



République Algérienne démocratique populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche
scientifique

Université Laarbi Tebessi Tebessa

Faculté de science et technologie

Mémoire sur

**Les matériaux organiques à propriétés
physiques spécifiques à base de TTF**

Fait par :

DOUIB Hayet

TABLE DE MATIERES

✚ **INTRODUCTION GENERALE**.....

✚ **CHAPITRE 1 : RAPPELES BIBLIOGRAPHIQUES ET PRESENTATION DES OBJECTIFS**.....

I-GENERALITES SUR LES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS.....

I-1-NOTIONS GENERALES

I-1-1-Echelle de conductivité à température ambiante.....

I-1-2-Evolution de la conductivité en fonction de la température.....

I-1-3- Comparaison des conducteurs organiques.....

I-2-LE PREMIER VERITABLE MATERIAU CONDUCTEUR ET SUPRACONDUCTIVITE : BREF-HISTORIQUE.....

I-3-CLASSIFICATION DES METAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS.....

I-3-1-Les polymères conducteurs.

I-3-2- Les dérivés du fullerène.....

I-3-3-Les molécules organiques neutres conductrices.....

I-3-4- Les matériaux organiques cristallins.....

➤ A) Complexes de transfert de charge (C.T.C).....

➤ B) Sels d'ions radicaux (S.I.R).

I-4-ORIGINE DE LA CONDUCTIVITE DANS LES C.T.C ET S.I.R ISSUS DE TTF.....

I-4-1-Facteur électronique

○ C.T.C.

○ S .I. R.....

I-4-2-Facteur structural.....

○ C.T.C.....

○ S .I. R.....

I-4-3- Dimensionnalité

I-4-3-1- Transition métal- isolant.....

I-4-3-2- Méthode physique.....

I-4-3-3- Méthode chimique.....

a) Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogène (Se, Te, O ...).....

b) Multiplication des hétéroatomes dans le donneur.....

c) Introduction d'une dissymétrie dans le donneur.....

Table de matières

d) Introduction de groupements fonctionnalisés.....	36
e) Choix de la nature de l'anion X dans les S.I.R.....	37
II-LES APLICATIONS DES MATERIAUX ORGANIQUES A BASE DE	
TTF.....	39
III- LES GRANDES ORIENTATIONS DE SYNTHÈSE ACTUELLE.....	39
III-1-UTILISATION DE NOUVEAUX ANIONS ET ACCEPTEURS.....	40
III-2-INTRODUCTION D'HÉTÉROATOMES A L'INTÉRIEUR ET A L'EXTÉRIEUR DU TTF.....	43
III-3-INTRODUCTION D'UNE DISSYMETRIE DANS LE DONNEUR - π	43
III-4-INTRODUCTION DES SUBSTITUANTS FONCTIONNALISÉ.....	44
III-5-INTRODUCTION D'UN SYSTÈME - π ENTRE LES DEUX HÉTÉROCYCLES CONSTITUANT LE TTF.	45
IV- SELECTION DES MOLECULES CIBLES.....	47
✚ CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES PRECURSEURS ET TTF CIBLES.....	49
I-CHOIX DE LA STRATEGIE DE SYNTHÈSE.....	50
I-1-CONDENSATION DE 1,3-DITHIOLE-2-CHALCOGENONE.....	50
I-2-DEPROTECTION –ALKYLATION DU GROUPE SELENOCYANOETHYLE	51
II- SYNTHÈSE DES PRECURSEURS.....	51
II-1- SYNTHÈSE DES 4,5 - BIS (ALKYLSELENO)-1,3-DITHIOLE-2- THIONES(6-9).....	51
II-2- SYNTHÈSE DE 4,5 - BIS (CYANOETHYLESELENO) -1,3- DITHIOL -2-ONE.....	54
II-3- SYNTHÈSE DES PRECURSEURS A LIGAND AZOTE.....	54
III- SYNTHÈSE DES MOLECULES CIBLES.....	56
III-1-SYNTHÈSE DE 4,5-BIS (2-CYANOETHYLSELENO)-4', 5'-(4-PYRIDYL ETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH1).....	56
❖ Optimisation de la réaction	56
❖ Caractérisation du produit synthétisé	57

III-2-SYNTHESE DE 4 ,5-BIS (ALKYLSELENO)-4' , 5'-(4-PYRIDYLETHYLENE DITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH2 ; DH3 ; DH4)	62
III-3-SYNTHESE DE 4-(2-CYANOETHYLSELENO)-5-METHYLSELENO-4' , 5'-(4- PYRIDYLETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH5)	62
III-4-SYNTHESE DE 4 ,5-BIS (PENTYLSELENO)-4' , 5'-(4-PYRIDYL ETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH6)	63
✚ CHAPITRE 3 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE, ET PREPARATION DES MATERIAUX A BASE DT TTF SYNTHETISES.....	65
I- ETUDE ELECTROCHIMIQUE	66
I-1- GENERALITES SUR LA METHODE.....	66
II- 2- RESULTAT ET DISCUSSION	68
II- PREPARATION DES COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE C.T.C ...	72
II –1- CHOIX DU SYSTEME DONNEUR – ACCEPTEUR.....	72
I-1-1- Le donneur	72
I-1-2- L’accepteur (TCNQ)	72
II –2- PREPARATION DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE (CTC)	73
II-2-1- Définition des CTC	73
II-2-2- Préparation des CTC.....	73
II –3- DES COMPLEXES AVEC LE CUIVRE METAL DE TRANSITION.....	74
III. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE À (T) AMBIANTE.....	75
III-1- EXPOSE DES RESULTATS.....	76
III-2-EVALUATION DU TAUX DE TRANSFERT DE CHARGE (ρ) À PARTIR DE LA METHODE DE SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IR).....	77
III-3-LA STOECHIOMETRIE DU MATERIAU DH4-TCNQ À PARTIR D’UNE ANALYSE ELEMENTAIR.....	82
✚ CONCLUSION GENERALE.....	83
✚ PARTIE EXPERIMENTALE.....	86
✚ ANNEXE : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	100
✚ REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	104

INTRODUCTION GENERALE

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_c)^[1].

