

Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse asymétrique

Précurseurs électroactifs chiraux basés sur le motif tétrathiafulvalène-oxazoline (TTF-OX)

Narcis Avarvari

Résumé Cet article présente la synthèse et la caractérisation structurale de dérivés chiraux tétrathiafulvalène-oxazolines, en insistant sur quelques éléments clés. Ces dérivés sont préparés principalement pour servir comme précurseurs de matériaux conducteurs chiraux, dans lesquels l'influence de la chiralité sur les propriétés de conductivité sera discutée. D'autre part, certains de ces composés peuvent être utilisés comme ligands dans des complexes de métaux de transition actifs dans des réactions catalytiques.

Mots-clés Matériaux moléculaires, chiralité, tétrathiafulvalènes, oxazolines, ligands P,N.

Abstract Chirality and tetrathiafulvalenes: chiral molecular conductors and electroactive ligands based on tetrathiafulvalene-oxazolines (TTF-OX)

The synthesis and structural characterisation of chiral tetrathiafulvalene-oxazolines derivatives are presented, with an emphasis on several key features. These compounds are prepared mainly as precursors for conducting chiral materials, in which the influence of the chirality on the conducting properties will be discussed. Besides, some of these derivatives can be used as ligands for transition metals based catalysts.

Keywords Molecular materials, chirality, tetrathiafulvalenes, oxazolines, P,N ligands.

Le concept de chiralité est présent dans de nombreux domaines de la chimie, dont la catalyse homogène et la science des matériaux. Si l'importance de la catalyse asymétrique en tant qu'outil pour la synthèse des composés énantiomériquement purs ou enrichis n'est plus à rappeler [1], la mise en évidence de l'influence de la chiralité sur les propriétés physiques des matériaux moléculaires – tels le magnétisme ou la conductivité – constitue un défi plus récent. Ceci fait partie de la recherche très active sur les matériaux moléculaires multifonctionnels, une direction de grand intérêt actuellement dans la science des matériaux, qui a pour objectif d'associer au moins deux propriétés physiques différentes dans le même matériau [2]. De manière générale, dans ce type de matériaux, il y a coexistence ou synergie entre les propriétés physiques, ce qu'il est souvent difficile voire impossible d'obtenir dans le cas des solides minéraux classiques. La synergie entre les propriétés peut s'avérer intéressante dans la perspective de créer des matériaux modulables, dans lesquels l'application de *stimuli* externes au niveau d'une propriété entraîne la modification de l'autre propriété et *vice versa*. Au cas où les deux propriétés coexistent dans des sous-réseaux indépendants au sein d'un matériau, la combinaison de propriétés telles la supraconductivité* et le ferromagnétisme peut s'envisager. La stratégie moléculaire offre de ce point de vue l'avantage de pouvoir choisir à loisir les sous-réseaux que l'on souhaite assembler et retrouver dans le matériau final, à partir de briques moléculaires convenablement élaborées et préparées par des étapes de synthèse organique, organométallique, de coordination... À cet égard, de

nombreux travaux ont été dédiés aux conducteurs magnétiques, dans lesquels le réseau conducteur est formé par des donneurs dérivés du tétrathiafulvalène (TTF, *figure 1*) et la partie magnétique assurée par des anions complexes métalliques pourvus de propriétés magnétiques [2-3]. Une direction plus récente dans ce domaine des matériaux

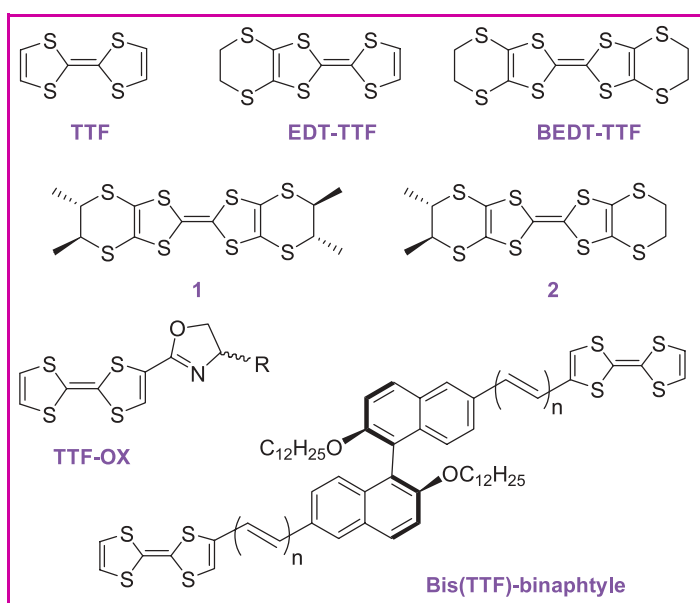


Figure 1 - Quelques tétrathiafulvalènes.
BEDT : bis(éthylènedithio), OX : oxazoline, TTF : tétrathiafulvalène.

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont expliqués ci-dessous.

DFT (abréviation du terme anglais « density functional theory », théorie de la fonctionnelle de la densité) : c'est l'une des méthodes les plus utilisées de nos jours en chimie et physique pour le calcul quantique de la structure électronique (surtout de l'état fondamental) des atomes, molécules ou solides. Selon cette théorie, dont le formalisme a été établi dans les années 60 par P. Hohenberg, W. Kohn (prix Nobel de chimie 1998) et L. Sham mais dont l'utilisation a connu une véritable explosion dans les années 90, les propriétés d'un système multiélectronique peuvent être déterminées en utilisant la densité électronique comme quantité de base, ce qui implique l'écriture des observables d'un système (par exemple l'énergie) sous la forme de fonctionnelles (fonctions d'une autre fonction) de la densité électronique.

Electrocristallisation : méthode électrolytique pour la croissance cristalline d'espèces électroactives qui peuvent soit s'oxyder, soit se réduire en espèces radicalaires chargées ou neutres, qui, dans certaines conditions de concentration, solvant, température et densité de courant, précipitent ou cristallisent sur les électrodes et/ou dans la solution. En général, les expériences d'électrocristallisation pour les dérivés du tétrathiafulvalène (TTF, *figure 1*) sont menées en mode galvanostatique (intensité de courant contrôlée) par application d'un courant constant faible de l'ordre du micro-ampère. Dans ces expériences, l'**électrolyte support**, qui a le rôle à la fois d'assurer la conductivité ionique dans la cellule et de fournir le contre ion du sel radicalaire, est le plus souvent introduit sous forme de sels de tétraalkylammonium ou tétraphénylphosphonium solubles dans les solvants organiques utilisés pour solubiliser le précurseur électroactif.

