



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



ua
université
angers

DOCTORAT / MATIERE
BRETAGNE / MOLECULES
LOIRE / ET MATERIAUX

DERIVAȚI CHIRALI DE TETRATIAFULVALENĂ CA PRECURSORI PENTRU CONDUCTORI MOLECULARI CRISTALINI

- Rezumatul tezei de doctorat -

Alexandra BOGDAN

Comisia de evaluare:

Președinte:	Prof. Dr. Cristian Silvestru	Profesor, Universitatea Babeș-Bolyai, România
Referenți:	Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz	Director de cercetare, Université de Strasbourg, France
	Prof. Dr. Petre Ioniță	Profesor, Universitatea din București, România
	Dr. Anamaria Terec	Conferențiar, Universitatea Babeș-Bolyai, România
	Dr. Nicolas Vanthuyne	Inginer de cercetare, Universitatea Aix Marsilia, Franța
Conducători științifici:	Prof. Dr. Ion Grosu	Profesor, Babeș-Bolyai University, Romania
	Dr. Narcis Avarvari	Director de cercetare, Universitatea din Angers, Franța
	Dr. Flavia Pop	Cercetător, Universitatea din Angers, Franța

Cluj-Napoca
2022

Cuprinsul tezei de doctorat

<u>ACKNOWLEDGEMENTS</u>	3
<u>TABLE OF CONTENTS</u>	5
<u>ABBREVIATIONS AND SYMBOLS</u>	9
<u>GENERAL INTRODUCTION</u>	11
<u>LIST OF CHIRAL PRECURSORS AND DONORS</u>	13
1 <u>CHAPTER 1</u>	15
<u>TETRATHIAFULVALENE (TTF) MOLECULAR CONDUCTORS AND CHIRALITY</u>	15
1.1 TETRATHIAFULVALENE	17
1.1.1 Charge transfer complexes.....	19
1.1.2 Radical cation salts	21
1.1.3 Representative TTF based molecular conductors	23
1.1.4 Types of chirality associated with TTF derivatives	26
2 <u>CHAPTER 2</u>	29
<u>SPIRO-TTFs FOR CHIRAL ELECTROACTIVE MATERIALS</u>	29
2.1 INTRODUCTION.....	31
2.1.1 Spiro chirality	31
2.1.2 Literature data	32
2.2 RESULTS	35
2.2.1 Strategies towards spiro-TTFs	35
2.2.2 Spiro-TTFs with three chiral centres.....	41
2.2.3 Spiro-TTFs with one chiral centre	57
2.2.4 Synthesis of radical cation salts and charge transfer complexes	64
2.2.4.1 Spiro-TTFs with three chiral centres in conducting materials.....	64
2.2.4.2 Spiro-TTFs with one chiral centre in conducting materials	65
2.2.4.2.1 Charge transfer complexes with TCNQF ₄	65
2.2.4.2.2 Charge transfer complexes with TCNQF ₂	69
2.3 CONCLUSIONS	71
3 <u>CHAPTER 3</u>	73
<u>CHIRAL FUSED TETRAHYDROFURANE-TTF PRECURSORS FOR CHARGE TRANSFER COMPLEXES AND RADICAL CATION SALTS</u>	73
3.1 LITERATURE DATA	75
3.2 RESULTS	77
3.2.1 Synthesis, structural, chiroptical and electronic investigation of novel chiral THF-TTFs	77
3.2.2 Synthesis of radical cation salts and charge transfer complexes containing THF-TTF precursors	91
3.2.2.1 Charge transfer complexes with TCNQF ₄	93
3.2.2.1.1 [THF-EDT-TTF-bis(SMe)]TCNQF ₄	93
3.2.2.1.2 [THF-BEDT-TTF]TCNQF ₄	95
3.2.2.2 Radical cation salts of donor IV (THF-BEDT-TTF) with different anions.....	97
3.2.2.2.1 [THF-BEDT-TTF]I ₃	97

3.2.2.2.2 [THF-BEDT-TTF]AsF ₆	99
3.2.2.2.3 [THF-BEDT-TTF] ₂ Mo ₆ O ₁₉	101
3.2.2.2.4 [THF-BEDT-TTF]ClO ₄ and [THF-BEDT-TTF]ReO ₄	102
3.2.2.2.5 [THF-BEDT-TTF]FeBr ₄ and [THF-BEDT-TTF]InBr ₄	103
3.3 CONCLUSIONS.....	107
4 CHAPTER 4.....	109
<u>RADICAL CATION SALTS BASED ON METHYLATED EDT-TTF AND BEDT-TTF.....</u>	109
4.1 INTRODUCTION	111
4.2 RESULTS	112
4.2.1 Synthesis of radical cation salts containing chiral TTF derivatives with one and four stereogenic centres	112
4.2.1.1 Radical cation salts of TM-BEDT-TTF with Iridium anions	113
4.2.1.1.1 [TM-BEDT-TTF] _{4,5} IrCl ₆	113
4.2.1.1.2 [TM-BEDT-TTF] ₂ IrBr ₆	116
4.2.1.1.3 [TM-BEDT-TTF] ₄ IrBr ₆	125
4.2.1.2 Radical cation salts of Me-EDT-TTF with AsF ₆ ⁻	126
4.3 CONCLUSIONS.....	130
5 CHAPTER 5.....	131
<u>SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL MISCELLANEOUS CHIRAL TTF DERIVATIVES.....</u>	131
5.1 INTRODUCTION	133
5.2 RESULTS	134
5.2.1 Synthesis and structural analysis.....	134
5.2.1.1 Spiro-THF-TTF systems	134
5.2.1.2 Donors based on DM-EDT-DTT	137
5.2.1.3 1,2-diaminocyclohexane based diamide donors.....	142
5.3 CONCLUSIONS.....	149
<u>GENERAL CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES.....</u>	151
GENERAL CONCLUSIONS	153
PERSPECTIVES.....	154
<u>EXPERIMENTAL SECTION.....</u>	157
GENERAL INFORMATION	159
EXPERIMENTAL PROCEDURES	163
ELECTROCRYSTALLIZATION	177
APPENDICES	179
Appendix 1	180
Appendix 2	183
Appendix 3	188
Appendix 4	191
Appendix 5	193
Appendix 6	196
Appendix 7	199
CRYSTALLOGRAPHIC DATA.....	205

Cuprinsul rezumatului

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT	1
CUPRINSUL REZUMATULUI	3
INTRODUCERE GENERALĂ	5
LISTA DE PRECURSORI ȘI DONORI CHIRALI	7
1 CAPITOLUL 1	9
CHIRALITATE ȘI CONDUCTORI MOLECULARI PE BAZĂ DE TETRATIAFULVALENĂ (TTF)	9
1.1 DATE DE LITERATURĂ	11
2 CAPITOLUL 2	13
SPIRO-TTFI PENTRU MATERIALE CHIRALE ELECTROACTIVE	13
2.1 DATE DE LITERATURĂ	15
2.2 REZULTATE	15
2.2.1 Spiro-TTFi cu trei centri chirali	16
2.2.2 Spiro-TTFi cu un centru chiral	18
2.2.3 Sinteza de săruri radical cation și de complecși cu transfer de sarcină pe bază de spiro-TTFi	21
3 CAPITOLUL 3	23
PRECURSORI CHIRALI DE TETRAHIDROFURAN-TTF CONDENSAȚI PENTRU COMPLECȘI CU TRANSFER DE SARCINĂ ȘI SĂRURI RADICAL CATION	23
3.1 DATE DE LITERATURĂ	25
3.2 REZULTATE	26
3.2.1 Sinteza și investigarea structurală, chiroptică și electronică a noi derivați de THF-TTF chirali.....	26
3.2.2 Sinteza de săruri radical cationice și complecși cu transfer de sarcină pe bază de precursori THF-TTF	30
4 CAPITOLUL 4	33
SĂRURI RADICAL CATIONICE PE BAZĂ DE EDT-TTF ȘI BEDT-TTF METILAȚI	33
4.1 INTRODUCERE.....	35
4.2 REZULTATE	35
4.2.1 Sinteza de săruri radical cationice pe bază de derivați chirali de TTF, conținând unul și patru centri stereogenici.....	35
4.2.1.1 Săruri radical cationice ale TM-BEDT-TTF cu anioni de iridiu	36
4.2.1.2 Săruri radical cationice a Me-EDT-TTF cu anionul AsF_6^-	39
5 CAPITOLUL 5	41
SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE DIVERȘI NOI DERIVAȚI CHIRALI DE TTF	41
5.1 INTRODUCERE.....	43
5.2 REZULTATE	43
5.2.1 Sisteme spiro-THF-TTF	43
5.2.2 Donori pe bază de DM-EDT-DTT.....	45
5.2.3 Donori cu grupări amidice pe bază de 1,2-diaminociclohexan	46
CONCLUZIILE GENERALE ALE TEZEI DE DOCTORAT	49
PERSPECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT	50
REFERINȚE	53

Introducere generală

În ultimele decenii s-a demonstrat importanța chiralității în ceea ce privește formarea materialelor conductoare, datorită influenței acesteia asupra modului de împachetare în cristal, și, prin urmare, asupra proprietăților conductoare. Astfel, acest studiu este dedicat dezvoltării unor noi derivați chirali TTF (tetratiafulvalenă) ca precursori pentru sinteza de noi materiale conductoare.

Primul capitol acoperă o introducere în materiale moleculare conducătoare pe bază de TTF, împreună cu importanța chiralității în sistemele electroactive, precum și o scurtă descriere a metodelor sintetice utilizate pentru formarea acestor tipuri de materiale.

Al doilea capitol prezintă spiranii în chimia TTF, ca inductori de chiralitate axială. Până în prezent, derivații spiranici au fost foarte puțin investigați ca elemente de bază în obținerea materialelor electroactive pe bază de TTF. Spiro-TTFi cu unul și trei centri chirali au fost sintetizați prin intermediul unei abordări directe, prin reacția Diels-Alder sau o strategie sintetică în mai multe etape. Investigarea proprietăților chiroptice ale acestor sisteme a evidențiat o diferență semnificativă în activitatea chiroptică nu numai între versiunile cu unul și trei centri chirali, ci și între diastereomerii celor din urmă. De asemenea, sunt raportați și complecși cu transfer de sarcină ai spiro-TTF cu un centru chiral și TCNQF₂ sau TCNQF₄.

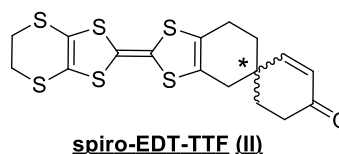
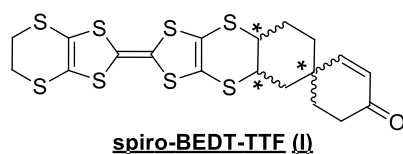
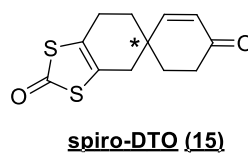
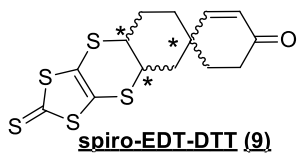
Al treilea capitol se concentrează pe chiralitatea centrală în derivați de TTF. Un nou precursor de TTF condensat cu un heterociclu chiral a fost sintetizat, împreună cu familia sa de derivați TTF. Au fost raportați atât complecși de transfer de sarcină cu TCNQF₄, cât și săruri radical cationice cu diverși anioni ai noilor donori și discutată structura acestora.

Al patrulea capitol discută sărurile radical cationice a doi dintre TTFii chirali reprezentativi (TM-BEDT-TTF și Me-EDT-TTF) cu trei anioni, inclusiv anioni magnetici de iridiu. Este raportat de asemenea și un nou conductor pe bază de TTF cu potențiale proprietăți magnetice.

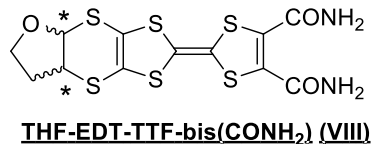
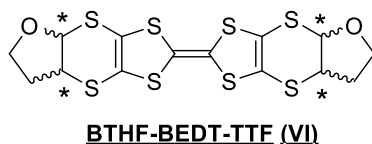
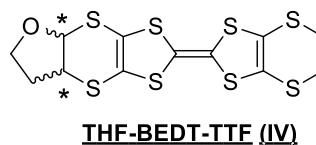
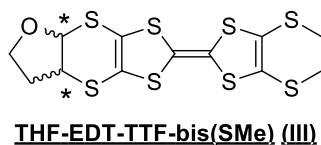
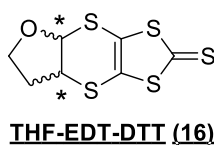
În final, ultimul capitol constă în sinteza și caracterizarea unor noi diverși derivați de TTF, concepuți ca precursori adecvați pentru materiale electroactive.

Lista de precursori și donori chirali

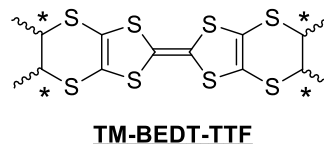
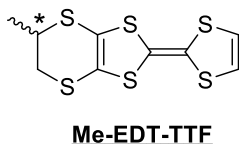
Capitolul 2 – precursori și donori chirali noi



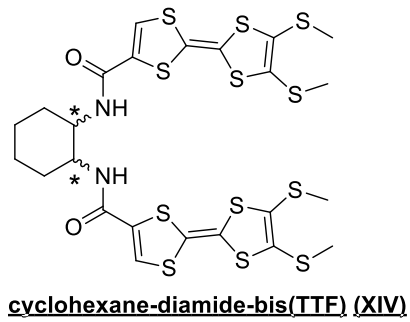
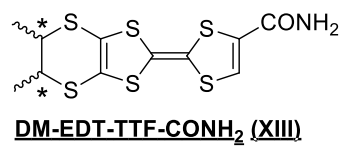
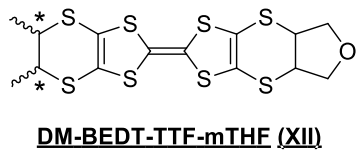
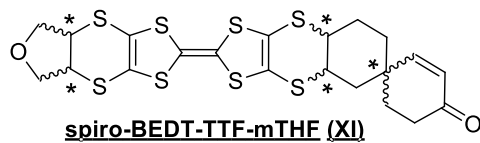
Capitolul 3 – precursori și donori chirali noi



Capitolul 4



Capitolul 5 – donori chirali noi



Capitolul 1

Chiralitate și conductori moleculari pe bază de tetratiafulvalenă (TTF)

1.1 Date de literatură

Materialele multifuncționale fac obiectul unui uriaș efort de cercetare în rândul oamenilor de știință din întreaga lume. Conceptul de combinare a mai multor proprietăți în cadrul aceluiași sistem, care pot coexista sau interacționa, a condus la o provocare relativ recentă, și anume investigarea impactului introducerii unui motiv chiral în structura unui conductor molecular asupra proprietăților sale fizice.

Tetratiafulvalena (TTF) este, împreună cu derivații acesteia, unul dintre cei mai importanți precursori electroactivi ^[1] pentru conductori organici și superconductori ^[2] datorită capacității sale puternice de donare de electroni, dar și datorită proprietăților redox specifice (Figura 1.1).

