; H : 7,04

Mp : 52-53°C

1-ethynyl-4-(iodoethynyl)benzene : 7



$C_{10}H_5I$

M=252,05 g.mol^{-1}

Dans un tricol de 100 mL et sous atmosphère d'argon, 250 mg du composé **6** ($1{,}26.10^{-3}$ mol) sont dissouts dans 30 mL de THF fraîchement distillé. La solution est refroidie à -50°C. 72 mg de NaH (60%, dispersion dans l'huile minérale) ($1{,}8.10^{-3}$ mol) sont alors ajoutés. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à une température de -30°C jusqu'à ce que la fin du dégagement gazeux. Une solution de NIS (426 mg, $1{,}89.10^{-3}$ mol : 1,5 éq) préparée dans 10 mL de THF distillé est ajoutée goutte à goutte. On laisse ensuite la température du mélange revenir à température ambiante. Après 3h, le milieu réactionnel est dilué dans 20 mL d'éther diéthylique. L'ajout d'eau provoque un dégagement gazeux. La phase organique est extraite à l'éther diéthylique puis lavée successivement avec une solution saturée de NH_4Cl et de l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH de 7. Après séchage sur $MgSO_4$, filtration et évaporation de la phase éthérée, le solide obtenu est immédiatement engagé dans l'étape de déprotection.

Le brut réactionnel est donc dissout dans 30 mL de THF distillé. A la solution refroidie à 0°C, est ajouté goutte à goutte 1,5 mL ($1{,}51.10^{-3}$ mol : 1,1éq) d'une solution commerciale de TBAF (1 M dans le THF). Après une heure d'agitation, le milieu réactionnel est dilué dans un mélange dichlorométhane/eau. Après extraction, la phase organique est

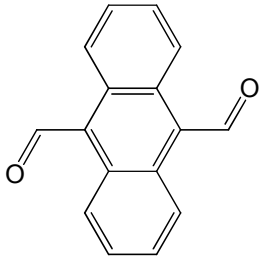
séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée à sec. Après purification par chromatographie sur gel de silice (éluant : CS_2), on dispose de 300 mg ($9{,}25.10^{-4}$ mol) de produit pur.

R= 73%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,42 (dd, ^3J = 8,3Hz, ^4J = 1,99Hz, 2H) ; 7,36 (dd, ^3J = 8,3 Hz, ^4J= 2 Hz, 2H) ; 3,16 (s, 1H, C≡CH)

Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z: 251,8 (M^+) ; 124,9(M^+-I)

anthracene-9,10-dicarbaldehyde : 8



$C_{16}H_{10}O_2$

M=234.25 g.mol^{-1}

A une solution de 1 g de 9,10-dibromoanthracène ($2{,}9.10^{-3}$ mol) dans 20 mL de THF fraîchement distillé et refroidie à -78°C, on ajoute 1,5 mL de BuLi (2,5 M dans hexanes, $3{,}75.10^{-3}$ mol). La solution qui a pris une coloration rouge est agitée à cette température pendant 2h. 3 mL de DMF ($3{,}9.10^{-2}$ mol) distillé sont ensuite ajoutés. Le mélange de couleur jaune est agité pendant 30 min avant retour à température ambiante. On ajoute ensuite 4mL d'eau distillée et 1,5 mL d'une solution de HCl (2 M). Le précipité orange isolé par filtration est ensuite dissout dans le dichlorométhane puis lavé deux fois à l'eau. Après séchage de la phase organique sur $MgSO_4$, filtration et évaporation à sec, le solide orange est dissout à chaud dans l'acétonitrile. Après avoir placé la solution pendant une nuit au réfrigérateur, on obtient 350 mg ($1{,}49.10^{-3}$ mol) d'aiguilles orange.

R = 51%

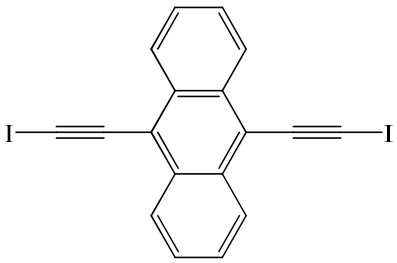
RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 11,45 (s, 2H, 2 CHO) ; 8,71 (ddd, ^3J = 7Hz, ^4J = 3.5Hz, 4H, arom) ; 7,68 (ddd, ^3J = 7Hz, ^4J = 3Hz , 4H, arom)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 194,15 ; 194,10 (H<u>C</u>=O) ; 131,50 ; 129,94 ; 128,18 ; 124,06 ; 123,97 (arom)

Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z : 234,0 (M^+) ; 205,0 (M^+-CHO) ; 178,0 (M^+-2(CHO))

Mp = 247°C

9, 10-bis(iodoéthynyl)anthracène : 9



$C_{18}H_8I_2$

M= 478,07 g.mol^{-1}

On ajoute 2,49 g d'iodoforme (6,3.10^{-3} mol), 1,65 g de triphenylphosphine (6,28.10^{-3} mol) et 1,17 g de tBuOK (1,043.10^{-2} mol) dans 30 mL de THF distillé. La solution de couleur marron-rouge qui présente une suspension est agitée sous atmosphère d'azote pendant 20 minutes. On ajoute alors goutte à goutte 0,33 g de composé **8** (1,4.10^{-3} mol) dissout dans 10mL de THF distillé et l'agitation est poursuivie pendant 3h. La solution est ensuite refroidie à –70°C et on y ajoute 1,54 g de *t*BuOK (1,372.10^{-2} mol). La solution vire au marron et l'agitation est maintenue pendant 30 min. Puis la température de la solution est progressivement remontée par pallier de 10°C toutes les 20 minutes jusqu'à –20°C. L'agitation est maintenue pendant une heure à cette température. La solution est traitée avec 50mL de saumure et l'agitation est poursuivie pendant encore 1h. Après retour à température ambiante, la solution est extraite deux fois avec de l'éther diéthylique. Après séchage sur $MgSO_4$, la phase organique est évaporée à sec et on obtient un solide marron. Après chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/ hexane 1 : 1), on obtient 0,350 g d'un solide cristallin marron foncé (7,32.10^{-4} mol).

R = 52 %

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 8,52 (dd,^{3}J = 7Hz, ^{4}J = 3.5Hz, 4H, arom) ; 7,60 (dd, ^{3}J = 7Hz, ^{4}J= 3,5 Hz , 4H, arom)

*RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm :*132,63 ; 126,97 ; 126,81 ; 118,68 (arom); 91,06 (C≡C-I) ; 18,37 (C≡C-I)

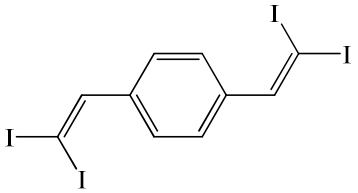
Spectrométrie de masse (EI$^+$-DSQ) m/z : 477,8(M^+) ; 351,9 (M^+-I) ; 226,0(M^+-2I)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 45,22 ; H : 1,69

obtenu % : C : 43,61 ; H : 1.79

T(décomp°) = 138°C

1,4-bis(2,2-diiodovinyl)benzene : 10



$C_{10}H_6I_4$

M = 633,77 g.mol^{-1}

Sous atmosphère d'argon, on ajoute à une solution de 720 mg de HMDS : 1,1,1,3,3,3-hexaméthyldisilazane ($4{,}46.10^{-3}$ mol) dans 15 mL de THF distillé et refroidie à 0°C, 1,80 mL de BuLi (2,5M dans l'hexane ; $4{,}46.10^{-3}$ mol).La solution est agitée pendant 30 min à 0°C puis refroidie à -70°C. Une solution de 520 mg de I_2 ($2{,}04.10^{-3}$ mol) dans 5 mL de THF est ensuite ajoutée via une canule. Après 5 min, une solution de 560 mg de diéthyl iodométhylphosphonate ($2{,}04.10^{-3}$ mol) dans 5mL de THF distillé est ajoutée. Après 2h d'agitation à -70°C, 137 mg de téréphtalaldéhyde ($1{,}02.10^{-3}$ mol) dissout dans 4 mL de THF est ajouté. Le mélange est agité pendant 10 minutes à -70°C puis 1h à 0°C et enfin 2h30 à température ambiante. 5 mL d'eau sont ajoutés puis la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ et évaporées. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (Ether de pétrole/ Dichloromethane : 8/2). On obtient 940 mg ($1{,}48.10^{-3}$ mol) de solide cristallin jaune pâle.

R= 73%

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) δ en ppm : 8,148 (s, 2H, I_2C=CH) ; 7,476(s, 4H, Ph)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 150,10 ; 150,03 (Ph-CH=C-I_2) ; 139,16 ; 127,6 (Ph) ; 11,88(CI_2)

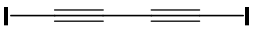
Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z : 633,7(M^+)

Analyse élémentaire : calculé % : C: 18,95 ; H : 0,95 ; I : 80,09

obtenu % : C : 18,24 ; H : 0,88

Mp : 75°C

1,4-diiodobuta-1,3-diyne : 11



C_4I_2

M=301,85 g.mol^{-1}

A une solution de 200 mg de 1,4-bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diyne ($1{,}03.10^{-3}$ mol) dans 4 mL de DMF, on ajoute 19 mg de $AgNO_3$ ($1{,}3.10^{-4}$ mol) et 500 mg de N-iodosuccinimide ($2{,}16.10^{-3}$ mol). La solution est agitée pendant 4h sous atmosphère d'argon et à l'abri de la lumière. De l'eau glacée est ensuite ajoutée entraînant la précipitation du produit. Après filtration, le résidu est dissout dans l'éther diéthylique. La solution obtenue est lavée deux fois à l'eau puis séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation à sec, on obtient 220 mg de solide jaune ($7{,}29.10^{-4}$ mol).

R= 71%

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 79.79 (C≡C-I); -3.327 (C≡C-I)

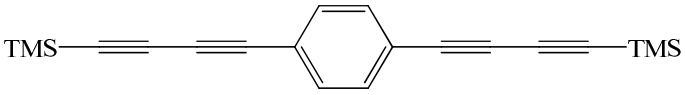
Spectrométrie de masse (EI$^+$-DSQ) m/z : 301,5 (M^+)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 15,92 ; I : 84,08

obtenu % : C : 16,11

Mp : 82°C

1,4-bis((trimethylsilyl)buta-1,3-diynyl)benzene : <u>15</u>



$C_{20}H_{22}Si_2$

M=318,56 g.mol^{-1}

Dans un tricol, on ajoute à 250 mg de *p*-BIB, **<u>1</u>** (6,63.10^{-4} mol), 38 mg de CuI (2.10^{-4} mol) et 207 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (1,79.10^{-4} mol). Les réactifs sont séchés légèrement sous vide. La solution dégazée sous argon de triméthylsilylacetylène (0,5 mL ; 3,5.10^{-3} mol) dans 20 mL de triéthylamine est additionnée goutte à goutte. On ajoute ensuite 50 mL de triéthylamine. Le mélange hétérogène est agité sous atmosphère d'argon toute la nuit. Une solution saturée de chlorure d'ammonium (50 mL) est ajoutée et l'agitation est poursuivie pendant 20 min. 20 mL de dicholorométhane sont ajoutés au mélange puis la phase organique est extraite et lavée deux fois à l'eau avant d'être séchée sur $MgSO_4$, filtrée et enfin évaporée à sec. Le résidu obtenu est dissout dans l'hexane. La solution obtenue est filtrée puis évaporée à sec. Après une courte chromatographie sur gel de silice (Hexane/dichlorométhane : 1 /1), on obtient 105 mg (3,29.10^{-4} mol) d'un produit jaune.

R= 50%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,41(s, 4H, arom) ; 0,23(s, 18H, $3CH_3$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 132,62 ; 122,39 ; 92,42 (ph) ; 88,07 ; 86,00 ; 76,75 ; 75,91(4 C≡C) ; -0,46(CH_3)

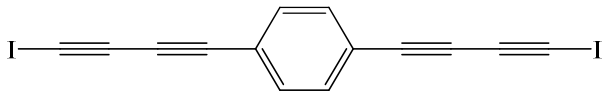
Spectrométrie de masse (MALDI-TOF): 319,1(M^+)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 75,41; H : 6,96 ; Si : 17,63

obtenu % : C : 74,76 ; H : 6,71

Mp : 91-94°C

1,4-bis(iodobuta-1,3-diynyl)benzene : <u>16</u>



$C_{14}H_4I_2$

M = 425,99 g.mol^{-1}

Dans un tricol enveloppé de papier aluminium, 45 mg du composé **15** ($1{,}41.10^{-4}$ mol) sont dissouts dans 3 mL de DMF dégazé sous flux d'argon. On ajoute 4 mg ($2{,}35.10^{-5}$ mol) de nitrate d'argent puis 68 mg de N-iodosuccinimide ($3{,}02.10^{-4}$ mol). Le mélange est agité sous atmosphère d'argon pendant 5h à l'abri de la lumière. 15 mL d'eau glacée sont ajoutés au milieu réactionnel entraînant la précipitation du produit. Le solide isolé par filtration est dissout dans l'éther puis lavé 3 fois à l'eau. La phases organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée à sec. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/n-heptane : 8/2). On obtient 35 mg ($8{,}20.10^{-5}$ mol) d'un solide cristallin.

R= 58%

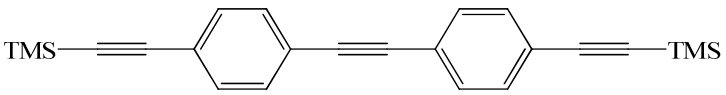
RMN ^1H (acétone D_6) δ en ppm : 7,57 (d, 4H, ^3J = 7Hz, Ph)

RMN ^1H (DMSO D_6) δ en ppm : 7,572 (s, 4H, Ph)

RMN ^{13}C (DMSO D_6) δ en ppm : 133,031; 121,100 (Ph) ; 77,419 ; 76,033 (C-C≡C-C) ; 71,965 (C≡C-I) ; 19,172 (C≡C-I)

Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z : 425,7(M^+)

4,4'-Di(trimethylsilylethinyl)tolane : 17



$C_{24}H_{26}Si_2$

M=370.63 g.mol^{-1}

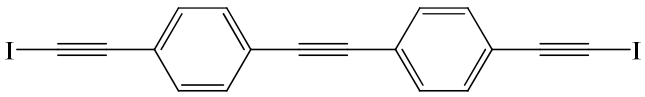
Dans un tricol de 50 mL, 332 mg du composé **2** ($1{,}11.10^{-3}$ mol) sont dissouts dans 20 mL de triéthylamine puis la solution est dégazée sous flux d'argon. On ajoute ensuite, 28 mg d'iodure de cuivre (15% mol) et 106 mg de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (15% mol). Une solution de 200 mg de **6** ($1{,}08.10^{-3}$ mol) dans 10 mL de triéthylamine dégazée sous argon est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel prend une coloration jaune orangé. L'agitation sous atmosphère d'argon est poursuivie pendant la nuit. On ajoute 10 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium puis on procède à l'extraction au dichlorométhane. La phase organique est lavée deux fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation à sec, le produit est purifié par chromatographie sur colonne sur gel de silice (éluant : heptane/dichlorométhane : 95 /5). On obtient 220 mg ($5{,}93.10^{-4}$ mol) de solide blanc.

R=59%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,44 (s, 8H, Ph) ; 0,26 (s, 18 H, 6 CH_3)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 131,90 ; 131,37 ; 123,09 ; 122,99 (Ph) ; 104,53 ; 96,43 ; 90,88 (C≡C) ; -0,095 (CH_3)
Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m /z : 369,6 (M^+)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 77,77; H : 7,07
obtenu % : C : 76,35 ; H : 7,09

4,4'-Di(iodoéthynyl)tolane : 18



$C_{18}H_8I_2$
M=478.07 g.mol^{-1}

Dans un tricol et sous atmosphère inerte, on dissout 200 mg du composé **17** ($5{,}39.10^{-4}$ mol) dans un mélange méthanol/THF distillés (10/20 mL). Après avoir ajouté 76 mg de KOH finement broyé ($1{,}35.10^{-3}$ mol), le mélange est porté à reflux pendant 2h. Après ajout d'une solution de chlorure d'ammonium saturée, on procède à l'extraction au dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement à l'eau et à l'eau salée puis séchée sur $MgSO_4$.Le solide jaune obtenu après évaporation à sec est directement engagé dans la seconde étape de la réaction.

Dans un tricol, le produit brut obtenu est dissout dans un mélange méthanol/THF distillés (10/20 mL). La solution est refroidie à 0°C et 157 mg de KOH finement broyé ($2{,}8.10^{-3}$ mol) sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation, on ajoute 281mg de NIS ($1{,}348.10^{-3}$mol).Le milieu devient hétérogène. L'agitation est poursuivie à basse température pendant 2h puis pendant 15h à température ambiante. On procède ensuite à l'extraction au dichlorométhane. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution saturée de chlorure d'ammonium puis 2 fois à l'eau avant d'être évaporée à sec. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/heptane : 4/6). On obtient 155 mg de solide jaune pâle ($3{,}24.10^{-4}$ mol).

R= 49%

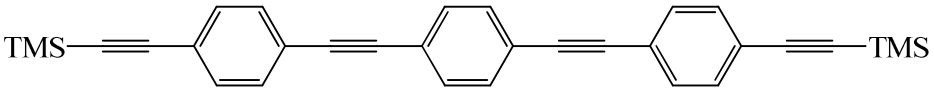
RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,49 (d, ^3J = 8,5 Hz, 4H, C-C≡C-C-$(CH)_2$) ; 7,43 (d,^3J = 8,5 Hz, 4H, I-C≡C-$(CH)_2$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 132,24 ; 131,50 ; 123,29 ; 122,14 (Ph) ; 92,09, 90,82 (Ph-C≡C-I) ; 21,29 (Ph-C≡C-I)

Spectrométrie de masse (EI$^+$-DSQ) m/z : 477,7(M^+) ; 351,9(M^+-I)

Mp : 210°C (décomposition)
>260°C (explosion)

1,4-bis((4-((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)éthynyl)benzene : <u>19</u>



$C_{32}H_{30}Si_2$

M= 470,75g.mol^{-1}

242 mg (7,39.10^{-4} mol) de 1,4-diiodobenzène sont dissouts dans 100 mL de triethylamine. La solution jaune pâle est dégazée sous argon. On ajoute 26 mg (7,39.10^{-4} mol) de CuI et 64 mg (9,16.10^{-5} mol) de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$. Une solution de 320 mg de composé **<u>6</u>** (1,62.10^{-3} mol) dans 15mL de triéthylamine dégazée sous argon est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel hétérogène obtenu est agité sous atmosphère d'azote à 60°C pendant la nuit. Après retour à température ambiante, on ajoute 25 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium.et l'agitation est poursuivie pendant 20 min. Après avoir ajouté 20 mL de dichlorométhane, le phase organique est extraite et lavée deux fois à l'eau avant d'être séchée sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation à sec, une chromatographie sur gel de silice (éluant : heptane/acétate d'éthyl : 98/2) permet d'isoler 280 mg (5,95.10^{-4} mol) de produit final.

R = 80 %.

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 7,49 (s,4H,$Ph_{central}$) ; 7,45(s,8H,$Ph_{externes}$) ; 0,26 (s,18H,6CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 131,92 ; 131,55 ; 131,39 ; 123,14 ; 123,01 (Ph); 104,55 ; 96,46 ; 91,01 ; 90,92 (4C≡C) ; -0,10 ($SiMe_3$)

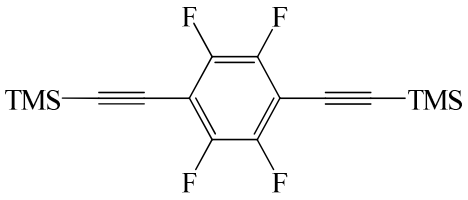
Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z : 470,1(M^+) ; 455,1 (M^+-CH_3)

Analyse élémentaire : calculé % : C: 81,64 ; H : 6,42 ; Si : 11,93

obtenu % : C : 79,09 ; H : 6,78

Mp : 238°C

1,2,4,5-tétrafluoro-3,6-bis((triméthylsilyl)éthynyl)benzène : <u>21</u>



$C_{16}H_{18}F_4Si_2$

M = 342,48 g.mol^{-1}

Dans un tricol sous atmosphère d'argon, 1 g de 1,4-dibromobenzène (3,248.10^{-3} mol) est dissout dans environ 50 mL de THF fraîchement distillé. Puis à la solution sont ajoutés 2,8 mL de N,N-diisopropylethylamine (1,23.10^{-2} mol), 31 mg de CuI (1,62.10^{-4} mol) et 114 mg de $PdCl_2(PPh_3)_2$ (1,624.10^{-4} mol). Puis le triméthylsilylacétylène (1,2 mL ; 8,43.10^{-3} mol) est ajouté goutte à goutte. La couleur du mélange réactionnel vire au marron foncé. Après 16h

d'agitation, le milieu réactionnel est traité avec 50 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. La phase organique est extraite au dichlorométhane puis lavée plusieurs fois à l'eau avant d'être séchée sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation à sec, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexane/ dichlorométhane : 1/1). On obtient 520 mg ($1{,}518.10^{-3}$ mol) de produit cristallin jaune pâle.

R = 47%

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) δ en ppm : 0,186 (s,CH_3)

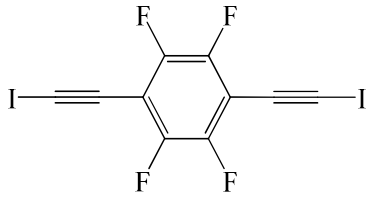
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 149,06-148,38 ; 145,42-145,00 (m, Ph) ; 110,79-110,71(m, C-C≡C-TMS) ; 88,607 (m, C-C≡C-TMS) ; 85,91 (C-C≡C-TMS) ; -0,51 (CH_3)

Spectrométrie de masse ($(EI^+$-DSQ) m/z : 342,1(M^+)

Analyse élémentaire : calculé % : C: 56,11 ; H : 5,30 ; F : 22,19 ; Si : 16,40

obtenu % : C : 55,56 ; H : 6,75

1,2,4,5-tétrafluoro-3,6-bis(iodoéthynyl)benzène : 22



$C_{10}F_4I_2$

M = 449,81 g.mol^{-1}

Dans un tricol, 45 mg de $AgNO_3$ ($2{,}64.10^{-4}$ mol) et 615 mg de NIS ($2{,}73.10^{-3}$ mol) sont dissouts dans un mélange THF/pyridine sous atmosphère inerte. 450 mg du composé **21** ($1{,}31.10^{-3}$ mol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 4h. Après évaporation à sec des solvants, le résidu est dissout dans 150 mL de dichlorométhane et traité avec 150 mL de solution aqueuse saturée de NH_4Cl. Après extraction, la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée à sec. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/n-heptane : 5/5). On obtient 495 mg ($1{,}1.10^{-3}$ mol) d'un solide cristallin.

R = 84%

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 149,48-149,15 ; 146,10-145,77 (m, Ph) ; 105,32-105,17 (m, C-C≡C-I) ; 78,86 (C≡C-I) ; 23,82(C-I_2)

Spectrométrie de masse (IE) m/z : 449,7

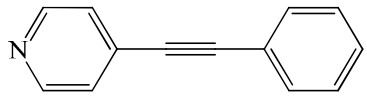
Analyse élémentaire : calculé % : C: 26,70 ; F : 16,89 ; I : 56,41

obtenu % : C : 26,75

Mp : 75°C

Protocoles expérimentaux-Composés du Chapitre 3

4-(phenylethynyl)pyridine : L1



$C_{13}H_9N$

M=179,22 g.mol^{-1}

Dans un tricol de 250 mL, 300 mg de 4-iodopyridine ($1{,}46.10^{-3}$ mol) sont partiellement dissouts dans 40 mL de triéthylamine puis la solution est dégazée sous flux d'argon. On ajoute ensuite, 28 mg d'iodure de cuivre (10% mol) et 102 mg de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10% mol). Une solution de 0,2 mL de phenylacetylène ($1{,}82.10^{-3}$ mol) dans 15 mL de triéthylamine est ajoutée goutte à goutte à la suspension. Le milieu réactionnel prend une coloration marron. L'agitation sous atmosphère d'argon est poursuivie pendant la nuit. On ajoute 25 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et l'agitation est poursuivie pendant 20 min. Après avoir ajouté 20 mL de dichlorométhane, le phase organique est extraite et lavée 2 fois à l'eau avant d'être séchée sur $MgSO_4$.Le produit voulu est isolé par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle : 8/2). On obtient 162 mg ($9{,}03.10^{-4}$ mol) de solide cristallin blanc cassé.

R= 62%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 8,60 (dd, 2H, ^3J = 4,5 Hz, ^4J = 1,5 Hz, Py : H_α) ; 7,57-7,55(m, 2H, Py : H_β) ; 7,37-7,43 (m, 5H, Ph)

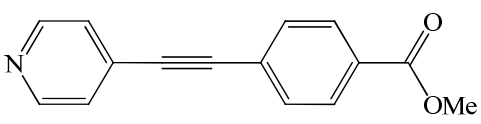
RMN ^1H (CD_3CN) δ en ppm : 8,59(d, 2H, J=6Hz , Py : H_α) ; 7,60-7,58(m, 2H, Py : H_β) ; 7,46-7,42 (m, 5H, Ph)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 149,33 , 131,7 , 131,54 , 129,09 , 128,33 , 125,44 , 121, 83 (Py, Ph) ; 94,06 , 86,41 (C≡C)

Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z : 179,0 (M^+)

Mp : 82-84°C

4-(4-pyridinyl)éthynyl)benzoate de méthyle : L2



$C_{15}H_{11}NO_2$

M = 237,25 g.mol^{-1}

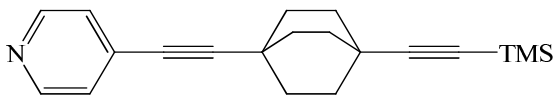
A un mélange de 500 mg (3,12.10^{-3} mol) de 4-éthynylbenzoate de méthyle, 524 mg de $PdCl_2(PPh_3)_2$ (4,53.10^{-4} mol) et 60 mg de CuI (3,15.10^{-4} mol) sont ajoutés 150 mL de triéthylamine. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 50°C et sous atmosphère inerte pendant la nuit. Après avoir ajouté 100 mL d'une solution aqueuse saturée de NH_4Cl, la phase organique est extraite au dichlorométhane. Cette dernière est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et enfin évaporée à sec. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (n-hexane/ acétate d'éthyle : 1/1). On obtient 630 mg de poudre jaune pâle (2,65.10^{-3} mol).

R = 85%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 8,64(dd, 2H, ^3J = 4,5 Hz, ^4J = 1,5 Hz, Py : H_α) ; 8,06 (dd, 2H, ^3J = 6,5 Hz, ^4J = 1,5 Hz, Py : H_β) ; 7,62 (dd, 2H, ^3J = 6,5Hz, ^4J = 1,5Hz, Ph) ; 7,45(dd, 2H, ^3J = 4,5Hz, ^4J = 1,5 Hz, Ph) ; 3,94 (s, 3H, CH_3)

Spectrométrie de masse (EI^+-DSQ) m/z : 237,1 (M^+)

4-((4-((triméthylsilyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine : <u>L3</u>



$C_{20}H_{25}NSi$

M =307,50 g.mol^{-1}

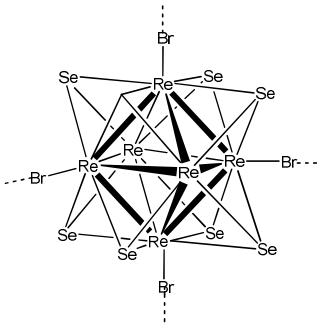
La synthèse de ce composé a été réalisée par Cyprien Lemouchi[1] et n'est pas présentée dans ce travail.

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 8,49 (dd, 2H, ^3J = 4,5 Hz, ^5J = 1,5 Hz, Py : H_α) ; 7,19 (dd, 2H, ^3J = 6,5 Hz, ^4J = 2 Hz, Py : H_β) ; 1,81 (s, 12H, Bco) ; 0,118 (s, 9H, CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 149,53 ; 132,1 ; 125,75 ; 113,48 ; 101,71 ; 83,92 ; 31,63 ; 31,49 ; 26,93 ; 26,87(Bco) ; 0,257 (Me)

[1] C. Lemouchi, *Thèse de Doctorat, Université d'Anger*s, **2010**

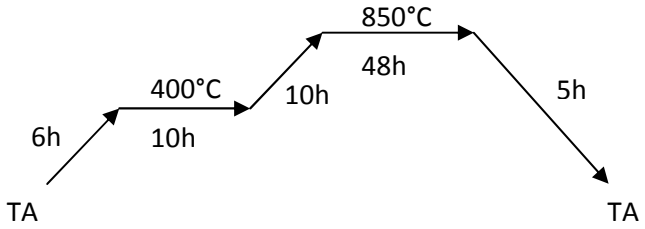
$Re_6Se_8Br_2$: C1



$Re_6Se_8Br_2$

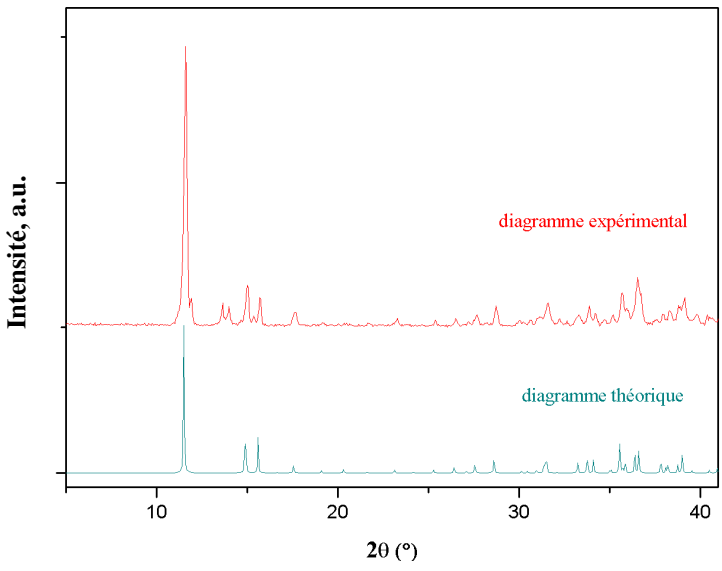
M=1908.7 g.mol^{-1}

Dans une ampoule de quartz (Ø ext : 18 mm/ Ø int : 14 mm/ longueur : 20 cm), on introduit 2 g de rhénium en poudre ($1{,}07.10^{-2}$ mol ; 6 eq) et 1,145 g de sélénium en poudre ($1{,}4.10^{-2}$ mol ; 8eq). Les produits sont séchés avec alternance de cycles vide/argon. L'extrémité du tube est ensuite plongée dans l'azote liquide et on ajoute avec précaution 0,18 mL de dibrome ($3{,}5.10^{-3}$ mol) en évitant de souiller les parois du tube. Tout en le maintenant dans le bain d'azote liquide, le tube est mis sous vide primaire après deux cycles vide/argon. Le tube est immédiatement scellé et placé dans un four tubulaire. Le traitement thermique appliqué est le suivant :

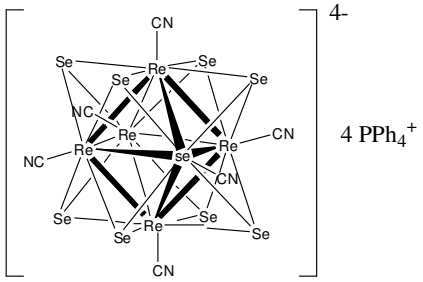


Le produit gris cristallin obtenu est lavé au chloroforme jusqu'à élimination complète du dibrome en excès. On obtient 3,48 g de produit brut contenant $Re_6Se_8Br_2$ et des impuretés insolubles qui ne peuvent donc pas être éliminées à ce stade.

Diffraction RX sur poudres : comparaison des diagrammes expérimental et théorique



$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$: <u>C2</u>



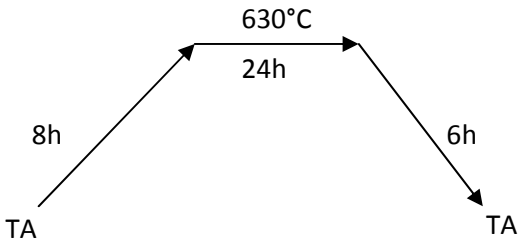
$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6] : C_{102}H_{80}N_6P_4Re_6Se_8$

M= 3262,58 g.mol^{-1}

$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6](CH_3CN)_2 : C_{106}H_{86}N_8P_4Re_6Se_8$

M= 3344,69 g.mol^{-1}

Dans une ampoule de quartz (Ø ext : 18 mm/ Ø int : 14 mm/ longueur : 15 cm), on introduit 3,48 g du produit brut **<u>C1</u>** obtenu à l'étape précédente et 700 mg ($1{,}09.10^{-2}$ mol) de KCN puis le mélange est séché sous vide. Après deux cycles vide/ argon le tube est scellé sous vide primaire. Le traitement thermique appliqué est le suivant :



Le produit orange et noir récupéré est dispersé dans 200mL d'eau puis mis sous agitation à 60°C pendant 1h. A la solution jaune orangée obtenue après filtration, on ajoute 3,2 g de PPh_4Br ($7{,}63.10^{-3}$ mol). Après agitation pendant une dizaine de minutes de la solution, on obtient un précipité orange qui est isolé par filtration. Le solide obtenu est rincé à l'éther puis dissout à chaud dans l'acétonitrile. Après cristallisation par diffusion lente d'éther diéthylique sur la solution d'acétonitrile, on obtient 5,2 g ($1{,}59.10^{-3}$ mol) de cristaux polyédriques orange qui cristallise avec deux molécules d'acétonitrile. Après une ou deux semaines les cristaux perdent le solvant et se transforment en poudre orange.

R= 89% (le rendement est calculé à partir des quantités de matière des réactifs en défaut de l'étape précédente)

Analyse élémentaire : calculé % : C : 37.55 ; H : 2.47 ; N : 2.58

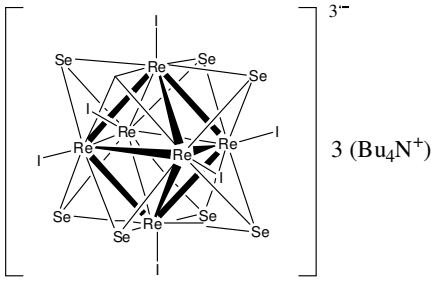
calculé % : C : 38,06 ; H : 2,59 ; N : 3,35
+ 2 (CH_3CN)

obtenu % : C : 37.47; H : 2.52 ; N : 2.64

Diffraction RX sur monocristal : comparaison des paramètres de maille :

Littérature[2]		Expérience	
a = 12,600(1) Å	α = 109,72(1)°	a = 12,5902(14) Å	α = 109,711(5)°
b = 13,140(1) Å	β = 96,00(1)°	b =13,1490(7)Å	β = 96,071(6)°
c = 16,945(1)Å	γ =101,45 (1) °	c = 16,9789(14)Å	γ = 101,457(5)°
V = 2543,301Å		V = 2547,54 (27) Å	

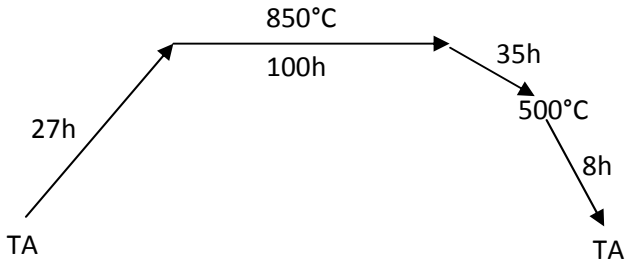
$(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$: <u>C3</u>



$(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$: $C_{48}H_{109}N_3I_6Re_6Se_8$
M= 3238,75 g.mol^{-1}

$(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6](Me_2CO)_2$:$C_{106}H_{86}N_8P_4Re_6Se_8$
M= 3344,69 g.mol^{-1}

Un mélange de 400 mg de Re (2,15.10^{-3} mol), 225 mg de Se (2,85.10^{-3} mol), 375 mg de CsI (1,44.10^{-3} mol) et 100 mg de I_2 (3,9.10^{-4} mol) est introduit dans un tube de silice (Ø ext : 12 mm/ Ø int : 10 mm). Ce dernier est scellé sous vide primaire à une longueur de 8 cm. Le traitement thermique appliqué est le suivant :



Le produit récupéré du tube est broyé et dispersé dans 200 mL de HI (1M) pendant 2h. Le mélange est filtré pour éliminer un précipité gris et obtenir un filtrat rouge intense. 50 mL d'une solution aqueuse de (n-Bu_4N)I (0,05 mol.L^{-1}) sont versés sur ce dernier et un précipité marron se forme immédiatement. Le solide est isolé par filtration, lavé à l'éther puis dissout dans 100 mL d'acétonitrile pour donner une solution marron-rouge. La solution est dégazée sous flux d'argon. Sous atmosphère inerte, on ajoute quelques gouttes de $SOCl_2$. La solution qui a pris une coloration verte est agitée pendant 20 min. Après évaporation à sec du solvant, le solide vert foncé obtenu est recristallisé dans un mélange 1 :1 acétone : toluène. Les cristaux polyédriques noirs obtenus sont lavés au toluène. On obtient 780 mg de produit (2,4.10^{-4} mol).