Spintronique, appelée aussi électronique de spin : technologie basée sur l'utilisation des propriétés quantiques du spin des

électrons, présentant les deux états d'énergie « up » et « down », dans le but de stocker des informations. L'une des applications les plus connues concerne la magnétorésistance géante, effet utilisé dans les têtes de lecture des disques durs des ordinateurs.

Structure de bande : en physique des solides, une structure électronique de bande décrit les zones d'énergie permises ou interdites pour les électrons. Dans le cas des matériaux, la connaissance de leur structure de bande permet de comprendre les propriétés électroniques et optiques. Le formalisme des bandes d'énergie peut être facilement compris si on considère dans un solide une très grande collection d'atomes ou molécules en interaction qui conduira à un très grand nombre d'orbitales moléculaires, issues des combinaisons linéaires respectives, de telle manière que la différence d'énergie entre deux orbitales consécutives sera infiniment petite. Ainsi, on pourra considérer que ces orbitales forment une bande continue d'énergie plutôt que des niveaux discrets. Les intervalles d'énergie qui ne contiennent pas d'orbitales constituent les zones interdites de la bande (« band gap » en anglais).

Supraconducteur : matériau qui présente le phénomène de **supraconductivité**, dont les caractéristiques principales sont l'absence de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon (effet Meissner), entraînant l'expulsion des champs magnétiques extérieurs. Plusieurs théories, dont la plus commune est basée sur un couplage des électrons en paire (paires de Cooper), se sont développées pour expliquer la supraconductivité dans diverses classes de matériaux. Des applications très intéressantes dans plusieurs domaines tels les électroaimants supraconducteurs ou le stockage de l'énergie ont vu le jour, et les efforts continus vers l'obtention de supraconducteurs à haute température critique (T_c , température en dessous de laquelle le matériau passe dans l'état supraconducteur) amèneront certainement d'autres applications dans l'avenir, en particulier dans le domaine de l'énergie.

moléculaires multifonctionnels est constituée par les conducteurs chiraux [4], dont un des intérêts majeurs est l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope [5]. Cet effet, mis en évidence expérimentalement par Rikken *et al.* dans le cas des nanotubes de carbone chiraux [6], traduit la synergie entre la conductivité, mesurée dans un champ magnétique parallèle à la direction du courant, et la chiralité, ayant pour conséquence de très faibles différences entre les valeurs de résistivité de deux conducteurs de configurations absolues opposées et du conducteur racémique correspondant. Malgré la faible amplitude de cet effet, qui fait de son observation expérimentale un vrai défi, son possible intérêt dans le domaine de la spintronique a été évoqué [5b]. La question de l'influence de la chiralité sur les propriétés de conduction des sels à base de TTF a été abordée par Dunitz dès les années 80 par la synthèse du dérivé S,S,S,S-tétraméthyle-BEDT-TTF (BEDT : bis(éthylène)dithio) (**1**) optiquement pur (*figure 1*) [7] et la préparation de sels de radicaux cation de ce donneur [8]. Zambounis *et al.* ont montré que le sel de perchlorate du dérivé diméthyle-BEDT-TTF (**2**) énantiomériquement pur (*figure 1*) devenait supraconducteur* en dessous de 2 K [9], tandis que les sels de PF₆⁻ du même isomère (S,S)-**2**, mais aussi celui de la forme racémique, étaient des semi-conducteurs [10].

À partir de ces premiers résultats, beaucoup d'autres TTF chiraux ont été décrits dans la littérature, pour la plupart des BEDT-TTF fonctionnalisés sur les atomes de carbone du pont éthylène, comme dans les composés **1** et **2**. Cette famille de BEDT-TTF chiraux, avec les diverses méthodes de préparation, a été discutée récemment par Wallis *et al.* [11]. Dans d'autres dérivés, la chiralité a été introduite par le biais

d'un fragment binaphtyle [12], ou bien un cycle oxazoline [13]. Ces derniers composés, qui sont des TTF-oxazolines (TTF-OX, *figure 1*), ont été utilisés uniquement en tant que ligands chiraux pour la réaction catalytique de substitution allylique nucléophile, avec des résultats assez moyens en termes d'efficacité et induction chirale. Il est intéressant de noter que les dérivés TTF-OX étaient *a priori* de bons candidats pour la préparation de sels de radicaux cations conducteurs chiraux, car il est probable que le cycle oxazoline adopte une conformation coplanaire par rapport au fragment TTF, en faveur d'un bon empilement des molécules à l'état solide, condition nécessaire au développement de propriétés de conduction électronique. La stratégie complémentaire pour la préparation des sels conducteurs, consistant en l'utilisation d'un donneur achiral et un anion énantiomériquement pur, a été également exploitée, comme dans le sel semi-conducteur du BEDT avec l'anion chiral (L)-tartrate antimonate [Sb₂(L-tart)₂]²⁻, décrit par Coronado *et al.* [14]. À noter que, parmi tous les sels conducteurs décrits, il n'y avait aucune série complète, comportant les deux sels énantiomères ainsi que le racémique, afin de pouvoir comparer leurs propriétés de conductivité. Mise à part l'éventuelle détection de l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope, il peut y avoir des différences d'organisation à l'état solide entre les formes énantiomériquement pures et la forme racémique, car dans les cristaux de cette dernière, les deux énantiomères peuvent éventuellement occuper le même site cristallographique, engendrant ainsi un désordre structural qui ne peut pas se produire dans les structures cristallines des énantiomères purs. Cette maîtrise de l'ordre peut

s'avérer importante car il a été montré que la conductivité des matériaux moléculaires est fortement influencée par les différentes sources de désordre présentes dans la structure cristalline [15].