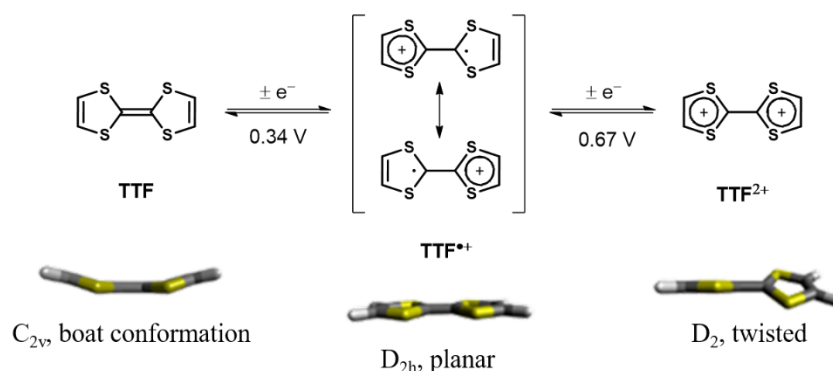


Figura 1.1. Forma neutră, radical cationică și dicationică a TTF

Printre beneficiile asocierii chiralității cu electroactivitatea se enumeră controlul chiralității supramoleculare în agregatele elicoidale electroactive, posibilitatea de a influența proprietățile chiroptice sau controlul dezordinilor structurale în stare solidă. Mai mult, în cazul TTF-ilor chirali, diferitele moduri de împachetare și grupuri spațiale cristaline observate în sărurile cu valență mixte au condus la o dezvoltare continuă a metodelor de sinteză și utilizării derivaților de TTFi chirali în conductori moleculari chirali. ^[3] În acest caz particular, s-au observat diferențe de conductanță în sărurile cu valență mixtă ale TTF-ilor chirali, cum ar fi: etilenditio-TTF-oxazoline (EDT-TTF-Ox) – pentru care formele enantiomerice prezintă o conductanță superioară celei racemice din cauza efectelor de dezordine structurală ^[4] –, DM-EDT-TTF-urile care au dovedit conductivitate metalică sau semiconductoare datorită inducerii diferitelor moduri de împachetare în stare solidă în funcție de dimensiunea anionului ^[5] și au fost utilizate recent pentru a detecta efectul de anizotropie magneto-chirală electrică (eMChA)

în conductorii enantiopuri cristalini în *bulk* [6], pe când derivații de TTF-heliceni [7], TTF-alene [8] și TTF-binaftil [9] au permis modularea redox a proprietăților chiroptice (Figura 1.2).

Particularitățile acestor săruri cu valență mixtă, cum ar fi grupuri de spațiu enantiomorfe, împachetarea moleculelor și proprietățile conducătoare, le certifică drept exemple fără precedent în care asimetria structurii, și anume chiralitatea, s-a dovedit a avea o influență directă atât asupra transportului de electroni, cât și asupra structurii supramoleculare a materialului.

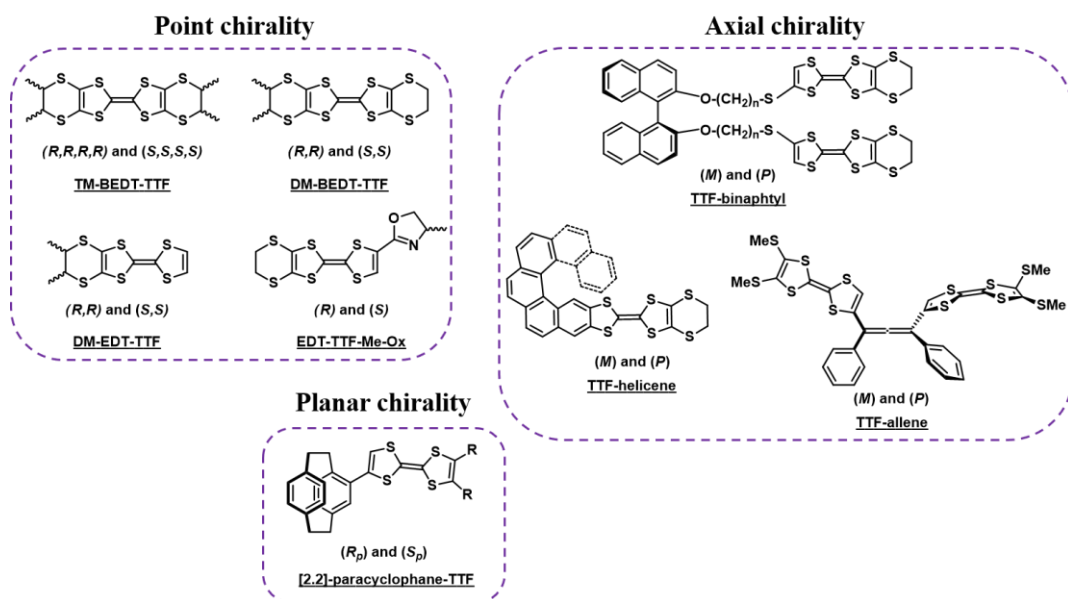
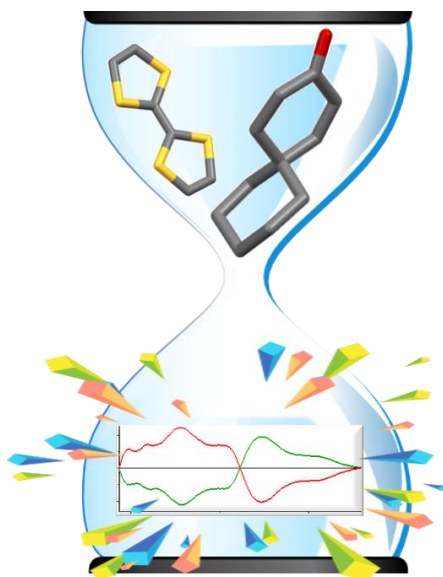


Figura 1.2. Derivați chirali de TTF reprezentativi pentru fiecare tip de chiralitate

Capitolul 2

Spiro-TTFi pentru materiale chirale electroactive



2.1 Date de literatură

Dezvoltarea continuă în ultimele decenii a materialelor conductoare moleculare pe bază de tetratiafulvalenă (TTF) include o gamă largă de motive organice utilizate ca blocuri de construcție pentru funcționalizarea unităților TTF. În vederea creșterii dimensionalității conductorilor organici sau pentru a obține proprietăți optoelectronice atipice, unitățile spiranice par a fi candidați promițători pentru proiectarea de noi materiale organice, care în prezent sunt puțin explorate.

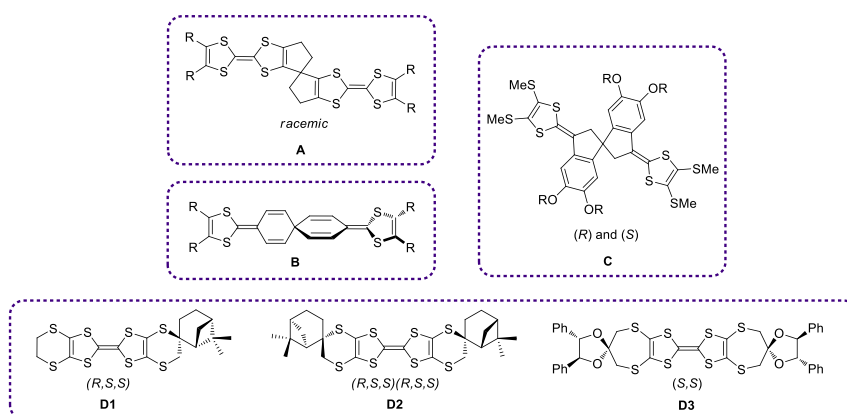


Diagrama 2.1. Derivați de TTF conținând nuclee spiranice descriși în literatură

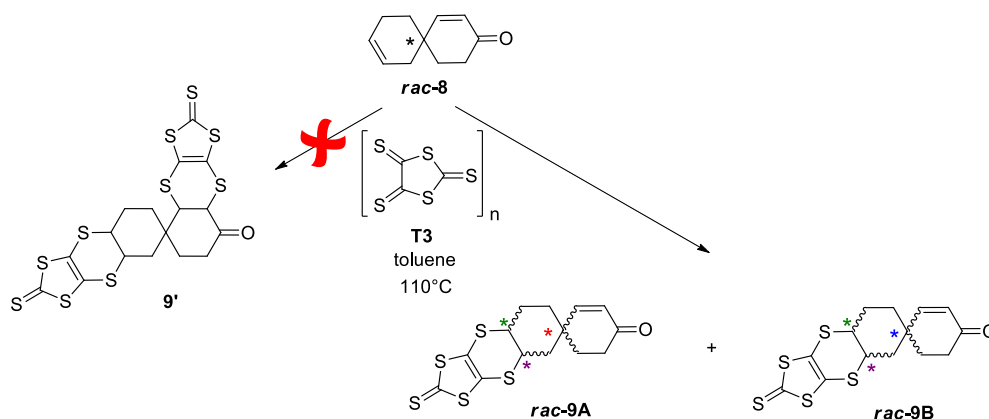
Puținele date de literatură cu privire la derivații spiranici decorați cu TTF pentru materiale moleculare (Diagrama 2.1) [10,11,12,13] subliniază unele dezavantaje, cum ar fi sinteza în mai multe etape, dar și instabilitatea electrochimică, iar potențialul lor pentru materiale cu dimensionalitate crescută nu a fost încă remarcat. În acest context, unul dintre scopurile acestei lucrări de teză a fost acela de a proiecta și sintetiza spiro-TTFi chirali, folosind sinteza directă atunci când este posibil, în vederea caracterizării proprietăților electrochimice și a separării enantiomerilor cu scopul final de a fi utilizați în materiale moleculare chirale.

2.2 Rezultate

Acest capitol este construit în jurul unuia dintre obiectivele principale ale proiectului de teză, acela de a dezvolta noi materiale moleculare bazate pe derivați chirali spiranici bazați pe TTF, unde impactul unității spiranice și chiralitatea acesteia asupra aranjamentului moleculelor în rețea ar putea duce la anumite împachetări și proprietăți conducătoare interesante.

2.2.1 Spiro-TTFi cu trei centri chirali

Nucleul spiranic **8**, raportat în literatura de specialitate de către Martin et al ^[12] (*Schema 2.1*), a fost folosit în acest studiu ca dienofil într-o reacție periciclică de tip Diels-Alder (D-A) cu 1,3-ditiolan-2,4,5-tritiona **T3** pentru a obține intermediarul bis(DT-DTT)spiranic **9'** (*Schema 2.1*). Pentru studiul nostru, beneficiul acestei unități spiro constă în prezența mai multor grupări funcționale care pot fi supuse ulterior funcționalizării pentru a permite obținerea de diferiți derivați de TTF. Formarea compusului **9'** nu a fost observată, în schimb, au fost obținuți doi diastereomeri **9A** și **9B**.



Schema 2.1. Sinteza amestecurilor racemice **9A** și **9B** (*R,S,M* și *S,R,P*; *S,R,M* și *R,S,P*)

Datorită stereospecificității reacției Diels-Alder, diena conjugată se apropie de legătura dublă de pe unitatea spiro în poziția *cis*, implicând structura rezultată cu configurație *R,S* și *S,R* blocată a celor doi centri stereogenici nou formați. Ca urmare a acestei stereospecificități, regula de probabilitate 2^n (unde n = numărul de centri stereogenici) nu este îndeplinită, configurațiile *R,R* și *S,S* ale celor doi atomi de carbon chirali nou formați nefiind obținute. Astfel, din reacție au rezultat doar patru stereoizomeri. Diastereoizomerii au fost izolați parțial prin cromatografie convențională ca două perechi de enantiomeri (*rac-9A* și *rac-9B*) cu proprietăți ușor diferite, după cum s-a confirmat în urma analizei structurale.

Cristale adecvate pentru măsurătorile difracției de raze X au fost obținute prin evaporarea lentă a unui amestec de solvenți ($\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3/2$ în cazul racemicului **9B**, și $\text{EtOEt}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4/0.1$ în cazul perechii de enantiomeri **9A**), la temperatură ambiantă. O culoare diferită a cristalului a putut fi observată pentru cele două forme racemice, și anume galben pentru *rac-9A* și portocaliu pentru *rac-9B* (*Figura 2.1*), subliniind împachetarea diferită a celor două forme. Structurile determinate arată clar diferența conformațională a unității de ditiolen între cele două perechi de stereoizomeri (*Figura 2.1*).

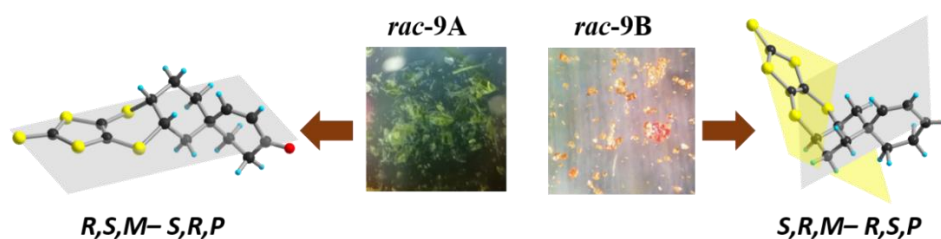


Figura 2.1. Aspectul celor două forme ale compusului **9** în stare solidă (mijloc), și structurile determinate ale acestora (partea stângă și dreaptă)

Configurația absolută a celor două sisteme a fost determinată în urma măsurătorilor de difracție de raze X pe monocristal. Astfel, perechea de enantiomeri *R,S,M-S,R,P* corespunde racematului **9A**, în timp ce stereodescriptorii *S,R,M-R,S,P* caracterizează sistemul **9B**. Stereodescriptorii *R,S* au fost notați începând cu centrul stereogenic de pe latura scurtă a unității spiranice (**Figura 2.2** – latura roșie), în timp ce pentru chiralitatea provenită de la carbonul spiranic au fost folosiți stereodescriptorii *M,P*, pentru o mai ușoară diferențiere a celor două tipuri de chiralitate.

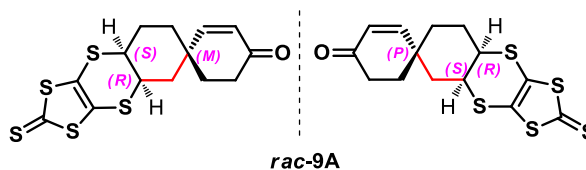
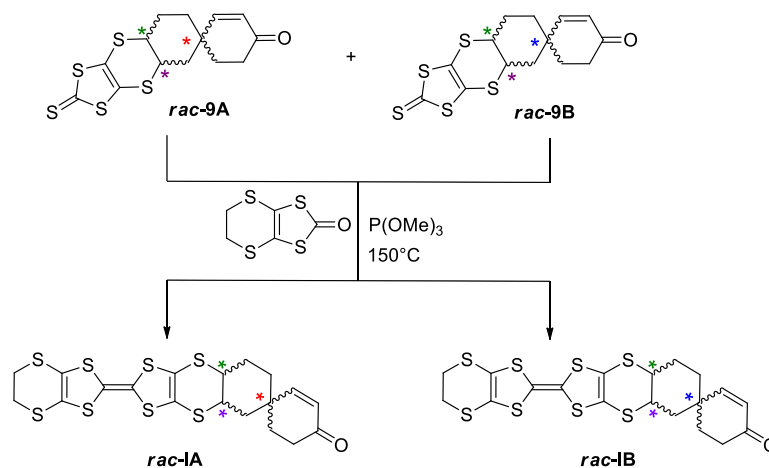


Figura 2.2. Metoda de atribuire a stereodescriptorilor pentru cele trei centri chirali

Amestecul celor patru forme izomerice a fost supus separării chirale utilizând tehnica de separare prin cromatografie lichidă chirală de înaltă performanță (HPLC). Investigarea proprietăților chiroptice, utilizând tehnici precum spectroscopie de dicroism circular (CD) și măsurători de rotație optică, au condus la observarea unor diferențe adiționale între cele două seturi de enantiomeri. Astfel, cele două perechi de diastereomeri prezintă proprietăți chiroptice distincte, cu o diferență de rotații optice de ~ 200 grade, dar și aspecte diferite ale benzilor din spectrele CD. În plus, măsurătorile de difracție de raze X, coroborate cu calculele TD-DFT, au permis atribuirea corectă a configurației absolute și au arătat că tipul de “Cotton effect” nu este indus de chiralitatea spiranică, ci mai degrabă de cei doi centri stereogenici *R,S* și *S,R*. Cele două forme racemice **9A**, respectiv **9B**, au fost implicate în continuare într-o reacție de heterocuplare mediată de trimetil fosfit, la 150 °C pentru ~10 minute, în vederea obținerii derivaților țintă spiro-TTF **I** (**Schema 2.2**). Formarea compușilor doriți a fost confirmată atât prin spectrometrie de masă și spectroscopie RMN, precum și prin măsurători de difracție de raze X.