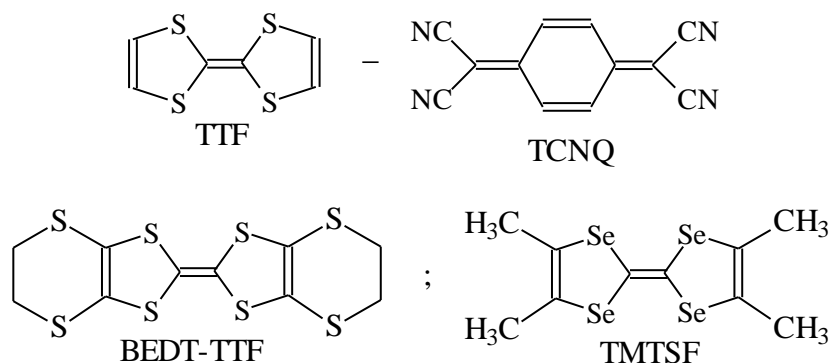
Les matériaux supraconducteurs, qui n'ont aucune résistance au flux d'électricité, sont une des dernières grandes frontières des découvertes scientifiques. Non seulement les limites de la supraconductivité n'ont pas encore été atteintes, mais les théories qui expliquent le comportement des supraconducteurs semblent constamment être en révision. En 1911, la supraconductivité a été d'abord observée dans le mercure par le physicien néerlandais HEIKE KAMERLINGH ONNES. Quand il l'a rafraîchi à la température de l'hélium liquide, 4°K, pour surveiller une expérience qu'il était en train de mener, les propriétés du mercure à très basse température, sa résistance a soudainement disparu. L'échelle de Kelvin représente une échelle absolue de température. Ainsi, il était nécessaire pour ONNES de venir dans 4° de la température la plus froide qui est théoriquement accessible pour être témoin du phénomène de la supraconductivité. Plus tard, en 1913, il a gagné un Prix Nobel de physique pour sa recherche dans ce secteur^[1].

Ce phénomène, est aujourd'hui un enjeu international de première importance. De nombreux laboratoires sont en compétition à travers le monde pour découvrir des matériaux supraconducteurs à température ambiante. Le phénomène n'est plus confiné aux températures très basses et aucune théorie n'est actuellement satisfaisante pour décrire ce phénomène à haute température critique^[1].

Le phénomène de conductivité électrique s'intéresse désormais aux matériaux organiques. En 1964, Bill Little avait suggéré la possibilité à obtenir des supraconducteurs organiques (à base de carbone). Ce n'est que depuis une trentaine d'années qu'une valeur très élevée de conductivité électrique à température ambiante (σ_{300} : 500 S.cm⁻¹) a été découverte dans un complexe de 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)^[2,3].

Les années quatre vingt furent une décennie de découverte sans précédent dans le domaine des supraconducteurs. Le premier de ces supraconducteurs théoriques a été synthétisé avec succès en 1980 par le chercheur danois Klaus Bechgaard qui est le (TMTSF)₂PF₆ (TMTSF = tétraméthyltétrasélénafulvalène)^[4,5] à $T_c = 1,1$ 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)^[6,7] possédant huit

atomes de soufre dans sa structure. A l'heure actuelle, le record de Tc à pression ambiante est toujours détenu par le sel d'ion radical (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br avec une valeur de 11,6 Kelvin^[8]



Ces découvertes ont déclenché une rafale d'activité dans le domaine des matériaux organiques conducteurs voir supraconducteurs dans le but d'augmenter notablement la valeur de Tc.

De nombreuses perspectives d'application font de l'électronique organique un champ de recherche majeur. En effet, les phénomènes de conduction qui prennent place dans les matériaux organiques sont utilisés pour la mise au point d'écrans plats électroluminescents. Promis à un bel avenir, ces derniers font appel à une technologie de pointe qui se développe depuis une dizaine d'années. Il s'agit des diodes électroluminescentes organiques ou OLED — Organic Light Emitting Diode — qui utilisent certains matériaux capables d'émettre de la lumière lors du passage d'un courant électrique. Une autre application concerne les OTFT — Organic Thin Film Transistor — utilisés comme circuits intégrés pour la gestion des affichages^[1].

En conséquence, ce mémoire consiste à :

- Rappeler, dans le premier chapitre, les données bibliographiques sur les matériaux organiques (définition et échelle de conductivité, facteurs structurales et électroniques responsables de cette notion, dimensionnalité...), ce qui permettra de justifier notre choix de nos nouvelles molécules.
- Le deuxième est consacré à la synthèse des précurseurs nécessaire à l'obtention de nos molécules de type TTF choisis pour leurs potentialités à mener aux solides pluridimensionnels
- Enfin, à partir de donneurs- π synthétisés, le 3^e chapitre est consacré à l'étude électrochimique, l'élaboration des complexes de transfert de charge (CTC) et des complexes avec le cuivre métal de transition.

CHAPITRE 1 :

RAPPELES BIBLIOGRAPHIQUES ET PRESENTATION

DES OBJECTIFS

Le tétrathiafulvalène est la molécule la plus étudiée dans les dernières décennies, l'association de cette molécule qui a un caractère donneur d'électron avec des molécules au caractère attracteur d'électron a permis d'obtenir des matériaux organiques à propriétés physiques multiples : la conductivité électrique et le magnétisme moléculaire ou encore la conductivité électrique et les propriétés optiques.

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord les matériaux organiques conducteurs en rappelant, notamment, quelques notions concernant la conductivité électrique, les facteurs qui sont à son origine dans les matériaux issus de précurseurs de type tétrathiafulvalène. Nous présentons également les divers axes de recherche actuels concernant l'élaboration de nouveaux dérivés TTF, comme précurseurs possibles de métaux organiques et supraconducteurs de haute dimensionnalité.

I-GENERALITES SUR LES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS:

I-1-NOTIONS GENERALES ^[8-16] :

La conductivité électrique (σ) dans ce type de matériaux est due à la migration d'électrons libres au sein du réseau moléculaires, elle est généralement exprimé en S.Cm^{-1} ou $\Omega^{-1}.\text{Cm}^{-1}$ ($\text{S}=\text{Siemens}$; $\Omega=\text{Ohm}$).


