



HAL
open science

1,4-Bis(carboxylatoethynyl)bicyclo[2.2.2]octane : un rotor ultra-rapide dans un cristal de sel dilué est freiné au sein d'un métal multifonctionnel

Cécile Mézière, Cyprien Lemouchi, Guillaume Bastien, Leokadiya Zorina, Sergey Simonov, Enric Canadell, Pawel Wzietec, Pascale Auban Senzier, Claude R. Pasquier, Patrick Batail

► To cite this version:

Cécile Mézière, Cyprien Lemouchi, Guillaume Bastien, Leokadiya Zorina, Sergey Simonov, et al.. 1,4-Bis(carboxylatoethynyl)bicyclo[2.2.2]octane : un rotor ultra-rapide dans un cristal de sel dilué est freiné au sein d'un métal multifonctionnel. Journées scientifiques de la SCF, section Bretagne-Pays de la Loire, 2011, Ile de Noirmoutier, France. 2011. hal-03345035

HAL Id: hal-03345035

<https://univ-angers.hal.science/hal-03345035>

Submitted on 15 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

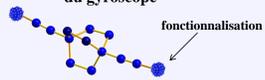
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Cécile Mézière¹, Cyprien Lemouchi¹, Guillaume Bastien¹, Leokadiya Zorina², Sergey Simonov², Enric Canadell³, Pawel Wzietek⁴, Pascale Auban-Senzier⁴, Claude Pasquier⁵, Patrick Batail¹

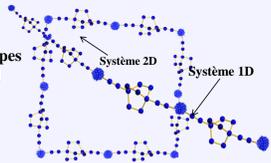
¹Laboratoire MOLTECH-Anjou, UMR 6200, CNRS-Université d'Angers, France;

²Institute of Solid State Physics, Chernogolovka, Russia; ³ICMAB-CSIC, Bellaterra, Spain; ⁴Laboratoire de Physique des Solides, CNRS-Université de Paris Sud, Orsay, France;

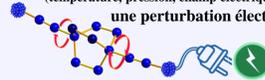
1 Synthèse et fonctionnalisation du gyroscope



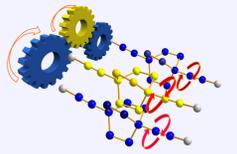
2 Assemblage des gyroscopes dans un mono-cristal



3 Agir sur le mouvement par l'application d'un stimulus externe (température, pression, champ électrique, ...) ou générer une perturbation électronique



4 Créer un mouvement coopératif, concerté (une machine moléculaire)



[nBu₄N⁺]₂[BABCO][BABCO⁻]₂ : un sel cristallin dilué et incolore

Choix du gyroscope moléculaire : le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane (BCO)²

La structure cristalline obtenue par diffraction des RX sur un monocristal permet de distinguer deux sites différents pour les rotors 1 (anion) et 2 (acide pur). Ils diffèrent par leur environnement : le rotor est moins contraint sur le site 2 :

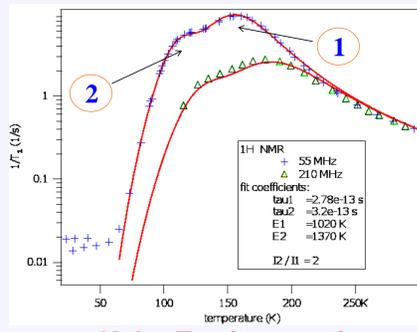
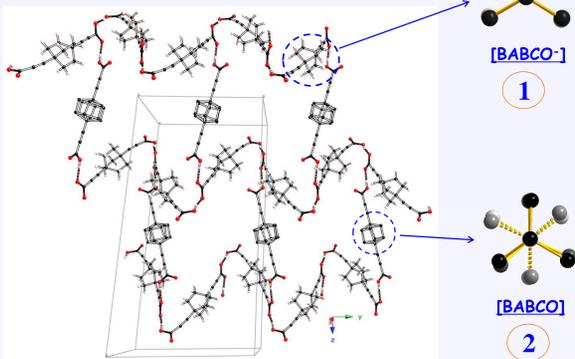
a = 9.4781(3) Å
b = 13.8557(4) Å
c = 27.3763(5) Å