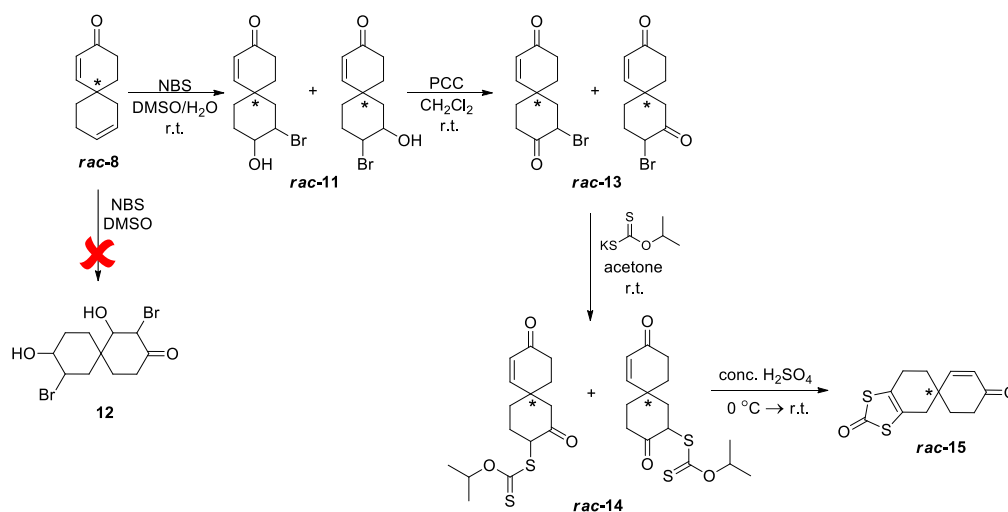


Schema 2.2. Sinteza derivaților spiranici țintă *rac-IA* și *rac-IB*

Separarea chirală a spiro-TTF-urilor I a fost realizată cu succes prin HPLC chiral, iar proprietățile lor chiroptice au fost investigate utilizând spectroscopia ECD și măsurătorile rotațiilor optice. Aceleași particularități ale proprietăților chiroptice s-au menținut și în acest caz între cele două perechi de enantiomeri, dar cu o valoare a rotațiilor optice cu aproximativ 200 de grade mai mică decât în cazul precursorilor **9**. Similar cu cazul derivaților spiranici **9**, atribuirea configurației absolute s-a bazat atât pe măsurători de difracție de raze X, cât și pe calcule teoretice TD-DFT.

2.2.2 Spiro-TTFi cu un centru chiral

Următorul pas al acestui studiu este reprezentat de investigarea comportamentului chiralității provenite exclusiv de la unitatea spiranică. În acest sens, procedurile sintetice deja raportate pe substraturi asemănătoare au fost optimizate pe derivatul nostru spiranic **8**. Strategia sintetică în patru etape (*Schema 2.3*) a permis obținerea derivatului racemic **15** cu un randament global de 61%. Toate încercările efectuate cu scopul de a reacționa și cea de-a doua legătură dublă au fost fără succes, probabil datorită reactivității mai scăzute indusă de gruparea carbonil învecinată. Formarea precursorului *rac-15* a fost confirmată atât prin spectroscopie RMN și spectrometrie MS, precum și prin măsurători de difracție de raze X.



Schema 2.3. Strategia de sinteză pentru obținerea precursorului spiranic **15**

Spiroderivatul **15** a fost supus separării chirale prin HPLC chiral. Investigarea proprietăților chiroptice, folosind spectroscopia ECD și măsurători ale rotațiilor optice, a evidențiat o activitate chiroptică scăzută în comparație cu versiunea cu trei centri chirali **9**. Cristale adecvate pentru măsurători de difracție de raze X au fost obținute prin evaporarea lentă a unei soluții a celui de-al doilea enantiomer eluat în acetonitril. Compusul enantiopur a cristalizat în grupul de spațiu monoclinic $P2_1$ non-centrosimetric, cu două molecule independente în unitatea asimetrică dezvăluind informații suplimentare asupra comportamentului de împachetare al compusului **15** (Figura 2.3 - jos). Structura determinată conține enantiomerul *P* sub forma a doi conformeri. Diferența conformațională dintre cele două molecule *P* se bazează pe orientarea atomului de carbon implicat în legătura dublă, față de atomul de carbon spiranic (Figura 2.3 – legături și atomi de culoare magenta). Așadar, cei doi conformeri sunt notați ca *axial*, respectiv *ecuatorială*. Structura de raze X a formei racemice a compusului **15** este formată doar din una dintre cele două forme conformaționale, și anume, cea *ecuatorială* (Figura 2.3 - sus).

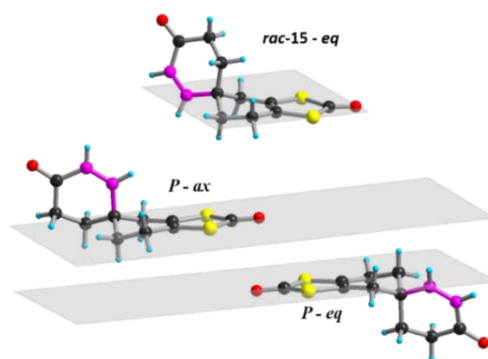


Figura 2.3. Structura de raze X a formei racemice (sus) și *P* (jos) a compusului **15** cu aranjarea conformațională accentuată (legături și atomi de culoare magenta)

Având în vedere prezența celor doi conformeri *ax/eq* în structura cristalină a aceluiași enantiomer, se poate presupune că proprietățile chiroptice slabe ar putea fi explicate pe baza studiilor conformaționale recente pe derivați chirali de TTF cu privire la influența modificărilor conformaționale asupra intensității sau a modelului semnalelor CD. ^[14] În acest scop, au fost efectuate calcule TD-DFT pe ambii conformeri ai enantiomerului *P*, ținând cont de solventul în care au fost înregistrate datele experimentale (acetonitril).

Analizele DFT sugerează o diferență scăzută între cei doi conformeri, de ~ 0.5 kcal/mol. Spectrele CD calculate ale celor doi conformeri *P-ax* și *P-eq*, precum și datele CD experimentale sunt prezentate în **Figura 2.4**. Cei doi conformeri prezintă unde de semn diferit, sugerând o anulare a semnalelor de absorbție în dicroismul circular, explicând astfel spectrul CD de intensitate scăzută observată în cazul măsurătorilor.

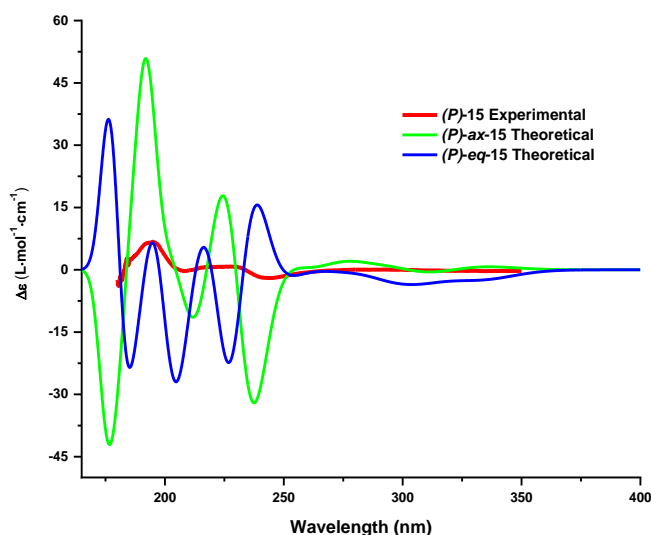
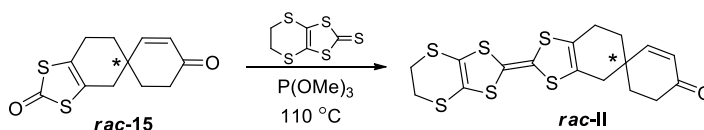


Figura 2.4. Spectrul CD al derivatului (*P*)-**15**. Linia de culoare roșie corespunde datelor experimentale, liniile de culoare verde și albastru corespund datelor calculate ale conformerilor *axial* și *equatorial*

După caracterizarea structurală completă, compusul **rac-15** a fost supus în continuare unei reacții de hetero-cuplare mediată de trimetil fosfit cu EDT-DTT (**Schema 2.4**). Compusul țintă spiro-TTF **II** a fost obținut cu un randament foarte scăzut (3-6%). Toate încercările de optimizare a randamentului, variind condițiile de reacție, au dus la obținerea compusului spiro-TTF **II** aproape în urma, cu mulți produși secundari fosfonici. Prin urmare, găsirea strategiei de sinteză optime care favorizează reacția de hetero-cuplare nu a avut succes până acum.



Schema 2.4. Sinteza derivatului spiro-TTF țintă **rac-II**

Formarea spiro-TTF-ilor **II** a fost confirmată prin spectroscopie RMN, spectrometrie MS și prin măsurători de difracție de raze X. Proprietățile chiroptice au fost investigate prin spectroscopie CD și măsurători ale rotațiilor optice după separarea prin HPLC chiral. Asemănător cu spiro derivatul **15**, activitatea chiroptică a compusului **II** este mult mai mică în comparație cu versiunea **I** cu trei centri chirali. Atribuirea configurației absolute pentru enantiomerul separat corespunzător s-a bazat pe tipul de “Cotton effect” atât pentru spiro-TTF **II**, cât și pentru precursorul spiranic **15**.

2.2.3 Sinteza de săruri radical cation și de complecși cu transfer de sarcină pe bază de spiro-TTFi

Odată caracterizați, compușii țintă **I** au fost folosiți în sinteza de materiale conductoare chirale. Astfel, atât formele racemice **IA** și **IB**, cât și cele enantiopure au fost angajate în electrocristalizarea cu diferiți anioni precum ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$, I_3^- și în oxidări chimice cu TCNQF₄ (2,3,5,6-Tetrafloro-7,7,8,8-tetracianochinodimetan) and TCNQF₂ (2,5-Difloro-7,7,8,8-tetracianochinodimetan). În nici una dintre încercările efectuate nu au fost obținute cristale corespunzătoare pentru măsurători de difracție de raze X.

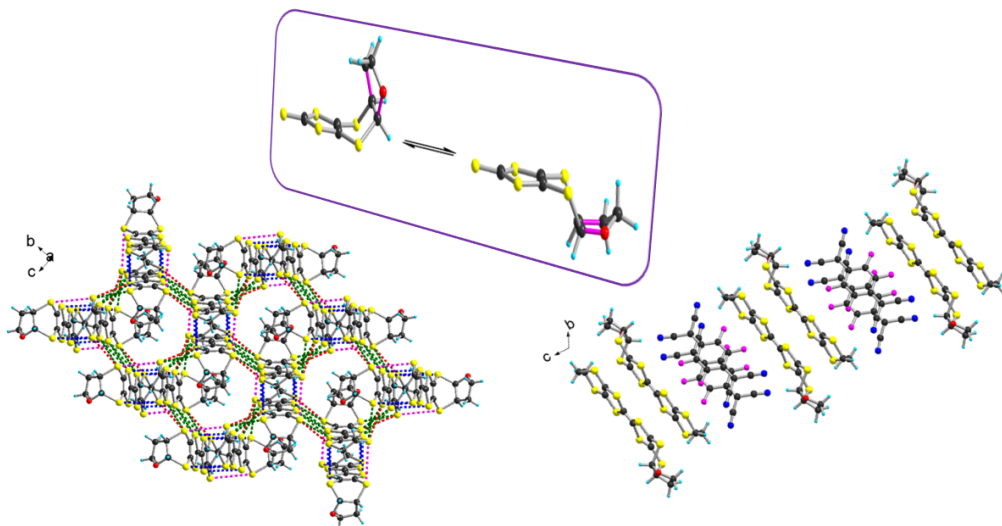
Forma racemică a spiro-TTF **II**, dar și formele enantiopure au fost utilizate în formarea de materiale conductoare moleculare atât prin metode de electrocristalizare, cât și de oxidare chimică. Având în vedere randamentul foarte scăzut al reacției de hetero-cuplare de obținere a derivatului spiro-TTF **II**, dar și cantitatea relativ mare de donor necesară pentru o celulă de electrocristalizare (~4 mg), au fost efectuate doar câteva încercări; totuși nu s-au obținut săruri radical cationice.

Pentru sinteza complecșilor cu transfer de sarcină, TCNQF₄ și TCNQF₂ au fost utilizați ca oxidanți chimici (1 Eq), atât în diclorometan cât și în cloroform, pentru toate cele trei forme ale spiro-TTF **II** (*rac*, *M* și *P*). Oxidarea chimică a compusului *rac*-**II** cu TCNQF₄, în diclorometan, a dus la obținerea a două faze (plachete înguste și plachete late), ambele având o stoichiometrie de 1:1 între moleculele de donor și de acceptor, în timp ce în cazul enantiomerilor doar una dintre faze a fost obținută. Oxidarea chimică a lui **II** cu TCNQF₂ a permis obținerea de cristale adecvate pentru măsurători cu difracție de raze X numai în cazul enantiomerului *M*.

Măsurători de rezistivitate efectuate pe monocristale de $[M-II]TCNQF_4$ și $[P-II]TCNQF_4$ au arătat un comportament semiconductor cu o conductivitate scăzută la temperatura ambiantă în ambele cazuri. Investigarea proprietăților conductoare ale complexilor $[rac-II]TCNQF_4$ și $[M-II]TCNQF_2$ este în desfășurare.

Capitolul 3

Precursori chirali de tetrahydrofuran-TTF condensați pentru complecși cu transfer de sarcină și săruri radical cation



3.1 Date de literatură

Design-ul și sinteza de noi donori π pentru materiale electroactive a fost de mare interes pentru cercetătorii din domeniul chimiei în ultimele decenii. Având în vedere cantitatea mare de materiale conductoare furnizate de donorul BEDT-TTF, modificarea chimică a acestui sistem servește drept un punct de plecare perfect pentru investigarea relațiilor structură-proprietăți în materialele electroactive.

