

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Centre Universitaire Cheikh Larbi Tebessi
Institut Des Sciences Exactes Et Technologie
Laboratoire Des Matériaux Organiques Et Hétérochimie

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de magister en chimie
Option : Chimie des Matériaux Organiques

NOUVEAUX π -DONNEURS A SYSTEME ETENDU :
SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE
PRELIMINAIRE DE MATERIAUX ORGANIQUES

Présenté Par : ZITOUNI Amel

Soutenue le : .. / .. / 2008

Devant le jury

CHIBANI Aissa	Professeur, Université de Constantine	Président
MOUATAS Chaabane	Professeur, Université de Constantine	Examineur
KABOUB Lakhemici	MC, Centre Univ. de Tébessa	Examineur
BENBELLAT Noura	Docteur, Centre Univ. de Tébessa	Invitée
GOUASMIA Abdelkrim	Professeur, Centre Univ. de Tébessa	Promoteur

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie au centre universitaire de Tébessa.

J'aurais voulu ici remercier toutes les personnes grâce auxquelles ce travail de thèse a été rendu possible.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur GOUASMIA Abdelkrim pour avoir dirigé cette thèse durant toutes ces années. Son enthousiasme, sa compétence scientifique et sa bonne humeur ont largement contribué à la réalisation de ce travail. Je lui suis également très reconnaissante pour m'avoir témoigné sa confiance, et de m'avoir aidé à partir en stage.

Je remercie très sincèrement Monsieur CHIBANI Aissa professeur à l'Université de Constantine pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je suis très reconnaissant envers Monsieur MOUATAS Chaabane professeur à l'Université de Constantine et Monsieur KABOUB Lakhemici maître de conférences à l'Université de Tébessa pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

J'exprime ma grande gratitude à Monsieur KABOUB Lakhemici et Madame BOUGUESSA Sabrina pour leur précieuse aide apportée, leur gentillesse et leur disponibilité.

Je remercie particulièrement Monsieur : AZIZI Omar professeur à l'Université de Sétif pour la voltammétrie cyclique..

Ma reconnaissance s'adresse également aux mes collègues, personnel du laboratoire, notamment Messieurs : HLAÏMIA Abdelatif et KHDIRI Abdelmadjid pour leur disponibilité et pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.

Je voudrais également remercier tous ceux qui m'ont assisté et m'ont permis de réaliser ce travail, mes amies qui m'ont supporté au cours de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	05
-----------------------------	----

CHAPITRE I : Généralité Sur Les Matériaux Organiques A Base De Tétrathiafulvalène
--

CHAPITRE I : Généralistes Sur Les Matériaux Organiques A Base De Tétrathiafulvalène	10
I. PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS	11
I.1. NOTIONS GENERALES SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES	11
<i>a. Echelle de conductivité à température ambiante.....</i>	11
<i>b. Evolution de la conductivité avec la température.....</i>	11
I.2. HISTORIQUE DES TTF	13
I.3. CLASSIFICATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS	16
I. 3.1. Les polymères conducteurs	16
I. 3.2. Les dérivés du fullerène	16
I. 3.3. Les molécules neutres conductrices	16
I. 3.4. Les matériaux organiques cristallins	16
<i>I. 3.4.a. Les complexes de transfert de charge (CTC) : DnAm</i>	16
<i>I. 3.4.b. Les sels d'ions radicaux (SIR): DnXm</i>	18
I. 4. FACTEURS RESPONSABLES DE LA CONDUCTIVITE DE METAUX ORGANIQUES	19
I. 4.1. Facteur structural	19
<i>I. 4.1.a. Complexe de transfert de charge : CTC</i>	19
<i>I. 4.1.b. Les sels d'ions radicaux : SIR</i>	21
I. 4.2. Facteur électronique	23

I. 4.1.b. Les complexes de transfert de charge : CTC	24
I. 4.1.b. Les sels d'ions radicaux : SIR	25
I. 5. DIMENSIONNALITE	26
I. 5. 1. Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes	27
I. 5. 2. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur	28
I. 5. 3. Introduction d'une dissymétrie dans le donneur	29
I. 5. 4. La nature du contre ion X dans les SIR.....	30
1.6. CHOIX DU SYSTEME DONNEUR-ACCEPTEUR	32
1.7. MIGRATION DE L'AROMATICITE	33
II. ORIENTATION DES RECHERCHES ACTUELLES.....	34
II.1. L'utilisation de nouveaux anions et accepteurs	35
II.2. Modifications réalisées autour du squelette TTF	35
II.2.1. Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogènes	35
II.2.2. Introduction d'un système π entre les deux hétérocycles constituant le TTF...	36
II.2.3. Introduction de substituants fonctionnalisés	37
II.3. Des biTTF aux oligoTTF : enchaînement d'unités TTF liées par covalence.....	39
II.3.1. Les oligo TTF mono lien.....	39
a. Composés à lien conjugué rigide	39
b. Composés à lien non conjugué flexible	40
II.3.2. Les oligo TTF à double lien	41
a. Les TTF macrocycliques	42
b. Les TTF cyclophanes	42
III. DIFFERENTES APPLICATIONS DU NOYAU TTF	43
BIBLIOGRAPHIE	45

**CHAPITRE II : Synthèse Des Donneurs-II De Type A
Et De Type B**

CHAPITRE II : Synthèse Des Donneurs-II De Type A Et De Type B	50
<i>Présentation Des Objectifs.....</i>	<i>51</i>
I. STRATEGIES DE SYNTHÈSE DES DONNEURS-II DE TYPE TXF.....	53
I. 1. Voie A : à partir des sels de dithiolium	53
I. 1. a. Par action d'une base sur un sel de dithiolium	53
I. 1. b. Réaction de type Wittig	54
I. 1. c. Réaction de type Wittig-Horner	55
I. 2. Voie B : à partir de 2-oxo, 2-thioxo ou 2-sélénexo-1,3-dithiole	55
I. 3. Voie C: à partir de la déprotection-alkylation de thiolate	56
II. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS	57
II. 1. Préparation Des Précurseurs De La Série A	57
a. Synthèse de 4,5- (4-pyridylethylenedithio)-1,3-dithiole-2-thione	57
b. Synthèse de 4,5- (4-pyridylethylenedithio)-1,3-dithiole-2-one	58
c. Synthèse de 4,5-bis (sélénalkyl)-1,3-dithiole-2-thione	58
d. Synthèse de 4,5-bis (cyanoethylesélén)-1,3-dithiole-2-one	60
e. Couplage croisé de chalcogénone	60
II. 2. Préparation Des Précurseurs De La Série B	63
a. Synthèse de 2-formyl-3, 6,7-triméthyles tétrathiafulvalène	63
b. Synthèse de 3, 6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène	66
c. Synthèse de sel de phosphonium	67

d. Synthèse de TTF par condensation de type Wittig	69
II. 3. Optimisation De La Réaction De Wittig	69
II. 4. Synthèse Des TTF Cibles	71
<i>II. 4. 1. Préparation de bi-TTF à lien espaceur saturé contenant un groupe pyridinique</i>	73
BIBLIOGRAPHIE	76

<p style="text-align: center;">CHAPITRE III : Etude Electrochimique Et Elaboration Des Matériaux</p>

CHAPITRE III : Etude Electrochimique Et Elaboration Des Matériaux	77
<i>Introduction</i>	78
I. Généralités	78
II. Résultats Et Discussions	80
II. 1. Etude du comportement électrochimique des composés formés	80
II. 2. préparation et étude de complexes de transfert de charge	84
II. 2. 1. Préparation des CTC	85
II. 2. 2. Mesure de conductivité électrique à température ambiante	86
II. 2. 3. Relations conductivité électrique et le taux de transfert de charge (estimé par spectroscopie IR)	88
BIBLIOGRAPHIE	92
CONCLUSION GENERALE	93
PARTIE EXPERIMENTALE	97

Listes des abréviations

A : Accepteur

BEDT-TTF: Bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

BEDO-TTF: Bis-éthylènedioxo-tétrathiafulvalène

CTC : Complexes de transfert de charge

CPDMSF:Cyclopentyl diméthyltétrasélénafulvalène

DCNQi : Dicyanoquinonediimine

DCHTTF :Dicyclohexane-tétrathiafulvalène

dmit : Dimercapto-1.3-dithiole-2-thione

D : Donneur

DMF : Diméthylformamide

ECS : Electrode au calomel saturé

EDT-TTF : Ethylènedithiotétrthiafulvalène

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

éq : équivalent

HOMO : Plus Haute Orbitale Moléculaire Occupe

Hz : Hertz

J : Constante de couplage

IR : Infra rouge

K : Kelvin

LDA : Diisopropylamidure de lithium

LUMO : Plus Basse Orbitale Moléculaire vacante

Me : Méthyle

ppm: Partie par million

PF : Point de fusion

Rdt : Rendement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SIR : Sels d'ions radicaux

SM : Spectrométrie de masse

Tc : Température critique

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TMSF :Tétraméthyltétrasélénafulvalène

TriMeTTF : Triméthyltétrathiafulvalène

TMTTF : Tétraméthyltétrathiafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

THF : Tétrahydrofuranne

S : Siemens

ρ : Taux de transfert de charge

σ : Conductivité électrique

Ω : Ohm

δ : Déplacement chimique

INTRODUCTION

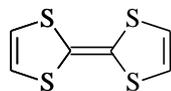
C'est en 1911, dans le mercure refroidi à très basse température que Kammerlingh Onnes allait découvrir l'existence d'un tout nouvel état de la matière. Cet état, caractérisé par une résistivité nulle et une expulsion des lignes de flux magnétiques hors du matériau, sera nommé à juste titre *supraconductivité*. Depuis la mise en évidence de ce phénomène, beaucoup d'efforts ont été déployés pour en expliquer l'origine. C'est en 1957 enfin que Bardeen, Cooper et Schrieffer réussissent l'élaboration d'une théorie microscopique capable de décrire quantitativement l'ensemble des propriétés observées dans les supraconducteurs conventionnels (Al, Sn, ...). Le mécanisme proposé repose en bref sur un appariement des électrons.

Parmi les applications de la supraconductivité citons : les applications médicales, imagerie par résonance magnétique, les trains à lévitation magnétique, stockage d'énergie, ... etc.

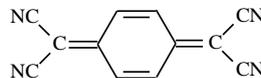
Depuis quelques années, on assiste à un essor spectaculaire de la chimie des matériaux. De nouveaux concepts s'attachent à faire le lien entre l'univers microscopique des molécules et les propriétés macroscopiques du matériau. Pour voir apparaître de nouvelles propriétés dans un matériau, il faut s'intéresser non seulement aux molécules qui le constituent mais aussi à l'organisation de ces molécules et aux relations intermoléculaires qu'elles entretiennent. *La chimie supramoléculaire*, qualifiée à juste titre de « sociologie moléculaire » par J.M. Lehn, est l'étude des liaisons chimiques intermoléculaires^[1]. Ces liaisons, beaucoup plus faibles que la liaison covalente (liaison de Van der Waals, liaisons hydrogènes...) peuvent donner naissance à des assemblages supramoléculaires plus ou moins organisés : cristaux organiques, films, gels, micelles, colloïdes. C'est pourquoi, le contrôle de l'organisation et des interactions moléculaires est un objectif de première importance si l'on veut parvenir à générer des superstructures à l'état solide ayant des propriétés physiques aussi attractives que le magnétisme ou la conductivité.

Les composés organiques ont longtemps été considérés comme des isolants. Ce n'est que depuis une trentaine d'année que la conduction électrique a été découverte au sein d'un complexe par transfert de charge résultant de l'organisation et des interactions

entre un donneur d'électron π , le tétrathiafulvalène (TTF), et un accepteur d'électron π , le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)^[2].



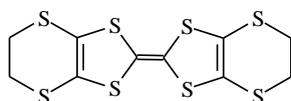
TTF



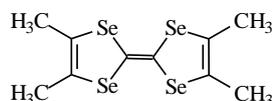
TCNQ

Parmi les modifications apportées au motif TTF, on peut noter la substitution du soufre par d'autres chalcogènes comme le sélénium ou le tellure. En effet, la présence de ces hétéroatomes aux orbitales diffuses contribue à renforcer les interactions au sein du matériau. L'année 1980 marqua une étape déterminante dans cette recherche avec la découverte de la supraconductivité organique dans une famille de sels d'ions radicaux (sels de Bechgaard)^[3] impliquant l'analogue sélénié du TTF, le tétraméthyltétrasénafulvalène (TMTSF) à température critique $T_c = 1,1$ K sous une pression de 13 kBar.

Cette température critique (T_c) a été par la suite améliorée par utilisation d'un donneur d'électron- π le bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène (BEDT-TTF)^[4] possédant huit atomes de soufre dans sa structure. L'état supraconducteur apparaît à 12,5K (0,3k Bar) pour le sel d'ion radical $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ ^[5].



BEDT-TTF



TMTSF

Il faut noter que, depuis une dizaine d'années, à côté des nombreuses recherches qui visent à obtenir de nouveaux matériaux à propriétés conductrices^[6] et supraconductrices^[7] plus performants, le domaine d'investigation s'est étendu à des matériaux organiques présentant des propriétés magnétiques^[8] et optiques, et beaucoup plus récemment à des solides bi propriétés^[9] capables par exemple de réunir à la fois des propriétés conductrices et optiques ou magnétiques et conductrices ... etc.

Introduction Générale

Après cette brève introduction, et avant d'aborder plus en détail les différents aspects de notre travail, il sera utile d'avoir un aperçu des diverses définitions. Nous allons donc consacrer le premier chapitre à cette fin. Nous exposons dans ce chapitre quelques généralités sur les matériaux organiques conducteurs et les grandes familles de dérivés de tetrachalcogénofulvalènes (TTF) ainsi que les résultats les plus récentes dans ce domaine.

Dans un deuxième chapitre, on décrit la synthèse des deux nouvelles séries de molécules dérivées du tétrathiafulvalène :

- La première concerne des molécules contenant le groupe pyridine afin d'atteindre des matériaux conducteurs-magnétiques.

- La seconde concerne des TTF originaux à la fois riche en hétéroatomes, dotés d'une grande extension spatiale et contenant des groupements méthyles électrodonneurs d'une part, et de groupements thioalkyles électroattracteurs d'autre part, afin de moduler le pouvoir donneur de ces différents TTF. Nous détaillerons évidemment les méthodes de synthèse les plus accessibles à la préparation de nos molécules .

Enfin, la troisième partie sera consacrée à l'étude électrochimique et à la préparation des matériaux élaborés à partir des donneurs π synthétisés.

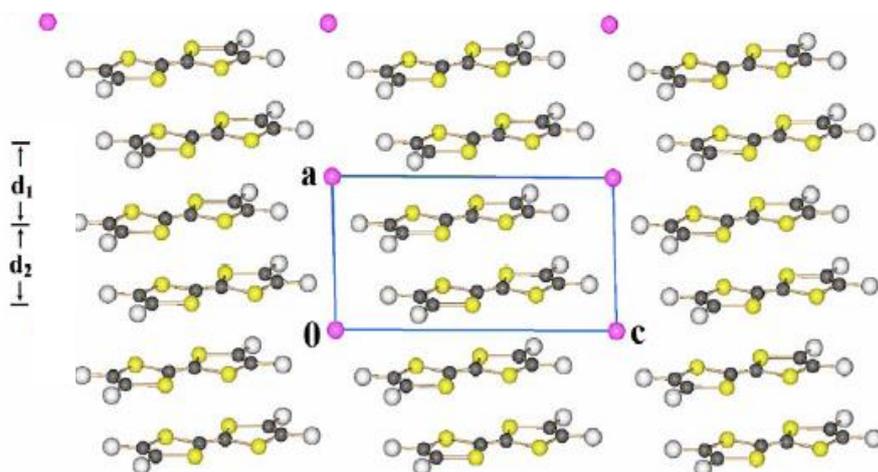
Une synthèse des résultats est alors faite et les perspectives des développements futurs sont proposées dans ce qui est la conclusion générale de ce mémoire.

Bibliographie

1. Lehn, J-M., La chimie supramoléculaire concepts et perspectives, **1997**, De Boeck & Larcier.
2. Ferraris, J. P.; Cowan, D. O., Walatka, V.; Perlstein, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
3. Bechgaard, K. ; Carneiro, K. ; Rasmussen, F. B. ; Olsen, M. ; Rindorf, G. ; Jacobsen, C. S. ; Pedersen, H. J. ; Scott, J. C. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440 et références citées.
4. S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 270.
5. J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3272.
6. E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3948.
7. H. Nishikawa, A. Machida, T. Morimoto, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J. I. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, *Chem. Commun.*, **2003**, 494.
8. A. Alberola, E. Cornado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, J. C. Gomez-Garcia., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10774.
9. L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier, J-P. Sutter, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 505-507.

CHAPITRE I

Généralité Sur Les Matériaux Organiques A Base De Tétrathiafulvalène



Structure cristalline du sel de Bechgaard : $(\text{TMTTF})_2\text{X}$

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord les matériaux organiques issus de précurseurs de type tétrathiafulvalène (TTF) et la grande variété de leurs applications.

Nous nous concentrerons ensuite sur les matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs dérivés du TTF et de ses analogues en rappelant notamment quelques notions concernant la conductivité et les facteurs qui en sont à l'origine.

Nous évoquerons enfin les divers axes de recherche actuels concernant l'élaboration de nouveaux dérivés TTF, comme précurseurs possible de métaux organiques et supraconducteurs de haute dimensionnalité plus performants.

I. PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS

I.1. Notions générales sur la conductivité électrique dans les solides

I.1.1. Notions relatives à la conductivité électrique

La migration d'un électron libre au sein du réseau moléculaire d'un matériau porte le nom de : *conductivité électrique* (σ_{RT}), elle est généralement exprimée en $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ (S=Siemens, Ω =Ohm), nous allons présenter quelques notions générales sur la conductivité électrique.

a) Echelle de conductivité :

Selon la valeur de leurs conductivités électrique à température ambiante, les matériaux solides sont classés en trois catégories ^[1-a] :

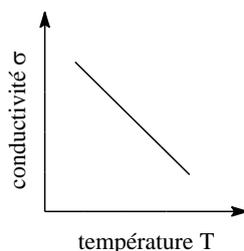
- **Les matériaux isolants** : $\sigma_{RT} < 10^{-8}$, cas du soufre, téflon, ... etc.
- **Les matériaux semi-conducteurs** : $10^{-8} < \sigma_{RT} < 1$, cas silicium, le germanium, ...etc.
- **Les matériaux conducteurs** : $1 < \sigma_{RT} < 10^6$, cas du métaux : le cuivre, le mercure, les métaux précieux.

b) Evolution de la conductivité avec la température :

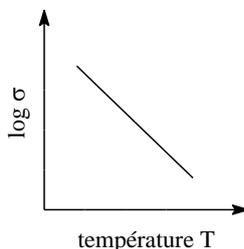
La conductivité électrique mesurée à température ambiante est insuffisante pour caractériser un matériau sur le plan électrique. En effet, une autre notion importante

concerne l'évolution de cette dernière avec la température [1-b]. Deux cas peuvent généralement être observés :

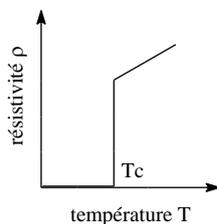
➤ La conductivité augmente par l'abaissement de la température. Dans ce cas le matériau présente un comportement métallique par analogue avec les métaux.



➤ Le composé voit sa conductivité diminuer avec la température, le matériau présente alors un caractère semi-conducteur.



➤ Lorsqu'on abaisse la température, certains matériaux ne suivent pas une loi de croissance régulière. Leurs résistivité devient brusquement nulle en dessous d'une température T_C appelée température critique, le matériau présente alors l'état supraconducteur.



Cependant, on ne pourra parler définitivement de matériau supraconducteur que si ce dernier est sujet à l'effet Meissner-Ochsenfeld, à savoir que : placé dans un champ magnétique extérieur entre 0 et un champ critique H_c , le matériau supraconducteur est diamagnétique.

I.2. Historique Des TTF

Le tétrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés sont connus pour être des donneurs d'électron dans le domaine de matériaux organiques. Ceci a débuté en 1972 avec la découverte d'une haute conductivité électrique dans un sel chloré de TTF et des comportements métalliques dans le complexe de transfert de charge TTF-TCNQ [2].

Cet électrodonneur soufré forme, en particulier avec le brome ou le chlore, deux complexes radicalaires stables doués d'une haute conductivité électrique ($\sigma_{Br} = 2 \cdot 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{Cl} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$). Ces sels de cations radicaux cristallisent en formant des empilements de radicaux cations ($\text{TTF}^{+\bullet}$) séparés par des colonnes d'anions bromures [3] ou chlorures [4] (figure1).

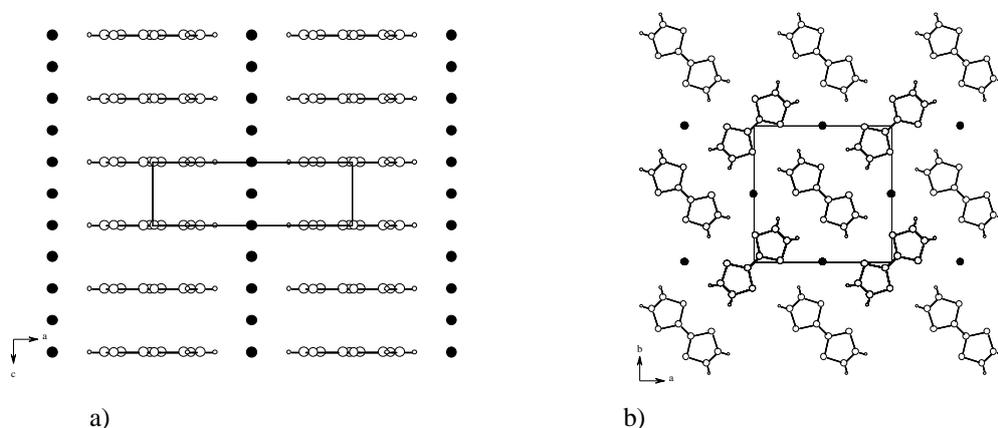


Figure 1 : Structure cristalline du sel de cations radicaux $\text{TTF}^{+\bullet}/\text{Cl}_{0,67}$

a) vue selon l'axe *b*

b) vue selon l'axe *c*.

Ce type d'empilements avait déjà été observé dans les sels d'anions radicaux du tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ) [5], capable pour sa part de se réduire réversiblement en radical anion puis en dianion.

Le TCNQ forme par exemple, avec le sodium [6], un sel d'anion radical ($\sigma = 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) dont la structure est similaire à celle de $\text{TTF-Br}_{0,79}$ ou $\text{TTF-Cl}_{0,67}$ (Figure 2).

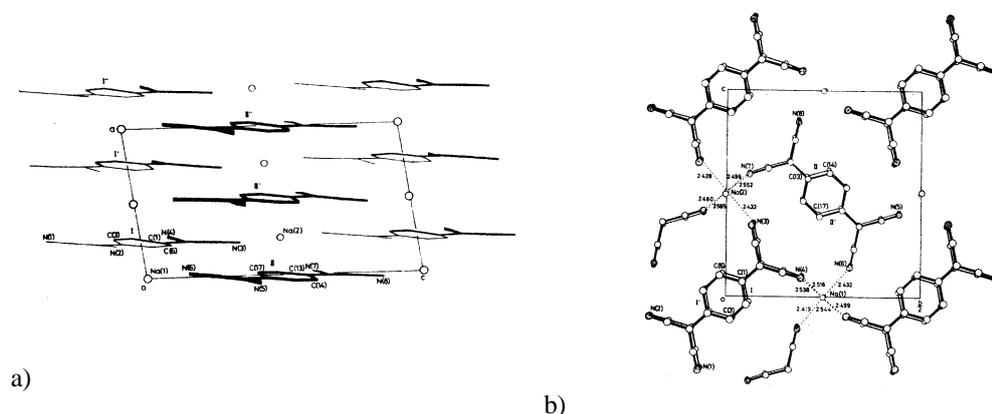


Figure 2 : Structure cristalline du sel $\text{Na}^+/\text{TCNQ}^\bullet$

a) vue selon l'axe b ;

b) vue selon l'axe a.

Cowan associe le TTF et le TCNQ conduisant à la formation du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ qui présente des propriétés électriques extraordinaires qui font de lui le premier véritable métal organique.

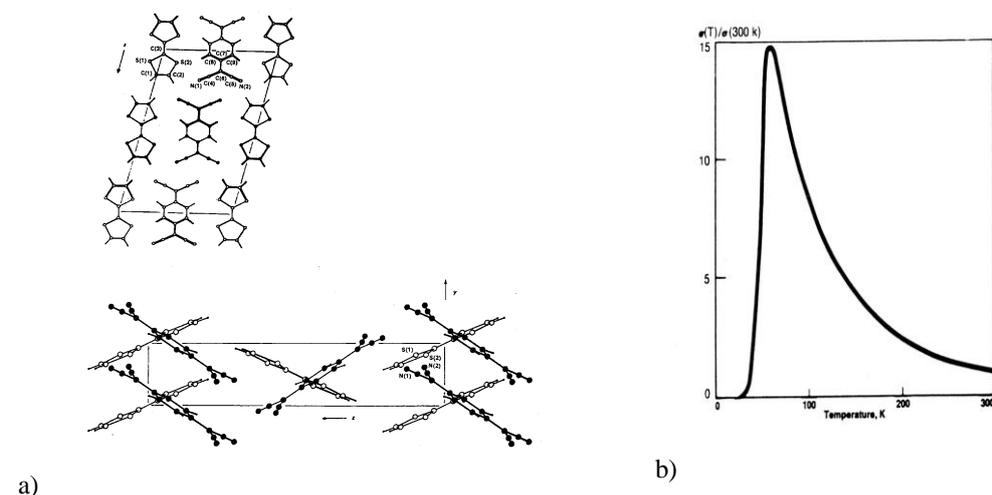


Figure 3 : a) Structure cristalline de TTF-TCNQ et modélisation des empilements ;

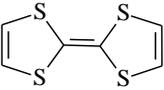
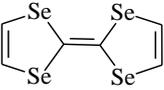
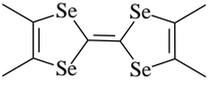
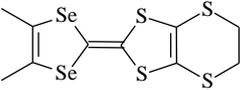
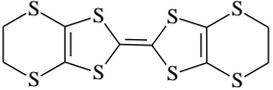
b) Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

Dès l'apparition de ses résultats, les recherches se sont développées et ont pris un essor considérable pour synthétiser des matériaux bases sur des dérivés de TTF encore plus performants. Cependant, des progrès importants vont être réalisés permettant ainsi, en 1980

d'accéder, avec le $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ au premier supraconducteur organique avec une $T_c = 0,9\text{K}$ sous une pression de 12KBar [7-b,c].

Le tableau suivant rappelle les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type TTF.

Tableau 1

Donneurs- π	Matériaux : CTC ou SIR
	1973 TTF-TCNQ ^[1] Premier métal organique: $\sigma_{\text{RT}}=500 \text{ S.cm}^{-1}$; $T_{\text{M-I}}=58 \text{ K}$
	1974 TSF-TCNQ ^[7-a] État métallique stabilisé au dessous de 28 K
	1980 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ^[7-b,c] Premier supraconducteur organique sous pression : 12kbar ; $T_c=0,9\text{S.cm}^{-1}$
	1981 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ^[7-d] Premier supraconducteur organique à pression atmosphérique : $T_c = 1,4 \text{ K}$
	1987 $(\text{DMET})_2\text{AuCl}_2$ ^[8-a] Premier supraconducteur organique obtenu à partir d'un TTF dissymétrique : $T_c = 0,83 \text{ K}$
	1983 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$ ^[8-b] Premier supraconducteur organique sous pression : $4,5 \text{ kbar}$; $T_c = 2\text{K}$ obtenu à partir d'un BEDTTTF
	1990 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ^[8-c] Record actuel sous pression : $0,3 \text{ kbar}$ ($T_c = 12,8\text{K}$) $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ ^[8-d] Record actuel sous pression atmosphérique ($T_c = 11,6\text{K}$).

I.3. Classification des matériaux organiques conducteurs

On peut classer les conducteurs organiques en trois grandes familles : les polymères conducteurs, les dérivés de fullerène et les matériaux cristallins.