Tétrathiafulvalène-oxazolines (TTF-OX) et dérivés : synthèse et structures cristallines

Les deux stratégies envisageables pour l'introduction contrôlée de la chiralité dans les sels à base de TTF reposent donc soit sur l'utilisation d'un TTF chiral, soit d'un anion chiral, comme évoqué précédemment, la combinaison des deux étant toujours possible. La voie du dérivé TTF chiral, bien que plus contraignante d'un point de vue synthétique, présente l'avantage de pouvoir associer le donneur optiquement pur avec toute une gamme d'anions chiraux ou achiraux d'une part, et d'avoir l'information chirale relativement proche de la partie électroactive d'autre part. Ainsi, nous avons décidé de synthétiser des donneurs chiraux comme précurseurs de conducteurs moléculaires, mais qui puissent servir en même temps comme ligands pour la préparation de complexes métalliques actifs en catalyse homogène ou ayant des propriétés magnétiques. À cet effet, nous avons envisagé la synthèse de dérivés EDT-TTF-OX **3** (figure 2), dans lesquels la partie électroactive TTF comporte les deux atomes de soufre additionnels du pont éthylènedithio (EDT) afin de favoriser davantage les interactions intermoléculaires dans le solide, et la partie chirale est assurée par un cycle oxazoline, qui est susceptible d'adopter un arrangement coplanaire avec le fragment TTF, et donc de ne pas empêcher l'empilement des donneurs oxydés à l'état solide. En même temps, il est possible de tirer parti des propriétés coordinantes de l'atome d'azote du cycle oxazoline, en l'associant éventuellement avec une autre fonction ligand placée sur l'atome de carbone adjacent au cycle oxazoline, comme dans les dérivés EDT-TTF-thiométhyle-oxazolines **4** ou EDT-TTF-phosphino-oxazolines (EDT-TTF-PHOX) **5**.

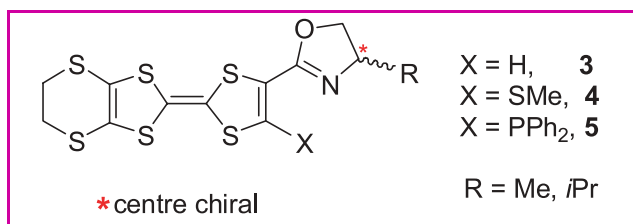


Figure 2 - EDT-TTF-oxazolines et dérivés.

Les dérivés **3** [16] et **4** [17] sont synthétisés en deux étapes en faisant réagir les chlorures d'acides correspondants, préparés à partir des fragments convenablement choisis, avec les aminoalcools souhaités (figure 3). Nous avons décidé d'utiliser comme aminoalcools soit l'alaninol (R = Me, série **3a-5a**), afin d'avoir un minimum d'encombrement stérique pour favoriser au maximum les interactions intermoléculaires dans le solide, soit le valinol (R = *i*Pr, série **3b-5b**), afin d'assurer une bonne protection stérique dans le cas des ligands pour la catalyse énantiosélective.

À partir des dérivés EDT-TTF-OX **3**, une réaction de lithiation au lithium-diisopropylamide de sodium (LDA) suivie par un piégeage à la diphenyl-chlorophosphine (PPh₂Cl) permet d'obtenir les phosphino-oxazolines correspondantes **5**

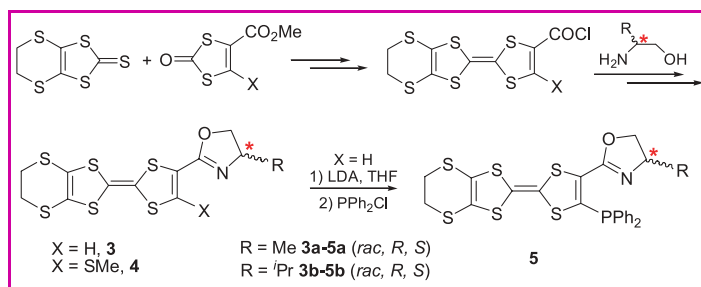


Figure 3 - Synthèse des EDT-TTF-oxazolines et dérivés.

LDA : lithium-diisopropylamide de sodium, PPh₂Cl : diphenyl-chlorophosphine.

[16a, 18]. La chiralité de tous ces dérivés est parfaitement contrôlée et imposée par la nature de l'ainoalcool, car les deux énantiomères mais également le mélange racémique peuvent être utilisés.

Les structures cristallines des séries des dérivés **3** et **4** ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Comme attendu, les donneurs énantiomériquement purs cristallisent dans des groupes d'espace non centrosymétriques, alors que pour les mélanges racémiques, des groupes d'espace centrosymétriques sont observés. Une première remarque intéressante concerne la différence entre les modes d'empilement des dérivés **3a** (Me) et **3b** (*i*Pr). Le changement du substituant R entraîne en effet des modifications substantielles dans l'arrangement des molécules à l'état solide car les (*rac*)-**3a**, (*S*)-**3a** et (*R*)-**3a** adoptent un empilement en chevrons, tandis que les (*rac*)-**3b**, (*S*)-**3b** et (*R*)-**3b** s'organisent en dimères presque perpendiculaires les uns aux autres (figure 4).

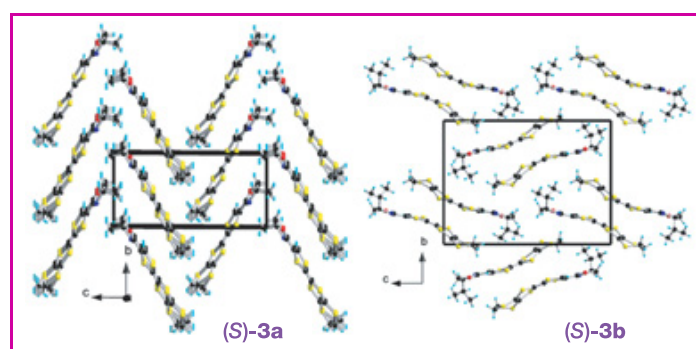


Figure 4 - Empilement de donneurs dans les structures cristallines de (*S*)-**3a** (Me) et (*S*)-**3b** (*i*Pr).

Dans toutes les structures cristallines des précurseurs EDT-TTF-OX **3** [16b], l'angle dièdre entre l'unité TTF et le cycle oxazoline s'approche de 0°, et il y a donc pratiquement coplanarité entre les deux fragments, avec une conformation de type *s-trans* si on tient compte de la disposition relative des doubles liaisons C7=C8 et C9=N1 par rapport à la simple liaison C7-C9. Cependant, on peut très bien imaginer que la conformation *s-cis* (figure 5) est assez proche en énergie.