Înlocuirea punții etilenice a EDT-DTT și BEDT-TTF cu heterociclul 1,4-dioxan, pentru a oferi donori precum bis(dioxan-ditio)-tetratiafulvalenă (BDDT-TTF), dioxan-bis(ditio)-tetratiafulvalenă (DOET), dioxan-bis(ditio)-etilendiseleno-tetratiafulvalenă (DOES) sau dioxan-ditio-dihidro-tetratiafulvalenă (DODHT) (*Diagrama 3.1*) a fost raportată de Kotov et al. ^[15] în 1994. Apoi, donorii DOET și DOES au condus la obținerea de săruri radical cationice cu anionii de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- (în cazul donnorului DOET) și I_3^- , AuI_2^- (în cazul donnorului DOES). $(\text{DOET})_2\text{BF}_4$ și $(\text{DOES})_2(\text{AuI}_2)_{0.75}$ au prezentat structuri cristaline de tipul β , cu modul de suprapunere al donorilor similar cu cel al superconductorului β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$. ^[16] Doi superconductori pe bază de DODHT au fost de asemenea raportați de către Ishikawa et al, și anume $([\text{DODHT}]_2\text{X}, \text{X} = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-)$. ^[17]

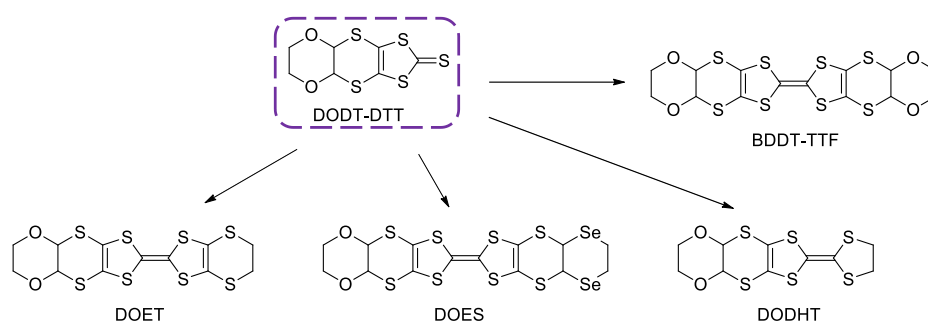


Diagrama 3.1. Derivați de TTF cu heterocicluri 1,4-dioxanice condensate

Cu toate acestea, toți donorii reprezentați în *Diagrama 3.1* posedă cel puțin un plan de simetrie prin axa lungă a moleculelor și, prin urmare, sunt achirale. Pentru a induce o modificare a simetriei și pentru a accesa astfel structuri chirale ale donorilor, un heterociclu nesimetric trebuie condensat cu unitatea de etilenditio-ditiolonă. În acest scop, s-a avut în vedere atașarea unui ciclu THF, în locul 1,4-dioxanului, în pozițiile 2,3.

3.2 Rezultate

Acest capitol este dedicat unei noi familii de precursori de TTF chirali, care conțin o unitate THF condensată pe unitatea de EDT, dar și formării și investigării proprietăților complexilor cu transfer de sarcină și ale sărurilor radical cationice ale acestora. Derivații EDT-TTF condensăți cu 1,4-dioxan, discutați anterior, s-au dovedit a fi donori importanți în sinteza sărurilor radical cationice metalice și supraconductoare, în ciuda impedimentului steric al unității de 1,4-dioxa. Astfel, s-a avut în vedere accesul la serii noi de derivați chirali de TTF prin strategii care presupun modificarea precursorului EDT-DTT prin atașarea unui heterociclu, printr-o reacție stereospecifică. (*Diagrama 3.2*).

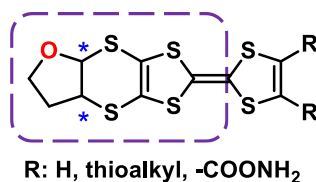
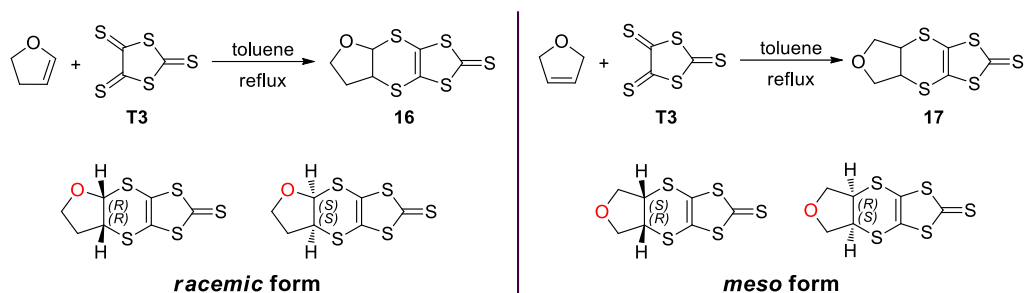


Diagrama 3.2. Reprezentare generală a unui nou sistem chiral de TTF, conținând doi centri chirali

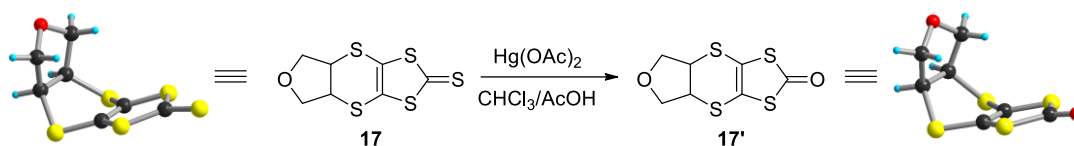
3.2.1 Sinteza și investigarea structurală, chiroptică și electronică a noi derivați de THF-TTF chirali

Pentru a obține noi precursori de TTF chirali cu doi sau patru centri stereogenici, reacția Diels-Alder a fost luată în considerare pentru introducerea de centri și funcțiuni chirale. Așadar, 2,3-dihidrofuranul (*Schema 3.1*– partea stângă), și 2,5-dihidrofuranul ^[18] (*Schema 3.1*– partea dreaptă) pentru comparație, au fost tratați cu tritona **T3** în toluen, la reflux. Ambii precursori THF-EDT-DTT **16** și **17** au fost obținuți cu randamente foarte bune (86%, respectiv 72%) și au fost complet caracterizați. Stereospecificitatea reacției D-A, coroborată cu poziția atomului de oxigen față de legătura dublă a ciclului de dihidrofuran, a condus la un amestec racemic (în cazul compusului **16**) și la o formă *meso* (în cazul compusului **17**) a sistemului THF-EDT-DTT (*Schema 3.1*- jos).



Schema 3.1. Sinteza derivaților THF-EDT-DTT prin intermediul reacției de tip Diels-Alder (sus) și configurația centrilor stereogenici ai produșilor obținuți (jos)

THF-EDT-DTT **17** a fost mai departe supus unei reacții de calcogenare cu $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ obținând astfel cetona **17'** (**Schema 3.2**). Spre deosebire de forma racemică a THF-EDT-DTT, forma *meso* poate fi ușor cristalizată, folosind o varietate de solvenți sau amestecuri de solvenți.



Schema 3.2. Reacția de obținere a derivatului THF-EDT-DTT **17'** (mijloc) și structurile de raze X ale celor doi compuși

Noul precursor chiral **16** a fost supus rezoluției enantiomerilor prin HPLC cu coloană chirală, iar proprietățile chiroptice ale acestuia au fost investigate utilizând spectroscopie CD și măsurători ale rotațiilor optice. Pentru a stabili configurația absolută a enantiomerilor separați și pentru a analiza corect datele experimentale spectroscopice, au fost efectuate calcule TD-DFT. Calcule DFT au fost efectuate pentru cei doi conformeri (*axial* și *ecuatorial*) ai derivatului (*S,S*)-**16**, pentru a determina geometriile de echilibru și energiile relative ale acestora. Efectele de solvatare ale diclormetanului au fost luate în considerare în studiu. Având în vedere diferența de energie neglijabilă rezultată între cele două forme (~ 0.2 kcal/mol – marja de eroare a metodei), se poate concluziona faptul că în soluție, cei doi conformeri pot fi găsiți într-un raport similar. Studiile TD-DFT ale celor doi conformeri, *axial* și *ecuatorial*, a dezvăluit nu numai intensitatea scăzută a undelor CD în intervalul de lungimi de undă mari, ci și spectre CD de semne opuse pentru cei doi conformeri în intervalul de lungimi de undă mici (**Figura 3.1**). Astfel, intensitatea scăzută a spectrului CD pentru compusul **16** se datorează cel mai probabil anulării undelor CD ale celor doi conformeri. Mai mult, atribuirea configurației (*S,S*) primului enantiomer **16a** eluat s-a bazat „Cotton effect”-ul negativ prezent atât în datele teoretice, cât și în cele experimentale.

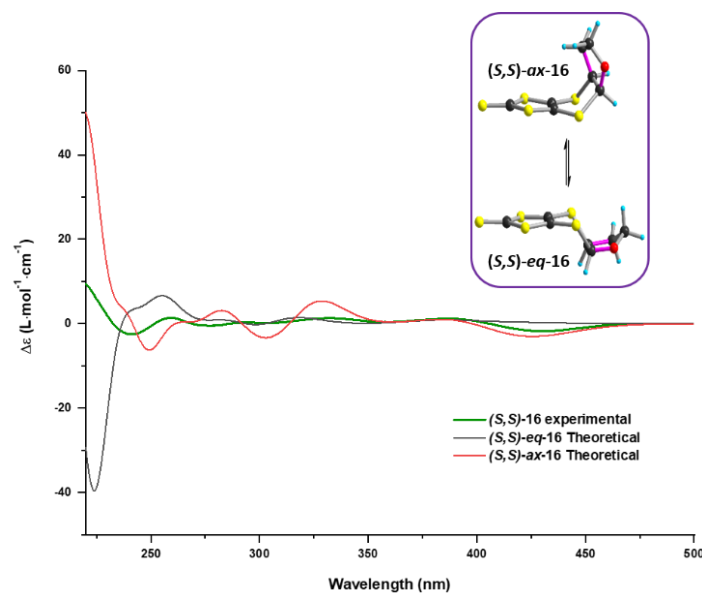
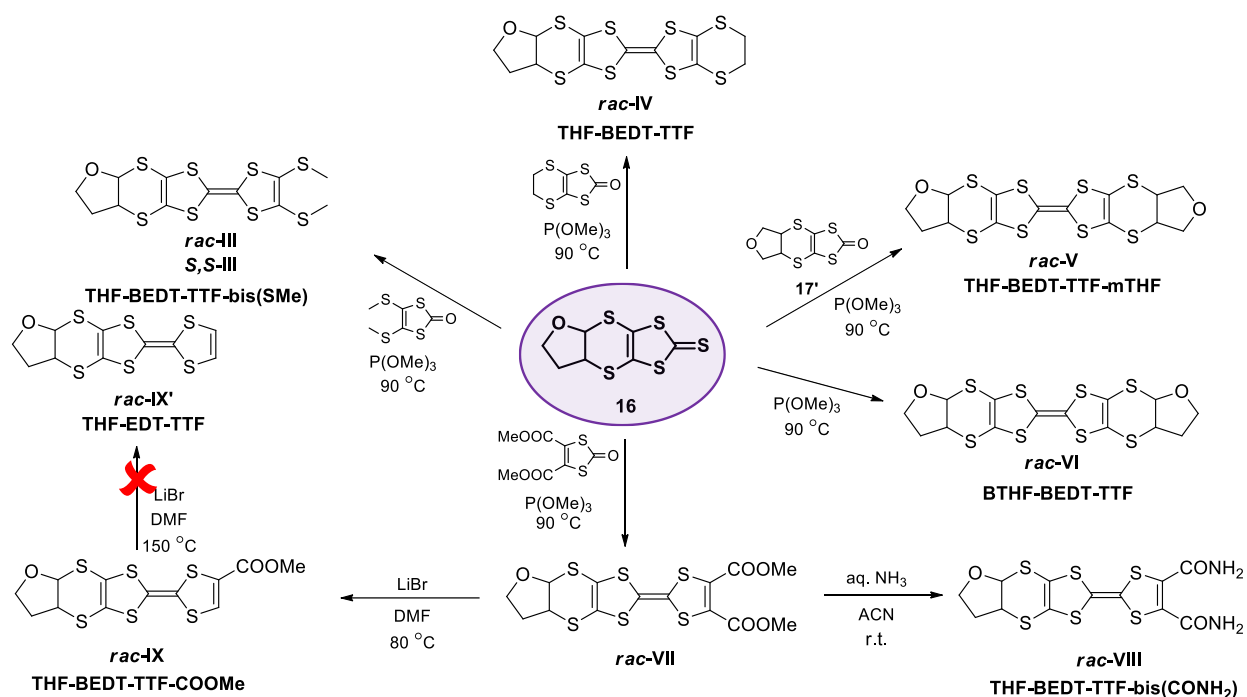


Figura 3.1. Spectrele CD teoretice și experimentale ale compusului (S,S) -**16**. Linia de culoare verde corespunde datelor experimentale; liniile de culoare roșie și gri corespund datelor calculate ale conformerilor axial și ecuatorial

Compusul **16** a fost supus unei reacții de hetero-cuplare mediată de trimetil fosfit, cu diferiți derivați de 1,3-ditio-2-one, în vederea formării de diverși donori de TTF bazați pe unitatea THF-EDT (*Schema 3.3*). Conform ilustrării de mai jos, se pot obține cu ușurință TTFi decorați cu unitatea THF (racemic și/sau *meso*) pe unul sau ambele capete ale moleculei. Scopul a fost de a obține serii complete de forme racemice, S,S și R,R care să fie utilizate în continuare ca donori pentru materiale conductoare cristaline.

Așadar, atunci când derivatul (*rac*)-**16** a fost folosit în reacții de hetero-cuplare cu unitățile etileneditio-ditiolonă, ditiometil-ditiolonă și di(metilcarboxilat)-ditiolonă, au fost obținuți TTFi cu centri stereogenici pe un singur capăt al moleculei (*Schema 3.3*– partea stângă) în timp ce, în cazurile reacției cu derivatul (*meso*)-**17'** sau a reacției de homo-cuplare, au fost obținute sisteme mult mai complicate decât în cazul anterior. Spre exemplu, donorul **V** (THF-BEDT-TTF-mTHF) nu a putut fi separat eficient din amestecul de reacție, din cauza diferențelor scăzute ale factorului de retenție între speciile obținute. De fapt, cuplarea unităților racemice și *meso* conduce un amestec destul de complex de produși. Pe lângă derivații de homocuplare, se pot forma și stereoisomeri ai produsului de heterocuplare deoarece, odată atașată la o unitate asimetrică, forma *meso* a unității **17'** configurația $R,S/S,R$ a moleculei rămâne blocată într-o singură formă în raport cu atomul de oxigen conținut de unitatea chirală.