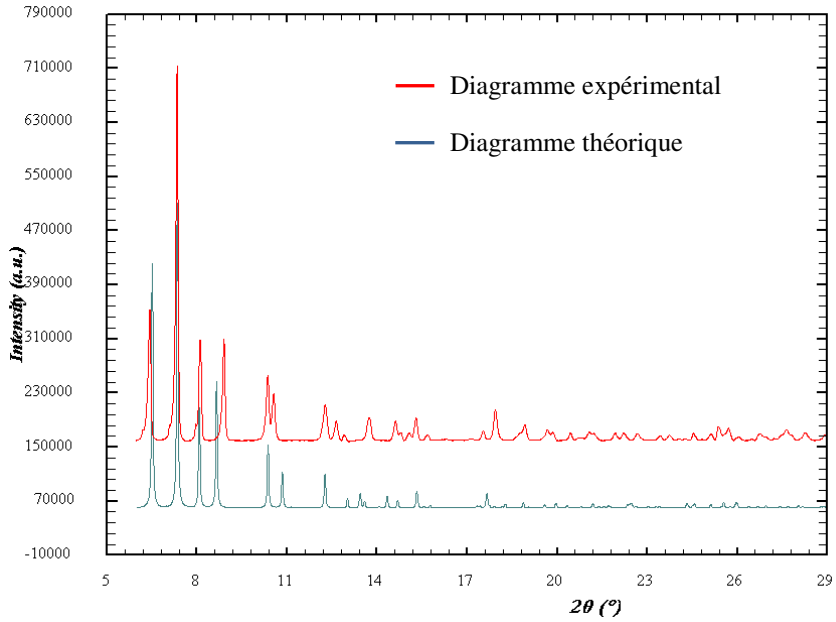
R= 65%

[2] S. Baudron, A. Deluzet, K. Boubekeur, P. Batail, *Chem. Comm.*, **2002**, 2124

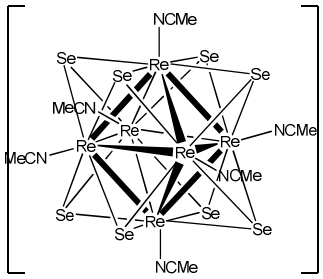
Analyse élémentaire : calculés % : C : 17,81; H : 3,39 ; N : 1,30

calculés % : C : 19,34 ; H : 3,61 ; N : 1,25
+ 2 $(CH_3)_2CO$
obtenus % : C : 19,43 ; H : 3,46 ; N : 1,25

Diffraction RX sur poudres : comparaison des diagrammes expérimental et théorique



$[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$: <u>C4</u>



$[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$:$Re_6Se_8N_6C_{12}H_{18}F_{12}Sb_2$

M=2466 g.mol^{-1}

$[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2(CH_3CN)_3$:$Re_6Se_8N_9C_{18}H_{27}F_{12}Sb_2$

M=2589,89 g.mol^{-1}

A une solution de 0,43 g de $AgSbF_6$ ($1,25.10^{-3}$ mol) dans 5 mL d'acétonitrile fraîchement distillé, est ajoutée, sous atmosphère d'argon, une solution de 0,6 g de $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$ ($1,85.10^{-4}$ mol) dans 5 mL de dichlorométhane distillé. Le mélange est agité et chauffé à 50°C à l'abri de la lumière pendant 48h. Le surnageant rouge est récupéré après centrifugation. L'addition d'éther diéthylique sur la solution permet de récupérer un précipité jaune clair. La recristallisation dans un mélange acétonitrile/toluène (1/1) conduit à l'obtention de 350 mg de cristaux polyédriques rouges ($1,4.10^{-4}$ mol) de formulation $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2(CH_3CN)_3$ qui perdent du solvant après quelques jours.

R=76%

Analyse élémentaire : calculés % : C : 5,84 ; H : 0,74 ; N : 3,41

calculés % : C : 6.71 ; H : 0;84 ; N : 3,91

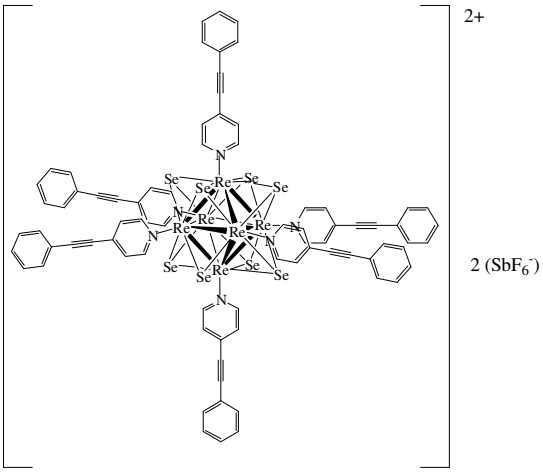
+ (CH_3CN)

obtenus % : C : 6,62 ; H : 0,87 ; N : 3,88

Analyses RX : Paramètres de Maille [$Re_6Se_8(CH_3CN)_6$](SbF_6)$_2$(CH_3CN)$_3$:

Littérature[3]		Expérimentaux	
a = 12.4686(12)Å	α = 90°	a = 12.5350(38) Å	α = 90°
b = 17.1774(12)Å	β = 90°	b = 17.1394(39) Å	β = 90°
c = 22.4678(16) Å	γ = 90°	c = 22.5045(71) Å	γ = 90°
V = 4812.1(7)Å		V = 4835(1) Å	

[Re_6Se_8(Py-C≡C-Ph)$_6$](SbF_6)$_2$: C5



$C_{85}H_{75}F_{12}N_6Re_6Sb_2Se_8$

M = 3401,0 g.mol^{-1}

Dans un tricol placé sous atmosphère d'argon, 100 mg de [$Re_6Se_8(CH_3CN)_6$](SbF_6)$_2$ ($4{,}05.10^{-5}$ mol) sont dissous dans 70mL de chlorobenzène distillé. Après l'ajout de 65,3 mg de 4-(phényléthynyl)pyridine **L1** ($3{,}64.10^{-4}$ mol), le mélange est chauffé à 130°C pendant 5 jours. On obtient une solution orange accompagnée d'un précipité marron qui sont séparés par filtration et traités indépendamment.

1) Le précipité est tout d'abord lavé à l'heptane. Puis l'ajout d'acétonitrile conduit à la solubilisation d'une partie du précipité. La solution orange obtenue est évaporée à sec pour donner un solide orange. Le produit solubilisé dans un minimum d'acétonitrile est ensuite

[3] S. Perruchas, N. Avarvari, D. Rondeau, E. Levillain, P. Batail, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3459

recristallisé par diffusion d'éther diéthylique sur la solution. Après 2 jours, on obtient 86 mg de cristaux orange sous forme de petites plaquettes fines ($2{,}53.10^{-5}$ mol).

2) L'ajout d'éther diéthylique sur le filtrat orange entraîne la précipitation d'un composé jaune-orange. Après recristallisation dans les mêmes conditions que dans 1), on obtient 20mg de poudre cristalline orange ($5{,}88.10^{-6}$ mol). Le produit isolé est minoritaire par rapport au composé obtenu dans l'étape 1).

La spectrométrie de masse a montré que les deux composés obtenus étaient identiques et correspondaient au cluster souhaité. La faible solubilité du produit final dans le chlorobenzène explique qu'une partie seulement du composé se trouve en solution à la fin de la réaction.

R = 77 %

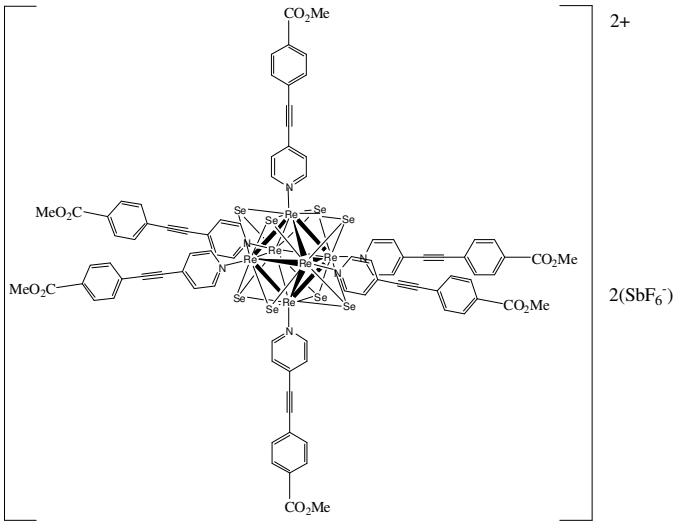
RMN ^{1}H (CD_3CN) δ en ppm : 9,70 (dd, 2H, ^{3}J = 5,5 Hz, ^{4}J = 1,5 Hz, Py : H_α) ; 7,65-7,63(m, 2H, Py : H_β) ; 7,54-7,47 (m, 5H, Ph)

RMN ^{13}C (CD_3CN) δ en ppm : 161,84 ; 137,06 ; 131,09 ; 131,45 ; 129,90 ; 128,08 ; 121,78 (Py, Ph) ; 99,8 ; 86,44 (C≡C)

Spectrométrie de masse (ESI- haute résolution) m/z : $1412{,}75(M)^{2+}$

Structure RX résolue

$[Re_6Se_8(Py\text{-}C{\equiv}C\text{-}Ph\text{-}CO_2Me)_6](SbF_6)_2$: <u>C6</u>



$C_{90}H_{66}F_{12}N_6O_{12}Re_6Sb_2Se_8$

M = 3643,9 g.mol^{-1}

200 mg ($8{,}1.10^{-5}$ mol) de $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ et 172 mg ($7{,}28.10^{-4}$ mol) de composé **<u>L2</u>** sont placés dans 70 mL de chlorobenzène. Le mélange est chauffé à 130°C sous argon pendant 5 jours. La solution devenue orange est filtrée pour récupérer un précipité foncé qui est lavé a l'hexane puis dissout dans l'acétonitrile. Après évaporation à sec de la

solution, le solide orange est dissous dans un minimum d'acétonitrile puis recristallisé par diffusion d'éther diéthylique sur cette solution. On obtient 155 mg de petits cristaux orange ($4{,}25.10^{-5}$ mol).

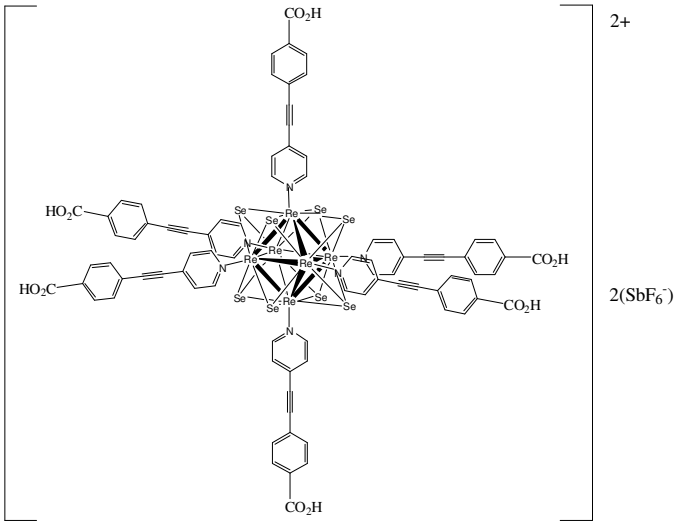
R = 52%

RMN ^1H (CD_3CN) δ en ppm : 9,72 (dd, 2H, ^3J = 4,5Hz, ^5J = 1,5Hz, Py : H_α) ; 8,07 (dd,2H, ^3J = 6,5Hz, ^5J = 1,5Hz, Py : H_β) ; 7,72 (dd, 2H, ^3J = 6,5Hz, ^5J = 1,5Hz, Ph) ; 7,50 (dd, 2H, ^3J = 5,5Hz, ^5J = 1,5Hz, Ph) ; 3,90 (s, 3H, CH_3)

*Spectrométrie de masse (ESI- haute résolution) m/z :*1586,77 $(M)^{2+}$

Structure RX résolue

$[Re_6Se_8(Py\text{-}C{\equiv}C\text{-}Ph\text{-}CO_2H)_6](SbF_6)_2$: C7



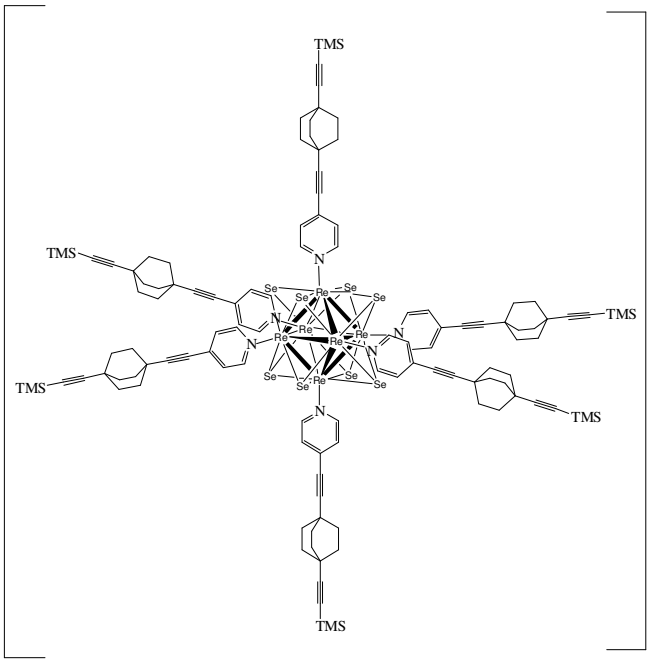
$C_{91}H_{75}F_{12}N_6O_{12}Re_6Sb_2Se_8$

M = 3665 g.mol^{-1}

Après dissolution de 50 mg du cluster **C6** ($1{,}37.10^{-5}$ mol) dans 25 mL de dioxane suivi d'un dégazage de la solution sous flux d'argon, une solution aqueuse de LiOH (10 mg ; $4{,}18.10^{-4}$ mol) préalablement dégazée est ajoutée goutte à goutte. Après avoir été maintenu pendant 20h sous agitation, le milieu réactionnel est traité avec 25 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (5 M). Le précipité orange formé est isolé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau et enfin solubilisé dans l'éthanol. Après séchage de la solution sur $MgSO_4$, filtration et évaporation à sec, on obtient 15 mg de solide jaune-orange. Le composé obtenu n'est pas pur comme indiqué dans l'analyse du spectre de masse.

Spectrométrie de masse (ESI- haute résolution) m/z : 1543,73$(M)^{2+}$, 1586,77 $(M_{ester})^{2+}$

$[Re_6Se_8(Py\text{-}C{\equiv}C\text{-}Bco\text{-}C{\equiv}C\text{-}TMS)_6](SbF_6)_2$: <u>C9</u>



$C_{128}H_{175}F_{12}N_6Re_6Sb_2Se_8Si_6$

M = 4186,7 g.mol^{-1}

44 mg de $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ (1,78.10^{-5} mol) sont dissous (partiellement) dans 20 mL de chlorobenzène distillé. La solution est dégazée sous flux d'argon. On ajoute alors 49 mg du composé **<u>L3</u>**. Le milieu réactionnel est chauffé à 130°C pendant 5 jours sous atmosphère d'argon. On obtient une solution limpide orange. Après évaporation à sec, le composé est isolé par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/ heptane : 1/2). On obtient 16 mg de solide orange (3,82.10^{-6} mol).

R = 21%

RMN ^1H ($CDCl_3$) δ en ppm : 9,45 (dde, 2H, Py : H_α) ; 7,20 (dde, 2H, Py : H_β) ; 1,79 (s, 12H, Bco) ; 0,12 (s, 9H, CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ en ppm : 160,19 ; 137,32 ; 135,74 ;127,74 ; 125,51 ;113,21 ;108,29 ; 84,04 ;31,45 ; 31,16 ; 26,83 ;27,28 ; 0,25(Me)

Spectrométrie de masse (ESI- haute résolution) m/z : 1797,06 $(M)^{2+}$

Annexe B

Electrocristallisation

I. Présentation de la technique

I.1. Prinicipe

Les composés de type $(arène)_2(ClO_4)$ synthétisés en 1971 constituent les premiers matériaux obtenus par électrocristallisation. Depuis, cette technique s'est révélée être la méthode de choix pour l'obtention de cristaux de sels de cations radicaux de grande pureté.

Cette technique repose sur l'oxydation (ou la réduction) électrochimique d'une molécule organique électroactive en radical cation (ou radical anion) stable. L'espèce chargée est susceptible de co-cristalliser avec une espèce anionique (ou cationique) présente en solution le plus souvent issue du sel de fond.

Le schéma suivant illustre le cas où l'espèce électroactive D est un donneur d'électrons à l'image du TTF et de ses dérivés. La molécule D est oxydée à l'anode en radical cation $D^{+\bullet}$, par l'application d'un courant faible entre les deux électrodes, et s'associe au contre-anion A^- de l'électrolyte support pour former un sel de cation radical de stoechiométrie 1 :1.

$$D \xrightarrow{e} D^{+\bullet} \xrightarrow{e} (D^{+\bullet}, A^-) \downarrow$$

La croissance et la qualité des cristaux sont étroitement liées aux conditions d'électrocristallisation qui peuvent varier selon quatre paramètres principaux : la température, l'intensité du courant, le solvant et la concentration des espèces.

I.2. Préparation d'une cellule d'électrocristallisation

La cellule est constituée d'un tube en U, d'un fritté qui sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique empêchant ainsi la diffusion des espèces électroactives (oxydées ou réduites) d'un compartiment vers l'autre. Les deux compartiments contiennent la la solution de sel de fond et l'espèce électroactive est ajoutée uniquement dans le compartiment anodique. Dans le cas de sels de radicaux cations impliquant une troisième molécule organique neutre, cette dernière est introduite dans le compartiment anodique. (Schéma ci-dessous)

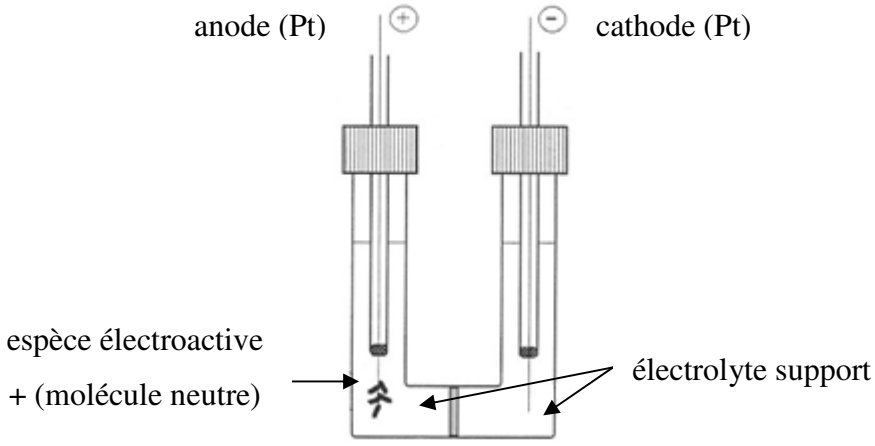


Schéma d'une cellule d'électrocristallisation

Les électrodes sont constituées d'un fil de platine de 1mm de diamètre et de 2cm de long. L'obtention de cristaux de grande pureté nécessite de travailler avec un matériel parfaitment propre. Les électrodes sont donc nettoyées avec soin. Après avoir été frottées avec un papier de verre, elles sont décapées électrochimiquement dans une solution de H_2SO_4 (1M). Les dégagements gazeux de O_2 et de H_2 générés par l'électrolyse de l'eau entraîne l'élimination des impuretés accrochées à l'électrode. La polarité des électrodes est inversée plusieurs fois eu cours de l'électrolyse.

De même, pour s'assurer de la propreté des cellules et notamment du fritté, celles-ci sont lavées avec un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée que l'on laisse agir une nuit. Elles sont ensuite rincées à l'eau distillée, à l'éthanol et enfin à l'acétone avant d'être séchées à l'étuve.

Les solvants doivent être d'une grande pureté. Ils sont soit séchés sur alumine basique ou neutre lorsqu'il s'agit de solvant de qualité HPLC comme dans le cas de MeCN, soit distillé sur sodium, comme dans le cas du THF ou sur P_20_5 comme dans le cas du méthanol ou du chlorobenzène. Dans tous les cas les solvants sont finalement dégazés sous flux d'argon.

Les précurseurs doivent également présentér une grande pureté. Les donneurs sont généralement purifiés par sublimation et les sels de fond recristallisés.

I.3. Paramètres influant sur la qualité des cristaux

L'obtention de cristaux de bonne qualité nécessite souvent l'ajustement d'un ou plusieurs paramètres d'électrocristallisation.

I.3.1. Intensité du courant

Les cellules préparées au cours de ce travail ont été placées en mode galvanostatique mais il est envisageable de travailler en mode potentiostatique. Le choix de l'intensité du courant est un facteur déterminant de la croissance cristalline. Si l'intensité appliquée est trop faible, les radicaux générés diffusent dans la solution et ne cristallise pas avec l'anion. En revanche une intensité trop élevée la germination est trop importante et aboutit à l'obtention de produits microcristallins voire à des précipités.

I.3.2 Température

Le choix de la température est également un élément déterminant pour la cristallisation du sel. Elle permet en effet de contrôler la vitesse de cristallisation. Une température élevée favorisera la solubilisation du sel ralentissant ainsi la croissance cristalline. Ainsi de manière générale, l'élévation de la température permet d'obtenir des cristaux plus volumineux.

I.3.3. Solvant

Le choix du solvant est également important. Les précurseurs moléculaires doivent être solubles ou du moins partiellement dans le solvant choisi. Le recours à un mélange de solvants est parfois nécessaire pour solubiliser les deux espèces. En revanche, le sel formé devra être insoluble dans le solvant.

II. Conditions expérimentales pour la préparation des matériaux décrits dans ce travail

$[EDT\text{-}TTF]_8\,[p\text{-}BIB]\,[Re_6Se_8(CN)_6]$							
Donneur	**Anion**	**Espa-ceur**	**Solvant**	**I (µA)**	**T (°C)**	**Durée**	**Morphologie des cristaux**
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**1** 10mg	MeCN /THF 10 / 2 mL	0,5	25	7 j	Plaquettes noires organisées en feuillet

A : $[EDT\text{-}TTF]_8\,[Re_6Se_8(CN)_6](MeCN/THF)_x$							
Donneur	**Anion**	**Espa-ceur**	**Solvant**	**I (µA)**	**T (°C)**	**Durée**	**Morphologie des cristaux**
EDT-TTF 6 mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25 mg	**3** 15mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,3	25	10 j	Parallélépipèdes noirs
EDT-TTF 6 mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25 mg	**10** 10mg	MeCN /THF 10 / 2 mL	0,5	25	11 j	Plaquettes noires
EDT-TTF 6 mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25 mg	**14** 9mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,3	25	15 j	Parallélépipèdes noirs
EDT-TTF 6 mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25 mg	**23** 15mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,2	28	7 j	Plaquettes noires
EDT-TTF 6 mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25 mg	**24** 13mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,3	25	7 j	Plaquettes noires
EDT-TTF 6 mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25 mg	**24** 10mg **1** 5mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,5	25	14 j	Parallélépipèdes noirs

B : $[EDT\text{-}TTF]_8\,[Re_6Se_8(CN)_6](MeOH/CB)_x$							
Donneur	**Anion**	**Espa-ceur**	**Solvant**	**I (µA)**	**T (°C)**	**Durée**	**Morphologie des cristaux**
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**1** 10mg	CB /MeOH 10 / 2 mL	0,5	25	8 j	Parallélépipèdes noirs
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**13** 8mg	CB /MeOH 11 / 3 mL	0,5	25	7j	Plaquettes noires agglomérées
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**24** 15mg	CB /MeOH 10 / 2 mL	0,5	25	6 j	Plaquettes noires agglomérées

C : $[BEDT\text{-}TTF]_3\,[Re_6Se_8(CN)_6]$							
Donneur	**Anion**	**Espa-ceur**	**Solvant**	**I (µA)**	**T (°C)**	**Durée**	**Morphologie des cristaux**
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**1** 10mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	1,4	25	18 j	Aiguilles très fines / parallélépipèdes noirs
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**23** 15mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,5	25	10 j	Aiguilles fines agglomérées

Le tableau suivant regroupe les conditions expérimentales qui ont conduit à des phases cristallines non exploitables pour une résolution de structure RX sur monocristal. Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive des expériences réalisées mais d'une présentation des résultats les plus prometteurs.

Autres phases non exploitables par diffraction RX sur monocristal							
Donneur	**Anion**	**Espa-ceur**	**Solvant**	**I (µA)**	**T (°C)**	**Durée**	**Description du matériau obtenu**
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**11** 10 mg	MeCN /THF 10 / 2 mL	0,5	25	8 j	Fines plaquettes agglomérées
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**12** 10 mg	MeCN /THF 10 / 2 mL	0,5	25	7j	Plaquettes noires agglomérées
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**9** 12 mg	MeCN /THF 10 / 4 mL	0,5	25	7 j	Poudre noire cristalline
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**7** 10 mg	MeCN /THF 8/ 4 mL	0,5	25	15 j	Précipité microcristallin
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**16** 10mg	MeCN /THF 8/ 4 mL	0,5	25	5 j	cristaux très fins arrangés en sphère
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**18** 17 mg	MeCN /THF 10/ 2 mL	0,3	30	15 j	Précipité microcristallin
EDT-TTF 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**22** 15 mg	MeCN /THF 10/2 mL	0,3	25	8 j	Cristaux noirs très petits

Autres phases non exploitables par diffraction RX sur monocristal							
Donneur	**Anion**	**Espa-ceur**	**Solvant**	**I (µA)**	**T (°C)**	**Durée**	**Description du matériau obtenu**
EDT-TTF 6mg	$(Bu_4N)_3[Re_6Se_8I_6]$ 25mg	**1** 10 mg	MeCN /THF 10 / 2 mL	0,5	25	8 j	précipité noir cristallin
EDT-TTF 6mg	$(Bu_4N)_3[Re_6S_7Cl_7]$ 20mg	**1** 10 mg	CH_2Cl_2 15 mL	0,25	30	6j	Belles aiguilles. Phase : $[BDT\text{-}TTP]_8[Re_6S_7Cl_7]\cdot(CH_2Cl_2)_4$
EDT-TTF-I_2 6mg	$(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ 25mg	**1** 12 mg	MeCN /THF 8 / 4 mL	0,5	25	7 j	Poudre noire cristalline

Annexe C

Données cristallographiques: résolution structurale sur monocristal des composés présentés dans le rapport.

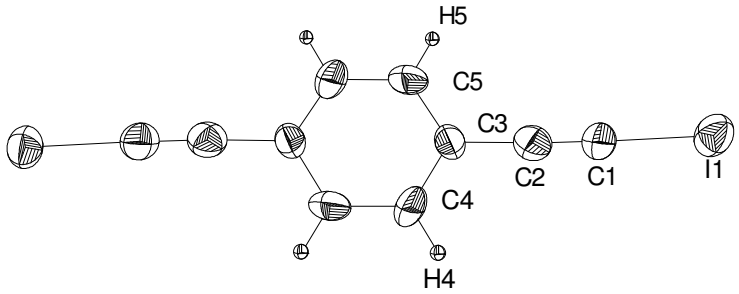
- Données cristallographies et conditions d'enregistrement.
- Numérotations des atomes, paramètres de position atomique et paramètres d'agitation thermique U(eq).
- Longueurs de liaisons et angles de liaisons caractéristiques.

Toutes les structures cristallines présentées dans le manuscrit ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été collectées sur un diffractomètre de type κ-CCD Bruker-Nonius équipé d'un tube avec anticathode au molybdène et un monochromateur de graphite (radiation MoKα, λ= 0,71073 Å).

Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson avec selon les cas les programmes SHELXS-86 ou SHELXS-97. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres-carrés en matrice complète avec le programme SHELXL-97. Les corrections d'absorption empiriques des données expérimentales ont été realisées ave le programme Sadabs ou par correction analytique à partir des programmes de WinGX (cas des cristaux maclés).

Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des paramètres d'agitation thermiques anisotropes. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été trouvés sur la carte de Fourier-différence mais ont été placés de manière contrainte à une distance de 0.93 Å de l'atome auquel il est lié.

Résolution structurale du *p*-bis(iodoéthynyl)benzène



Empirical formula	C10 H4 I2	
Formula weight	377.93	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 4.2376(3) Å	α= 90°.
	b = 17.3316(13) Å	β= 95.632(7)°.
	c = 7.1027(5) Å	γ = 90°.
Volume	519.14(6) Å^3	
Z	2	
Density (calculated)	2.418 Mg/m^3	
Absorption coefficient	6.001 mm^{-1}	
F(000)	340	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	3.11 to 27.50°.	
Index ranges	-5<=h<=5, -22<=k<=22, -9<=l<=9	
Reflections collected	6704	
Independent reflections	1198 [R(int) = 0.0959]	
Completeness to theta = 27.50°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.741 and 0.496	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1198 / 0 / 55	
Goodness-of-fit on F^2	1.002	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0557	
R indices (all data)	R1 = 0.1314, wR2 = 0.0666	
Largest diff. peak and hole	0.726 and -0.673 e.Å^{-3}	

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for pbib. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(001)	4299(1)	2815(1)	-988(1)	54(1)
C(001)	6165(16)	3574(4)	943(10)	46(2)
C(002)	7312(17)	4000(4)	2094(10)	46(2)
C(003)	8680(14)	4507(3)	3577(9)	39(2)
C(004)	10445(18)	5131(4)	3147(10)	54(2)
C(005)	8245(17)	4383(4)	5446(11)	53(2)

Bond lengths [Å] and angles [°] for pbib.

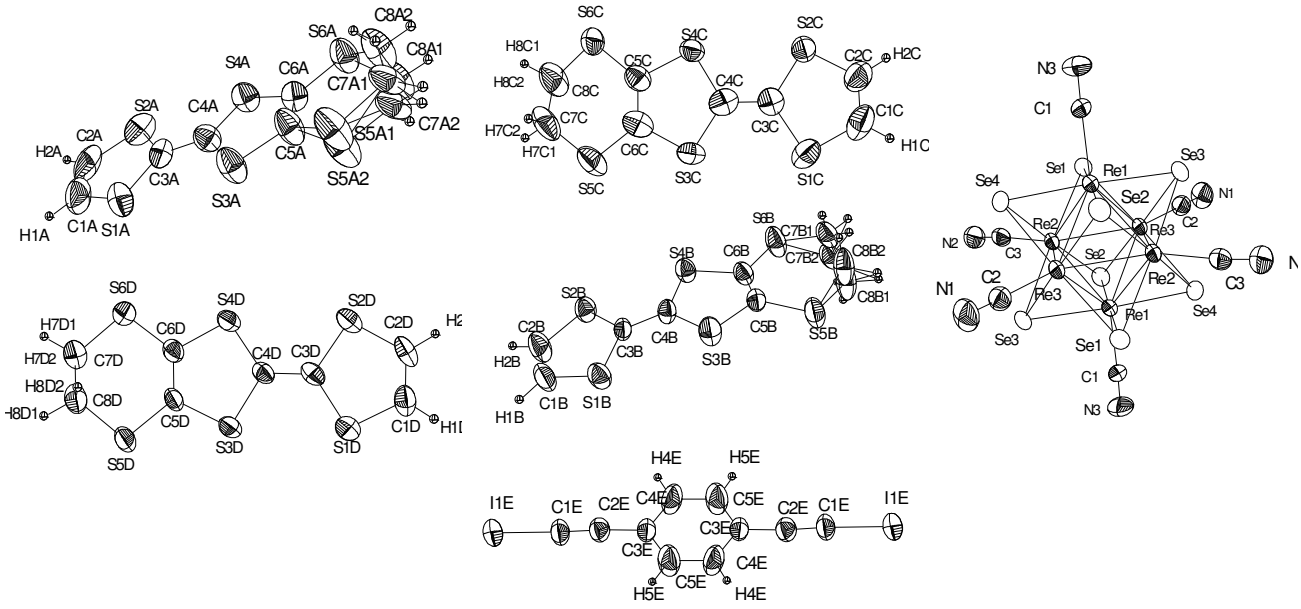
I(001)-C(001)	2.006(7)	C(001)-C(002)-C(003)	177.6(8)
C(001)-C(002)	1.171(9)	C(004)-C(003)-C(005)	117.8(6)
C(002)-C(003)	1.448(9)	C(004)-C(003)-C(002)	120.4(7)
C(003)-C(004)	1.367(9)	C(005)-C(003)-C(002)	121.7(6)
C(003)-C(005)	1.375(8)	C(003)-C(004)-C(005)#1	120.7(7)
C(004)-C(005)#1	1.381(9)	C(003)-C(004)-H(004)	119.6
C(004)-H(004)	0.9300	C(005)#1-C(004)-H(004)	119.6
C(005)-C(004)#1	1.381(9)	C(003)-C(005)-C(004)#1	121.5(6)
C(005)-H(005)	0.9300	C(003)-C(005)-H(005)	119.3
C(002)-C(001)-I(001)	178.0(6)	C(004)#1-C(005)-H(005)	119.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+2,-y+1,-z+1

Anisotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3)for pbib. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + ... + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(001)	57(1)	64(1)	41(1)	-8(1)	-1(1)	-15(1)
C(001)	58(5)	41(4)	38(4)	-5(4)	9(4)	2(4)
C(002)	53(5)	38(4)	46(5)	3(4)	4(4)	5(4)
C(003)	44(4)	30(4)	41(5)	-3(3)	-4(3)	-3(3)
C(004)	86(6)	51(5)	26(4)	-11(4)	9(4)	-2(4)
C(005)	77(5)	41(5)	43(5)	10(4)	17(4)	-14(4)

Résolution structurale de [EDT-TTF]8{Re6Se8(CN)6][*p*-BIB]



Empirical formula	C80 H52 I2 N6 Re6 S48 Se8	
Formula weight	4638.84	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.8888(15) Å	α= 105.199(7)°.
	b = 14.3359(10) Å	β= 100.579(7)°.
	c = 18.486(2) Å	γ = 106.384(8)°.
Volume	3037.6(5) Å^3	
Z	1	
Density (calculated)	2.536 Mg/m^3	
Absorption coefficient	9.730 mm^{-1}	
F(000)	2170	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	3.24 to 30.03°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -20<=k<=20, -25<=l<=25	
Reflections collected	106829	
Independent reflections	17639 [R(int) = 0.0954]	
Completeness to theta = 30.03°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.615 and 0.355	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	17639 / 0 / 694	

Goodness-of-fit on F^2	1.020
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0896
R indices (all data)	R1 = 0.1264, wR2 = 0.1112
Largest diff. peak and hole	2.223 and -1.737 e.$Å^{-3}$

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for sadhkl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(5E)	9767(12)	4804(9)	5634(6)	86(4)
C(2D)	907(8)	-2373(8)	-1533(5)	59(3)
C(5B)	1246(7)	9821(7)	7843(5)	43(2)
C(6B)	333(7)	9716(7)	8097(5)	44(2)
C(6D)	3466(7)	-263(7)	2086(5)	43(2)
C(7D)	4664(8)	622(8)	3657(5)	58(3)
C(8D)	5519(8)	1249(7)	3329(5)	55(3)
C(5A)	2195(9)	2728(9)	7695(5)	68(3)
C(6A)	1109(8)	2444(7)	7682(5)	51(2)
C(4A)	2184(8)	3283(8)	9129(5)	53(2)
C(3A)	2538(8)	3705(7)	9928(5)	47(2)
C(5C)	2461(8)	6758(8)	1422(6)	56(2)
C(6C)	3510(9)	6953(8)	1379(6)	63(3)
C(8C)	3160(11)	7087(11)	2984(6)	94(4)
C(7C)	4245(10)	7706(10)	2974(7)	90(4)
C(4C)	2331(9)	6194(8)	-54(6)	58(3)
C(3C)	1953(8)	5774(7)	-831(6)	51(2)
C(1A)	3661(13)	4533(9)	11342(6)	88(4)
C(2A)	2586(13)	4310(9)	11365(6)	84(4)
C(1E)	8323(8)	2124(8)	4916(6)	56(2)
C(2E)	8830(8)	2963(8)	4915(6)	52(2)
C(3E)	9401(7)	3989(7)	4956(6)	45(2)
C(4E)	10362(11)	5789(8)	5691(6)	80(4)
C(1D)	1905(8)	-2205(7)	-1683(5)	55(3)
C(2)	7781(7)	5630(7)	6674(5)	39(2)
N(1)	8565(6)	5806(7)	7159(4)	58(2)
N(2)	6649(7)	3382(6)	2878(4)	58(2)
N(3)	3444(7)	1410(6)	5188(5)	58(2)
S(5D)	5803(2)	479(3)	2516(2)	79(1)
S(6B)	-1062(2)	9030(3)	7578(1)	71(1)
S(4A)	811(2)	2704(2)	8586(2)	59(1)
S(5B)	1330(2)	9233(3)	6910(1)	68(1)
S(3A)	3179(2)	3291(2)	8600(2)	67(1)
S(1A)	3940(2)	4252(2)	10460(1)	64(1)
S(2A)	1583(3)	3733(2)	10475(2)	69(1)
S(6A)	-79(2)	1860(3)	6874(2)	74(1)
S(6C)	1970(2)	6943(2)	2239(1)	63(1)
S(5C)	4736(2)	7433(3)	2150(2)	83(1)
S(4C)	1410(2)	6246(2)	517(1)	51(1)
S(3C)	3746(2)	6699(2)	446(2)	56(1)
S(1C)	2850(3)	5744(2)	-1442(2)	69(1)
S(2C)	517(2)	5209(2)	-1320(1)	57(1)
I(1E)	7536(1)	674(1)	4900(1)	53(1)
C(2C)	726(11)	4924(9)	-2223(6)	75(3)
C(1C)	1741(11)	5135(9)	-2291(6)	83(4)
C(7B1)	-999(14)	8891(18)	6600(9)	56(5)
C(8B1)	-140(14)	8369(19)	6429(9)	66(6)