La question de la stabilité relative des deux conformères s'est avérée être particulièrement intéressante dans le cas des dérivés EDT-TTF-SMe-OX **4** pour lesquels nous avons envisagé la possibilité de l'établissement d'interactions 1,5 non covalentes [19] entre l'atome d'oxygène ou l'atome d'azote du cycle oxazoline et le groupement SMe adjacent (figure 5). Ce type d'interactions, même si cela n'avait jamais été discuté dans le cas des TTF, peut jouer un rôle important en chimie supramoléculaire en tant qu'outil d'ingénierie cristalline [20]. Ainsi, les structures cristallines des dérivés

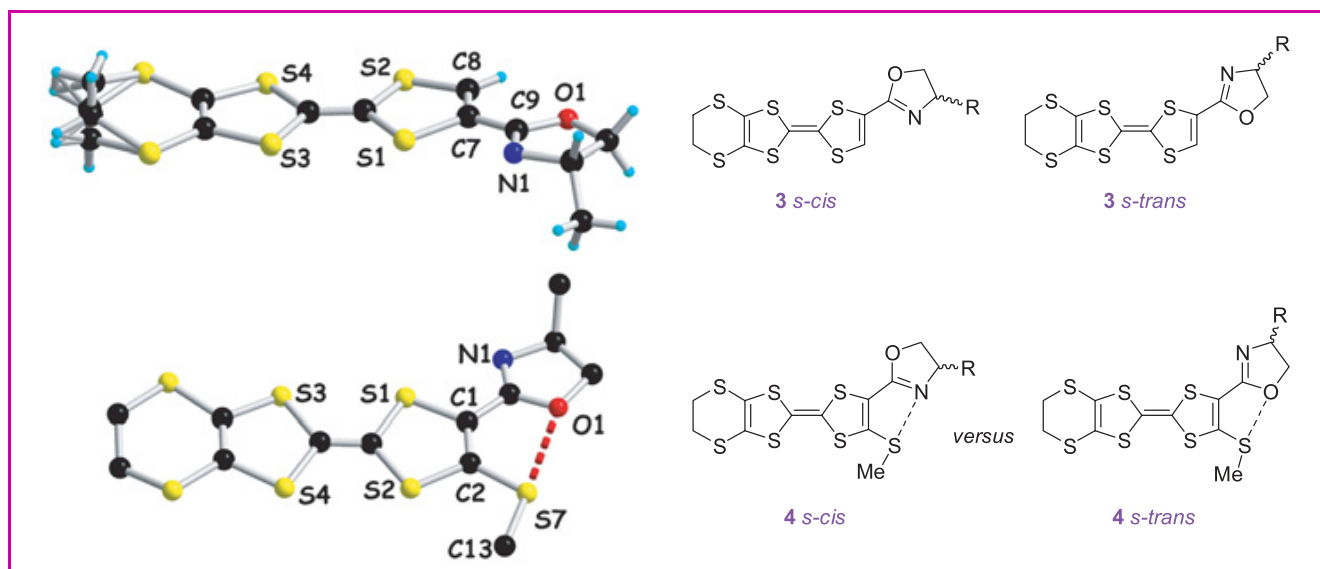


Figure 5 - Conformation *s-trans* de (S)-**3a** dans le cristal et conformères *s-cis* et *s-trans* possibles de **3** (en haut) ; conformères *s-cis* et *s-trans* possibles de **4** avec établissement d'interactions 1,5 non covalentes et conformation *s-trans* de (S)-**4a** dans le cristal, avec la mise en évidence de l'interaction 1,5 MeS...O (en bas).

neutres **4** montrent l'existence d'une interaction 1,5 MeS...O, caractérisée par une distance courte S...O (2,87 Å dans le dérivé (S)-**4a**) et une colinéarité du motif MeS...O, avec un arrangement quasiment plan du cycle oxazoline et du groupe SMe par rapport au TTF, dans une conformation *s-trans* (figure 5) [17].

Les calculs théoriques au niveau DFT*, effectués sur le composé modèle TTF-SMe-oxazoline achiral (figure 6), montrent que les deux conformations *s-trans* et *s-cis* correspondent à des géométries thermodynamiquement stables, ayant la même énergie à la précision des calculs près. L'analyse détaillée des orbitales moléculaires permet de mettre en évidence les interactions non covalentes N...S ou O...S de type paire libre (np_x) – orbitale antiliante σ^*_{S-C} (np : paire libre p ; X = N, O), par exemple dans les orbitales HOMO-13 (*s-trans*) et HOMO-9 (*s-cis*) (figure 6) (HOMO correspond à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (en anglais : « highest occupied molecular orbital », alors que HOMO- n représente la n -ième orbitale occupée en dessous de la HOMO). On observe en effet un recouvrement entre la paire libre de l'oxygène (*s-trans*) ou azote (*s-cis*) avec la contribution orbitale antiliante de la liaison S–Me.

Ces interactions non covalentes stabilisent les conformations planes ; cependant, les énergies relatives des géométries caractérisées par des interactions N...S et O...S étant équivalentes, il paraît difficile de favoriser l'une plutôt que l'autre.

Les séries **3-5** constituent de nouveaux donneurs chiraux, munis également de propriétés de coordination. Nous avons par la suite engagé les donneurs **3a** et **4a** dans des expériences d'électrocristallisation* [21] afin d'obtenir des sels de radicaux cations conducteurs, tandis que les séries **4b** et **5b** ont été surtout étudiées en tant que ligands pour des réactions catalytiques.

Chiralité, désordre structural et influence sur la conductivité

Une information importante qui se dégage de la discussion structurale précédente sur les précurseurs neutres concerne leurs conformations globales planes, car on peut ainsi espérer avoir le même comportement dans les sels des radicaux cations correspondants. Des calculs théoriques confirment cette hypothèse [17]. Comme une des méthodes les plus efficaces de préparation de sels de radicaux cations à base de TTF est l'électrocristallisation*, nous l'avons appliquée surtout dans le cas des donneurs **3a** et **4a** car ils comportent un minimum d'encombrement stérique avec le substituant Me sur le cycle oxazoline. Ainsi, l'électrocristallisation des EDT-TTF-OX **3a** (*rac*), (*R*), (*S*) en présence de l'électrolyte support* (TBA)⁺(AsF₆)⁻ a conduit à la première série complète de conducteurs moléculaires chiraux [22]. En effet, il s'agit de sels à valence mixte formulés (**3a**)₂AsF₆, cristallisés sous forme d'aiguilles noires à partir de solutions des donneurs **3a** dans le CH₂Cl₂ (figure 7).

Le sel racémique [(*rac*)-**3a**]₂AsF₆ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace centrosymétrique *P*-1, avec une molécule de donneur en position générale et l'anion situé sur un centre d'inversion. Le cycle oxazoline est pratiquement coplanaire avec le TTF et désordonné sur deux positions correspondant aux deux énantiomères *R* (50 %) et *S* (50 %), qui se trouvent donc sur le même site cristallographique en conformations *s-trans* et *s-cis* respectivement.