Schema 3.3. Sinteza de noi donori pe bază de THF-EDT-DT

Compușii **IV** și **VI** au fost separați prin HPLC cu coloană chirală, iar proprietățile chiroptice ale acestora au fost investigate prin intermediul spectroscopiei CD și al măsurătorilor de rotații optice. De asemenea, structurile formelor racemice ale donozilor THF-TTFs **III** (THF-EDT-TTF-bis(SMe)), **IV** (THF-BEDT-TTF) și **VIII** au fost determinate cu ajutorul măsurătorilor de difracție de raze X. Pentru donozii **III** și **IV**, monocristalele au fost obținute prin evaporarea lentă a amestecului de solvenți (v/v, DCM/Et₂O = 2/3 pentru donozul **III** și diclorometan/eter de petrol = 2/1 pentru donozul **IV**). În cazul donozului **VIII** monocristalele au fost obținute dintr-o soluție concentrată de DMSO, cu un aspect de plachete roșii înguste care devin casante și de culoare închisă atunci când sunt scoase din soluție.

Proprietățile electronice ale noilor donori de TTF, investigate prin voltametrie ciclică, sunt în acord cu comportamentul electrochimic clasic al derivaților TTF cu voltamograme care arată cele două unde reversibile de oxidare cu un electron. Mai mult, unitatea suplimentară de THF a compusului **VI** are un impact neglijabil asupra proprietăților electronice ale donozului, în raport cu compusul **IV**. O diferență semnificativă s-a observat în valorile potențialelor de oxidare între donozii **III** și **VIII**, caz în care o deplasare anodică de 0,15 V și 0,13 V pentru donozul **VIII** a fost observată.

3.2.2 Sinteza de săruri radical cationice și complecși cu transfer de sarcină pe bază de precursori THF-TTF

Noii donori de THF-TTF au fost utilizați în continuare în sinteza materialelor moleculare cu potențiale proprietăți conducătoare, atât în complecși cu transfer de sarcină cât și în săruri radical cationice.

Forma racemică și enantiomerul *S,S* al derivatului THF-TTF-bis(SMe) **III** au fost utilizate cu succes alături de unitatea acceptoare TCNQF₄, rezultând complecși cu transfer de sarcină cu o stoichiometrie de 1:1 și conductivitate scăzută la temperatură ambiantă. Incercările efectuate cu diferiți anioni, și anume PF₆⁻, ClO₄⁻, ReO₄⁻, FeBr₄⁻ and Cu(NCS)₂⁻, au fost fără succes, probabil din cauza solubilității crescute a acestor donori în solvenții/amestecurile de solvenți folosite (*Tabel 3.1* – coloana (1)).

Complexul cu transfer de sarcină al donoului *rac-IV* cu TCNQF₄ a fost obținut, iar structura sa a fost discutată, în timp ce, în cazul formelor enantiopure, în urma fiecărei încercări de sinteză, au fost obținute doar cristale de dimensiuni reduse sub formă de ace subțiri și lungi, așadar structura acestora nu a putut fi determinată. Săruri radical cationice au fost sintetizate cu șapte anioni diferiți (I₃⁻, AsF₆⁻, Mo₆O₁₉²⁻, ClO₄⁻, ReO₄⁻, FeBr₄⁻, InBr₄⁻) utilizând atât forma racemică a donoului **IV**, cât și formele enantiopure ale acestuia pentru unii dintre anionii amintiți mai sus (*Tabel 3.1* – coloana (2)). Săruri cu valență mixtă nu au fost obținute; în schimb, în fiecare dintre cele șapte săruri radicali cationice, donorul **IV** este prezent sub formă de monocation. Măsurătorile de rezistivitate pe monocristale săruri radical cationice pe bază de ClO₄⁻, ReO₄⁻, FeBr₄⁻, InBr₄⁻ au pus în evidență caracterul acestora de semiconductor.

Donorul BTHF-BEDT-TTF **VI** a fost utilizat în formarea de complecși cu transfer de sarcină cu TCNQF₄ în rol de oxidant chimic. Toate cele patru forme disponibile ale donoului (racemic, meso, *R,R,R,R* și *S,S,S,S*) au condus la obținerea de complecși cu transfer de sarcină, însă, din cauza dimensiunilor scăzute ale cristalelor obținute, acestea nu au putut fi investigate prin intermediul difracției de raze X. Încercările efectuate până în acest moment în vederea formării de săruri radical cationice utilizând donorul **VI** au fost fără succes (*Tabel 3.1* – coloana (3)).

Diamida **VIII** a fost sintetizată cu scopul de a asigura interacțiuni de halogen/hidrogen în stare cristalină pentru obținerea unei împachetări aparte a materialelor electroactive ale

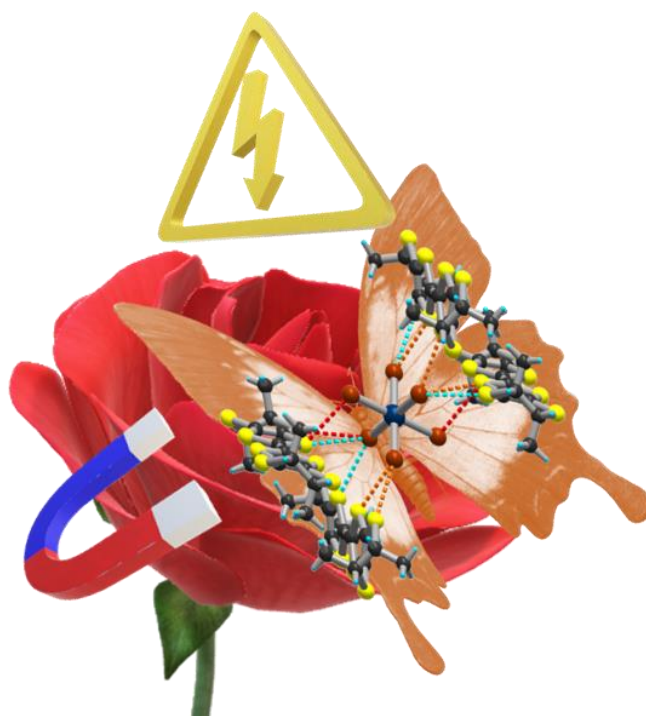
acesteia , așadar anionii PF_6^- și ClO_4^- au fost folosiți într-o primă etapă, experimente care au fost fără un rezultat pozitiv până acum. Formarea de complecși cu transfer de sarcină utilizând atât TNCQF_4 cât și TCNQF_2 ca oxidanți chimici a fost de asemenea fără succes, o posibilă cauză fiind solubilitatea scăzută a donorului (*Tabel 3.1* – coloana (4)).

Tabel 3.1. Prezentare generală a încercărilor de sinteză de complecși cu transfer de sarcină de săruri radical cationice

Donor Anion	(1) THF-TTF-bis(SMe) III	(2) THF-BEDT-TTF IV	(3) BTHF-BEDT-TTF VI	(4) THF-BEDT-TTF- bis(CONH ₂) VIII
I_3^-	-	racemic sare 1:1	-	-
PF_6^-	x	-	-	x
AsF_6^-	-	racemic sare 1:1	x	-
ClO_4^-	x	racemic sare 1:1	x	x
ReO_4^-	x	racemic sare 1:1	-	-
FeBr_4^-	x	racemic, (<i>S,S</i>), (<i>R,R</i>) sare 1:1	-	-
InBr_4^-	-	racemic sare 1:1	-	-
$\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$	x	racemic, (<i>R,R</i>) sare 1:1	x	-
$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	-	racemic sare 2:1	x	-
TCNQF_2	x	cristale prea mici	cristale prea mici	x
TNCQF_4	racemic, (<i>S,S</i>) complex 1:1	cristale prea mici	cristale prea mici	x

Capitolul 4

Săruri radical cationice pe bază de EDT-TTF și BEDT-TTF metilați



4.1 Introducere

Uimitoarea cantitate de materiale conductoare chirale furnizată de derivații de TTF este în continuă dezvoltare, dezvăluind diverse efecte și fenomene care erau mai puțin frecvente până acum în materialele organice. În această varietate de materiale moleculare se află și cele furnizate de TM-BEDT-TTF și, mai recent, de Me-EDT-TTF, care reprezintă o importanță semnificativă în acest domeniu. Astfel, în acest capitol, interesul este orientat înspre sinteza și caracterizarea unor noi materiale moleculare, folosind donori atât cu unul (Me-EDT-TTF) cât și cu patru (TM-BEDT-TTF) centri chirali (*Figura 4.1*). Cei doi donori au fost sintetizați conform procedurilor raportate în literatura de specialitate. ^[19,20]

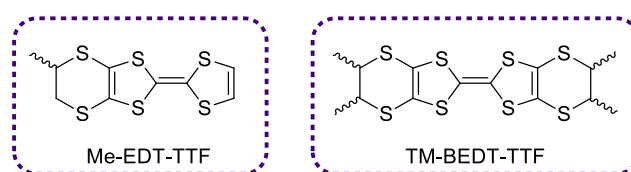


Figura 4.1. Donori chirali utilizați în studiul de noi materiale conductoare chirale

4.2 Rezultate

4.2.1 Sinteza de săruri radical cationice pe bază de derivați chirali de TTF, conținând unul și patru centri stereogenici

Pentru acest studiu au fost utilizați trei anioni diferiți în formarea sărurilor radical cationice (*Figura 4.2*). Sinteza acestora s-a desfășurat prin intermediul tehnicii de electrocristalizare. AsF_6^- a fost folosit ca și contraion cu donorul Me-EDT-TTF pentru a finaliza un studiu anterior. ^[21] Sărurile $(\text{TBA})_2\text{IrCl}_6$ și $(\text{TBA})_2\text{IrBr}_6$ (TBA = tetrabutilamoniu) au fost furnizate de către colaboratorii noștri de la ICMol, Valencia, Spania, și au fost folosite în experimente de electrocristalizare cu donorul TM-BEDT-TTF în vederea obținerii de materiale conductoare cu eventuale proprietăți magnetice.

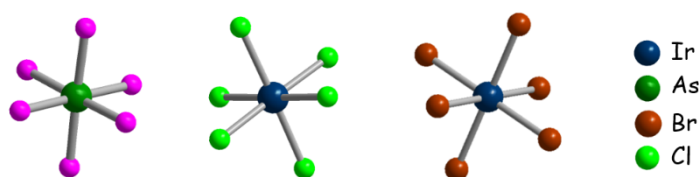


Figura 4.2. Reprezentarea generală a anionilor utilizați în sinteza sărurilor radical cationice

4.2.1.1 Săruri radical cationice ale TM-BEDT-TTF cu anioni de iridiu

Cristale adecvate pentru măsurători de difracție de raze X au fost obținute prin electrocristalizare, aplicând un curent continuu de 0.5 μA timp de șapte zile. Experimentul în care anionul IrBr_6^{2-} a fost folosit, a dus la obținerea de cristale sub formă de plachete de culoare neagră, bine definite, în timp ce, în cazul anionului IrCl_6^{2-} , au fost obținute cristale sub formă de ace cu aspect mat de culoare neagră și de calitate slabă (Figura 4.3). Surprinzător, când celula de electrocristalizare cu anionul IrBr_6^{2-} a fost pregătită cu cei doi participanți, donorul și anionul, în compartimente separate ale celulei, două seturi de cristale cu aspect diferit au fost obținute. Dintre cele două, aspectul materialelor obținute corespunde atât aspectului cristalelor obținute anterior, cât și aspectului cristalelor obținute în cazul sării radical cationice pe bază de IrCl_6^{2-} .

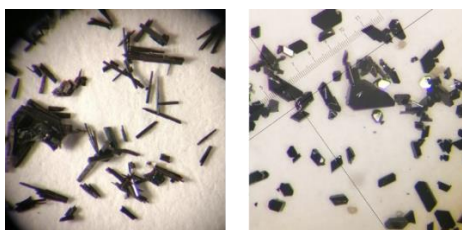


Figura 4.3. Aspectul sărurilor radical cationice obținute, pe bază de IrCl_6^{2-} (partea stângă) și IrBr_6^{2-} (partea dreaptă)

4.2.1.1.1 $[\text{TM-BEDT-TTF}]_{4.5}\text{IrCl}_6$

$[(4R)\text{-TM-BEDT-TTF}]_{4.5}\text{IrCl}_6$ cristalizează în grupul de spațiu monoclinic $I2$, non-centrosimetric, cu patru molecule independente și o jumătate de donor, și o moleculă independentă de anion prezente în unitatea asimetrică a celulei cristalografice (Figura 4.4). Grupările metil sunt situate în poziții ecuatoriale pe ciclul EDT, favorizând astfel împachetarea donoilor în structură. Lungimea legăturii centrale $\text{C}=\text{C}$, precum și cele ale legăturilor C-S interne sugerează prezența unei sării cu valență mixtă, însă valorile exacte ale acestora nu pot fi determinate din cauza datelor de calitate slabă.

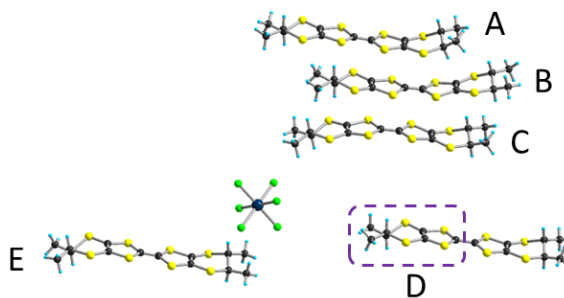


Figura 4.4. Structura moleculară a sării radical cationice [(4*R*)-TM-BEDT-TTF]_{4.5}IrCl₆

Măsurătorile de rezistivitate efectuate pe monocristale de [(4*R*)-TM-BEDT-TTF]_{4.5}IrCl₆ la presiune atmosferică, arată un comportament de tip metalic al acestei sări în regiunea de temperatură între 300 – 200 K, apoi se observă o tranziție de comportament semiconductor.

4.2.1.1.2 [TM-BEDT-TTF]₂IrBr₆

O serie completă de săruri radical cationice izostructurale (*meso*), (*rac*), (*R,R,R,R*) și (*S,S,S,S*) [TM-BEDT-TTF]₂IrBr₆·2TCE au fost obținute. Forma *racemică* și *mezo* a acestei sări cristalizează în grupul de spațiu centrosimetric triclinic *P*-1, cu două jumătăți de moleculă de donor, o jumătate de moleculă de anion, și două molecule independente de solvent în unitatea asimetrică. Pe de altă parte, sărurile enantiopure au cristalizat în grupul de spațiu non-centrosimetric triclinic *P*1, cu două molecule independente de donor și o moleculă independentă de anion în unitatea asimetrică (**Figura 4.5**). Aranjamentul de tip *face-to-face* al moleculelor de donor este probabil împiedicat de grupările metil, care sunt situate în poziții axiale pe unitatea EDT, impunând astfel o aranjare aproape ortogonală între marginile moleculelor.

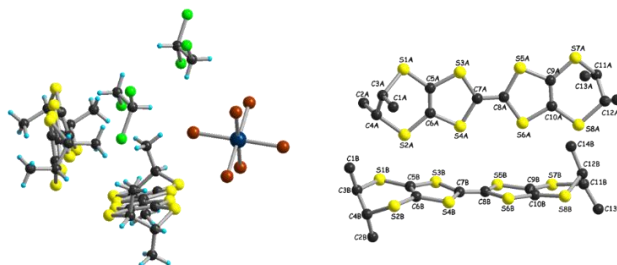


Figura 4.5. Unitatea asimetrică a celulei cristalografice a sării [(4*R*)-TM-BEDT-TTF]₂IrBr₆·2TCE (partea stângă) și cele două molecule independente de donor prezente în unitatea asimetrică (partea dreaptă)

Măsurătorile de rezistivitate pe monocristal efectuate pe toate cele patru forme ale sării radical cationice (*meso*), (*rac*), (*R,R,R,R*) și (*S,S,S,S*) [TM-BEDT-TTF]₂IrBr₆·2TCE, au evidențiat comportamentul semiconductor al acestora.