C(7B2)	-890(40)	8420(50)	6660(30)	56(5)
C(8B2)	20(40)	8930(50)	6360(30)	66(6)
C(1)	3780(7)	2214(7)	5167(4)	35(2)
C(1B)	4285(8)	12156(8)	11308(5)	60(3)
C(2B)	3385(9)	12066(9)	11550(5)	66(3)
C(3B)	2663(7)	11292(6)	10071(4)	37(2)
C(4B)	2002(7)	10819(6)	9326(4)	39(2)
C(5D)	4449(7)	-109(7)	1895(5)	48(2)
C(4D)	2904(6)	-992(6)	582(5)	38(2)
C(3D)	2379(7)	-1414(7)	-189(5)	42(2)
C(3)	6325(7)	3796(6)	3372(5)	38(2)
S(1B)	4121(2)	11715(2)	10321(1)	50(1)
S(2B)	2079(2)	11491(2)	10854(1)	50(1)
S(4D)	2238(2)	-833(2)	1311(1)	45(1)
S(3D)	4367(2)	-513(2)	907(1)	52(1)
S(2D)	909(2)	-1920(2)	-562(1)	51(1)
S(1D)	3087(2)	-1546(2)	-909(1)	50(1)
S(4B)	548(2)	10393(2)	9091(1)	47(1)
S(3B)	2552(2)	10603(2)	8528(1)	53(1)
Se(3)	3797(1)	2960(1)	3629(1)	33(1)
Se(2)	6302(1)	3508(1)	5111(1)	35(1)
Se(1)	2570(1)	4019(1)	5075(1)	33(1)
Se(4)	5066(1)	4565(1)	6554(1)	34(1)
Re(1)	4412(1)	3706(1)	5095(1)	27(1)
Re(2)	5641(1)	4446(1)	4243(1)	27(1)
Re(3)	6308(1)	5287(1)	5776(1)	27(1)
S(5A1)	2784(13)	2758(13)	6887(9)	82(4)
C(7A1)	1500(20)	2180(20)	6081(16)	68(7)
C(8A1)	573(17)	1380(20)	6146(11)	82(6)
S(5A2)	2730(20)	2340(20)	6927(15)	82(4)
C(7A2)	1620(40)	1770(40)	6160(30)	68(7)
C(8A2)	730(30)	2220(30)	6132(18)	82(6)
S(6D)	3262(2)	59(2)	3016(1)	58(1)

Bond lengths [Å] and angles [°]

C(5E)-C(3E)	1.364(13)	C(5A)-S(5A1)	1.800(17)
C(5E)-C(4E)	1.369(15)	C(6A)-S(6A)	1.749(10)
C(5E)-H(5E)	0.9300	C(6A)-S(4A)	1.752(9)
C(2D)-C(1D)	1.334(13)	C(4A)-C(3A)	1.374(12)
C(2D)-S(2D)	1.740(10)	C(4A)-S(4A)	1.706(10)
C(2D)-H(2D)	0.9300	C(4A)-S(3A)	1.749(9)
C(5B)-C(6B)	1.329(11)	C(3A)-S(1A)	1.729(10)
C(5B)-S(5B)	1.748(8)	C(3A)-S(2A)	1.732(9)
C(5B)-S(3B)	1.760(9)	C(5C)-C(6C)	1.324(13)
C(6B)-S(6B)	1.731(9)	C(5C)-S(6C)	1.729(10)
C(6B)-S(4B)	1.768(8)	C(5C)-S(4C)	1.771(10)
C(6D)-C(5D)	1.352(11)	C(6C)-S(5C)	1.746(11)
C(6D)-S(6D)	1.747(9)	C(6C)-S(3C)	1.767(11)
C(6D)-S(4D)	1.747(8)	C(8C)-C(7C)	1.436(16)
C(7D)-C(8D)	1.537(13)	C(8C)-S(6C)	1.787(11)
C(7D)-S(6D)	1.792(9)	C(8C)-H(8C1)	0.9700
C(7D)-H(7D1)	0.9700	C(8C)-H(8C2)	0.9700
C(7D)-H(7D2)	0.9700	C(7C)-S(5C)	1.749(13)
C(8D)-S(5D)	1.782(9)	C(7C)-H(7C1)	0.9700
C(8D)-H(8D1)	0.9700	C(7C)-H(7C2)	0.9700
C(8D)-H(8D2)	0.9700	C(4C)-C(3C)	1.335(13)
C(5A)-C(6A)	1.336(13)	C(4C)-S(3C)	1.729(11)
C(5A)-S(5A2)	1.72(3)	C(4C)-S(4C)	1.732(10)
C(5A)-S(3A)	1.729(10)	C(3C)-S(2C)	1.748(10)

C(3C)-S(1C)	1.761(9)
C(1A)-C(2A)	1.343(17)
C(1A)-S(1A)	1.703(12)
C(1A)-H(1A)	0.9300
C(2A)-S(2A)	1.721(13)
C(2A)-H(2A)	0.9300
C(1E)-C(2E)	1.196(12)
C(1E)-I(1E)	2.030(10)
C(2E)-C(3E)	1.422(12)
C(3E)-C(4E)#1	1.379(13)
C(4E)-C(3E)#1	1.379(13)
C(4E)-H(4E)	0.9300
C(1D)-S(1D)	1.714(9)
C(1D)-H(1D)	0.9300
C(2)-N(1)	1.138(9)
C(2)-Re(3)	2.119(8)
N(2)-C(3)	1.166(9)
N(3)-C(1)	1.125(10)
S(5D)-C(5D)	1.733(8)
S(6B)-C(7B2)	1.78(5)
S(6B)-C(7B1)	1.786(17)
S(5B)-C(8B2)	1.67(5)
S(5B)-C(8B1)	1.843(18)
S(6A)-C(8A1)	1.80(2)
S(6A)-C(8A2)	1.95(3)
S(1C)-C(1C)	1.738(13)
S(2C)-C(2C)	1.701(10)
C(2C)-C(1C)	1.295(15)
C(2C)-H(2C)	0.9300
C(1C)-H(1C)	0.9300
C(7B1)-C(8B1)	1.54(3)
C(7B1)-H(7B1)	0.9700
C(7B1)-H(7B2)	0.9700
C(8B1)-H(8B1)	0.9700
C(8B1)-H(8B2)	0.9700
C(7B2)-C(8B2)	1.48(8)
C(7B2)-H(7B3)	0.9700
C(7B2)-H(7B4)	0.9700
C(8B2)-H(8B3)	0.9700
C(8B2)-H(8B4)	0.9700
C(1)-Re(1)	2.113(8)
C(1B)-C(2B)	1.304(13)
C(1B)-S(1B)	1.717(9)
C(1B)-H(1B)	0.9300
C(2B)-S(2B)	1.742(10)
C(2B)-H(2B)	0.9300
C(3B)-C(4B)	1.355(10)
C(3B)-S(1B)	1.733(8)
C(3B)-S(2B)	1.746(8)
C(4B)-S(4B)	1.729(8)
C(4B)-S(3B)	1.744(8)
C(5D)-S(3D)	1.737(9)
C(4D)-C(3D)	1.348(11)
C(4D)-S(4D)	1.727(8)
C(4D)-S(3D)	1.738(8)
C(3D)-S(1D)	1.746(9)
C(3D)-S(2D)	1.753(8)
C(3)-Re(2)	2.107(8)
Se(3)-Re(1)	2.5154(8)
Se(3)-Re(3)#2	2.5182(9)
Se(3)-Re(2)	2.5217(9)
Se(2)-Re(3)	2.5208(9)
Se(2)-Re(2)	2.5256(8)
Se(2)-Re(1)	2.5261(9)
Se(1)-Re(2)#2	2.5236(9)
Se(1)-Re(3)#2	2.5300(8)
Se(1)-Re(1)	2.5332(9)
Se(4)-Re(1)	2.5176(8)
Se(4)-Re(2)#2	2.5188(8)
Se(4)-Re(3)	2.5281(8)
Re(1)-Re(3)	2.6349(6)
Re(1)-Re(2)	2.6367(5)
Re(1)-Re(2)#2	2.6371(5)
Re(1)-Re(3)#2	2.6388(4)
Re(2)-Se(4)#2	2.5188(8)
Re(2)-Se(1)#2	2.5236(9)
Re(2)-Re(3)	2.6357(5)
Re(2)-Re(1)#2	2.6371(5)
Re(2)-Re(3)#2	2.6406(5)
Re(3)-Se(3)#2	2.5182(9)
Re(3)-Se(1)#2	2.5300(8)
Re(3)-Re(1)#2	2.6388(5)
Re(3)-Re(2)#2	2.6406(5)
S(5A1)-C(7A1)	1.82(3)
C(7A1)-C(8A1)	1.45(4)
C(7A1)-H(7A1)	0.9700
C(7A1)-H(7A2)	0.9700
C(8A1)-H(8A1)	0.9700
C(8A1)-H(8A2)	0.9700
S(5A2)-C(7A2)	1.64(6)
C(7A2)-C(8A2)	1.48(5)
C(7A2)-H(7A3)	0.9700
C(7A2)-H(7A4)	0.9700
C(8A2)-H(8A3)	0.9700
C(8A2)-H(8A4)	0.9700
C(3E)-C(5E)-C(4E)	123.1(10)
C(3E)-C(5E)-H(5E)	118.4
C(4E)-C(5E)-H(5E)	118.4
C(1D)-C(2D)-S(2D)	117.2(7)
C(1D)-C(2D)-H(2D)	121.4
S(2D)-C(2D)-H(2D)	121.4
C(6B)-C(5B)-S(5B)	128.0(7)
C(6B)-C(5B)-S(3B)	117.3(6)
S(5B)-C(5B)-S(3B)	114.7(5)
C(5B)-C(6B)-S(6B)	128.8(7)
C(5B)-C(6B)-S(4B)	116.5(7)
S(6B)-C(6B)-S(4B)	114.6(5)
C(5D)-C(6D)-S(6D)	128.2(7)
C(5D)-C(6D)-S(4D)	116.4(6)
S(6D)-C(6D)-S(4D)	115.3(5)
C(8D)-C(7D)-S(6D)	113.5(7)
C(8D)-C(7D)-H(7D1)	108.9
S(6D)-C(7D)-H(7D1)	108.9
C(8D)-C(7D)-H(7D2)	108.9
S(6D)-C(7D)-H(7D2)	108.9
H(7D1)-C(7D)-H(7D2)	107.7
C(7D)-C(8D)-S(5D)	113.6(7)
C(7D)-C(8D)-H(8D1)	108.8
S(5D)-C(8D)-H(8D1)	108.8

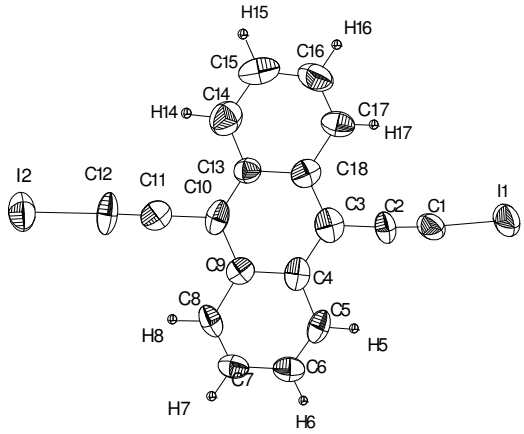
C(7D)-C(8D)-H(8D2)	108.8
S(5D)-C(8D)-H(8D2)	108.8
H(8D1)-C(8D)-H(8D2)	107.7
C(6A)-C(5A)-S(5A2)	126.1(13)
C(6A)-C(5A)-S(3A)	117.4(7)
S(5A2)-C(5A)-S(3A)	114.8(11)
C(6A)-C(5A)-S(5A1)	127.9(9)
S(5A2)-C(5A)-S(5A1)	19.8(10)
S(3A)-C(5A)-S(5A1)	114.2(8)
C(5A)-C(6A)-S(6A)	128.6(7)
C(5A)-C(6A)-S(4A)	116.8(7)
S(6A)-C(6A)-S(4A)	114.6(5)
C(3A)-C(4A)-S(4A)	124.8(7)
C(3A)-C(4A)-S(3A)	119.7(7)
S(4A)-C(4A)-S(3A)	115.5(5)
C(4A)-C(3A)-S(1A)	123.4(7)
C(4A)-C(3A)-S(2A)	121.3(8)
S(1A)-C(3A)-S(2A)	115.3(5)
C(6C)-C(5C)-S(6C)	129.1(8)
C(6C)-C(5C)-S(4C)	115.6(8)
S(6C)-C(5C)-S(4C)	115.3(6)
C(5C)-C(6C)-S(5C)	127.5(9)
C(5C)-C(6C)-S(3C)	118.4(8)
S(5C)-C(6C)-S(3C)	114.1(6)
C(7C)-C(8C)-S(6C)	117.1(8)
C(7C)-C(8C)-H(8C1)	108.0
S(6C)-C(8C)-H(8C1)	108.0
C(7C)-C(8C)-H(8C2)	108.0
S(6C)-C(8C)-H(8C2)	108.0
H(8C1)-C(8C)-H(8C2)	107.3
C(8C)-C(7C)-S(5C)	121.4(9)
C(8C)-C(7C)-H(7C1)	107.0
S(5C)-C(7C)-H(7C1)	107.0
C(8C)-C(7C)-H(7C2)	107.0
S(5C)-C(7C)-H(7C2)	107.0
H(7C1)-C(7C)-H(7C2)	106.7
C(3C)-C(4C)-S(3C)	123.1(8)
C(3C)-C(4C)-S(4C)	121.2(8)
S(3C)-C(4C)-S(4C)	115.7(6)
C(4C)-C(3C)-S(2C)	122.3(8)
C(4C)-C(3C)-S(1C)	123.1(8)
S(2C)-C(3C)-S(1C)	114.6(5)
C(2A)-C(1A)-S(1A)	119.1(10)
C(2A)-C(1A)-H(1A)	120.4
S(1A)-C(1A)-H(1A)	120.4
C(1A)-C(2A)-S(2A)	115.9(8)
C(1A)-C(2A)-H(2A)	122.1
S(2A)-C(2A)-H(2A)	122.1
C(2E)-C(1E)-I(1E)	176.6(9)
C(1E)-C(2E)-C(3E)	176.0(10)
C(5E)-C(3E)-C(4E)#1	116.2(9)
C(5E)-C(3E)-C(2E)	122.4(9)
C(4E)#1-C(3E)-C(2E)	121.4(9)
C(5E)-C(4E)-C(3E)#1	120.7(10)
C(5E)-C(4E)-H(4E)	119.7
C(3E)#1-C(4E)-H(4E)	119.7
C(2D)-C(1D)-S(1D)	117.7(7)
C(2D)-C(1D)-H(1D)	121.2
S(1D)-C(1D)-H(1D)	121.2
N(1)-C(2)-Re(3)	179.2(9)
C(5D)-S(5D)-C(8D)	99.2(4)
C(6B)-S(6B)-C(7B2)	99.8(16)
C(6B)-S(6B)-C(7B1)	101.3(6)
C(7B2)-S(6B)-C(7B1)	24.4(15)
C(4A)-S(4A)-C(6A)	95.3(4)
C(8B2)-S(5B)-C(5B)	102.4(16)
C(8B2)-S(5B)-C(8B1)	26.4(19)
C(5B)-S(5B)-C(8B1)	101.1(6)
C(5A)-S(3A)-C(4A)	94.9(5)
C(1A)-S(1A)-C(3A)	94.4(6)
C(2A)-S(2A)-C(3A)	95.2(5)
C(6A)-S(6A)-C(8A1)	98.9(7)
C(6A)-S(6A)-C(8A2)	95.0(10)
C(8A1)-S(6A)-C(8A2)	36.1(12)
C(5C)-S(6C)-C(8C)	102.0(5)
C(6C)-S(5C)-C(7C)	103.1(5)
C(4C)-S(4C)-C(5C)	95.5(5)
C(4C)-S(3C)-C(6C)	94.5(5)
C(1C)-S(1C)-C(3C)	93.5(5)
C(2C)-S(2C)-C(3C)	94.2(5)
C(1C)-C(2C)-S(2C)	119.7(10)
C(1C)-C(2C)-H(2C)	120.1
S(2C)-C(2C)-H(2C)	120.1
C(2C)-C(1C)-S(1C)	117.9(9)
C(2C)-C(1C)-H(1C)	121.0
S(1C)-C(1C)-H(1C)	121.0
C(8B1)-C(7B1)-S(6B)	108.9(16)
C(8B1)-C(7B1)-H(7B1)	109.9
S(6B)-C(7B1)-H(7B1)	109.9
C(8B1)-C(7B1)-H(7B2)	109.9
S(6B)-C(7B1)-H(7B2)	109.9
H(7B1)-C(7B1)-H(7B2)	108.3
C(7B1)-C(8B1)-S(5B)	113.1(16)
C(7B1)-C(8B1)-H(8B1)	109.0
S(5B)-C(8B1)-H(8B1)	109.0
C(7B1)-C(8B1)-H(8B2)	109.0
S(5B)-C(8B1)-H(8B2)	109.0
H(8B1)-C(8B1)-H(8B2)	107.8
C(8B2)-C(7B2)-S(6B)	123(4)
C(8B2)-C(7B2)-H(7B3)	106.7
S(6B)-C(7B2)-H(7B3)	106.7
C(8B2)-C(7B2)-H(7B4)	106.7
S(6B)-C(7B2)-H(7B4)	106.7
H(7B3)-C(7B2)-H(7B4)	106.6
C(7B2)-C(8B2)-S(5B)	115(4)
C(7B2)-C(8B2)-H(8B3)	108.4
S(5B)-C(8B2)-H(8B3)	108.4
C(7B2)-C(8B2)-H(8B4)	108.4
S(5B)-C(8B2)-H(8B4)	108.4
H(8B3)-C(8B2)-H(8B4)	107.5
N(3)-C(1)-Re(1)	178.3(7)
C(2B)-C(1B)-S(1B)	118.3(8)
C(2B)-C(1B)-H(1B)	120.8
S(1B)-C(1B)-H(1B)	120.8
C(1B)-C(2B)-S(2B)	118.1(7)
C(1B)-C(2B)-H(2B)	120.9
S(2B)-C(2B)-H(2B)	120.9
C(4B)-C(3B)-S(1B)	123.5(6)
C(4B)-C(3B)-S(2B)	121.2(6)
S(1B)-C(3B)-S(2B)	115.3(4)

C(3B)-C(4B)-S(4B)	122.6(6)
C(3B)-C(4B)-S(3B)	122.6(6)
S(4B)-C(4B)-S(3B)	114.7(4)
C(6D)-C(5D)-S(5D)	127.9(7)
C(6D)-C(5D)-S(3D)	117.0(6)
S(5D)-C(5D)-S(3D)	115.1(5)
C(3D)-C(4D)-S(4D)	125.1(6)
C(3D)-C(4D)-S(3D)	120.1(6)
S(4D)-C(4D)-S(3D)	114.7(5)
C(4D)-C(3D)-S(1D)	123.6(6)
C(4D)-C(3D)-S(2D)	122.8(7)
S(1D)-C(3D)-S(2D)	113.5(5)
N(2)-C(3)-Re(2)	175.9(7)
C(1B)-S(1B)-C(3B)	94.6(4)
C(2B)-S(2B)-C(3B)	93.6(4)
C(4D)-S(4D)-C(6D)	96.0(4)
C(5D)-S(3D)-C(4D)	95.8(4)
C(2D)-S(2D)-C(3D)	95.4(4)
C(1D)-S(1D)-C(3D)	96.2(4)
C(4B)-S(4B)-C(6B)	95.4(4)
C(4B)-S(3B)-C(5B)	95.1(4)
Re(1)-Se(3)-Re(3)#2	63.23(2)
Re(1)-Se(3)-Re(2)	63.13(2)
Re(3)#2-Se(3)-Re(2)	63.19(2)
Re(3)-Se(2)-Re(2)	62.97(2)
Re(3)-Se(2)-Re(1)	62.94(2)
Re(2)-Se(2)-Re(1)	62.92(2)
Re(2)#2-Se(1)-Re(3)#2	62.87(2)
Re(2)#2-Se(1)-Re(1)	62.86(2)
Re(3)#2-Se(1)-Re(1)	62.82(2)
Re(1)-Se(4)-Re(2)#2	63.15(2)
Re(1)-Se(4)-Re(3)	62.96(2)
Re(2)#2-Se(4)-Re(3)	63.10(2)
C(1)-Re(1)-Se(3)	90.2(2)
C(1)-Re(1)-Se(4)	93.4(2)
Se(3)-Re(1)-Se(4)	176.34(3)
C(1)-Re(1)-Se(2)	90.0(2)
Se(3)-Re(1)-Se(2)	90.13(3)
Se(4)-Re(1)-Se(2)	90.13(3)
C(1)-Re(1)-Se(1)	93.7(2)
Se(3)-Re(1)-Se(1)	89.92(3)
Se(4)-Re(1)-Se(1)	89.59(3)
Se(2)-Re(1)-Se(1)	176.35(3)
C(1)-Re(1)-Re(3)	134.8(2)
Se(3)-Re(1)-Re(3)	118.53(2)
Se(4)-Re(1)-Re(3)	58.71(2)
Se(2)-Re(1)-Re(3)	58.43(2)
Se(1)-Re(1)-Re(3)	118.50(2)
C(1)-Re(1)-Re(2)	132.5(2)
Se(3)-Re(1)-Re(2)	58.55(2)
Se(4)-Re(1)-Re(2)	118.69(2)
Se(2)-Re(1)-Re(2)	58.53(2)
Se(1)-Re(1)-Re(2)	118.59(2)
Re(3)-Re(1)-Re(2)	59.997(13)
C(1)-Re(1)-Re(2)#2	137.4(2)
Se(3)-Re(1)-Re(2)#2	118.37(2)
Se(4)-Re(1)-Re(2)#2	58.45(2)
Se(2)-Re(1)-Re(2)#2	118.53(2)
Se(1)-Re(1)-Re(2)#2	58.39(2)
Re(3)-Re(1)-Re(2)#2	60.116(14)
Re(2)-Re(1)-Re(2)#2	90.055(14)
C(1)-Re(1)-Re(3)#2	135.1(2)
Se(3)-Re(1)-Re(3)#2	58.44(2)
Se(4)-Re(1)-Re(3)#2	118.38(2)
Se(2)-Re(1)-Re(3)#2	118.59(2)
Se(1)-Re(1)-Re(3)#2	58.53(2)
Re(3)-Re(1)-Re(3)#2	90.055(15)
Re(2)-Re(1)-Re(3)#2	60.072(13)
Re(2)#2-Re(1)-Re(3)#2	59.943(13)
C(3)-Re(2)-Se(4)#2	91.5(2)
C(3)-Re(2)-Se(3)	90.8(2)
Se(4)#2-Re(2)-Se(3)	90.11(3)
C(3)-Re(2)-Se(1)#2	92.9(2)
Se(4)#2-Re(2)-Se(1)#2	89.79(3)
Se(3)-Re(2)-Se(1)#2	176.29(3)
C(3)-Re(2)-Se(2)	92.2(2)
Se(4)#2-Re(2)-Se(2)	176.35(3)
Se(3)-Re(2)-Se(2)	90.00(3)
Se(1)#2-Re(2)-Se(2)	89.87(3)
C(3)-Re(2)-Re(3)	136.1(2)
Se(4)#2-Re(2)-Re(3)	118.46(2)
Se(3)-Re(2)-Re(3)	118.28(2)
Se(1)#2-Re(2)-Re(3)	58.68(2)
Se(2)-Re(2)-Re(3)	58.42(2)
C(3)-Re(2)-Re(1)	134.3(2)
Se(4)#2-Re(2)-Re(1)	118.61(2)
Se(3)-Re(2)-Re(1)	58.32(2)
Se(1)#2-Re(2)-Re(1)	118.64(2)
Se(2)-Re(2)-Re(1)	58.55(2)
Re(3)-Re(2)-Re(1)	59.969(14)
C(3)-Re(2)-Re(1)#2	135.7(2)
Se(4)#2-Re(2)-Re(1)#2	58.40(2)
Se(3)-Re(2)-Re(1)#2	118.23(2)
Se(1)#2-Re(2)-Re(1)#2	58.75(2)
Se(2)-Re(2)-Re(1)#2	118.48(2)
Re(3)-Re(2)-Re(1)#2	60.062(13)
Re(1)-Re(2)-Re(1)#2	89.945(14)
C(3)-Re(2)-Re(3)#2	133.9(2)
Se(4)#2-Re(2)-Re(3)#2	58.62(2)
Se(3)-Re(2)-Re(3)#2	58.34(2)
Se(1)#2-Re(2)-Re(3)#2	118.64(2)
Se(2)-Re(2)-Re(3)#2	118.54(2)
Re(3)-Re(2)-Re(3)#2	90.001(14)
Re(1)-Re(2)-Re(3)#2	60.005(12)
Re(1)#2-Re(2)-Re(3)#2	59.902(14)
C(2)-Re(3)-Se(3)#2	91.1(2)
C(2)-Re(3)-Se(2)	92.6(2)
Se(3)#2-Re(3)-Se(2)	176.31(3)
C(2)-Re(3)-Se(4)	91.4(2)
Se(3)#2-Re(3)-Se(4)	89.98(3)
Se(2)-Re(3)-Se(4)	90.01(3)
C(2)-Re(3)-Se(1)#2	92.5(2)
Se(3)#2-Re(3)-Se(1)#2	89.93(3)
Se(2)-Re(3)-Se(1)#2	89.83(3)
Se(4)-Re(3)-Se(1)#2	176.10(3)
C(2)-Re(3)-Re(1)	135.1(2)
Se(3)#2-Re(3)-Re(1)	118.43(2)
Se(2)-Re(3)-Re(1)	58.63(2)
Se(4)-Re(3)-Re(1)	58.33(2)
Se(1)#2-Re(3)-Re(1)	118.47(2)

C(2)-Re(3)-Re(2)	136.1(2)	S(5A1)-C(7A1)-H(7A1)	107.9
Se(3)#2-Re(3)-Re(2)	118.32(2)	C(8A1)-C(7A1)-H(7A2)	107.9
Se(2)-Re(3)-Re(2)	58.60(2)	S(5A1)-C(7A1)-H(7A2)	107.9
Se(4)-Re(3)-Re(2)	118.34(2)	H(7A1)-C(7A1)-H(7A2)	107.2
Se(1)#2-Re(3)-Re(2)	58.45(2)	C(7A1)-C(8A1)-S(6A)	113(2)
Re(1)-Re(3)-Re(2)	60.034(13)	C(7A1)-C(8A1)-H(8A1)	108.9
C(2)-Re(3)-Re(1)#2	134.9(2)	S(6A)-C(8A1)-H(8A1)	108.9
Se(3)#2-Re(3)-Re(1)#2	58.33(2)	C(7A1)-C(8A1)-H(8A2)	108.9
Se(2)-Re(3)-Re(1)#2	118.59(2)	S(6A)-C(8A1)-H(8A2)	108.9
Se(4)-Re(3)-Re(1)#2	118.19(2)	H(8A1)-C(8A1)-H(8A2)	107.7
Se(1)#2-Re(3)-Re(1)#2	58.65(2)	C(7A2)-S(5A2)-C(5A)	105(2)
Re(1)-Re(3)-Re(1)#2	89.945(15)	C(8A2)-C(7A2)-S(5A2)	117(4)
Re(2)-Re(3)-Re(1)#2	59.996(12)	C(8A2)-C(7A2)-H(7A3)	108.1
C(2)-Re(3)-Re(2)#2	133.9(2)	S(5A2)-C(7A2)-H(7A3)	108.1
Se(3)#2-Re(3)-Re(2)#2	58.47(2)	C(8A2)-C(7A2)-H(7A4)	108.1
Se(2)-Re(3)-Re(2)#2	118.60(2)	S(5A2)-C(7A2)-H(7A4)	108.1
Se(4)-Re(3)-Re(2)#2	58.28(2)	H(7A3)-C(7A2)-H(7A4)	107.3
Se(1)#2-Re(3)-Re(2)#2	118.56(2)	C(7A2)-C(8A2)-S(6A)	107(3)
Re(1)-Re(3)-Re(2)#2	59.982(13)	C(7A2)-C(8A2)-H(8A3)	110.2
Re(2)-Re(3)-Re(2)#2	89.999(14)	S(6A)-C(8A2)-H(8A3)	110.2
Re(1)#2-Re(3)-Re(2)#2	59.923(12)	C(7A2)-C(8A2)-H(8A4)	110.2
C(5A)-S(5A1)-C(7A1)	100.1(11)	S(6A)-C(8A2)-H(8A4)	110.2
C(8A1)-C(7A1)-S(5A1)	117.5(15)	H(8A3)-C(8A2)-H(8A4)	108.5
C(8A1)-C(7A1)-H(7A1)	107.9	C(6D)-S(6D)-C(7D)	103.6(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1

Résolution structurale de 9, 10-bis(iodoéthynyl)anthracène



Empirical formula	C18 H8 I2	
Formula weight	478.04	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 8.2246(12) Å	α= 90°.
	b = 15.039(2) Å	β= 96.819(10)°.
	c = 12.412(2) Å	γ = 90°.
Volume	1524.4(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	2.083 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.112 mm^{-1}	
F(000)	888	
Crystal size	0.2 x 0.15 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	3.15 to 27.51°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -19<=k<=18, -16<=l<=15	
Reflections collected	17776	
Independent reflections	3488 [R(int) = 0.1488]	
Completeness to theta = 27.51°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3488 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F^2	0.983	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1601	
R indices (all data)	R1 = 0.2201, wR2 = 0.2162	
Largest diff. peak and hole	1.524 and -0.733 e.$Å^{-3}$	

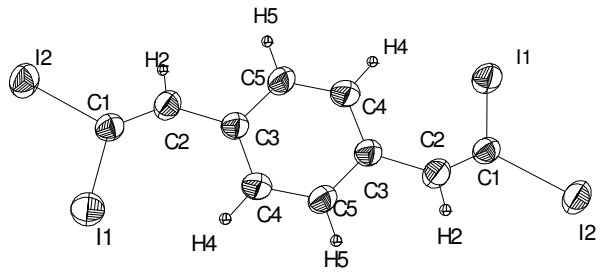
Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3)
for sad. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	8152(1)	1974(1)	6795(1)	74(1)
I(2)	566(1)	-3806(1)	10673(1)	69(1)
C(12)	1807(18)	-2859(8)	10023(12)	60(4)
C(10)	3510(15)	-1560(7)	9236(11)	48(4)
C(1)	7087(17)	1005(9)	7559(11)	56(4)
C(17)	7888(15)	-684(9)	9805(11)	53(4)
C(13)	5216(15)	-1443(7)	9757(10)	39(3)
C(18)	6201(15)	-771(7)	9324(10)	41(3)
C(14)	6042(19)	-1933(8)	10672(10)	50(4)
C(11)	2554(16)	-2283(9)	9688(11)	50(3)
C(3)	5425(18)	-234(8)	8414(10)	54(4)
C(5)	3047(18)	144(9)	7054(10)	53(4)
C(16)	8512(16)	-1177(9)	10614(11)	53(3)
C(15)	7554(17)	-1815(8)	11062(11)	48(3)
C(4)	3758(15)	-367(8)	7956(10)	45(3)
C(2)	6371(15)	448(8)	7967(10)	48(3)
C(9)	2823(15)	-1078(8)	8389(10)	40(3)
C(8)	1250(18)	-1193(10)	7922(12)	65(4)
C(7)	641(18)	-668(11)	7076(13)	73(5)
C(6)	1610(20)	-14(10)	6674(12)	67(4)

Bond lengths [Å] and angles [°]

I(1)-C(1)	1.997(14)	C(2)-C(1)-I(1)	175.8(13)
I(2)-C(12)	1.980(13)	C(16)-C(17)-C(18)	122.4(11)
C(12)-C(11)	1.166(16)	C(18)-C(13)-C(14)	114.6(11)
C(10)-C(9)	1.345(17)	C(18)-C(13)-C(10)	117.8(11)
C(10)-C(13)	1.484(17)	C(14)-C(13)-C(10)	127.6(11)
C(10)-C(11)	1.490(18)	C(13)-C(18)-C(17)	117.6(12)
C(1)-C(2)	1.173(16)	C(13)-C(18)-C(3)	117.4(11)
C(17)-C(16)	1.303(16)	C(17)-C(18)-C(3)	125.0(11)
C(17)-C(18)	1.450(17)	C(15)-C(14)-C(13)	124.3(12)
C(13)-C(18)	1.439(15)	C(12)-C(11)-C(10)	178.7(14)
C(13)-C(14)	1.453(17)	C(4)-C(3)-C(2)	118.8(12)
C(18)-C(3)	1.472(17)	C(4)-C(3)-C(18)	122.3(11)
C(14)-C(15)	1.293(18)	C(2)-C(3)-C(18)	118.9(13)
C(3)-C(4)	1.434(19)	C(6)-C(5)-C(4)	118.6(14)
C(3)-C(2)	1.438(17)	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(12)
C(5)-C(6)	1.243(18)	C(14)-C(15)-C(16)	120.5(13)
C(5)-C(4)	1.425(17)	C(5)-C(4)-C(3)	121.3(12)
C(16)-C(15)	1.398(17)	C(5)-C(4)-C(9)	120.0(11)
C(4)-C(9)	1.457(16)	C(3)-C(4)-C(9)	118.6(12)
C(9)-C(8)	1.364(18)	C(1)-C(2)-C(3)	176.7(15)
C(8)-C(7)	1.36(2)	C(10)-C(9)-C(8)	123.6(12)
C(7)-C(6)	1.39(2)	C(10)-C(9)-C(4)	119.5(11)
		C(8)-C(9)-C(4)	116.8(12)
C(11)-C(12)-I(2)	176.8(13)	C(7)-C(8)-C(9)	119.9(14)
C(9)-C(10)-C(13)	124.4(10)	C(8)-C(7)-C(6)	120.8(14)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(12)	C(5)-C(6)-C(7)	123.9(15)
C(13)-C(10)-C(11)	115.9(12)		

Résolution structurale du 1,4-bis(2,2-diiodovinyl)benzene



Empirical formula	c10 h6 i4	
Formula weight	633.75	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/a	
Unit cell dimensions	a = 8.5752(11) Å	α= 90°.
	b = 6.6342(6) Å	β= 104.374(8)°.
	c = 12.2758(15) Å	γ = 90°.
Volume	676.50(13) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	3.111 Mg/m^3	
Absorption coefficient	9.176 mm^{-1}	
F(000)	556	
Crystal size	0.4x 0.3 x 0.2 mm^3	
Theta range for data collection	3.43 to 32.00°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -8<=k<=9, -18<=l<=18	
Reflections collected	15845	
Independent reflections	2346 [R(int) = 0.0601]	
Completeness to theta = 32.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2346 / 0 / 64	
Goodness-of-fit on F^2	1.118	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0954	
R indices (all data)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1023	
Largest diff. peak and hole	1.317 and -1.343 e.$Å^{-3}$	

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for sad. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8463(6)	5002(7)	7763(4)	36(1)
C(2)	8915(6)	6030(7)	6963(4)	39(1)
C(3)	9440(6)	5403(7)	5964(4)	36(1)
C(4)	9162(7)	3560(8)	5431(5)	45(1)
C(5)	10268(7)	6844(7)	5497(4)	43(1)
I(1)	8375(1)	1884(1)	7966(1)	48(1)
I(2)	7824(1)	6579(1)	9062(1)	49(1)

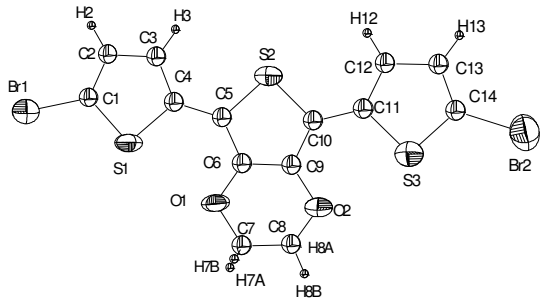
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°]

C(1)-C(2)	1.330(7)	C(2)-C(1)-I(1)	128.5(3)
C(1)-I(1)	2.087(5)	C(2)-C(1)-I(2)	119.1(3)
C(1)-I(2)	2.091(5)	I(1)-C(1)-I(2)	112.4(2)
C(2)-C(3)	1.467(6)	C(1)-C(2)-C(3)	132.6(5)
C(3)-C(4)	1.379(6)	C(4)-C(3)-C(5)	117.2(4)
C(3)-C(5)	1.397(7)	C(4)-C(3)-C(2)	126.5(4)
C(4)-C(5)#1	1.373(7)	C(5)-C(3)-C(2)	116.2(4)
C(5)-C(4)#1	1.373(7)	C(5)#1-C(4)-C(3)	120.8(4)
		C(4)#1-C(5)-C(3)	122.0(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+1,-z+1

Résolution structurale du BrTETBr



Empirical formula	C14 H8 Br2 O2 S3	
Formula weight	464.20	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P c a b	
Unit cell dimensions	a = 11.5348(9) Å	α= 90.00(2)°.
	b = 12.334(3) Å	β= 90.000(11)°.
	c = 22.081(3) Å	γ = 90.000(17)°.
Volume	3141.5(9) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.963 Mg/m^3	
Absorption coefficient	5.558 mm^{-1}	
F(000)	1808	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm^3	
Theta range for data collection	1.84 to 27.54°.	
Index ranges	-10<=h<=14, -15<=k<=16, -28<=l<=21	
Reflections collected	26173	
Independent reflections	3607 [R(int) = 0.1214]	
Completeness to theta = 27.54°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3607 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F^2	1.018	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1381	
R indices (all data)	R1 = 0.1939, wR2 = 0.1917	
Largest diff. peak and hole	0.724 and -0.737 $e.Å^{-3}$	

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for sad. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