I.3.1. Les polymères conducteurs

Généralement obtenus par dopage des polymères neutres tels que :

- Les polymères conjugués dopés comme le polyacétylène, le polythiophène, polypyrrole, polyphénylènes^[9]...etc.
- Les polymères de type (SN)_x^[10]
- Les polymères organométalliques.^[11]

I.3.2. Les dérivés de fullerène

L'association du fullerène avec les métaux alcalins, peut conduire à des matériaux isolants, conducteurs ou supraconducteurs. Ainsi les sels du type M_3C_{60} (M : K, Rb, Cs, ...). Le K_3C_{60} est un supraconducteur tridimensionnel^[12-a].

I.3.3. Les molécules neutres conductrices

Certains matériaux organiques ne contenant exclusivement qu'une molécule neutre peuvent être semi-conducteur. C'est le cas des composés aromatiques polycycliques^[12-b]

D'autres comme les dérivés $[Ni(tmdt)_2]$ avec $tmdt =$ triméthylène-tétrathiafulvalène-dithiolate) sont des métaux synthétiques neutres tridimensionnels^[12-c].

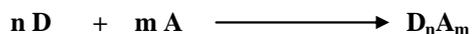
I.3.4. Les matériaux organiques cristallins

Cette famille de matériau résulte de l'interaction de deux entités et se présente sous deux formes : les complexes de transfert de charge et les sels d'ions radicaux.

I.3.4. a. Les complexes de transfert de charge CTC : D_nA_m

Ce sont des systèmes stables, qui sont issus d'un échange électronique entre un donneur (D) riche en électron- π , tel que le TTF, et un accepteur (A) des électron- π tel que le TCNQ.

La réaction d'oxydoréduction entre le donneur (D) et l'accepteur (A), qui génère le complexe peut être représentée par l'équation suivante :



Les principales familles de donneurs et d'accepteurs sont présentées dans les tableaux 2 et 3

Tableau 2 : Les grandes familles de donneurs- π

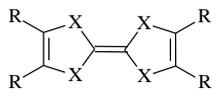
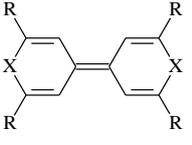
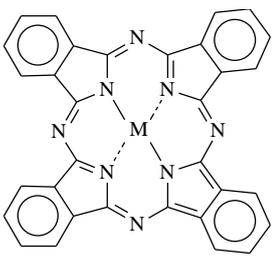
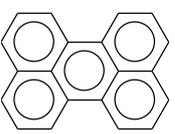
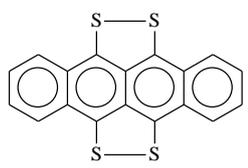
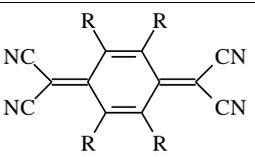
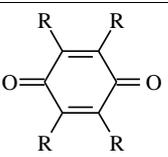
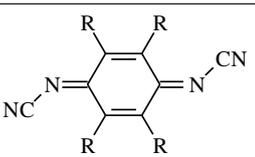
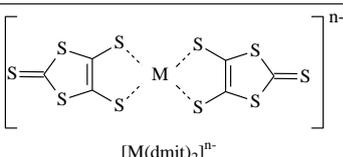
 <p>tétrachalcogénofulvalène</p>	 <p>bis(chalcogènopyranylidène)</p>	<p>Espèces organométalliques</p>  <p>phthalocyanines</p>
 <p>pérylène</p>	 <p>tétrathiatétracène</p>	

Tableau 3 : Les grandes familles de accepteurs- π

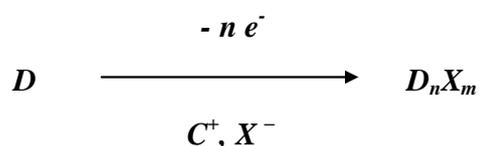
 <p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p>	 <p>Quinones et ses dérivés</p>
 <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p>	 <p>[M(dmit)₂]ⁿ⁻</p> <p>Espèces organométalliques de type complexes dithiolènes</p>

I.3. 4.b. Les sels d'ions radicaux (SIR) : D_nX_m

Ces sels sont également des entités stables à l'état solide, ils résultent de l'association d'un donneur d'électron- π tel que le TTF et un contre ion, le plus souvent inorganique qui assure la neutralité électrique du système. Ce type de matériaux peut être obtenu soit par :

- Voie chimique par l'action d'un oxydant tel que : I_2 , Br_2 , ...etc
- Voie électrochimique par une électrocrystallisation.

La méthode d'électrocrystallisation est de loin la plus utilisée ^[13], car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structures cristalline, conductivité, magnétisme ...). La réaction d'oxydation conduisant au sel d'ion radical est donnée par l'équation suivante :



Un grand nombre d'anions, que l'on peut classer en deux catégories, ont été associés aux cations radicaux de type TTF. Il y a les anions monovalents qui peuvent présenter différentes géométries :

- * Sphérique : Br^- , Cl^- , ...
- * Octaédrique : PF_6^- , AsF_6^- , ...
- * Tétraédrique : BF_4^- , ClO_4^- , ReO_4^- , ...
- * Planaire : NO_3^- , ...
- * Linéaire : SCN^- , ...

Ainsi, de nombreux SIR ont été préparés à l'aide d'anions métalliques de valences supérieurs.

- * Anion monovalents $Au(X)_2^-$, $M(SCN)_2^-$, $MnCl_3^-$, ...
- * Anion divalents MCl_4^{2-} , $Hg(X)_8^{2-}$, $M_6O_{19}^{2-}$, ...
- * Anion trivalents $NbCl_{18}^{3-}$, ...

I.4. Facteurs responsables de la conductivité de métaux organiques

Les différentes études théoriques et expérimentales engagées jusqu'à présent ont permis de mettre en évidence que la conductivité électriques des matériaux organiques est conditionnée par deux critères, l'un l'ordre structural, et l'autre purement électronique.

I.4.1. Facteur structural

Il ressort des résultats réalisés par la physique du solide que la conductivité de ces matériaux est liée à des agencements structuraux particuliers des molécules organiques au sein du cristal.

I.4.1.a. Les complexes de transfert de charge : CTC

L'étude structurale par diffraction des rayons X des CTC de type TTF-TCNQ a montré qu'il existe deux type d'empilements possibles :

↳ *Empilement colonnaire alterné* qui implique au sein d'une même colonne une alternance des molécules du donneur et d'accepteur dans une disposition de type Sandwich [14]

D A D A
A D A D
D A D A
A D A D

Empilement colonnaire alterné

Ce type d'empilement défavorise la délocalisation des électrons libres ce qui conduit systématiquement à des composés isolants ou mieux semi-conducteurs.

Ce type d'arrangement est rencontré par exemple dans le complexe DCHTTF-TCNQ [15] ou TET-TTF-TCNQ [16] (figure 4).

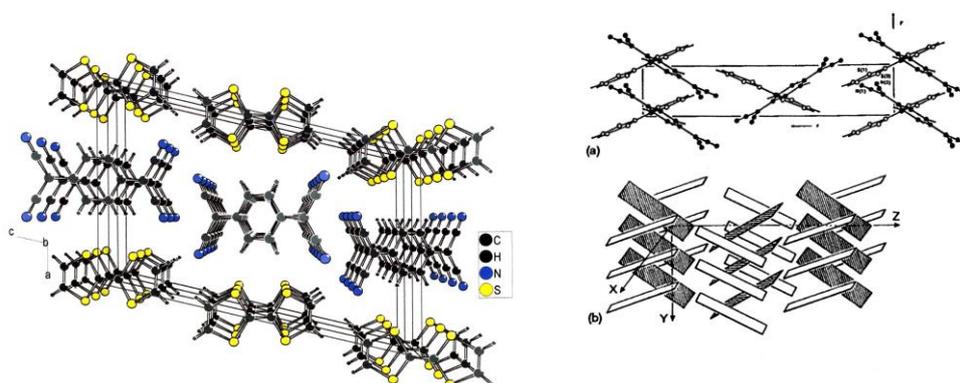


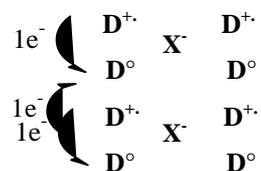
Figure 5 : Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ

$$(\sigma = 500 \text{ S.cm}^{-1} \quad \rho = 0,59)$$

Lorsque les conditions électriques soient favorables, ce type d'empilement donne des complexes à caractère conducteur.

I.4.1.b. Les sels d'ions radicaux : SIR

Dans le cas des sels d'ions radicaux, des études structurales ont montrées là encore, que les matériaux conducteurs présentaient le plus souvent des structures colonnaires homogènes de donneur. Les espèces anioniques, qui assurent uniquement la neutralité électrique du système, se placent généralement entre les colonnes de donneurs.



Empilement colonnaire des SIR

En fonction de son volume et sa géométrie, le contre ion peut cependant influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs et de ce fait il peut modifier les propriétés de conduction.

Des études structurales réalisées sur des sels d'ions radicaux ont montrés que le seul mode d'empilement possible est celui de type séparé. On constate que la conductivité

de ces matériaux est influencée d'une façon directe par la régularité des colonnes ^[18]. Ces résultats sont confirmés par les travaux réalisés par A.K. Gouasmia et Coll ^[19].

Ce mode d'arrangement est parfaitement bien illustré par la structure du sel supraconducteur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ^[7-d] (figure 6).

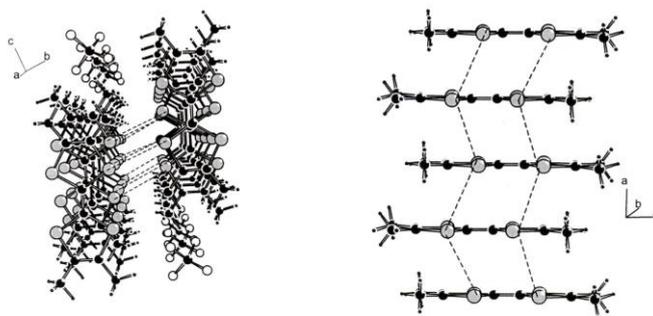


Figure 6 : Structure colonnaire de type séparé du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Pour ces sels à valence mixte, la régularité de ces empilements de donneurs est également un paramètre structural important en ce qui concerne la conductivité des matériaux, les défauts d'empilement ou les irrégularités dans l'empilement, tel que l'apparition de tétramères ou de dimères perturbant les propriétés électriques du sel qui devient semi-conducteur et même isolant.

Il faut également noter que certains SIR, notamment ceux de la famille du BEDT-TTF donnent d'excellents conducteurs voir des supraconducteurs malgré l'absence de structure colonnaire séparée. Ces sels possèdent une structure en couche (phase kappa), avec l'alternance de feuillets de molécules BEDT-TTF arrangées en dimères orthogonaux et de feuillets de contre ions. La conductivité s'exerce au sein des feuillets de donneurs présentant un fort caractère bidimensionnel par l'intermédiaire de nombreux contacts S---S intermoléculaire.

L'exemple représentatif est le sel supraconducteur $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ à $T_c=10,4\text{K}$ (figure 7).

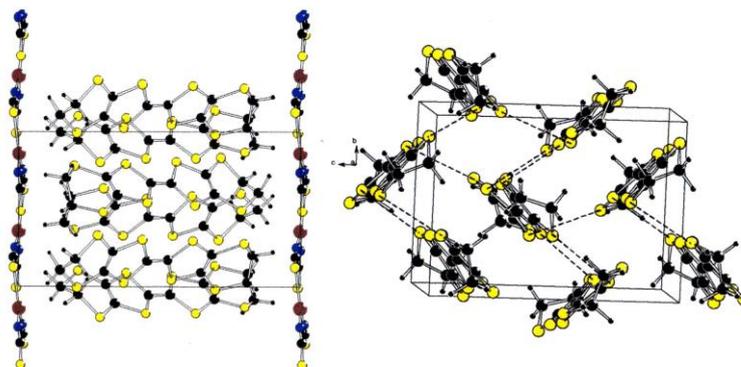
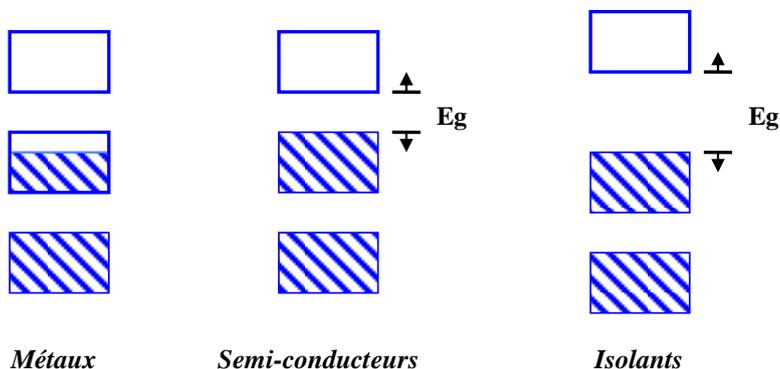


Figure 7: Structure cristalline de la phase kappa du $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$

Enfin, on peut conclure que les conditions structurales ne sont pas les seules à régir la conductivité des matériaux organiques. Il est également nécessaire de satisfaire certains facteurs d'ordre électronique.

I.4.2. Facteur électronique

Les zones de non propagation des électrons sont appelées : bande interdite ou *gap* d'électron. Suivant la largeur de la bande interdite et le taux de transfert électronique, les électrons vont pouvoir ou non se déplacer librement : on observera alors un comportement métallique, isolant ou semi-conducteur selon le schéma simple décrit ci-dessous :



La formation d'une bande de conduction est la cause principale d'une conductivité de type métallique, cette bande est créée par un transfert électronique fractionnaire de la bande de valence à la bande de conduction ^[20].

Donc la différence entre la conductivité des métaux et celle des matériaux organiques c'est que dans le cas des métaux la bande de conduction existe déjà, mais dans le deuxième cas il faut créer cette bande.

Dans les matériaux de type TTF, la présence d'électrons libres et leurs déplacements dépendent du taux de transfert de charge dans le cas des CTC et de l'état de valence pour les SIR.

I.4.2.1. Les complexes de transfert de charge : CTC

La présence d'électrons libres au sein du complexe, résulte d'un transfert de charge entre le donneur **D** et l'accepteur **A**. Ce transfert de charge, qui peut être plus au moins important, est caractérisé par le taux de transfert de charge δ dont la valeur peut varier de **0** à **1**.

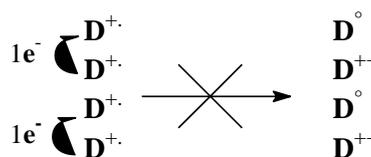
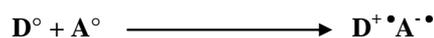
a) Transfert de charge nul : (D^0, A^0)

Il n'y a pas de transfert de charge $\delta = 0$. On a alors un complexe moléculaire isolant puisqu'il n'y a pas d'électrons libres. Dans ce contexte, il n'existe plus d'électrons libres mobiles, c'est un complexe moléculaire ionisé (D^0, A^0) et par conséquent isolant.



b) Transfert de charge total : (D^+, A^-)

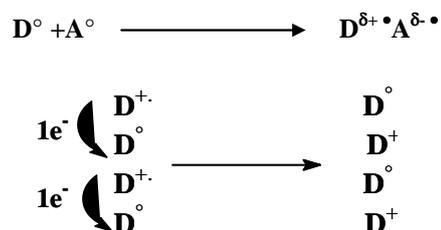
Dans ce cas, le transfert de charge entre le D et le A est total $\delta = 1$. Le complexe est donc ionique. Les donneurs (ou les accepteurs) ayant le même état d'oxydation, la délocalisation des électrons libres implique le passage par des états doublements chargés, ce qui est énergétiquement très défavorable (répulsions coulombiennes fortes). Le complexe est alors isolant ou au mieux semi-conducteur.



énergétiquement défavorable

c) Transfert de charge partiel : ($D^{\delta+}$, $A^{\delta-}$)

Dans ce cas $0 < \delta < 1$, les donneurs et les accepteurs présentent différents états d'oxydation, ce qui permet, en présence d'un champ électrique, une délocalisation des électrons libres. Le complexe est donc conducteur si le facteur structural le permet.



I.4.2.2. Les sels d'ions radicaux SIR

Dans le cas des SIR, ils doivent posséder un état de valence mixte pour prétendre être conducteurs. Pour les SIR de la famille des TTF représentés par la formule D_nX_m , cela implique donc la règle de $n > m$.

C'est le cas des sels à valence mixte de type $(TTF)_2X$, comme le $(TMTTF)_2Br$. Par contre en absence de valence mixte les sels de type $(TTF)_1Cl_1$ assimilables à un CTC ionique et dont le donneur est totalement oxydé sont des matériaux isolants.

Le sel $(TTF)_1Cl_{0,68}$ ^[21] ($n > m$) présente un état de valence mixte. Les molécules de TTF sont alors à des états d'oxydations différents, ce sel est conducteur ($\sigma_{RT} = 100-500 \text{ S.cm}^{-1}$) (figure 8).

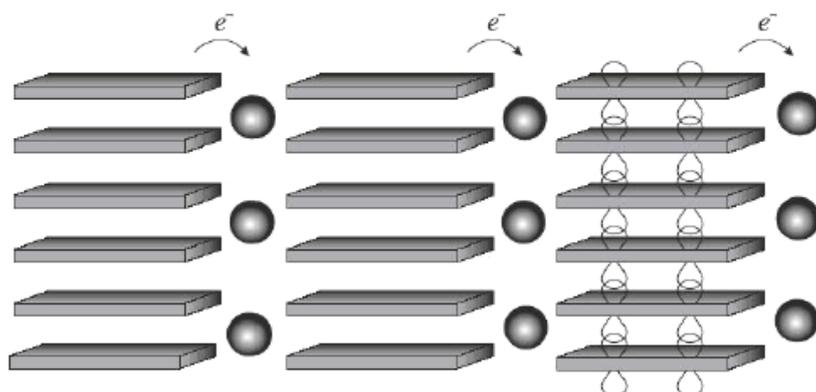


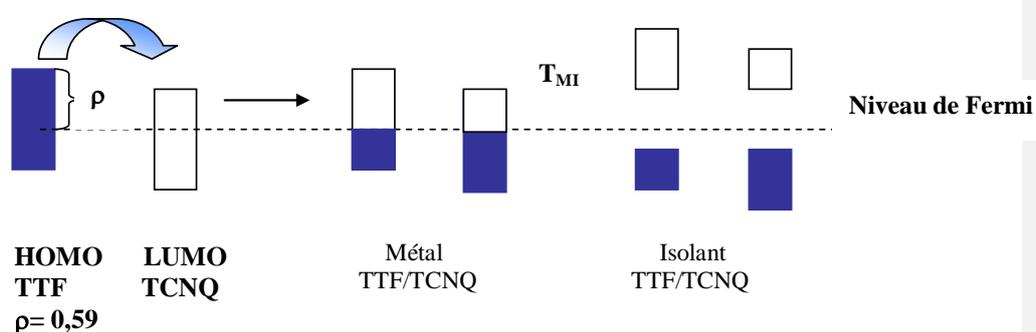
Figure 8 : mécanisme de conduction dans un matériau conducteur

Les plaques : donneur, les boules : contre ion ou accepteur

I.5. Dimensionnalité

Certains conducteurs organiques possèdent des empilements colonnaires réguliers mais pour lesquels les interactions interchaînes entre les colonnes sont inexistantes, ce système subira à une basse température une transition métal-isolant à cause de la distorsion de Peierls ^[22-a].

Ce phénomène est caractéristique de systèmes monodimensionnels. A noter qu'au dessous de cette température de transition de subtiles vibrations de réseau cristallin interviennent, ce qui provoque un grand écart d'énergie entre la bande la plus haute occupée et la bande la plus basse vacante.

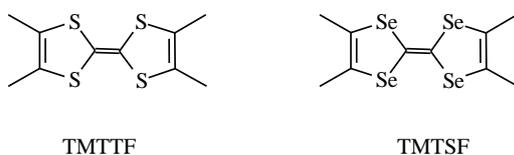


Pour éviter cette distorsion structurale à basse température, il suffit de faire évoluer ce système vers la pluridimensionnalité ^[22-b]. Pour cela il faudrait intensifier les contacts

inter et intrachânes, ceci peut être réalisé de différentes manières, les efforts ont été essentiellement sur des modifications structurales.

I.5.1. Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes

La substitution des atomes de soufre par des chalcogènes (Se et Te) à orbitales plus volumineuses et diffuses du sélénium ou du tellure, permet d'augmenter les contacts et les interactions inter et intrachânes au sein des sels obtenus. Comme le montre le sel $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$ qui subit une transition métal-isolant à 228 K par contre son homologue sélénié le $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est supraconducteur à $T_c = 1,2 \text{ K}$ [23].



Contrairement au sel $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$ [24] qui est quasi-unidimensionnel (Figure 09), le sel correspondant du TMTSF présente, grâce aux interactions intra et intercolonnes entre les atomes de sélénium [25] (distance Se...Se intra et intercolonnaires inférieures à la somme des rayons de Van Der Waals du sélénium), un certain caractère bidimensionnel (Figure 10). Il faut noter également que les interactions intercolonnes s'exercent au travers des contacts cation-anion (interaction Se...O).

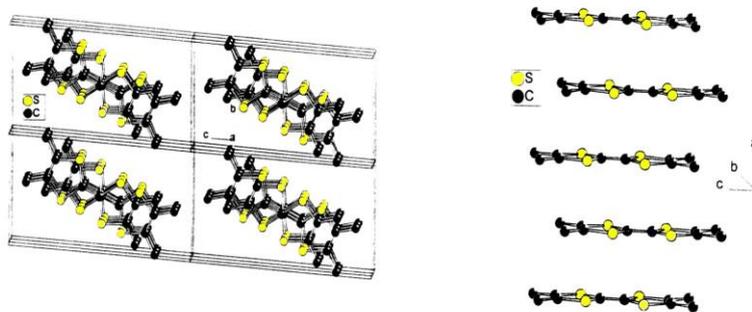


Figure 9 : Structure 1D du $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$: pas de contacts interchânes

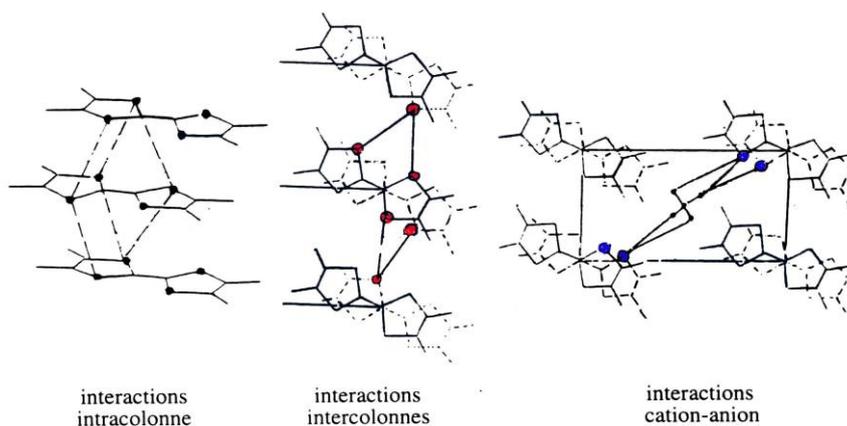


Figure 10: Interactions intra et intercolonnes du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

I.5.2. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur

L'utilisation de donneurs polysulfurés voir polyséléniés a été développée pour accroître les contacts intermoléculaires intra et intercolonnaires.

L'examen structural des matériaux issus de BEDT-TTF qui contient huit atomes de soufre, et qui est à l'origine de toute une série de matériaux bidimensionnels conducteurs ou supraconducteurs, est l'exemple le plus significatif, avec ses sels à phase kappa évoqués précédemment, et ceux à structure colonnaire bidimensionnelle comme le $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4$ ^[26] (Figure 11).

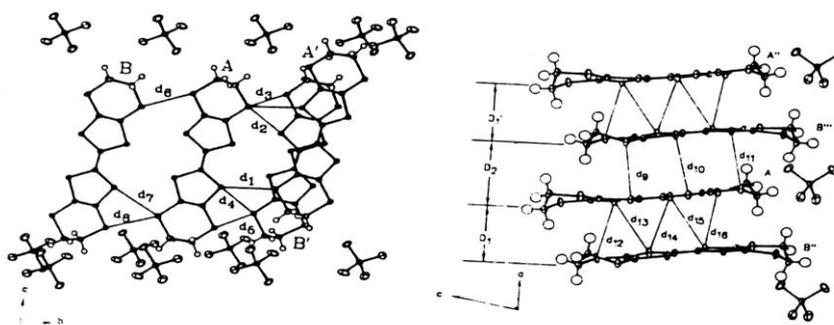


Figure 11 : Interactions inter et intracolonne du sel $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4$

I.5.3. Introduction d'une dissymétrie dans la structure du TTF

Dans ce cas la dimensionnalité des sels peut être accrue par la tendance de ces TTF dissymétriquement substitués à former des dimères centrosymétriques dans les matériaux correspondants, ce qui a été observé dans le sel $(\text{CPDMTSF})_2\text{PF}_6$ qui ne présente pas de transition métal-isolant (Figure 12). Cette stabilisation métallique à basse température a été associée au caractère bidimensionnel de la structure colonnaire de ce sel.

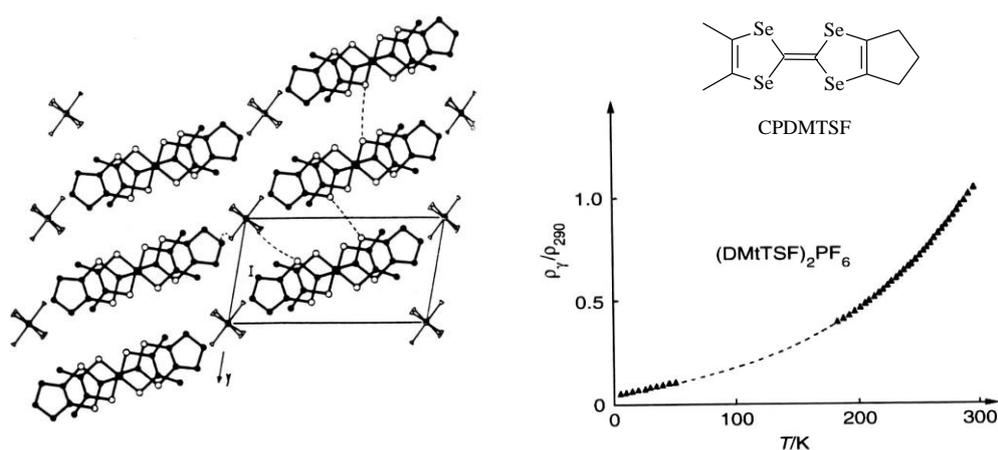


Figure 12 : Mode d'empilement et Résistivité électrique en fonction de T du sel $(\text{CPDMTSF})_2\text{PF}_6$

Une autre technique physique qui permet d'augmenter la dimensionnalité, consiste à appliquer une haute pression sur le matériau afin d'éliminer la distorsion de Peierls. Ainsi, le sel $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ qui subit une transition métal-isolant vers 12K à pression ambiante devient supraconducteur sous 12 kbar avec une température critique de 0,9K (Figure 13).