Calculul de structură de bandă au fost efectuate pe formele enantiopure și mezo ale materialelor [TM-BEDT-TTF]₂IrBr₆·2TCE, în vederea obținerii unei perspective cu privire la proprietățile electronice ale acestora. Calculul teoretic sugerează că există o ierarhie de trei tipuri de interacțiuni magnetice în aceste săruri: cele din cadrul lanțurilor de-a lungul axei *a* care sunt dominante, cele de-a lungul direcției de donori și de-a lungul direcției de anion-donor, cele din urmă fiind ambele mult mai slabe. Folosind unități de celule cristalografice mai mari în mod corespunzător, pot fi construite stări fundamentale cu ordonarea completă a rotațiilor AF. Cu toate acestea, existența a două molecule donori ușor diferite, apariția a două interacțiuni magnetice concurente relativ slabe și caracteristicile structurale ale interacțiunii donori-anion sugerează că apar multe „defecte locale” în cadrul acestei rețele magnetice complet ordonate. Măsurătorile magnetice sunt în desfășurare de către colaboratorii noștri din Valencia.

4.2.1.1.3 [TM-BEDT-TTF]₄IrBr₆

Cel de-al doilea set de cristale, cel corespunzător sării radical cationice [(4*R*)-TM-BEDT-TTF]₄IrCl₆, au fost de asemenea de calitate slabă. În acest caz, materialul a cristalizat în grupul de spațiu non-centrosimetric monoclinic *C*2, cu două jumătăți și două molecule independente de donori și o moleculă independentă de anion în unitatea asimetrică a celulei cristalografice (*Figura 4.6*). Caracteristicile structurale de împachetare coincid cu cele ale sării radical cationice pe bază de IrCl₆²⁻.

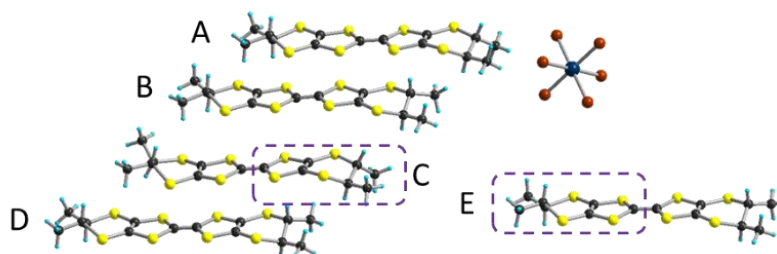


Figura 4.6. Structura moleculară a [(4*R*)-TM-BEDT-TTF]₄IrBr₆

4.2.1.2 Săruri radical cationice a Me-EDT-TTF cu anionul AsF_6^-

Studiile anterioare efectuate în grupul nostru cu privire la serii complete de săruri radical cationice ale Me-EDT-TTF au inclus cea cu AsF_6^- în rol de contraion, săruri în raport de 2:1 între donor și anion. ^[21] Experimentele de electrocristalizare au fost efectuate urmând procedeul clasic, în care anionul este prezent atât în compartimentul anodic cât și în cel catodic. Sarea **[(rac)-Me-EDT-TTF]₂AsF₆** a cristalizat în grupul de spațiu triclinic *P*-1, centrosimetric, cu o moleculă independentă de donor și jumătate de moleculă de anion situată pe centru de inversie a unității asimetrice (*Figura 4.7* – left side). Sărurile (*S*) și (*R*) **[Me-EDT-TTF]₂AsF₆** izostructurale au cristalizat în grupul de spațiu triclinic *P*1 non-centrosimetric, cu două molecule independente de donor și o moleculă independentă de anion în unitatea asimetrică a celulei cristalografice (*Figura 4.7*).

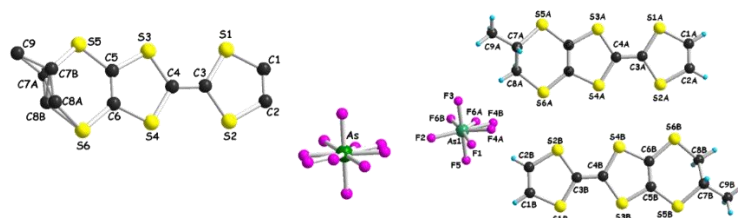


Figura 4.7. Structurile moleculare ale **[(rac)-Me-EDT-TTF]₂AsF₆** (partea stângă) și **[(S)-Me-EDT-TTF]₂AsF₆**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate

În conformitate cu cazul sărurilor radical cationice pe bază de IrBr_6^{2-} (a se vedea secțiunea 4.2.1.1), prezența anionului în doar unul sau în ambele compartimente ale celulei de electrocristalizare influențează stoichiometria dintre donor și anion în materialele obținute. În acest sens, s-au efectuat experimente suplimentare de electrocristalizare cu soluții ale donatorilor (*S*) și (*R*)-Me-EDT-TTF și anionul AsF_6^- în THF plasate în compartimente diferite ale celulei de electrocristalizare. În aceste noi condiții experimentale au fost obținute săruri radical cationice cu un raport de 1:1 între cei doi participanți, sub formă de cristale prismatice de culoare neagră. Sărurile (*S*) și (*R*) **[Me-EDT-TTF]AsF₆·2THF** sunt izostructurale și au cristalizat în grupul de spațiu triclinic *P*1 non-centrosimetric, cu doi donori independenți, două molecule independente de anion, dar și două molecule independente de solvent (THF) în unitatea asimetrică (*Figura 4.8*). Dimerizarea puternică în rețea, cu distanțe S–S interdimerice laterale lungi, duce la presupunerea că această sare este cel mai probabil un izolator, spre deosebire de **[Me-EDT-TTF]₂AsF₆** care a prezentat comportament metalic în regim de temperatură ridicată.

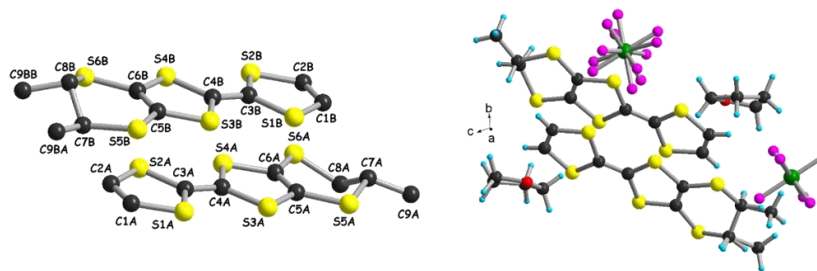
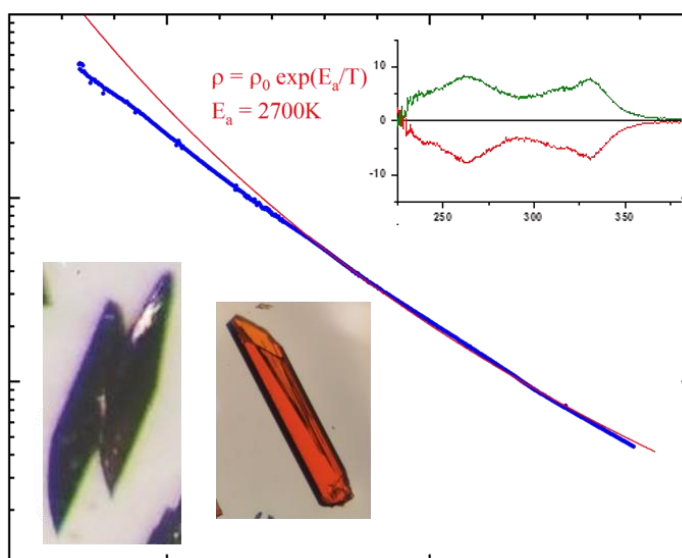


Figura 4.8. Cele două molecule independente prezente în structura sării [(*S*)-Me-EDT-TTF]AsF₆·2THF (partea stângă) și unitatea asimetrică a acesteia (partea dreaptă)

Capitolul 5

Sinteza și caracterizarea de diverși noi derivați chirali de TTF



5.1 Introducere

Acest ultim capitol cuprinde explorarea noilor TTF chirale în contextul materialelor moleculare conductoare noi. În acest sens, mai mulți precursori chirali, prezentați în *Diagrama 5.1*, au fost luați în considerare pentru sinteza donozilor țintă pe bază de TTF.

Derivații spiranici **9A** și **9B**, sintetizați anterior în *Capitolul 2*, sunt reluați pentru asocierea acestora cu unitatea (*meso*)-THF-EDT-DTT **17'**.

Precursorul DM-EDT-DTT **18**, utilizat frecvent în grupul nostru de cercetare, a fost implicat mai departe în sinteza de noi derivați chirali bazați pe TTFi, conținând două două tipuri diferite de grupări funcționale pe celălalt capăt al sistemului.

În final, compusul **19** a fost utilizat în sinteza de diamide chirale cu două uniți de TTF prezente în schelet.

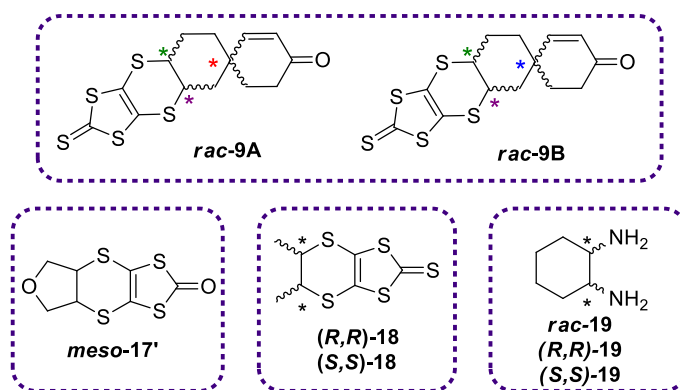
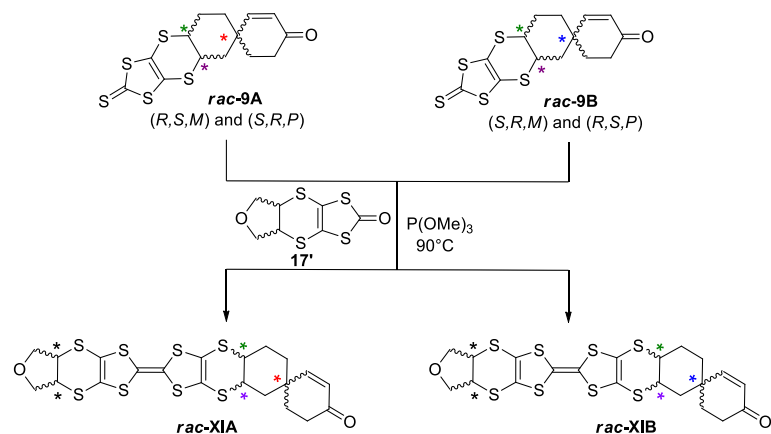


Diagrama 5.1. Precursori implicați în sinteza de noi donori pe bază de TTF

5.2 Rezultate

5.2.1 Sisteme spiro-THF-TTF

Cunoștințele dobândite de capitolele bazate pe spiro-TTFi și THF-TTFi au influențat design-ul unor noi sisteme de tip spiro-THF-TTF. Așadar, racemații spiranici **9A** și **9B** au fost supuși unor reacții de hetero-cuplare mediate de trimetil fosfit cu derivatul (*meso*)-THF-EDT-DTT **17'** (*Schema 5.1*). Compușii țintă **rac-XIA** și **rac-XIB** au fost obținuți cu un randament foarte mic, 8% , respectiv 6%, aceste randamente scăzute fiind probabil rezultatul efectului combinat dintre particularitățile reacției Diels-Alder și rearanjările de tip Arbuzoff.



Schema 5.1. Sinteza derivaților de spiro-THF-TTF: *rac-XIA* și *rac-XIB*

În acest caz, similar cu situația donorului **V**, atunci când este atașată de unitatea spiro, forma mezo a unității THF-EDT primește o configurație blocată în *R/S* sau *S/R*. Astfel, produsul fiecăreia dintre cele două reacții de cuplare constă de fapt într-un amestec de diastereoizomeri (Figura 5.1). Deși sistemele rezultate conțin fiecare câte cinci centri chirali, regula chiralității finale de 2^n (unde n = numărul de centri chirali) nu este îndeplinită din cauza naturii materiilor prime. Prin urmare, pentru fiecare enantiomer al celor două forme racemice ale compusului **9**, există câte două posibilități de fixare a compusului mezo **17'**, ori *R/S* ori *S/R*, rezultând un amestec de câte două perechi de enantiomeri pentru fiecare racemat.

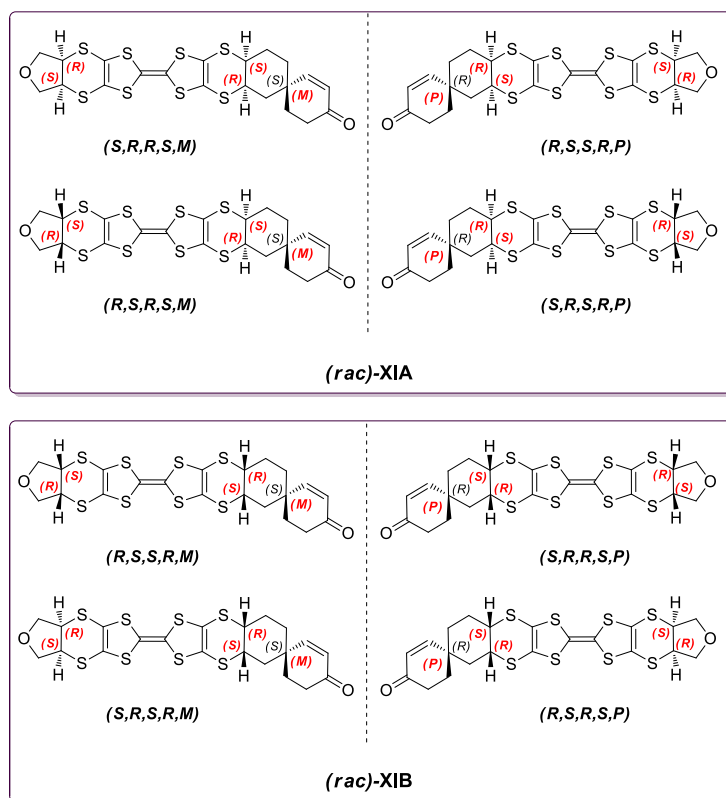


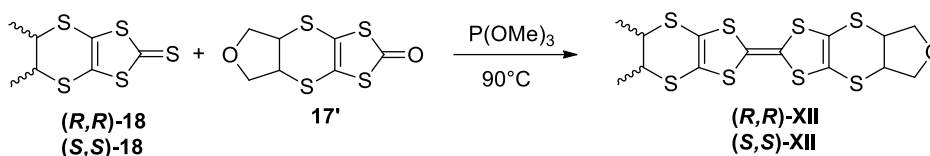
Figura 5.1. Reprezentarea izomerilor obținuți în cazul *rac-XIA* (sus) și *rac-XIB* (jos)

Încercările de a cristaliza racemații donorigli neutri **XI** prin mai multe tehnici de cristalizare au condus la obținerea doar de cristale sub formă de ace mici, nepotrivite pentru măsurători cu difracție de raze X. În urma experimentelor de oxidare chimică, utilizând TCNQ, TCNQF₂ sau TCNQF₄ ca oxidanți, au fost obținuți complecși cu transfer de sarcină, însă calitatea slabă a cristalelor rezultate nu a permis obținerea de date structurale viabile. ClO₄⁻ și PF₆⁻ au fost folosiți ca anioni în experimente de electrocristalizare, în condiții variate, totuși, până în acest moment, nu au fost obținute săruri radical cationice pe bază de donori spiro-THF-TTF. Toate aceste încercări nereușite sunt foarte probabil din cauza amestecurilor de izomeri ai racemațiilor *rac*-**XIA** și *rac*-**XIB**. Separarea acestora prind intermediul HPLC-ului cu coloană chirală este în desfășurare.