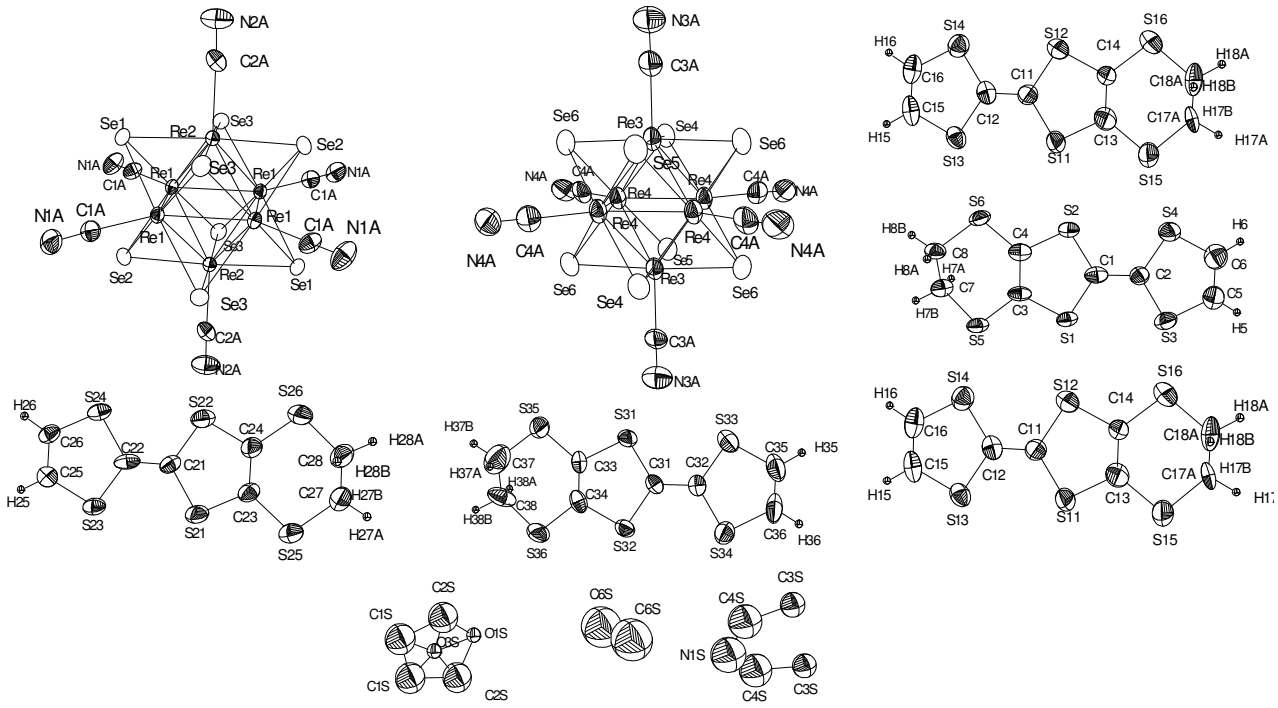
	x	y	z	U(eq)
C(1)	5475(6)	3347(6)	2260(4)	47(2)
C(2)	5922(7)	4327(6)	2379(4)	57(2)
C(3)	6876(7)	4257(6)	2772(4)	57(2)
C(4)	7148(6)	3233(6)	2960(4)	44(2)
C(5)	8043(7)	2879(6)	3352(4)	43(2)
C(6)	8399(7)	1848(6)	3522(4)	46(2)
C(7)	8279(10)	10(7)	3598(6)	100(4)
C(8)	9354(9)	-17(8)	3874(6)	97(4)
C(9)	9339(7)	1808(6)	3917(4)	46(2)
C(10)	9743(7)	2803(6)	4086(4)	43(2)
C(11)	10651(7)	3066(6)	4494(4)	47(2)
C(12)	11024(7)	4059(7)	4683(4)	64(3)
C(13)	11956(8)	4033(8)	5103(4)	63(2)
C(14)	12281(7)	3020(8)	5217(4)	62(3)
O(1)	7877(5)	943(4)	3289(3)	55(2)
O(2)	9792(5)	874(4)	4138(3)	58(2)
S(1)	6189(2)	2322(2)	2621(1)	53(1)
S(2)	8930(2)	3816(2)	3718(1)	50(1)
S(3)	11482(2)	2073(2)	4830(1)	58(1)
Br(1)	4193(1)	3048(1)	1760(1)	64(1)
Br(2)	13448(1)	2559(1)	5750(1)	83(1)

Bond lengths [Å] and angles [°]

C(1)-C(2)	1.340(10)	C(12)-C(13)	1.420(12)
C(1)-S(1)	1.707(8)	C(13)-C(14)	1.329(11)
C(1)-Br(1)	1.881(8)	C(14)-S(3)	1.715(9)
C(2)-C(3)	1.403(11)	C(14)-Br(2)	1.876(9)
C(3)-C(4)	1.366(10)		
C(4)-C(5)	1.416(11)	C(2)-C(1)-S(1)	112.9(6)
C(4)-S(1)	1.745(8)	C(2)-C(1)-Br(1)	126.5(6)
C(5)-C(6)	1.388(10)	S(1)-C(1)-Br(1)	120.6(4)
C(5)-S(2)	1.742(8)	C(1)-C(2)-C(3)	111.7(7)
C(6)-O(1)	1.369(9)	C(4)-C(3)-C(2)	115.1(7)
C(6)-C(9)	1.392(11)	C(3)-C(4)-C(5)	129.6(7)
C(7)-C(8)	1.381(13)	C(3)-C(4)-S(1)	108.6(6)
C(7)-O(1)	1.416(10)	C(5)-C(4)-S(1)	121.7(5)
C(8)-O(2)	1.343(10)	C(6)-C(5)-C(4)	131.6(7)
C(9)-O(2)	1.356(9)	C(6)-C(5)-S(2)	108.0(6)
C(9)-C(10)	1.364(10)	C(4)-C(5)-S(2)	120.5(5)
C(10)-C(11)	1.420(11)	O(1)-C(6)-C(5)	121.0(7)
C(10)-S(2)	1.761(8)	O(1)-C(6)-C(9)	123.3(7)
C(11)-C(12)	1.363(11)	C(5)-C(6)-C(9)	115.6(7)
C(11)-S(3)	1.723(8)	C(8)-C(7)-O(1)	121.7(8)

O(2)-C(8)-C(7)	120.6(8)	C(11)-C(12)-C(13)	114.7(8)
O(2)-C(9)-C(10)	122.3(7)	C(14)-C(13)-C(12)	111.0(8)
O(2)-C(9)-C(6)	123.7(7)	C(13)-C(14)-S(3)	113.2(7)
C(10)-C(9)-C(6)	113.9(7)	C(13)-C(14)-Br(2)	127.3(7)
C(9)-C(10)-C(11)	129.2(7)	S(3)-C(14)-Br(2)	119.4(5)
C(9)-C(10)-S(2)	109.3(6)	C(6)-O(1)-C(7)	109.7(7)
C(11)-C(10)-S(2)	121.6(6)	C(8)-O(2)-C(9)	113.2(7)
C(12)-C(11)-C(10)	129.2(8)	C(1)-S(1)-C(4)	91.7(4)
C(12)-C(11)-S(3)	109.4(7)	C(5)-S(2)-C(10)	93.2(4)
C(10)-C(11)-S(3)	121.4(6)	C(14)-S(3)-C(11)	91.7(4)

Résolution structurale de $[EDT\text{-}TTF]_8\,[Re_6Se_8(CN)_6](MeCN/THF)_x$



Empirical formula	C75.50 H48 N7.50 O Re6 S48 Se8	
Formula weight	4363.97	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/m	
Unit cell dimensions	a = 12.8194(5) Å	α= 90°.
	b = 34.262(5) Å	β= 111.495(6)°.
	c = 14.478(2) Å	γ = 90°.
Volume	5916.7(12) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.450 Mg/m^3	
Absorption coefficient	9.468 mm^{-1}	
F(000)	4103	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	4.53 to 35.00°.	
Index ranges	-20<=h<=20, -52<=k<=55, -23<=l<=21	
Reflections collected	168632	
Independent reflections	26286 [R(int) = 0.0570]	
Completeness to theta = 35.00°	99.4 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	26286 / 3 / 668
Goodness-of-fit on F^2	1.097
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1054
R indices (all data)	R1 = 0.1474, wR2 = 0.1240
Largest diff. peak and hole	3.298 and -3.884 e.Å^{-3}

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^{2}x 10^3) for sad. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(4A)	2438(6)	1055(2)	4309(5)	59(2)
N(3A)	-2436(9)	0	1275(7)	66(3)
C(3A)	-1896(9)	0	2143(8)	48(3)
C(4A)	1905(6)	819(3)	4487(6)	46(2)
Re(3)	-906(1)	0	3656(1)	36(1)
Re(4)	898(1)	383(1)	4765(1)	36(1)
Se(4)	2591(1)	0	5835(1)	42(1)
Se(5)	849(1)	0	3263(1)	43(1)
Se(6)	-870(1)	734(1)	3719(1)	43(1)
N(1A)	2571(5)	3939(2)	669(4)	41(2)
N(2A)	7439(8)	5000	3683(6)	51(3)
C(1A)	3099(5)	4181(2)	504(4)	27(1)
C(2A)	6900(8)	5000	2889(6)	28(2)
Re(1)	4102(1)	4617(1)	234(1)	18(1)
Re(2)	5904(1)	5000	1346(1)	17(1)
Se(1)	2414(1)	5000	-838(1)	21(1)
Se(2)	4147(1)	5000	1734(1)	24(1)
Se(3)	5866(1)	4265(1)	1280(1)	23(1)
S(1)	3837(2)	2768(1)	3532(1)	37(1)
S(2)	6257(2)	2742(1)	4048(1)	38(1)
S(3)	3751(2)	1827(1)	3503(2)	51(1)
S(4)	6177(2)	1798(1)	4076(2)	52(1)
S(5)	3651(2)	3624(1)	3356(1)	41(1)
S(6)	6550(2)	3583(1)	3884(1)	43(1)
C(1)	5026(6)	2486(3)	3771(4)	38(2)
C(2)	4997(6)	2078(2)	3787(5)	38(2)
C(3)	4518(6)	3216(2)	3587(4)	37(2)
C(4)	5650(6)	3205(3)	3831(4)	38(2)
C(5)	4370(8)	1375(3)	3655(6)	58(2)
C(6)	5484(8)	1357(3)	3886(6)	61(3)
C(7)	4540(6)	3982(3)	3091(5)	41(2)
C(8)	5718(6)	4003(2)	3869(5)	39(2)
S(11)	3679(2)	1800(1)	1004(2)	53(1)
S(12)	6129(2)	1805(1)	1573(2)	60(1)
S(13)	3679(2)	2743(1)	1004(1)	46(1)
S(14)	6121(2)	2743(1)	1532(2)	51(1)
S(15)	3483(2)	941(1)	1077(2)	80(1)
S(16)	6394(2)	956(1)	1749(3)	89(1)

C(11)	4899(7)	2074(3)	1290(5)	43(2)
C(12)	4909(7)	2465(2)	1280(5)	43(2)
C(13)	4351(7)	1347(3)	1186(6)	61(3)
C(14)	5484(7)	1349(3)	1458(7)	56(2)
C(15)	4330(9)	3191(3)	1086(6)	57(3)
C(16)	5450(9)	3188(3)	1322(5)	58(3)
C(17A)	4384(10)	559(3)	1051(13)	118(6)
C(18A)	5526(11)	568(3)	1840(12)	116(5)
S(21)	8745(2)	2261(1)	952(1)	47(1)
S(22)	11162(2)	2234(1)	1469(1)	47(1)
S(23)	8815(2)	3201(1)	915(1)	39(1)
S(24)	11251(2)	3172(1)	1504(1)	39(1)
S(25)	8443(2)	1421(1)	1125(2)	61(1)
S(26)	11352(2)	1378(1)	1651(2)	64(1)
C(21)	9981(6)	2516(2)	1208(5)	36(2)
C(22)	10007(6)	2908(3)	1216(4)	36(2)
C(23)	9375(6)	1801(2)	1196(5)	42(2)
C(24)	10495(7)	1792(3)	1402(5)	45(2)
C(25)	9542(6)	3639(2)	1106(4)	38(2)
C(26)	10650(6)	3625(2)	1378(4)	38(2)
C(27)	9296(8)	1004(3)	1145(7)	61(3)
C(28)	10458(7)	1016(3)	1881(7)	67(3)
S(31)	11316(2)	3201(1)	4003(1)	38(1)
S(32)	8874(2)	3199(1)	3434(1)	43(1)
S(33)	11322(2)	2258(1)	3995(2)	51(1)
S(34)	8875(2)	2258(1)	3461(2)	54(1)
S(35)	11521(2)	4058(1)	3941(2)	60(1)
S(36)	8613(2)	4047(1)	3244(2)	68(1)
C(31)	10104(6)	2930(2)	3717(4)	33(2)
C(32)	10114(6)	2530(2)	3727(4)	35(2)
C(33)	10624(7)	3659(2)	3802(5)	40(2)
C(34)	9543(7)	3656(2)	3544(5)	42(2)
C(35)	10674(9)	1814(3)	3904(6)	66(3)
C(36)	9595(10)	1812(3)	3669(8)	73(3)
C(37)	10650(10)	4440(4)	3982(9)	97(4)
C(38)	9492(8)	4445(3)	3161(7)	68(3)
C(1S)	511(18)	4777(3)	738(15)	95(7)
C(2S)	1343(18)	4657(6)	1766(14)	91(6)
O(1S)	1620(20)	5000	2440(20)	147(10)
C(3S)	4890(40)	303(8)	4770(20)	60(9)
C(4S)	4000(20)	244(8)	3710(19)	112(8)
N(1S)	3770(30)	0	3130(30)	123(11)
O(3S)	1067(15)	5000	1414(13)	69(5)
C(5S)	-580(20)	0	-240(30)	217(14)
C(6S)	5485(19)	5000	5110(20)	162(10)

Bond lengths [Å] and angles [°]

N(4A)-C(4A)	1.147(10)	Re(3)-Re(4)#3	2.6313(6)
N(3A)-C(3A)	1.193(13)	Re(3)-Re(4)#2	2.6313(6)
C(3A)-Re(3)	2.091(11)	Re(4)-Se(6)#3	2.5142(9)
C(4A)-Re(4)	2.107(9)	Re(4)-Se(5)	2.5204(10)
Re(3)-Se(5)	2.5148(12)	Re(4)-Se(6)	2.5218(9)
Re(3)-Se(6)	2.5163(9)	Re(4)-Se(4)	2.5233(10)
Re(3)-Se(6)#1	2.5163(9)	Re(4)-Re(4)#1	2.6225(8)
Re(3)-Se(4)#2	2.5251(12)	Re(4)-Re(4)#3	2.6277(6)
Re(3)-Re(4)	2.6311(5)	Re(4)-Re(3)#2	2.6313(5)
Re(3)-Re(4)#1	2.6311(5)	Se(4)-Re(4)#1	2.5233(10)

Se(4)-Re(3)#2	2.5251(12)
Se(5)-Re(4)#1	2.5204(10)
Se(6)-Re(4)#3	2.5142(9)
N(1A)-C(1A)	1.150(8)
N(2A)-C(2A)	1.103(11)
C(1A)-Re(1)	2.098(6)
C(2A)-Re(2)	2.129(8)
Re(1)-Se(3)#4	2.5150(7)
Re(1)-Se(2)	2.5196(7)
Re(1)-Se(3)	2.5198(7)
Re(1)-Se(1)	2.5204(8)
Re(1)-Re(1)#5	2.6254(6)
Re(1)-Re(1)#4	2.6286(5)
Re(1)-Re(2)	2.6321(4)
Re(1)-Re(2)#6	2.6351(4)
Re(2)-Se(2)	2.5133(9)
Re(2)-Se(3)#5	2.5190(8)
Re(2)-Se(3)	2.5190(8)
Re(2)-Se(1)#6	2.5205(9)
Re(2)-Re(1)#5	2.6321(4)
Re(2)-Re(1)#6	2.6351(4)
Re(2)-Re(1)#4	2.6351(4)
Se(1)-Re(1)#5	2.5204(8)
Se(1)-Re(2)#6	2.5205(9)
Se(2)-Re(1)#5	2.5196(7)
Se(3)-Re(1)#4	2.5150(7)
S(1)-C(1)	1.729(8)
S(1)-C(3)	1.754(8)
S(2)-C(1)	1.720(8)
S(2)-C(4)	1.744(8)
S(3)-C(5)	1.719(10)
S(3)-C(2)	1.726(8)
S(4)-C(2)	1.709(8)
S(4)-C(6)	1.722(10)
S(5)-C(3)	1.741(8)
S(5)-C(7)	1.808(7)
S(6)-C(4)	1.717(8)
S(6)-C(8)	1.786(8)
C(1)-C(2)	1.399(11)
C(3)-C(4)	1.363(9)
C(5)-C(6)	1.344(12)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.520(9)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
S(11)-C(11)	1.739(8)
S(11)-C(13)	1.745(10)
S(12)-C(11)	1.742(8)
S(12)-C(14)	1.745(9)
S(13)-C(15)	1.729(10)
S(13)-C(12)	1.758(8)
S(14)-C(16)	1.723(10)
S(14)-C(12)	1.742(9)
S(15)-C(13)	1.752(10)
S(15)-C(17A)	1.755(10)
S(16)-C(14)	1.729(9)
S(16)-C(18A)	1.770(11)
C(11)-C(12)	1.342(11)
C(13)-C(14)	1.359(11)
C(15)-C(16)	1.349(12)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(17A)-C(18A)	1.491(17)
C(17A)-H(17A)	0.9700
C(17A)-H(17B)	0.9700
C(18A)-H(18A)	0.9700
C(18A)-H(18B)	0.9700
S(21)-C(21)	1.726(7)
S(21)-C(23)	1.748(8)
S(22)-C(21)	1.718(8)
S(22)-C(24)	1.726(8)
S(23)-C(25)	1.734(8)
S(23)-C(22)	1.745(8)
S(24)-C(26)	1.712(8)
S(24)-C(22)	1.745(7)
S(25)-C(23)	1.745(8)
S(25)-C(27)	1.793(10)
S(26)-C(24)	1.748(9)
S(26)-C(28)	1.801(9)
C(21)-C(22)	1.344(11)
C(23)-C(24)	1.355(10)
C(25)-C(26)	1.329(9)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-C(28)	1.481(12)
C(27)-H(27A)	0.9700
C(27)-H(27B)	0.9700
C(28)-H(28A)	0.9700
C(28)-H(28B)	0.9700
S(31)-C(31)	1.726(8)
S(31)-C(33)	1.775(8)
S(32)-C(31)	1.741(7)
S(32)-C(34)	1.765(9)
S(33)-C(35)	1.716(11)
S(33)-C(32)	1.725(8)
S(34)-C(36)	1.753(10)
S(34)-C(32)	1.758(8)
S(35)-C(37)	1.734(13)
S(35)-C(33)	1.748(8)
S(36)-C(34)	1.738(8)
S(36)-C(38)	1.801(10)

C(31)-C(32)	1.370(10)
C(33)-C(34)	1.296(10)
C(35)-C(36)	1.298(13)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-H(36)	0.9300
C(37)-C(38)	1.524(14)
C(37)-H(37A)	0.9700
C(37)-H(37B)	0.9700
C(38)-H(38A)	0.9700
C(38)-H(38B)	0.9700
C(1S)-O(3S)	1.240(19)
C(1S)-C(1S)#5	1.527(18)
C(1S)-C(2S)	1.535(17)
C(2S)-O(3S)	1.28(2)
C(2S)-O(1S)	1.484(16)
O(1S)-O(3S)	1.39(3)
O(1S)-C(2S)#5	1.484(16)
C(3S)-C(3S)#7	0.62(6)
C(3S)-C(4S)	1.56(4)
C(4S)-N(1S)	1.14(3)
C(4S)-C(4S)#1	1.67(5)
N(1S)-C(4S)#1	1.14(3)
O(3S)-C(1S)#5	1.240(19)
O(3S)-C(2S)#5	1.28(2)
C(5S)-C(5S)#8	1.40(6)
C(6S)-C(6S)#9	1.17(4)

N(3A)-C(3A)-Re(3)	178.3(10)
N(4A)-C(4A)-Re(4)	178.2(8)
C(3A)-Re(3)-Se(5)	90.7(3)
C(3A)-Re(3)-Se(6)	91.95(2)
Se(5)-Re(3)-Se(6)	90.11(2)
C(3A)-Re(3)-Se(6)#1	91.95(2)
Se(5)-Re(3)-Se(6)#1	90.11(2)
Se(6)-Re(3)-Se(6)#1	176.08(4)
C(3A)-Re(3)-Se(4)#2	92.9(3)
Se(5)-Re(3)-Se(4)#2	176.40(4)
Se(6)-Re(3)-Se(4)#2	89.77(2)
Se(6)#1-Re(3)-Se(4)#2	89.77(2)
C(3A)-Re(3)-Re(4)	134.4(2)
Se(5)-Re(3)-Re(4)	58.60(3)
Se(6)-Re(3)-Re(4)	58.62(2)
Se(6)#1-Re(3)-Re(4)	118.39(3)
Se(4)#2-Re(3)-Re(4)	118.45(3)
C(3A)-Re(3)-Re(4)#1	134.4(2)
Se(5)-Re(3)-Re(4)#1	58.60(3)
Se(6)-Re(3)-Re(4)#1	118.39(3)
Se(6)#1-Re(3)-Re(4)#1	58.62(2)
Se(4)#2-Re(3)-Re(4)#1	118.45(3)
Re(4)-Re(3)-Re(4)#1	59.785(19)
C(3A)-Re(3)-Re(4)#3	135.9(2)
Se(5)-Re(3)-Re(4)#3	118.50(3)
Se(6)-Re(3)-Re(4)#3	58.42(2)
Se(6)#1-Re(3)-Re(4)#3	118.19(2)
Se(4)#2-Re(3)-Re(4)#3	58.55(2)
Re(4)-Re(3)-Re(4)#3	59.911(15)
Re(4)#1-Re(3)-Re(4)#3	89.734(18)
C(3A)-Re(3)-Re(4)#2	135.9(2)
Se(5)-Re(3)-Re(4)#2	118.50(3)
Se(6)-Re(3)-Re(4)#2	118.19(2)
Se(6)#1-Re(3)-Re(4)#2	58.42(2)
Se(4)#2-Re(3)-Re(4)#2	58.55(2)
Re(4)-Re(3)-Re(4)#2	89.734(18)
Re(4)#1-Re(3)-Re(4)#2	59.911(15)
Re(4)#3-Re(3)-Re(4)#2	59.779(19)
C(4A)-Re(4)-Se(6)#3	91.9(2)
C(4A)-Re(4)-Se(5)	91.5(2)
Se(6)#3-Re(4)-Se(5)	176.55(3)
C(4A)-Re(4)-Se(6)	91.5(2)
Se(6)#3-Re(4)-Se(6)	89.92(4)
Se(5)-Re(4)-Se(6)	89.86(3)
C(4A)-Re(4)-Se(4)	92.1(2)
Se(6)#3-Re(4)-Se(4)	89.86(3)
Se(5)-Re(4)-Se(4)	90.16(3)
Se(6)-Re(4)-Se(4)	176.48(3)
C(4A)-Re(4)-Re(4)#1	135.1(2)
Se(6)#3-Re(4)-Re(4)#1	118.60(2)
Se(5)-Re(4)-Re(4)#1	58.651(16)
Se(6)-Re(4)-Re(4)#1	118.51(2)
Se(4)-Re(4)-Re(4)#1	58.690(16)
C(4A)-Re(4)-Re(4)#3	134.9(2)
Se(6)#3-Re(4)-Re(4)#3	58.69(2)
Se(5)-Re(4)-Re(4)#3	118.43(3)
Se(6)-Re(4)-Re(4)#3	58.41(2)
Se(4)-Re(4)-Re(4)#3	118.65(3)
Re(4)#1-Re(4)-Re(4)#3	90.0
C(4A)-Re(4)-Re(3)	134.4(2)
Se(6)#3-Re(4)-Re(3)	118.73(2)
Se(5)-Re(4)-Re(3)	58.39(3)
Se(6)-Re(4)-Re(3)	58.42(2)
Se(4)-Re(4)-Re(3)	118.79(2)
Re(4)#1-Re(4)-Re(3)	60.108(10)
Re(4)#3-Re(4)-Re(3)	60.049(15)
C(4A)-Re(4)-Re(3)#2	135.3(2)
Se(6)#3-Re(4)-Re(3)#2	58.50(2)
Se(5)-Re(4)-Re(3)#2	118.75(2)
Se(6)-Re(4)-Re(3)#2	118.44(2)
Se(4)-Re(4)-Re(3)#2	58.62(3)
Re(4)#1-Re(4)-Re(3)#2	60.111(10)
Re(4)#3-Re(4)-Re(3)#2	60.040(14)
Re(3)-Re(4)-Re(3)#2	90.265(18)
Re(4)#1-Se(4)-Re(4)	62.62(3)
Re(4)#1-Se(4)-Re(3)#2	62.83(3)
Re(4)-Se(4)-Re(3)#2	62.83(3)

Re(3)-Se(5)-Re(4)	63.00(3)
Re(3)-Se(5)-Re(4)#1	63.00(3)
Re(4)-Se(5)-Re(4)#1	62.70(3)
Re(4)#3-Se(6)-Re(3)	63.08(2)
Re(4)#3-Se(6)-Re(4)	62.90(2)
Re(3)-Se(6)-Re(4)	62.97(2)
N(1A)-C(1A)-Re(1)	178.5(6)
N(2A)-C(2A)-Re(2)	178.2(9)
C(1A)-Re(1)-Se(3)#4	91.61(17)
C(1A)-Re(1)-Se(2)	91.88(17)
Se(3)#4-Re(1)-Se(2)	176.51(2)
C(1A)-Re(1)-Se(3)	91.38(18)
Se(3)#4-Re(1)-Se(3)	89.82(3)
Se(2)-Re(1)-Se(3)	89.95(3)
C(1A)-Re(1)-Se(1)	92.24(18)
Se(3)#4-Re(1)-Se(1)	89.85(2)
Se(2)-Re(1)-Se(1)	90.16(3)
Se(3)-Re(1)-Se(1)	176.37(2)
C(1A)-Re(1)-Re(1)#5	135.38(19)
Se(3)#4-Re(1)-Re(1)#5	118.620(18)
Se(2)-Re(1)-Re(1)#5	58.601(11)
Se(3)-Re(1)-Re(1)#5	118.560(18)
Se(1)-Re(1)-Re(1)#5	58.613(13)
C(1A)-Re(1)-Re(1)#4	134.61(19)
Se(3)#4-Re(1)-Re(1)#4	58.618(17)
Se(2)-Re(1)-Re(1)#4	118.46(2)
Se(3)-Re(1)-Re(1)#4	58.437(16)
Se(1)-Re(1)-Re(1)#4	118.48(2)
Re(1)#5-Re(1)-Re(1)#4	90.0
C(1A)-Re(1)-Re(2)	134.56(16)
Se(3)#4-Re(1)-Re(2)	118.73(2)
Se(2)-Re(1)-Re(2)	58.35(2)
Se(3)-Re(1)-Re(2)	58.493(19)
Se(1)-Re(1)-Re(2)	118.688(17)
Re(1)#5-Re(1)-Re(2)	60.084(8)
Re(1)#4-Re(1)-Re(2)	60.121(11)
C(1A)-Re(1)-Re(2)#6	135.15(16)
Se(3)#4-Re(1)-Re(2)#6	58.508(19)
Se(2)-Re(1)-Re(2)#6	118.711(17)
Se(3)-Re(1)-Re(2)#6	118.435(18)
Se(1)-Re(1)-Re(2)#6	58.49(2)
Re(1)#5-Re(1)-Re(2)#6	60.122(8)
Re(1)#4-Re(1)-Re(2)#6	60.005(11)
Re(2)-Re(1)-Re(2)#6	90.287(14)
C(2A)-Re(2)-Se(2)	90.4(2)
C(2A)-Re(2)-Se(3)#5	92.042(15)
Se(2)-Re(2)-Se(3)#5	90.109(17)
C(2A)-Re(2)-Se(3)	92.043(15)
Se(2)-Re(2)-Se(3)	90.109(17)
Se(3)#5-Re(2)-Se(3)	175.91(3)
C(2A)-Re(2)-Se(1)#6	93.4(2)
Se(2)-Re(2)-Se(1)#6	176.25(3)
Se(3)#5-Re(2)-Se(1)#6	89.758(17)
Se(3)-Re(2)-Se(1)#6	89.758(17)
C(2A)-Re(2)-Re(1)	134.11(17)
Se(2)-Re(2)-Re(1)	58.584(18)
Se(3)#5-Re(2)-Re(1)	118.34(2)
Se(3)-Re(2)-Re(1)	58.526(17)
Se(1)#6-Re(2)-Re(1)	118.345(19)
C(2A)-Re(2)-Re(1)#5	134.11(17)
Se(2)-Re(2)-Re(1)#5	58.584(18)
Se(3)#5-Re(2)-Re(1)#5	58.526(17)
Se(3)-Re(2)-Re(1)#5	118.34(2)
Se(1)#6-Re(2)-Re(1)#5	118.345(19)
Re(1)-Re(2)-Re(1)#5	59.832(16)
C(2A)-Re(2)-Re(1)#6	136.16(17)
Se(2)-Re(2)-Re(1)#6	118.45(2)
Se(3)#5-Re(2)-Re(1)#6	58.361(15)
Se(3)-Re(2)-Re(1)#6	118.105(17)
Se(1)#6-Re(2)-Re(1)#6	58.482(18)
Re(1)-Re(2)-Re(1)#6	89.713(14)
Re(1)#5-Re(2)-Re(1)#6	59.875(11)
C(2A)-Re(2)-Re(1)#4	136.16(17)
Se(2)-Re(2)-Re(1)#4	118.45(2)
Se(3)#5-Re(2)-Re(1)#4	118.106(17)
Se(3)-Re(2)-Re(1)#4	58.361(15)
Se(1)#6-Re(2)-Re(1)#4	58.482(18)
Re(1)-Re(2)-Re(1)#4	59.875(12)
Re(1)#5-Re(2)-Re(1)#4	89.713(14)
Re(1)#6-Re(2)-Re(1)#4	59.755(16)
Re(1)#5-Se(1)-Re(1)	62.77(3)
Re(1)#5-Se(1)-Re(2)#6	63.03(2)
Re(1)-Se(1)-Re(2)#6	63.03(2)
Re(2)-Se(2)-Re(1)	63.064(19)
Re(2)-Se(2)-Re(1)#5	63.064(19)
Re(1)-Se(2)-Re(1)#5	62.80(2)
Re(1)#4-Se(3)-Re(2)	63.131(19)
Re(1)#4-Se(3)-Re(1)	62.944(18)
Re(2)-Se(3)-Re(1)	62.98(2)
C(1)-S(1)-C(3)	95.3(4)
C(1)-S(2)-C(4)	96.4(4)
C(5)-S(3)-C(2)	94.3(4)
C(2)-S(4)-C(6)	95.4(5)
C(3)-S(5)-C(7)	100.3(4)
C(4)-S(6)-C(8)	102.7(4)
C(2)-C(1)-S(2)	122.2(6)
C(2)-C(1)-S(1)	122.3(6)
S(2)-C(1)-S(1)	115.4(5)
C(1)-C(2)-S(4)	122.6(6)
C(1)-C(2)-S(3)	121.4(6)
S(4)-C(2)-S(3)	116.0(5)
C(4)-C(3)-S(5)	128.0(7)
C(4)-C(3)-S(1)	117.0(6)
S(5)-C(3)-S(1)	115.0(4)

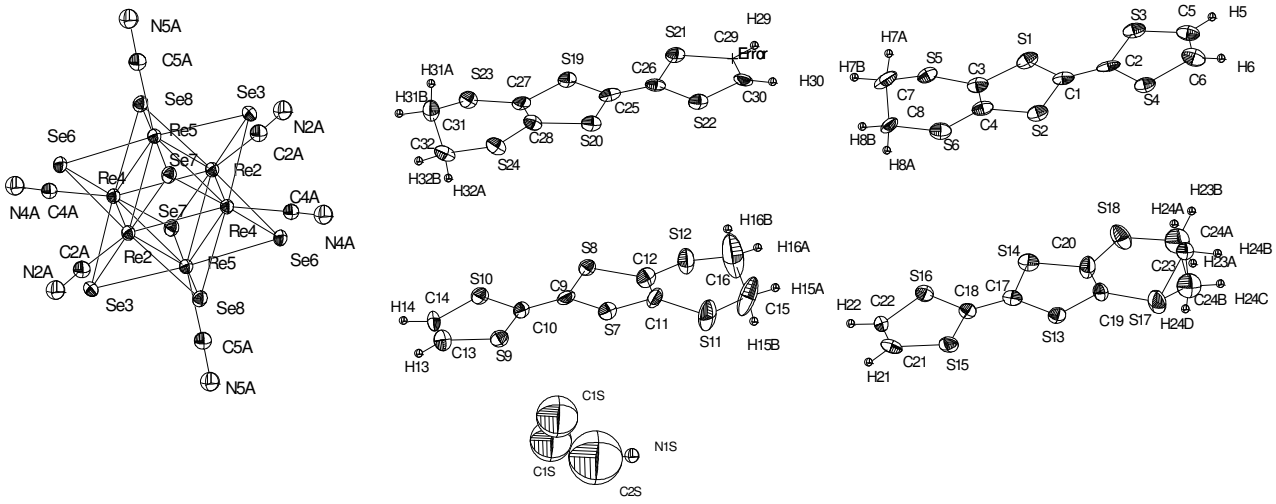
C(3)-C(4)-S(6)	128.7(7)
C(3)-C(4)-S(2)	115.7(6)
S(6)-C(4)-S(2)	115.5(4)
C(6)-C(5)-S(3)	118.1(8)
C(6)-C(5)-H(5)	120.9
S(3)-C(5)-H(5)	120.9
C(5)-C(6)-S(4)	116.1(8)
C(5)-C(6)-H(6)	122.0
S(4)-C(6)-H(6)	122.0
C(8)-C(7)-S(5)	114.0(5)
C(8)-C(7)-H(7A)	108.7
S(5)-C(7)-H(7A)	108.7
C(8)-C(7)-H(7B)	108.7
S(5)-C(7)-H(7B)	108.7
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.6
C(7)-C(8)-S(6)	113.4(6)
C(7)-C(8)-H(8A)	108.9
S(6)-C(8)-H(8A)	108.9
C(7)-C(8)-H(8B)	108.9
S(6)-C(8)-H(8B)	108.9
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.7
C(11)-S(11)-C(13)	95.3(4)
C(11)-S(12)-C(14)	95.4(4)
C(15)-S(13)-C(12)	95.4(5)
C(16)-S(14)-C(12)	95.6(5)
C(13)-S(15)-C(17A)	101.2(5)
C(14)-S(16)-C(18A)	102.6(5)
C(12)-C(11)-S(11)	123.3(7)
C(12)-C(11)-S(12)	121.4(7)
S(11)-C(11)-S(12)	115.3(5)
C(11)-C(12)-S(14)	123.7(7)
C(11)-C(12)-S(13)	122.1(7)
S(14)-C(12)-S(13)	114.2(5)
C(14)-C(13)-S(11)	117.1(8)
C(14)-C(13)-S(15)	127.3(8)
S(11)-C(13)-S(15)	115.5(5)
C(13)-C(14)-S(16)	128.4(8)
C(13)-C(14)-S(12)	116.8(7)
S(16)-C(14)-S(12)	114.8(5)
C(16)-C(15)-S(13)	117.1(8)
C(16)-C(15)-H(15)	121.5
S(13)-C(15)-H(15)	121.5
C(15)-C(16)-S(14)	117.8(8)
C(15)-C(16)-H(16)	121.1
S(14)-C(16)-H(16)	121.1
C(18A)-C(17A)-S(15)	116.0(10)
C(18A)-C(17A)-H(17A)	108.3
S(15)-C(17A)-H(17A)	108.3
C(18A)-C(17A)-H(17B)	108.3
S(15)-C(17A)-H(17B)	108.3
H(17A)-C(17A)-H(17B)	107.4
C(17A)-C(18A)-S(16)	115.2(9)
C(17A)-C(18A)-H(18A)	108.5
S(16)-C(18A)-H(18A)	108.5
C(17A)-C(18A)-H(18B)	108.5
S(16)-C(18A)-H(18B)	108.5
H(18A)-C(18A)-H(18B)	107.5
C(21)-S(21)-C(23)	95.4(4)
C(21)-S(22)-C(24)	95.9(4)
C(25)-S(23)-C(22)	95.0(4)
C(26)-S(24)-C(22)	96.2(4)
C(23)-S(25)-C(27)	101.2(4)
C(24)-S(26)-C(28)	101.6(4)
C(22)-C(21)-S(22)	122.9(6)
C(22)-C(21)-S(21)	121.7(6)
S(22)-C(21)-S(21)	115.3(5)
C(21)-C(22)-S(23)	123.8(6)
C(21)-C(22)-S(24)	122.5(6)
S(23)-C(22)-S(24)	113.7(5)
C(24)-C(23)-S(25)	130.0(7)
C(24)-C(23)-S(21)	116.1(6)
S(25)-C(23)-S(21)	114.0(4)
C(23)-C(24)-S(22)	117.1(7)
C(23)-C(24)-S(26)	126.9(7)
S(22)-C(24)-S(26)	116.0(5)
C(26)-C(25)-S(23)	117.9(7)
C(26)-C(25)-H(25)	121.0
S(23)-C(25)-H(25)	121.0
C(25)-C(26)-S(24)	117.1(6)
C(25)-C(26)-H(26)	121.4
S(24)-C(26)-H(26)	121.4
C(28)-C(27)-S(25)	115.8(7)
C(28)-C(27)-H(27A)	108.3
S(25)-C(27)-H(27A)	108.3
C(28)-C(27)-H(27B)	108.3
S(25)-C(27)-H(27B)	108.3
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.4
C(27)-C(28)-S(26)	115.3(7)
C(27)-C(28)-H(28A)	108.5
S(26)-C(28)-H(28A)	108.5
C(27)-C(28)-H(28B)	108.5
S(26)-C(28)-H(28B)	108.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	107.5
C(31)-S(31)-C(33)	94.9(4)
C(31)-S(32)-C(34)	94.6(4)
C(35)-S(33)-C(32)	95.4(5)
C(36)-S(34)-C(32)	92.7(5)
C(37)-S(35)-C(33)	100.9(5)
C(34)-S(36)-C(38)	102.1(4)
C(32)-C(31)-S(31)	122.1(6)
C(32)-C(31)-S(32)	122.4(6)
S(31)-C(31)-S(32)	115.5(4)
C(31)-C(32)-S(33)	123.2(6)
C(31)-C(32)-S(34)	121.5(6)