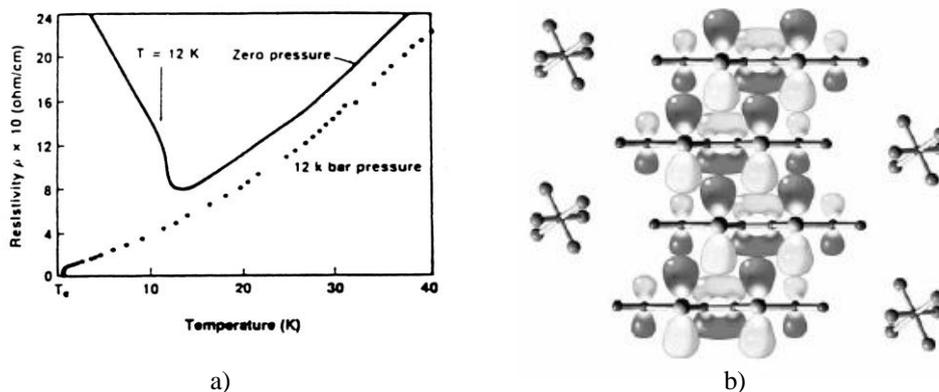


Figure 13 : a- Variation de la résistivité du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ en fonction de la température
 b- Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

I.5.4. La nature du contre ion X dans les SIR

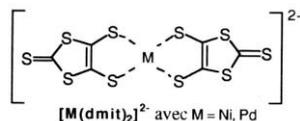
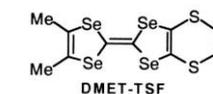
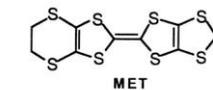
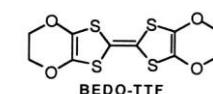
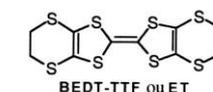
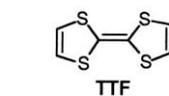
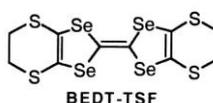
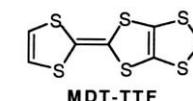
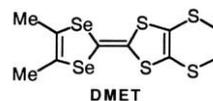
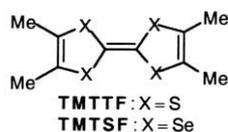
Les travaux réalisés par A.K. Gouasmia et Coll ^[27] ont mis en évidence l'existence d'une relation entre la nature du contre ion, la régularité de l'empilement et la conductivité de ces matériaux dérivés.

En effet, le $(\text{CHDMTTF})_2\text{ReO}_4$ qui présente un empilement régulier avec une faible dimérisation est un conducteur ($\sigma = 1 \text{ S.cm}^{-1}$) à température ambiante. Par contre le $(\text{CHDMTTF})_2\text{ClO}_4$, pour lequel l'empilement des cations est caractérisé par une forte dimérisation est un semi-conducteur.

Finalement, toutes les modifications chimiques citées auparavant ont permis la préparation d'un grand nombre de matériaux organiques supraconducteurs de type TTF (tableau 4).

Tableau 4 : Liste des supraconducteurs organiques de type TTF

Composé	T _c (K)
TMTSF (TMTSF) ₂ PF ₆ (TMTSF) ₂ AsF ₆ (TMTSF) ₂ SbF ₆ (TMTSF) ₂ TaF ₆ (TMTSF) ₂ ReO ₄ (TMTSF) ₂ FSO ₃ (TMTSF) ₂ ClO ₄	0,9 (12 kbar) 1,1 (12 kbar) 0,4 (11 kbar) 1,4 (12 kbar) 1,3 (9,5 kbar) 2,1 (6,5 kbar) 1,4
BEDT-TTF (ET) (ET) ₂ ReO ₄ β-(ET) ₂ I ₃ β [*] -(ET) ₂ I ₃ γ-(ET) ₃ I _{2,5} θ-(ET) ₂ I ₃ et κ-(ET) ₂ I ₃ α ₁ -(ET) ₂ I ₃ β-(ET) _{1,96} (MET) _{0,04} I ₃ β-(ET) ₂ IBr ₂ β-(ET) ₂ AuI ₂ κ-(ET) ₄ Hg _{2,89} Br ₈ (ET) ₂ Hg _{1,41} Br ₄ κ-(ET) ₂ Cu(NCS) ₂ κ-(ET) ₂ Ag(CN) ₂ ·H ₂ O κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl (ET) ₄ Pt(CN) ₄ ·H ₂ O (ET) ₄ Pd(CN) ₄ ·H ₂ O κ-(ET) ₂ Cu(CN)[N(CN) ₂] κ ⁻ -(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl _{0,5} Br _{0,5} β ⁻ -(ET) ₂ SF ₅ CH ₂ CF ₂ SO ₃ β ⁻ -(ET) ₄ Fe(C ₂ O ₄) ₃ ·H ₂ O·PhCN β ⁻ -(ET) ₄ Cr(C ₂ O ₄) ₃ ·H ₂ O·PhCN	2,0 (4,5 kbar) 1,4 8,0 (0,5 kbar) 2,5 3,6 7-8 4,6 2,8 5,0 4,3; 6,7 (3,5 kbar) 2,0 10,4 5,0 11,6 12,5 (0,3 kbar) 2,0 (6,5 kbar) 1,2 (7 kbar) 11,2 3,8 11,3 5,2 8,5 5,0
DMET (DMET) ₂ Au(CN) ₂ (DMET) ₂ I ₃ (DMET) ₂ IBr ₂ (DMET) ₂ AuCl ₂ (DMET) ₂ AuI ₂ (DMET) ₂ AuBr ₂ κ-(DMET) ₂ AuBr ₂	0,8 (5 kbar) 0,5 0,6 0,8 0,6 (5 kbar) 1,0 (1,5 kbar) 1,9
Autres composés (TMTTF) ₂ Br κ-(MDT-TTF) ₂ AuI ₂ β _m -(BEDO-TTF) ₃ Cu ₂ (SCN) ₃ (BEDO-TTF) ₂ ReO ₄ ·H ₂ O λ-(BEDT-TSF) ₂ GaCl ₄ (DMET-TSF) ₂ AuI ₂ (TTF)[Ni(dmit) ₂] ₂ α ⁻ -(TTF)[Pd(dmit) ₂] ₂	0,8 (26 kbar) 4,5 1,1 0,9 8,0 0,6 1,6 (7 kbar) 6,4 (20,7 kbar)



I.6. Choix du système donneur-accepteur

Pour établir une corrélation entre la nature des entités de départ (D et A) et la conductivité électrique des complexes de transfert de charge obtenus (CTC), il faut que les deux molécules constituant le système donneur-accepteur aient des pouvoirs électrodonneurs et électroaccepteur modérés. Ce concept a été quantifié par R.C. Wheland et ses collaborateurs [27-e]. Ils proposent que ce choix soit tel que la différence entre les premiers potentiels d'oxydation du donneur $E^{1/2}(D)$ et de réduction des accepteurs $E^{1/2}(A)$, ne soit ni trop faible, ni trop élevée [23].

$$|E^{1/2}(A) - E^{1/2}(D)| \leq 0,25 \text{ V}$$

Avec : $0,1 \leq E^{1/2}(D) \leq 0,4 \text{ V}$
 $-0,02 \leq E^{1/2}(A) \leq 0,35 \text{ V}$

Le caractère réducteur des molécules de type TTF dépend à la fois de l'hétéroatome introduit dans le squelette et la nature des substituants fixés sur celui-ci. Ainsi le pouvoir donneur diminue en passant des donneurs soufrés aux donneurs sélénisés.

Alors que le pouvoir du caractère oxydant des molécules de TCNQ augmente en le substituant par des groupements électroattracteurs [27-f].

Les entités chimiques du donneur (D) et accepteur (A) doivent avoir les caractéristiques suivantes (tableau 5)

Tableau 5: Caractéristiques des entités chimiques

Electron-donneur Donneur (π - Donneurs) HOMO	- Molécules riches en électrons - Potentiel d'ionisation faible - Hétérocycles à π - excessif - Plus Haute Orbitale Moléculaire Occupe en énergie	Formation des cations ou des cations radicaux
Electron- accepteur Accepteur π - accepteur LUMO	- Molécules pauvres en électrons - Affinité électronique élevée - Hétérocycle à π - déficient - Plus Basse Orbitale Moléculaire vacante (Unoccupied) en énergie	Formation des anions ou des anions radicaux

I.7. Migration de l'aromaticité

L'un des objectifs des chimistes organiciens, consiste à l'élaboration d'espèces radicalaires thermodynamiquement stables.

Le phénomène de migration d'aromaticité a été attribué par Perlstein et Coll ^[28] lors du passage de la molécule neutre au cation (ou anion) radical dans une même colonne.

Le tétrathiafulvalène TTF présente de nombreuses propriétés :

➤ Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions $\pi - \pi$ et soufre-soufre intermoléculaires.

➤ Le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.

➤ Une autre et très importante caractéristique est que le TTF peut s'oxyder de manière réversible et successive en radical cation puis en dication à des potentiels accessibles. Ainsi, le TTF présente deux vagues d'oxydation réversibles aux potentiels : $E_{ox}^1 = 0,37$ Volt et $E_{ox}^2 = 0,62$ Volt. Le radical cation $TTF^{+\bullet}$ et le dication TTF^{++} sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3- dithiolium (schéma 1). Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.

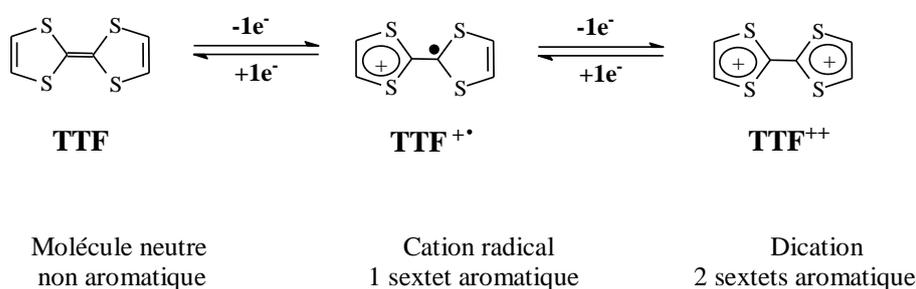


Schéma 1 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

Le caractère oxydant du TCNQ s'explique par une stabilisation mésomère de l'anion radical qui confère au noyau une structure aromatique^[17] (schéma 2).

Plus récemment, les investigations se sont orientées vers la production de systèmes impliquant des enchaînements de deux ou plusieurs unités TTF. Dans ce cas, des liens covalents sont utilisés toujours dans l'espoir d'accroître la dimensionnalité du matériau vers l'extension spatiale de la molécule de donneur et la multiplication des interactions.

II.1. L'utilisation de nouveaux anions et accepteurs

Bien que cette direction de recherche soit moins étudiée que celle des donneurs, depuis plusieurs années, de nombreux sels organiques sont élaborés en utilisant des anions plus au moins complexes et de volumes variables.

La recherche de l'augmentation de la dimensionnalité des sels de TTF, peut non seulement passer par l'utilisation de nouveaux anions, mais aussi par la synthèse de nouveaux donneurs. Dans cette optique, de nouvelles stratégies basées sur plusieurs modifications chimiques du motif TTF ont été développées ces dernières années.

II.2. Modifications réalisées autour du squelette TTF

II.2.1. Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogènes

Cette tendance, déjà ancienne, est toujours d'actualité étant donné le nombre important de sels bidimensionnels supraconducteurs obtenus par cette voie.

De nos jours, elle porte plus particulièrement sur des dérivés dissymétriquement substitués. En voici quelques exemples ^[29,30,31,32] (schéma 3):

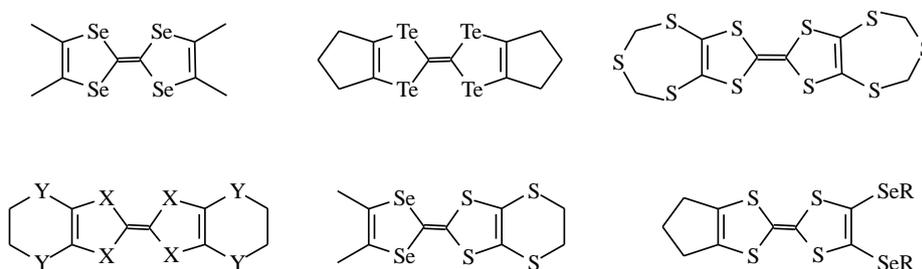


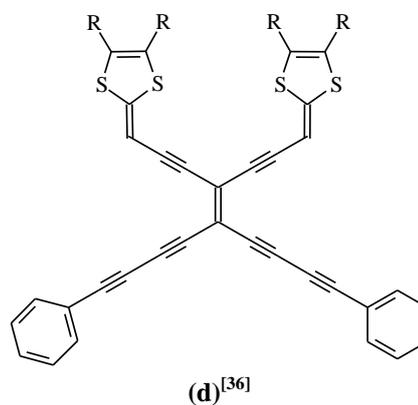
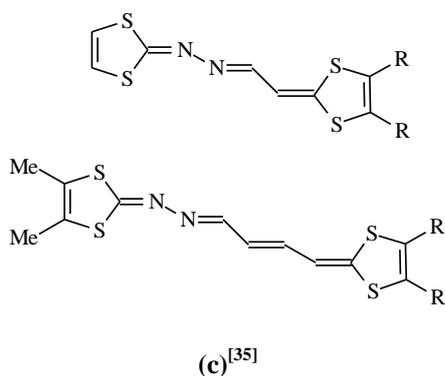
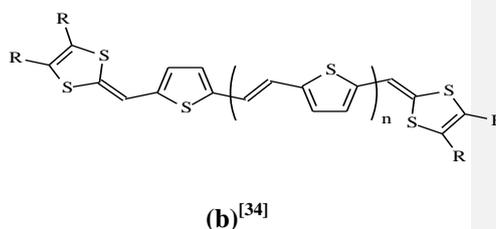
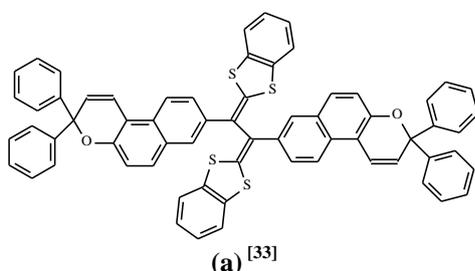
Schéma 3

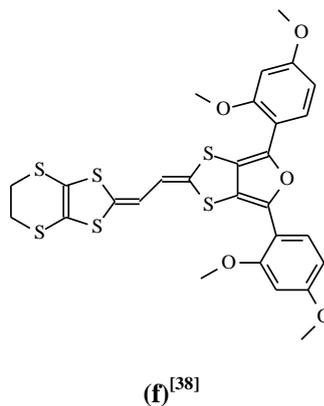
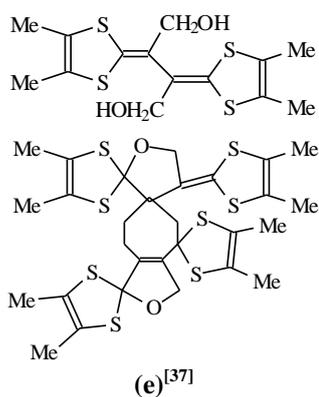
II.2.2. Introduction d'un système π entre les deux hétérocycles constituant le TTF

Cette approche plus récente, consistant à remplacer la double liaison centrale de TTF par des systèmes conjugués plus étendus, fait actuellement l'objet d'une intense activité puisque l'extension spatiale doit permettre à la fois :

- une meilleure stabilisation des états oxydés du cation organique du fait de l'augmentation de la délocalisation de charge(s) positive(s) par résonance
- une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques grâce à des densités de charge atténuées
- une dimensionnalité accrue des matériaux par multiplication des interactions π -liantes et le renforcement des contacts inter et intrachânes.

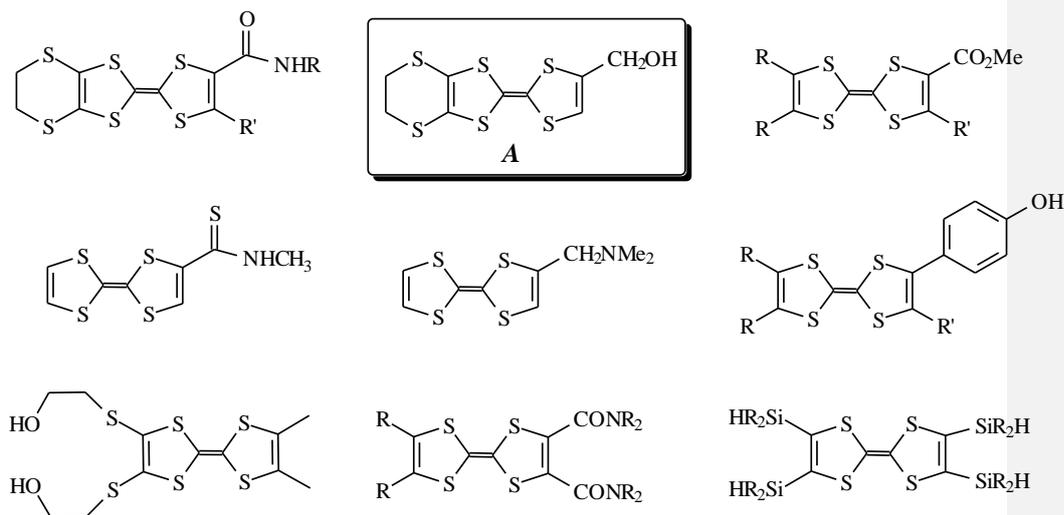
Parmi les modifications apportées dans cette direction, on trouve l'insertion, entre les deux unités hétérocyclique du TTF d'un espaceur conjugué ou fonctionnalisé.





II.2.3. Introduction de substituents fonctionnalisés

Cette orientation vise plus particulièrement à introduire sur le donneur π des groupes fonctionnels susceptibles d'engendrer des liaisons hydrogène intercolonnes favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants ^[39]. Il s'agit essentiellement de dérivés hydroxylés, aminés ^[40,41] mais également des fonctions esters ^[32], amides, thioamides ^[42] et des groupes silylés ^[43] (schéma 4).



Cette voie apparaît très prometteuse surtout après la découverte dans deux sels du donneur hydroxylé A de structure de type phase kappa (figure 14), comme celles observées dans de nombreux sels supraconducteurs, ainsi que des interactions donneur-anion par l'intermédiaire de liaisons hydrogène via les groupes hydroxyle. Cependant la stoechiométrie 1 :1 de ces sels indiquant une oxydation totale des motifs TTF explique leur caractère semi-conducteur.

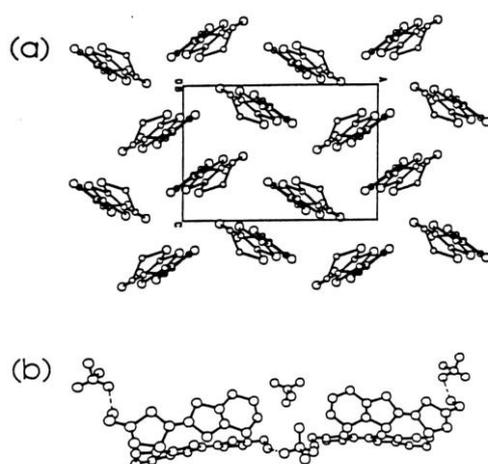


Figure 14 : Structure cristalline ^[44] des sels

a) (DHMEDT-TTF)₂ClO₄ b) (DHMEDT-TTF)₂ReO₄

II.3. Des biTTF aux oligoTTF : enchaînement d'unités TTF liées par covalence

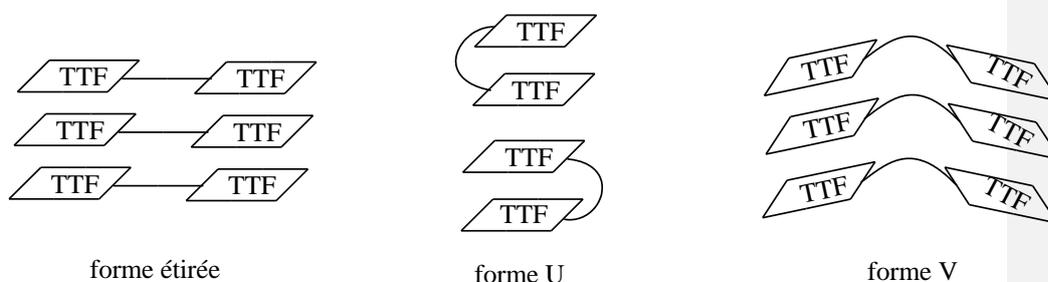
Les oligo TTF sont liés par un ou plusieurs espaceurs, ils peuvent donner lieu à des interactions intramoléculaires entre les diverses unités de TTF liées.

Ce système oligomérique présente un grand intérêt dans le domaine florissant de la chimie supramoléculaire. En effet, l'incorporation de tels composés électroactifs à l'intérieur d'un système macromoléculaire peut lui permettre après oxydation d'agir comme récepteur de composés pauvre en électron.

Des travaux plus au moins approfondis, ont été effectués dans le domaine des oligo TTF. Nous les avons classés comme suit :

II.3.1. Les oligo TTF mono lien

Ces oligo TTF sont des molécules contenant deux ou plusieurs unités TTF liées les une aux autres par un ou plusieurs liens espaceurs. La nature du groupe espaceur est importante car elle influe sur la structure moléculaire.



Plusieurs types de liens ont été utilisés selon les caractéristiques envisagées pour le donneur : rigidité, flexibilité ...etc. Il en découle deux sous classe de composés :

a) Composés à lien conjugué rigide

Dans cette catégorie d'oligo TTF à lien conjugué rigide, mentionnons également les composés de type B, dont quelques exemples sont donnés ci-dessous. Ces composés regroupent à la fois les caractéristiques de l'extension spatiale et celle d'un meilleur recouvrement orbitalaire intra et interchaînes grâce à la multiplication des atomes de soufre [45].

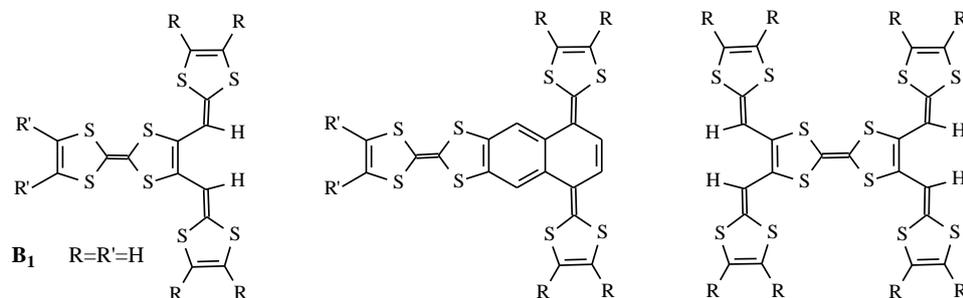


Schéma 5 : molécules de type B

Parmi ces composés citons le résultat intéressant du perchlorate de **B₁**, de stoechiométrie 1 :1, qui présente une conductivité élevée : $\sigma = 0,38 \text{ S.cm}^{-1}$. Celle-ci est attribuée à la forme du donneur qui induit à la fois un caractère bidimensionnel marqué et une limitation des répulsions coulombiennes par son système π -étendu.

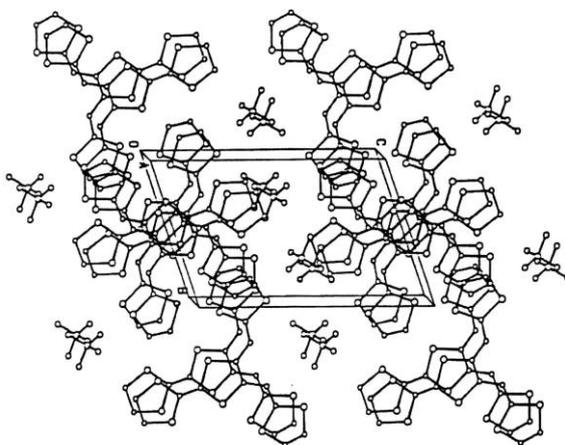


Figure 15 : Structure cristalline de **B₁ClO₄**

b) Composés à lien non conjugué flexible

En contraste avec les TTF précédents, les composés à liens non conjugués sont généralement caractérisés par des structures plus flexibles du fait des changements conformationnels des espaceurs et par conséquent ont l'avantage d'être convertibles en conformère le plus favorable dans la réaction de complexation.

*** Lien fonctionnalisé**

Bryce et Coll. ont été les premiers à synthétiser des bi et tri-TTF de type **C** avec des liens contenant des fonctions ester. Par la suite d'autres oligo-TTF du même type ont été également préparés ^[46,47] mais rien concernant les matériaux n'a été décrits.

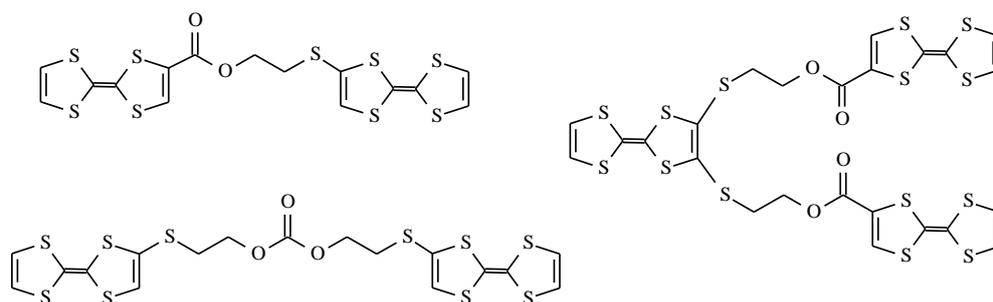


Schéma 6 : molécules de type C

Plus récemment L. Kaboub^[48] a été préparé avec le TCNQ un matériau à base d'un bi-TTF (figure 16, 17). Malgré que ce composé présente une régularité structurale mais sa conductivité est de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ (caractère isolant).

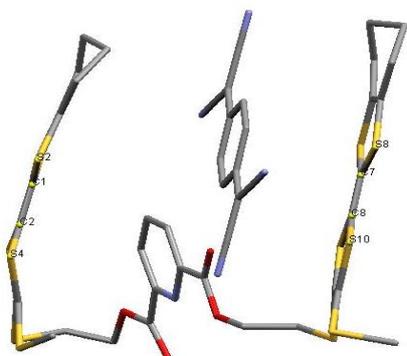


Figure 16 : Représentation d'une molécule bi-TTF et d'un TCNQ.

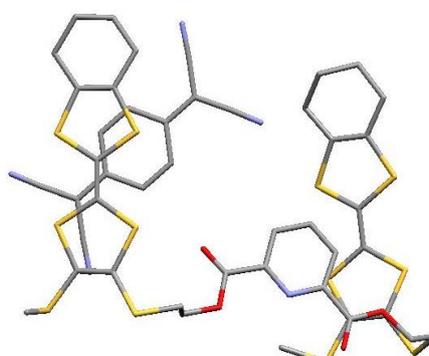


Figure 17 : Représentation d'une molécule bi-TTF TCNQ en projection sur le plan du TCNQ

II.3.2. Les oligo TTF à double lien

Les bi TTF doublements pontés sont des molécules dans lesquelles chaque unité TTF est reliée par deux liens espaceurs à une autre unité TTF. Selon les points d'attache des deux liens espaceurs sur les cycles TTF, on distingue deux types : « TTF macrocycliques » et « TTF cyclophanes ».

a) Les TTF macrocycliques

Il faut noter que Misaki et Coll ^[49], développe une catégorie particulière de bi TTF, et qualifié de bi TTF fusionnés. Dans ces composés, les noyaux TTF sont directement associés l'un l'autre par introduction en leur centre d'un unité tétrathiapentalène (TTP).

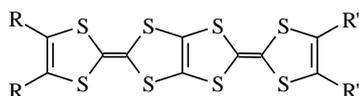


Schéma 7 : bi TTF fusionné

b) Les TTF cyclophanes

Ces cyclophanes sont lus particulièrement destinés au domaine de la chimie supramoléculaire, car ils possèdent une structure à large cavité capable d'accueillir des molécules chargées ou neutres. Il existe deux types de cyclophane qui résultent de l'orientation des unités TTF qui peuvent être parallèle ou orthogonale.

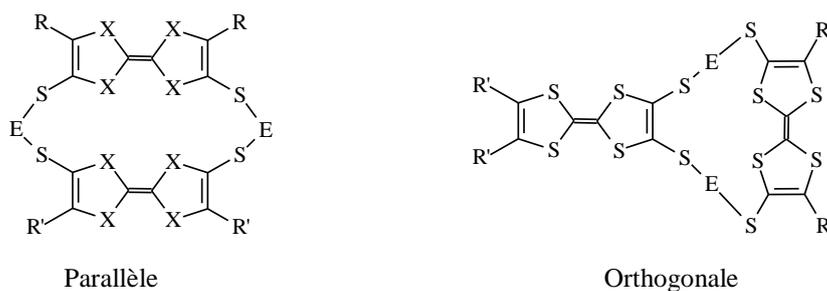


Schéma 8 : les TTF cyclophanes

III. DIFFERENTES APPLICATIONS DU NOYAU TTF

Le noyau TTF et ses dérivés, ont conduit grâce à leurs caractéristiques, notamment leur stabilité et leur caractère rédox réversible, à un nombre conséquent d'applications dans la chimie des matériaux. La figure ci dessous résume les différents domaines d'application du TTF.