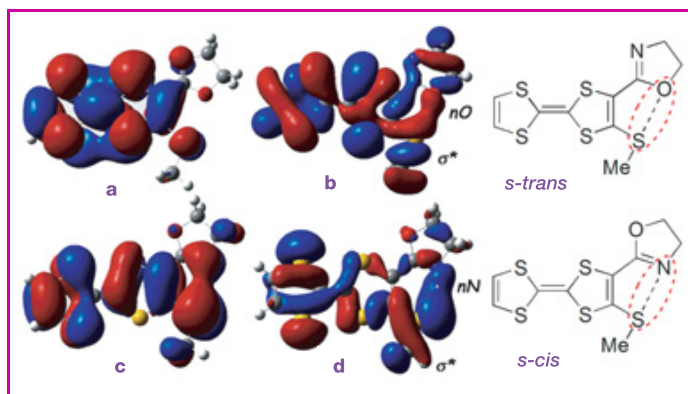
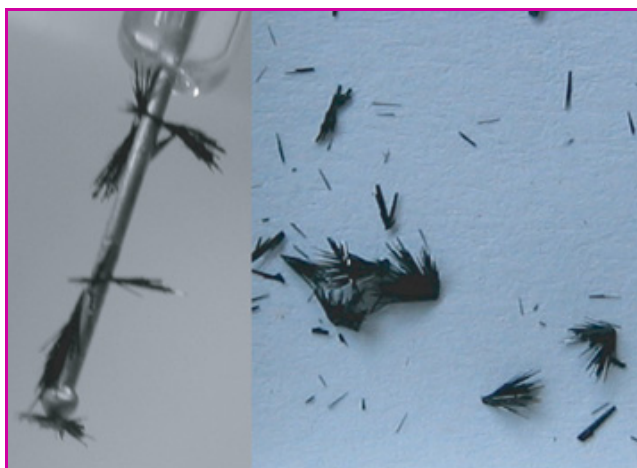
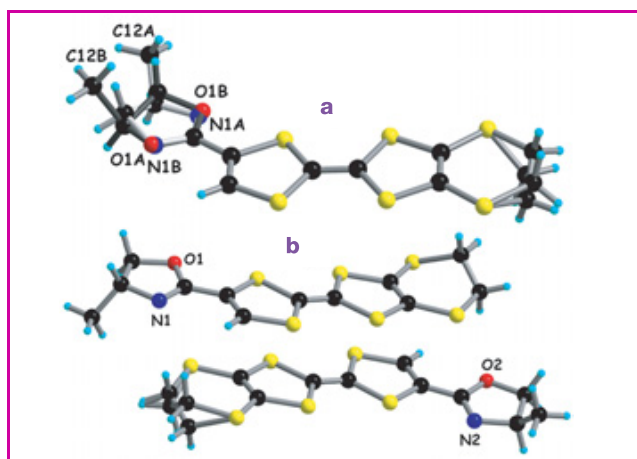


Figure 6 - Orbitales moléculaires du TTF-SMe-OX : *s-trans* HOMO (a) et HOMO-13 (b) ; *s-cis* HOMO-1 (c) et HOMO-9 (d).

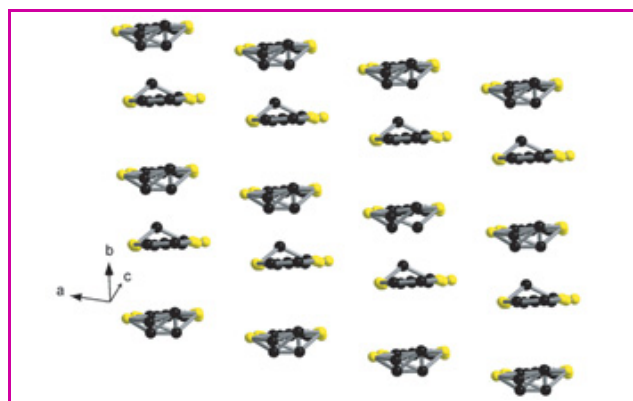
Les deux conformations correspondantes sont représentées, avec une mise en évidence des interactions non covalentes illustrées par le recouvrement orbitalaire $nX \cdots \sigma^*_{S-C}$ (X = O, N).

Figure 7 - Cristaux de $(3a)_2AsF_6$.

Les deux sels énantiomériquement purs $[(R)-3a]_2AsF_6$ et $[(S)-3a]_2AsF_6$ sont isostructuraux et cristallisent toujours dans le système triclinique, mais groupe d'espace non centrosymétrique chiral $P1$, avec deux molécules de donneurs indépendantes dans la maille. Les paramètres structuraux, à l'exception du groupe d'espace, sont identiques au sel racémique. Bien entendu, les deux molécules indépendantes correspondent au même énantiomère, sous les deux conformations *s-trans* et *s-cis* (figure 8).

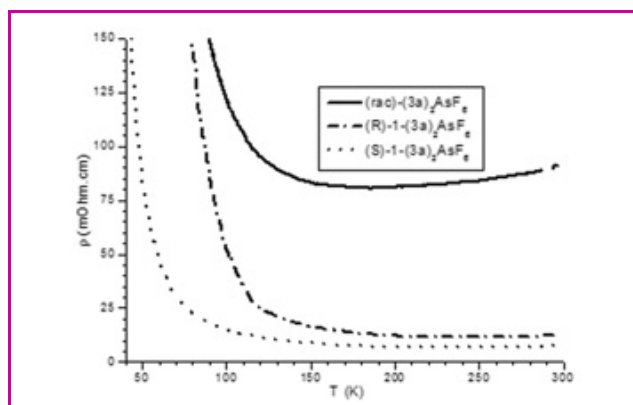
Figure 8 - Structure cristalline de $[(rac)-3a]_2AsF_6$ (oxazoline en gris clair : énantiomère *R*, en gris foncé : énantiomère *S*) (a) et $[(R)-3a]_2AsF_6$ (b).