1-1-1-Echelle de conductivité à température ambiante :


Selon la valeur de la conductivité électrique à température ambiante, les matériaux solides sont classés en trois catégories :

- **Les matériaux conducteurs :** $1 < \sigma < 10^6$ dont font partie les métaux comme le cuivre (Cu), le mercure (Hg), les métaux précieux,...
- **Les matériaux semi-conducteurs :** $10^{-5} < \sigma < 1$ comme le silicium le germanium,...
- **Les matériaux isolants :** $\sigma < 10^{-5}$ par exemple, le soufre, téflon,...

1-1-2-Evolution de la conductivité en fonction de la température :

La conductivité électrique mesurée à température ambiante est insuffisante pour caractériser un matériau conducteur. Pour cela, une deuxième notion importante concerne l'évolution de cette dernière en fonction de la température. Généralement deux cas peuvent être observés :

 **Premier cas** : la conductivité (σ) augmente par abaissement de la température. Le matériau dans ce cas présente un comportement métallique par analogie avec les métaux (**fig. 1**).

 **Second cas** : la conductivité (σ) croît en augmentant la température. Donc, le matériau présente un caractère semi-conducteur (**fig. 2**).

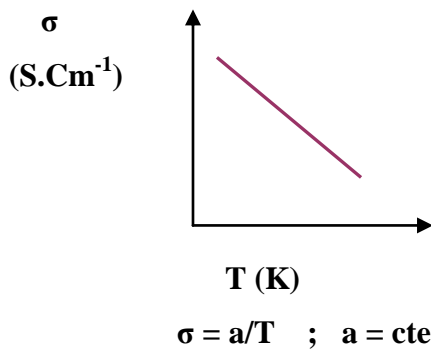


Figure 1 : Comportement métallique du matériau

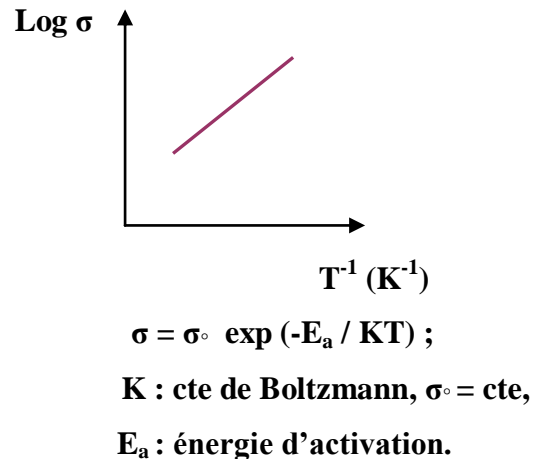



Figure 2 : Comportement semi-conducteur du matériau

 En abaissant la température, certains matériaux ne suivent pas une loi de croissance régulière. Leur résistivité devient brusquement nulle à partir d'une température T_C appelée température critique. Le matériau présente alors l'état supraconducteur (**fig.3**).

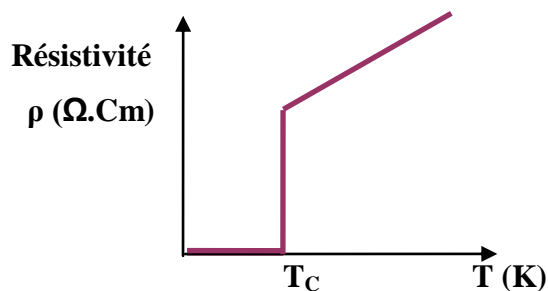


Figure 3 : Transition métal -isolant d'un matériau.

1-1-3- Comparaison des conducteurs organiques :

Afin de situer les performances des conducteurs organiques, il est intéressant de les comparer à celle des conducteurs minéraux, non seulement sur le plan de la conductivité à température ambiante (**fig. 4**), mais aussi au niveau de la température de transition supraconductrice (**tableau 1**).