β = 95.713(5)°

V = 3577.35 Å³

Monoclinic P 2₁/c

Z = 2 T = 200K



Kubo-Tomita equation
 $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT)$

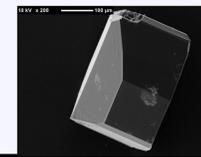
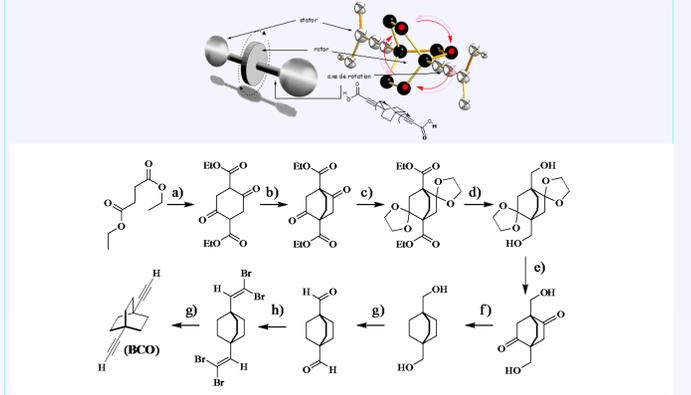
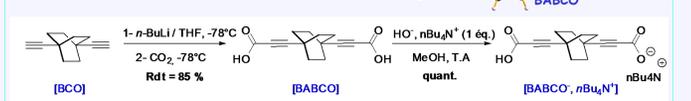


Image d'un mono-cristal prise avec un microscope électronique à balayage (SEM) après un dépôt de couche d'or.



(a) : NaH, DME, 60° C, 15h, Rdt = 78%; (b) : NaH, 1,2-dibromoéthane, 110° C, 96h., Rdt = 85%; (c) : p-TsOH, DEG, toluène, reflux, 48h., Rdt = 71%; (d) : LiAlH₄, Et₂O, reflux, 5h., Rdt = 93%; (e) : HCl 0.1M, reflux, 24h, quant.; (f) : KOH, hydrazine monohydrate, DEG, reflux, 48h., Rdt = 41%; (g) Oxalyle chloride, DMSO, CH₂Cl₂, Et₃N, quant.; (h) : CBr₄, PPh₃, CH₂Cl₂, R.T, 5h., Rdt = 65%; (i) : n-BuLi (2.5 M), THF, -78° C, 1h., Rdt = 95%.

Synthèse de l'anion dynamique :



Temps de relaxation spin-réseau (T₁) du ¹H:

La mesure en fonction de la température sur cristal statique du temps de relaxation T₁ des ¹H à 55 et 210 MHz met en évidence deux processus de relaxation thermiquement activés selon une loi d'Arrhénius et parfaitement décrits par le modèle de Kubo-Tomita. La barrière de rotation des rotors sur le site 2 est la plus faible, soit 1020 K (2.03 kcal mol⁻¹), pour 1370 K (2.72 kcal mol⁻¹) pour les rotors deux fois plus nombreux sur les sites 1.

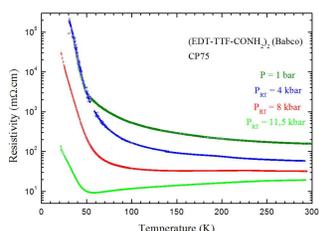
Electrocristallisation en présence d'un donneur d'électrons de type π :

L'électro-oxydation de l'EDT-TTF-CONH₂³ en présence de ce sel dilué produit des monocristaux noirs de (EDT-TTF-CONH₂)₂[BABCO]⁻¹

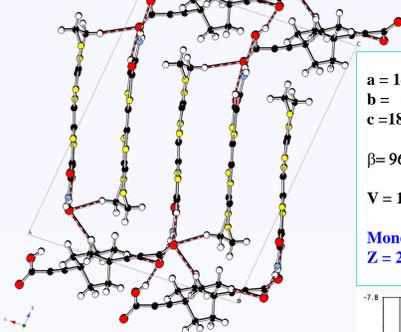
Conditions expérimentales	
EDT-TTF-CONH ₂	5 mg
[nBu ₄ N ⁺] ₂ [BABCO][BABCO ⁻]	25 mg (3,5 eq)
Solvant	11 mL acétonitrile 1 mL méthanol
Température	40° C
Intensité du courant	0.2 μA
Morphologie des cristaux	Aiguilles



Les mesures de conductivité montrent que ce matériau purement organique est métallique sous une pression de 11 kbars.