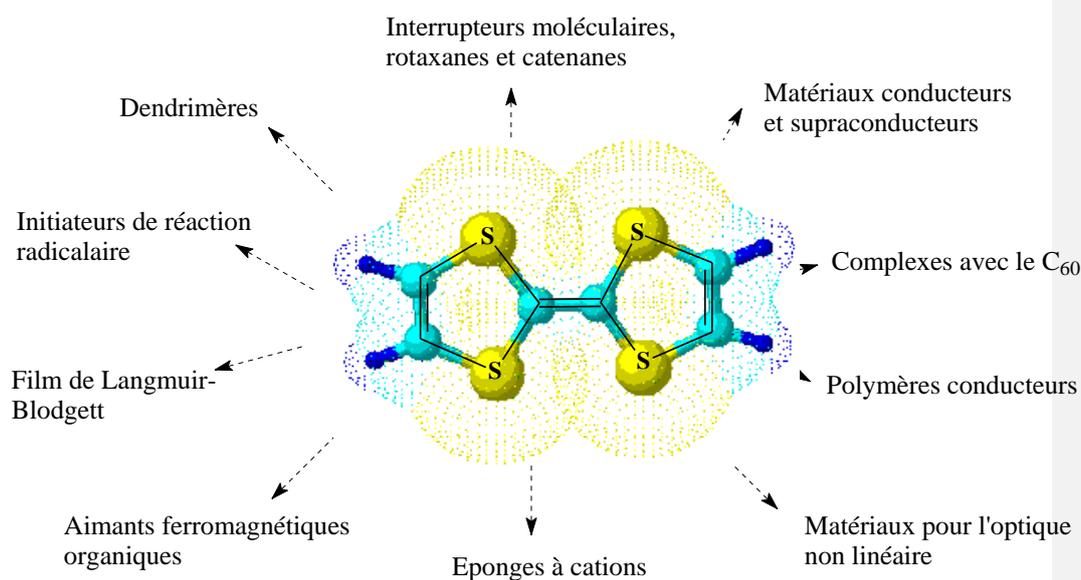


Figure 18 : Différents domaines d'applications de TTF

Bien que le chimiste puisse assez bien contrôler les caractéristiques des donneurs ou des anions qui composent le matériau (taille, forme, potentiel d'oxydation etc.), il faut être conscient qu'il rencontre, aujourd'hui encore, les plus grandes difficultés à maîtriser l'arrangement structural de ces molécules à l'intérieur du matériau.

Ces diverses observations ont permis de mettre en évidence l'incontournable corrélation qui existe entre la dimensionnalité structurale et électronique de ces matériaux et leur caractère métallique voir supraconducteur.

Il apparaît clairement qu'une augmentation de la dimensionnalité :

- peut stabiliser l'état métallique d'un sel conducteur de 300K jusqu'aux plus basses températures, écartant ainsi toute transition métal-isolant
- peut permettre d'accroître la valeur de T_c dans des sels découverts supraconducteurs.

En conclusion, cette rapide étude bibliographique sur les sels à propriétés électriques montre bien que les premières stratégies étudiées basées sur l'usage de donneurs TTF polychalcogénés, dissymétriques et à système π conjugué étendu, L'augmentation de la dimensionnalité des sels et des complexes résultants est dans la plupart des cas effectivement associée à une stabilisation de leur caractère métallique en particulier.

Bibliographie

1. a) D.O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chem. Eng. News*, **1986**, 64, 28.
b) J.S. Miller, *Annals New-York Academy of Sciences*, **1978**, 313, 25.
2. a) Ferraris, J. P.; Cowan, D. O., Walatka, V.; Perlstein, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948. b) L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125.
3. A. F. Garito, A. Heger, *J. Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 232.
4. R. Williams, C. Lowe Ma, S. Samson, S.K. Khanna, R.B. Somoano, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 3781
5. D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 6408.
6. L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3374.
7. a) E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7376. b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1980**, t 290, B-27. c) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95. d) Bechgaard, K. ; Carneiro, K. ; Rasmussen, F. B. ; Olsen, M. ; Rindorf, G. ; Jacobsen, C. S. ; Pedersen, H. J. ; Scott, J. C. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440 et références citées.
8. a) K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241. b) S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 270. c) J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3272. d) A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2555.
9. F. Garnier, *La Recherche*, **1987**, 28, 513.
10. M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, *Chemical Reviews*, **1979**, 79, 3.
11. H.S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, **1990**, 4, 91.

12. a) Revue sur le fullerène et ses dérivés : *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25(3). b) H. Akamatu, H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 810. c) H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *science*, **2001**, 219, 285.
13. Abdelkrim GOUASMIA, *Thèse de doctorat d'état de l'université de Montpellier II*, **1988**.
14. N. Benbellat, *Mémoire de Magister, Centre Universitaire de Tébessa*, **1998**.
15. D. Chasseau, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *Acta Crysta.*, **1982**, B38, 1632.
16. K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwazawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 2159.
17. T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1973**, 471.
18. J. M. Gallas, A. K. Gouasmia, L. Kaboub, L. Ouahab, S. Golhen.; *Synthetic Metals*, **1977**, 86, 1811.
19. J. M. Fabre, A. K. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2185..
20. A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwork, K. G. Vandervoot, J. E. Thompson, D. I. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*; **1990**, 29,3275.
21. a) B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. B. Torrance, B. D. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 663.
22. a) R.E. Peierls, « Quantum theory of Solid », Oxford University Press, London, 1955, 108. S.S. Shaik, H.H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1201.
b) L. Kaboub, J-P. Legros, B. Donnadiou, A-K. Gouasmia, L. Boudiba and J-M.Fabre *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 351-356.
23. a) L. KABOUB, *Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa*, **1998**.
b)D.Bouchouk, *Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa*, **1998**.
c) T. Abbaz, *Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa*, **1998**.
24. C. Coulon P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J.M. Fabre, *J. Phys.*, **1982**, 43, 1059.
25. S. Flandrois, C. Coulon, P. Delhaès, D. Chasseau, C. Hauw, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *MOL. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, 79, 307.
26. J.M. Williams, K. Carneiro, *Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem.*, **1985**, 29, 249.

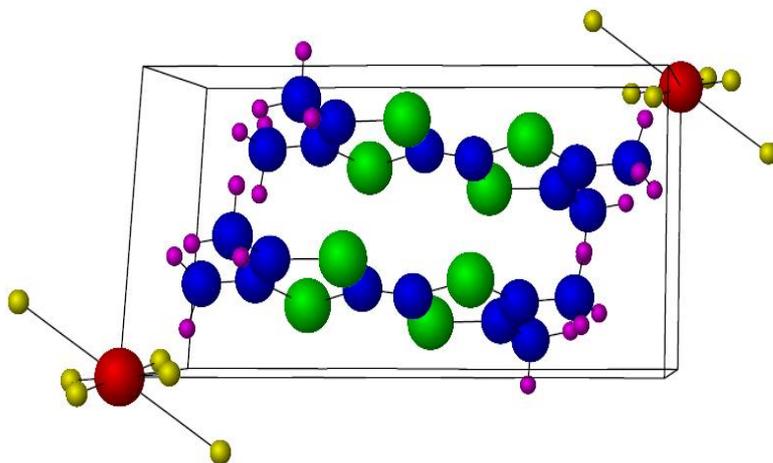
27. a) D. Chasseau, K. Prout, J. Gaultier, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Materials Sciences*, **1981**, 1, 14, b) P. Cava, T. Garnier, B. Gallois, C. Coulon, A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1988**, 211, 5719-5734. c) J. M. Fabre, A. K. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2185. d) J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, M. Galtier, *New J. Chem.*, **1988**, 12, 119. e) R. C. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 39, 26. f) J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau, T. Granier, C. Coulon and P. Cava, *Synth. Met.*, **1990**, 35,57.
28. J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 519.
29. a) K. Bechgaard, D.O. Cowan, A.N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1974**, 937. b) A. Moradpour, V. Peyrusson, I. Johansen, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 388. c) F. Wuld, E. Aharon-Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1154. d) H. Müllen, Y. Ueba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1773.
30. a) J. Larsen, C. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 134. b) K.S. Varma, A. Burny, N.J. Harris, A.E. Underhill, *Synthesis*, **1987**, 837. c) M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, 18. d) M. Sorm, S. Nespurek, O. Ryba, V. Kabunek, *J. Chem. Comm., Chem. Comm.*, **1987**, 696. d) M. Sorm, S. Nespurek, O. Ryba, V. Kabunek, *J. Chem. Comm., Chem. Comm.*, **1987**, 696.
31. a) Y. Yamashita, M. Tomura, S. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 12, 3358. b) J.P. Morand, L. Brzezinski, C. Manigand, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, 1050.
32. A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synth. Met.*, **2001**, 809-810.
33. A-E. Navaro, F. Moggia, C. Moustrou, A. Heynderickx, F. Fages, P. Leriche, H. Brisset, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 423, 428.
34. H. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 390.
35. R. Andreu, J. garin, C. Lopez, J. Orduna, E. Levillain, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 8211- 8214.
36. K. Qvortrup, A. S. Andersson, J-P. Mayer, A. S.Jepsen, M. B. Nielsen, *Synlett.*, **2004**, 15, 18-2820.
37. M. Guerro, D. Lorcy, *Tetrahedron Lett.*, **2005**.
38. T. Khan, P.J. Skabara, P. Frère, M. Allain, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 2535, 2539.

39. M.R. Bryce, *J. Mat. Chem.*, **1995**, 5, 1481.
40. a) S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 651. b) C. Rovira, N. Santalo, J. Veciana, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 7249. c) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2685. d) A.J. Moore, M.R. Bryce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1638. e) A.J. Moore, M.R. Bryce, G. Cooke, G.J. Marshallsay, P.J. Skabara, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, S.T.A.K. Daley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1, 1403. f) J.M. Fabre, J. Garin, S. Uriel, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 3983.
41. L. Giral, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 36, 43154318.
42. a) K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Sanzier, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2971. b) K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 2373. c) K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1898. d) A.S. Batsanov, M.R. Bryce, J.N. Heaton, A.J. Moore, P.J. Skabara, A.K. Howard, E. Orti, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Mat. Chem.*, **1995**, 5, 1689. e) A.J. Moore, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.C. Cole, J.A.K. Howard, *Synthesis*, **1995**, 675. f) G. Cooke, V.M. Rotello, A. Radhi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8611.
43. F. Guyon, M.N. Jayaswal, H.N. Peindy, A. Hameau, M. Knorr, N. Avarvari, *Synth. Met.*, **2005**.
44. P. Blanchard, G. Duguay, J. Cousseau, M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, P. Batail, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 579.
45. a) M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1196. b) A. Gorgues, M. Jubault, A. Belyasmine, M. Sallé, P. Frère, V. Morisson, Y. Gouriou, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1994**, 95-96, 235. c) M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 417.
46. G.J. Marshallsay, T.K. Hansen, A.J. Moore, M.R. Bryce, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 926.
47. R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, M. Saviron, S. Uriel, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 4319.
48. L. Kaboub, Thèse De Doctorat Université Farhat Abbas Sétif, **2006**.

49. a) Y. Misaki, K. Kawakami, H. Fujiwara, T. Miura, T. Kochi, M. Taniguchi, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Mol., Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 296, 77. b) Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, H. Mori, S. Tanaka, *Chemistry Lett.*, **1993**, 1341. c) Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chemistry Lett.*, **1994**, 1653. d) Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, M. Shiro, *Chemistry Lett.*, **1992**, 2321. e) T. Mori, H. Inokuchi, Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *Chemistry Letters*, 1993, 733. f) Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikawa, T. Yamabe, M. Shiro, *Chemistry Lett.*, **1993**, 1337. g) Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, H. Mori, S. Tanaka, *Chemistry Lett.*, **1993**, 2073. h) T. Mori, H. Inokuchi, Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *Chemistry Lett.*, **1993**, 2085. i) Y. Misaki, K. Kawakami, T. Matsui, T. Yamabe, M. Shiro, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1994**, 459. j) Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 2368. k) T. Mori, Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 2685. l) T. Mori, Y. Misaki, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 3187.
50. M.B. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 1305.
51. J. Tanabe, T. Kudo, M. Okamoto, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, *Chem. Lett.*, **1995**, 579.
52. K.B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, N. Thorup, J. Becher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1417.

CHAPITRE II

CHAPITRE II : Synthèse Des Donneurs- π De Type A Et De Type B



La maille cristallographique du conducteur organique (TMTSF)₂PF₆

Présentation Des Objectifs

Comme nous l'avons rappelé au cours du premier chapitre, le principal objectif des recherches actuelles dans le domaine du tétrathiafulvalène, vise la stabilisation de l'état métallique du matériau résultant via l'augmentation de leur dimensionnalité.

Dans ce but, de nombreuses pistes ont été développées, passant par la modification judicieuse préalable du squelette du TTF. Parmi ces modifications l'introduction de nouveaux hétéroatomes et modification des substituants au niveau des donneurs.

Dans cette optique, nous avons orienté nos travaux vers la synthèse de deux série de molécules cibles dérivées du TTF visant à produire des matériaux pluridimensionnels hautement conducteurs d'une part et des matériaux conducteur-magnétique basés sur des complexes de coordination de métaux de transition d'autre part.

Série A : TTF cibles comme précurseurs de matériaux conducteurs- magnétiques

Cette série de molécules plus particulièrement intéressante pour la préparation de matériaux associant des propriétés électriques et magnétiques. Ces molécules sont des TTF substitués par un groupement éthylènedithio directement lié à un hétérocycle aromatique azoté de type pyridine, aptes à créer des liaisons hydrogènes d'un côté, et faire la complexation avec les métaux de transition, d'un autre côté.

Comme les atomes de sélénium possèdent des orbitales atomiques plus volumineuses et plus diffuses que les atomes de soufre, l'introduction de tels atomes dans le donneur favorise les interactions moléculaires intra et inter-chaines dans le matériau résultant (schéma 1).

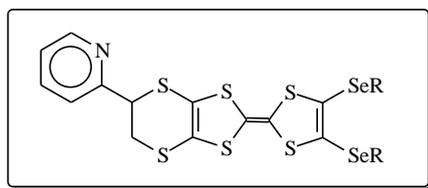


Schéma 1: molécules de la série A

Série B : TTF cibles comme précurseurs de matériaux conducteurs

Dans cette série, notre choix est basé sur l'extension du système- π des donneurs afin d'augmenter la dimensionnalité, diminuer les répulsion coulombiennes intramoléculaires (dû à l'état polycationique) et stabiliser les états oxydés (cation organique) (schéma 2).

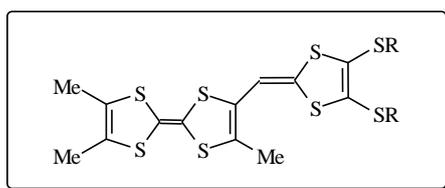


Schéma 2: molécules de la série B

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelons les principales méthodes de synthèse des mono TTF. Ceci afin de choisir les stratégies les plus appropriées pour la préparation des molécules cibles.

Nous décrivons ensuite, la préparation des différents précurseurs nécessaire à la synthèse des molécules choisies.

I. STRATEGIES DE SYNTHÈSE DES DONNEURS- π DE TYPE TXF

Parmi les stratégies de synthèse décrite dans la littérature, nous avons choisi celles qui nous ont paru les plus accessibles à la préparation de nos molécules cibles.

On note essentiellement trois voies de synthèse que nous allons utiliser ultérieurement :

- **Voie A** : à partir des sels de dithiolium
- **Voie B** : à partir de 2-oxo, 2-thioxo ou 2-sélénoxo-1,3-dithiole.
- **Voie C** : à partir de la déprotection-alkylation de thiolates.

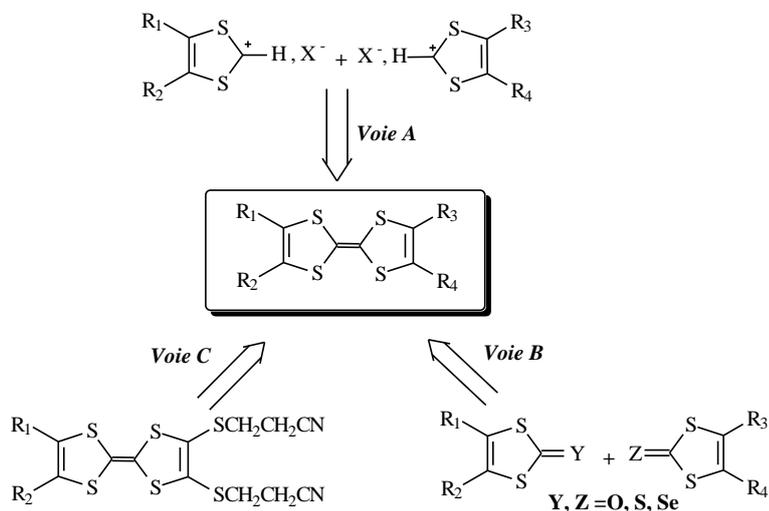


Schéma 3

I. 1. Voie A : à partir des sels de dithiolium

I. 1. a. Par action d'une base sur un sel de dithiolium

Il s'agit dans ce cas de condenser deux sels de dithiolium, en éliminant un proton dans la dernière étape par l'action d'une base (le plus souvent la triéthylamine Et_3N).

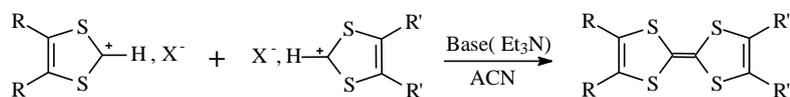


Schéma 4

L'accès aux dérivés dissymétriques du TTF est possible avec des rendements inévitablement moins bons du fait de la présence des composés symétriques.

I. 1. b. Réaction de type Wittig

Cette voie consiste à condenser un sel de dithiolium et un ylure de phosphonium. L'intermédiaire résultant réagit en milieu basique pour conduire au TTF dissymétrique comme le montre le schéma ci-après.

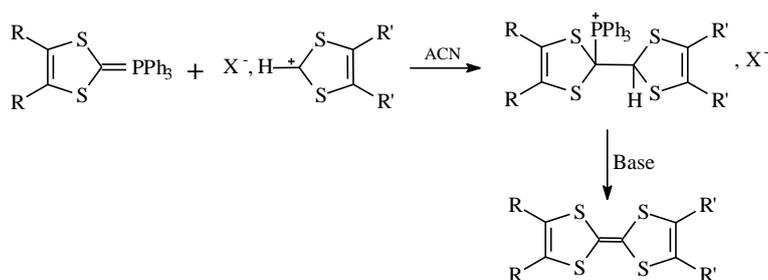


Schéma 5

Cette méthode était prometteuse car elle permettait d'après ces auteurs ^[1], d'obtenir uniquement le dérivé dissymétrique. Il s'est avéré par la suite dans une étude réalisée par A. K. Gouasmia ^[2], que la sélectivité de la réaction n'était pas totale bien que le composé dissymétrique soit néanmoins majoritaire dans le mélange. Cette voie a permis à L. Kaboub ^[3] de préparer une série de TTF fonctionnalisés.

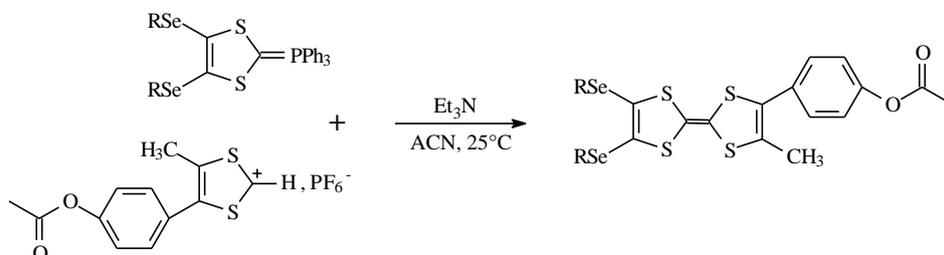


Schéma 6

I. 1. c. Réaction de type Wittig-Horner

Cette méthode est basée sur la réaction de Wittig –Horner. Elle permet d'accéder aux composés dissymétriques d'une façon sélective, en faisant réagir un phosphonate et un sel de 1,3-dithiole-2-iminium comme l'illustre le schéma ci-dessous :

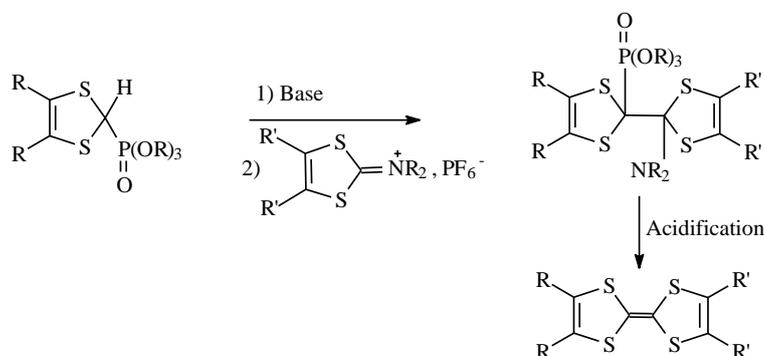


Schéma 7

Ainsi, Fourmigué ^[4,5] a utilisé cette voie pour préparer l'éthylènedithio-tétrathiafulvalène EDT-TTF, avec un rendement de l'ordre de 35% (schéma 8).

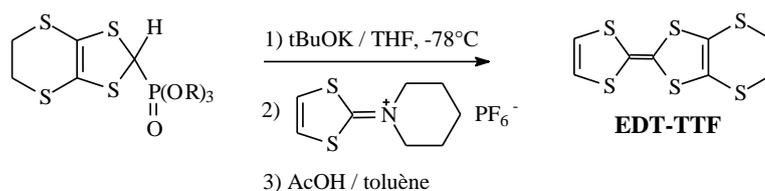


Schéma 8

I. 2. Voie B :à partir de 2-oxo, 2-thioxo ou 2-sélénoxo-1,3-dithiole

C'est la méthode de couplage croisé, elle consiste à condenser deux espèces : la 2-one, 2-thione ou 2-sélénone-1,3-dithiole (ou 1,3-disélénole) par l'intermédiaire de dérivé de phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle (P(OMe)₃) ou le phosphine triphényle (PPh₃), pour conduire avec des rendements variables, aux tétrahétérofulvalènes correspondants. On peut la représenter par le schéma suivant :

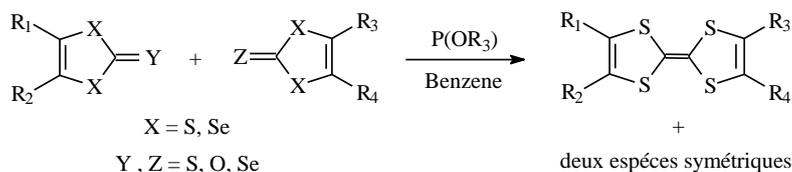


Schéma 9

L'inconvénient de cette stratégie réside dans la non sélectivité, car elle mène à un mélange comprenant le dérivé dissymétrique accompagné des deux composés symétriques ce qui nécessite une séparation pénible. Malgré ça, cette voie permet la synthèse d'une grande variété de TTF dissymétriquement substitués, les meilleurs rendements sont obtenus avec les phosphites d'alkyle.

I. 3. Voie C : à partir de la déprotection-alkylation de thiolates

Comme le montre le schéma 10, un autre moyen de réaliser la synthèse de tétrathiafulvalène dissymétriquement substitués, consiste à la déprotection-alkylation de bis (cyanoéthylthio) TTF. Becher et Coll^[6] ont récemment développé cette stratégie.

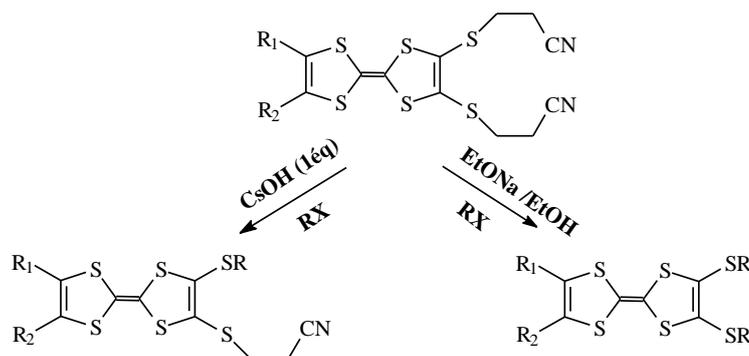


Schéma 10

A noter que l'utilisation de l'entité cyanoéthyle comme groupe protecteurs offre plusieurs avantages :

- La réaction d'élimination basique (déprotection) est une réaction quantitative.

- ☑ La monodéprotection sélective des bis (cyanoéthyle) TTF (suivant la base et/ou le nombre d'équivalent utilisée) d'où la possibilité d'introduire d'autres substituants.

A la lumière de cette présentation, nous avons choisi comme principale voie de préparation de TTF, de la série A, la méthode de couplage croisé (voie B). Mais pour l'obtention des TTF, de la série B, nous avons utilisé la voie A.

Pour atteindre nos molécules cibles, il est nécessaire de préparer au préalable les précurseurs indispensables.

II. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS

II. 1. Préparation des précurseurs de la série A

Compte tenu de la stratégie de synthèse choisie, il nous fallait d'abord préparer les précurseurs appropriés pour accéder ensuite aux molécules cibles de la série A.

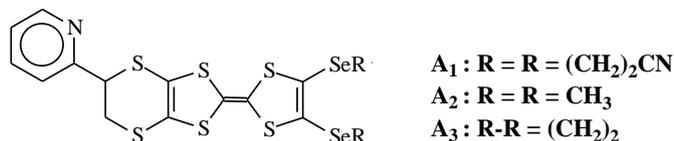


Schéma 11

a. Synthèse de 4,5-(4-pyridylethenedithio)-1,3-dithiole-2-thione : 3a

Le processus que nous avons employé pour obtenir la 1,3-dithiole-2-thione implique la séquence réactionnelle suivante :

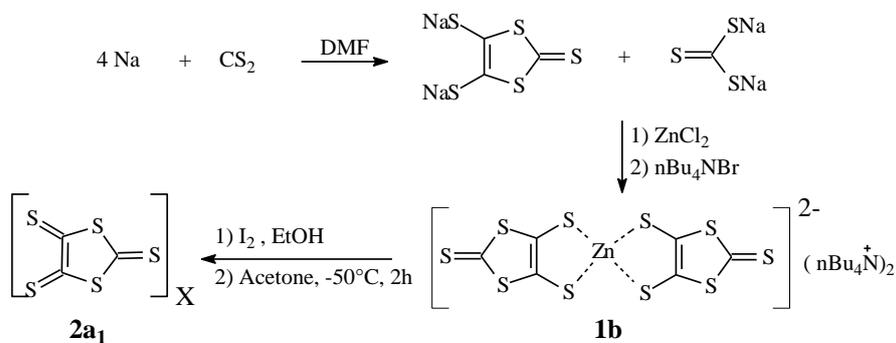


Schéma 12

La réduction du disulfure de carbone sur le sodium dans du DMF anhydre conduit après complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium au composé zincique **1a₁** qui est traité par l'iode pour donner l'oligomère **2a₁** [7]. Cet oligomère subit la dépolymérisation thermique pour donner le monomère instable, qui contient 2 liaison π efficace à des additions de Diels-Alder [8].

Ensuite l'oligomère réagit avec le 2-vinylpyridine menant au composé intermédiaire **3a₁** avec un rendement de 15-50% après recristallisation (schéma 13).

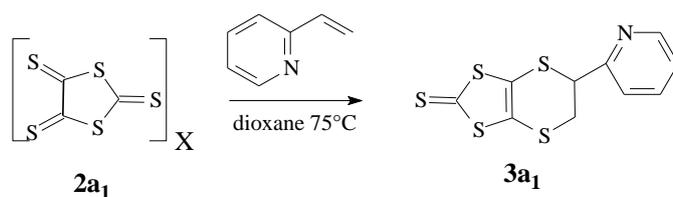


Schéma 13

b. Synthèse de 4,5-(4-pyridylethylenedithio)-1,3-dithiole-2-one : 3a₁'

L'accès à cette dithiolone s'effectue de façon quasi quantitative par conversion [9] du groupement thiocarbonyle en carbonyle suite à l'action de l'acétate mercurique dans le chloroforme à température ambiante (schéma 14).