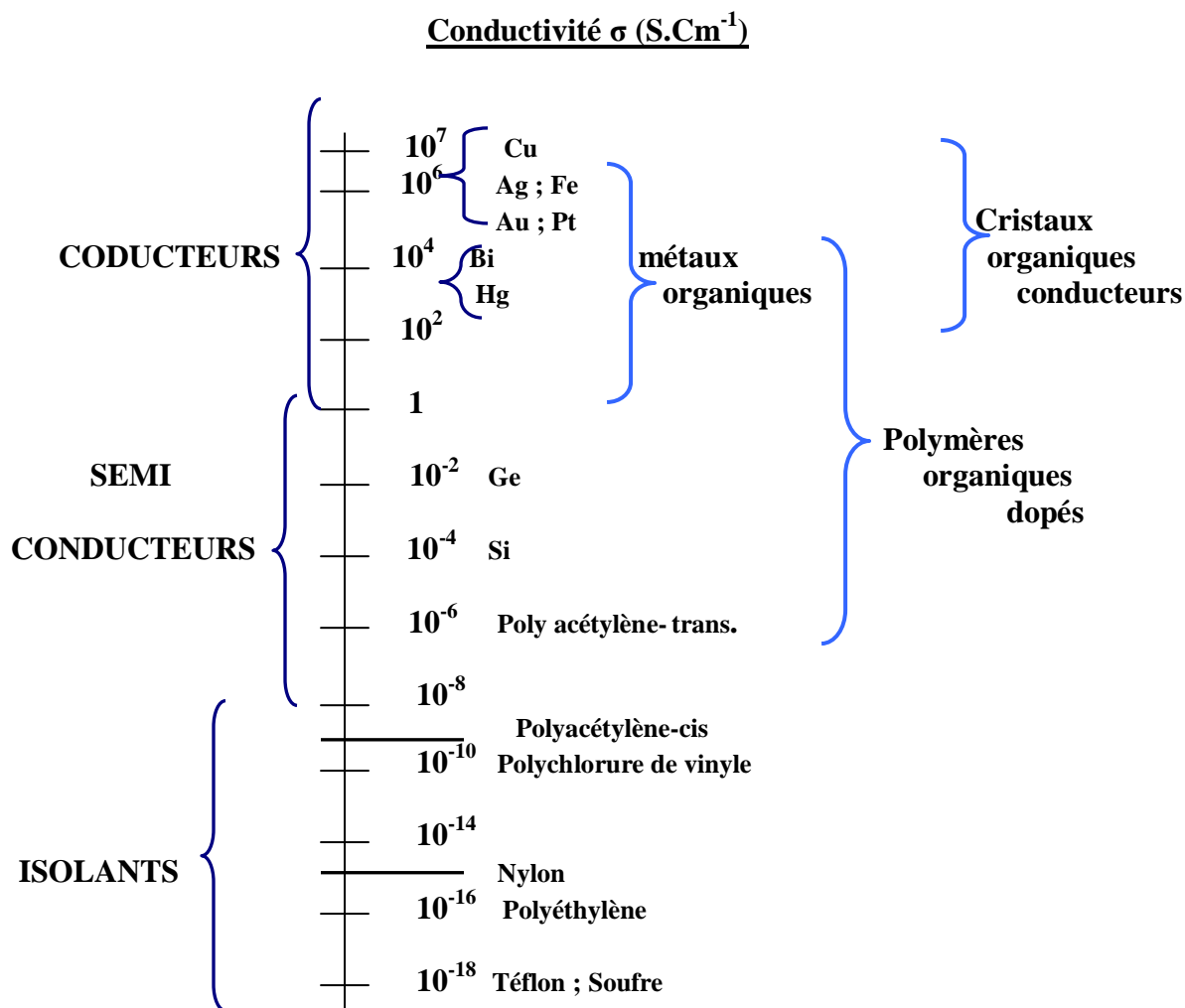


Figure 4 : Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux organiques et inorganiques ^[18].

D'après cette échelle (**fig. 4**), on constate que les conducteurs organiques présentent des conductivités à température ambiante très élevées comparables à celles des métaux pour les plus performants.

Tableau 1^[13] : Température critique de transition supraconductrice à pression atmosphérique pour divers matériaux.

Matériau	T _C (K)
(DMET) ₂ AuCl	0,83
ALLUMINIUM	1,1
(TMTSF) ₂ ClO ₄	1,4
(BEDT-TTF) ₂ IBr ^[19]	2,8
VANADIUM	5,3
PLOMB	7,3
NIOBIUM	9,5
(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11,6
SILICIUM DE VANADIUM	17
Nb ₃ Sn	18
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ ^[20]	77
TiBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ ^[20]	125

On remarque (**tableau 1**) que les températures critiques des supraconducteurs organiques sont comparables à celles des métaux (Pb, etc....) mais nettement inférieures à celles des céramiques (TiBa₂Ca₂Cu₃O₁₀^[20], etc.).

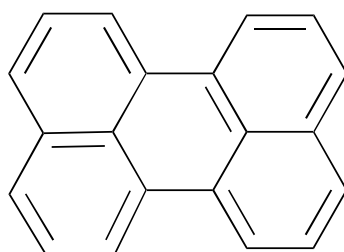
Notons par ailleurs que les matériaux organiques sont aussi dotés de propriétés remarquables dans plusieurs autres domaines tels que : l'optique non linéaire^[21,22], le magnétisme moléculaire^[23,24], la détection de gaz toxiques^[25], le calibrage de systèmes de mesure^[26] ou encore les cristaux liquides^[27].

I-2- LE PREMIER VERITABLE MATERIAU CONDUCTEUR ET LA SUPRACONDUCTIVITE : BREF-HISTORIQUE :

« Le terme état supraconducteur désigne la disparition brutale et complète de la résistance électrique observée dans un matériau, lorsque sa température est abaissée en dessous d'une certaine valeur, dite température critique T_c , celle-ci dépend de la nature et la structure des matériaux ».

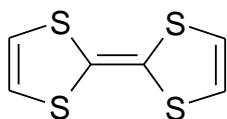
Cette notion est apparue au début du 20^{ème} siècle, quand Kamerlingh ONNES, un physicien hollandais, observe que la résistance électrique devient quasi nulle dans un fil de mercure refroidi à 4° K. Au dessus de cette température critique, le mercure redevient résistant au passage du courant électrique. Ceci est dû à la perte d'énergie par effet de Joule.

Pendant longtemps, la supraconduction était réservée exclusivement aux métaux jusqu'aux extraordinaires découvertes, en 1954, par des chercheurs japonais, du critère conducteur du bromure de pérylène ^[28-30] ($\sigma = 0,1 \text{S.Cm}^{-1}$), ouvrant ainsi à la chimie organique un nouveau domaine d'investigation sans limite.

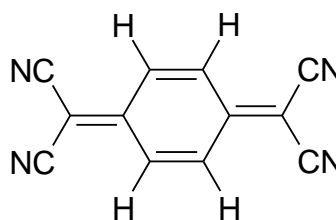


Pérylène

En 1973, le véritable essor de ce domaine de recherche a débuté, lorsque deux groupes de scientifiques américains, faisaient réagir les deux molécules organiques **TTF** (tétrathiafulvalène) et **TCNQ** (tétracyanoquinodiméthane) en milieu basique d'ions 1,3-dithiolium.



TTF



TCNQ

Le complexe à transfert de charge obtenu TTF-TCNQ^[31], de stoechiométrie **1 :1**, est formé de colonnes séparées de donneurs (TTF) et d'accepteurs (TCNQ) (**fig. 5**)^[32], avec une conductivité de **500 S.Cm⁻¹** à température ambiante.

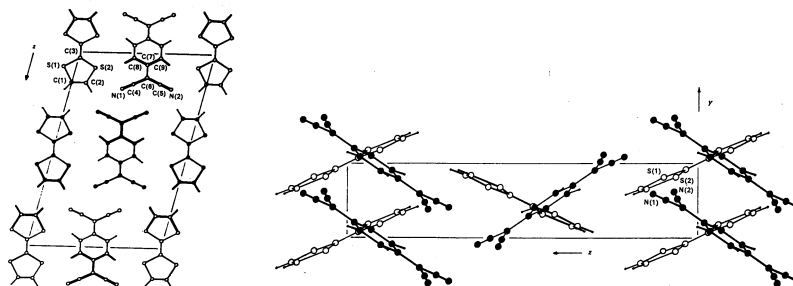


Figure 5 : Structure cristalline de TTF-TCNQ.

Ce matériau monodimensionnel présente un comportement métallique entre **300K** et **58K** (**fig. 6**). Au dessous de 58K a lieu une transition métal - isolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe.