Il est important de remarquer la différence entre le sel racémique, dans lequel il existe un désordre structural au niveau des donneurs, et les sels énantiomériquement purs parfaitement ordonnés en ce qui concerne la partie oxazoline. L'organisation des donneurs dans le solide est similaire pour les trois sels, avec formation de colonnes de donneurs dans la direction *b*, en interaction latérale dans la direction *a*. Dans les piles de donneurs, séparées les unes des autres par des couches d'anions AsF_6^- dans la direction *c*, il y a une alternance tête-bêche des molécules, avec un recouvrement décalé (figure 9). Il s'agit globalement d'un arrangement structural de type β , souvent rencontré dans les sels conducteurs à base de BEDT-TTF [23]. Le calcul des structures de bandes* montre des dispersions et surfaces de Fermi ouvertes identiques pour les trois sels. Comme attendu dans ce type d'arrangement, les interactions les plus fortes s'établissent au long des chaînes dans la direction *b*,

Figure 9 - Plans β dans la structure de $[(R)-3a]_2AsF_6$.

alors que les interactions latérales dans la direction *a* sont nettement plus faibles, ce qui confère un caractère *quasi* unidimensionnel à ces conducteurs.

Les mesures de conductivité sur monocristal montrent des comportements de type métallique pour les trois sels jusqu'à environ 200 K, température à partir de laquelle les composés passent dans un régime semi-conducteur. Cependant, une différence importante entre le sel racémique et les deux sels énantiomériquement purs a été observée, car la conductivité à température ambiante pour le racémique est de 11 S.cm^{-1} , alors que pour les deux énantiomères, elle est de 100 S.cm^{-1} , donc un ordre de grandeur supérieure (figure 10).

Figure 10 - Courbes de résistivité (inverse de la conductivité) sur monocristal de la série $[3a]_2AsF_6$.

Comme nous venons de le voir, les structures cristallines au niveau de l'empilement des donneurs et les structures électroniques pour les trois composés sont identiques, la seule différence étant le désordre structural présent dans le sel racémique et absent dans les sels énantiomériquement purs. Nous pouvons ainsi attribuer la différence entre les valeurs absolues de conductivité au désordre structural, ce qui représente un résultat important car il démontre le rôle de la pureté énantiomérique dans le contrôle du désordre structural, et implicitement l'influence sur les propriétés de conductivité.

Sels de TTF-SMe-OX : modulation de la stœchiométrie donneur/anion par le solvant d'électrocristallisation

Nous avons vu précédemment que des interactions non covalentes $S \cdots O$ intramoléculaires s'établissent dans les

dérivés neutres TTF-SMe-OX **4a-b**, conduisant à des configurations planes à l'état solide. Il nous a semblé intéressant d'étudier ce type d'interactions également dans les sels des radicaux cations correspondants. Les expériences d'électrocrystallisation* menées sur le donneur (*rac*)-**4a** ont conduit à une série de trois sels cristallins, avec le même dianion $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, ayant des stœchiométries différentes selon le solvant utilisé [17]. Ainsi dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le sel $[(rac)\text{-4a}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ a été obtenu, dans lequel les molécules de donneur sont totalement oxydées et présentent des interactions non covalentes $\text{S}\cdots\text{O}$. Dans la structure cristalline de ce sel, il y a formation de dimères forts de TTF centrosymétriques, ce qui implique le plus souvent un caractère isolant car il y a appariement des électrons au sein du dimère. Par contre, l'utilisation de l'acétonitrile (MeCN) a conduit à la formation d'un sel formulé $[(rac)\text{-4a}]_6[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$, comportant trois molécules de TTF indépendantes **A**, **B** et **C** dans l'unité asymétrique. L'analyse détaillée des longueurs de liaison permet d'attribuer des charges formelles $\rho = +0,5$ pour les donneurs **A** et **C**, qui seraient dans un état de valence mixte, tandis que les molécules **B** seraient neutres. Ce sel peut donc être reformulé comme $[(\text{A})_2^+(\text{B})^0(\text{C})_2^+(\text{B})^0][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, car on observe effectivement l'arrangement des donneurs dans des colonnes, à l'intérieur desquelles des dimères à valence mixte $(\text{A})_2^+$ et $(\text{C})_2^+$ sont séparés par des molécules neutres **B** (figure 11).

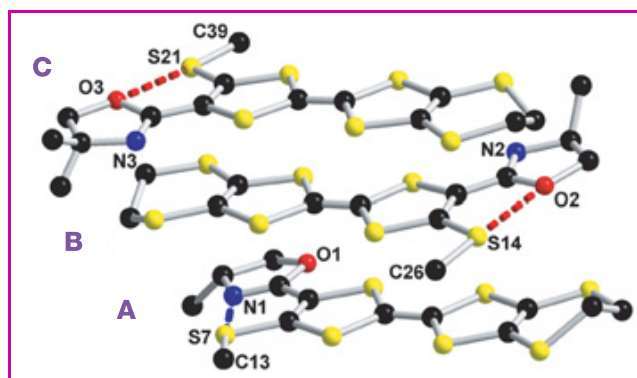


Figure 11 - Vue des trois molécules de TTF indépendantes dans la structure cristalline de $[(rac)\text{-4a}]_6[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.

Distances et angles caractérisant les interactions non covalentes : **A** $\text{N}(1)\cdots\text{S}(7)$ 2,94 Å, $\text{N}(1)\cdots\text{S}(7)\text{-Me}$ 177,1° ; **B** $\text{O}(2)\cdots\text{S}(14)$ 2,93 Å, $\text{O}(2)\cdots\text{S}(14)\text{-Me}$ 176,5° ; **C** $\text{O}(3)\cdots\text{S}(21)$ 2,87 Å, $\text{O}(3)\cdots\text{S}(21)\text{-Me}$ 174,5°. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Pour la première fois dans cette série, on observe dans le cas des donneurs **A** une conformation *s-cis* avec une distance courte $\text{N}\cdots\text{S}$ de 2,94 Å, alors que les donneurs **B** et **C** se trouvent en conformation *s-trans* avec des distances courtes $\text{O}\cdots\text{S}$. Les mesures de conductivité sur monocristal pour ce sel démontrent un caractère semi-conducteur. Enfin, lorsque nous avons utilisé un mélange de $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ en tant que solvant d'électrocrystallisation, un troisième sel formulé $[(rac)\text{-4a}]_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ a été obtenu. Cette fois-ci, il y a deux molécules indépendantes **A** et **B** dans l'unité asymétrique qui se trouvent en conformation *s-cis* (**A**) et *s-trans* (**B**) et forment des dimères à valence mixte, permettant ainsi la formulation de ce sel comme $[(\text{A})_2^+(\text{B})_2^+][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Les mesures de conductivité combinées avec les calculs de structure de bande* montrent également un comportement semi-conducteur pour ce matériau. À travers ces trois sels de radicaux cations, nous avons illustré l'impact des interactions non covalentes, spécifiques au système TTF-SMe-OX, et des conditions

d'électrocrystallisation sur l'arrangement structural des donneurs, déterminant par la suite pour les propriétés physiques des nouveaux matériaux.