5.2.2 Donori pe bază de DM-EDT-DTT

În ultimul deceniu, precursorul chiral DM-EDT-DTT **18** a furnizat serii importante de materiale moleculare conductoare pe bază de TTF. Posibilitatea de a avea moduri de împachetare interesante în stare cristalină, prin introducerea unei unități THF sau a unei grupări amidice în cadrul DM-EDT-TTF, a condus la design-ul și sinteza noilor derivați TTF **XII** și **XIII**.

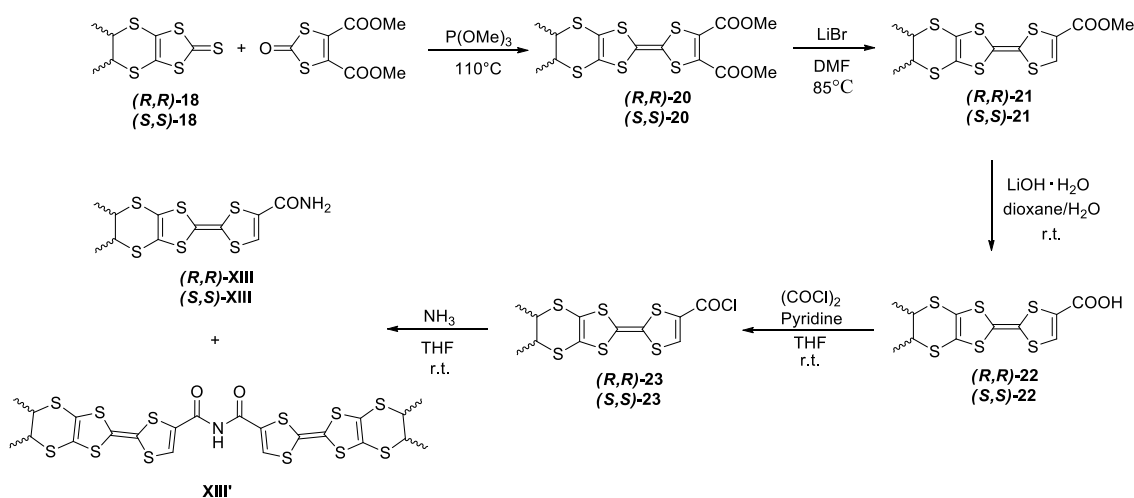
Formele enantiopure ale derivatului **18** au fost supuse reacțiilor de hetero-cuplare cu unitatea *meso*-**17'**, obținându-se astfel donorii (*R,R*) și (*S,S*)-**XII** cu randamente de 17% (*R,R*) respectiv 26% (*S,S*) (*Schema 5.2*). Formarea compușilor țintă a fost confirmată prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă. Au fost investigate și proprietățile chiroptice și electronice ale compușilor **XII**, folosind spectroscopie de CD și voltametrie ciclică.



Schema 5.2. Sinteza formelor (*R,R*) și (*S,S*) ale derivatului **XII**

Până acum nu s-a reușit determinarea structurilor donorigli (*R,R*)-**XII** și (*S,S*)-**XII** prin măsurători de raze X, întrucât, indiferent de metoda de cristalizare utilizată, au fost obținute doar cristale de dimensiuni reduse sub formă de ace.

Formele enatiopure ale compusului **18** au fost supuse reacțiilor de hetero-cuplare și cu derivatul diester al unității DTO, în vederea obținerii intermediarilor **20**. Compușii **XIII** au fost obținuți sub formă de precipitat fin, urmând strategia sintetică în mai multe etape prezentată în *Schema 5.3*. Precipitatul obținut nu a putut fi investigat prin spectroscopie RMN, nici prin CD, UV-Vis sau voltametrie ciclică din cauza solubilității scăzute a acestuia. Formarea compusului dorit împreună cu cea a produsului secundar bis(TTF) **XIII'** a fost confirmată datorită analizei MS. Structura donorului (*S,S*)-**XIII** a fost confirmată de asemenea și prin intermediul măsurătorilor de raze X pe monocristale sub formă de ace lungi de culoare portocalie, cristalizate din DMSO.

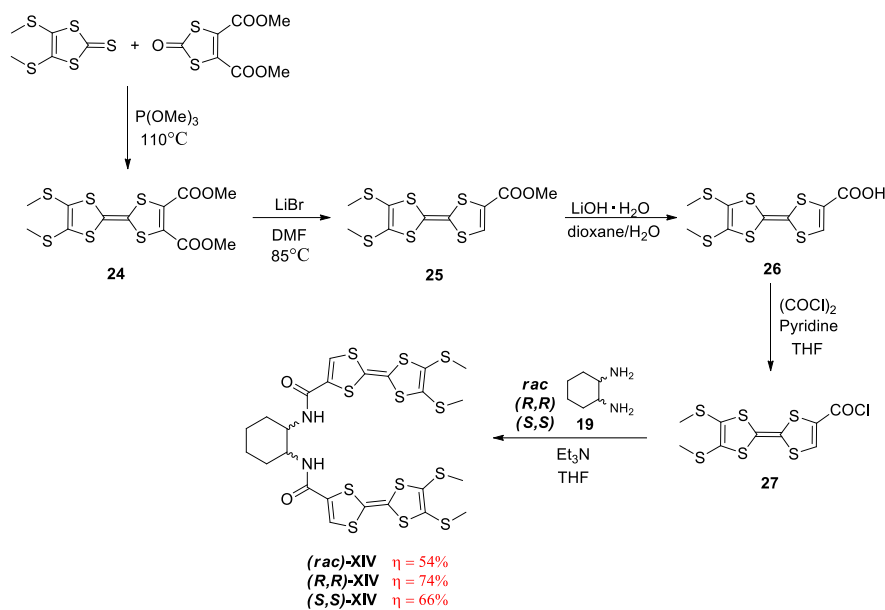


Schema 5.3. Sinteza monoamidelor (*R,R*)-**XIII** și (*S,S*)-**XIII**

În ciuda solubilității lor scăzute, compușii **XIII** sunt candidați promițători pentru sinteza materialelor electroactive, dacă se găsesc condițiile potrivite pentru sinteza unor astfel de materiale. [22,23, 24]

5.2.3 Donori cu grupări amidice pe bază de 1,2-diaminociclohexan

The racemic, *R,R* and *S,S* forms of compound **XIV** were obtained following the same multi-step synthetic strategy as for the synthesis of the enantiopure compounds **XIII** (*Schema 5.4*). Diamidele țintă **XIV** au fost obținute cu randamente foarte bune (54%, 74%, 66%) în urma separării acestora prin cromatografie pe coloană, iar formarea acestora a fost confirmată prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.



Schema 5.4. Sinteza diamidelor **XIV**

Pentru a investiga comportamentul de absorbție al compusului *(rac)*-**XIV** oxidat, oxidarea chimică a acestuia s-a desfășurat în soluție de diclorometan la temperatură ambiantă, folosind FeCl_3 ca agent oxidant, și monitorizând procesul de oxidare prin intermediul măsurătorilor UV-Vis (*Figura 5.2*). Apariția celor două benzi la 552 și 762 nm tipică pentru $\text{TTF}^{+\cdot}$, împreună cu scăderea intensității benzii de la 325 nm sugerează formarea radical cationului. Procesul de oxidare este complet după adăugarea a 4 echivalenți de FeCl_3 . Speciile oxidate par destul de stabile, după cum sugerează spectrele de absorbție ale soluției oxidate măsurate după o săptămână (linia de culoare verde).

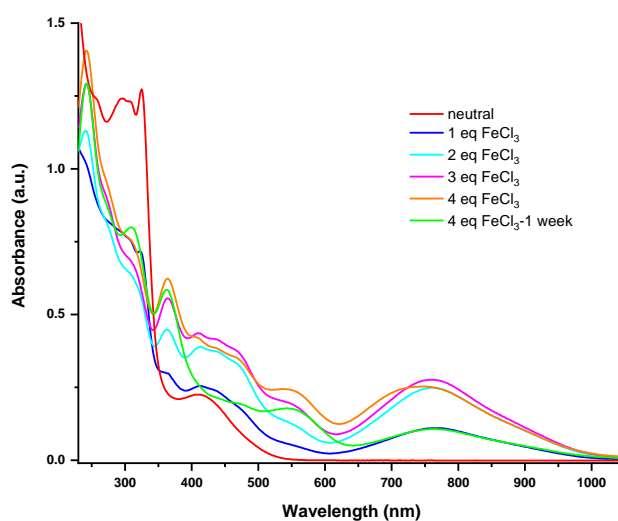


Figura 5.2. Spectrele de absorbție UV-Vis ale derivatului *(rac)*-**XIV** în timpul oxidării chimice treptate cu FeCl_3 în DCM, la temperatură ambiantă

În timp ce pentru forma racemică a compusului **XIV** au fost obținute cristale potrivite pentru măsurători de difracție de raze X, în cazul formelor enantiopure, deși s-au obținut cristale interesante în formă de tub, structura acestora nu a putut fi determinată (*Figura 5.3* – partea stângă). Monocristale ale compusului (*rac*)-**XIV** au fost obținute sub formă de plachete de culoare portocalie prin evaporare lentă a unei soluții conținând un amestec de solvenți (v/v, DCM/EE = 3/2). Donorul (*rac*)-**XIV** a cristalizat în grupul de spațiu triclinic *P*-1, cu două molecule independente, A și B, prezente în unitatea asimetrică a celulei cristalografice.

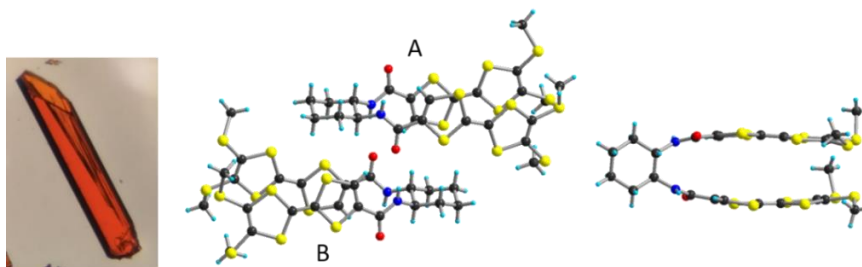


Figura 5.3. Aspectul cristalelor obținute în cazul formei enantiopure a donorului **XIV** (partea stângă) și structura moleculară determinată a (*rac*)-**XIV** (partea dreaptă)

Cele trei forme ale donorului **XIV** donors (*racemic*, *R,R* și *S,S*) au fost utilizate în experimente de electrocristalizare cu diferiți anioni, și anume PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , ReO_4^- , I_3^- . În cazul compușilor enantiopuri, obținerea de cristale din celulele de electrocristalizare nu a putut fi realizată, totuși, forma racemică a furnizat mai multe săruri radical cationice. Deși au fost obținute cristale robuste și bine definite, structura acestor săruri de cationi radicali nu a putut fi determinată, din cauza calității scăzute a cristalelor.

Măsurătorile de rezistivitate pe monocristal efectuate pe sarea radical cationică formată din donorul (*rac*)-**XIV** și anionul AsF_6^- au evidențiat comportamentul semiconductor al acesteia

Concluziile generale ale tezei de doctorat

Această teză aduce o îmbunătățire în cadrul familiilor de derivați chirali de TTF prin noi sisteme TTF în care sunt prezente atât chiralitate axială, cât și cea centrală.

Noi precursori și donori pe bază de sisteme spiro-TTF au fost sintetizați iar activitatea lor chiroptică a fost investigată. S-a observat o diferență semnificativă de comportament între diastereomerii precursorilor spiranici cu trei centri chirali, cea mai importantă fiind diferența de ~ 200 de grade în valorile rotațiilor specifice ale acestor molecule. Valori ale proprietăți chiroptice considerabil mai mici au fost determinate în cazul noilor compuși cu un centru chiral, în comparație cu cei cu trei centri chirali. Totuși, rezultatele slabe obținute în investigațiile chiroptice au fost explicate ulterior prin prezența a doi izomeri conformaționali în soluție, având semne opuse în CD.

O nouă categorie de donori chirali pe bază de TTF a fost dezvoltată, și anume TTFi chirali fuzionați cu THF. THF-EDT-TTF-bis(SMe) și THF-BEDT-TTF au furnizat complecși cu transfer de sarcină cu acceptorul TCNQF₄, care au arătat o conductivitate scăzută la temperatura camerei. Caracteristicile structurale ale șapte săruri radical cationice pe bază de THF-BEDT-TTF cu diferiți anioni au fost discutate, iar măsurătorile de rezistivitate efectuate pe sărurile de ClO₄⁻, ReO₄⁻, FeBr₄⁻ și InBr₄⁻ au dus la caracterizarea acestora drept semiconductori.

Noi săruri radical cationice ale donorilor TM-BEDT-TTF și Me-EDT-TTF au fost preparate, demonstrând ca metoda folosită pentru prepararea celulelor de electrocristalizare are o influență majoră asupra stoichiometriei dintre donor și anion în materialul final. Sarea radical cationică a donoului TM-BEDT-TTF cu anionul magnetic IrBr₆²⁻ posedă proprietăți de semiconductor și proprietăți magnetice.

În final, patru molecule chirale pe bază de TTF au fost sintetizate, și anume spiro-BEDT-TTF-THF, DM-BEDT-TTF-THF, DM-EDT-TTF-CONH₂ și ciclohexan-diamidă-bis(TTF). Cu excepția monoamidei DM-EDT-TTF-CONH₂, investigațiile structurale și a proprietăților acestora au fost efectuate. Structurile de raze X ale amidelor DM-EDT-TTF-CONH₂ și ciclohexan-diamida-bis(TTF) sunt de asemenea raportate și discutate.

Perspectivile tezei de doctorat

Pe baza rezultatelor obținute în cadrul acestei teze, perspectivele acoperă direcții diferite, după cum urmează:

1) Este necesară găsirea unor condiții adecvate de electrocristalizare pentru donorii spiro-TTF, pentru a avea acces la serii complete de săruri radical cationice. De asemenea, se are în vedere sinteza spiro-TTF-ilor extinși fie prin funcționalizarea grupării carbonil disponibile a unității spiranice **8**, fie prin activarea dublei legături vicinale grupării carbonil prin reacția Diels-Alder catalizată. În acest sens, reacția Wittig-Horner pe unitatea spiranică **8**, dar și pe spiro-EDT-DTT **9** au fost deja efectuate (*Figura P.4*). Având în vedere randamentul scăzut obținut în cazul acestui tip de reacție, cea mai bună strategie este probabil ca funcționalizarea grupării carbonil să fie efectuată după formarea spiro-TTF-ilor I și II.