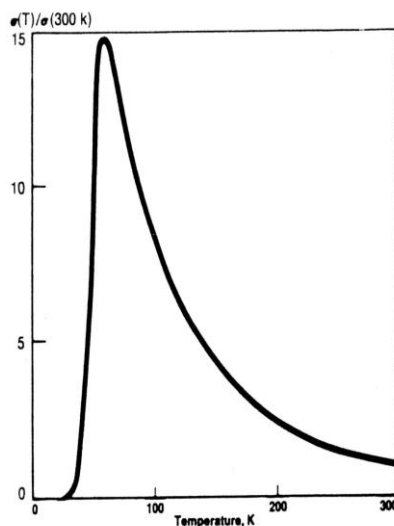
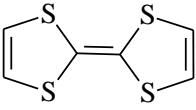
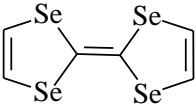
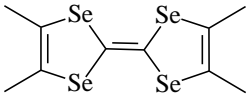
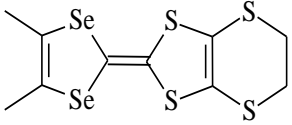


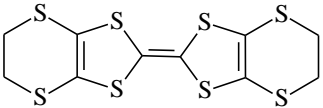
Figure 6 : Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

En 1980, le chimiste danois **K. Bechgaard** et le physicien français **D. Jérôme** ont observé le phénomène de la supraconductivité dans un matériau organique de la famille du TTF, c'est le sel (TMTSF)₂PF₆^[33,34], à T_c= 0,9K sous une pression de 12Kbar.

A partir de là, va suivre la synthèse de nombreux supraconducteurs organiques avec, pour certains une nette progression de la température critique d'apparition de l'état supraconducteur. Le tableau 2 rappelle les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type TTF.

Tableau 2 : Les découvertes les plus marquantes des supraconducteurs organiques.

<u>Donneur- π</u>	<u>Matériaux : CTC ou SIR</u>
 <p><u>TTF</u></p>	<p>1973 TTF-TCNQ^[31] Premier métal organique: $\sigma_{RT}=500 \text{ S.cm}^{-1}$; $T_{M-I}=58 \text{ K}$</p>
 <p><u>TSF</u></p>	<p>1974 TSF-TCNQ^[31] État métallique stabilisé au dessous de 28 K</p>
 <p><u>TMTSF</u></p>	<p>1980 (TMTSF)₂ PF₆^[33,34] Premier supraconducteur organique sous pression: 12kbar; $T_c=0,9 \text{ S.cm}^{-1}$</p>
 <p><u>DMET</u></p>	<p>1987 (DMET)₂ AuCl₂^[31] Premier supraconducteur organique obtenu à partir d'un TTF dissymétrique : $T_c = 0,83$</p>

 <u>BEDT-TTF</u>	1983 (BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ ^[36] Premier supraconducteur organique sous pression : 4,5 kbar ; T _c = 2K obtenu à partir d'un BEDTTTF
	1990 (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl ^[37] Record actuel sous pression : 0,3 kbar (T _c =12,8K) (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br ^[38] Record actuel sous pression atmosphérique (T _c =11,6K).

Enfin, la supraconduction reste une notion liée à la très basse température et son augmentation constitue un challenge pour les chercheurs qui travaillent dans le domaine des conducteurs organiques.

I-3-CLASSIFICATION DES METAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS^[9-16] :

Il existe plusieurs familles des matériaux organiques conducteurs dont les plus importantes sont :

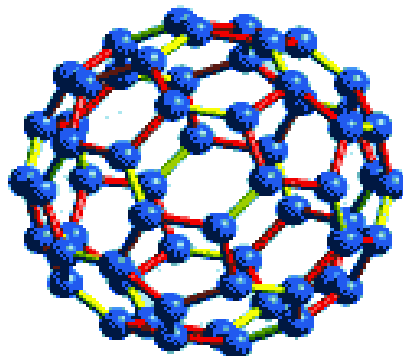
I-3-1-Les polymères conducteurs :

L'étude de ce type de matériau n'étant pas abordée dans ce travail, nous nous limiterons à citer les principales classes de polymères conducteurs :

- Les polymères conjugués dopés comme le poly acétylène, le poly aniline, polypyrrole, et le poly thiophène.
- Les polymères de type (SN)_x.
- Les polymères organométalliques.

I-3-2- Les dérivés du fullerène :

En 1990, une nouvelle famille de conducteurs organiques a été découverte, les dérivés du fullerène, également nommés « **footballène** » en raison de leur structure moléculaire C_{60} (la forme exactement d'un ballon de football de 1 nm de diamètre) qui est l'élément de base dans l'architecture de ces composés.

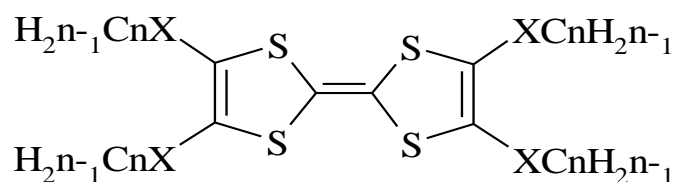


Fullerène

Les sels alcalins du fullerène A_3C_{60} (où A est un métal alcalin, A=K, Rb, Cs.....) a l'origine de conducteurs et supraconducteurs tridimensionnels.

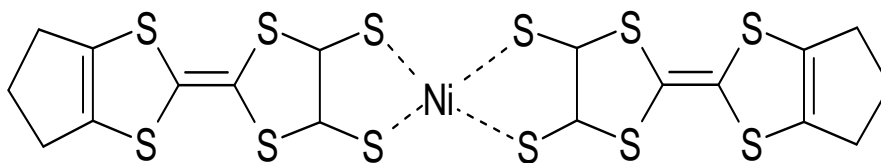
I-3-3- Les molécules organiques neutres conductrices :

Certains molécules organiques neutres ont exhibé un caractère semi-conducteur telles que des composés aromatiques polycycliques, des molécules de type TTF de formule : $TXC_n-TTF^{[39,40]}$.



X=S, Se, Te ; n=1-18.

D'autre comme les complexes de type dérivés $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ qui sont des métaux synthétiques neutres tridimensionnels ^[41].



$[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$
(tmdt=triméthylène-tétrathiafulvalène-dithio).

I-3-4- Les matériaux organiques cristallins :

Cette famille de sels organiques cristallins (qui est étudiée en détail dans ce travail) est en générale le résultat de l'association de deux entités, et se présente sous deux formes : les complexes de transfert de charge et les sels d'ions radicaux.