TTF-phosphino-oxazolines (TTF-PHOX) : ligands électroactifs pour la catalyse homogène énantiosélective

L'objectif principal lié à la synthèse de la série de TTF-phosphino-oxazolines (TTF-PHOX) **5a-b** consistait en l'utilisation de ces ligands chélatants électroactifs dans des réactions catalytiques énantiosélectives. En dehors de l'aspect efficacité catalytique en soi (conversion, excès énantiomérique), ce qui nous semblait intéressant d'étudier avec ces ligands était l'influence de leur état d'oxydation sur la réaction catalysée, tel que cela a été abordé dans quelques cas [24]. La difficulté principale dans une telle étude est reliée aux processus redox et aux transferts électroniques intramoléculaires qui pourraient avoir lieu entre le ligand à base de TTF à l'état neutre ou oxydé et le métal aux divers états d'oxydation, tel qu'il apparaît au cours du processus catalytique. De manière générale, on peut considérer que la densité électronique et la sphère de coordination d'un centre métallique peuvent varier selon l'état d'oxydation du ligand électroactif si la communication entre les deux centres est efficace. Mais avant toute étude de cette nature, nous avons testé nos ligands TTF-PHOX dans deux processus catalytiques, à savoir la réaction de substitution nucléophile allylique, aussi connue sous le nom de réaction de Tsuji-Trost [25], et la réaction d'hydrogénation d'imines, deux cas dans lesquels les ligands PHOX ont démontré leur efficacité (figure 12).

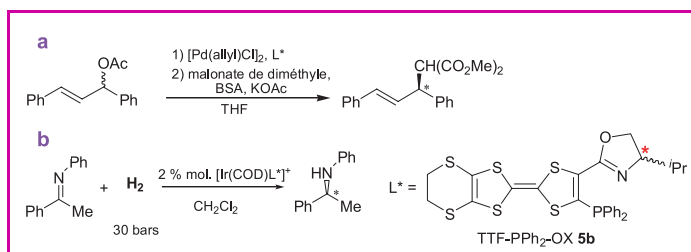


Figure 12 - Alkylation allylique asymétrique (a) et hydrogénation d'imines (b) avec les ligands TTF-PHOX **5b**.

BSA : bis(triméthylsilyl)acétamide, COD : cycloocta-1,5-diène, KOAc : acétate de potassium.

Pour ce qui est de la substitution nucléophile allylique, nous avons choisi un système standard, comportant le substrat acétate de 1,3-diphénylprop-1-ène, le complexe dimère de Pd(II) $[\text{Pd}(\pi\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ en tant que précurseur du catalyseur et le malonate de diméthyle à partir duquel l'anion malonate, le nucléophile de la réaction, est généré au fur et à mesure par l'action de l'acétate de potassium (KOAc) et du bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA) (figure 12 ; rapport ligand L/Pd 1,2/1) [18]. Pour cette réaction, nos ligands TTF-PHOX **5b** montrent des taux de conversion modestes, autour de 20 %, cependant, les excès énantiomériques sont assez élevés, autour de 85-90 %. Des conversions légèrement supérieures (30-35 %) ont été obtenues avec des rapports ligand/métal de 10/1, ce qui semble indicatif d'un blocage de la réaction au bout d'un certain temps. Une deuxième série de tests a été réalisée dans les mêmes conditions avec des complexes π -allyle de Pd(II) comportant des ligands oxydés en radicaux cations TTF⁺. Pratiquement aucune différence

en termes de conversion et d'excès énantiomérique n'a été observée par rapport à l'utilisation des ligands neutres ; donc dans cette réaction de substitution allylique, l'oxydation du TTF ne semble pas influencer le processus catalytique.

La deuxième réaction étudiée a été l'hydrogénation catalytique énantiosélective des imines, processus qui possède un fort potentiel industriel, car les produits de cette réaction sont des amines chirales qui font souvent partie de la structure de molécules biologiquement actives [26]. Les catalyseurs les plus utilisés pour cette réaction sont des complexes à base d'iridium (I), comportant des ligands chiraux bis(phosphines) ou ligands P,N. Les étapes et les intermédiaires du cycle catalytique font intervenir le couple Ir(I)/Ir(III), avec une addition oxydante de H₂ sur le complexe Ir(I) pour donner un complexe dihydrure H₂Ir(III), puis la coordination de l'imine et le transfert d'hydrogène, pour terminer avec une élimination réductrice de l'amine. Nous avons donc synthétisé des complexes [(5b)Ir(COD)]⁺ cationiques (COD : cycloocta-1,5-diène), avec les anions hexafluorophosphate (PF₆⁻) et tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)-phényl]borate (BARF⁻), le substrat utilisé étant la N-phényl-benzylméthyle-imine (figure 12) [27]. Pour cette réaction, nos ligands sont très efficaces car les conversions sont totales après quelques heures, avec des excès énantiomériques atteignant les 70 % dans le cas de l'anion BARF. On peut certainement conclure que les ligands TTF-PHOX présentent un potentiel intéressant en catalyse, mais que l'étude de l'influence de l'état d'oxydation du TTF sur le processus catalytique nécessite des investigations plus poussées afin d'établir la nature des différentes espèces impliquées.

Conclusion

La synthèse de la famille des dérivés chiraux tétrathiafulvalène-oxazolines nous a permis d'accéder à la fois à des précurseurs de conducteurs moléculaires chiraux et à des ligands électroactifs efficaces en catalyse énantiosélective. Nous avons vu que les donneurs TTF-Me-OX nous ont conduits à préparer la première série complète de métaux moléculaires chiraux, dans laquelle nous avons mis en évidence l'influence de la chiralité sur la conductivité électrique, par le biais du désordre structural dans le solide. Il est clair que ces résultats sont encourageants, mais que des efforts restent à faire afin de synthétiser d'autres conducteurs chiraux, soit à base de TTF-oxazolines, soit comportant d'autres donneurs chiraux, pour que l'on puisse détecter l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope. Dans les dérivés TTF-SMe-OX neutres ou oxydés, nous avons identifié des interactions 1,5-non covalentes qui entrent en compétition avec d'autres interactions pour conduire à des architectures cristallines originales. Enfin, les ligands TTF-phosphino-oxazolines se sont montrés potentiellement intéressants dans le cas des deux réactions catalytiques étudiées ; cependant, il sera sans doute important de tester d'autres ligands à base de TTF à la fois à l'état neutre et oxydé, afin de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation dans certains processus catalytiques.