S(33)-C(32)-S(34)	115.3(4)
C(34)-C(33)-S(35)	128.9(7)
C(34)-C(33)-S(31)	117.2(7)
S(35)-C(33)-S(31)	113.8(5)
C(33)-C(34)-S(36)	128.9(7)
C(33)-C(34)-S(32)	117.8(6)
S(36)-C(34)-S(32)	113.2(5)
C(36)-C(35)-S(33)	117.6(8)
C(36)-C(35)-H(35)	121.2
S(33)-C(35)-H(35)	121.2
C(35)-C(36)-S(34)	119.0(8)
C(35)-C(36)-H(36)	120.5
S(34)-C(36)-H(36)	120.5
C(38)-C(37)-S(35)	115.9(8)
C(38)-C(37)-H(37A)	108.3
S(35)-C(37)-H(37A)	108.3
C(38)-C(37)-H(37B)	108.3
S(35)-C(37)-H(37B)	108.3
H(37A)-C(37)-H(37B)	107.4
C(37)-C(38)-S(36)	113.2(7)
C(37)-C(38)-H(38A)	108.9
S(36)-C(38)-H(38A)	108.9
C(37)-C(38)-H(38B)	108.9
S(36)-C(38)-H(38B)	108.9
H(38A)-C(38)-H(38B)	107.7

O(3S)-C(1S)-C(1S)#5	52.0(7)
O(3S)-C(1S)-C(2S)	53.5(11)
C(1S)#5-C(1S)-C(2S)	105.5(9)
O(3S)-C(2S)-O(1S)	59.9(16)
O(3S)-C(2S)-C(1S)	51.3(10)
O(1S)-C(2S)-C(1S)	109.8(19)
O(3S)-O(1S)-C(2S)#5	52.6(12)
O(3S)-O(1S)-C(2S)	52.6(12)
C(2S)#5-O(1S)-C(2S)	105(2)
C(3S)#7-C(3S)-C(4S)	160(9)
N(1S)-C(4S)-C(3S)	136(3)
N(1S)-C(4S)-C(4S)#1	42.8(19)
C(3S)-C(4S)-C(4S)#1	97.5(15)
C(4S)#1-N(1S)-C(4S)	94(4)
C(1S)-O(3S)-C(1S)#5	76.0(15)
C(1S)-O(3S)-C(2S)#5	151.1(16)
C(1S)#5-O(3S)-C(2S)#5	75.1(8)
C(1S)-O(3S)-C(2S)	75.1(8)
C(1S)#5-O(3S)-C(2S)	151.1(16)
C(2S)#5-O(3S)-C(2S)	134(2)
C(1S)-O(3S)-O(1S)	139.7(10)
C(1S)#5-O(3S)-O(1S)	139.7(10)
C(2S)#5-O(3S)-O(1S)	67.4(10)
C(2S)-O(3S)-O(1S)	67.4(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 x,-y,z #2 -x,-y,-z+1 #3 -x,y,-z+1 #4 -x+1,y,-z #5 x,-y+1,z #6 -x+1,-y+1,-z #7 -x+1,y,-z+1
#8 -x,-y,-z #9 -x+1,-y+1,-z+1

Résolution structurale de $[EDT\text{-}TTF]_8\,[Re_6Se_8(CN)_6](MeCN/THF)_x$ à 100K



Empirical formula	C76 H55 N7 O2 Re6 S48 Se8	
Formula weight	2193.02	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.810(3) Å	α= 99.98(2)°.
	b = 14.392(4) Å	β= 104.71(2)°.
	c = 18.175(6) Å	γ = 110.42(2)°.
Volume	2907.7(14) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	2.505 Mg/m^3	
Absorption coefficient	9.634 mm^{-1}	
F(000)	2066	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	4.54 to 33.14°.	
Index ranges	-19<=h<=19, -22<=k<=22, -27<=l<=27	
Reflections collected	79854	
Independent reflections	79974 [R(int) = 0.101]	
Completeness to theta = 33.14°	90.5 %	
Absorption correction	analytical	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	79974 / 0 / 599	
Goodness-of-fit on F^2	1.042	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1996	
R indices (all data)	R1 = 0.1230, wR2 = 0.2284	

Largest diff. peak and hole 4.102 and -3.931 e.Å^{-3}

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^{2}x 10^3) for nanny. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(2A)	-1060(7)	6122(6)	1662(5)	19(2)
C(4A)	2764(7)	5105(6)	1665(4)	16(2)
C(5A)	-1846(6)	2124(5)	-26(6)	20(1)
N(2A)	-1335(6)	6487(6)	2156(4)	26(2)
N(4A)	3536(6)	5145(5)	2178(4)	24(2)
N(5A)	-2365(5)	1260(5)	-56(5)	24(1)
Se(3)	895(1)	3266(1)	-14(1)	16(1)
Se(6)	-2573(1)	4161(1)	3(1)	16(1)
Se(7)	-81(1)	4268(1)	1491(1)	17(1)
Se(8)	1601(1)	6831(1)	1505(1)	17(1)
Re(2)	-509(1)	5521(1)	784(1)	14(1)
Re(4)	1300(1)	5055(1)	778(1)	14(1)
Re(5)	-878(1)	3652(1)	-8(1)	14(1)
C(1)	2490(7)	3627(6)	4939(5)	22(2)
C(2)	2886(7)	4155(6)	5721(5)	23(2)
C(3)	2273(7)	2893(6)	3488(5)	25(2)
C(4)	1134(7)	2646(7)	3486(5)	26(2)
C(5)	4184(8)	5219(7)	7147(6)	27(2)
C(6)	3085(8)	4946(7)	7159(7)	33(2)
C(7)	1475(8)	2562(8)	1894(6)	41(3)
C(8)	266(7)	1775(7)	1864(5)	27(2)
S(1)	3407(2)	3573(2)	4404(1)	27(1)
S(2)	978(2)	2967(2)	4400(1)	26(1)
S(3)	4389(2)	4837(2)	6264(1)	27(1)
S(4)	1956(2)	4196(2)	6263(1)	26(1)
S(5)	2728(2)	2653(2)	2680(2)	26(1)
S(6)	-170(2)	2119(2)	2687(2)	29(1)
C(9)	2962(7)	6780(6)	5863(5)	25(2)
C(10)	2561(7)	6233(6)	5091(5)	22(2)
C(11)	3203(9)	7337(8)	7349(5)	32(2)
C(12)	4295(8)	7677(8)	7353(6)	30(2)
C(13)	1294(9)	5116(8)	3651(6)	36(2)
C(14)	2417(9)	5424(7)	3658(5)	33(2)
C(15)	3998(11)	7935(12)	8983(7)	71(5)
C(16)	5063(14)	8683(14)	8857(9)	110(7)
S(7)	2028(2)	6796(2)	6412(1)	25(1)
S(8)	4479(2)	7506(2)	6405(1)	24(1)
S(9)	1061(2)	5536(2)	4537(1)	26(1)
S(10)	3535(2)	6227(2)	4548(1)	26(1)
S(11)	2674(3)	7322(3)	8144(2)	55(1)
S(12)	5556(2)	8236(2)	8178(2)	44(1)
C(17)	2871(7)	9334(6)	5858(5)	22(2)
C(18)	2461(6)	8784(6)	5078(5)	22(2)
C(19)	3127(8)	10045(7)	7324(5)	29(2)
C(20)	4215(8)	10385(8)	7293(5)	33(2)
C(21)	1213(8)	7610(6)	3663(6)	30(2)
C(22)	2310(9)	7918(6)	3685(5)	31(2)
C(24A)	3940(14)	11462(12)	8770(10)	26(3)

C(24B)	4030(20)	10675(18)	8924(14)	52(6)
S(13)	1948(2)	9358(2)	6414(1)	25(1)
S(14)	4368(2)	10075(2)	6364(1)	27(1)
S(15)	968(2)	8077(2)	4525(1)	27(1)
S(16)	3428(2)	8771(2)	4554(1)	25(1)
S(17)	2691(2)	10255(2)	8160(2)	46(1)
S(18)	5557(2)	11137(2)	8055(2)	43(1)
C(23)	5095(10)	11491(10)	8868(7)	53(3)
C(25)	2538(6)	11242(6)	5009(5)	21(2)
C(26)	2877(7)	11762(6)	5791(5)	23(2)
C(27)	2453(7)	10431(6)	3591(5)	22(2)
C(28)	1300(7)	10146(6)	3550(5)	22(2)
C(29)	4082(7)	12829(5)	7239(5)	17(2)
C(30)	2919(8)	12496(6)	7192(6)	27(2)
C(31)	1723(8)	9664(7)	1994(5)	31(2)
C(32)	602(8)	8875(6)	2060(6)	28(2)
S(19)	3520(2)	11215(2)	4519(1)	22(1)
S(20)	1043(2)	10559(2)	4431(1)	24(1)
S(21)	4365(2)	12481(2)	6381(1)	24(1)
S(22)	1880(2)	11753(2)	6283(1)	24(1)
S(23)	3005(2)	10097(2)	2864(1)	26(1)
S(24)	15(2)	9432(2)	2720(2)	27(1)
N(1S)	-2362(17)	-673(14)	59(14)	155(6)
C(1S)	60(40)	-170(30)	170(20)	212(14)
C(2S)	-1420(50)	-820(40)	20(40)	360(20)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°]

C(2A)-N(2A)	1.154(10)	Re(4)-Re(5)	2.6356(11)
C(2A)-Re(2)	2.078(8)	Re(5)-Se(8)#1	2.5223(13)
C(4A)-N(4A)	1.151(10)	Re(5)-Re(4)#1	2.6335(8)
C(4A)-Re(4)	2.110(8)	Re(5)-Re(2)#1	2.6345(8)
C(5A)-N(5A)	1.172(8)	C(1)-C(2)	1.358(12)
C(5A)-Re(5)	2.103(6)	C(1)-S(1)	1.717(9)
Se(3)-Re(2)#1	2.5201(10)	C(1)-S(2)	1.745(8)
Se(3)-Re(5)	2.5217(9)	C(2)-S(4)	1.738(8)
Se(3)-Re(4)	2.5254(11)	C(2)-S(3)	1.739(8)
Se(6)-Re(2)	2.5206(13)	C(3)-C(4)	1.375(11)
Se(6)-Re(5)	2.5261(9)	C(3)-S(5)	1.737(9)
Se(6)-Re(4)#1	2.5275(10)	C(3)-S(1)	1.747(9)
Se(7)-Re(2)	2.5170(11)	C(4)-S(2)	1.725(9)
Se(7)-Re(5)	2.5223(13)	C(4)-S(6)	1.725(9)
Se(7)-Re(4)	2.5231(10)	C(5)-C(6)	1.329(12)
Se(8)-Re(4)	2.5121(11)	C(5)-S(3)	1.719(11)
Se(8)-Re(5)#1	2.5223(13)	C(6)-S(4)	1.736(10)
Se(8)-Re(2)	2.5233(13)	C(7)-C(8)	1.549(11)
Re(2)-Se(3)#1	2.5200(10)	C(7)-S(5)	1.806(10)
Re(2)-Re(4)#1	2.6275(10)	C(8)-S(6)	1.777(9)
Re(2)-Re(4)	2.6298(7)	C(9)-C(10)	1.351(11)
Re(2)-Re(5)#1	2.6345(8)	C(9)-S(7)	1.745(8)
Re(2)-Re(5)	2.6368(9)	C(9)-S(8)	1.759(9)
Re(4)-Se(6)#1	2.5275(10)	C(10)-S(9)	1.742(8)
Re(4)-Re(2)#1	2.6275(10)	C(10)-S(10)	1.777(8)
Re(4)-Re(5)#1	2.6335(8)	C(11)-C(12)	1.309(12)

C(11)-S(11)	1.745(9)
C(11)-S(7)	1.787(10)
C(12)-S(12)	1.717(10)
C(12)-S(8)	1.785(10)
C(13)-C(14)	1.345(13)
C(13)-S(9)	1.756(10)
C(14)-S(10)	1.740(9)
C(15)-C(16)	1.513(16)
C(15)-S(11)	1.776(12)
C(16)-S(12)	1.655(14)
C(17)-C(18)	1.362(11)
C(17)-S(14)	1.732(8)
C(17)-S(13)	1.745(9)
C(18)-S(15)	1.736(7)
C(18)-S(16)	1.747(8)
C(19)-C(20)	1.327(13)
C(19)-S(17)	1.760(10)
C(19)-S(13)	1.765(9)
C(20)-S(18)	1.737(10)
C(20)-S(14)	1.748(9)
C(21)-C(22)	1.306(11)
C(21)-S(15)	1.743(10)
C(22)-S(16)	1.734(9)
C(24A)-C(23)	1.430(19)
C(24A)-S(17)	1.816(16)
C(24B)-C(23)	1.50(2)
C(24B)-S(17)	1.73(2)
S(18)-C(23)	1.784(12)
C(25)-C(26)	1.364(11)
C(25)-S(19)	1.724(8)
C(25)-S(20)	1.745(8)
C(26)-S(22)	1.732(8)
C(26)-S(21)	1.748(8)
C(27)-C(28)	1.366(10)
C(27)-S(23)	1.724(9)
C(27)-S(19)	1.754(8)
C(28)-S(24)	1.750(9)
C(28)-S(20)	1.761(9)
C(29)-C(30)	1.371(11)
C(29)-S(21)	1.720(8)
C(30)-S(22)	1.709(10)
C(31)-C(32)	1.536(11)
C(31)-S(23)	1.791(9)
C(32)-S(24)	1.787(9)
N(1S)-C(2S)	1.32(5)
C(1S)-C(1S)#2	0.88(7)
C(1S)-C(2S)	1.71(6)
C(1S)-C(2S)#2	1.98(7)
C(2S)-C(1S)#2	1.98(7)
N(2A)-C(2A)-Re(2)	177.7(8)
N(4A)-C(4A)-Re(4)	176.5(7)
N(5A)-C(5A)-Re(5)	177.4(7)
Re(2)#1-Se(3)-Re(5)	63.01(3)
Re(2)#1-Se(3)-Re(4)	62.77(3)
Re(5)-Se(3)-Re(4)	62.96(3)
Re(2)-Se(6)-Re(5)	63.00(3)
Re(2)-Se(6)-Re(4)#1	62.73(3)
Re(5)-Se(6)-Re(4)#1	62.81(2)
Re(2)-Se(7)-Re(5)	63.10(3)
Re(2)-Se(7)-Re(4)	62.90(3)
Re(5)-Se(7)-Re(4)	62.98(3)
Re(4)-Se(8)-Re(5)#1	63.08(3)
Re(4)-Se(8)-Re(2)	62.97(3)
Re(5)#1-Se(8)-Re(2)	62.95(3)
C(2A)-Re(2)-Se(7)	92.1(2)
C(2A)-Re(2)-Se(3)#1	91.3(2)
Se(7)-Re(2)-Se(3)#1	176.63(3)
C(2A)-Re(2)-Se(6)	92.2(2)
Se(7)-Re(2)-Se(6)	89.84(4)
Se(3)#1-Re(2)-Se(6)	90.13(4)
C(2A)-Re(2)-Se(8)	91.2(2)
Se(7)-Re(2)-Se(8)	89.71(3)
Se(3)#1-Re(2)-Se(8)	90.12(4)
Se(6)-Re(2)-Se(8)	176.51(3)
C(2A)-Re(2)-Re(4)#1	135.2(2)
Se(7)-Re(2)-Re(4)#1	118.57(3)
Se(3)#1-Re(2)-Re(4)#1	58.72(3)
Se(6)-Re(2)-Re(4)#1	58.76(3)
Se(8)-Re(2)-Re(4)#1	118.60(3)
C(2A)-Re(2)-Re(4)	134.8(2)
Se(7)-Re(2)-Re(4)	58.66(3)
Se(3)#1-Re(2)-Re(4)	118.55(2)
Se(6)-Re(2)-Re(4)	118.65(3)
Se(8)-Re(2)-Re(4)	58.31(3)
Re(4)#1-Re(2)-Re(4)	89.95(3)
C(2A)-Re(2)-Re(5)#1	134.1(2)
Se(7)-Re(2)-Re(5)#1	118.69(3)
Se(3)#1-Re(2)-Re(5)#1	58.53(2)
Se(6)-Re(2)-Re(5)#1	118.87(3)
Se(8)-Re(2)-Re(5)#1	58.51(3)
Re(4)#1-Re(2)-Re(5)#1	60.11(3)
Re(4)-Re(2)-Re(5)#1	60.034(19)
C(2A)-Re(2)-Re(5)	135.6(2)
Se(7)-Re(2)-Re(5)	58.55(3)
Se(3)#1-Re(2)-Re(5)	118.74(3)
Se(6)-Re(2)-Re(5)	58.60(3)
Se(8)-Re(2)-Re(5)	118.36(3)
Re(4)#1-Re(2)-Re(5)	60.03(3)
Re(4)-Re(2)-Re(5)	60.06(3)
Re(5)#1-Re(2)-Re(5)	90.26(3)
C(4A)-Re(4)-Se(8)	91.8(2)
C(4A)-Re(4)-Se(7)	91.2(2)
Se(8)-Re(4)-Se(7)	89.82(3)

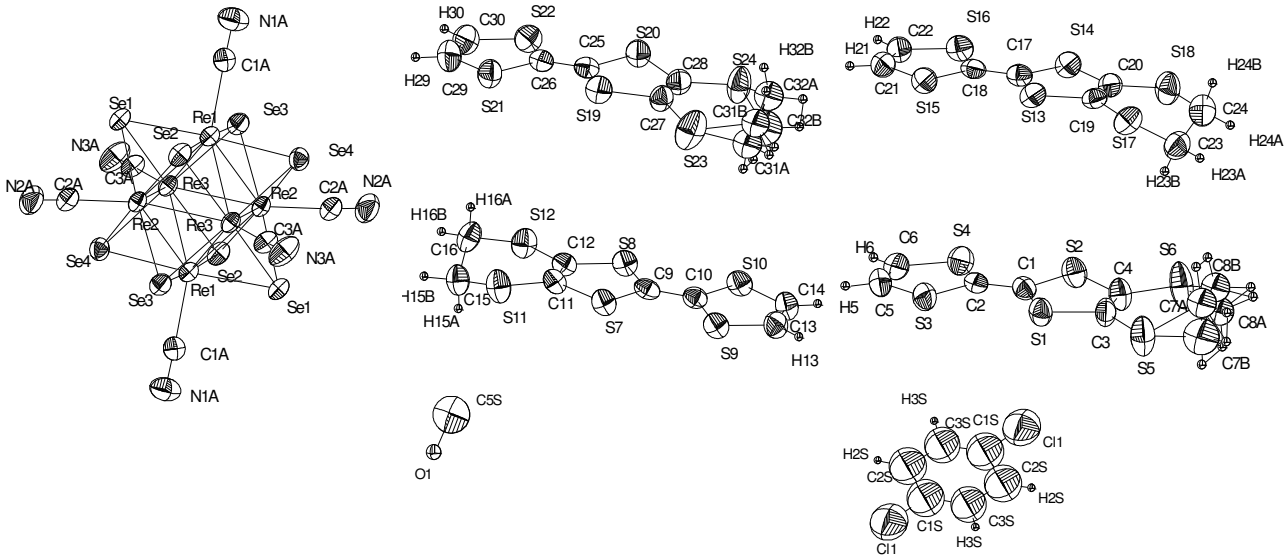
C(4A)-Re(4)-Se(3)	91.6(2)
Se(8)-Re(4)-Se(3)	176.68(3)
Se(7)-Re(4)-Se(3)	90.04(3)
C(4A)-Re(4)-Se(6)#1	92.4(2)
Se(8)-Re(4)-Se(6)#1	90.09(3)
Se(7)-Re(4)-Se(6)#1	176.40(3)
Se(3)-Re(4)-Se(6)#1	89.85(3)
C(4A)-Re(4)-Re(2)#1	135.2(2)
Se(8)-Re(4)-Re(2)#1	118.80(3)
Se(7)-Re(4)-Re(2)#1	118.55(3)
Se(3)-Re(4)-Re(2)#1	58.52(3)
Se(6)#1-Re(4)-Re(2)#1	58.51(3)
C(4A)-Re(4)-Re(2)	134.7(2)
Se(8)-Re(4)-Re(2)	58.72(3)
Se(7)-Re(4)-Re(2)	58.44(3)
Se(3)-Re(4)-Re(2)	118.54(3)
Se(6)#1-Re(4)-Re(2)	118.63(3)
Re(2)#1-Re(4)-Re(2)	90.05(3)
C(4A)-Re(4)-Re(5)#1	135.4(2)
Se(8)-Re(4)-Re(5)#1	58.65(3)
Se(7)-Re(4)-Re(5)#1	118.50(3)
Se(3)-Re(4)-Re(5)#1	118.67(3)
Se(6)#1-Re(4)-Re(5)#1	58.57(2)
Re(2)#1-Re(4)-Re(5)#1	60.16(2)
Re(2)-Re(4)-Re(5)#1	60.073(19)
C(4A)-Re(4)-Re(5)	134.3(2)
Se(8)-Re(4)-Re(5)	118.82(3)
Se(7)-Re(4)-Re(5)	58.49(3)
Se(3)-Re(4)-Re(5)	58.45(3)
Se(6)#1-Re(4)-Re(5)	118.57(3)
Re(2)#1-Re(4)-Re(5)	60.08(3)
Re(2)-Re(4)-Re(5)	60.10(2)
Re(5)#1-Re(4)-Re(5)	90.31(3)
C(5A)-Re(5)-Se(3)	90.92(18)
C(5A)-Re(5)-Se(7)	92.5(3)
Se(3)-Re(5)-Se(7)	90.14(4)
C(5A)-Re(5)-Se(8)#1	91.6(3)
Se(3)-Re(5)-Se(8)#1	90.10(4)
Se(7)-Re(5)-Se(8)#1	175.87(2)
C(5A)-Re(5)-Se(6)	92.88(18)
Se(3)-Re(5)-Se(6)	176.19(2)
Se(7)-Re(5)-Se(6)	89.60(4)
Se(8)#1-Re(5)-Se(6)	89.89(4)
C(5A)-Re(5)-Re(4)#1	135.5(2)
Se(3)-Re(5)-Re(4)#1	118.35(3)
Se(7)-Re(5)-Re(4)#1	118.15(3)
Se(8)#1-Re(5)-Re(4)#1	58.27(3)
Se(6)-Re(5)-Re(4)#1	58.62(2)
C(5A)-Re(5)-Re(2)#1	134.1(2)
Se(3)-Re(5)-Re(2)#1	58.47(2)
Se(7)-Re(5)-Re(2)#1	118.32(3)
Se(8)#1-Re(5)-Re(2)#1	58.54(3)
Se(6)-Re(5)-Re(2)#1	118.50(3)
Re(4)#1-Re(5)-Re(2)#1	59.893(19)
C(5A)-Re(5)-Re(4)	134.8(2)
Se(3)-Re(5)-Re(4)	58.59(3)
Se(7)-Re(5)-Re(4)	58.52(3)
Se(8)#1-Re(5)-Re(4)	118.33(3)
Se(6)-Re(5)-Re(4)	118.23(3)
Re(4)#1-Re(5)-Re(4)	89.69(3)
Re(2)#1-Re(5)-Re(4)	59.81(2)
C(5A)-Re(5)-Re(2)	136.2(2)
Se(3)-Re(5)-Re(2)	118.41(3)
Se(7)-Re(5)-Re(2)	58.35(3)
Se(8)#1-Re(5)-Re(2)	118.07(3)
Se(6)-Re(5)-Re(2)	58.40(3)
Re(4)#1-Re(5)-Re(2)	59.81(2)
Re(2)#1-Re(5)-Re(2)	89.74(3)
Re(4)-Re(5)-Re(2)	59.84(3)
C(2)-C(1)-S(1)	123.7(6)
C(2)-C(1)-S(2)	121.2(6)
S(1)-C(1)-S(2)	115.1(5)
C(1)-C(2)-S(4)	123.6(6)
C(1)-C(2)-S(3)	121.9(6)
S(4)-C(2)-S(3)	114.5(5)
C(4)-C(3)-S(5)	127.7(7)
C(4)-C(3)-S(1)	116.6(7)
S(5)-C(3)-S(1)	115.7(5)
C(3)-C(4)-S(2)	116.2(7)
C(3)-C(4)-S(6)	128.9(7)
S(2)-C(4)-S(6)	114.8(5)
C(6)-C(5)-S(3)	118.9(8)
C(5)-C(6)-S(4)	116.1(9)
C(8)-C(7)-S(5)	114.0(6)
C(7)-C(8)-S(6)	114.7(8)
C(1)-S(1)-C(3)	95.7(4)
C(4)-S(2)-C(1)	96.0(4)
C(5)-S(3)-C(2)	94.9(4)
C(6)-S(4)-C(2)	95.6(5)
C(3)-S(5)-C(7)	99.8(5)
C(4)-S(6)-C(8)	103.7(4)
C(10)-C(9)-S(7)	123.0(7)
C(10)-C(9)-S(8)	122.3(6)
S(7)-C(9)-S(8)	114.6(5)
C(9)-C(10)-S(9)	123.1(6)
C(9)-C(10)-S(10)	122.0(7)
S(9)-C(10)-S(10)	114.9(4)
C(12)-C(11)-S(11)	129.6(8)
C(12)-C(11)-S(7)	118.3(8)
S(11)-C(11)-S(7)	112.1(6)
C(11)-C(12)-S(12)	126.4(8)
C(11)-C(12)-S(8)	116.3(8)
S(12)-C(12)-S(8)	117.3(5)
C(14)-C(13)-S(9)	118.0(8)

C(13)-C(14)-S(10)	117.2(7)	C(20)-S(18)-C(23)	102.4(5)
C(16)-C(15)-S(11)	116.0(10)	C(24A)-C(23)-C(24B)	50.4(11)
C(15)-C(16)-S(12)	118.4(12)	C(24A)-C(23)-S(18)	123.3(10)
C(9)-S(7)-C(11)	94.1(4)	C(24B)-C(23)-S(18)	116.3(13)
C(9)-S(8)-C(12)	94.9(4)	C(26)-C(25)-S(19)	123.6(6)
C(10)-S(9)-C(13)	94.8(4)	C(26)-C(25)-S(20)	121.0(6)
C(14)-S(10)-C(10)	95.0(4)	S(19)-C(25)-S(20)	115.3(5)
C(11)-S(11)-C(15)	102.7(5)	C(25)-C(26)-S(22)	123.1(6)
C(16)-S(12)-C(12)	101.3(7)	C(25)-C(26)-S(21)	122.2(6)
C(18)-C(17)-S(14)	121.4(7)	S(22)-C(26)-S(21)	114.7(5)
C(18)-C(17)-S(13)	123.3(6)	C(28)-C(27)-S(23)	128.9(7)
S(14)-C(17)-S(13)	115.4(5)	C(28)-C(27)-S(19)	115.7(6)
C(17)-C(18)-S(15)	123.6(6)	S(23)-C(27)-S(19)	115.4(4)
C(17)-C(18)-S(16)	121.3(6)	C(27)-C(28)-S(24)	128.4(7)
S(15)-C(18)-S(16)	115.1(4)	C(27)-C(28)-S(20)	117.1(6)
C(20)-C(19)-S(17)	128.1(7)	S(24)-C(28)-S(20)	114.5(5)
C(20)-C(19)-S(13)	117.0(7)	C(30)-C(29)-S(21)	117.4(7)
S(17)-C(19)-S(13)	114.9(5)	C(29)-C(30)-S(22)	116.7(7)
C(19)-C(20)-S(18)	129.1(7)	C(32)-C(31)-S(23)	113.3(7)
C(19)-C(20)-S(14)	117.6(7)	C(31)-C(32)-S(24)	113.6(6)
S(18)-C(20)-S(14)	113.3(5)	C(25)-S(19)-C(27)	96.6(4)
C(22)-C(21)-S(15)	117.3(8)	C(25)-S(20)-C(28)	95.2(4)
C(21)-C(22)-S(16)	118.7(8)	C(29)-S(21)-C(26)	95.1(4)
C(23)-C(24A)-S(17)	116.6(12)	C(30)-S(22)-C(26)	96.1(4)
C(23)-C(24B)-S(17)	117.7(16)	C(27)-S(23)-C(31)	100.5(4)
C(17)-S(13)-C(19)	94.4(4)	C(28)-S(24)-C(32)	100.5(4)
C(17)-S(14)-C(20)	95.0(4)	C(1S)#2-C(1S)-C(2S)	95(6)
C(18)-S(15)-C(21)	94.7(4)	C(1S)#2-C(1S)-C(2S)#2	59(5)
C(22)-S(16)-C(18)	94.1(4)	C(2S)-C(1S)-C(2S)#2	154(3)
C(24B)-S(17)-C(19)	101.0(9)	N(1S)-C(2S)-C(1S)	142(4)
C(24B)-S(17)-C(24A)	41.1(9)	N(1S)-C(2S)-C(1S)#2	125(3)
C(19)-S(17)-C(24A)	99.2(6)	C(1S)-C(2S)-C(1S)#2	26(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x,-y,-z

Résolution Structurale $[EDT\text{-}TTF]_8[Re_6Se_8(CN)_6](CB/MeOH)_x$



Empirical formula	C78 H61 Cl N6 O2 Re6 S48 Se8	
Formula weight	4437.54	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.842(2) Å	α= 101.782(11)°.
	b = 14.5949(12) Å	β= 103.900(14)°.
	c = 18.428(3) Å	γ = 109.726(9)°.
Volume	2998.4(7) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	2.458 Mg/m^3	
Absorption coefficient	9.365 mm^{-1}	
F(000)	2094	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	4.54 to 30.03°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -20<=k<=20, -25<=l<=25	
Reflections collected	135882	
Independent reflections	135957 [R(int) = 0.115]	
Completeness to theta = 30.03°	99.3 %	
Absorption correction	Analitycal	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	135957 / 0 / 650	

Goodness-of-fit on F^2	1.091
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1907
R indices (all data)	R1 = 0.1431, wR2 = 0.2135
Largest diff. peak and hole	11.426 and -6.407 e.$Å^{-3}$

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for nanny. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2505(8)	606(6)	4973(5)	159(3)
C(5S)	1551(12)	779(9)	4987(7)	137(4)
Re(1)	839(1)	-3672(1)	5014(1)	26(1)
Re(2)	-1306(1)	-5083(1)	4236(1)	26(1)
Re(3)	519(1)	-5520(1)	4217(1)	26(1)
Se(1)	2551(1)	-4152(1)	4992(1)	32(1)
Se(2)	1561(1)	-3159(1)	6496(1)	33(1)
Se(3)	55(1)	-4310(1)	3532(1)	33(1)
Se(4)	-948(1)	-3313(1)	5029(1)	34(1)
C(1A)	1740(5)	-2159(4)	5029(3)	36(1)
N(1A)	2202(5)	-1339(4)	5044(3)	58(2)
C(2A)	-2779(5)	-5186(4)	3353(3)	38(1)
N(2A)	-3530(5)	-5236(4)	2856(3)	59(2)
C(3A)	1077(5)	-6129(4)	3322(3)	35(1)
N(3A)	1338(5)	-6489(4)	2827(3)	57(2)
S(1)	2006(1)	-629(1)	11448(1)	49(1)
S(2)	4393(1)	44(1)	11377(1)	53(1)
S(3)	989(2)	-1848(1)	9571(1)	57(1)
S(4)	3408(2)	-1209(1)	9553(1)	54(1)
S(5)	2763(2)	287(2)	13170(1)	77(1)
S(6)	5588(2)	1134(2)	13055(1)	89(1)
C(1)	2895(5)	-646(4)	10880(3)	41(1)
C(2)	2483(5)	-1170(4)	10101(3)	41(1)
C(3)	3174(6)	67(5)	12341(3)	51(2)
C(4)	4245(6)	369(5)	12301(4)	56(2)
C(5)	1211(8)	-2297(5)	8694(4)	70(2)
C(6)	2276(8)	-2008(5)	8687(4)	66(2)
C(7A)	4072(11)	1454(10)	13804(7)	64(4)
C(8A)	5148(11)	1339(10)	13925(7)	56(3)
C(7B)	4130(20)	840(20)	13908(14)	96(9)
C(8B)	5131(19)	1699(17)	13758(12)	61(6)
S(7)	1044(1)	602(1)	9422(1)	46(1)
S(8)	3487(1)	1223(1)	9489(1)	45(1)
S(9)	1882(1)	1745(1)	11270(1)	46(1)
S(10)	4340(1)	2444(1)	11354(1)	48(1)
S(11)	15(2)	-522(1)	7728(1)	60(1)
S(12)	2961(2)	144(1)	7832(1)	54(1)
C(9)	2514(5)	1251(4)	9991(3)	40(1)
C(10)	2877(5)	1756(4)	10772(3)	40(1)
C(11)	1292(5)	196(4)	8543(3)	42(1)
C(12)	2410(5)	464(4)	8576(3)	41(1)
C(13)	2936(6)	2477(5)	12164(4)	52(2)
C(14)	4053(6)	2795(5)	12207(4)	52(2)

C(15)	583(6)	-1111(5)	7058(4)	57(2)
C(16)	1679(6)	-364(5)	6971(3)	57(2)
S(13)	-3445(1)	-3618(1)	580(1)	49(1)
S(14)	-1026(1)	-3040(1)	590(1)	50(1)
S(15)	-4393(1)	-4821(1)	-1279(1)	51(1)
S(16)	-1971(1)	-4204(1)	-1271(1)	51(1)
S(17)	-2794(2)	-2752(2)	2300(1)	59(1)
S(18)	85(2)	-2169(2)	2286(1)	68(1)
C(17)	-2507(5)	-3662(4)	52(4)	43(1)
C(18)	-2909(5)	-4170(4)	-737(3)	43(1)
C(19)	-2327(5)	-2962(4)	1494(3)	44(2)
C(20)	-1219(5)	-2718(5)	1495(3)	46(2)
C(21)	-4170(6)	-5215(5)	-2151(4)	54(2)
C(22)	-3062(6)	-4928(5)	-2150(4)	50(2)
C(23)	-1564(6)	-2717(6)	3040(4)	65(2)
C(24)	-390(7)	-1937(6)	3118(4)	69(2)
S(19)	1928(2)	6739(1)	1358(1)	52(1)
S(20)	4383(1)	7460(1)	1403(1)	51(1)
S(21)	1044(2)	5563(1)	-498(1)	57(1)
S(22)	3509(2)	6247(1)	-461(1)	56(1)
S(23)	2491(2)	7287(2)	3067(1)	86(1)
S(24)	5393(2)	8212(2)	3145(1)	75(1)
C(25)	2898(5)	6744(4)	842(3)	42(1)
C(26)	2543(5)	6258(4)	70(3)	43(1)
C(27)	3027(6)	7298(5)	2295(3)	49(2)
C(28)	4126(6)	7623(5)	2311(3)	51(2)
C(29)	1315(8)	5209(6)	-1358(4)	73(2)
C(30)	2414(8)	5515(5)	-1355(4)	67(2)
C(31A)	3746(12)	7626(12)	3879(7)	66(4)
C(32A)	4790(11)	8595(11)	3859(7)	67(4)
C(31B)	3838(19)	8103(19)	3927(12)	61(6)
C(32B)	4840(20)	7940(20)	3899(14)	95(9)
Cl(1)	5904(6)	6502(5)	4346(4)	145(2)
C(1S)	5419(13)	5655(11)	4611(8)	138(4)
C(2S)	6032(11)	6014(10)	5449(7)	138(4)
C(3S)	4480(11)	4755(9)	4273(7)	127(4)

Bond lengths [Å] and angles [°]

O(1)-C(5S)	1.336(13)	Re(3)-Se(3)	2.5146(6)
Re(1)-C(1A)	2.110(5)	Re(3)-Se(1)	2.5232(8)
Re(1)-Se(3)	2.5183(7)	Re(3)-Se(4)#1	2.5242(6)
Re(1)-Se(2)	2.5220(7)	Re(3)-Se(2)#1	2.5264(8)
Re(1)-Se(4)	2.5253(7)	Re(3)-Re(2)#1	2.6295(6)
Re(1)-Se(1)	2.5301(7)	Re(3)-Re(1)#1	2.6309(5)
Re(1)-Re(3)#1	2.6309(5)	Se(1)-Re(2)#1	2.5225(6)
Re(1)-Re(2)#1	2.6347(4)	Se(2)-Re(2)#1	2.5140(6)
Re(1)-Re(3)	2.6353(4)	Se(2)-Re(3)#1	2.5264(8)
Re(1)-Re(2)	2.6362(6)	Se(4)-Re(3)#1	2.5242(6)
Re(2)-C(2A)	2.116(6)	C(1A)-N(1A)	1.133(6)
Re(2)-Se(2)#1	2.5140(6)	C(2A)-N(2A)	1.129(7)
Re(2)-Se(4)	2.5206(7)	C(3A)-N(3A)	1.136(7)
Re(2)-Se(3)	2.5225(7)	S(1)-C(1)	1.727(6)
Re(2)-Se(1)#1	2.5225(6)	S(1)-C(3)	1.759(6)
Re(2)-Re(3)#1	2.6295(6)	S(2)-C(1)	1.739(6)
Re(2)-Re(1)#1	2.6347(4)	S(2)-C(4)	1.746(7)
Re(2)-Re(3)	2.6348(5)	S(3)-C(2)	1.743(6)
Re(3)-C(3A)	2.104(5)	S(3)-C(5)	1.743(8)