➤ A) Complexes de transfert de charge (C.T.C) D_nA_m :

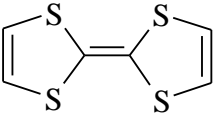
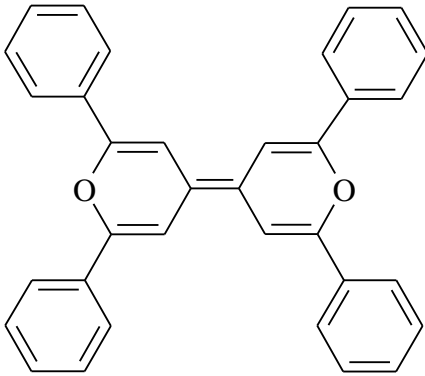
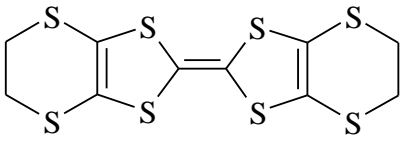
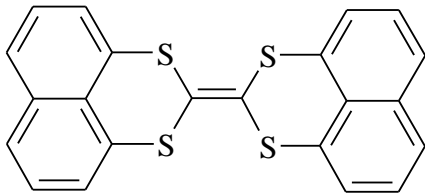
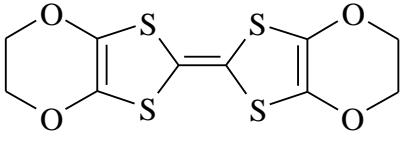
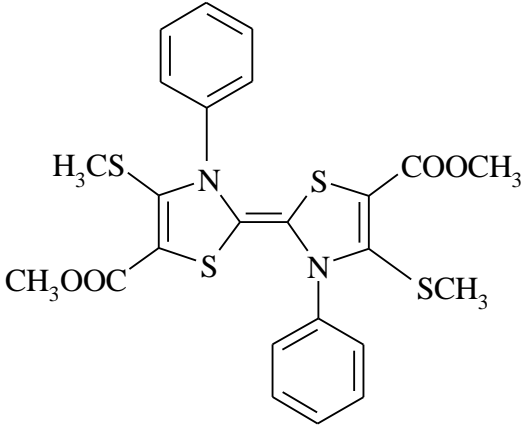
Ce sont des systèmes stables, obtenus par un transfert d'électron entre un donneur (**D**) riche en électrons- π tel que le TTF, et un accepteur (**A**) pauvre en électrons- π tel que le TCNQ.

La réaction d'oxydoréduction entre D et A, qui génère le complexe, est effectuée en mélangeant directement les deux entités dissoutes à chaud dans l'acétonitrile. Elle est donnée par l'équation suivante :



Les tableaux (3 ; 4) présentent les donneurs et les accepteurs d'électron les plus connus.

Tableau 3 : Différents types de molécules donneurs d'électrons- π ^[42].

 <p style="text-align: center;"><u>TTF</u> Tétrathiafulvalène</p>	 <p style="text-align: center;"><u>TPDP</u> Tétraphényldipyranylidène</p>
 <p style="text-align: center;"><u>BEDT-TTF</u> Bis (éthylènedithiolo) tétrathiafulvalène</p>	 <p style="text-align: center;"><u>BNDY</u> Binaphto [1,6-d.e]- 1,3dithiin-2-ylidène</p>
 <p style="text-align: center;"><u>BEDO-TTF</u> Bis (éthylènedioxy) tétrathiafulvalène</p>	 <p style="text-align: center;"><u>DTDAF</u> 2,2'-bi[4-methylthio-3-phenyl-5-methoxy-carbonyl-1,3-thiazolinidène]</p>

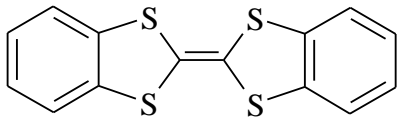
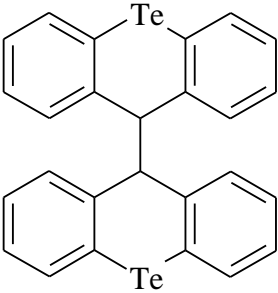
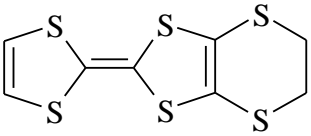
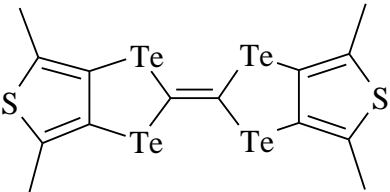
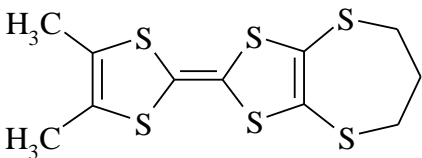
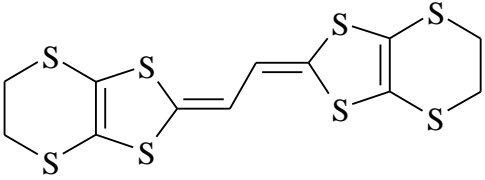
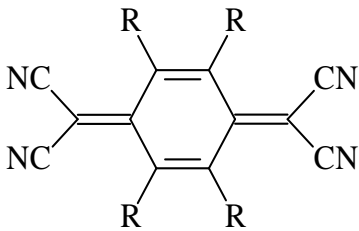
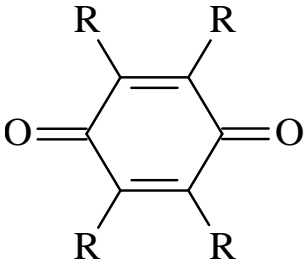
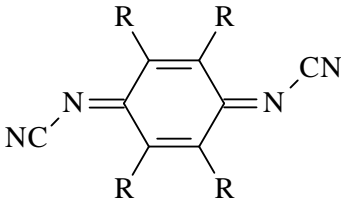
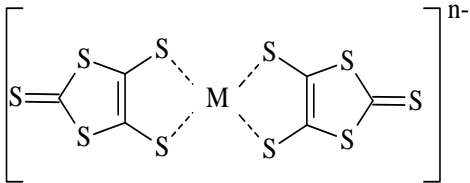
 <p style="text-align: center;"><u>DBTTF</u> Dibenzotétrathiafulvalène</p>	 <p style="text-align: center;"><u>BTX</u> Bis (telluraxanthenyl)</p>
 <p style="text-align: center;"><u>EDT-TTF</u> Ethylènedithiotétrathiafulvalène</p>	 <p style="text-align: center;"><u>BDMT-TTeF</u> Bis (dimethylthièno) tétrathiafulvalène</p>
 <p style="text-align: center;"><u>TMDTDM-TTF</u> Tétraméthylènedithiodimethyl- tétrathiafulvalène</p>	 <p style="text-align: center;"><u>EDY-BEDT-DT</u> Ethanediylidènebis(ethylènedithio-dithiole).</p>