L'analyse d'un monocristal par diffraction des RX nous montre que l'architecture globale est basée sur une alternance de couches de molécules de donneur séparées par des couches de molécules d'anion. On note que l'empilement des molécules de donneur est de type δ. Dans la maille cristallographique il apparaît clairement un seul type de rotor :



a = 14.6898(69) Å
b = 6.6624(12) Å
c = 18.9406(108) Å

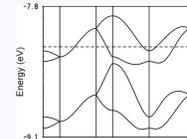
β = 96.854(32)°

V = 1840.46 Å³

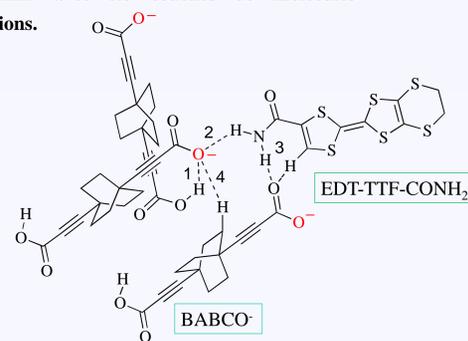
Monoclinic P 1a

Z = 2 T = 298 K

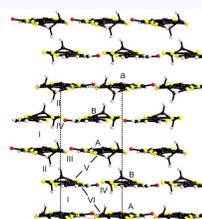
Structure de bande calculée pour un plan de molécules de donneurs; le niveau de fermi est indiqué en pointillés.



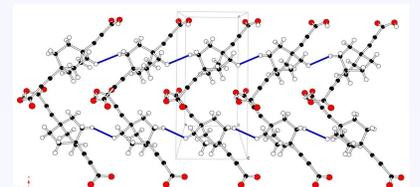
L'inventaire des liaisons hydrogène met en exergue la multitude d'interactions existant entre les couches de molécules de donneurs alternant avec les couches de molécules d'anions.



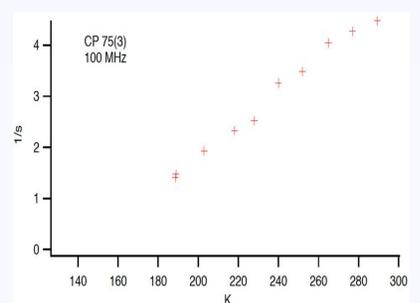
Les valeurs calculées correspondant aux six interactions présentes entre les molécules de donneurs au sein d'une même couche indiquent que l'empilement est constitué de dimères de molécules de donneur.



Sur la vue suivante on peut noter la présence d'une interaction dihydrogène H...H attractive (2.396 Å)⁴ entre deux rotors d'une même couche anionique; elle peut emmagasiner 2.72 kcal mol⁻¹.



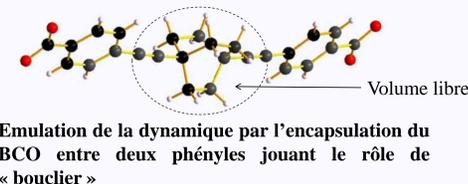
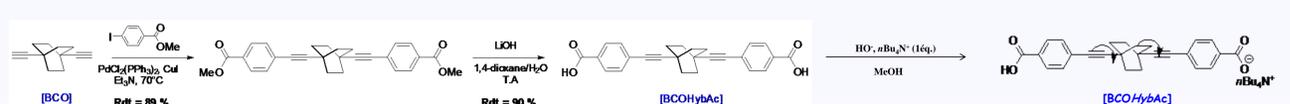
Toutes ces interactions sont susceptibles de freiner significativement le mouvement de rotation des rotors comme l'indique la variation en température de T₁ des ¹H:



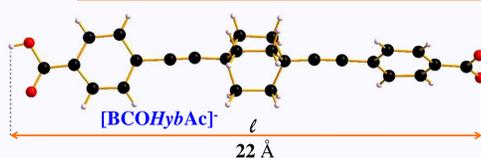
Développements en cours : Modulation de la dynamique et de la structure électronique (par ex.: stœchiométrie, remplissage de bande) en engageant une nouvelle classe de rotors moléculaires : les « Hybrides » :

Pourquoi développer les « Hybrides » ?

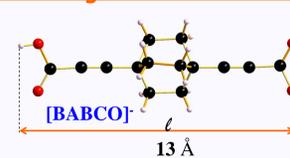
«Hybride» : gyroscope moléculaire issu de la combinaison de deux rotors : le phénylène et le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane



Modification de la stœchiométrie du sel d'ion radical en variant la longueur de l'anion dynamique



Stœchiométrie [n : 1]
valence mixte: 1/n



Stœchiométrie [2 : 1]
valence mixte: 1/2

¹ C. Lemouchi, C. Mézière, L. Zorina, S. Simonov, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, P. Batail, *soumis*

² C. Lemouchi, C. Vogelsberg, S. Simonov, L. Zorina, P. Batail, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 6371-6379 (2011)

³ K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.*, 9, 2373-2379 (1999)

⁴ J. Echeverria, G. Aullon, D. Danovich, S. Shaik, S. Alvarez, *Nature Chem.*, 3, 323-330 (2011)