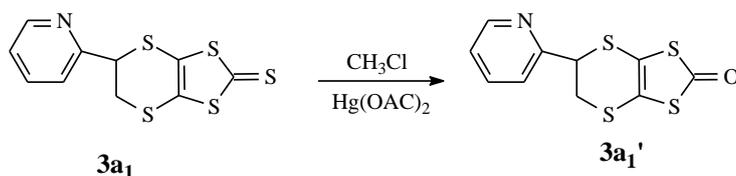


Schéma 14

c. Synthèse de 4,5-bis(séleñoalkyl)-1,3-dithiole-2-thione :

La synthèse de ces thiones est basée sur l'alkylation du complexe zincique **2a₂** [10] par le dérivé halogéné adéquat (schéma 15).

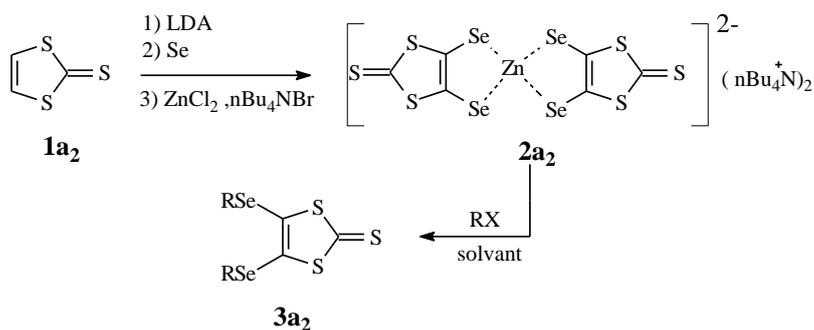


Schéma 15

L'action du diisopropylamide de lithium sur la 1,3-dithiole-2-thione $\mathbf{1a}_2$ ^[11] dans le THF à -78°C fournit le sel dilithié correspondant qui est ensuite transformé en disélénolate par addition de sélénium élémentaire. Ce disélénolate de lithium, très sensible à l'air, est isolé sous la forme d'un complexe zincique stable $\mathbf{2a}_2$ avec un rendement de 70% par rapport à $\mathbf{1a}$. Ce complexe, alkylé par différents composés halogénés dans l'acétonitrile à reflux, conduit aux thiones $\mathbf{3a}_2$, $\mathbf{4a}_2$, et $\mathbf{5a}_2$ ^[12].

Les thiones sélénés obtenues sont représentés dans le tableau suivant avec leurs rendements respectifs.

Tableau 1

Thione	RX (Solvant)	Rdt (%)
 $\mathbf{3a}_2$	3-bromopropionitrile	79
 $\mathbf{4a}_2$	Iodure de méthyle	60
 $\mathbf{5a}_2$	1,2-dibromoéthane	58

d. Synthèse de 4,5-bis (cyanoéthylsélénio)-1,3-dithiole-2-one : **3a₂'**

La conversion de la dithiolethione **3a₂** en dithiolone **3a₂'** s'effectue avec un rendement appréciable par l'action de l'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et l'acide acétique à température ambiante.

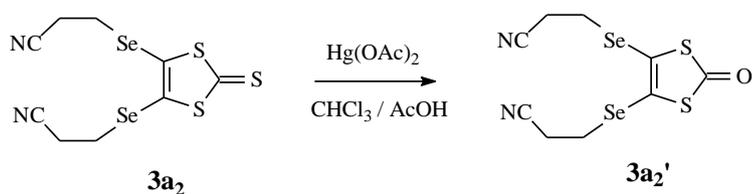


Schéma 16

e. Couplage croisé de chalcogénones

La synthèse des molécules de la série A a été réalisée par une réaction de couplage croisé des chalcogénones comme indique le schéma ci-dessous.

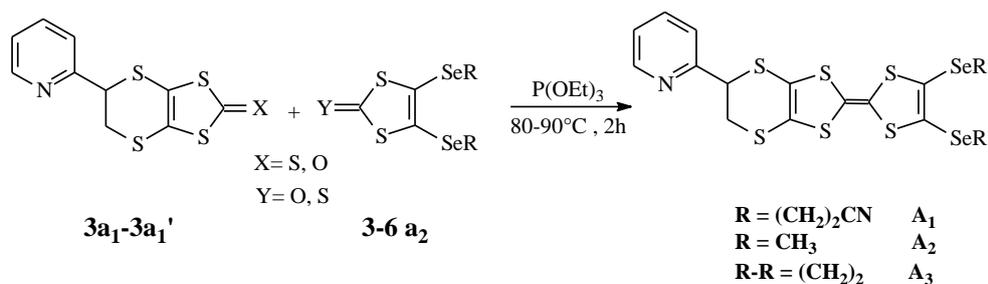


Schéma 17

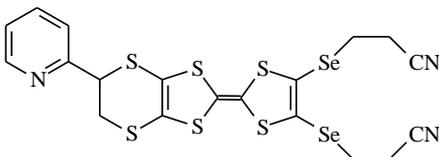
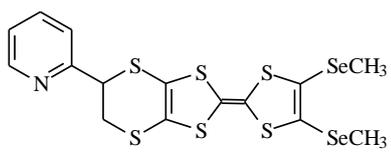
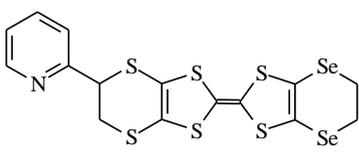
Les conditions réactionnelles de la réaction sont :

- Un couplage réalisé sous atmosphère d'azote dans un milieu de phosphite de triéthyle fraîchement distillé.
- L'usage de quantités équimolaires des chalcogénones.
- Un chauffage à 80-90°C du milieu réactionnel pendant 2 heures (jusqu'à la disparition totale du produit de départ).

La réaction est non sélective cela, implique une séparation des produits cibles à partir du mélange formé. Ainsi, les produits dissymétriques ont été, à chaque fois, séparé des produits symétriques par chromatographie sur colonne de silice.

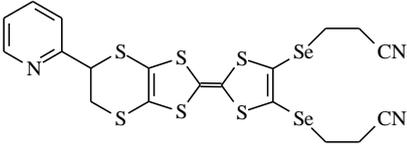
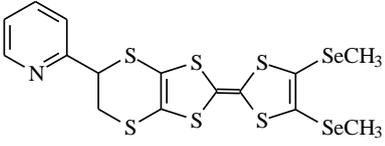
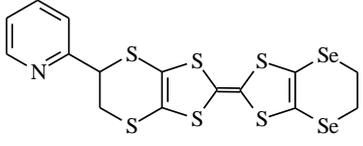
Les résultats, de la synthèse de ces différents TTF, sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau 2

Réactifs	TTF dissymétriques	Rdt (%)
$3a_2' + 3a_1$	<p><i>4, 5-bis (2-cyanoéthylséléno)-4', 5'-(2-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</i></p>  <p>A₁</p>	20
$4a_2 + 3a_1$	<p><i>4, 5-bis (diméthylséléno)-4', 5'-(2-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</i></p>  <p>A₂</p>	33
$5a_2 + 3a_1$	<p><i>4, 5-bis (Ethylènediséléno)-4', 5'-(2-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</i></p>  <p>A₃</p>	20

Les caractéristiques des différents tétrathiafulvalènes synthétisés sont regroupées dans le tableau 3

Tableau 3

TTF synthétisés	Rdt (%)	Pf (°C)	m / e	RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm)
 <p style="text-align: center;">A₁</p>	20	Huile	635	2,90(t, 4H, CH_2Se) ; 3,11(t, 4H, CH_2CN) ; 3,75(m, 2H); 5,00 (dd,1H); 7,35-8,58 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$).
 <p style="text-align: center;">A₂</p>	33	122	557	2,33(s, 6H, CH_3Se); 3,75(m, 2H); 5,00(dd,1H); 7,35-8,58(m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$).
 <p style="text-align: center;">A₃</p>	20	124	555	3,42(s, 4H, CH_2Se); 3,75(m, 2H, CH_2S); 5,00 (dd,1H, CHS); 7,35-8,58(m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$)

Après avoir synthétisé cette série de TTF, nous avons voulu étudier leur pouvoir électrodonneur au travers de leurs caractéristiques électrochimiques dans le chapitre III.

II. 2. Préparation des précurseurs de la série B

L'analyse rétrosynthétique de ces molécules cibles, fait apparaître comme voie de synthèse possible une réaction classique de Wittig. Une telle réaction peut être réalisée entre deux entités : le sels de phosphonium et la fonction aldéhyde introduite sur une unité TTF. La mise en œuvre de ces synthèses nécessite, cependant, la préparation préalable des molécules clés appropriées.

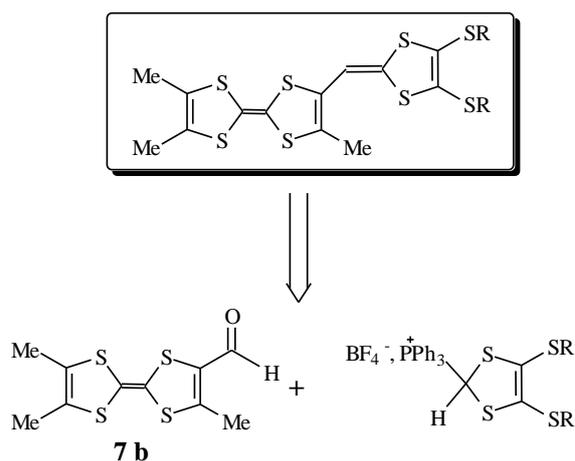


Schéma 18

a. Synthèse de 2-formyl-3, 6,7-triméthyles tétrathiafulvalène : 7b

Ce intermédiaire clé a été préparé en deux étapes :

- ☑ La première étape consiste à synthétiser le 3, 6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène.
- ☑ La deuxième vise la transformation de TriMeTTF en formyl-TTF en utilisant le N-méthyl-N- phenylformamide (schéma 19).

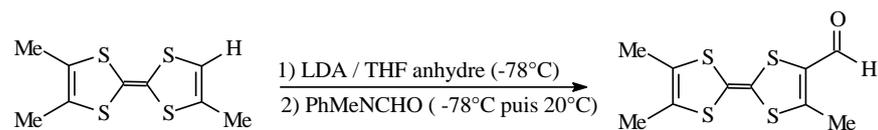


Schéma 19

➤ **Préparation des précurseurs :**

Pour préparer le triméthyle TTF (TriMeTTF), nous avons utilisé une réaction de type Wittig- Horner qui permet d'obtenir ce produit sélectivement^[13]. La mise en œuvre de ce couplage nécessitait la préparation préalable des sels précurseurs **2b₂** et **5b₁**.

1. Synthèse des sels de dithiolium

Les sels de dithiolium^[83] **4b₁**, **4b₂** sont obtenus en plusieurs étapes selon la séquence réactionnelle décrite au schéma 20 :

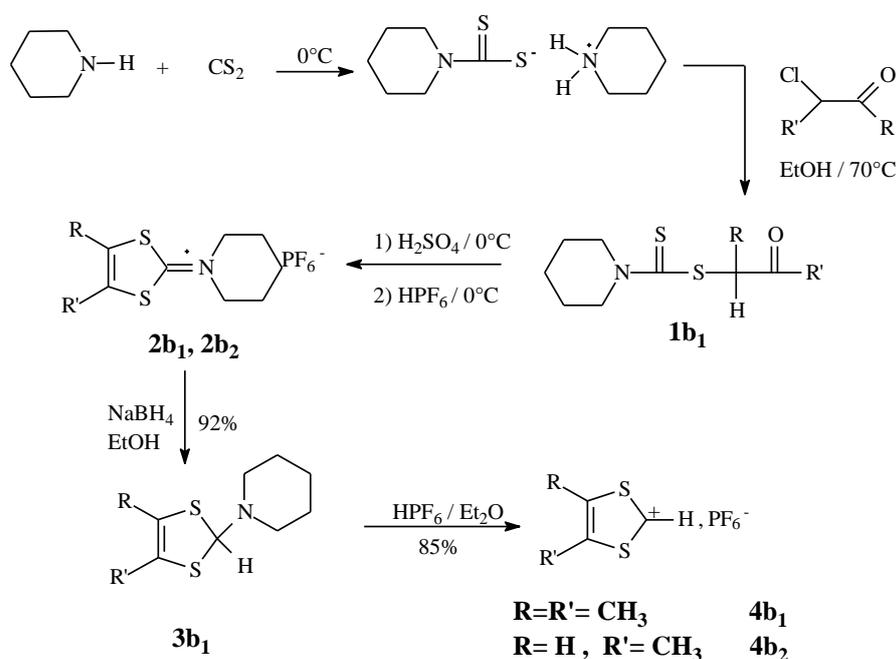


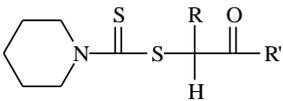
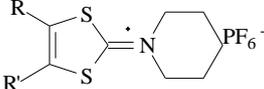
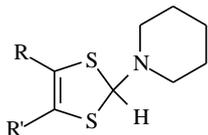
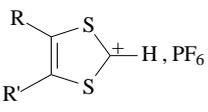
Schéma 20

La réaction du disulfure de carbone sur la pipéridine à 0°C permet la formation du pipéridinodithiocarbamate de pipéridinium qui réagit alors sur la chlorocétone approprié dans l'éthanol à reflux pour donner le pipéridinodithiocarbamate **1b₁**. Ce dernier est ensuite cyclisé par de l'acide sulfurique concentré à 0°C et l'hydrogénosulfate ainsi obtenu est immédiatement transformé en hexafluorophosphate par addition d'acide hexafluorophosphorique. Le sel d'imminium **2b₁**^[14] obtenu est alors réduit par le borohydrure de sodium en suspension dans l'éthanol à 0°C. Le composé huileux résultant

3b₁ est ensuite désaminé par de l'acide hexafluorophosphorique en solution dans l'éther à 0°C pour donner le sel de dithiolium **4b₁** **4b₂**.

Les résultats de ces réactions sont résumés dans le tableau ci-après.

Tableau 4

Intermédiaires obtenus	Rdt (%)
 <p>1b</p>	88
 <p>2b</p>	75
 <p>3b</p>	90
 <p>4b</p>	80

2. Synthèse de 4,5-diméthyl-2-diméthoxyphosphoryl-2-yl-1,3-dithiole : **5b₁**

Le phosphonate ester **5b₁**, a été préparé selon la séquence réactionnelle connue ^[15] décrite au schéma 21. Le sel dithiolium **4b₁** est dans ce cas soumis à une réaction d'Arbuzov en présence de phosphite de triéthyle et l'iodure de sodium dans l'acétonitrile. Le phosphonate résultant, obtenu avec un rendement de 85%, est directement engagé dans l'étape suivante.

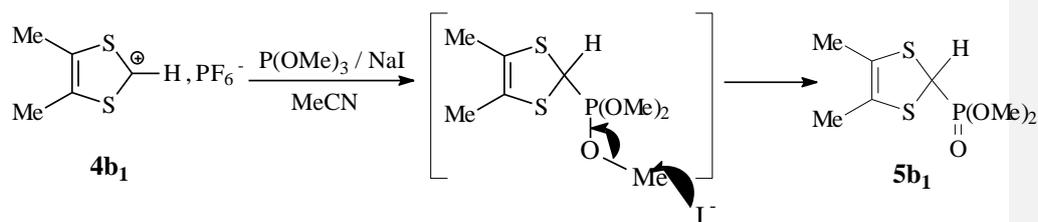


Schéma 21

b. Synthèse de 3, 6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène : 6b

L'action de tBuOK sur le phosphonate **5b₁** en solution dans le THF refroidi à -78°C donne le carbanion correspondant dont la condensation sur le sel d'imminium **2b₂**. Le traitement à température ambiante par un large excès d'acide acétique permet d'obtenir le triméthyl TTF^[16] **6b** avec 54% de rendement.

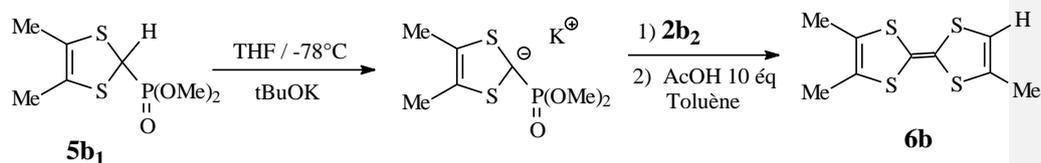


Schéma 22

➤ **Synthèse de TriMe-TTF formylé : 7b**

Comme indique le schéma 23, le TTF **6b** traité par 1,2 équivalent de diisopropylamide de lithium fraîchement préparé à -78°C, réagit avec 1,2 équivalent de N-méthyl-N-phenylformamide pour conduire au TTF formylé avec un rendement de l'ordre de 44% après l'élimination des traces de produit de départ.

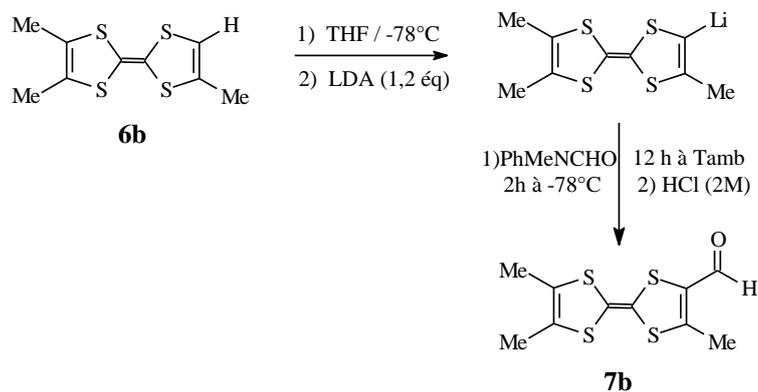


Schéma 23

c. Synthèse de sel de phosphonium : 8b

Le sel triphénylphosphonium **8b** est synthétisé en trois étapes à partir de la thione **1c** en adaptant une procédure de la littérature^[17] (schéma 24).

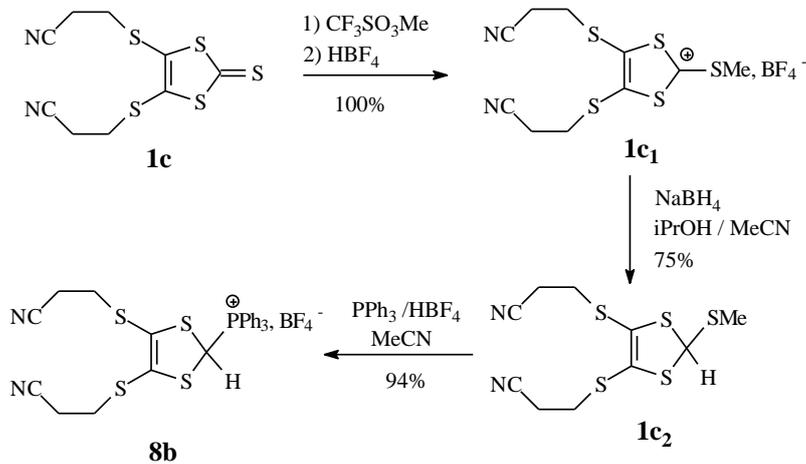


Schéma 24

Pour réaliser cette synthèse, il nous a tout d'abord fallu préparer la thione 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione **1c**.

➤ Synthèse de 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione : 1c

La synthèse de cette thione repose sur l'alkylation du complexe zincique par un dérivé halogéné c'est le 3-bromopropionitrile (schéma 25).

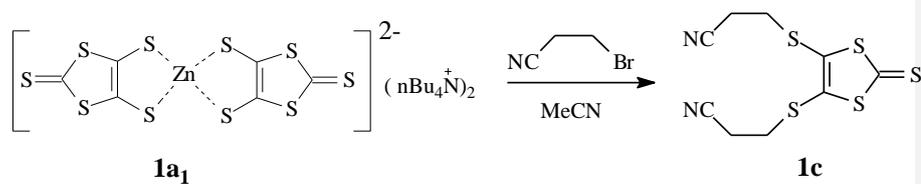


Schéma 25

Les résultats obtenus concernant la synthèse de la thione et le sel de phosphonium sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 5

Intermédiaires obtenus	Rdt (%)
<p>1c</p>	89
<p>1c₁</p>	100
<p>1c₂</p>	75
<p>1b</p>	94

d. Synthèse de TTF par condensation de type Wittig

La synthèse du TTF **B**₁ par la réaction de type Wittig consiste à condenser le TTF formylé **7b** sur un ylure phosphoré en utilisant une base, la séquence réactionnelle est décrite au schéma 26.

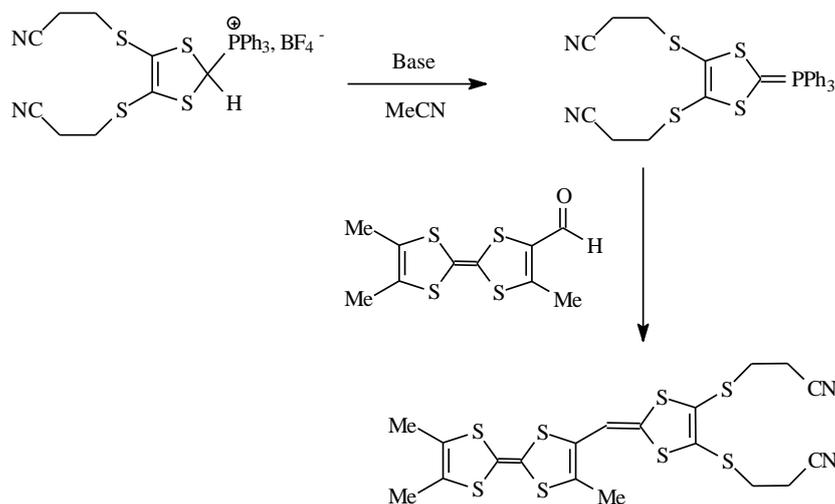


Schéma 26

II. 3. Optimisation De La Réaction de Wittig

Pour nous familiariser avec ce type de réaction, nous nous sommes tout d'abord attaché à reprendre des données opératoires de la littérature pour reproduire la synthèse du TTF de la série **B**.

Nous avons effectué, plusieurs autres tentatives en changeant la nature de la base, et en modifiant également le nombre d'équivalent de la base et du sel de phosphonium, bien que non signalé dans la littérature, nous avons constaté finalement que le TTF cible, est effectivement formé, mais avec un rendement faible.

- Nous avons choisi le mélange acétonitrile/ THF comme solvant de la réaction.

☑ Il nous a paru intéressant de réaliser une étude préliminaire afin d'examiner l'influence de la nature de la base d'une part, et l'effet de la température, sur le rendement de la réaction d'autre part. Pour cela quatre essais ont été réalisés en utilisant : Et_3N à température ambiante, nBuLi à -78°C , et tBuOK à 0°C et à -78°C .

➤ Dans un premier essai, nous avons réalisé la condensation entre le formyl TTF et le sel de phosphonium dans le mélange ACN/THF en présence du triéthyle amine à température ambiante. Après 2 jours d'agitation, nous avons isolé le produit attendu avec un rendement de 20%. Et la présence des produits de départ non réagits.

➤ Le second essai a été réalisé dans les mêmes conditions, mais cette fois ci en utilisant le nBuLi comme base de la réaction à -78°C . Dans ce cas l'utilisation de cette base dans ces conditions a permis l'obtention du TTF cible avec un rendement de 70%.

➤ Alors que, l'emploi du tBuOK dans les mêmes conditions opératoires a permis d'isoler la molécule cible après une nuit d'agitation avec un rendement de 83%.

➤ Par contre, l'utilisation du tBuOK dans les mêmes conditions opératoires en augmentant la température à 0°C a permis d'isoler le TTF avec un rendement uniquement de 45%.

En résumé, les conditions que nous avons retenues pour réaliser la réaction de condensation entre l'aldéhyde et le sel de phosphonium, sont les suivantes :

- ☑ Réactions menées **sous atmosphère inerte (N_2)**.
- ☑ Utilisation d'un mélange de : **THF anhydre / ACN anhydre** comme solvant de réaction.
- ☑ La réaction se fait à **-78°C** en utilisant l'azote liquide.
- ☑ L'ajout de **2 équivalents** de phosphonium pendant **4 heures**
- ☑ la base utilisée : **le tBuOK (2équivalents)**.

II. 4. Synthèse des TTF cibles

Afin de synthétiser nos molécules cibles, nous avons choisi deux approches : l'une repose sur la double déprotection des fonctions chalcogénates via l'élimination des deux groupes cyanoéthyle des TTF **B₁** à l'aide de 2 équivalents d'éthanolate de sodium dans l'éthanol à température ambiante. Les espèces dithiolates réagissent ensuite *in situ* avec l'agent alkylant mono et/ou bi halogéné pour donner le produit souhaité comme l'illustre le schéma 27.

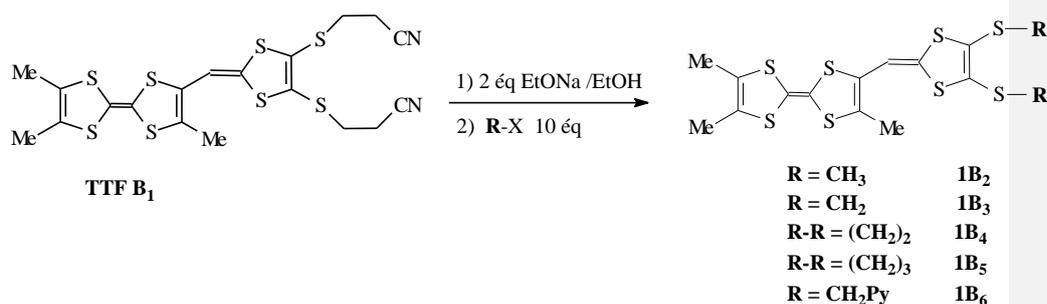


Schéma 27

L'autre repose sur la mono déprotection, par un équivalent d'hydroxyde de césium monohydraté, du composé **B₁**, suivi par l'action d'un demi équivalent d'agent alkylant mono halogéné sur le mono thiolate obtenu, comme le montre le schéma ci-dessous.

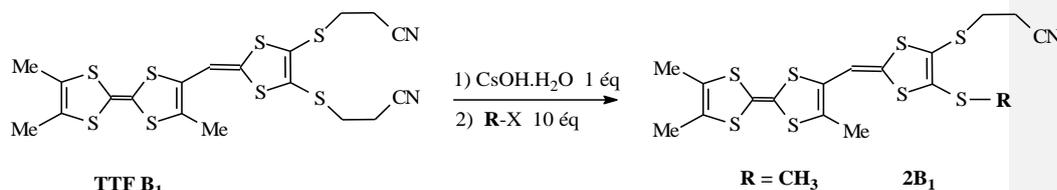


Schéma 28

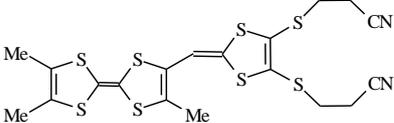
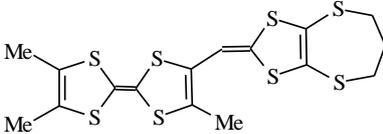
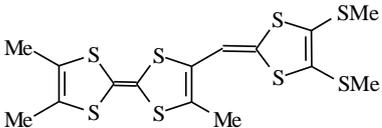
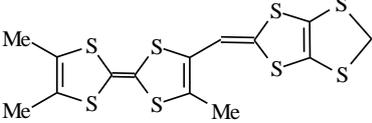
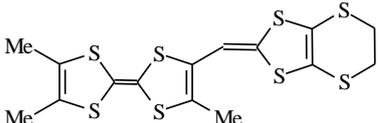
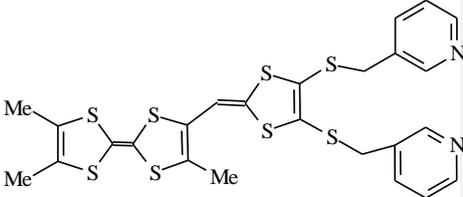
La nature des substituants a été choisie pour les caractéristiques différentes qu'elles confèrent à chacun de ces composés.