S(4)-C(6)	1.732(7)	C(21)-H(21)	0.9300
S(4)-C(2)	1.741(6)	C(22)-H(22)	0.9300
S(5)-C(3)	1.739(7)	C(23)-C(24)	1.503(9)
S(5)-C(7B)	1.74(3)	C(23)-H(23A)	0.9700
S(5)-C(7A)	1.844(12)	C(23)-H(23B)	0.9700
S(6)-C(8B)	1.72(2)	C(24)-H(24A)	0.9700
S(6)-C(4)	1.751(6)	C(24)-H(24B)	0.9700
S(6)-C(8A)	1.824(12)	S(19)-C(25)	1.738(6)
C(1)-C(2)	1.355(7)	S(19)-C(27)	1.766(6)
C(3)-C(4)	1.320(9)	S(20)-C(25)	1.750(6)
C(5)-C(6)	1.292(10)	S(20)-C(28)	1.767(6)
C(5)-H(5)	0.9300	S(21)-C(29)	1.719(8)
C(6)-H(6)	0.9300	S(21)-C(26)	1.763(6)
C(7A)-C(8A)	1.419(18)	S(22)-C(30)	1.729(7)
C(7A)-H(7A)	0.9700	S(22)-C(26)	1.757(6)
C(7A)-H(7B)	0.9700	S(23)-C(27)	1.723(6)
C(8A)-H(8A)	0.9700	S(23)-C(31A)	1.755(12)
C(8A)-H(8B)	0.9700	S(23)-C(31B)	1.86(2)
C(7B)-C(8B)	1.59(4)	S(24)-C(28)	1.750(6)
C(7B)-H(7C)	0.9700	S(24)-C(32B)	1.76(2)
C(7B)-H(7D)	0.9700	S(24)-C(32A)	1.767(12)
C(8B)-H(8C)	0.9700	C(25)-C(26)	1.339(7)
C(8B)-H(8D)	0.9700	C(27)-C(28)	1.319(8)
S(7)-C(9)	1.731(6)	C(29)-C(30)	1.327(10)
S(7)-C(11)	1.749(6)	C(29)-H(29)	0.9300
S(8)-C(9)	1.730(6)	C(30)-H(30)	0.9300
S(8)-C(12)	1.749(6)	C(31A)-C(32A)	1.60(2)
S(9)-C(13)	1.709(6)	C(31A)-H(31A)	0.9700
S(9)-C(10)	1.740(6)	C(31A)-H(31B)	0.9700
S(10)-C(14)	1.717(6)	C(32A)-H(32A)	0.9700
S(10)-C(10)	1.734(6)	C(32A)-H(32B)	0.9700
S(11)-C(11)	1.749(6)	C(31B)-C(32B)	1.39(4)
S(11)-C(15)	1.794(6)	C(31B)-H(31C)	0.9700
S(12)-C(12)	1.740(6)	C(31B)-H(31D)	0.9700
S(12)-C(16)	1.794(6)	C(32B)-H(32C)	0.9700
C(9)-C(10)	1.357(8)	C(32B)-H(32D)	0.9700
C(11)-C(12)	1.336(8)	Cl(1)-C(1S)	1.424(13)
C(13)-C(14)	1.327(8)	C(1S)-C(3S)	1.342(14)
C(13)-H(13)	0.9300	C(1S)-C(2S)	1.443(13)
C(14)-H(14)	0.9300	C(2S)-C(3S)#2	1.363(13)
C(15)-C(16)	1.530(9)	C(2S)-H(2S)	0.9300
C(15)-H(15A)	0.9700	C(3S)-C(2S)#2	1.363(13)
C(15)-H(15B)	0.9700	C(3S)-H(3S)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9700		
C(16)-H(16B)	0.9700	C(1A)-Re(1)-Se(3)	91.96(14)
S(13)-C(17)	1.728(6)	C(1A)-Re(1)-Se(2)	91.97(14)
S(13)-C(19)	1.752(6)	Se(3)-Re(1)-Se(2)	176.059(18)
S(14)-C(17)	1.728(6)	C(1A)-Re(1)-Se(4)	89.98(15)
S(14)-C(20)	1.738(6)	Se(3)-Re(1)-Se(4)	89.99(2)
S(15)-C(21)	1.717(7)	Se(2)-Re(1)-Se(4)	90.39(2)
S(15)-C(18)	1.734(6)	C(1A)-Re(1)-Se(1)	93.77(15)
S(16)-C(22)	1.707(6)	Se(3)-Re(1)-Se(1)	89.68(2)
S(16)-C(18)	1.736(6)	Se(2)-Re(1)-Se(1)	89.68(2)
S(17)-C(19)	1.739(6)	Se(4)-Re(1)-Se(1)	176.240(18)
S(17)-C(23)	1.799(7)	C(1A)-Re(1)-Re(3)#1	133.74(15)
S(18)-C(20)	1.736(6)	Se(3)-Re(1)-Re(3)#1	118.43(2)
S(18)-C(24)	1.793(7)	Se(2)-Re(1)-Re(3)#1	58.675(19)
C(17)-C(18)	1.369(8)	Se(4)-Re(1)-Re(3)#1	58.578(16)
C(19)-C(20)	1.346(8)	Se(1)-Re(1)-Re(3)#1	118.465(17)
C(21)-C(22)	1.340(9)	C(1A)-Re(1)-Re(2)#1	136.33(14)

Se(3)-Re(1)-Re(2)#1	118.209(18)	Se(3)-Re(3)-Se(4)#1	176.516(19)
Se(2)-Re(1)-Re(2)#1	58.307(17)	Se(1)-Re(3)-Se(4)#1	89.80(2)
Se(4)-Re(1)-Re(2)#1	118.615(17)	C(3A)-Re(3)-Se(2)#1	90.96(14)
Se(1)-Re(1)-Re(2)#1	58.429(16)	Se(3)-Re(3)-Se(2)#1	89.75(2)
Re(3)#1-Re(1)-Re(2)#1	60.050(12)	Se(1)-Re(3)-Se(2)#1	176.436(19)
C(1A)-Re(1)-Re(3)	136.37(14)	Se(4)#1-Re(3)-Se(2)#1	90.31(2)
Se(3)-Re(1)-Re(3)	58.355(18)	C(3A)-Re(3)-Re(2)#1	135.53(15)
Se(2)-Re(1)-Re(3)	118.160(19)	Se(3)-Re(3)-Re(2)#1	118.543(18)
Se(4)-Re(1)-Re(3)	118.382(19)	Se(1)-Re(3)-Re(2)#1	58.58(2)
Se(1)-Re(1)-Re(3)	58.437(18)	Se(4)#1-Re(3)-Re(2)#1	58.518(17)
Re(3)#1-Re(1)-Re(3)	89.857(13)	Se(2)#1-Re(3)-Re(2)#1	118.64(2)
Re(2)#1-Re(1)-Re(3)	59.862(13)	C(3A)-Re(3)-Re(1)#1	134.14(14)
C(1A)-Re(1)-Re(2)	133.68(15)	Se(3)-Re(3)-Re(1)#1	118.644(18)
Se(3)-Re(1)-Re(2)	58.54(2)	Se(1)-Re(3)-Re(1)#1	118.722(19)
Se(2)-Re(1)-Re(2)	118.56(2)	Se(4)#1-Re(3)-Re(1)#1	58.620(16)
Se(4)-Re(1)-Re(2)	58.417(17)	Se(2)#1-Re(3)-Re(1)#1	58.509(17)
Se(1)-Re(1)-Re(2)	118.403(18)	Re(2)#1-Re(3)-Re(1)#1	60.151(16)
Re(3)#1-Re(1)-Re(2)	59.899(14)	C(3A)-Re(3)-Re(2)	134.35(15)
Re(2)#1-Re(1)-Re(2)	89.959(15)	Se(3)-Re(3)-Re(2)	58.607(16)
Re(3)-Re(1)-Re(2)	59.975(14)	Se(1)-Re(3)-Re(2)	118.714(18)
C(2A)-Re(2)-Se(2)#1	90.95(15)	Se(4)#1-Re(3)-Re(2)	118.654(17)
C(2A)-Re(2)-Se(4)	92.35(15)	Se(2)#1-Re(3)-Re(2)	58.255(17)
Se(2)#1-Re(2)-Se(4)	176.704(19)	Re(2)#1-Re(3)-Re(2)	90.103(17)
C(2A)-Re(2)-Se(3)	91.40(15)	Re(1)#1-Re(3)-Re(2)	60.047(12)
Se(2)#1-Re(2)-Se(3)	89.85(2)	C(3A)-Re(3)-Re(1)	135.71(14)
Se(4)-Re(2)-Se(3)	90.01(2)	Se(3)-Re(3)-Re(1)	58.494(17)
C(2A)-Re(2)-Se(1)#1	92.36(15)	Se(1)-Re(3)-Re(1)	58.696(18)
Se(2)#1-Re(2)-Se(1)#1	90.03(2)	Se(4)#1-Re(3)-Re(1)	118.566(18)
Se(4)-Re(2)-Se(1)#1	89.90(2)	Se(2)#1-Re(3)-Re(1)	118.28(2)
Se(3)-Re(2)-Se(1)#1	176.232(18)	Re(2)#1-Re(3)-Re(1)	60.057(13)
C(2A)-Re(2)-Re(3)#1	135.97(15)	Re(1)#1-Re(3)-Re(1)	90.143(13)
Se(2)#1-Re(2)-Re(3)#1	118.673(19)	Re(2)-Re(3)-Re(1)	60.029(14)
Se(4)-Re(2)-Re(3)#1	58.651(18)	Re(2)#1-Se(1)-Re(3)	62.819(18)
Se(3)-Re(2)-Re(3)#1	118.32(2)	Re(2)#1-Se(1)-Re(1)	62.859(16)
Se(1)#1-Re(2)-Re(3)#1	58.603(19)	Re(3)-Se(1)-Re(1)	62.867(17)
C(2A)-Re(2)-Re(1)#1	134.95(15)	Re(2)#1-Se(2)-Re(1)	63.092(17)
Se(2)#1-Re(2)-Re(1)#1	58.601(17)	Re(2)#1-Se(2)-Re(3)#1	63.030(18)
Se(4)-Re(2)-Re(1)#1	118.722(18)	Re(1)-Se(2)-Re(3)#1	62.82(2)
Se(3)-Re(2)-Re(1)#1	118.207(18)	Re(3)-Se(3)-Re(1)	63.151(16)
Se(1)#1-Re(2)-Re(1)#1	58.712(16)	Re(3)-Se(3)-Re(2)	63.079(16)
Re(3)#1-Re(2)-Re(1)#1	60.080(12)	Re(1)-Se(3)-Re(2)	63.064(19)
C(2A)-Re(2)-Re(3)	134.13(15)	Re(2)-Se(4)-Re(3)#1	62.831(17)
Se(2)#1-Re(2)-Re(3)	58.715(18)	Re(2)-Se(4)-Re(1)	62.992(19)
Se(4)-Re(2)-Re(3)	118.577(19)	Re(3)#1-Se(4)-Re(1)	62.801(16)
Se(3)-Re(2)-Re(3)	58.314(17)	N(1A)-C(1A)-Re(1)	178.1(5)
Se(1)#1-Re(2)-Re(3)	118.600(17)	N(2A)-C(2A)-Re(2)	176.3(5)
Re(3)#1-Re(2)-Re(3)	89.897(16)	N(3A)-C(3A)-Re(3)	177.4(5)
Re(1)#1-Re(2)-Re(3)	59.903(11)	C(1)-S(1)-C(3)	94.9(3)
C(2A)-Re(2)-Re(1)	134.99(15)	C(1)-S(2)-C(4)	94.7(3)
Se(2)#1-Re(2)-Re(1)	118.70(2)	C(2)-S(3)-C(5)	94.1(3)
Se(4)-Re(2)-Re(1)	58.591(18)	C(6)-S(4)-C(2)	94.5(4)
Se(3)-Re(2)-Re(1)	58.391(17)	C(3)-S(5)-C(7B)	100.5(9)
Se(1)#1-Re(2)-Re(1)	118.545(19)	C(3)-S(5)-C(7A)	98.7(5)
Re(3)#1-Re(2)-Re(1)	59.950(17)	C(7B)-S(5)-C(7A)	31.5(9)
Re(1)#1-Re(2)-Re(1)	90.041(15)	C(8B)-S(6)-C(4)	101.1(8)
Re(3)-Re(2)-Re(1)	59.996(13)	C(8B)-S(6)-C(8A)	21.3(8)
C(3A)-Re(3)-Se(3)	91.85(15)	C(4)-S(6)-C(8A)	102.7(5)
C(3A)-Re(3)-Se(1)	92.60(14)	C(2)-C(1)-S(1)	123.7(5)
Se(3)-Re(3)-Se(1)	89.93(2)	C(2)-C(1)-S(2)	120.9(5)
C(3A)-Re(3)-Se(4)#1	91.63(15)	S(1)-C(1)-S(2)	115.5(3)

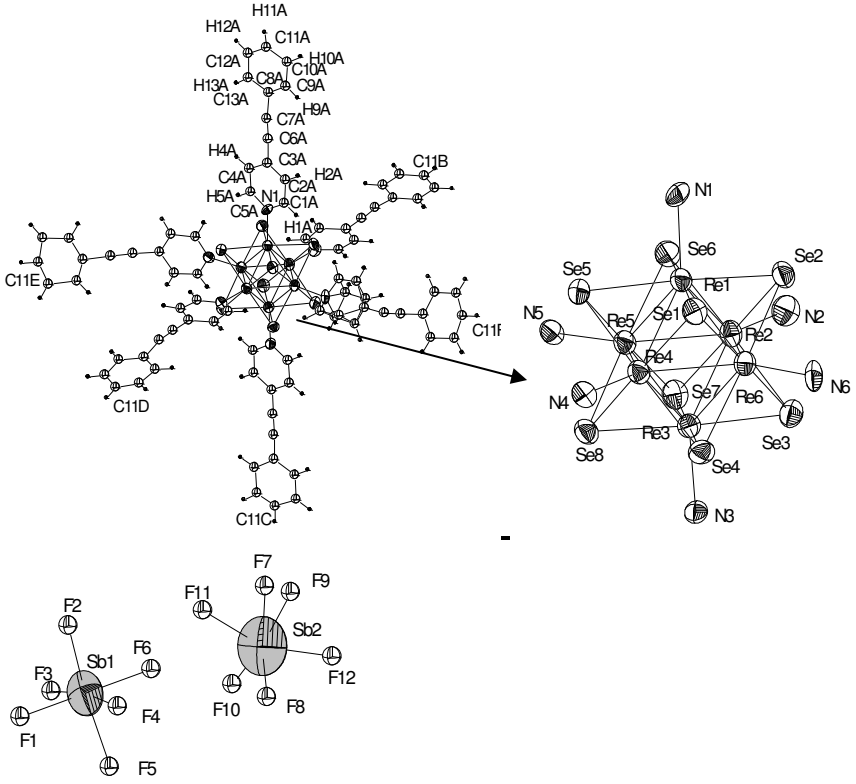
C(1)-C(2)-S(4)	122.5(5)	C(13)-C(14)-S(10)	117.4(5)
C(1)-C(2)-S(3)	122.6(5)	C(13)-C(14)-H(14)	121.3
S(4)-C(2)-S(3)	114.9(3)	S(10)-C(14)-H(14)	121.3
C(4)-C(3)-S(5)	128.0(5)	C(16)-C(15)-S(11)	114.1(5)
C(4)-C(3)-S(1)	116.8(5)	C(16)-C(15)-H(15A)	108.7
S(5)-C(3)-S(1)	115.2(4)	S(11)-C(15)-H(15A)	108.7
C(3)-C(4)-S(2)	118.0(5)	C(16)-C(15)-H(15B)	108.7
C(3)-C(4)-S(6)	128.9(5)	S(11)-C(15)-H(15B)	108.7
S(2)-C(4)-S(6)	113.1(4)	H(15A)-C(15)-H(15B)	107.6
C(6)-C(5)-S(3)	118.2(6)	C(15)-C(16)-S(12)	113.9(4)
C(6)-C(5)-H(5)	120.9	C(15)-C(16)-H(16A)	108.8
S(3)-C(5)-H(5)	120.9	S(12)-C(16)-H(16A)	108.8
C(5)-C(6)-S(4)	118.3(6)	C(15)-C(16)-H(16B)	108.8
C(5)-C(6)-H(6)	120.9	S(12)-C(16)-H(16B)	108.8
S(4)-C(6)-H(6)	120.9	H(16A)-C(16)-H(16B)	107.7
C(8A)-C(7A)-S(5)	114.5(10)	C(17)-S(13)-C(19)	95.1(3)
C(8A)-C(7A)-H(7A)	108.6	C(17)-S(14)-C(20)	95.3(3)
S(5)-C(7A)-H(7A)	108.6	C(21)-S(15)-C(18)	94.5(3)
C(8A)-C(7A)-H(7B)	108.6	C(22)-S(16)-C(18)	95.3(3)
S(5)-C(7A)-H(7B)	108.6	C(19)-S(17)-C(23)	98.6(3)
H(7A)-C(7A)-H(7B)	107.6	C(20)-S(18)-C(24)	103.1(3)
C(7A)-C(8A)-S(6)	115.3(9)	C(18)-C(17)-S(14)	122.0(5)
C(7A)-C(8A)-H(8A)	108.4	C(18)-C(17)-S(13)	122.3(5)
S(6)-C(8A)-H(8A)	108.4	S(14)-C(17)-S(13)	115.6(3)
C(7A)-C(8A)-H(8B)	108.4	C(17)-C(18)-S(15)	122.5(5)
S(6)-C(8A)-H(8B)	108.4	C(17)-C(18)-S(16)	122.5(5)
H(8A)-C(8A)-H(8B)	107.5	S(15)-C(18)-S(16)	115.0(3)
C(8B)-C(7B)-S(5)	116(2)	C(20)-C(19)-S(17)	127.8(5)
C(8B)-C(7B)-H(7C)	108.4	C(20)-C(19)-S(13)	116.6(5)
S(5)-C(7B)-H(7C)	108.4	S(17)-C(19)-S(13)	115.6(4)
C(8B)-C(7B)-H(7D)	108.4	C(19)-C(20)-S(18)	129.3(5)
S(5)-C(7B)-H(7D)	108.4	C(19)-C(20)-S(14)	117.2(5)
H(7C)-C(7B)-H(7D)	107.4	S(18)-C(20)-S(14)	113.4(4)
C(7B)-C(8B)-S(6)	109.5(17)	C(22)-C(21)-S(15)	118.2(5)
C(7B)-C(8B)-H(8C)	109.8	C(22)-C(21)-H(21)	120.9
S(6)-C(8B)-H(8C)	109.8	S(15)-C(21)-H(21)	120.9
C(7B)-C(8B)-H(8D)	109.8	C(21)-C(22)-S(16)	117.1(5)
S(6)-C(8B)-H(8D)	109.8	C(21)-C(22)-H(22)	121.5
H(8C)-C(8B)-H(8D)	108.2	S(16)-C(22)-H(22)	121.5
C(9)-S(7)-C(11)	95.5(3)	C(24)-C(23)-S(17)	114.9(5)
C(9)-S(8)-C(12)	95.6(3)	C(24)-C(23)-H(23A)	108.5
C(13)-S(9)-C(10)	94.8(3)	S(17)-C(23)-H(23A)	108.5
C(14)-S(10)-C(10)	95.0(3)	C(24)-C(23)-H(23B)	108.5
C(11)-S(11)-C(15)	100.8(3)	S(17)-C(23)-H(23B)	108.5
C(12)-S(12)-C(16)	101.8(3)	H(23A)-C(23)-H(23B)	107.5
C(10)-C(9)-S(8)	122.4(5)	C(23)-C(24)-S(18)	115.3(5)
C(10)-C(9)-S(7)	122.5(5)	C(23)-C(24)-H(24A)	108.4
S(8)-C(9)-S(7)	115.0(3)	S(18)-C(24)-H(24A)	108.4
C(9)-C(10)-S(10)	123.7(5)	C(23)-C(24)-H(24B)	108.4
C(9)-C(10)-S(9)	121.6(5)	S(18)-C(24)-H(24B)	108.4
S(10)-C(10)-S(9)	114.7(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	107.5
C(12)-C(11)-S(11)	128.5(5)	C(25)-S(19)-C(27)	94.9(3)
C(12)-C(11)-S(7)	117.1(5)	C(25)-S(20)-C(28)	94.1(3)
S(11)-C(11)-S(7)	114.4(3)	C(29)-S(21)-C(26)	94.0(4)
C(11)-C(12)-S(12)	128.9(5)	C(30)-S(22)-C(26)	95.0(3)
C(11)-C(12)-S(8)	116.7(5)	C(27)-S(23)-C(31A)	103.2(5)
S(12)-C(12)-S(8)	114.3(3)	C(27)-S(23)-C(31B)	101.9(7)
C(14)-C(13)-S(9)	118.2(5)	C(31A)-S(23)-C(31B)	20.5(7)
C(14)-C(13)-H(13)	120.9	C(28)-S(24)-C(32B)	102.3(9)
S(9)-C(13)-H(13)	120.9	C(28)-S(24)-C(32A)	99.8(5)

C(32B)-S(24)-C(32A)	32.7(9)	S(24)-C(32A)-H(32A)	109.6
C(26)-C(25)-S(19)	122.9(5)	C(31A)-C(32A)-H(32B)	109.6
C(26)-C(25)-S(20)	122.1(5)	S(24)-C(32A)-H(32B)	109.6
S(19)-C(25)-S(20)	114.9(3)	H(32A)-C(32A)-H(32B)	108.1
C(25)-C(26)-S(22)	123.6(5)	C(32B)-C(31B)-S(23)	115.2(18)
C(25)-C(26)-S(21)	122.0(5)	C(32B)-C(31B)-H(31C)	108.5
S(22)-C(26)-S(21)	114.5(3)	S(23)-C(31B)-H(31C)	108.5
C(28)-C(27)-S(23)	129.1(5)	C(32B)-C(31B)-H(31D)	108.5
C(28)-C(27)-S(19)	116.7(5)	S(23)-C(31B)-H(31D)	108.5
S(23)-C(27)-S(19)	114.1(4)	H(31C)-C(31B)-H(31D)	107.5
C(27)-C(28)-S(24)	127.1(5)	C(31B)-C(32B)-S(24)	118(2)
C(27)-C(28)-S(20)	117.9(5)	C(31B)-C(32B)-H(32C)	107.8
S(24)-C(28)-S(20)	115.0(4)	S(24)-C(32B)-H(32C)	107.8
C(30)-C(29)-S(21)	119.6(6)	C(31B)-C(32B)-H(32D)	107.8
C(30)-C(29)-H(29)	120.2	S(24)-C(32B)-H(32D)	107.8
S(21)-C(29)-H(29)	120.2	H(32C)-C(32B)-H(32D)	107.1
C(29)-C(30)-S(22)	117.0(6)	C(3S)-C(1S)-Cl(1)	133.3(13)
C(29)-C(30)-H(30)	121.5	C(3S)-C(1S)-C(2S)	120.9(13)
S(22)-C(30)-H(30)	121.5	Cl(1)-C(1S)-C(2S)	104.9(12)
C(32A)-C(31A)-S(23)	109.0(9)	C(3S)#2-C(2S)-C(1S)	106.1(12)
C(32A)-C(31A)-H(31A)	109.9	C(3S)#2-C(2S)-H(2S)	126.9
S(23)-C(31A)-H(31A)	109.9	C(1S)-C(2S)-H(2S)	126.9
C(32A)-C(31A)-H(31B)	109.9	C(1S)-C(3S)-C(2S)#2	132.8(12)
S(23)-C(31A)-H(31B)	109.9	C(1S)-C(3S)-H(3S)	113.6
H(31A)-C(31A)-H(31B)	108.3	C(2S)#2-C(3S)-H(3S)	113.6
C(31A)-C(32A)-S(24)	110.4(10)		
C(31A)-C(32A)-H(32A)	109.6		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y-1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1

Résolution strcuturale de $[Re_6Se_8(py\text{-}C{\equiv}C\text{-}Ph)_6](SbF_6)_2$



Empirical formula	C78 H54 F12 N6 Re6 Sb2 Se8	
Formula weight	3295.65	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.8984(9) Å	α= 97.405(8)°.
	b = 16.6045(17) Å	β= 93.724(6)°.
	c = 18.4004(17) Å	γ = 107.500(8)°.
Volume	4279.1(6) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.558 Mg/m^3	
Absorption coefficient	12.544 mm^{-1}	
F(000)	2992	
Crystal size	0.1 x0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	4.56 to 35.02°.	
Index ranges	-24<=h<=23, -26<=k<=26, -29<=l<=29	
Reflections collected	105076	
Independent reflections	37047 [R(int) = 0.1240]	
Completeness to theta = 35.02°	98.2 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	37047 / 0 / 576
Goodness-of-fit on F^2	0.970
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1089, wR2 = 0.2145
R indices (all data)	R1 = 0.3019, wR2 = 0.2711
Largest diff. peak and hole	3.506 and -3.165 e.Å^{-3}

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^{2}x 10^3) for sad. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	5125(1)	2150(1)	-828(1)	93(1)
F(1)	5408(13)	2645(13)	-1634(12)	191(8)
F(2)	4289(19)	1270(19)	-1452(16)	272(12)
F(3)	4469(14)	2831(15)	-609(13)	214(9)
F(4)	5962(16)	1576(17)	-1044(14)	240(10)
F(5)	6226(13)	2895(13)	-270(11)	185(7)
F(6)	4836(10)	1644(10)	3(9)	134(5)
Sb(2)	2069(2)	3498(2)	4342(1)	142(1)
F(7)	817(18)	3179(18)	4632(15)	261(11)
F(8)	3251(13)	3641(13)	4073(11)	187(7)
F(9)	1828(16)	2274(17)	3976(14)	234(10)
F(10)	2185(18)	4450(20)	4531(16)	258(11)
F(11)	1506(18)	3287(18)	3412(16)	255(11)
F(12)	2385(14)	3270(14)	5213(13)	197(8)
Re(1)	5268(1)	1267(1)	3076(1)	33(1)
Re(2)	5081(1)	2588(1)	2517(1)	36(1)
Re(3)	6871(1)	3408(1)	2923(1)	35(1)
Re(4)	7060(1)	2081(1)	3477(1)	33(1)
Re(5)	6363(1)	1901(1)	2098(1)	34(1)
Re(6)	5782(1)	2772(1)	3900(1)	34(1)
Se(1)	5968(1)	1479(1)	4399(1)	38(1)
Se(2)	4071(1)	1976(1)	3478(1)	40(1)
Se(3)	5598(1)	4019(1)	3332(1)	42(1)
Se(4)	7523(1)	3542(1)	4245(1)	40(1)
Se(5)	6533(1)	647(1)	2668(1)	37(1)
Se(6)	4628(1)	1124(1)	1747(1)	40(1)
Se(7)	6179(1)	3192(1)	1603(1)	43(1)
Se(8)	8078(1)	2702(1)	2524(1)	40(1)
N(1)	4321(7)	12(7)	3192(6)	42(3)
C(1A)	3805(9)	-83(10)	3767(8)	47(4)
C(2A)	3168(10)	-873(10)	3839(9)	53(4)
C(3A)	3094(10)	-1569(10)	3339(8)	45(4)
C(4A)	3612(10)	-1485(11)	2759(9)	53(4)
C(5A)	4203(10)	-669(10)	2714(9)	53(4)
C(6A)	2448(12)	-2375(13)	3391(10)	65(5)
C(7A)	1931(12)	-3090(12)	3409(10)	64(5)
C(8A)	1186(12)	-3934(12)	3453(11)	68(5)
C(9A)	652(13)	-4032(14)	3984(11)	80(6)
C(10A)	-21(16)	-4811(17)	4033(14)	109(8)
C(11A)	36(16)	-5485(17)	3486(14)	105(7)

C(12A)	561(14)	-5379(15)	2886(13)	93(7)
C(13A)	1216(15)	-4562(15)	2852(13)	99(7)
N(2)	3906(8)	2890(8)	1946(6)	50(3)
C(1B)	3715(10)	2724(10)	1200(8)	47(4)
C(2B)	2989(10)	2826(10)	813(9)	51(4)
C(3B)	2376(11)	3206(11)	1205(10)	61(5)
C(4B)	2602(11)	3402(11)	1939(9)	57(4)
C(5B)	3332(11)	3232(10)	2281(10)	57(4)
C(6B)	1601(12)	3344(12)	816(10)	67(5)
C(7B)	908(9)	3392(9)	537(8)	39(3)
C(8B)	98(10)	3613(10)	155(9)	50(4)
C(9B)	-119(11)	3334(11)	-602(10)	64(5)
C(10B)	-925(12)	3471(11)	-933(11)	68(5)
C(11B)	-1444(12)	3837(11)	-523(10)	66(5)
C(12B)	-1263(15)	4104(15)	214(13)	97(7)
C(13B)	-450(12)	3970(12)	564(11)	73(5)
N(3)	7791(7)	4693(7)	2838(6)	35(3)
C(1C)	7867(11)	5380(11)	3342(9)	56(4)
C(2C)	8435(10)	6181(11)	3322(9)	58(4)
C(3C)	8979(11)	6317(11)	2734(9)	55(4)
C(4C)	8906(11)	5627(11)	2210(9)	56(4)
C(5C)	8325(11)	4845(12)	2269(10)	62(5)
C(6C)	9594(13)	7150(14)	2709(11)	72(5)
C(7C)	10121(11)	7849(12)	2704(9)	56(4)
C(8C)	10763(11)	8681(11)	2664(9)	57(4)
C(9C)	10737(14)	9399(14)	3158(12)	90(6)
C(10C)	11352(14)	10242(15)	3120(12)	88(6)
C(11C)	11988(15)	10261(15)	2619(12)	91(6)
C(12C)	12054(14)	9661(14)	2201(12)	84(6)
C(13C)	11417(13)	8775(14)	2172(11)	79(6)
N(4)	8222(7)	1774(7)	4047(6)	35(3)
C(1D)	8724(13)	1375(12)	3696(12)	77(6)
C(2D)	9453(14)	1155(14)	4054(12)	89(6)
C(3D)	9681(10)	1369(10)	4759(9)	50(4)
C(4D)	9130(12)	1751(12)	5168(11)	71(5)
C(5D)	8401(11)	1896(11)	4740(10)	60(4)
C(6D)	10445(14)	1209(13)	5136(11)	78(6)
C(7D)	11130(15)	1108(14)	5449(13)	89(6)
C(8D)	12074(14)	1188(13)	5834(12)	80(6)
C(9D)	12238(15)	1470(14)	6589(13)	93(7)
C(10D)	13101(15)	1441(14)	6930(14)	99(7)
C(11D)	13774(19)	1262(17)	6589(16)	123(9)
C(12D)	13580(20)	989(19)	5813(18)	142(10)
C(13D)	12727(19)	962(18)	5397(17)	133(10)
N(5)	6763(7)	1391(8)	1060(6)	38(3)
C(1E)	6501(10)	577(11)	802(9)	51(4)
C(2E)	6998(12)	213(13)	316(10)	69(5)
C(3E)	7728(12)	698(12)	55(10)	67(5)
C(4E)	7943(13)	1603(13)	232(11)	79(6)
C(5E)	7444(11)	1899(12)	714(10)	64(5)
C(6E)	8387(14)	400(14)	-381(12)	85(6)
C(7E)	9004(14)	162(13)	-664(12)	81(6)
C(8E)	9759(18)	-100(20)	-1063(15)	115(8)
C(9E)	9510(20)	-980(20)	-1260(18)	157(12)
C(10E)	10140(20)	-1390(20)	-1604(17)	146(11)
C(11E)	10890(20)	-630(20)	-1686(19)	159(12)
C(12E)	11250(20)	230(30)	-1518(19)	170(13)
C(13E)	10480(20)	530(20)	-1142(17)	144(10)
N(6)	5477(8)	3265(8)	4984(7)	45(3)
C(1F)	6100(20)	3370(20)	5596(19)	76(10)

C(2F)	5851(19)	3568(19)	6302(17)	58(8)
C(4F)	4590(20)	3820(20)	5729(18)	70(9)
C(5F)	4840(19)	3523(19)	5064(16)	53(8)
C(1F1)	5820(20)	3980(20)	5329(19)	43(9)
C(2F1)	5620(40)	4270(40)	6080(30)	96(17)
C(4F1)	4400(30)	2990(30)	5890(20)	61(12)
C(5F1)	4680(30)	2840(30)	5250(20)	52(10)
C(3F)	4987(12)	3796(12)	6371(10)	62(5)
C(6F)	4730(12)	4047(13)	7067(11)	73(5)
C(7F)	4420(12)	4159(12)	7629(11)	70(5)
C(8F)	3977(13)	4296(13)	8342(11)	74(5)
C(9F)	3092(16)	3750(16)	8425(14)	105(7)
C(10F)	2670(20)	3940(20)	9078(16)	130(9)
C(11F)	3191(19)	4607(18)	9481(15)	117(8)
C(12F)	4015(19)	5176(19)	9522(16)	127(9)
C(13F)	4501(18)	4993(17)	8847(14)	114(8)

Bond lengths [Å] and angles [°]

Sb(1)-F(3)	1.73(2)	Re(4)-Se(1)	2.5187(15)
Sb(1)-F(1)	1.80(2)	Re(4)-Re(6)	2.6121(7)
Sb(1)-F(2)	1.81(3)	Re(4)-Re(5)	2.6235(8)
Sb(1)-F(4)	1.82(2)	Re(5)-N(5)	2.180(10)
Sb(1)-F(6)	1.851(16)	Re(5)-Se(7)	2.5150(17)
Sb(1)-F(5)	1.873(19)	Re(5)-Se(6)	2.5157(14)
Sb(2)-F(10)	1.52(3)	Re(5)-Se(8)	2.5179(14)
Sb(2)-F(12)	1.76(2)	Re(5)-Se(5)	2.5184(16)
Sb(2)-F(11)	1.80(3)	Re(6)-N(6)	2.185(11)
Sb(2)-F(8)	1.815(19)	Re(6)-Se(2)	2.5101(14)
Sb(2)-F(7)	1.91(3)	Re(6)-Se(3)	2.5135(17)
Sb(2)-F(9)	1.97(3)	Re(6)-Se(4)	2.5202(14)
Re(1)-N(1)	2.182(12)	Re(6)-Se(1)	2.5235(16)
Re(1)-Se(2)	2.5140(14)	N(1)-C(5A)	1.299(17)
Re(1)-Se(5)	2.5148(13)	N(1)-C(1A)	1.346(18)
Re(1)-Se(6)	2.5206(15)	C(1A)-C(2A)	1.40(2)
Re(1)-Se(1)	2.5242(15)	C(2A)-C(3A)	1.354(19)
Re(1)-Re(4)	2.6116(8)	C(3A)-C(4A)	1.35(2)
Re(1)-Re(5)	2.6155(8)	C(3A)-C(6A)	1.41(2)
Re(1)-Re(2)	2.6178(9)	C(4A)-C(5A)	1.39(2)
Re(1)-Re(6)	2.6186(8)	C(6A)-C(7A)	1.21(2)
Re(2)-N(2)	2.202(12)	C(7A)-C(8A)	1.52(2)
Re(2)-Se(2)	2.5118(15)	C(8A)-C(9A)	1.30(2)
Re(2)-Se(7)	2.5131(16)	C(8A)-C(13A)	1.43(3)
Re(2)-Se(3)	2.5134(15)	C(9A)-C(10A)	1.40(3)
Re(2)-Se(6)	2.5252(15)	C(10A)-C(11A)	1.43(3)
Re(2)-Re(3)	2.6110(8)	C(11A)-C(12A)	1.39(3)
Re(2)-Re(5)	2.6114(7)	C(12A)-C(13A)	1.43(3)
Re(2)-Re(6)	2.6299(8)	N(2)-C(5B)	1.304(18)
Re(3)-N(3)	2.193(11)	N(2)-C(1B)	1.358(17)
Re(3)-Se(7)	2.5127(15)	C(1B)-C(2B)	1.323(19)
Re(3)-Se(4)	2.5175(15)	C(2B)-C(3B)	1.44(2)
Re(3)-Se(3)	2.5192(14)	C(3B)-C(4B)	1.34(2)
Re(3)-Se(8)	2.5222(14)	C(3B)-C(6B)	1.41(2)
Re(3)-Re(6)	2.6115(8)	C(4B)-C(5B)	1.34(2)
Re(3)-Re(5)	2.6209(8)	C(6B)-C(7B)	1.152(19)
Re(3)-Re(4)	2.6240(9)	C(7B)-C(8B)	1.519(19)
Re(4)-N(4)	2.189(10)	C(8B)-C(13B)	1.36(2)
Re(4)-Se(8)	2.5126(15)	C(8B)-C(9B)	1.40(2)
Re(4)-Se(5)	2.5132(15)	C(9B)-C(10B)	1.40(2)
Re(4)-Se(4)	2.5177(15)	C(10B)-C(11B)	1.33(2)