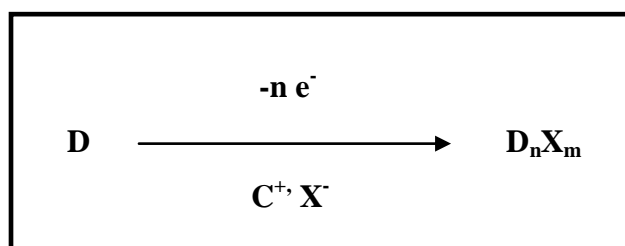
Tableau 4 : Différents types d'accepteurs d'électron- π [9-16].

 <p><u>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)</u> <u>et ses dérivés.</u></p>	 <p><u>dicyanoquinodiimine (DCNQI)</u> <u>et ses dérivés.</u></p>
 <p><u>Quinone et ses dérivés</u></p>	 <p><u>Espèces organométalliques type</u> <u>complexe dithiolènes [M (dmit) ₂]ⁿ⁻</u></p>

➤ **B) Sels d'ions radicaux (S.I.R) $D_n X_m$:**

Ce sont également des systèmes stables résultant de l'association d'un donneur d'électron- π oxydé tel que le cation radical d'un TTF et d'un contre ion, le plus souvent un anion inorganique, qui assure la neutralité électrique du matériau obtenu.

La réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical peut être résumée par l'équation suivante :



Un grand nombre d'anions ont été associés aux cations radicaux organiques de type TTF. Les différentes catégories de contre ions (anions) sont présentées ci-après (**tableau 5**)^[13] :

Tableau 5: Différentes catégories de contre ions rencontrées dans les S.I.R.

<u>Anions monovalents</u> (avec différentes géométries)		<u>Anions métalliques</u> (à valence variables)		<u>Complexe de métaux de transition</u>	
<u>Géométrie</u>	<u>Exemples</u>	<u>Valence</u>	<u>Exemples</u>	<u>Type</u>	<u>Exemples</u>
<u>Sphérique</u>	*Br ⁻ , Cl ⁻	<u>monovalent</u>	*Au(X) ₂ ⁻ ; [X=I, CN,...] M (SCN)	A ligand π	*D _x [M(L) _y (NCS) ₄] _z (L) _y = (phen) ^a , (isoq) ^b ₂ M = Cr ^{III} , Fe ^{III} ...
<u>Octaédrique</u>	*PF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻	<u>divalent</u>	[M=Ag, Cu,...] *MCl ₄ ⁻² ;	A ligand halogéné	* D _x [M(L) _y] (L) _y = Cl, I, H ₂ O... M = Cu ^I , Cu ^{II} , Mn...
<u>Tétraédrique</u>	*BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻		[M=Mn, Co,...] *Hg(X) ₈ ⁻² ; [X=Br, Cl,...] *M ₆ O ₁₉ ⁻² ; [M=Mo, W,...]		
<u>Planaire</u>	*NO ₃ ⁻	<u>trivalent</u>			
<u>Linéaire</u>	*SCN ⁻ ,....		*NbCl ₁₈ ⁻³		

^a phénantroline, ^b isoquinoline.

I-4-ORIGINE DE LA CONDUCTIVITE DANS LES C.T.C ET S.I.R ISSUS DE TTF :

La conduction électrique dans ce type de matériaux organiques résulte de la migration d'électron au sein de ces composés.

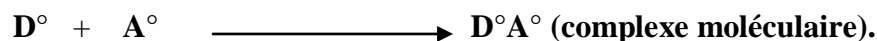
Les recherches effectuées depuis plus de 30 ans dans le contexte des conducteurs organiques de la famille de TTF ont permis de mettre en évidence deux facteurs essentiels à l'origine de la conductivité, l'un d'ordre électronique et l'autre d'ordre structural.

I-4-1-Facteur électronique :

↳ C.T.C :

La délocalisation des électrons libres est liée au degré du transfert de charge (ρ) (transfert d'électron) entre le donneur **D** et l'accepteur **A** dont la valeur peut varier de **0** à **1** :

↪ **Taux de transfert de charge nul : ($\rho = 0$)**



Dans ce cas, le complexe obtenu est isolant puisqu'il n'y a pas d'électron libre donc pas de transfert de charge (un seul état d'oxydation pour **D** et **A**) (**schéma 1**).

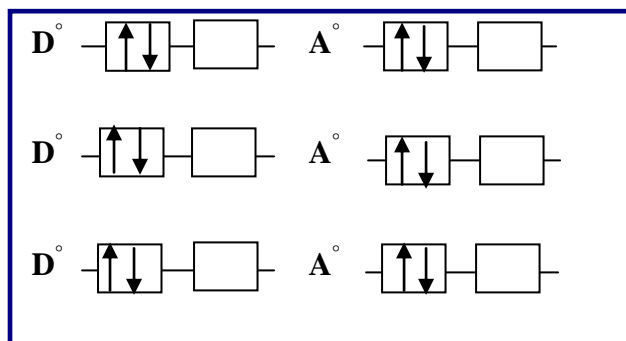


Schéma 1: Complexe moléculaire isolant ($\rho = 0$)

↪ **Taux de transfert de charge total : ($\rho = 1$)**



Tous les donneurs ou les accepteurs ont le même état d'oxydation. La délocalisation des électrons libres implique la transformation des cations radicaux en dications (ou les anions radicaux en dianions) et espèces neutres, ce qui est énergétiquement défavorable (répulsions coulombiennes fortes). Donc, le complexe résultant est semi conducteur voire même isolant (**schéma 2**).