A noter que différents substituants ont été introduits sur les unités TTF de ces composés, afin d'en moduler le pouvoir donneur. En effet, l'introduction de groupements méthyles (Me) électrodonneurs d'une part et de groupements thioalkyles (SMe, SCH₂CH₂S, S(CH₂)₃S) électroattracteurs d'autre part font varier le pouvoir donneur de ces

différents TTF et leur solubilité on milieu organique. On retrouve de plus ces mêmes de substituants respectivement dans le TMTTF, le BEDT-TTF et le BEDS-TTF qui sont tous connus pour donner des sels hautement conducteurs et même supraconducteurs^[18].

Les résultats, de la synthèse de ces TTF, sont reportés dans les tableaux 6

Tableau 6

TTF synthétisés	TTF synthétisés
<p>2-(4,5-cyanoéthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetrathiafulvalene</p>  <p>1B₁</p>	<p>2-(4,5-propylèndithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetrathiafulvalene</p>  <p>1B₄</p>
<p>2-(4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetrathiafulvalene</p>  <p>1B₂</p>	<p>2-(4,5-méthylèndithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetrathiafulvalene</p>  <p>1B₅</p>
<p>2-(4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetrathiafulvalene</p>  <p>1B₃</p>	<p>2-(4,5-diméthylènyridyl-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetrathiafulvalene</p>  <p>1B₆</p>

II. 4. 1 Préparation de bi-TTF à lien espaceur saturé contenant un groupe pyridinique

L'introduction d'un lien motif pyridinique dans des bi-TTF peut, au-delà de l'accès à sels conducteurs pluridimensionnels, permettre de complexer les atomes d'azote pyridinique avec des métaux de transition paramagnétiques et ainsi obtenir des matériaux hybrides conducteurs-magnétiques

Dans ce but, la mono déprotection d'une fonction thiolate du composé **B₁** par l'action d'un équivalent d'hydroxyde de césium monohydraté dans le DMF suivie d'une alkylation par un demi équivalent de 2,6-bis (chlorométhyl) pyridine, conduit au bi-TTF (composé **2B₂**) avec un rendement de 59 % (schéma 29).

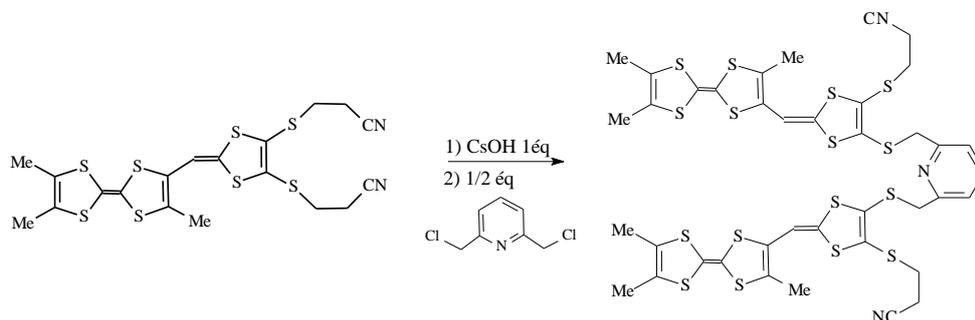


Schéma 29

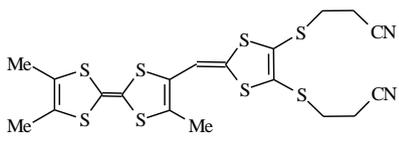
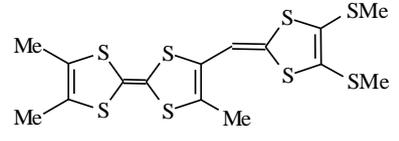
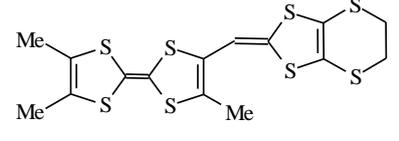
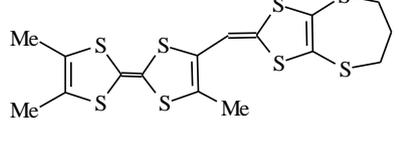
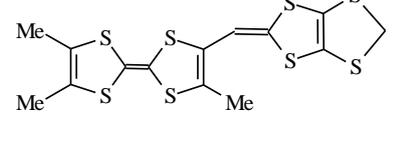
Les résultats, de la synthèse par cette voie, sont reportés dans les tableaux 7

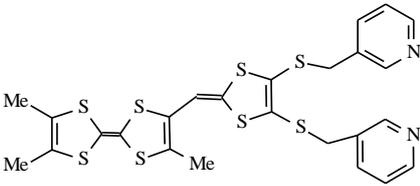
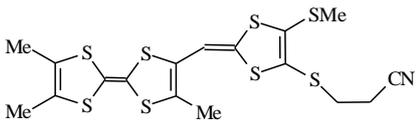
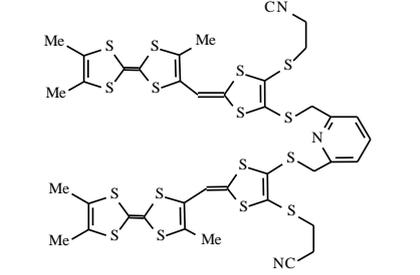
Tableau 7

TTF synthétisés	
<p>2-(4-cyanéthylthio-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3,6,7-Triméthyltétrathiafulvalène</p> <p>2B₁</p>	<p>2,6-bis[(3,6,7-triméthyltétrathiafulvalène-2-yl)(2-cyanoéthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène) 2,6-diméthyl]pyridine</p> <p>2B₂</p>

Les caractéristiques des différents tétrathiafulvalènes synthétisés sont regroupées dans le tableau 8

Tableau 8

TTF synthétisés	Rdt (%)	Pf (°C)	m / e	RMN ^1H (CDCl $_3$) (δ ppm)
 <p>1B$_1$</p>	83	161	530	1.25(s, 6H, 2CH $_3$); 1.95(s, 3H, CH $_3$); 2.75(t, 4H, CH $_2$ -CN, J=5Hz); 3.12(t, 4H, SCH $_2$, J=6Hz); 7.25(s, 1H).
 <p>1B$_2$</p>	65	139	452	1.30(s, 6H, 2CH $_3$); 2.10(s, 3H, CH $_3$); 2.80(s, 3H, SCH $_3$); 3.10(s, 3H, SCH $_3$); 7.25(s, 1H).
 <p>1B$_3$</p>	68	138.5	450	1.25(s, 6H, 2CH $_3$); 2.00(s, 3H, CH $_3$); 3.12(t, 4H, 2SCH $_2$ J=6Hz); 7.25(s, 1H).
 <p>1B$_4$</p>	74	133	464	1.25(s, 6H, 2CH $_3$); 1.95(s, 3H, CH $_3$); 2.75(m, 4H, CH $_2$ -CH $_2$); 3.60(t, 2H, SCH $_2$ J=7Hz); 7.25(s, 1H).
 <p>1B$_5$</p>	52	119.5	436	1.25(s, 6H, 2CH $_3$); 2.00(s, 3H, CH $_3$); 3.6(s, 2H, CH $_2$ S); 7.25(s, 1H).

 <p style="text-align: center;">1B₆</p>	48	192.5	606	1.25(s, 6H, 2CH ₃); 1.95(s, 3H, CH ₃); 3.9(s, 4H, 2SCH ₂ -Py); 7.25(s, 1H); 7.75(m, 4H, CH-Py); 8.5(m, 4H, CH-N).
 <p style="text-align: center;">2B₁</p>	75	133	491	1.25(s, 6H, 2CH ₃); 1.95(s, 3H, CH ₃); 2.75(t, 2H, CH ₂ -CN, J=5Hz); 2.80(s, 3H, SCH ₃); 3.12(t, 2H, SCH ₂ J=6Hz); 7.25(s, 1H).
 <p style="text-align: center;">2B₂</p>	59	128.5	1057	1.25(s, 12H, 4CH ₃); 1.95(s, 6H, 2CH ₃); 2.75(t, 4H, 2CH ₂ -CN, J=5Hz); 3.12(t, 4H, 2SCH ₂ J=6Hz); 4.2(s, 4H, CH ₂ Py); 7.25(s, 2H); 7.45(s, 1H, py); 7.65(s, 2H, py).

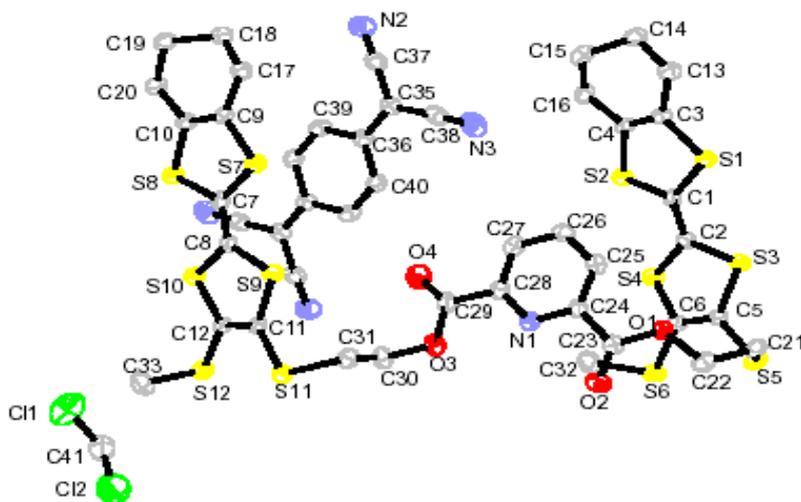
En conclusion, nous avons présentés au cours de ce chapitre la synthèse de deux séries de donneurs- π originaux de type TTF fonctionnalisés. Plusieurs voies de synthèse ont été développées en imposant chaque fois des substituants différents.

Bibliographie

1. C. Gonnella and M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 369.
2. Abdelkrim GOUASMIA, Thèse de doctorat d'état de l'université de Montpellier II, **1988**.
3. L. Kaboub, J-P. Legros, B. Donnadiou, A-K.Gouasmia, L. Boudiba and J-M.Fabre *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 351-356.
4. M. Fourmigué, F.C. Krebs, J. Larsen, *Synthesis*, **1993**, 509.
5. H. Mora, J. M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, *Bulletin de la Société Chimique de Belgique*, **1992**, 101, 137.
6. N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis.*, **1994**, 809.
7. L.M. Goldenberg, J.Y. Becher, O.P. Levi, V.Y. Khodorkovsky, L.M. Shaprio, M.R. Bryce, J.P. Cresswell and M.C. Petty, *J. Mater.Chem.*, **1997**, 7, 901.
8. N. Svenstrup, and J.Y. Becher, *Synthesis.*, **1995**, 215.
9. K. Hartke, T. Kissel, J. Quante and R. Matusch, *Chem.Ber.*, **1980**, 112, 1898.
10. G.C. Papavassiliou, V.C. Kakoussis, J.S. Zambounis, G.A. Mousdis, *Chem. Scripta*, **1989**, 29, 123.
11. A.J. Moore, M.R. Bryce, *Synthesis*, **1991**, 26.
12. P.J. Nigrey, *Synth. Met.*, **1988**, 27, B365.
13. a) F. Darviche, *Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II*, 21 Octobre **1998**. b) H.J. Cristau, F. Darviche, E. Toreilles, J.M. Fabre, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2103.
14. M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis.*, **1976**, 489.
15. a) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 41, 3695. b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2674.c) A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1991**, 157. d) J.M. Fabre, D. Serhani, K. Saoud, A. K. Gouasmia, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **1993**, 102, 9, 615-622.
16. A. J. Moore, M. R. Bryce, A.S. Batsanov, J.C. Cole, J.A.K. Howard, *Synthesis.*, **1995**, 675-682.
17. L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, **1996**, 783.
18. a) E. B. Yagubskii, *Mol. Liq. Cryst.*, **1993**, 230, 139. b) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. I. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Wangbo, *Organic Superconductors (including Fullerenes), Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice Hall, Englewood

CHAPITRE III

CHAPITRE III : Etude Electrochimique Et Elaboration Des Matériaux



Nous avons décrit et discuté, dans ce qui précède, la synthèse des molécules que nous avons choisies pour leurs caractéristiques susceptibles d'être favorables à la formation de matériaux à propriétés électriques remarquables.

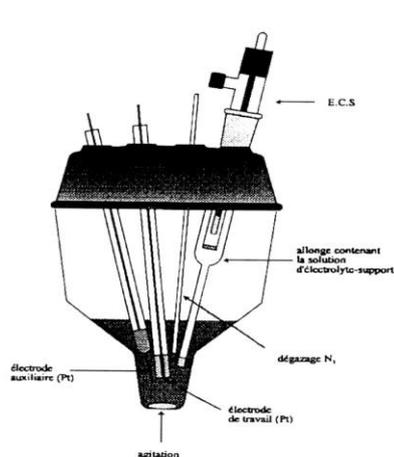
Nous allons, au cours de ce troisième chapitre, décrire la préparation et l'étude des complexes de transfert de charge (CTC) issus de l'association des donneurs- π synthétisés avec le TCNQ.

Nous allons étudier, le comportement électrochimique des nouveaux donneurs- π par voltammétrie cyclique pour pouvoir évaluer leur aptitude à s'oxyder.

I. Généralités

La voltammétrie cyclique donne l'intensité du courant d'électrolyse i en fonction du potentiel appliqué E sur une électrode fixe pour une solution contenant le composé à étudier [$i=f(E)$]. Pour les mesures, on utilise une cellule électrochimique à trois électrodes :

- Une électrode de travail (en platine) sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.
- Une électrode de référence, en général au calomel saturé (ECS) par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (en platine) qui permet de fermer le circuit d'électrolyse.



Cellule pour VC classique

Figure 1 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié contenant un large excès d' électrolyte support assurant la conductibilité de la solution. Les électrolytes sont en général des sels d'ammonium quaternaires tels que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ avec $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \dots$ etc.

La technique de voltammétrie cyclique consiste à balayer linéairement, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTF) dans l'intervalle de potentiels ou le produit s'oxyde et se réduit. Des pics liés aux différents stades d'oxydo-réduction sont alors observés. Si l'espèce formée à l'électrode est stable durant l'intervalle de temps d'analyse permettant le balayage aller-retour en tension, le système est réversible.

Par exemple, dans le cas de l'oxydation du TTF ^[1] (Schéma 1, Figure 2) on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation ($E^1_{\text{ox}}, E^2_{\text{ox}}$) et de réduction (réversibilité : $E^1_{\text{red}}, E^2_{\text{red}}$) à partir desquels les potentiels de demi-vague $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ peuvent être déduits (Schéma 1)

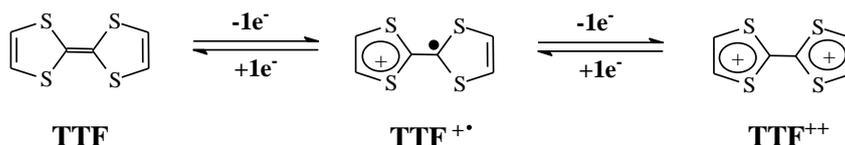


Schéma 1

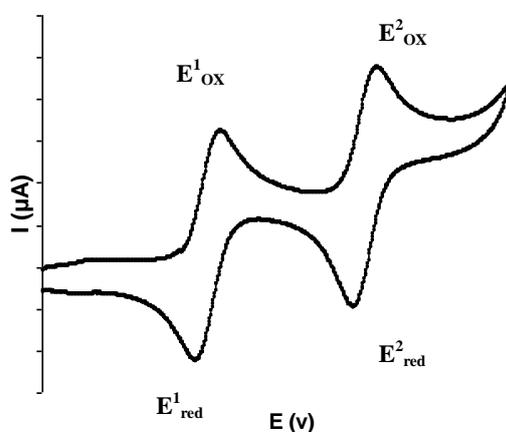


Figure 2: Allure générale d'un voltammogrammes de TTF

II. Résultats Et Discussions

Pour enregistrer les voltamogrammes de tous les nouveaux donneurs préparés, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- ✌ Solvant : CH_2Cl_2
- ✌ Electrolyte support : $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$
- ✌ Electrode de travail en platine
- ✌ Electrode de référence : ECS
- ✌ Vitesse de balayage : 100 mV s^{-1}

II.1. Etude du comportement électrochimique des composés formés

L'étude électrochimique de ces nouveaux donneurs, qui présentent tous un processus réversible en voltammétrie cyclique comme indiqué sur la figure 3

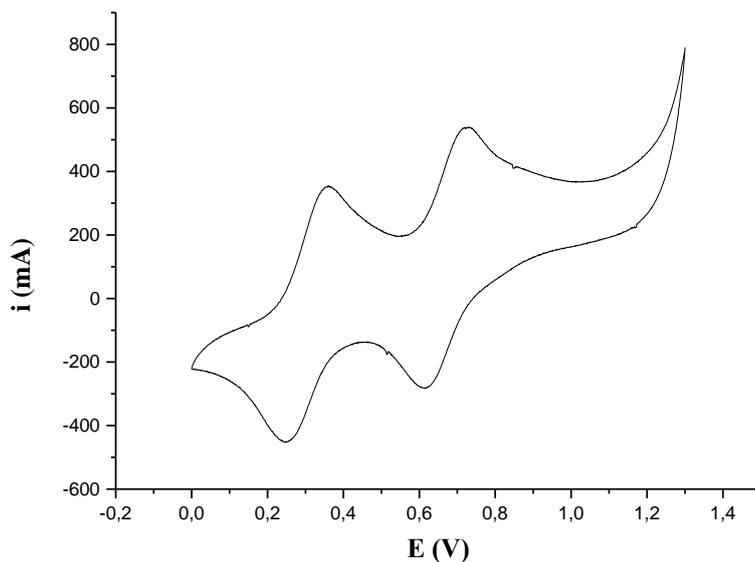
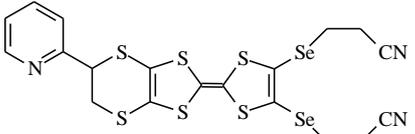
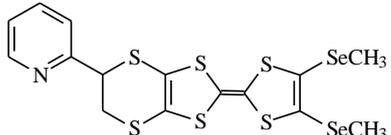
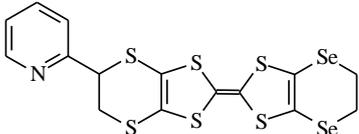


Figure 3 : Voltammogrammes du composé : B_1

Dans le cas des nos TTF (série A), les valeurs du potentiels d'oxydation E^1_{ox} et E^2_{ox} obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau 1, ainsi que les valeurs du tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF) et du tétrathiafulvalène (TTF) pris comme références.

Tableau 1

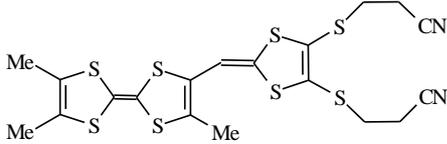
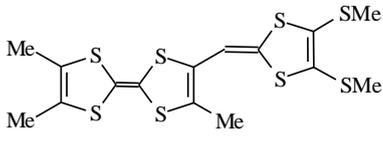
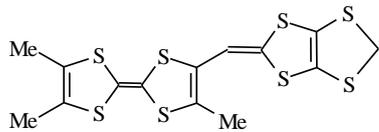
Donneur- π	$E^1_{ox}(mV)$	$E^2_{ox}(mV)$
 A ₁	635	1045
 A ₂	711	1060
 A ₃	758	1181
TMTTF	604	1039
TTF	654	972

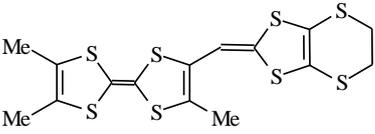
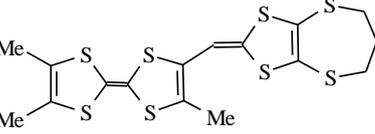
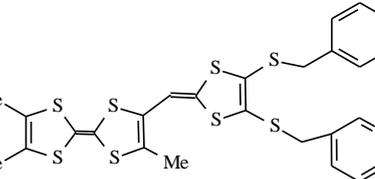
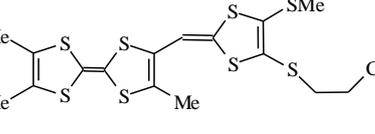
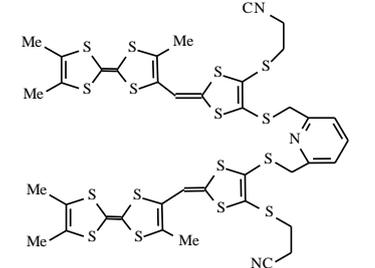
- Comme prévu, le profil d'oxydation de tous les composés, observé par voltammétrie cyclique, montre deux vagues d'oxydation à un électron de chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical ($\text{TTF}^{+\bullet}$) à E_{ox}^1 et d'un dication (TTF^{2+}) à E_{ox}^2 .
- Les potentiels d'oxydation de \mathbf{A}_2 et \mathbf{A}_3 sont les plus anodiques dans la série, cela est dû à la présence des groupements électroattracteurs : SeMe et $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{Se}$.

En conclusion ces mesures montrent que les TTF de cette série (A), sont de bons donneurs d'électrons- π donc a priori susceptibles de conduire à des matériaux conducteurs après oxydation.

Les valeurs des potentiels d'oxydation des composés de la série B, sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2

Donneur- π	$E_{\text{ox}}^1(\text{mV})$	$E_{\text{ox}}^2(\text{mV})$
 <p style="text-align: center;">1B₁</p>	483	827
 <p style="text-align: center;">1B₂</p>	526	874
 <p style="text-align: center;">1B₃</p>	525	944

 <p style="text-align: center;">1B₄</p>	512	909
 <p style="text-align: center;">1B₅</p>	553	970
 <p style="text-align: center;">1B₆</p>	528	937
 <p style="text-align: center;">2B₁</p>	503	849
 <p style="text-align: center;">2B₂</p>	572	874
TMTTF	604	1039
TTF	654	972

Le caractère oxydant du TCNQ s'explique par l'effet mésomère négatif fort des quatre groupements nitriles. L'anion radical qui se forme par gain d'un premier électron stabilisé par résonance confère au noyau une structure aromatique ^[4] (Schéma 2).

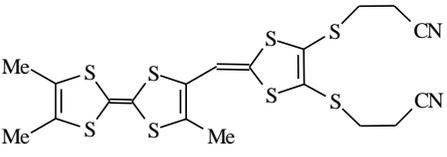
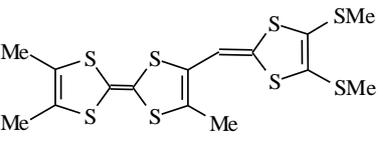
D'autre part, sur le plan structural, le TCNQ est un composé plan faiblement encombré, ce qui permet la formation d'empilements réguliers plan contre plan des molécules. Ce type d'arrangement facilite les recouvrements intermoléculaires des orbitales ce qui est favorable à la délocalisation électronique responsable de la conductivité des solides résultants de type TTF-TCNQ.

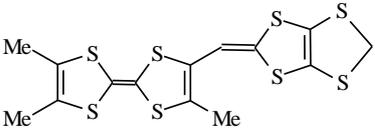
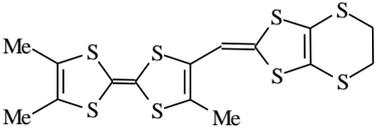
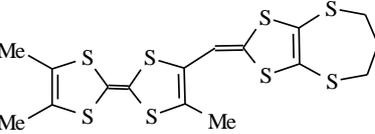
II.2.1. Préparation des CTC

Pour obtenir nos CTC, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydo-réduction en solution. Le précurseur TTF et le TCNQ, sont dissous séparément dans un même solvant à ébullition, puis les deux solutions chaudes sont mélangées. Après refroidissement lent de la solution résultante et évaporation partielle du solvant, nous avons dans certains cas, pu isoler un solide.

Les résultats des quelques essais de formation de CTC réalisés avec les TTF synthétisés sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau 3

Donneur- π	Accepteur (TCNQ)	Solvant	Résultats
 <p>1B₁</p>	1éq	MeCN	Aiguille noire
 <p>1B₂</p>	1éq	MeCN	Poudre noire

 <p style="text-align: center;">1B₃</p>	1éq	MeCN	TTF 1B₃ + TCNQ
 <p style="text-align: center;">1B₄</p>	1éq	MeCN + THF	TTF 1B₄ + TCNQ
 <p style="text-align: center;">1B₅</p>	1éq	MeCN	Poudre marron

On observe que les TTF de cette série ont bien conduit aux complexes visés, malheureusement, pour la plupart des échantillons, sous de forme de poudre.

II.2.2. Mesure de conductivité électrique à température ambiante

La conductivité électrique σ d'un matériau peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{S.cm}^{-1} \text{ ou } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$$

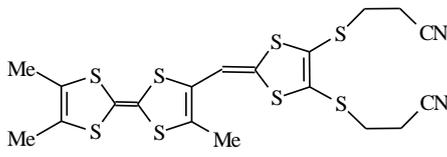
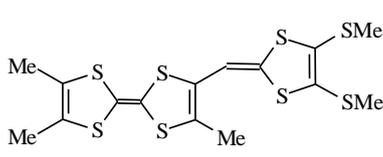
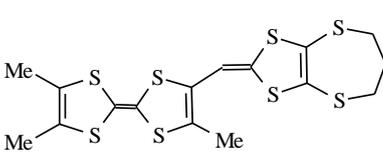
avec :

- ✓ ρ : résistivité en ($\Omega.\text{cm}$)
- ✓ R : résistance du matériau en (Ω)
- ✓ L : Longueur de l'échantillon en (cm)
- ✓ S : aire de la section de l'échantillon en (cm^2)
- ✓ I : intensité de courant traversant l'échantillon en Ampère (A)
- ✓ V : tension mesurée au borne de l'échantillon en Volt (V)

On note que toutes les mesures de conductivité des complexes obtenus ont été réalisées sur des pastilles de poudre compactées.

Les différents résultats de conductivités des CTC issus des TTF synthétisés sont rassemblés dans le tableau 4 :

Tableau 4

Donneur- π	Accepteur (TCNQ)	Conductivité électrique σ (S.cm ⁻¹)
 <p>1B₁</p>	1éq	10 ⁻⁶
 <p>1B₂</p>	1éq	10 ⁻⁸
 <p>1B₅</p>	1éq	10 ⁻⁹

On observe que les trois complexes de transfert de charge issus de cette famille présentent une conductivité faibles entre 10⁻⁶ et 10⁻⁹ S.cm⁻¹, ces valeurs indiquent un comportement semi conducteurs pour ces matériaux. Cela est dû soit à des performances électriques moyennes, soit à un d'empilement structural défavorable (type alterné).

II.2.3. Relations conductivité électrique et le taux de transfert de charge (estimé par spectroscopie IR)

C'est en comparant un grand nombre de sels par transfert de charge impliquant le TCNQ qu'on a pu mettre en évidence une relation linéaire^[5-6] entre la fréquence d'absorption des fonctions nitriles de l'accepteur TCNQ(ν_{CN}) et le degré de transfert de charge ρ (charge portée par l'accepteur ou le donneur) (Figure 4, 5 et 6).