Remerciements

L'ensemble de ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec Marc Fourmigué. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères. Je suis également très reconnaissant à Céline Réthoré et Augustin Madalan pour leur enthousiasme et leur excellent travail.

Enfin, je remercie tous les collaborateurs pour leurs contributions essentielles : Enric Canadell (calculs de structures de bandes), Pascale Auban-Senzier et Elsa B. Lopes (conductivité), Rodolphe Clérac (magnétisme), Isabelle Suisse et Francine Agbossou (catalyse). Ce travail a été soutenu par le CNRS, le Ministère de la Recherche et la Région Pays de la Loire.

Références

- [1] Ojima I., *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, 2000.
- [2] a) Coronado E., Day P., *Chem. Rev.*, 2004, 104, p. 5419 ; b) Maspocho D., Ruiz-Molina D., Veciana J., *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, p. 770 ; c) Janiak C., *Dalton Trans.*, 2003, p. 2781 ; d) Guillou N., Livage C., Drillon M., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, p. 5314 ; e) Train C., Gheorghe R., Krstic V., Chamoreau L.-M., Ovanesyan N.S., Rikken G.L.J.A., Gruselle M., Verdaguer M., *Nature Mater.*, 2008, 7, p. 729.
- [3] Kobayashi H., Cui H.B., Kobayashi A., *Chem. Rev.*, 2004, 104, p. 5265.
- [4] Avarvari N., Wallis J.D., *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, p. 4061.
- [5] a) Miyamoto Y., Louie S.G., Cohen M.L., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76, p. 2121 ; b) Rikken G.L.J.A., Folling J., Wyder P., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87, p. 236602.
- [6] Krstic V., Rikken G.L.J.A., *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 364, p. 51.
- [7] Dunitz J.D., Karrer A., Wallis J.D., *Helv. Chim. Acta*, 1986, 69, p. 69.
- [8] Karrer A., Dunitz J.D., Wallis J.D., Hilti B., Mayer C.W., Buerkle M., Pfeiffer J., *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, p. 942.
- [9] Zambounis J.S., Mayer C.W., Hauenstein K., Hilti B., Hoffner W., Pfeiffer J., Buerkle M., Rihs G., *Adv. Mater.*, 1992, 4, p. 33.
- [10] Matsumiya S., Izuoka A., Sugawara T., Taruishi T., Kawada Y., Tokumoto M., Madoka M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66, p. 1949.
- [11] a) Wallis J.D., Griffiths J.-P., *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, p. 347 ; b) Griffiths J.-P., Nie H., Brown R.J., Day P., Wallis J.D., *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, p. 2155.
- [12] a) Gomez R., Segura J.L., Martin N., *Org. Lett.*, 2000, 2, p. 1585 ; b) Gomez R., Segura J.L., Martin N., *J. Org. Chem.*, 2000, 65, p. 7566 ; c) Zhou Y., Zhang D., Zhu L., Shuai Z., Zhu D., *J. Org. Chem.*, 2006, 71, p. 2123.
- [13] Chesney A., Bryce M.R., *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, 7, p. 3247.
- [14] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Murcia-Martinez A., Canadell E., *Inorg. Chem.*, 2004, 43, p. 8072.
- [15] a) Grüner G., *Rev. Mod. Phys.*, 1988, 60, p. 1129 ; b) Jérôme R., Schulz H.J., *Adv. Phys.*, 1982, 31, p. 299.
- [16] a) Réthoré C., Fourmigué M., Avarvari N., *Chem. Commun.*, 2004, p. 1384 ; b) Réthoré C., Fourmigué M., Avarvari N., *Tetrahedron*, 2005, 61, p. 10935.
- [17] Réthoré C., Madalan A., Fourmigué M., Canadell E., Lopes E.B., Almeida M., Clérac R., Avarvari N., *New. J. Chem.*, 2007, 31, p. 1468.
- [18] Réthoré C., Suisse I., Agbossou-Niedercom F., Guillamón E., Llusar R., Fourmigué M., Avarvari N., *Tetrahedron*, 2006, 62, p. 11942.
- [19] a) Ángyán J., Poirier R.A., Kucsman Á., Csizmadia I.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p. 2237 ; b) Iwao M., Takemoto S., Tomoda S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, p. 10613.
- [20] Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 3184.
- [21] Batail P., Boubekour K., Fourmigué M., Gabriel J.-C.P., *Chem. Mater.*, 1998, 10, p. 3005.
- [22] Réthoré C., Avarvari N., Canadell E., Auban-Senzier P., Fourmigué M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 5748.
- [23] Whangbo M.-H., Williams J.M., Leung P.C.W., Beno M.A., Emge T.J., Wang H.H., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, p. 3500.
- [24] a) Allgeier A.M., Mirkin C.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, p. 894 ; b) Gregson C.K.A., Gibson V.C., Long N.J., Marshall E.L., Oxford P.J., White A.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, p. 7410.
- [25] a) Tsuji J., Takahashi H., Morikawa M., *Tetrahedron Lett.*, 1965, p. 4387 ; b) Trost B.M., Fullerton T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, p. 292 ; c) Trost B.M., Crawley M.L., *Chem. Rev.*, 2003, 103, p. 2921.
- [26] Dorta R., Broggin D., Stoop R., Rüegger H., Spindler F., Togni A., *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, p. 267.
- [27] Réthoré C., Riobé F., Fourmigué M., Avarvari N., Suisse I., Agbossou-Niedercom F., *Tetrahedron: Asymmetry*, 2007, 18, p. 1877.



Narcis Avarvari

est chargé de recherche au CNRS dans le laboratoire « Chimie et ingénierie moléculaire d'Angers » (CIMA)*, à l'Université d'Angers, qu'il a intégré en 2001 après avoir passé deux années à l'Institut des Matériaux de Nantes. Son travail a été récompensé en 2007 par le **prix de la division Chimie de coordination** de la SCF, ainsi que par la médaille « Gheorghe Spacu » de la Société Roumaine de Chimie.

* CIMA, UMR 6200 CNRS/Université d'Angers, UFR Sciences, bât. K, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex.
Courriel : narcis.avarvari@univ-angers.fr