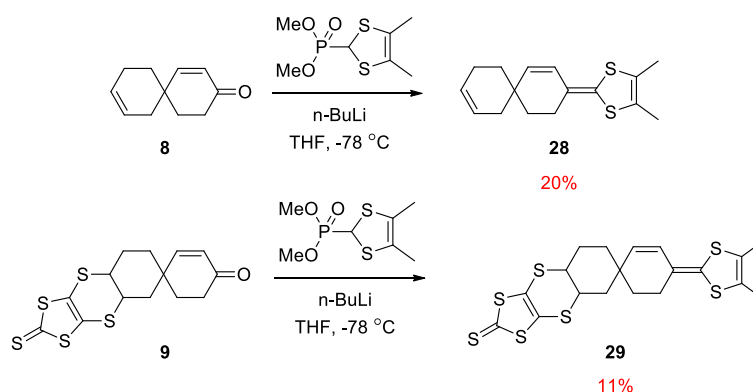


Figura P.4. Reacțiile Wittig-Horner ale derivaților spiranici **8** și **9**

2) Prepararea de serii complete de săruri radical cationice pe bază de derivați THF-TTF, deoarece, deocamdată, cele obținute au fost doar pe bază de THF-BEDT-TTF. De asemenea, se are în vedere și sinteza monoamidelor THF-EDT-TTF și THF-EDT-TTF (*Figura P.5*).

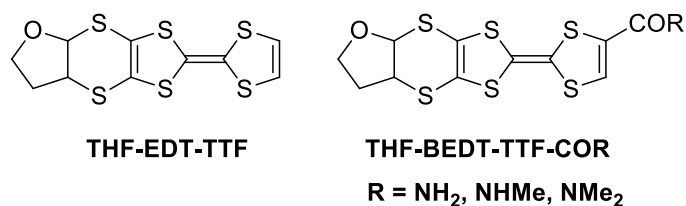


Figura P.5. Monoamidele țintă THF-EDT-TTF and THF-BEDT-TTF

3) După obținerea conductorilor magnetici de TM-BEDT-TTF cu anioni pe bază de iridiu, alți TTF chirali reprezentativi, precum DM-BEDT-TTF sau DM-EDT-TTF, vor fi angajați în sinteza sărurilor radical cationice cu anioni magnetici de iridiu.

4) Deoarece ultimul capitol constă în principal în sinteza, investigațiile structurale, chiroptice și electronice ale noilor derivați TTF, studiile viitoare vor fi dedicate preparării sărurilor radical cationice ale acestor donori chirali cu diverși anioni.

5) Bazat pe experiența grupului nostru în complecși chirali metal-bis(ditiolenă) ^[25,26], noii precursori chirali reprezintă liganzi adecvați pentru acest tip de materiale. Primele încercări de reacții de complexare a spiro-EDT-DTT **9** la metalul Ni(II) au fost nereușite, prin urmare, forma cetonică a precursorului spiro **9** a fost sintetizată (*Figura P.6* – sus). Mai mult, a fost sintetizat complexul Ni(II)-bis(ditiolen) folosind precursorul THF-EDT-DTT (*Figura P.6* – jos) iar formarea sa a fost confirmată prin analiza MS; cu toate acestea, până acum nu s-au obținut cristale care să permită caracterizarea structurală a acestuia. Studii suplimentare privind sinteza complecșilor metal-bis(ditiolenă) cu THF-EDT-DTT, dar și cu precursorii spirochirali sunt în prezent efectuate în grup. Pentru acest studiu vor fi utilizați metal tranziționale, cum ar fi Ni(II), Au(III), Pd(II) și/sau Pt(II).

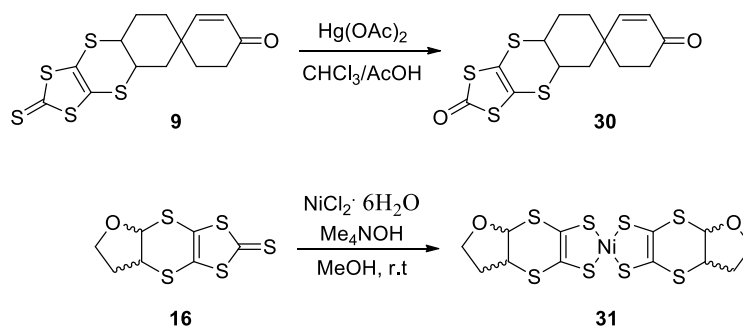


Figura P.6. Reacția de trans-calcogenare a compusului **9** (sus) și sinteza complexului Ni(II)-bis(ditiolenă) din precursorul THF-EDT-DTT **16** (jos)

6) Având în vedere experiența grupului nostru din Cluj în domeniul celulelor solare organice, [27,28,29] derivații chirali de TTF obținuți vor fi investigați ca donori în celule solare organice unicomponente (SMOSC). Influența chiralității asupra proprietăților celulelor solare nu a fost încă studiată. În acest scop, donorul 32 și materialul unicomponent 33 pe bază de fulerenă au fost sintetizați iar relația structură-proprietăți a acestora a fost investigată, [30] pentru a fi folosiți în continuare ca referințe pentru celulele solare chirale bazate pe TTF (*Figura P.7*).

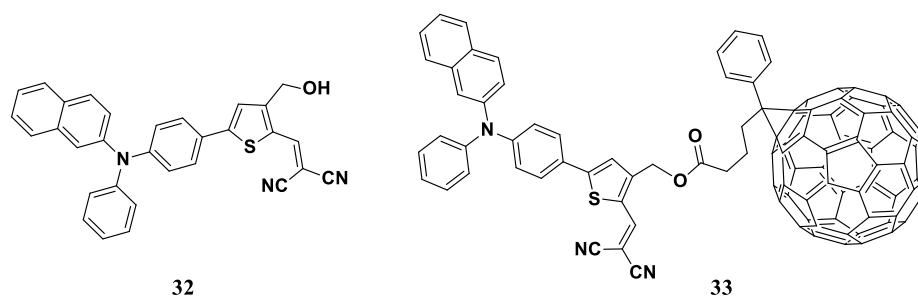


Figura P.7. Donorul și materialul activ unicomponent pe bază de arilamine care vor fi folosite ca referință în studiul de celule fotovoltaice pe bază de TTFi chirali

Referințe

- [1] a) J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 1372–1409; b) D. Canevet, M. Sallé, G. X. Zhang, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, *Chem. Commun.* 2009, 2245–2269.
- [2] (a) 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 (Including Fullerenes), Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Grimes, R. N. ed., Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, NJ, 1992); (b) special issue *Chem. Rev.* 2004, **104**, no 11 "Molecular Conductors", ed. P. Batail
- [3] N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 4061–4076.
- [4] a) C. Réthoré, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 5748–5749; b) A. M. Madalan, C. Réthoré, M. Fourmigué, E. Canadell, E. B. Lopes, M. Almeida, P. Auban-Senzier, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 528–537.
- [5] a) F. Pop, P. Auban-Senzier, A. Frackowiak, K. Ptasiński, I. Olejniczak, J. D. Wallis, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 17176–17186; b) F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, N. Avarvari, *Chem. Commun.* 2016, 52, 12438–12441.
- [6] F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, G. L. J. A. Rikken, N. Avarvari, *Nature Commun.*, 2014, **5**:3757, doi: 10.1038/ncomms4757.
- [7] T. Biet, A. Fihey, T. Cauchy, N. Vanthuyne, C. Roussel, J. Crassous, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.* **2013**, **19**, 13160–13167.
- [8] Y. Zhou, D. Zhang, L. Zhu, Z. Shuai, D. J. Zhu, *Org. Chem.* 2006, **71**, 2123–2130.
- [9] M. Hasegawa, Y. Sone, S. Ywata, H. Matsuzawa, Y. Mazaki, *Org. Lett.*, **2011**, **13**, 4688-4691.
- [10] a) E. Nishikawa, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi *Chem. Lett.* 1986, 2131-2134; b) H. Tatemitsu, E. Nishikawa, Y. Sakata, S. Misumi *Synth. Met.* 1987, **19**, 565-568.
- [11] P. Sadin, A. Martinez-Grau, L. Sanchez, C. Seoane, R. Pou-Amerigo, E. Orti, N. Martin, *Org. Lett.* 2005, **7**(2), 295-298.
- [12] M. Hasegawa, D. Kurebayashi, H. Matsuzawa, Y. Mazaki *Chem. Lett.* 2018, **47**(8), 989-992.
- [13] J.-P. Griffiths, H. Nie, R. J. Brown, P. Day, J. D. Wallis, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, **3**, 2155-2166.
- [14] A. Abhervé, N. Mroweh, T. Cauchy, F. Pop, H.-B. Cui, R. Kato, N. Vanthuyne, P. Alemany, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 4119–4140.
- [15] A. I. Kotov, K. Faulmann, P. Cassoux, E. B. Yagubskii, *J. Org. Chem.* **1994**, **59**, 2626-2629.
- [16] a) J. Yamada, S. Tanaka, H. Anzai, T. Sato, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**, 1311-1312. b) H. Nishikawa, H. Ishikawa, T. Sato, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, S. Tanaka, H. Anzai, J. Yamada, *J. Mater. Chem* **1998**, **8**, 1321-1322. c) J. Yamada, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *J. Mater. Chem* **1999**, **9**, 617-628.
- [17] H. Ishikawa, T. Morimoto, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, J. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, **124**(5), 730-731.
- [18] Y. Yamashita, M. Tomura, K. Imaeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, **380**, 203-207.
- [19] N. Mroweh, P. Auban-Senzier, N. Vanthuyne, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Mater. Chem. C* 2019, **7**, 12664–12673.
- [20] a) J. D. Wallis, A. Karrer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta.*, 1986, **69**, 69-70; b) F. Pop, P. Auban-Senzier, A. Frackowiak, K. Ptasiński, I. Olejniczak, J. D. Wallis, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17176-17186.

-
- [21] N. Mroweh, **A. Bogdan**, F. Pop, P. Auban-Senzier, N. Vanthuyne, E. B. Lopes, M. Almeida, N. Avarvari, *Magnetochemistry* 2021, 7, 87.
- [22] A. Saad. O. Jeannin, M. Fourmigue, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 3866-3874.
- [23] S. A. Baudron, N. Avarvari, P. Batail, C. Coulon, R. Clerac, E. Canadell, P. Auban-Senzier, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 38, 11583–11590.
- [24] N. Mroweh, F. Pop, C. Meziere, M. Allain, P. Auban-Senzier, N. Vanthuyne, P. Alemany, E. Canadell, N. Avarvari, *Cryst. Growth Des.* 2020, **20**, 4, 2516–2526.
- [25] D. G. Branzea, F. Pop, P. Auban-Senzier, R. Clerac, P. Alemany, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 6838-6851.
- [26] A. Abherve, N. Mroweh, T. Cauchy, F. Pop, H. Cui, R. Kato, N. Vanthuyne, P. Alemany, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 4119-4140.
- [27] N. Terenti, G.-I. Giurgi, A.-P. Crisan, C. Anghel, **A. Bogdan**, A. Pop, I. Stroia, A. Terec, L. Szolga, I. Grosu, J. Roncali *J. Mater. Chem. C*, **2022**, **10**, 5716-5726.
- [28] A. P. Diac, L. Szolga, C. Cabanetos, **A. Bogdan**, A. Terec, I. Grosu, J. Roncali, *Dyes and Pigments*, **2019**, **171**, 107748; DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107748.
- [29] J. Roncali, I. Grosu, *Adv.Sci.* 2019, **6**, 1801026.
- [30] **A. Bogdan**, L. Szolga, G.-I. Giurgi, A. P. Crişan, D. Bogdan, S. Hadsadee, S. Jungstittiwong, R. Po, I. Grosu, J. Roncali, *Dyes and Pigments* **2021**, **184**, 108845.



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



DOCTORAT / MATIERE
BRETAGNE / MOLECULES
LOIRE / ET MATERIAUX

Titlu: Derivați chirali de tetrathiafulvalenă ca precursori pentru conductori moleculari cristalini

Cuvinte cheie: tetrathiafulvalenă, chiralitate, spiro-TTF, structuri cristaline, Diels-Alder, conductivitate, magnetism, electrocristalizare

Rezumat: Sinteza și utilizarea tetrathiafulvalenelor chirale ca precursori pentru conductori moleculari chirali s-au dezvoltat continuu în ultimul deceniu, determinate de mai multe observații cu privire la multifuncționalitatea acestora. În urma asocierii chiralității cu electroactivitatea diverse particularități ale materialelor obținute au fost observate, cum ar fi conductivitate diferită între formele racemice și enantiopure, modularea redox a proprietăților chiroptice sau detectarea efectului de anizotropie magnetochirală în conductorii enantiopuri cristalini în *bulk*.

În acest studiu, interesul este orientat înspre sinteza, investigarea structurală, chiroptică și electronică a noi precursori chirali de TTF pentru materiale conductoare, precum și înspre utilizarea acestor derivați în materiale electroactive.

Prima parte a proiectului este dedicată atât sintezei și caracterizării unor derivați spiranici de TTF cu unul și cu trei centri chirali, cât și caracterizării complexilor cu transfer de sarcină bazate pe spiro-TTFi cu un centru chiral.

A doua parte a proiectului constă în sinteza și caracterizarea a noi derivați de TTF cu unități THF condensate, cu doi sau patru centri chirali, precum și în utilizarea acestora în materiale conductoare chirale.

A treia parte descrie noi materiale conductoare bazate pe Me-EDT-TTF și TM-BEDT-TTF cu anioni magnetici și non-magnetici.

În final, sinteza și caracterizarea unor diverși noi derivați de TTF chirali sunt discutate în ultima parte, contribuind astfel la provocarea obținerii de noi materiale electroactive.

Title: Chiral tetrathiafulvalene precursors for crystalline molecular conductors

Keywords: tetrathiafulvalene, chirality, spiro-TTF, crystalline structures, Diels-Alder, conductivity, magnetism, electrocrystallization

Abstract: The synthesis and use of chiral TTFs as precursors for chiral molecular conductors have been continuously developing over the last decade driven by several observations regarding their multifunctionality. The association of chirality with electroactivity led to various particularities of the obtained materials, such as different conductivity between the racemic and enantiopure forms, redox modulation of the chiroptical properties or the detection of magnetochiral anisotropy effect in bulk crystalline enantiopure conductors.

In this study, the focus is oriented towards synthesis, structural, chiroptical and electronic investigation of new TTF precursors for conducting materials, bearing axial and point chirality, as well as towards the use of these derivatives in electroactive materials.

The first part of the study is focused on the

synthesis and characterization of spiro-TTFs with one and three chiral centres, and the characterization of charge transfer complexes based on spiro-TTF with one chiral centre.

The second part includes the synthesis and characterization of tetrahydrofuran fused TTF derivatives with two and four stereogenic centers, together with their use in chiral conducting materials.

The third part describes series of novel conducting materials based on Me-EDT-TTF and TM-BEDT-TTF donors with magnetic and non-magnetic anions.

Finally, the synthesis and characterization of new miscellaneous chiral TTF donors are discussed in the last part, thereby, contributing to the challenge in the synthesis of new electroactive materials with interesting packing and conducting properties.