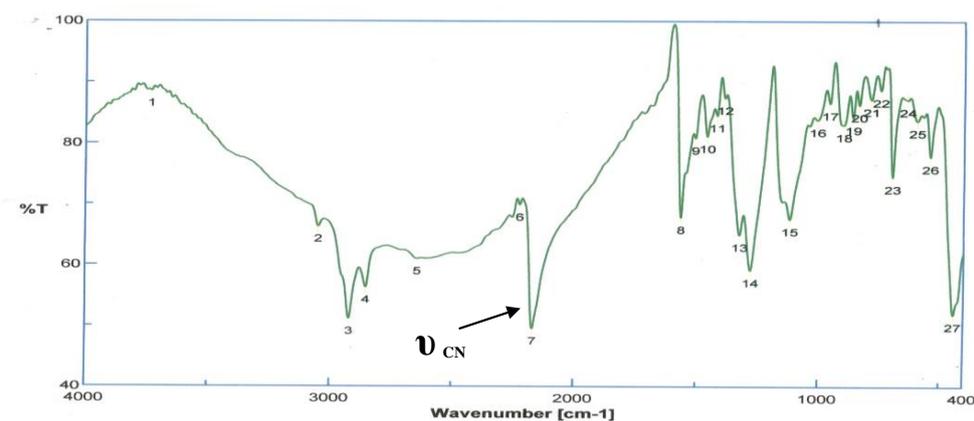


Figure 4: Spectre IR de B₁-TCNQ

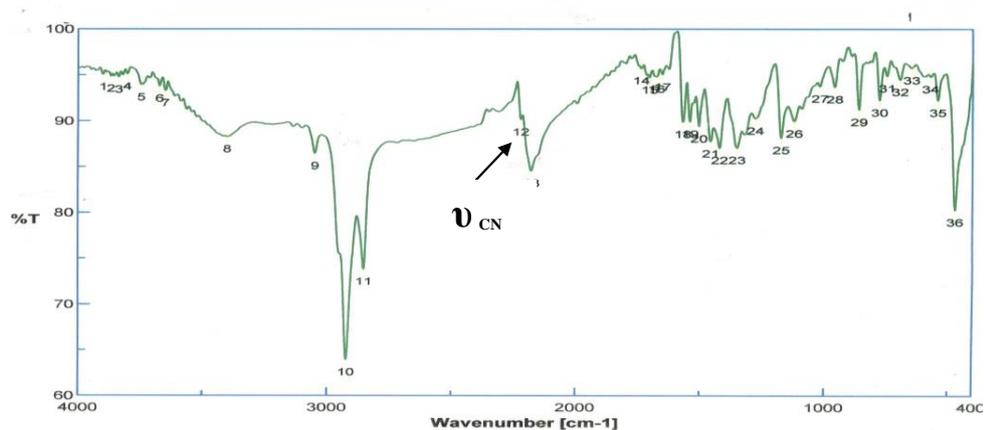


Figure 5: Spectre IR de B₂-TCNQ

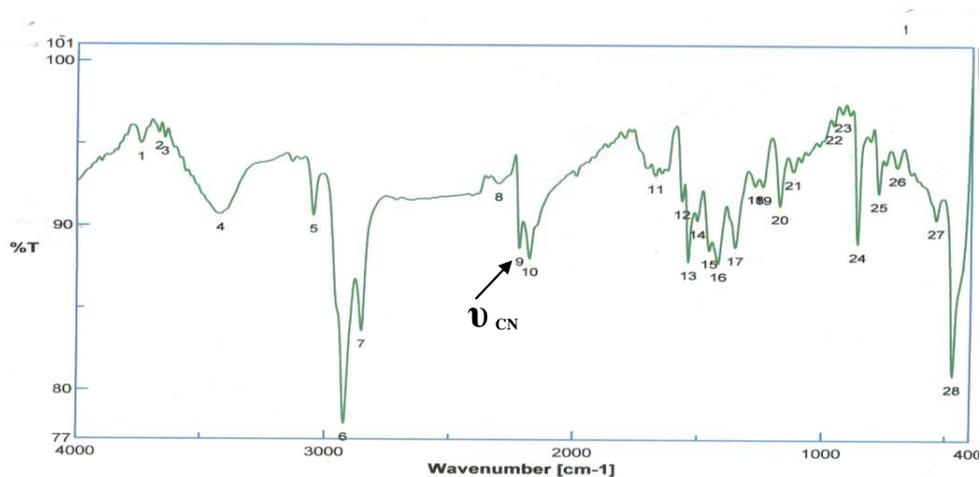


Figure 6: Spectre IR de B_4 -TCNQ

Les fréquences de vibration ν_{CN} et les taux de transfert de charge ρ des produits de références sont regroupés dans le tableau 5 suivant.

Tableau 5

Composé	ν_{CN} (cm^{-1})	ρ (é / molécule)
TCNQ	2227	0
TMTSF-TCNQ	2204	0,57
TTF-TCNQ	2202	0,59
TSF-TCNQ	2197	0,63
HMTTF-TCNQ	2195	0,72
HMTSF-TCNQ	2193	0,74
TCNQ ⁻ , Na ⁺	2187	1,00
TCNQ ⁻ , K ⁺	2183	1,00

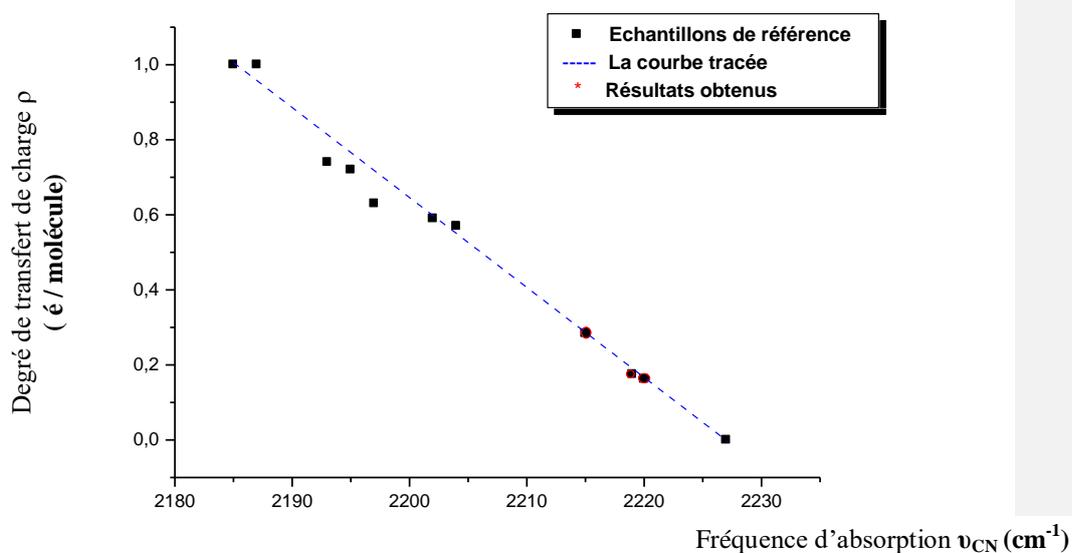


Figure 7 : Fréquence d'absorption ν_{CN} (cm⁻¹) du TCNQ en fonction du degré de transfert de charge ρ

A partir des spectres IR (enregistrés dans le KBr) des différents complexes préparés C.T.C, nous avons pu déterminer les valeurs des fréquences d'allongement des groupements nitriles (ν_{CN}). Ces valeurs, reportées sur la droite tracée précédemment $\nu_{CN} = f(\rho)$ (Figure 7), nous ont alors permis d'attribuer à chaque matériau une valeur, approximative, de taux de transfert de charge (ρ). Ces résultats sont reportés dans le tableau 6 ci après.

Tableau 6

Complexe	ν_{CN} (cm ⁻¹)	ρ (é / molécule)
B₁-TCNQ	2215	0,285
B₂-TCNQ	2219	0,175
B₅-TCNQ	2220	0,162

Pour les sels **B₁-TCNQ**, **B₂-TCNQ** et **B₅-TCNQ** la valeur de ρ observée est inférieure à 0.3 (e / molécule) ceci semble indiquer des complexes de type moléculaire (taux de transfert de charge voisin de 0).

En conclusion, nous avons présenté au cours de ce chapitre une étude électrochimique des composés synthétisés. Aussi, une étude préliminaire des matériaux résultant (de type CTC), l'analyse de ces matériaux fera l'objectif d'un prochain travail.

Bibliographie

1. Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés : V. Khodorkovsky, O. Neilands, *J. Mol. Electron.*, **1989**, 5, 33.
2. Ferraris, J. P.; Cowan, D. O., Walatka, V.; Perlstein, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
3. L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J.Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125.
4. J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 519.
5. J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2442.
6. J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, M. Galtier, *New J. Chem.*, **1988**, 18, 2185-2188.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

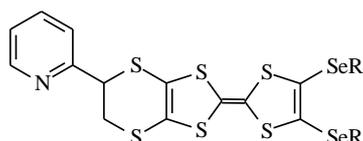
Pendant de nombreuses années, la matière organique était supposée ne présenter aucun intérêt dans le domaine des conducteurs électriques. Aussi, la découverte en 1973 du premier "métal organique" TTF-TCNQ (Tétrathiafulvalène/Tétracyanoquinodiméthane) eut un important retentissement et ouvrit de nouvelles perspectives.

A partir de cet évènement, plusieurs axes de recherches ont été développés afin d'essayer de trouver les meilleures conditions d'accès et surtout de stabiliser l'état métallique, voir d'atteindre l'état supraconducteur à des températures critiques plus élevées .

Dans ce but, l'augmentation de la dimensionnalité électronique et structurale de ces matériaux semble être un facteur capital. Parmi les orientations actuelles pour y parvenir, plusieurs voies étudiées portent sur la modification structurale des précurseurs dérivés du tétrathiafulvalène (TTF). Les unes consistent à lier entre elles, par covalence, deux ou plusieurs unités TTF pour atteindre les enchaînements structuraux bidimensionnels visés. D'autres consistent à polychalcogéner ces entités et/ou à les fonctionnaliser pour favoriser la formation d'interactions moléculaires notamment via des liens hydrogènes.

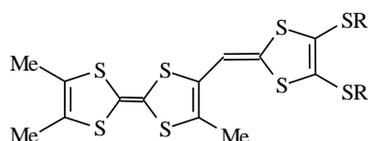
C'est dans cette optique, nous avons choisi de synthétiser deux familles de molécules cible :

- ✓ Une première série de molécules plus particulièrement intéressantes pour la préparation des matériaux associant propriétés électrique et magnétique, concerne des donneurs de type TTF liés directement avec un groupement pyridine bien connu pour leur aptitude à complexer des métaux de transition.



Conclusion Générale

- ✓ La deuxième famille de molécules à la fois riche en hétéroatomes, dotée d'une grande extension spatiale sélectionnée comme précurseur potentiel de matériaux de haute dimensionnalité.



Sur le plan synthétique, deux voies de préparation différentes ont été développées afin d'accéder à ces deux séries de donneurs TTF.

La mise en œuvre de ces synthèses nécessite, cependant, la préparation préalable des molécules intermédiaires.

- ✚ La synthèse des molécules de la première série (**A**) a été réalisée par une réaction de couplage croisé des chalcogénones.

- ✚ La synthèse de la deuxième série (**B**) à système- π étendu, repose sur l'emploi de la réaction de Wittig entre deux entités : un sel de phosphonium et une fonction aldéhyde introduite sur une unité TTF (TriMeTTF).

- ✚ Par ailleurs, le processus de déprotection-alkylation de thiolates, nous a permis l'accès à une grande diversité de molécules de la série (**B**).

- ☞ La double déprotection des fonctions chalcogénates via l'élimination des deux groupes cyanoéthyle des TTF

- ☞ La mono déprotection via l'élimination d'un seul groupe cyanoéthyle des TTF

L'étude du caractère donneur des molécules des deux séries (**A**, **B**) ainsi obtenues, présentent un processus d'oxydo-réduction réversible détecté par voltammétrie cyclique. Par comparaison avec le TMTTF, les valeurs des potentiels d'oxydation trouvées indiquent que ces composés sont de bons candidats pour pouvoir donner des matériaux conducteurs.

Conclusion Générale

Pour préparer les complexes de transfert de charge (CTC) à partir des donneurs organiques synthétisés et du TCNQ choisi comme accepteur, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydo-réduction en solution, malheureusement, on observe que pour la plupart des échantillons sous forme de poudre.

Enfin, les mesures de la conductivité électrique à température ambiante des matériaux obtenus ont été réalisées, sur des pastilles de poudre compactées. Les CTC révèlent des valeurs de conductivités faibles situées entre 10^{-6} et 10^{-9} S.cm⁻¹. Ces solides présentent donc, probablement, un comportement électronique défavorable à une bonne délocalisation d'électron et/ou un empilement structural défavorable (type alterné).

Notre objectif futur sera donc :

- *Refaire les essais de complexation avec le TCNQ et l'élaboration des nouveaux matériaux de type sels d'ions radicaux.*
- *l'obtention des complexes de transfert de charge sous forme de monocristaux. Ceci permettrait la détermination complète de la structure cristalline de ces nouveaux matériaux.*
- *Etendre notre recherche pour la production des nouveaux précurseurs TTF et bi-TTF à ligands azotés bien connus comme agent de complexation des métaux de transition.*

Partie Expérimentale

Techniques d'analyse

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 250 (250 MHz).

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré Chloroforme (CDCl_3).

Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés :

s : singulet, **d** : doublet, **t** : triplet, **q** : quadruplet, **qt** : quintuplet, **m** : multiplet, **dd** : doublet dédoublé, **td** : triplet dédoublé.

Les constantes de couplage sont exprimées en Hz.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse réalisés EI ou FAB+ ont été enregistrés sur un spectromètre TRACE GC 2000/ FINNGAN MAT SSQ7000 .

Spectrométrie infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre JASCO FT/ IR 460 plus (Japon).

Chromatographies

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice 60 A C-C 70-200 μm .

Points de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

Analyse élémentaire (centésimale)

Les microanalyses (AE) ont été effectuées au micro analysis center : ELEMENTAR VARIO EL III , C,H,N,S analyser (Germany).

Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostat PGZ 301 DYNAMIC-EIS VOLTAMMETRY .

Obtention des solvants anhydres

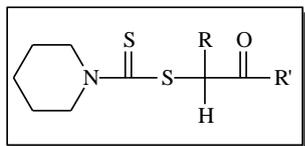
THF : distillation sur Na/benzophénone

CH₂Cl₂ : distillation sur P₂O₅

Acétonitrile : distillation sur P₂O₅

DMF : distillation sur CaH₂ puis Na/benzophénone

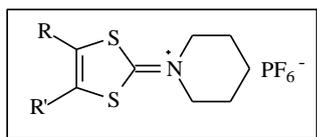
Toluène : distillation sur Na/benzophénone

1- alkyl -2- alkanoyl pipéridinodithiocarbamate**1a₁, 1b₁ et 1b₂**

1a₁: R = R' = H
1b₁: R = R' = CH₃
1b₂: R = CH₃, R' = H

Dans un ballon tricol de 1 litre, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et renfermant 39.5 g (400 mmole) de pipéridine refroidie à 0 °C, on ajoute goutte à goutte sous agitation 12 ml (200 mmole) de sulfure de carbone. On observe immédiatement la formation de fumée puis d'un précipité blanchâtre de pipéridinodithiocarbamate de pipéridinium. Ce composé est alors dissous dans 300 ml d'éthanol à reflux, puis, à la solution ainsi obtenue, on ajoute goutte à goutte et sous agitation (200 mmole) de chloroacétone appropriée. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C pendant 5 heures environ. L'éthanol est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide orangé ainsi obtenu est repris avec 150 ml de CH₂Cl₂. Cette phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre avant d'être évaporée pour conduire aux produits attendus. Après recristallisation dans l'éthanol, les composés sont isolés sous forme de solide beige.

Composé	Rdt (%)	Pf (°C)	<i>RMN</i> ¹ <i>H</i> (CDCl ₃) (δppm)		
1a₁	72	58	1,65 (m, 6H, pipéridine) 4,05 (m, 4H, pipéridine)	4,50 (t, 1H, OCH)	2,10 (s, 6H, OCH ₃) 2,30 (d, 2H, SCH ₂)
1b₁	86	50	1,75 (m, 6H, pipéridine) 4,10 (m, 4H, pipéridine)	4,95 (q, 1H, CH)	1,40 (d, 3H, CH ₃) 2,20 (s, 3H, CH ₃)
1b₂	95	68	1,75 (m, 6H, pipéridine) 4,12 (m, 4H, pipéridine)	4,28 (s, 2H, CH ₂)	2,38 (s, 3H, CH ₃)

Hexafluorophosphate de 4,5 - dialkyl-1,3- dithiole -2- ylidènepipéridinium 2a₂, 2b₁ et 2b₂

2a₂ : R = R' = H
2b₁ : R = R' = CH₃
2b₂: R = CH₃, R' = H

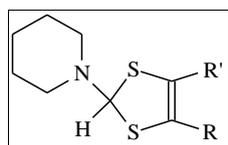
Partie Expérimentale

Dans un ballon tricol de 250 ml contenant 50 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi à 0° C par un bain de glace, on ajoute par fraction et sous agitation 60 mmole de 1-alkyl-2-alkanoylpipérinodithiocarbamate. A la fin de l'addition, on laisse le mélange réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante et l'on maintient l'agitation environ deux heures, de façon à obtenir une huile homogène. Cette huile est ensuite diluée avec 150 ml d'eau glacée puis filtrée. Au filtrat ainsi recueilli et refroidi à 0°C par un bain de glace, on ajoute sous agitation 11 ml (100 mmole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75%. Le sel hexafluorophosphate de 4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium précipite immédiatement. A la suspension réchauffée jusqu'à la température ambiante, on ajoute du dichlorométhane jusqu'à dissolution totale du précipité. La phase organique est alors séparée puis lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage retrouve un pH voisin de 7. La solution est alors séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Par évaporation sous pression réduite, on obtient une poudre beige clair qui est purifiée, soit par recristallisation dans l'éthanol, soit par dissolution dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipitation dans une large quantité d'éther froid.

Composé	Rdt (%)	Pf (°C)	<i>RMN</i> ¹ H (CDCl ₃) (δppm)	
2a₂	72	159	1,60 (6H, m, pipéridine) 3,80 (4H, m, pipéridine)	7,65 (s, 2H, =CH)
2b₁	78	178	1,85 (m, 6H, pipéridine) 3,85 (4H, m, pipéridine)	2,35 (s, 6H, 2CH ₃)
2b₂	75	131	1,75 (6H, m, pipéridine) 3,82 (4H, m, pipéridine)	2,40 (s, 3H, CH ₃) 7,32 (s, 1H, =CH)

2- pipéridino- 4,5-dialkyl-1,3- dithiole

3b₁ et 3b₂



3b₁ : R = R' = CH₃

3b₂: R = CH₃, R' = H

Dans un ballon tricol de 250 ml, on ajoute par petites portions et sous agitation 6g (160 mmole) de borohydrure de sodium à une suspension constituée de 40 mmole d'hexafluorophosphate de 4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium ou dans 50ml d'éthanol refroidi à 0° C par un bain de glace. Une fois l'addition de borohydrure de

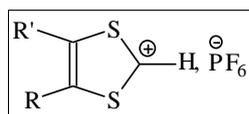
Partie Expérimentale

sodium est achevée, on enlève le bain de glace et l'on maintient l'agitation pendant 1 heure. L'éthanol est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors repris à l'éther et lavé à l'eau. Après avoir été séché sur sulfate de magnésium anhydre, la phase étherée est évaporée pour conduire au 2-pipéridino- 4,5- dialkyl-3-dithiole sous forme d'huile jaune directement utilisée pour l'étape suivante.

Composé	Rdt (%)	Pf (°C)	<i>RMN</i> ¹ H (CDCl ₃) (δppm)		
3b₁	90	Huile	1,50 (6H, m, pipéridine) 2,50 (m, 4H, pipéridine)	5,85 (s, 1H, CH)	1,90 (s, 6H, 2CH ₃)
3b₂	54	Huile	1,85 (m, 6H, pipéridine) 2,65 (m, 4H, pipéridine)	5,87 (s, 1H, CH)	2,70 (m, 1H, CH) 3,11 (m, 3H, CH ₃)

Hexafluorophosphate de 4,5-dialkyl-1,3- ditholium

4b₁ et **4b₂**

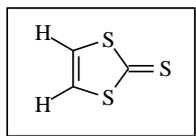


4b₁ : R = R' = CH₃

4b₂: R = CH₃, R' = H

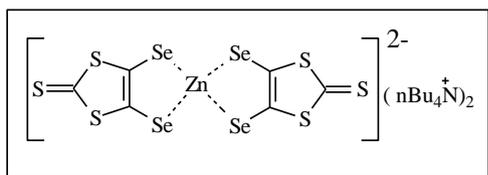
Dans un ballon tricol de 250 ml, on dissout l'huile précédente dans 150 ml d'éther. A cette solution refroidie à 0°C (bain de glace), on ajoute goutte à goutte et sous agitation 5 ml (45 mmole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75%, il se forme immédiatement un précipité. A la fin de l'ajout on maintient le milieu réactionnel sous agitation à 0°C pendant 30 minutes. Ensuite, le précipité est isolé par filtration et lavé à l'éther. Le sel d'hexafluorophosphate de 4,5- dialkyl-1,3- ditholium est obtenu sous forme de poudre.

Composé	Rdt (%)	Pf(c°)	<i>RMN</i> ¹ H (CD ₃ CN) (ppm)	
4b₁	80	165	2,75 (m, 6H, 2 CH ₃)	10,70 (s, 1H, CH)
4b₂	65	160	2,80 (m, 1H, CH) 3,35 (m, 3H, CH ₃)	10,80 (s, 1H, CH)

1,3-dithiole-2-thione**1a₂***Aiguilles jaune* $C_3H_2S_3$ *Pf : 51°C*

Un mélange de 6.73g (20.34mmole) du composé **2** et de 3.35g (2équiv) de NaHS.H₂O dans 120ml d'un mélange d'AcOH/EtOH (1 :1) est agité à température ambiante pendant 20h. Après concentration sous vide, on redissout le produit obtenu dans CH₂Cl₂ et on neutralise par une solution aqueuse de soude à 10%. La phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après recristallisation dans l'hexane, on obtient 1.92g (72%) du composé **3** attendu sous forme d'aiguilles filiforme jaune.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm): 7.17(s, 2H)

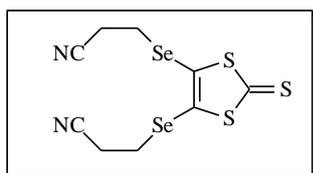
Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1.3dithiole-4.5-disélénlate) de zinc**2a₂***Poudre pourpre**Pf : 172-173°C*

A une solution de diisopropylamine 1.5g (15mmole) dans 15ml de THF anhydre sous atmosphère d'azote et refroidi à -78°C est ajouté goutte à goutte 6.4ml (16mmole) d'une solution 2.5M de n-butyllithium dans l'hexane. Après une heure d'agitation à -78°C, une solution d'1g (7.54mmole) de thione **1a₂** dans 10ml de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte en 1h. L'agitation est maintenue 3h à -78°C après 1.2g (15mmole) de sélénium en poudre est ajouté d'un trait. Après une heure d'agitation supplémentaire à -78°C, on laisse revenir lentement la solution à température ambiante et l'on maintient l'agitation pendant 16h. On ajoute alors, successivement, 2.6g (8mmole) de n-Bu₄NBr et 1.2g (9mmole) de ZnCl₂ en solution dans 4ml de méthanol. Après 15min, la solution brune est versée dans 120ml d'eau. Le précipité formé est filtré et lavé à l'eau. Le solide obtenu est repris dans l'acétone (200ml) puis filtré de nouveau pour éliminer le sélénium résiduel. Après

Partie Expérimentale

concentration du filtrat à environ 30ml ; on le versé goutte à goutte dans 1 litre d'isopropanol froid ce qui entraîne la précipitation du complexe sélénié de zinc. Après filtration on isole 3g (70%) du complexe **2a₂** sous forme d'une poudre de couleur bordeaux.

4,5-bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3-dithiole-2-thione **3a₂**

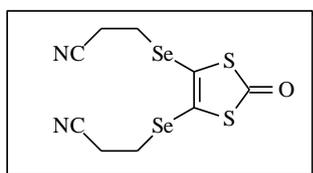


Cristaux jaunes
 $C_9H_8S_3Se_2N_2$
Pf : 91°C

Une solution de 1.2g (1.86mmole) de complexe zincique sélénié **2a₂** et de 0.78ml (9.3mmole) 3-bromopropionitrile dans 20ml d'acétonitrile est portée à reflux sous azote pendant 1.5h. Après retour à température ambiante, le solvant est éliminé sous vide et le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **3a₂** est obtenu sous forme des cristaux jaunes 1.26g (89%).

RMN^1H (CDCl₃) (δppm) : 2.80 (t, 4H, CH₂CN, J=7.0Hz); 3.10 (t, 4H, CH₂Se, J=7.0Hz)

4,5-bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3-dithiole-2-one **3a₂'**



Solide ~~jaun~~jaune pâle
 $C_9H_8S_3OSe_2N_2$
Pf : 90°C

Un mélange de thione **3a₂** (2.5g, 6.28mmole) et d'acétate mercurique (5.32g, 16.32mmole) dans un mélange chloroforme / acide acétique (1 :1, 120ml) est agité sous azote à température ambiante pendant 16h. Le précipité blanc formé est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est alors lavé à l'eau (2x100ml). Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide, on obtient 2.26g (95%) du composé **3a₂'** sous forme de solide ~~jaun~~jaune pâle.

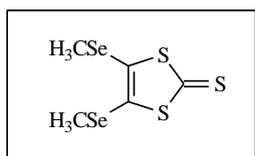
Mis en forme : Times new romans,
Gauche, Retrait : Première ligne : 0 cm

Mis en forme : En-tête, Gauche,
Retrait : Première ligne : 0 cm,
Interligne : 1,5 ligne

RMN^1H ($CDCl_3$) (δppm) : 2.80 (t, 4H, CH_2CN , $J=7.0Hz$); 3.10 (t, 4H, CH_2Se , $J=7.0Hz$)

4.5-diméthylséléno-1.3-dithiole-2-thione

4a₂



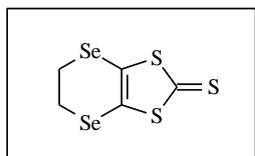
Cristaux verts
 $C_5H_6S_3Se_2$
 $Pf : 104^\circ C$

La encore, la procédure est identique à celle utilisée pour le dérivé **3a₂**, en utilisant 2.1g (1.86mmole) de complexe zincique sélénié et 1.73ml (27.9mmole) d'iodométhane. On obtient 0.33g (77%) de cristaux verts en forme d'aiguilles.

RMN^1H ($CDCl_3$) (δppm) 2.35 (s, 6H, $SeCH_3$)

4.5-(Ethylèneséléno)-1.3-dithiole-2-thione

5a₂



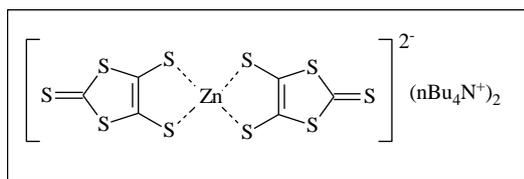
Poudre cristalline
 $C_5H_4S_3Se_2$
 $Pf : 154^\circ C$

Une solution de complexe zincique (5g, 4.42mmol) dans l'acétonitrile (200ml) est portée à reflux pendant 1h sous azote. Le 1,2-dibromoéthane (36g, 190mmol) est ajouté goutte-à-goutte au mélange. Ce dernier est agité est porté a reflux pendant 17 h. après refroidissement à température ambiante le précipité obtenu ainsi est filtré et lavé trois fois avec Et_2O . après l'élimination du solvant, le produit résultant est alors chromatographié sur colonne de silice (éluant: CH_2Cl_2 / Hexane 1:1). Le composé **5a₂** est obtenu sous forme de poudre cristalline jaune orangé avec un rendement de 58%.

RMN^1H ($CDCl_3$) (δppm) 3.47 (s, 4H, $SeCH_2$)

Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc

1b

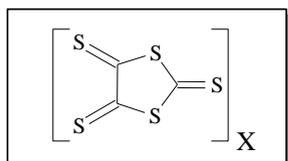


Poudre pourpre
Pf : 172-173°C

A 200 ml de CS₂ sont ajoutés sous atmosphère d'azote, 23 g (1mole) de sodium coupé en petits morceaux suivis de 200 ml de DMF au goutte à goutte lent sur une période de 2 heures. Le mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, on ajoute prudemment 600 ml de méthanol et 300 ml d'eau. Ensuite, 20 g de ZnCl₂ dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque 28% et 450 ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin, l'addition d'une solution de 53 g de nBu₄NBr dans 250 ml d'eau, selon une goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc. Après filtration et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol et l'éther, le composé **1b** est obtenu sous forme de poudre pourpre avec 85% de rendement (106 g).