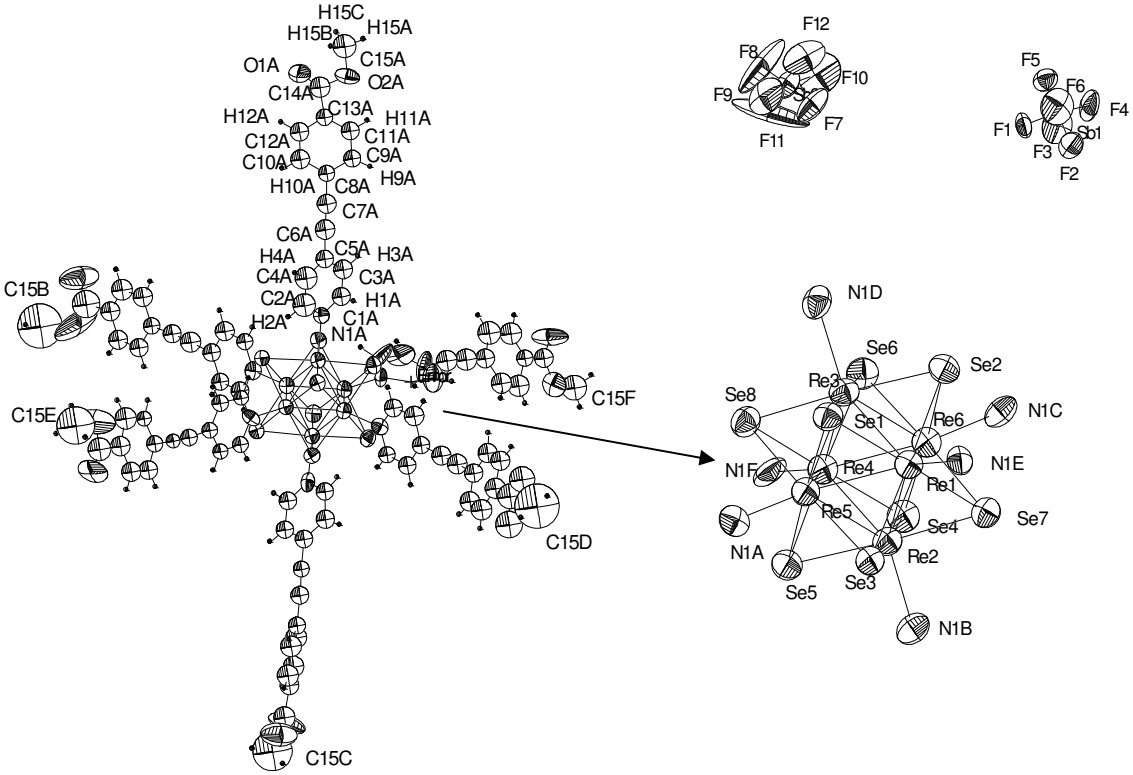
C(11B)-C(12B)	1.35(3)
C(12B)-C(13B)	1.42(2)
N(3)-C(1C)	1.346(18)
N(3)-C(5C)	1.36(2)
C(1C)-C(2C)	1.35(2)
C(2C)-C(3C)	1.39(2)
C(3C)-C(4C)	1.37(2)
C(3C)-C(6C)	1.42(2)
C(4C)-C(5C)	1.35(2)
C(6C)-C(7C)	1.19(2)
C(7C)-C(8C)	1.44(2)
C(8C)-C(13C)	1.36(2)
C(8C)-C(9C)	1.42(2)
C(9C)-C(10C)	1.44(3)
C(10C)-C(11C)	1.36(3)
C(11C)-C(12C)	1.21(3)
C(12C)-C(13C)	1.48(3)
N(4)-C(5D)	1.264(18)
N(4)-C(1D)	1.29(2)
C(1D)-C(2D)	1.40(2)
C(2D)-C(3D)	1.30(2)
C(3D)-C(4D)	1.38(2)
C(3D)-C(6D)	1.41(2)
C(4D)-C(5D)	1.40(2)
C(6D)-C(7D)	1.21(2)
C(7D)-C(8D)	1.49(3)
C(8D)-C(9D)	1.39(3)
C(8D)-C(13D)	1.41(3)
C(9D)-C(10D)	1.41(3)
C(10D)-C(11D)	1.31(3)
C(11D)-C(12D)	1.42(3)
C(12D)-C(13D)	1.43(3)
N(5)-C(1E)	1.303(18)
N(5)-C(5E)	1.36(2)
C(1E)-C(2E)	1.39(2)
C(2E)-C(3E)	1.30(2)
C(3E)-C(4E)	1.43(2)
C(3E)-C(6E)	1.46(2)
C(4E)-C(5E)	1.33(2)
C(6E)-C(7E)	1.22(2)
C(7E)-C(8E)	1.52(3)
C(8E)-C(13E)	1.28(3)
C(8E)-C(9E)	1.40(4)
C(9E)-C(10E)	1.44(4)
C(10E)-C(11E)	1.44(4)
C(11E)-C(12E)	1.35(4)
C(12E)-C(13E)	1.56(4)
N(6)-C(5F)	1.16(3)
N(6)-C(1F1)	1.21(3)
N(6)-C(5F1)	1.34(4)
N(6)-C(1F)	1.37(3)
C(1F)-C(2F)	1.40(4)
C(2F)-C(3F)	1.46(3)
C(4F)-C(3F)	1.30(3)
C(4F)-C(5F)	1.38(4)
C(1F1)-C(2F1)	1.48(6)
C(2F1)-C(3F)	1.24(5)
C(4F1)-C(5F1)	1.31(5)
C(4F1)-C(3F)	1.49(4)
C(3F)-C(6F)	1.41(2)
C(6F)-C(7F)	1.17(2)
C(7F)-C(8F)	1.53(3)
C(8F)-C(13F)	1.38(3)
C(8F)-C(9F)	1.39(3)
C(9F)-C(10F)	1.43(3)
C(10F)-C(11F)	1.26(3)
C(11F)-C(12F)	1.30(3)
C(12F)-C(13F)	1.52(3)
F(3)-Sb(1)-F(1)	88.4(10)
F(3)-Sb(1)-F(2)	102.9(11)
F(1)-Sb(1)-F(2)	86.1(11)
F(3)-Sb(1)-F(4)	171.6(11)
F(1)-Sb(1)-F(4)	87.6(10)
F(2)-Sb(1)-F(4)	84.2(11)
F(3)-Sb(1)-F(6)	91.5(9)
F(1)-Sb(1)-F(6)	179.8(9)
F(2)-Sb(1)-F(6)	94.1(11)
F(4)-Sb(1)-F(6)	92.4(9)
F(3)-Sb(1)-F(5)	93.1(9)
F(1)-Sb(1)-F(5)	92.0(9)
F(2)-Sb(1)-F(5)	163.8(10)
F(4)-Sb(1)-F(5)	79.6(9)
F(6)-Sb(1)-F(5)	87.8(8)
F(10)-Sb(2)-F(12)	100.6(13)
F(10)-Sb(2)-F(11)	100.0(14)
F(12)-Sb(2)-F(11)	157.4(12)
F(10)-Sb(2)-F(8)	95.9(12)
F(12)-Sb(2)-F(8)	92.3(9)
F(11)-Sb(2)-F(8)	94.8(11)
F(10)-Sb(2)-F(7)	92.1(13)
F(12)-Sb(2)-F(7)	84.0(11)
F(11)-Sb(2)-F(7)	86.1(11)
F(8)-Sb(2)-F(7)	171.7(10)
F(10)-Sb(2)-F(9)	172.6(13)
F(12)-Sb(2)-F(9)	86.5(10)
F(11)-Sb(2)-F(9)	72.6(11)
F(8)-Sb(2)-F(9)	85.6(9)
F(7)-Sb(2)-F(9)	86.8(11)
N(1)-Re(1)-Se(2)	91.5(3)
N(1)-Re(1)-Se(5)	92.1(3)
Se(2)-Re(1)-Se(5)	176.50(5)
N(1)-Re(1)-Se(6)	92.5(3)
Se(2)-Re(1)-Se(6)	90.21(5)
Se(5)-Re(1)-Se(6)	89.78(5)
N(1)-Re(1)-Se(1)	90.3(3)
Se(2)-Re(1)-Se(1)	89.95(5)
Se(5)-Re(1)-Se(1)	89.90(5)
Se(6)-Re(1)-Se(1)	177.19(5)
N(1)-Re(1)-Re(4)	134.4(3)
Se(2)-Re(1)-Re(4)	118.43(4)
Se(5)-Re(1)-Re(4)	58.68(4)
Se(6)-Re(1)-Re(4)	118.87(4)
Se(1)-Re(1)-Re(4)	58.71(4)
N(1)-Re(1)-Re(5)	136.1(3)
Se(2)-Re(1)-Re(5)	118.42(4)
Se(5)-Re(1)-Re(5)	58.76(4)
Se(6)-Re(1)-Re(5)	58.62(4)
Se(1)-Re(1)-Re(5)	118.95(4)
Re(4)-Re(1)-Re(5)	60.25(2)

N(1)-Re(1)-Re(2)	135.4(3)
Se(2)-Re(1)-Re(2)	58.57(4)
Se(5)-Re(1)-Re(2)	118.62(4)
Se(6)-Re(1)-Re(2)	58.84(4)
Se(1)-Re(1)-Re(2)	119.02(4)
Re(4)-Re(1)-Re(2)	90.18(3)
Re(5)-Re(1)-Re(2)	59.87(2)
N(1)-Re(1)-Re(6)	133.8(3)
Se(2)-Re(1)-Re(6)	58.51(4)
Se(5)-Re(1)-Re(6)	118.59(4)
Se(6)-Re(1)-Re(6)	119.12(4)
Se(1)-Re(1)-Re(6)	58.74(4)
Re(4)-Re(1)-Re(6)	59.92(2)
Re(5)-Re(1)-Re(6)	90.12(3)
Re(2)-Re(1)-Re(6)	60.29(2)
N(2)-Re(2)-Se(2)	92.0(3)
N(2)-Re(2)-Se(7)	91.5(3)
Se(2)-Re(2)-Se(7)	176.45(5)
N(2)-Re(2)-Se(3)	91.5(3)
Se(2)-Re(2)-Se(3)	89.12(5)
Se(7)-Re(2)-Se(3)	90.30(5)
N(2)-Re(2)-Se(6)	91.7(3)
Se(2)-Re(2)-Se(6)	90.15(5)
Se(7)-Re(2)-Se(6)	90.23(5)
Se(3)-Re(2)-Se(6)	176.69(5)
N(2)-Re(2)-Re(3)	134.8(3)
Se(2)-Re(2)-Re(3)	118.16(4)
Se(7)-Re(2)-Re(3)	58.69(4)
Se(3)-Re(2)-Re(3)	58.86(4)
Se(6)-Re(2)-Re(3)	118.85(4)
N(2)-Re(2)-Re(5)	134.9(3)
Se(2)-Re(2)-Re(5)	118.66(4)
Se(7)-Re(2)-Re(5)	58.75(4)
Se(3)-Re(2)-Re(5)	119.09(4)
Se(6)-Re(2)-Re(5)	58.62(3)
Re(3)-Re(2)-Re(5)	60.25(2)
N(2)-Re(2)-Re(1)	135.2(3)
Se(2)-Re(2)-Re(1)	58.65(4)
Se(7)-Re(2)-Re(1)	118.75(4)
Se(3)-Re(2)-Re(1)	118.32(4)
Se(6)-Re(2)-Re(1)	58.66(4)
Re(3)-Re(2)-Re(1)	89.96(3)
Re(5)-Re(2)-Re(1)	60.02(2)
N(2)-Re(2)-Re(6)	135.2(3)
Se(2)-Re(2)-Re(6)	58.39(4)
Se(7)-Re(2)-Re(6)	118.46(4)
Se(3)-Re(2)-Re(6)	58.46(4)
Se(6)-Re(2)-Re(6)	118.52(4)
Re(3)-Re(2)-Re(6)	59.77(2)
Re(5)-Re(2)-Re(6)	89.96(2)
Re(1)-Re(2)-Re(6)	59.87(2)
N(3)-Re(3)-Se(7)	91.3(3)
N(3)-Re(3)-Se(4)	91.6(3)
Se(7)-Re(3)-Se(4)	177.01(6)
N(3)-Re(3)-Se(3)	90.2(3)
Se(7)-Re(3)-Se(3)	90.18(5)
Se(4)-Re(3)-Se(3)	90.38(5)
N(3)-Re(3)-Se(8)	93.4(3)
Se(7)-Re(3)-Se(8)	89.90(5)
Se(4)-Re(3)-Se(8)	89.35(5)
Se(3)-Re(3)-Se(8)	176.31(6)
N(3)-Re(3)-Re(2)	133.7(3)
Se(7)-Re(3)-Re(2)	58.71(4)
Se(4)-Re(3)-Re(2)	119.28(4)
Se(3)-Re(3)-Re(2)	58.64(4)
Se(8)-Re(3)-Re(2)	118.46(4)
N(3)-Re(3)-Re(6)	133.9(3)
Se(7)-Re(3)-Re(6)	119.17(4)
Se(4)-Re(3)-Re(6)	58.83(4)
Se(3)-Re(3)-Re(6)	58.63(4)
Se(8)-Re(3)-Re(6)	118.26(4)
Re(2)-Re(3)-Re(6)	60.47(2)
N(3)-Re(3)-Re(5)	135.9(3)
Se(7)-Re(3)-Re(5)	58.62(4)
Se(4)-Re(3)-Re(5)	118.62(4)
Se(3)-Re(3)-Re(5)	118.51(4)
Se(8)-Re(3)-Re(5)	58.59(4)
Re(2)-Re(3)-Re(5)	59.88(2)
Re(6)-Re(3)-Re(5)	90.16(3)
N(3)-Re(3)-Re(4)	136.3(3)
Se(7)-Re(3)-Re(4)	118.64(4)
Se(4)-Re(3)-Re(4)	58.59(4)
Se(3)-Re(3)-Re(4)	118.47(4)
Se(8)-Re(3)-Re(4)	58.41(4)
Re(2)-Re(3)-Re(4)	90.05(3)
Re(6)-Re(3)-Re(4)	59.86(2)
Re(5)-Re(3)-Re(4)	60.03(2)
N(4)-Re(4)-Se(8)	92.1(3)
N(4)-Re(4)-Se(5)	91.5(3)
Se(8)-Re(4)-Se(5)	89.89(5)
N(4)-Re(4)-Se(4)	91.7(3)
Se(8)-Re(4)-Se(4)	89.56(5)
Se(5)-Re(4)-Se(4)	176.84(5)
N(4)-Re(4)-Se(1)	91.0(3)
Se(8)-Re(4)-Se(1)	176.94(5)
Se(5)-Re(4)-Se(1)	90.06(5)
Se(4)-Re(4)-Se(1)	90.32(5)
N(4)-Re(4)-Re(1)	134.6(3)
Se(8)-Re(4)-Re(1)	118.60(4)
Se(5)-Re(4)-Re(1)	58.74(3)
Se(4)-Re(4)-Re(1)	118.97(4)
Se(1)-Re(4)-Re(1)	58.91(3)
N(4)-Re(4)-Re(6)	134.7(3)
Se(8)-Re(4)-Re(6)	118.60(4)
Se(5)-Re(4)-Re(6)	118.90(4)
Se(4)-Re(4)-Re(6)	58.82(3)
Se(1)-Re(4)-Re(6)	58.89(4)
Re(1)-Re(4)-Re(6)	60.17(2)
N(4)-Re(4)-Re(5)	135.2(3)
Se(8)-Re(4)-Re(5)	58.67(4)
Se(5)-Re(4)-Re(5)	58.67(4)
Se(4)-Re(4)-Re(5)	118.52(4)
Se(1)-Re(4)-Re(5)	118.85(4)
Re(1)-Re(4)-Re(5)	59.95(2)
Re(6)-Re(4)-Re(5)	90.09(2)
N(4)-Re(4)-Re(3)	135.6(3)
Se(8)-Re(4)-Re(3)	58.77(4)
Se(5)-Re(4)-Re(3)	118.59(4)
Se(4)-Re(4)-Re(3)	58.59(4)
Se(1)-Re(4)-Re(3)	118.71(4)

Re(1)-Re(4)-Re(3)	89.81(3)
Re(6)-Re(4)-Re(3)	59.83(2)
Re(5)-Re(4)-Re(3)	59.93(2)
N(5)-Re(5)-Se(7)	92.7(3)
N(5)-Re(5)-Se(6)	93.4(3)
Se(7)-Re(5)-Se(6)	90.40(5)
N(5)-Re(5)-Se(8)	89.9(3)
Se(7)-Re(5)-Se(8)	89.95(5)
Se(6)-Re(5)-Se(8)	176.69(5)
N(5)-Re(5)-Se(5)	90.6(3)
Se(7)-Re(5)-Se(5)	176.59(5)
Se(6)-Re(5)-Se(5)	89.81(5)
Se(8)-Re(5)-Se(5)	89.65(5)
N(5)-Re(5)-Re(2)	137.1(3)
Se(7)-Re(5)-Re(2)	58.68(4)
Se(6)-Re(5)-Re(2)	58.98(4)
Se(8)-Re(5)-Re(2)	118.61(4)
Se(5)-Re(5)-Re(2)	118.73(4)
N(5)-Re(5)-Re(1)	135.7(3)
Se(7)-Re(5)-Re(1)	118.77(4)
Se(6)-Re(5)-Re(1)	58.80(4)
Se(8)-Re(5)-Re(1)	118.26(4)
Se(5)-Re(5)-Re(1)	58.63(3)
Re(2)-Re(5)-Re(1)	60.11(2)
N(5)-Re(5)-Re(3)	134.5(3)
Se(7)-Re(5)-Re(3)	58.54(4)
Se(6)-Re(5)-Re(3)	118.83(4)
Se(8)-Re(5)-Re(3)	58.75(4)
Se(5)-Re(5)-Re(3)	118.51(4)
Re(2)-Re(5)-Re(3)	59.87(2)
Re(1)-Re(5)-Re(3)	89.79(2)
N(5)-Re(5)-Re(4)	132.9(3)
Se(7)-Re(5)-Re(4)	118.58(4)
Se(6)-Re(5)-Re(4)	118.60(4)
Se(8)-Re(5)-Re(4)	58.47(4)
Se(5)-Re(5)-Re(4)	58.48(4)
Re(2)-Re(5)-Re(4)	90.05(2)
Re(1)-Re(5)-Re(4)	59.80(2)
Re(3)-Re(5)-Re(4)	60.05(2)
N(6)-Re(6)-Se(2)	93.1(3)
N(6)-Re(6)-Se(3)	93.5(3)
Se(2)-Re(6)-Se(3)	89.15(5)
N(6)-Re(6)-Se(4)	90.5(3)
Se(2)-Re(6)-Se(4)	176.43(5)
Se(3)-Re(6)-Se(4)	90.45(5)
N(6)-Re(6)-Se(1)	89.6(3)
Se(2)-Re(6)-Se(1)	90.05(5)
Se(3)-Re(6)-Se(1)	176.80(5)
Se(4)-Re(6)-Se(1)	90.15(5)
N(6)-Re(6)-Re(3)	135.4(3)
Se(2)-Re(6)-Re(3)	118.20(4)
Se(3)-Re(6)-Re(3)	58.85(4)
Se(4)-Re(6)-Re(3)	58.73(4)
Se(1)-Re(6)-Re(3)	119.01(4)
N(6)-Re(6)-Re(4)	132.7(3)
Se(2)-Re(6)-Re(4)	118.55(4)
Se(3)-Re(6)-Re(4)	119.14(4)
Se(4)-Re(6)-Re(4)	58.72(4)
Se(1)-Re(6)-Re(4)	58.71(3)
Re(3)-Re(6)-Re(4)	60.31(2)
N(6)-Re(6)-Re(1)	134.6(3)
Se(2)-Re(6)-Re(1)	58.66(4)
Se(3)-Re(6)-Re(1)	118.29(4)
Se(4)-Re(6)-Re(1)	118.61(4)
Se(1)-Re(6)-Re(1)	58.76(4)
Re(3)-Re(6)-Re(1)	89.93(2)
Re(4)-Re(6)-Re(1)	59.90(2)
N(6)-Re(6)-Re(2)	137.4(3)
Se(2)-Re(6)-Re(2)	58.45(4)
Se(3)-Re(6)-Re(2)	58.45(4)
Se(4)-Re(6)-Re(2)	118.47(4)
Se(1)-Re(6)-Re(2)	118.59(4)
Re(3)-Re(6)-Re(2)	59.75(2)
Re(4)-Re(6)-Re(2)	89.90(2)
Re(1)-Re(6)-Re(2)	59.84(2)
Re(4)-Se(1)-Re(6)	62.40(4)
Re(4)-Se(1)-Re(1)	62.38(4)
Re(6)-Se(1)-Re(1)	62.50(4)
Re(6)-Se(2)-Re(2)	63.16(4)
Re(6)-Se(2)-Re(1)	62.83(3)
Re(2)-Se(2)-Re(1)	62.78(4)
Re(2)-Se(3)-Re(6)	63.09(4)
Re(2)-Se(3)-Re(3)	62.51(4)
Re(6)-Se(3)-Re(3)	62.52(4)
Re(3)-Se(4)-Re(4)	62.82(4)
Re(3)-Se(4)-Re(6)	62.45(4)
Re(4)-Se(4)-Re(6)	62.46(4)
Re(4)-Se(5)-Re(1)	62.58(3)
Re(4)-Se(5)-Re(5)	62.85(4)
Re(1)-Se(5)-Re(5)	62.62(4)
Re(5)-Se(6)-Re(1)	62.57(4)
Re(5)-Se(6)-Re(2)	62.40(4)
Re(1)-Se(6)-Re(2)	62.50(4)
Re(3)-Se(7)-Re(2)	62.60(4)
Re(3)-Se(7)-Re(5)	62.84(4)
Re(2)-Se(7)-Re(5)	62.58(4)
Re(4)-Se(8)-Re(5)	62.87(4)
Re(4)-Se(8)-Re(3)	62.82(4)
Re(5)-Se(8)-Re(3)	62.66(3)
C(5A)-N(1)-C(1A)	116.6(13)
C(5A)-N(1)-Re(1)	123.0(10)
C(1A)-N(1)-Re(1)	120.4(9)
N(1)-C(1A)-C(2A)	121.5(14)
C(3A)-C(2A)-C(1A)	119.6(15)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	119.6(15)
C(2A)-C(3A)-C(6A)	121.0(15)
C(4A)-C(3A)-C(6A)	119.3(15)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	117.0(15)
N(1)-C(5A)-C(4A)	125.7(16)
C(7A)-C(6A)-C(3A)	175.7(19)
C(6A)-C(7A)-C(8A)	172.7(18)
C(9A)-C(8A)-C(13A)	128(2)
C(9A)-C(8A)-C(7A)	122.4(18)
C(13A)-C(8A)-C(7A)	109.5(17)
C(8A)-C(9A)-C(10A)	123(2)
C(9A)-C(10A)-C(11A)	112(2)
C(12A)-C(11A)-C(10A)	125(3)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	119(2)
C(12A)-C(13A)-C(8A)	112(2)
C(5B)-N(2)-C(1B)	114.1(14)

C(5B)-N(2)-Re(2)	124.1(11)
C(1B)-N(2)-Re(2)	121.8(9)
C(2B)-C(1B)-N(2)	126.1(14)
C(1B)-C(2B)-C(3B)	117.8(15)
C(4B)-C(3B)-C(6B)	124.9(16)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	115.1(16)
C(6B)-C(3B)-C(2B)	120.0(16)
C(5B)-C(4B)-C(3B)	122.2(16)
N(2)-C(5B)-C(4B)	124.6(17)
C(7B)-C(6B)-C(3B)	173(2)
C(6B)-C(7B)-C(8B)	169.9(17)
C(13B)-C(8B)-C(9B)	122.7(16)
C(13B)-C(8B)-C(7B)	119.7(15)
C(9B)-C(8B)-C(7B)	117.1(13)
C(8B)-C(9B)-C(10B)	116.3(16)
C(11B)-C(10B)-C(9B)	120.0(18)
C(10B)-C(11B)-C(12B)	125(2)
C(11B)-C(12B)-C(13B)	116(2)
C(8B)-C(13B)-C(12B)	119.8(19)
C(1C)-N(3)-C(5C)	115.6(13)
C(1C)-N(3)-Re(3)	122.6(10)
C(5C)-N(3)-Re(3)	121.8(10)
N(3)-C(1C)-C(2C)	124.8(16)
C(1C)-C(2C)-C(3C)	118.3(16)
C(4C)-C(3C)-C(2C)	117.9(16)
C(4C)-C(3C)-C(6C)	122.8(16)
C(2C)-C(3C)-C(6C)	119.2(16)
C(5C)-C(4C)-C(3C)	120.4(17)
C(4C)-C(5C)-N(3)	123.0(16)
C(7C)-C(6C)-C(3C)	178(2)
C(6C)-C(7C)-C(8C)	177(2)
C(13C)-C(8C)-C(9C)	120.0(18)
C(13C)-C(8C)-C(7C)	120.3(17)
C(9C)-C(8C)-C(7C)	119.7(17)
C(8C)-C(9C)-C(10C)	121(2)
C(11C)-C(10C)-C(9C)	114(2)
C(12C)-C(11C)-C(10C)	127(3)
C(11C)-C(12C)-C(13C)	123(2)
C(8C)-C(13C)-C(12C)	115.0(19)
C(5D)-N(4)-C(1D)	114.5(15)
C(5D)-N(4)-Re(4)	123.4(10)
C(1D)-N(4)-Re(4)	121.7(11)
N(4)-C(1D)-C(2D)	122.4(19)
C(3D)-C(2D)-C(1D)	121(2)
C(2D)-C(3D)-C(4D)	118.7(18)
C(2D)-C(3D)-C(6D)	123.3(17)
C(4D)-C(3D)-C(6D)	118.0(16)
C(3D)-C(4D)-C(5D)	113.4(17)
N(4)-C(5D)-C(4D)	129.1(16)
C(7D)-C(6D)-C(3D)	177(2)
C(6D)-C(7D)-C(8D)	167(2)
C(9D)-C(8D)-C(13D)	125(2)
C(9D)-C(8D)-C(7D)	118.2(18)
C(13D)-C(8D)-C(7D)	117(2)
C(8D)-C(9D)-C(10D)	115(2)
C(11D)-C(10D)-C(9D)	126(3)
C(10D)-C(11D)-C(12D)	117(3)
C(11D)-C(12D)-C(13D)	123(3)
C(8D)-C(13D)-C(12D)	113(3)
C(1E)-N(5)-C(5E)	115.6(13)
C(1E)-N(5)-Re(5)	122.9(10)
C(5E)-N(5)-Re(5)	120.4(10)
N(5)-C(1E)-C(2E)	123.1(16)
C(3E)-C(2E)-C(1E)	120.0(18)
C(2E)-C(3E)-C(4E)	118.2(18)
C(2E)-C(3E)-C(6E)	125.8(19)
C(4E)-C(3E)-C(6E)	115.9(17)
C(5E)-C(4E)-C(3E)	118(2)
C(4E)-C(5E)-N(5)	123.9(18)
C(7E)-C(6E)-C(3E)	172(2)
C(6E)-C(7E)-C(8E)	176(2)
C(13E)-C(8E)-C(9E)	134(3)
C(13E)-C(8E)-C(7E)	114(3)
C(9E)-C(8E)-C(7E)	111(3)
C(8E)-C(9E)-C(10E)	122(3)
C(11E)-C(10E)-C(9E)	99(3)
C(12E)-C(11E)-C(10E)	146(4)
C(11E)-C(12E)-C(13E)	106(3)
C(8E)-C(13E)-C(12E)	112(3)
C(5F)-N(6)-C(1F1)	75(2)
C(5F)-N(6)-C(5F1)	56.3(19)
C(1F1)-N(6)-C(5F1)	112(2)
C(5F)-N(6)-C(1F)	117(2)
C(1F1)-N(6)-C(1F)	62(2)
C(5F1)-N(6)-C(1F)	99(2)
C(5F)-N(6)-Re(6)	122.6(17)
C(1F1)-N(6)-Re(6)	127.6(19)
C(5F1)-N(6)-Re(6)	118.8(18)
C(1F)-N(6)-Re(6)	120.3(16)
N(6)-C(1F)-C(2F)	120(3)
C(1F)-C(2F)-C(3F)	119(3)
C(3F)-C(4F)-C(5F)	125(3)
N(6)-C(5F)-C(4F)	126(3)
N(6)-C(1F1)-C(2F1)	125(4)
C(3F)-C(2F1)-C(1F1)	120(5)
C(5F1)-C(4F1)-C(3F)	116(4)
C(4F1)-C(5F1)-N(6)	129(4)
C(2F1)-C(3F)-C(4F)	75(3)
C(2F1)-C(3F)-C(6F)	123(3)
C(4F)-C(3F)-C(6F)	128(2)
C(2F1)-C(3F)-C(2F)	63(3)
C(4F)-C(3F)-C(2F)	111(2)
C(6F)-C(3F)-C(2F)	121.1(19)
C(2F1)-C(3F)-C(4F1)	116(3)
C(4F)-C(3F)-C(4F1)	59(2)
C(6F)-C(3F)-C(4F1)	121(2)
C(2F)-C(3F)-C(4F1)	93(2)
C(7F)-C(6F)-C(3F)	171(2)
C(6F)-C(7F)-C(8F)	177.6(19)
C(13F)-C(8F)-C(9F)	126(2)
C(13F)-C(8F)-C(7F)	115.1(19)
C(9F)-C(8F)-C(7F)	119.4(19)
C(8F)-C(9F)-C(10F)	118(2)
C(11F)-C(10F)-C(9F)	111(3)
C(10F)-C(11F)-C(12F)	141(3)
C(11F)-C(12F)-C(13F)	110(3)
C(8F)-C(13F)-C(12F)	115(2)

Résolution strcuturale de $[Re_6Se_8(py\text{-}C{\equiv}C\text{-}Ph\text{-}CO_2Me)_6](SbF_6)_2$



Empirical formula	C90 H66 F12 N6 O12 Re6 Sb2 Se8	
Formula weight	3643.87	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.197(3) Å	α= 65.69(3)°.
	b = 19.996(5) Å	β= 85.96(2)°.
	c = 22.030(7) Å	γ = 85.384(16)°.
Volume	5276(2) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.294 Mg/m^3	
Absorption coefficient	10.194 mm^{-1}	
F(000)	3352	
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	2.02 to 27.48°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -25<=k<=25, -28<=l<=28	
Reflections collected	125210	
Independent reflections	23914 [R(int) = 0.1373]	
Completeness to theta = 27.48°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	23914 / 0 / 796
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0999, wR2 = 0.2496
R indices (all data)	R1 = 0.2465, wR2 = 0.3610
Largest diff. peak and hole	3.539 and -3.320 e.Å^{-3}

Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^{2}x 10^3) for sad. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(10D)	-3340(20)	6134(17)	9204(16)	75(9)
C(12D)	-4300(20)	6311(19)	9386(17)	83(9)
C(13D)	-4660(30)	5790(20)	9992(19)	90(10)
C(11D)	-4100(20)	5269(19)	10409(18)	81(9)
O(1D)	-6240(20)	6536(17)	9810(20)	140(13)
O(2D)	-6060(30)	5680(30)	10750(20)	181(18)
C(14D)	-5730(50)	5980(40)	10100(40)	160(20)
C(15D)	-7150(90)	6430(70)	10490(60)	410(70)
O(2B)	12830(60)	-1160(40)	5510(20)	340(40)
O(1B)	12790(30)	-90(30)	4448(19)	260(30)
Re(1)	2854(1)	2520(1)	7691(1)	43(1)
Re(2)	4752(1)	2810(1)	7282(1)	46(1)
Re(3)	2668(1)	3675(1)	7980(1)	47(1)
Re(4)	4559(1)	3964(1)	7567(1)	48(1)
Re(5)	3281(1)	3816(1)	6780(1)	45(1)
Re(6)	4132(1)	2660(1)	8480(1)	45(1)
Se(1)	1482(2)	3522(1)	7210(1)	48(1)
Se(2)	2298(2)	2413(2)	8843(1)	50(1)
Se(3)	3493(2)	2686(1)	6536(1)	46(1)
Se(4)	5934(2)	2969(2)	8058(1)	53(1)
Se(5)	5114(2)	4076(2)	6413(1)	52(1)
Se(6)	3931(2)	3787(2)	8726(1)	55(1)
Se(7)	4293(2)	1579(1)	8166(1)	48(1)
Se(8)	3122(2)	4902(1)	7088(1)	53(1)
N(1A)	2793(14)	4497(11)	5784(10)	48(5)
C(1A)	3100(20)	5150(18)	5430(16)	73(8)
C(2A)	2150(30)	4280(20)	5480(20)	113(13)
C(3A)	2770(20)	5600(19)	4819(17)	81(9)
C(4A)	1720(30)	4680(20)	4860(20)	107(12)
C(5A)	2140(20)	5361(16)	4507(15)	65(7)
C(6A)	1840(20)	5771(19)	3841(18)	83(9)
C(7A)	1550(20)	6130(18)	3286(17)	75(9)
C(8A)	1300(19)	6548(15)	2579(13)	56(7)
C(9A)	1025(19)	7277(15)	2343(14)	61(7)
C(10A)	1280(20)	6186(19)	2159(16)	77(9)
C(11A)	710(20)	7625(17)	1697(15)	67(8)
C(12A)	970(20)	6547(18)	1540(16)	76(9)
C(13A)	685(19)	7275(15)	1305(13)	55(7)
C(14A)	370(30)	7610(20)	590(20)	90(11)
O(2A)	15(15)	8319(12)	447(10)	78(6)

O(1A)	430(20)	7351(14)	219(12)	105(8)
C(15A)	-310(30)	8680(20)	-250(20)	113(13)
N(1B)	6005(14)	2311(12)	6888(11)	58(6)
C(1B)	6660(20)	1773(16)	7289(15)	67(8)
C(2B)	6196(18)	2527(14)	6221(13)	52(6)
C(3B)	7480(20)	1494(16)	7043(15)	66(8)
C(4B)	6980(20)	2247(17)	5960(16)	75(9)
C(5B)	7670(20)	1681(16)	6382(15)	67(8)
C(6B)	8530(30)	1389(19)	6116(17)	86(10)
C(7B)	9230(20)	1104(17)	5884(15)	70(8)
C(8B)	10025(19)	781(15)	5673(13)	55(7)
C(9B)	10600(20)	202(17)	6128(16)	73(8)
C(10B)	10220(20)	993(17)	4989(16)	74(8)
C(11B)	11390(20)	-126(18)	5902(16)	76(9)
C(12B)	11050(30)	660(20)	4793(19)	93(10)
C(13B)	11560(20)	88(19)	5251(17)	79(9)
C(14B)	12540(50)	-370(40)	5070(40)	170(20)
N(1C)	4612(14)	1947(11)	9510(11)	52(5)
C(1C)	5230(20)	2179(16)	9792(14)	61(7)
C(2C)	4300(20)	1295(16)	9820(14)	64(7)
C(3C)	5530(20)	1822(17)	10423(15)	69(8)
C(4C)	4550(20)	832(16)	10487(14)	64(7)
C(5C)	5230(20)	1092(16)	10782(15)	67(8)
C(6C)	5532(18)	638(14)	11450(13)	51(6)
C(7C)	5680(20)	256(16)	12024(15)	66(8)
C(8C)	5810(20)	-230(16)	12693(14)	61(7)
C(10C)	5040(30)	-630(20)	13104(19)	96(11)
C(9C)	6720(30)	-420(20)	12977(18)	92(10)
C(11C)	6900(30)	-840(20)	13629(18)	93(11)
C(12C)	5140(30)	-1070(20)	13736(19)	93(11)
C(13C)	6070(20)	-1201(18)	13996(16)	76(9)
C(14C)	6240(30)	-1750(20)	14716(19)	88(10)
C(15C)	7130(80)	-2370(60)	15600(50)	350(50)
O(1C)	5540(30)	-2070(30)	15057(19)	198(18)
O(2C)	7130(20)	-1780(20)	14913(14)	175(17)
N(1D)	1455(15)	4218(12)	8404(11)	56(6)
C(1D)	1290(20)	3993(16)	9061(14)	60(7)
C(2D)	840(20)	4771(17)	8021(17)	75(8)
C(3D)	530(20)	4289(16)	9327(15)	66(8)
C(4D)	80(20)	5113(18)	8245(16)	77(9)
C(5D)	-110(20)	4860(16)	8916(14)	62(7)
C(6D)	-980(20)	5152(17)	9174(15)	68(8)
C(7D)	-1750(30)	5343(19)	9398(17)	84(10)
C(8D)	-2790(20)	5571(17)	9616(16)	70(8)
C(9D)	-3160(20)	5145(19)	10208(17)	80(9)
N(1E)	1844(12)	1672(10)	7779(10)	46(5)
C(1E)	1268(17)	1752(14)	7264(12)	49(6)
C(2E)	1637(18)	1086(14)	8319(13)	51(6)
C(3E)	590(20)	1255(16)	7286(15)	65(7)
C(4E)	973(17)	587(14)	8373(12)	47(6)
C(5E)	432(18)	647(14)	7852(12)	50(6)
C(6E)	-250(20)	134(16)	7912(14)	64(7)
C(7E)	-889(17)	-233(13)	7898(12)	44(6)
C(8E)	-1792(19)	-623(15)	7835(14)	57(7)
C(9E)	-2020(17)	-524(13)	7238(12)	47(6)
C(10E)	-2260(20)	-1133(17)	8389(16)	74(8)
C(11E)	-2830(30)	-900(20)	7130(19)	95(11)
C(12E)	-3040(20)	-1491(19)	8307(17)	82(9)
C(13E)	-3360(20)	-1350(18)	7688(17)	78(9)
C(14E)	-4260(30)	-1790(30)	7620(20)	110(13)