Synthèse de l'oligomère

2a₁

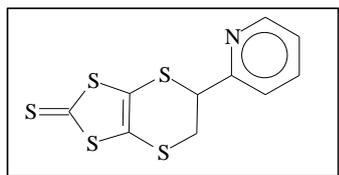


Poudre jaune
Pf : 172-173°C

Le complexe de zinc **1b** (36g) est dissout dans 250 ml d'acétone dégazé. On refroidit la solution à -50°C et on ajoute au goutte à goutte une solution d'iode (26g) dissout dans 400 ml d'éthanol. Le précipité jaune de l'oligomère apparaît, après refroidissement et filtration, le solide jaune est lavé plusieurs fois à l'éthanol puis avec l'acétone. Après séchage on obtient le composé **2a₁** sous forme d'une poudre jaune avec 75% de rendement.

4,5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione

3a₁



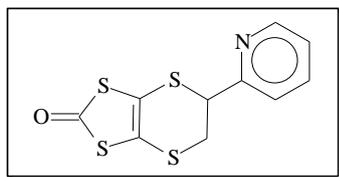
Aiguilles jaunes
C₁₀H₇N₁S₅
Pf : 122-123°C

On porte à reflux (75°C) pendant une demi heure, sus azote, un mélange de composé **2a₁** (1,7g) et de 2-vinylpyridine (1,05ml)après filtration à chaud, on lave le précipité récupéré avec du CH₂Cl₂. puis on traite le filtrat obtenu avec du charbon actif, la solution résultante est évaporé puis recristallisée dans un mélange CH₂Cl₂ / CH₃CN 3 :1 pour donner le composé **3a₁** sous forme des aiguilles jaune avec un rendement de 75%.

RMN¹H (CDCl₃) (δppm) 3,60-3,95 (2H, m); 4,95(1H, dd); 7,28-8,60(4H, m)

SM (FAB+) 301[M⁺]

4, 5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-one 3a₁'



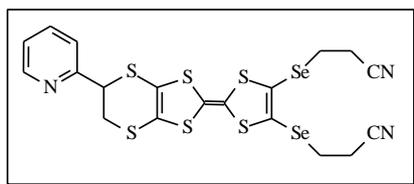
cristaux verte
C₁₀H₇NOS₄
Pf : 102-104°C

Un mélange de 0,5 g de thione **3a₁** et de 1,5 g d'acétate mercurique dans le 25 ml de Chloroforme CH₂Cl est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 4 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec CHCl₃. Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution ammoniacale 2N et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur Na₂SO₄. Après concentration sous vide, on obtient la thiolone **3a₁'** à 69% sous forme de cristaux verts.

RMN¹H (CDCl₃) (δppm) 3,60-3,95 (2H, m); 4,95(1H, dd); 7,28-8,60(4H, m)

SM (FAB+) 285(M⁺)

4, 5-bis (2-cyanoéthylséléno)-4', 5'-(2-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène A₁



Huile rouge
C₁₉H₁₅N₃S₆Se₂

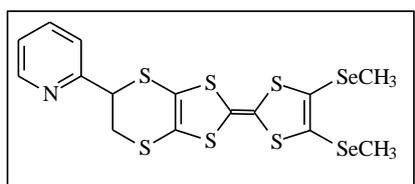
Partie Expérimentale

Un mélange de 0,50g du thione **3a₁** et 0,80g du dithiolone **3a₂'** mis en suspension dans 20ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 90°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote. Après concentration sous vide, le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂/Hexane : 1/1). Le TTF **A₁** est obtenu sous forme d'huile rouge avec un rendement de 20%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 2,90(t, 4H, CH₂CN) ; 3,11(t, 4H, CH₂Se) ; 3,75(m, 2H); 5,00 (dd,1H); 7,35-8,58(m, 4H)

SM (FAB+) 635(M⁺)

4, 5-bis (diméthylséléno)-4', 5'-(2-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène **A₂**



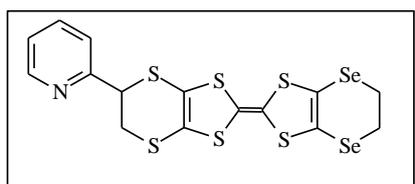
Poudre marron
C₁₅H₁₃NS₆Se₂
Pf : 122°C

Une suspension de 4,5-diméthylséléno-1,3-dithiole-2-thione **4a₂** (1,5g, 24,3 mmole) et de dithiolone **3a₂'** (0,5g, 24,3 mmole) dans 20ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 90°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le brut obtenu est recristallisé plusieurs fois dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane. Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 19%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 2,33(s, 6H, CH₃Se); 3,75(m, 2H); 5,00(dd,1H); 7,35-8,58(m, 4H, C₆H₄N)

SM (FAB+) 557(M⁺)

4, 5-bis (Ethylènediséléno)-4', 5'-(2-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène **A₃**



Poudre verte
C₁₅H₁₁NS₆Se₂
Pf : 124°C

Partie Expérimentale

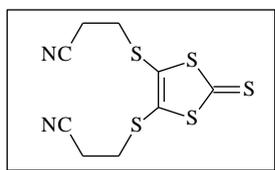
Une suspension de 4,5-diméthylséléno-1,3-dithiole-2-thione **5a₂** (1,5g, 24,3 mmole) et de dithilione **3a₂'** (0,5g, 24,3 mmole) dans 20ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 90°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le brut obtenu est

recristallisé plusieurs fois dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane. Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 19%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 3,42(s, 4H, CH₂Se); 3,75(m, 2H, CH₂S); 5,00 (dd, 1H, CHS); 7,35-8,58(m, 4H, C₆H₄N)

SM (FAB+) 555(M⁺)

4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione **1c**



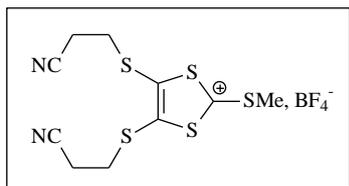
Aiguilles jaunes
C₉H₈N₂S₅
Pf : 83°C

A une solution de 9,4 g (10mmole) de complexe zincique **1b** dans 120 ml d'acétonitrile est ajouté 6,7 g (50 mmole) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est alors porté à reflux pendant 1 heure puis ensuite, après le retour à température ambiante, filtré sur fritté. Le filtrat brun-jaune est alors concentré et le produit résultant, solubilisé dans CH₂Cl₂, est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur MgSO₄. Après évaporation de la moitié du solvant, l'ajout d'hexane permet d'obtenir le composé **1c** sous forme d'aiguilles jaunes avec 87% de rendement (5,3 g).

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 2,80 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH₂CN); 3,16 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH₂S)

SM (FAB+) 304 (M⁺)

Tétrafluoroborate de 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-ditholium **1c₁**

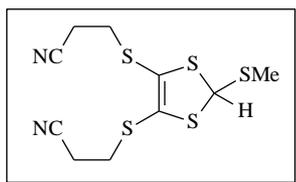


Poudre marron
C₁₀H₁₁BF₄N₂S₅
Pf : 94-95°C

A une solution de 0,5 g (1,65 mmole) de thione 5- dans 10 ml de CH₂Cl₂ anhydre est ajouté 0,34 g (2,1 mmole) de triflate de méthyle. Après une agitation de 4 heures sous atmosphère d'azote, 0,5 ml d'une solution d'acide tétrafluoroborique à 54% dans Et₂O est ajoutée, suivie après 15 min de 50 ml d'éther. On observe la formation d'une huile qui se transforme en solide en maintenant l'agitation pendant 30 min. Le précipité est alors filtré puis lavé à l'éther pour donner 100% (0,67g) du composé **1c1** sous forme de poudre marron.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) 2,92 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH₂CN); 3,18 (s, 3H, SCH₃); 3,43 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH₂S)

4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiole **1c2**



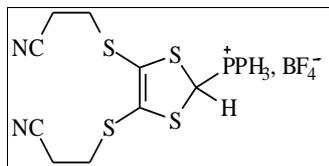
Cristaux orange pâle
C₁₀H₁₂N₂S₅
Pf : 83-84°C

A une solution du sel **1c1** (1,5 g, 3,7 mmole) dans 30 ml d'acétonitrile est ajoutée lentement sous azote à une suspension de borohydrure de sodium (NaBH₄) (0,17 g, 4,4 mmole) dans l'isopropanol anhydre (1,5 ml). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante puis versé sur 70 ml d'eau. Le précipité formé est alors filtré, lavé plusieurs fois à l'eau et séché sous vide. Après recristallisation dans un mélange toluène/éther de pétrole, le composé **1c2** est obtenu sous forme de cristaux orange pâle à 75% (0,88 g).

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) 2,80 (m, 4H, CH₂CN); 2,90 (s, 3H, CH₃); 3,20 (m, 4H, CH₂S); 5,72 (s, 1H, CH).

SM (FAB+) 320(M⁺)

Tétrafluoroborate de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl]triphénylphosphonium $1c_3$



Poudre rose pâle
 $C_{27}H_{24}BF_4N_2PS_4$
Pf : 130-131°C

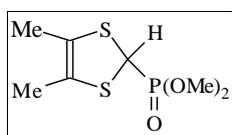
Une solution de composé $1c_2$ (1 g, 3,1 mmole) dans 40 ml d'acétonitrile dégazée pendant 10min est traitée par 0,9 g (3,4 mmole) de triphénylphosphine. Après une nuit

d'agitation à température ambiante, 0,5 ml d'une solution d'acide tétrafluoroborique à 54% dans l'éther puis après 15 min d'agitation, 150 ml d'éther sont ajoutés au mélange. Après 5 min. les premiers cristaux commencent à précipiter. Ils sont filtrés, lavés puis purifiés par dissolution dans le minimum d'acétonitrile et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'éther à 0°C. Le composé $1c_3$ est donc obtenu sous forme de poudre rose pâle avec un rendement de 94% (1,79g).

RMN 1H ($CDCl_3$) (δppm) 2,60 (m, 4H, CH_2CN); 2,85 (m, 4H, CH_2S); 7,00 (d, 1H, CH, $J=4,1$); 7,8-8 (m, 15H, H aromatiques)

SM (FAB+) 535 (cation)

4,5-diméthyl- 2-diméthoxyphosphoryl-2-yl-1,3-dithiole $5b_1$



Huile rouge
 $C_7H_{13}O_3PS_2$

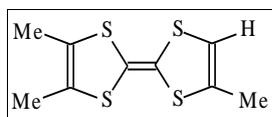
A une solution de 4 g (14,49 mmole, 1 éq) de sel de dithiolium $4b_1$ dans 60 ml de CH_3CN anhydre sont successivement ajoutés, 2,1ml (17,939 mmole, 1,2 éq) de $P(OMe)_3$ fraîchement distillé et 2,6g (17,939 mmole, 1,2 éq) de NaI. L'agitation est maintenue pendant une nuit sous azote à température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 150 ml d'éther, puis lavé à l'eau (2x50 ml) et séché sur $MgSO_4$ avant d'être concentré sous pression réduite pour fournir une huile rouge (Rdt = 83 %).

*RMN*¹*H* (CDCl₃) (δppm) 1,95(s, 6H, CH₃); 3,88(d, 6H, OCH₃), 4,73 (d, 1H, J=5,6Hz, CH).

SM (FAB+) 240(M⁺)

3,6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène

6b



Aiguilles orange

*C*₉*H*₁₀*S*₄

Pf : 103-105°C

A une solution de 15 g de phosphonate **5b**₁ (62,5 mole, 1 éq.) dans 250 ml de THF anhydre, sous atmosphère d'azote et refroidie à -78°C sont additionnés 8,4 g (75 mole, 1,2 éq.) de t-BuOK sublimés et conservés sous azote. Après une heure d'agitation à basse température, 21,55 g (62,5 moles, 1 éq) de sel d'iminium **2b**₁ sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est poursuivie 1 h à -78°C, puis laissée revenir à température ambiante pendant toute la nuit. Le mélange réactionnel est dilué avec 250 ml d'éther et l'agitation est maintenue pendant une heure. Après filtration sur célite, le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite (50 ml) avant d'être dilué avec 250 ml de toluène. Ensuite 15 ml d'acide acétique sont rajoutés et l'agitation est encore poursuivie pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5x 100), séchée sur MgSO₄ puis concentrée sous vide (50 ml) avant d'être filtrée sur colonne de silice pour donner le composé désiré avec un rendement de 60% après recristallisation dans l'acétonitrile.

*RMN*¹*H* (CDCl₃) (δppm) 1,95 (s, 6H, CH₃); 2,06 (s, 3H, CH₃), 5,83 (s, 1H, =CH)

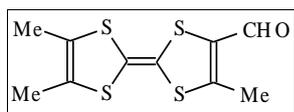
2-formyl-3,6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène

7b

Poudre rouge foncée

*C*₁₀*H*₁₀*OS*₄

Pf : 217-218 °C



Préparation du LDA :

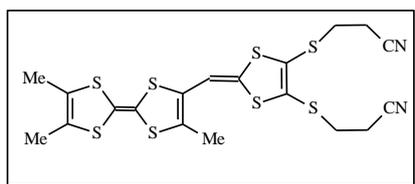
Dans un ballon bicol placé sous azote, on introduit 16 ml de THF anhydre et 0,68 ml (4,87 mmole) de diisopropylamine fraîchement distillée, le mélange réactionnel est refroidi à -80°C , puis 3,05 ml (4,89 mmole) de nBuli (1,6 M dans l'hexane) sont rajoutés goutte à goutte et le système est laissé revenir à température ambiante.

A une solution de 1 g (4,06 mmole, 1 éq.) de TrMTTF **6b** dans 60 ml de THF anhydre, refroidi à -78°C et placée sous atmosphère d'azote, est ajouté par goutte à goutte lent (4,87 mmole, 1,2 éq.) de diisopropylamide de lithium (LDA) fraîchement préparé. Le mélange est laissé sous agitation à -78°C pendant 1h30 avant d'ajouter 0,90 ml (7,38 mmole, 1,8 éq.) de Ph(Me)NCHO. Après une nouvelle heure à -78°C , on laisse remonter le mélange à température ambiante sur une période de 12 heures. On ajoute alors 24 ml d'eau et le mélange réactionnel est acidifié par l'addition de 8 ml d'HCl (2 N). La phase aqueuse est extraite plusieurs fois par du dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO_4 et concentrées sous vide. Une chromatographie sur colonne de silice (toluène/hexane : 1/1 puis toluène) permet d'isoler le composé **7b** sous forme de poudre rouge foncée (44%).

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm) 1,93 (s, 6H, CH_3); 2,04 (s, 1H, CH_3); 9,46 (s, 1H, CHO)

SM (FAB+) 275 (M^++1)

2-(4,5-cyanoéthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3,6,7-trimethyltetraathiafulvalene 1B₁



Poudre rouge
 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_8$
Pf : 161 °C

le sel de phosphonium **1c₃** (0,35g, 0,56mmol) est dissout dans 50ml d'ACN anhydre, puis maintient sous azote et refroidi à -78°C , 60mg (0,56mmol) de tBuOK est ajouté à cette température. Après 30 min d'agitation on ajout le formyl TTF **7b** (100mg, 0,25mmol, dissout dans 10ml de THF anhydre) on laisse rementé à température ambiante

Partie Expérimentale

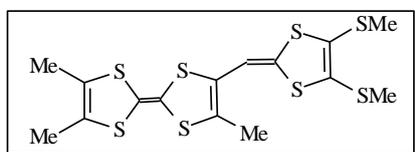
pendant une nuit, après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant: CH₂Cl₂/ Hexane 2:1). Le composé est isolé sous forme d'une poudre orangé avec un rendement de 83%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 1.25(s, 6H, 2CH₃); 1.95(s, 3H, CH₃); 2.75(t, 4H, CH₂-CN, J=5Hz); 3.12(t, 4H, SCH₂, J=6Hz); 7.25(s, 1H).

SM (FAB+) 530(M⁺)

AE calculée% C 43.02 ; N 5,28
trouvée% C 43.51 ; N 5,78

2-(4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetraathiafulvalene 1B₂



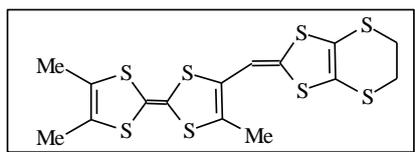
Poudre rouge foncée
C₁₅H₁₆S₈
Pf : 139 °C

Le TTF **1B₁** (100mg, 0,18 mmol) est mise en suspension sous azote dans 10ml d'éthanol anhydre préalablement dégazé et une solution de sodium (21 mg, 18 mmol) dans 4 ml d'éthanol et ajoutée goutte à goutte. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, l'iodure de méthyle (3 éq) est additionné au mélange. On laisse agiter pendant une nuit, le produit résultant, solubilisé dans CH₂Cl₂, est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂ / Hexane : 2/1). le composé **1B₂** est obtenu sous forme d'une poudre marron noire avec un rendement 65%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 1.30(s, 6H, 2CH₃); 2.10(s, 3H, CH₃); 2.80(s, 3H, SCH₃); 3.10(s, 3H, SCH₃); 7.25(s, 1H).

SM (FAB+) 452(M⁺)

2-(4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- trimethyltetraathiafulvalene 1B₃



Poudre marron
 $C_{15}H_{14}S_8$
Pf : 138.5 °C

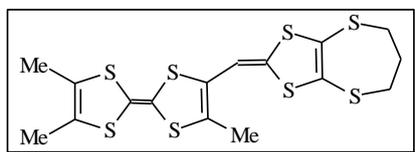
Mode opératoire identique à celui du composé **1B₂**, à partir de 100 mg (0,18 mmol) de **1B₁**, 48,69 mg (3 éq) de dibromoéthane. Le composé **1B₃** est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement 68%.

*RMN*¹*H* (*CDCl*₃) (*δppm*) 1.25(s, 6H, 2CH₃); 2.00(s, 3H, CH₃); 3.12(t, 4H, 2SCH₂ J=6Hz); 7.25(s, 1H).

SM (*FAB*+) 450(M⁺)

AE calculée% C 40.45 ; H 3.11
trouvée% C 41.67 ; H 3.83

2-(4,5-propylène-dithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3,6,7-triméthyltétrathiafulvalène 1B₄



Poudre marron claire
 $C_{16}H_{16}S_8$
Pf : 133 °C

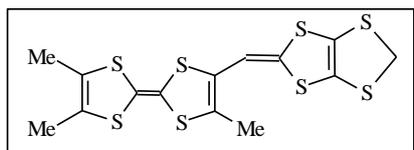
Même mode opératoire que pour **1B₂** sur 0,20g (0,36 mmol) de TTF **1B₁** dans 20ml d'éthanol en utilisant 0,021g (3,6mmol) de sodium et 42,5mg (3.5 éq) de dibromopropane. Seule modification : l'éluant utilisé pour la chromatographie sur colonne est CH₂Cl₂. on obtient le composé **1B₄** sous forme de poudre marron claire avec un rendement de 74%.

*RMN*¹*H* (*CDCl*₃) (*δppm*) 1.25(s, 6H, 2CH₃); 1.95(s, 3H, CH₃); 2.75(m, 4H, CH₂-CH₂); 3.60(t, 2H, SCH₂ J=7Hz); 7.25(s, 1H).

SM (*FAB*+) 464(M⁺)

AE calculée% C 40.39 ; H 3.44
trouvée% C 40.03 ; H 3.83

2-(4,5-méthylène-dithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3,6,7-triméthyltétrathiafulvalène 1B₅



Poudre marron

$C_{14}H_{12}S_8$

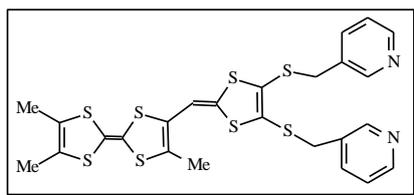
Pf : 119.5 °C

Même mode opératoire que pour **1B₂** sur 0,20g (0,36 mmol) de TTF **1B₁** dans 20ml d'éthanol en utilisant 0,021g (3,6mmol) de sodium et 44mg (3,5 équ) de dibromométhane. Seule modification : l'éluant utilisé pour la chromatographie sur colonne est CH_2Cl_2 . on obtient le composé **1B₅** sous forme de poudre marron avec un rendement de 52%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 1.25(s, 6H, 2CH₃); 2.00(s, 3H, CH₃); 3.6(s, 2H, CH₂S);
7.25(s, 1H).

SM (FAB+) 436(M⁺)

2-(4,5-diméthylthiopyridyl-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- TriMeTTF 1B₆



Poudre noire

$C_{25}H_{22}N_2S_8$

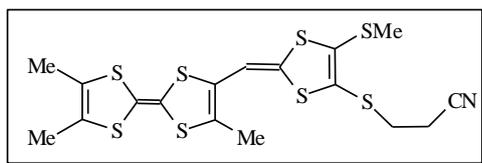
Pf : 192.5 °C

Même mode opératoire que pour **B₂** sur 0,20g (0,36 mmol) de TTF **B₁** dans 20ml d'éthanol en utilisant 0,021g (3,6mmol) de sodium et 62mg (4 équ) de 2-chlorure de méthylpyridine. Une recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 / Hexane, permet d'isoler le composé **1B₆** sous forme de poudre noire avec un rendement de 48%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 1.25(s, 6H, 2CH₃); 1.95(s, 3H, CH₃); 3.9(s, 4H, 2SCH₂-
Py); 7.25(s, 1H); 7.75(m, 4H, CH-Py); 8.5(m, 4H, CH-N).

SM (FAB+) 606(M⁺)

2-(4-cyanéthylthio-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- TriMeTTF 2B₁



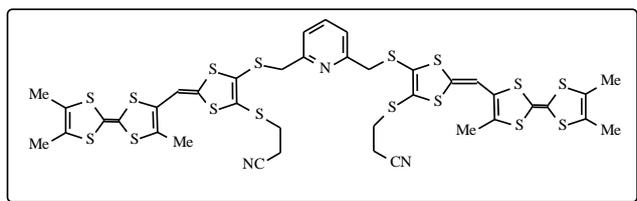
Poudre noire
 $C_{17}H_{17}NS_8$
Pf : 145.5 °C

Le TTF **B₁** (200mg, 0,36mmol) est dissout dans 25ml de DMF préalablement séché sur tamis moléculaire et le mélange est dégazé à l'azote pendant 30 min. Une solution de CsOH.H₂O (0,100g, 1.1éq) dans 5ml de méthanol sec et dégazé est ajoutée goutte à goutte (addition en ½ h). Après 30 min, d'agitation supplémentaire à température ambiante 28 mg d'iodure de méthyle est additionné en une fois. Le milieu réactionnel est alors agité pendant 30 min. Le solvant est ensuite éliminé sous vide et le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂). le composé **1B₂** est obtenu sous forme de poudre marron noire avec un rendement de 75%.

RMN¹H (CDCl₃) (δppm) 1.25(s, 6H, 2CH₃); 1.95(s, 3H, CH₃); 2.75(t, 2H, CH₂-CN, J=5Hz); 2.80(s, 3H, SCH₃); 3.12(t, 2H, SCH₂ J=6Hz); 7.25(s, 1H).

SM (FAB+) 491(M⁺)

2,6-bis[(3,6,7-triméthyltétrathiafulvalèn-2-yl)(2-cyanoéthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène) 2,6-diméthyl]pyridine **2B₂**



Poudre marron
 $C_{39}H_{35}N_3S_{16}$
Pf : 128.5 °C

Le TTF **B₁** (100mg, 0,18mmol) est dissout dans 15ml de DMF préalablement séché sur tamis moléculaire et le mélange est dégazé à l'azote pendant 30 min. une solution de CsOH.H₂O (0,050g, 1.1éq) dans 3ml de méthanol sec et dégazé est ajoutée goutte à goutte (addition en ½ h). Après 30 min, d'agitation supplémentaire à température ambiante 0,030 g dichlorure de 2,6-diméthylpyridine est additionné en une fois. Le milieu réactionnel est alors agité pendant 30 min, puis à nouveau dégazé à l'azote. Le solvant est ensuite éliminé sous vide et le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂) le composé **2B₂** est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement de 59%.

Partie Expérimentale

RMN ¹H (CDCl₃) (δppm) 1.25(s, 12H, 4CH₃); 1.95(s, 6H, 2CH₃); 2.75(t, 4H, 2CH₂-CN, J=5Hz); 3.12(t, 4H, 2SCH₂ J=6Hz); 4.2(s, 4H, CH₂Py); 7.25(s, 2H); 7.45(s, 1H, py); 7.65(s, 2H, py).

SM (FAB+) 1057(M⁺)

Résumé

L'observation d'un état métallique et même supraconducteur dans les composés organiques a poussé les chimistes à rechercher de nouveaux précurseurs pour synthétiser des matériaux possédant ces propriétés. Dans ce but l'augmentation de la dimensionnalité électronique et structurale de ces solides organiques semble un facteur capital. Afin d'atteindre ces objectifs, deux familles de précurseurs originaux dérivés du TTF ont été développées.

Une première série de molécules plus particulièrement intéressante pour la préparation des matériaux associant des propriétés électrique et magnétique, concerne des donneurs de type TTF liés directement avec un groupement pyridine, bien connus pour leur aptitude à complexer des métaux de transition.

La deuxième famille de molécules riche en hétéroatomes et dotés d'une grande extension spatiale sélectionnée comme précurseurs potentiels de matériaux de haute dimensionnalité.

Pour l'obtention de nos molécules cibles, nous avons employé, selon le cas considéré, les stratégies de synthèse suivantes : couplage croisé, condensation de type Wittig et déprotection-alkylation.

Le caractère donneur de l'ensemble des précurseurs obtenus, ainsi que la stabilité de leurs états oxydés sont vérifiés par voltammétrie cyclique.

Enfin, ces nouveaux donneurs ont été utilisés pour préparer des matériaux de type complexes de transfert de charge. Les mesures de la conductivité de ces solides ont été réalisées.

Abstract

The observation of a metallic state and even superconductor in organic compound pushed the chemists to search new precursors to synthesis materials having these properties. In this aim, the increase of the electronic and structural dimensionality of these organic solids seems an essential factor. In order to achieve these objectives, two families of original precursors derived from TTF have been developed.

The first series of molecule more interested for preparing materials associating of electronic and magnetic properties, concerns donors of TTF type, directly binding with a pyridine group well-known for their aptitude to complex a transition metals.

The second one of molecules rich in heteroatom's and provided of a large spatial extension selected as a potential precursors of materials of high dimensionality.

For obtaining our targeted molecules, we have used the following strategies of synthesis: cross coupling, condensation of the Wittig type and deprotection-alkylation.

The donor character of the whole of obtained precursors and the stability of their oxidized states are checked by cyclic voltametry.

Finally, these new donors have been used for the preparation of materials from the type charge transfer complexes. The measurements of the conductivity of these solids have been realized.

ملخص

إن ظهور الناقلية الكهربائية و كذا فوق الناقلية في المواد العضوية يعد أحد الأسباب التي دفعت بالكيميائي إلى تخليق الجزيئات و تحويلها إلى مواد عضوية. و من أجل جعلها ناقلة للكهرباء يكون هدف الزيادة في البعد الإلكتروني و البنيوي لهاته المواد العضوية، يبدو عامل جوهري.

بناء على ذلك، قمنا في هذا البحث بتخليق مجموعتين من الجزيئات الجديدة المشتقة من رباعي الثيا فلفلان (TTF) و المانحة للإلكترونات π .

- المجموعة الأولى من الجزيئات تمزج بين الخاصية الكهربائية و الخاصية المغناطيسية، فهي متصلة مباشرة مع مجموعة البيريدين المعروفة بقدرتها على خلق معقدات مع المعادن الانتقالية.

- فيما يخص المجموعة الثانية، فهي جزيئات غنية بذرات الكبريت مميزة ببنية فراغية تشجع على رفع الأبعاد البنيوية و بالتالي تعمل على تحسين الناقلية الكهربائية للمواد العضوية الناتجة.

و للحصول على جميع هذه الجزيئات قمنا باستعمال عدة طرق منها: التزاوج المختلط، التزاوج من نوع فيتنيق و طريقة الحماية و نزع الحماية- الألكلة-

بعد دراسة الخاصية المانحة للإلكترونات لهذه الجزيئات و التأكد من استقرار حالتها المؤكسدة بواسطة التقنيات الكهروكيميائية، كالفولتمتري الحلقي، تم تحويلها إلى مواد عضوية من نوع معقدات تحويل الشحنة (CTC).

في الأخير، قمنا بقياس الناقلية الكهربائية في درجة حرارة عادية للمواد العضوية المتحصل عليها، ولتفسير هذه الناقلية لجأنا إلى التحليل المطيافي ما تحت الحمراء (IR).