C(15E)	-5580(60)	-1800(40)	7010(40)	250(30)
O(1E)	-4680(20)	-2236(16)	8098(14)	136(12)
O(2E)	-4540(30)	-1530(20)	7025(16)	200(20)
N(1F)	5570(20)	4845(13)	7479(13)	69(8)
C(1F)	5180(20)	5390(30)	7660(20)	160(20)
C(2F)	6430(40)	4950(30)	7160(20)	190(30)
C(3F)	5810(30)	5920(20)	7690(20)	117(14)
C(4F)	6990(40)	5520(30)	7130(20)	132(17)
C(5F)	6820(20)	5920(20)	7430(20)	85(11)
C(6F)	7480(30)	6460(20)	7415(18)	87(10)
C(7F)	8080(30)	6870(20)	7489(18)	88(10)
C(8F)	8910(20)	7254(18)	7554(16)	75(9)
C(9F)	8970(30)	7252(18)	8156(17)	83(9)
C(10F)	9480(30)	7660(20)	7030(20)	105(12)
C(11F)	9770(30)	7540(20)	8310(20)	102(12)
C(12F)	10210(30)	8060(20)	7165(19)	97(11)
C(13F)	10380(20)	8048(15)	7755(14)	59(7)
C(14F)	11200(20)	8410(18)	7881(17)	71(8)
C(15F)	12060(30)	8650(20)	8690(20)	117(14)
O(1F)	11710(20)	8815(18)	7444(12)	157(15)
O(2F)	11297(17)	8281(14)	8492(13)	99(8)
Sb(1)	7582(2)	601(1)	9506(1)	73(1)
F(1)	6297(17)	819(15)	9221(17)	166(12)
F(2)	7606(19)	-300(17)	9500(20)	194(15)
F(3)	8120(30)	950(20)	8663(19)	238(19)
F(4)	8850(20)	390(20)	9720(30)	290(30)
F(5)	7590(19)	1449(14)	9592(15)	143(9)
F(6)	7110(40)	200(30)	10336(18)	280(20)
Sb(2)	514(4)	6375(2)	5919(2)	167(2)
F(7)	960(40)	5423(19)	6190(30)	280(20)
F(8)	170(50)	7280(20)	5760(30)	380(40)
F(9)	-670(30)	6100(30)	6220(30)	350(40)
F(10)	1840(40)	6530(30)	5680(30)	330(30)
F(11)	-40(70)	6420(50)	5160(30)	540(70)
F(12)	960(40)	6230(20)	6737(16)	280(30)

Bond lengths [Å] and angles [°]

C(10D)-C(8D)	1.32(4)	Re(2)-Se(3)	2.512(3)
C(10D)-C(12D)	1.36(4)	Re(2)-Se(7)	2.518(3)
C(12D)-C(13D)	1.39(5)	Re(2)-Se(4)	2.522(3)
C(13D)-C(11D)	1.29(4)	Re(2)-Se(5)	2.525(3)
C(13D)-C(14D)	1.46(7)	Re(2)-Re(6)	2.6090(17)
C(11D)-C(9D)	1.33(4)	Re(2)-Re(4)	2.6186(16)
O(1D)-C(14D)	1.21(7)	Re(2)-Re(5)	2.6229(16)
O(1D)-C(15D)	1.81(12)	Re(3)-N(1D)	2.23(2)
O(2D)-C(14D)	1.35(7)	Re(3)-Se(6)	2.506(3)
O(2B)-C(14B)	1.51(8)	Re(3)-Se(1)	2.510(3)
O(1B)-C(14B)	1.28(8)	Re(3)-Se(8)	2.517(3)
Re(1)-N(1E)	2.179(19)	Re(3)-Se(2)	2.517(3)
Re(1)-Se(7)	2.514(3)	Re(3)-Re(5)	2.6165(17)
Re(1)-Se(3)	2.517(3)	Re(3)-Re(4)	2.6206(15)
Re(1)-Se(2)	2.518(3)	Re(3)-Re(6)	2.6252(16)
Re(1)-Se(1)	2.522(3)	Re(4)-N(1F)	2.23(3)
Re(1)-Re(6)	2.6136(15)	Re(4)-Se(8)	2.511(3)
Re(1)-Re(5)	2.6181(18)	Re(4)-Se(6)	2.518(3)
Re(1)-Re(3)	2.6267(15)	Re(4)-Se(5)	2.519(3)
Re(1)-Re(2)	2.6281(14)	Re(4)-Se(4)	2.519(3)
Re(2)-N(1B)	2.17(2)	Re(4)-Re(5)	2.6180(15)

Re(4)-Re(6)	2.6309(18)
Re(5)-N(1A)	2.16(2)
Re(5)-Se(1)	2.516(2)
Re(5)-Se(3)	2.518(3)
Re(5)-Se(8)	2.518(3)
Re(5)-Se(5)	2.521(3)
Re(6)-N(1C)	2.23(2)
Re(6)-Se(6)	2.516(3)
Re(6)-Se(7)	2.516(3)
Re(6)-Se(2)	2.517(3)
Re(6)-Se(4)	2.521(3)
N(1A)-C(1A)	1.30(3)
N(1A)-C(2A)	1.31(4)
C(1A)-C(3A)	1.35(4)
C(2A)-C(4A)	1.40(5)
C(3A)-C(5A)	1.35(4)
C(4A)-C(5A)	1.40(5)
C(5A)-C(6A)	1.42(4)
C(6A)-C(7A)	1.21(4)
C(7A)-C(8A)	1.48(4)
C(8A)-C(9A)	1.36(4)
C(8A)-C(10A)	1.39(4)
C(9A)-C(11A)	1.38(4)
C(10A)-C(12A)	1.33(4)
C(11A)-C(13A)	1.32(4)
C(12A)-C(13A)	1.36(4)
C(13A)-C(14A)	1.51(4)
C(14A)-O(1A)	1.13(4)
C(14A)-O(2A)	1.37(4)
O(2A)-C(15A)	1.48(4)
N(1B)-C(2B)	1.36(3)
N(1B)-C(1B)	1.37(3)
C(1B)-C(3B)	1.35(4)
C(2B)-C(4B)	1.34(4)
C(3B)-C(5B)	1.35(4)
C(4B)-C(5B)	1.44(4)
C(5B)-C(6B)	1.44(4)
C(6B)-C(7B)	1.23(4)
C(7B)-C(8B)	1.35(4)
C(8B)-C(9B)	1.39(4)
C(8B)-C(10B)	1.40(4)
C(9B)-C(11B)	1.36(4)
C(10B)-C(12B)	1.37(4)
C(11B)-C(13B)	1.33(4)
C(12B)-C(13B)	1.35(4)
C(13B)-C(14B)	1.64(7)
N(1C)-C(1C)	1.28(3)
N(1C)-C(2C)	1.29(3)
C(1C)-C(3C)	1.35(4)
C(2C)-C(4C)	1.42(4)
C(3C)-C(5C)	1.42(4)
C(4C)-C(5C)	1.39(4)
C(5C)-C(6C)	1.44(4)
C(6C)-C(7C)	1.20(3)
C(7C)-C(8C)	1.41(4)
C(8C)-C(9C)	1.35(4)
C(8C)-C(10C)	1.37(4)
C(10C)-C(12C)	1.32(4)
C(9C)-C(11C)	1.36(4)
C(11C)-C(13C)	1.37(4)
C(12C)-C(13C)	1.35(4)
C(13C)-C(14C)	1.53(5)
C(14C)-O(1C)	1.20(4)
C(14C)-O(2C)	1.27(4)
C(15C)-O(2C)	1.50(10)
N(1D)-C(1D)	1.33(3)
N(1D)-C(2D)	1.33(3)
C(1D)-C(3D)	1.35(4)
C(2D)-C(4D)	1.35(4)
C(3D)-C(5D)	1.39(4)
C(4D)-C(5D)	1.36(4)
C(5D)-C(6D)	1.43(4)
C(6D)-C(7D)	1.20(4)
C(7D)-C(8D)	1.52(4)
C(8D)-C(9D)	1.32(4)
N(1E)-C(2E)	1.31(3)
N(1E)-C(1E)	1.36(3)
C(1E)-C(3E)	1.37(3)
C(2E)-C(4E)	1.34(3)
C(3E)-C(5E)	1.35(4)
C(4E)-C(5E)	1.35(3)
C(5E)-C(6E)	1.38(4)
C(6E)-C(7E)	1.17(3)
C(7E)-C(8E)	1.52(3)
C(8E)-C(9E)	1.30(3)
C(8E)-C(10E)	1.37(4)
C(9E)-C(11E)	1.45(4)
C(10E)-C(12E)	1.36(4)
C(11E)-C(13E)	1.37(4)
C(12E)-C(13E)	1.37(4)
C(13E)-C(14E)	1.58(5)
C(14E)-O(1E)	1.20(5)
C(14E)-O(2E)	1.27(5)
C(15E)-O(2E)	1.52(7)
N(1F)-C(2F)	1.28(4)
N(1F)-C(1F)	1.35(6)
C(1F)-C(3F)	1.42(5)
C(2F)-C(4F)	1.37(5)
C(3F)-C(5F)	1.41(5)
C(4F)-C(5F)	1.23(5)
C(5F)-C(6F)	1.44(4)
C(6F)-C(7F)	1.24(4)
C(7F)-C(8F)	1.43(4)
C(8F)-C(10F)	1.33(5)
C(8F)-C(9F)	1.33(4)
C(9F)-C(11F)	1.37(4)
C(10F)-C(12F)	1.42(5)
C(11F)-C(13F)	1.46(4)
C(12F)-C(13F)	1.32(4)
C(13F)-C(14F)	1.45(4)
C(14F)-O(1F)	1.18(4)
C(14F)-O(2F)	1.27(4)
C(15F)-O(2F)	1.48(5)
Sb(1)-F(6)	1.76(4)
Sb(1)-F(4)	1.75(2)
Sb(1)-F(5)	1.78(2)
Sb(1)-F(1)	1.81(2)
Sb(1)-F(2)	1.81(3)
Sb(1)-F(3)	1.81(3)
Sb(2)-F(9)	1.70(4)

Sb(2)-F(8)	1.72(3)
Sb(2)-F(10)	1.80(4)
Sb(2)-F(7)	1.81(3)
Sb(2)-F(11)	1.84(5)
Sb(2)-F(12)	1.84(3)
C(8D)-C(10D)-C(12D)	121(3)
C(10D)-C(12D)-C(13D)	114(3)
C(11D)-C(13D)-C(12D)	124(4)
C(11D)-C(13D)-C(14D)	126(4)
C(12D)-C(13D)-C(14D)	110(4)
C(13D)-C(11D)-C(9D)	118(4)
C(14D)-O(1D)-C(15D)	96(6)
O(1D)-C(14D)-O(2D)	110(6)
O(1D)-C(14D)-C(13D)	130(6)
O(2D)-C(14D)-C(13D)	114(6)
N(1E)-Re(1)-Se(7)	91.6(5)
N(1E)-Re(1)-Se(3)	92.9(5)
Se(7)-Re(1)-Se(3)	89.35(9)
N(1E)-Re(1)-Se(2)	90.9(5)
Se(7)-Re(1)-Se(2)	90.31(9)
Se(3)-Re(1)-Se(2)	176.23(9)
N(1E)-Re(1)-Se(1)	91.9(5)
Se(7)-Re(1)-Se(1)	176.53(9)
Se(3)-Re(1)-Se(1)	90.53(9)
Se(2)-Re(1)-Se(1)	89.59(9)
N(1E)-Re(1)-Re(6)	134.3(5)
Se(7)-Re(1)-Re(6)	58.74(7)
Se(3)-Re(1)-Re(6)	118.09(7)
Se(2)-Re(1)-Re(6)	58.71(6)
Se(1)-Re(1)-Re(6)	118.43(7)
N(1E)-Re(1)-Re(5)	135.7(5)
Se(7)-Re(1)-Re(5)	118.59(7)
Se(3)-Re(1)-Re(5)	58.69(7)
Se(2)-Re(1)-Re(5)	118.38(8)
Se(1)-Re(1)-Re(5)	58.58(7)
Re(6)-Re(1)-Re(5)	89.96(5)
N(1E)-Re(1)-Re(3)	134.4(5)
Se(7)-Re(1)-Re(3)	118.85(7)
Se(3)-Re(1)-Re(3)	118.52(8)
Se(2)-Re(1)-Re(3)	58.54(7)
Se(1)-Re(1)-Re(3)	58.31(7)
Re(6)-Re(1)-Re(3)	60.12(4)
Re(5)-Re(1)-Re(3)	59.85(4)
N(1E)-Re(1)-Re(2)	135.9(5)
Se(7)-Re(1)-Re(2)	58.60(7)
Se(3)-Re(1)-Re(2)	58.39(6)
Se(2)-Re(1)-Re(2)	118.39(7)
Se(1)-Re(1)-Re(2)	118.55(7)
Re(6)-Re(1)-Re(2)	59.70(4)
Re(5)-Re(1)-Re(2)	59.99(4)
Re(3)-Re(1)-Re(2)	89.75(4)
N(1B)-Re(2)-Se(3)	93.2(6)
N(1B)-Re(2)-Se(7)	91.8(6)
Se(3)-Re(2)-Se(7)	89.38(9)
N(1B)-Re(2)-Se(4)	90.2(6)
Se(3)-Re(2)-Se(4)	176.66(9)
Se(7)-Re(2)-Se(4)	90.55(9)
N(1B)-Re(2)-Se(5)	91.5(6)
Se(3)-Re(2)-Se(5)	89.72(9)
Se(7)-Re(2)-Se(5)	176.63(9)
Se(4)-Re(2)-Se(5)	90.16(10)
N(1B)-Re(2)-Re(6)	134.0(6)
Se(3)-Re(2)-Re(6)	118.46(7)
Se(7)-Re(2)-Re(6)	58.75(7)
Se(4)-Re(2)-Re(6)	58.84(7)
Se(5)-Re(2)-Re(6)	119.04(8)
N(1B)-Re(2)-Re(4)	133.7(6)
Se(3)-Re(2)-Re(4)	118.61(7)
Se(7)-Re(2)-Re(4)	119.17(8)
Se(4)-Re(2)-Re(4)	58.66(7)
Se(5)-Re(2)-Re(4)	58.62(7)
Re(6)-Re(2)-Re(4)	60.43(5)
N(1B)-Re(2)-Re(5)	136.1(6)
Se(3)-Re(2)-Re(5)	58.69(7)
Se(7)-Re(2)-Re(5)	118.25(7)
Se(4)-Re(2)-Re(5)	118.57(8)
Se(5)-Re(2)-Re(5)	58.61(7)
Re(6)-Re(2)-Re(5)	89.96(5)
Re(4)-Re(2)-Re(5)	59.93(4)
N(1B)-Re(2)-Re(1)	136.2(6)
Se(3)-Re(2)-Re(1)	58.59(6)
Se(7)-Re(2)-Re(1)	58.44(6)
Se(4)-Re(2)-Re(1)	118.69(8)
Se(5)-Re(2)-Re(1)	118.42(7)
Re(6)-Re(2)-Re(1)	59.87(4)
Re(4)-Re(2)-Re(1)	90.08(4)
Re(5)-Re(2)-Re(1)	59.81(4)
N(1D)-Re(3)-Se(6)	90.3(5)
N(1D)-Re(3)-Se(1)	93.0(5)
Se(6)-Re(3)-Se(1)	176.68(9)
N(1D)-Re(3)-Se(8)	90.7(6)
Se(6)-Re(3)-Se(8)	90.24(10)
Se(1)-Re(3)-Se(8)	90.00(9)
N(1D)-Re(3)-Se(2)	92.7(6)
Se(6)-Re(3)-Se(2)	89.69(9)
Se(1)-Re(3)-Se(2)	89.87(9)
Se(8)-Re(3)-Se(2)	176.57(9)
N(1D)-Re(3)-Re(5)	135.4(6)
Se(6)-Re(3)-Re(5)	118.75(8)
Se(1)-Re(3)-Re(5)	58.74(6)
Se(8)-Re(3)-Re(5)	58.71(7)
Se(2)-Re(3)-Re(5)	118.47(8)
N(1D)-Re(3)-Re(4)	133.1(5)
Se(6)-Re(3)-Re(4)	58.79(7)
Se(1)-Re(3)-Re(4)	118.72(7)
Se(8)-Re(3)-Re(4)	58.46(7)
Se(2)-Re(3)-Re(4)	118.76(7)
Re(5)-Re(3)-Re(4)	59.99(4)
N(1D)-Re(3)-Re(6)	134.8(6)
Se(6)-Re(3)-Re(6)	58.67(7)
Se(1)-Re(3)-Re(6)	118.44(7)
Se(8)-Re(3)-Re(6)	118.65(7)
Se(2)-Re(3)-Re(6)	58.56(7)
Re(5)-Re(3)-Re(6)	89.75(5)
Re(4)-Re(3)-Re(6)	60.20(4)
N(1D)-Re(3)-Re(1)	136.8(5)
Se(6)-Re(3)-Re(1)	118.35(8)
Se(1)-Re(3)-Re(1)	58.75(7)
Se(8)-Re(3)-Re(1)	118.61(8)

Se(2)-Re(3)-Re(1)	58.57(7)
Re(5)-Re(3)-Re(1)	59.91(5)
Re(4)-Re(3)-Re(1)	90.07(5)
Re(6)-Re(3)-Re(1)	59.69(4)
N(1F)-Re(4)-Se(8)	90.8(6)
N(1F)-Re(4)-Se(6)	92.5(6)
Se(8)-Re(4)-Se(6)	90.12(10)
N(1F)-Re(4)-Se(5)	91.2(6)
Se(8)-Re(4)-Se(5)	89.87(10)
Se(6)-Re(4)-Se(5)	176.25(9)
N(1F)-Re(4)-Se(4)	92.4(6)
Se(8)-Re(4)-Se(4)	176.86(9)
Se(6)-Re(4)-Se(4)	89.45(10)
Se(5)-Re(4)-Se(4)	90.35(10)
N(1F)-Re(4)-Re(5)	134.3(6)
Se(8)-Re(4)-Re(5)	58.77(7)
Se(6)-Re(4)-Re(5)	118.24(7)
Se(5)-Re(4)-Re(5)	58.75(6)
Se(4)-Re(4)-Re(5)	118.86(8)
N(1F)-Re(4)-Re(2)	135.3(6)
Se(8)-Re(4)-Re(2)	118.88(7)
Se(6)-Re(4)-Re(2)	118.05(8)
Se(5)-Re(4)-Re(2)	58.84(7)
Se(4)-Re(4)-Re(2)	58.76(7)
Re(5)-Re(4)-Re(2)	60.12(4)
N(1F)-Re(4)-Re(3)	134.6(6)
Se(8)-Re(4)-Re(3)	58.72(7)
Se(6)-Re(4)-Re(3)	58.34(7)
Se(5)-Re(4)-Re(3)	118.67(7)
Se(4)-Re(4)-Re(3)	118.56(8)
Re(5)-Re(4)-Re(3)	59.93(4)
Re(2)-Re(4)-Re(3)	90.09(5)
N(1F)-Re(4)-Re(6)	136.1(6)
Se(8)-Re(4)-Re(6)	118.68(8)
Se(6)-Re(4)-Re(6)	58.45(7)
Se(5)-Re(4)-Re(6)	118.43(8)
Se(4)-Re(4)-Re(6)	58.58(7)
Re(5)-Re(4)-Re(6)	89.59(5)
Re(2)-Re(4)-Re(6)	59.60(4)
Re(3)-Re(4)-Re(6)	59.99(4)
N(1A)-Re(5)-Se(1)	92.0(5)
N(1A)-Re(5)-Se(3)	92.3(5)
Se(1)-Re(5)-Se(3)	90.64(9)
N(1A)-Re(5)-Se(8)	91.1(5)
Se(1)-Re(5)-Se(8)	89.84(9)
Se(3)-Re(5)-Se(8)	176.54(9)
N(1A)-Re(5)-Se(5)	91.0(5)
Se(1)-Re(5)-Se(5)	176.92(10)
Se(3)-Re(5)-Se(5)	89.67(9)
Se(8)-Re(5)-Se(5)	89.66(9)
N(1A)-Re(5)-Re(3)	134.9(5)
Se(1)-Re(5)-Re(3)	58.52(7)
Se(3)-Re(5)-Re(3)	118.87(8)
Se(8)-Re(5)-Re(3)	58.68(7)
Se(5)-Re(5)-Re(3)	118.76(8)
N(1A)-Re(5)-Re(1)	135.5(5)
Se(1)-Re(5)-Re(1)	58.80(7)
Se(3)-Re(5)-Re(1)	58.65(7)
Se(8)-Re(5)-Re(1)	118.91(8)
Se(5)-Re(5)-Re(1)	118.95(8)
Re(3)-Re(5)-Re(1)	60.24(5)
N(1A)-Re(5)-Re(4)	134.2(5)
Se(1)-Re(5)-Re(4)	118.60(8)
Se(3)-Re(5)-Re(4)	118.40(7)
Se(8)-Re(5)-Re(4)	58.49(7)
Se(5)-Re(5)-Re(4)	58.68(7)
Re(3)-Re(5)-Re(4)	60.08(4)
Re(1)-Re(5)-Re(4)	90.32(5)
N(1A)-Re(5)-Re(2)	135.0(5)
Se(1)-Re(5)-Re(2)	118.97(8)
Se(3)-Re(5)-Re(2)	58.45(6)
Se(8)-Re(5)-Re(2)	118.43(7)
Se(5)-Re(5)-Re(2)	58.76(7)
Re(3)-Re(5)-Re(2)	90.09(5)
Re(1)-Re(5)-Re(2)	60.19(4)
Re(4)-Re(5)-Re(2)	59.95(4)
N(1C)-Re(6)-Se(6)	92.4(5)
N(1C)-Re(6)-Se(7)	91.0(5)
Se(6)-Re(6)-Se(7)	176.59(10)
N(1C)-Re(6)-Se(2)	90.5(5)
Se(6)-Re(6)-Se(2)	89.47(9)
Se(7)-Re(6)-Se(2)	90.28(9)
N(1C)-Re(6)-Se(4)	92.7(5)
Se(6)-Re(6)-Se(4)	89.45(9)
Se(7)-Re(6)-Se(4)	90.61(9)
Se(2)-Re(6)-Se(4)	176.72(10)
N(1C)-Re(6)-Re(2)	135.2(5)
Se(6)-Re(6)-Re(2)	118.49(8)
Se(7)-Re(6)-Re(2)	58.83(7)
Se(2)-Re(6)-Re(2)	119.15(7)
Se(4)-Re(6)-Re(2)	58.86(7)
N(1C)-Re(6)-Re(1)	133.6(5)
Se(6)-Re(6)-Re(1)	118.48(8)
Se(7)-Re(6)-Re(1)	58.66(6)
Se(2)-Re(6)-Re(1)	58.74(7)
Se(4)-Re(6)-Re(1)	119.27(8)
Re(2)-Re(6)-Re(1)	60.43(4)
N(1C)-Re(6)-Re(3)	134.5(5)
Se(6)-Re(6)-Re(3)	58.30(7)
Se(7)-Re(6)-Re(3)	118.83(7)
Se(2)-Re(6)-Re(3)	58.57(7)
Se(4)-Re(6)-Re(3)	118.31(8)
Re(2)-Re(6)-Re(3)	90.20(5)
Re(1)-Re(6)-Re(3)	60.19(4)
N(1C)-Re(6)-Re(4)	136.3(5)
Se(6)-Re(6)-Re(4)	58.53(7)
Se(7)-Re(6)-Re(4)	118.77(8)
Se(2)-Re(6)-Re(4)	118.38(8)
Se(4)-Re(6)-Re(4)	58.50(7)
Re(2)-Re(6)-Re(4)	59.96(5)
Re(1)-Re(6)-Re(4)	90.13(5)
Re(3)-Re(6)-Re(4)	59.81(4)
Re(3)-Se(1)-Re(5)	62.75(7)
Re(3)-Se(1)-Re(1)	62.94(7)
Re(5)-Se(1)-Re(1)	62.62(7)
Re(6)-Se(2)-Re(3)	62.87(7)
Re(6)-Se(2)-Re(1)	62.55(7)
Re(3)-Se(2)-Re(1)	62.90(7)
Re(2)-Se(3)-Re(1)	63.01(7)
Re(2)-Se(3)-Re(5)	62.86(7)

Re(1)-Se(3)-Re(5)	62.66(7)
Re(4)-Se(4)-Re(6)	62.93(7)
Re(4)-Se(4)-Re(2)	62.59(7)
Re(6)-Se(4)-Re(2)	62.31(6)
Re(4)-Se(5)-Re(5)	62.58(7)
Re(4)-Se(5)-Re(2)	62.54(7)
Re(5)-Se(5)-Re(2)	62.63(7)
Re(3)-Se(6)-Re(6)	63.03(7)
Re(3)-Se(6)-Re(4)	62.88(7)
Re(6)-Se(6)-Re(4)	63.02(8)
Re(1)-Se(7)-Re(6)	62.60(7)
Re(1)-Se(7)-Re(2)	62.96(7)
Re(6)-Se(7)-Re(2)	62.42(7)
Re(4)-Se(8)-Re(3)	62.82(7)
Re(4)-Se(8)-Re(5)	62.74(7)
Re(3)-Se(8)-Re(5)	62.61(7)
C(1A)-N(1A)-C(2A)	114(3)
C(1A)-N(1A)-Re(5)	123.9(19)
C(2A)-N(1A)-Re(5)	122(2)
N(1A)-C(1A)-C(3A)	125(3)
N(1A)-C(2A)-C(4A)	129(4)
C(1A)-C(3A)-C(5A)	120(3)
C(2A)-C(4A)-C(5A)	113(4)
C(3A)-C(5A)-C(4A)	119(3)
C(3A)-C(5A)-C(6A)	124(3)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	118(3)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	178(4)
C(6A)-C(7A)-C(8A)	174(3)
C(9A)-C(8A)-C(10A)	119(3)
C(9A)-C(8A)-C(7A)	121(3)
C(10A)-C(8A)-C(7A)	120(3)
C(8A)-C(9A)-C(11A)	118(3)
C(12A)-C(10A)-C(8A)	120(3)
C(13A)-C(11A)-C(9A)	122(3)
C(10A)-C(12A)-C(13A)	121(3)
C(11A)-C(13A)-C(12A)	120(3)
C(11A)-C(13A)-C(14A)	126(3)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	114(3)
O(1A)-C(14A)-O(2A)	124(4)
O(1A)-C(14A)-C(13A)	128(4)
O(2A)-C(14A)-C(13A)	108(3)
C(14A)-O(2A)-C(15A)	110(3)
C(2B)-N(1B)-C(1B)	116(2)
C(2B)-N(1B)-Re(2)	121.8(16)
C(1B)-N(1B)-Re(2)	122.6(19)
C(3B)-C(1B)-N(1B)	123(3)
N(1B)-C(2B)-C(4B)	124(3)
C(5B)-C(3B)-C(1B)	123(3)
C(2B)-C(4B)-C(5B)	121(3)
C(3B)-C(5B)-C(6B)	123(3)
C(3B)-C(5B)-C(4B)	114(3)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	122(3)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	175(4)
C(6B)-C(7B)-C(8B)	175(3)
C(7B)-C(8B)-C(9B)	121(3)
C(7B)-C(8B)-C(10B)	119(3)
C(9B)-C(8B)-C(10B)	120(3)
C(11B)-C(9B)-C(8B)	119(3)
C(12B)-C(10B)-C(8B)	118(3)
C(13B)-C(11B)-C(9B)	119(3)
C(13B)-C(12B)-C(10B)	120(4)
C(11B)-C(13B)-C(12B)	123(3)
C(11B)-C(13B)-C(14B)	113(4)
C(12B)-C(13B)-C(14B)	124(4)
O(1B)-C(14B)-O(2B)	121(6)
O(1B)-C(14B)-C(13B)	112(6)
O(2B)-C(14B)-C(13B)	123(7)
C(1C)-N(1C)-C(2C)	119(3)
C(1C)-N(1C)-Re(6)	119.9(19)
C(2C)-N(1C)-Re(6)	120.9(18)
N(1C)-C(1C)-C(3C)	126(3)
N(1C)-C(2C)-C(4C)	123(3)
C(1C)-C(3C)-C(5C)	117(3)
C(5C)-C(4C)-C(2C)	117(3)
C(4C)-C(5C)-C(6C)	119(3)
C(4C)-C(5C)-C(3C)	118(3)
C(6C)-C(5C)-C(3C)	123(3)
C(7C)-C(6C)-C(5C)	173(3)
C(6C)-C(7C)-C(8C)	176(3)
C(9C)-C(8C)-C(10C)	113(3)
C(9C)-C(8C)-C(7C)	123(3)
C(10C)-C(8C)-C(7C)	123(3)
C(12C)-C(10C)-C(8C)	124(4)
C(8C)-C(9C)-C(11C)	127(4)
C(9C)-C(11C)-C(13C)	115(3)
C(10C)-C(12C)-C(13C)	119(4)
C(12C)-C(13C)-C(11C)	121(3)
C(12C)-C(13C)-C(14C)	122(3)
C(11C)-C(13C)-C(14C)	117(3)
O(1C)-C(14C)-O(2C)	126(4)
O(1C)-C(14C)-C(13C)	119(4)
O(2C)-C(14C)-C(13C)	115(3)
C(14C)-O(2C)-C(15C)	105(5)
C(1D)-N(1D)-C(2D)	116(2)
C(1D)-N(1D)-Re(3)	121.3(17)
C(2D)-N(1D)-Re(3)	122(2)
N(1D)-C(1D)-C(3D)	122(3)
N(1D)-C(2D)-C(4D)	125(3)
C(1D)-C(3D)-C(5D)	120(3)
C(2D)-C(4D)-C(5D)	118(3)
C(4D)-C(5D)-C(3D)	118(3)
C(4D)-C(5D)-C(6D)	120(3)
C(3D)-C(5D)-C(6D)	122(3)
C(7D)-C(6D)-C(5D)	174(3)
C(6D)-C(7D)-C(8D)	173(3)
C(9D)-C(8D)-C(10D)	121(3)
C(9D)-C(8D)-C(7D)	118(3)
C(10D)-C(8D)-C(7D)	121(3)
C(8D)-C(9D)-C(11D)	121(3)
C(2E)-N(1E)-C(1E)	112(2)
C(2E)-N(1E)-Re(1)	126.6(17)
C(1E)-N(1E)-Re(1)	120.7(16)
N(1E)-C(1E)-C(3E)	124(2)
N(1E)-C(2E)-C(4E)	126(2)
C(5E)-C(3E)-C(1E)	121(3)
C(2E)-C(4E)-C(5E)	122(2)
C(6E)-C(5E)-C(3E)	124(3)
C(6E)-C(5E)-C(4E)	122(2)
C(3E)-C(5E)-C(4E)	115(2)
C(7E)-C(6E)-C(5E)	172(3)

C(6E)-C(7E)-C(8E)	173(3)
C(9E)-C(8E)-C(10E)	121(3)
C(9E)-C(8E)-C(7E)	117(2)
C(10E)-C(8E)-C(7E)	121(3)
C(8E)-C(9E)-C(11E)	121(3)
C(8E)-C(10E)-C(12E)	119(3)
C(13E)-C(11E)-C(9E)	116(3)
C(10E)-C(12E)-C(13E)	122(3)
C(11E)-C(13E)-C(12E)	120(3)
C(11E)-C(13E)-C(14E)	120(3)
C(12E)-C(13E)-C(14E)	119(3)
O(1E)-C(14E)-O(2E)	126(4)
O(1E)-C(14E)-C(13E)	122(4)
O(2E)-C(14E)-C(13E)	111(4)
C(14E)-O(2E)-C(15E)	110(4)
C(2F)-N(1F)-C(1F)	116(3)
C(2F)-N(1F)-Re(4)	124(2)
C(1F)-N(1F)-Re(4)	119(2)
N(1F)-C(1F)-C(3F)	122(3)
N(1F)-C(2F)-C(4F)	119(4)
C(1F)-C(3F)-C(5F)	116(4)
C(5F)-C(4F)-C(2F)	128(4)
C(4F)-C(5F)-C(6F)	125(3)
C(4F)-C(5F)-C(3F)	114(4)
C(6F)-C(5F)-C(3F)	120(3)
C(7F)-C(6F)-C(5F)	172(4)
C(6F)-C(7F)-C(8F)	170(4)
C(10F)-C(8F)-C(9F)	123(4)
C(10F)-C(8F)-C(7F)	122(3)
C(9F)-C(8F)-C(7F)	115(3)
C(8F)-C(9F)-C(11F)	122(4)
C(8F)-C(10F)-C(12F)	115(4)
C(9F)-C(11F)-C(13F)	117(3)
C(13F)-C(12F)-C(10F)	127(4)
C(12F)-C(13F)-C(14F)	124(3)
C(12F)-C(13F)-C(11F)	115(3)
C(14F)-C(13F)-C(11F)	120(3)
O(1F)-C(14F)-O(2F)	123(3)
O(1F)-C(14F)-C(13F)	122(3)
O(2F)-C(14F)-C(13F)	115(3)
C(14F)-O(2F)-C(15F)	121(3)
F(6)-Sb(1)-F(4)	94(3)
F(6)-Sb(1)-F(5)	88.4(19)
F(4)-Sb(1)-F(5)	91.0(13)
F(6)-Sb(1)-F(1)	90(2)
F(4)-Sb(1)-F(1)	175(2)
F(5)-Sb(1)-F(1)	91.0(12)
F(6)-Sb(1)-F(2)	87(2)
F(4)-Sb(1)-F(2)	86.2(13)
F(5)-Sb(1)-F(2)	174.6(17)
F(1)-Sb(1)-F(2)	92.1(12)
F(6)-Sb(1)-F(3)	176(2)
F(4)-Sb(1)-F(3)	83(2)
F(5)-Sb(1)-F(3)	95.0(15)
F(1)-Sb(1)-F(3)	92.4(19)
F(2)-Sb(1)-F(3)	89.4(18)
F(9)-Sb(2)-F(8)	93(3)
F(9)-Sb(2)-F(10)	171(3)
F(8)-Sb(2)-F(10)	95(3)
F(9)-Sb(2)-F(7)	89(2)
F(8)-Sb(2)-F(7)	171(3)
F(10)-Sb(2)-F(7)	82(2)
F(9)-Sb(2)-F(11)	80(3)
F(8)-Sb(2)-F(11)	94(4)
F(10)-Sb(2)-F(11)	104(3)
F(7)-Sb(2)-F(11)	94(4)
F(9)-Sb(2)-F(12)	94(3)
F(8)-Sb(2)-F(12)	90(2)
F(10)-Sb(2)-F(12)	82(3)
F(7)-Sb(2)-F(12)	82(2)
F(11)-Sb(2)-F(12)	173(2)

Abréviations

ACN : Acétonitrile

AIM : Atoms In Molecules

Bco : bicyclo[2,2,2]octane

BDT-TTP : 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidène)-1,3,4,6-tétrathiapentalène

BEDT-TTF : bis(éthylènedithio)-tétrathiafulvalène

BrTETBr : 5,5''-dibromo-3',4'-éthylènedioxy-2,2' :5',2''-terthiophène

CB : Chlorobenzène

CCM : Chromatographie sur couche mince

CSD : Cambridge Structural Database

DBU : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

DFT : Density Functional Theory

DIA *:* diiodoacétylène

DIB : diiodobenzène

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

EDT-TTF : éthylènedithio-tétrathiafulvalène

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

IMPT : InterMolecular Perturbation Theory

LiHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de lithium

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

mnt : 1,2-dicyanoethylenedithiolate

NIS : N-iodosuccinimide

p-BIA : 9,10-bis(iodoéthynyl)anthracène

p-BIB *: p*-bis(iodo-éthynyl)benzène

Ph : phényl

Py : pyridine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

SHG : Second Harmonic Generation

TBA : tétrabutylammonium

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TFBIB : 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(iodo-éthynylbenzène)

THF : tétrahdrofurane

TIE : tétraiodoéthylène

TMS : triméthylsilyl

TTF : Tétrathiafulvalène

BIBco : 1,4-bis(iodo-éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane

T.A : température ambiante

La chimie des formes moléculaires électro et photo-actives de chalcogénures à clusters octaédriques de Re(III) est un domaine frontière au carrefour des matériaux hybrides organiques/inorganiques et de la chimie du solide.

La première partie de ce travail de thèse concerne l'utilisation du cluster $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ comme nœud octaédrique pour orienter l'organisation de la structure étendue de sels de radicaux cations de dérivés du tétrathiafulvalène (TTF). Les groupements cyano sont connus en ingénierie cristalline pour leur aptitude à diriger les structures cristallines par le biais de liaisons halogène directionnelles $CN^{-}\cdots I$. Ces liaisons faibles ont été mises en œuvre dans un sel de radical cation ternaire, où une molécule organique neutre di-halogénée joue le rôle d'espaceur entre deux clusters. L'organisation de la structure anionique du sel peut modifier les propriétés électroniques du matériau. Ce résultat a conduit à synthétiser d'autres espaceurs polyhalogénés et à les engager dans des expériences d'électrocristallisation.

La seconde partie de ce travail est, pour une part, consacrée à l'exploration de la réactivité des formes moléculaires $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ vis-à-vis de ligands acétylénures. Cette approche est motivée par le débat actuel sur la nature de la structure électronique de ces formes moléculaires. D'autre part, la réactivité établie de ce cluster avec des dérivés de la pyridine nous a conduits à développer de nouveaux ligands fonctionnels basés sur ce motif. La fonctionnalisation des ligands confère au cluster de nouvelles propriétés qui dépendent de la nature du groupement terminal.

Mots-clés : Cluster de rhénium, Conducteurs Moléculaires, Liaison halogène, Sels de radicaux cations, Electrocristallisation, Ligand pyridines fonctionnelles.

The chemistry of octahedral rhenium chalcogenide molecular cluster is a field at the crossroads of organic/inorganic hybrid materials and solid state chemistry. These compounds are known for their electronic and photo-active properties.

The first part of this work is concerned with the use of $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ as an octahedral nanonode in order to direct the extended structure of radical cation salts based on tetrathiafulvalene (TTF) derivatives, also exploiting the ability of cyanide groups to direct crystal structures through directional $CN^{-}\cdots I$ halogen bonds. The efficiency of these weak bonds is evidenced in a ternary radical cation salt where a neutral dihalogenated organic molecule acts as a spacer between two clusters. The anionic structural organization of the salt affects the electronic properties of the material. Further to this result, synthesis of other dihalogenated spacers has been carried out followed by electrocristallization experiments.

The second part of this work is, in the one hand, dedicated to the exploration of the molecular form $[Re_6Se_8(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ reactivity towards acetylenide. This approach takes part to the current debate concerning the nature of the electronic structure of these clusters. In another hand, we consider the well known reactivity of pyridine derivatives towards the former cluster to investigate new functional ligands based on this moiety. Ligand functionalization confers novel interesting properties to the cluster, depending on the nature of the terminal group.

Key words: Rhenium cluster, Molecular conductors, Halogen Bond, Radical cation salts, Electrocrystallization, Functionalized pyridine ligands.