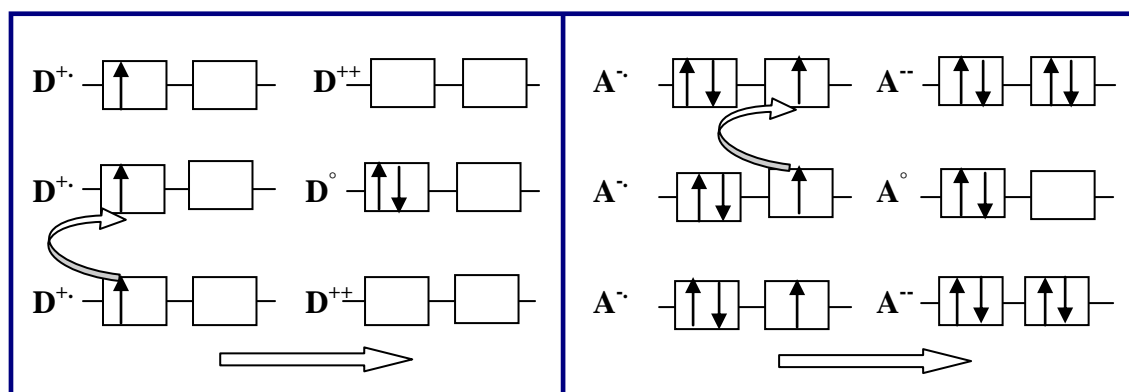
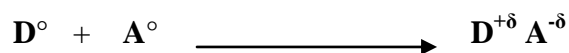


Schéma 2: Complexe ionique ($\rho = 1$)

↪ **Taux de transfert de charge partiel : ($0 < \rho < 1$)**



Dans ce cas, le déplacement des électrons libres se fait aisément (répulsions coulombiennes limitées). On a alors un complexe conducteur si sa structure le permet (**schéma 3**).

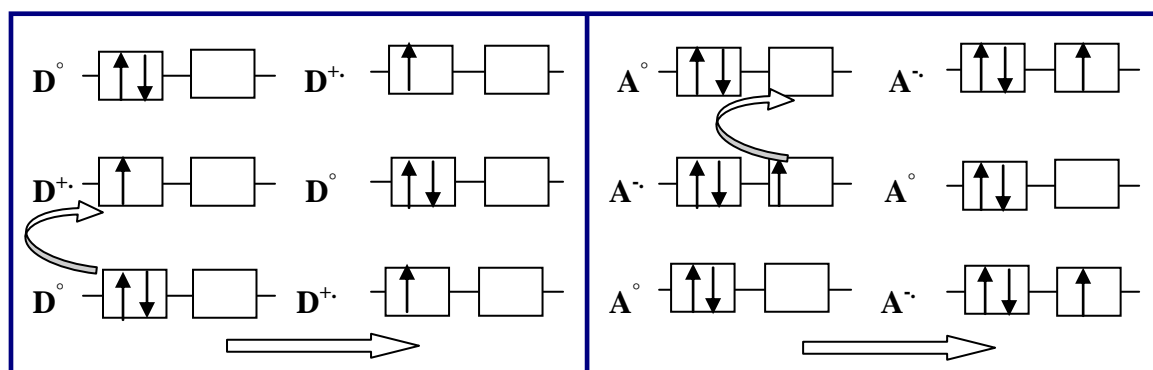
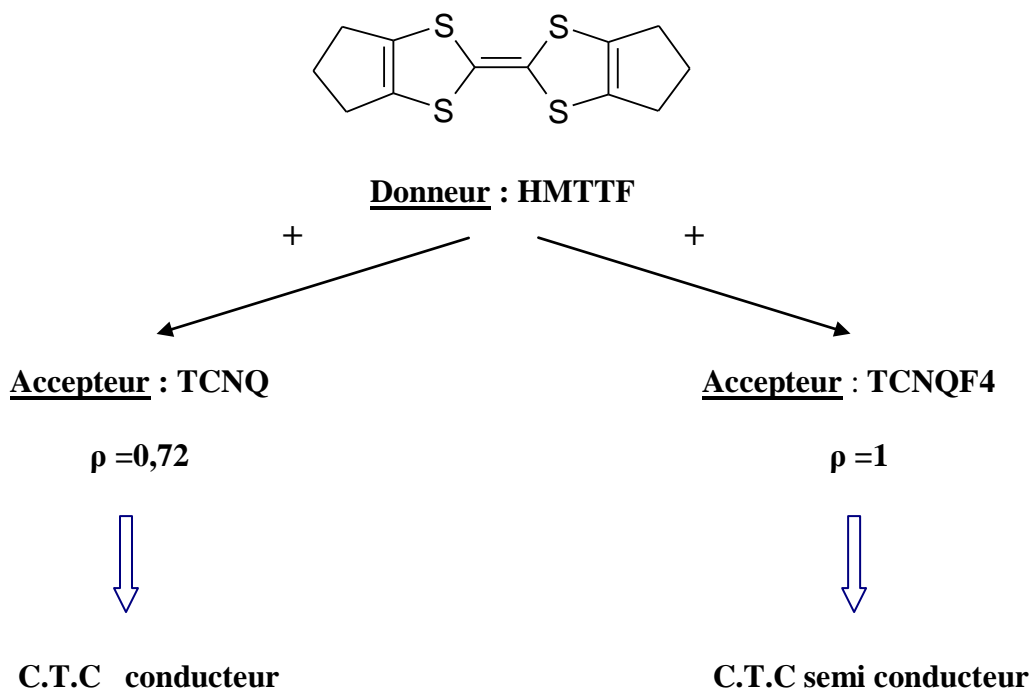


Schéma 3: Complexe conducteur ($\rho = 0,5$)

Exemple :



↳ S.I.R :

Les S.I.R de la famille du TTF représentés par la formule D_nX_m (ou X^- assure la neutralité électrique) doivent posséder un état de valence mixte pour prétendre être conducteur, cela implique donc la règle de stoechiométrie $[m < n]$, ce qui est illustrée par la plupart des cas des sels existants. Parmi eux ; le sel de cation radical **TTF Cl_{0,68} [m < n]** (**fig.7**) ^[43] à valence mixte qui est un conducteur. Par contre le sel **TTF Cl (n=m=1)** ne présente pas d'état de valence mixte, donc il est isolant.

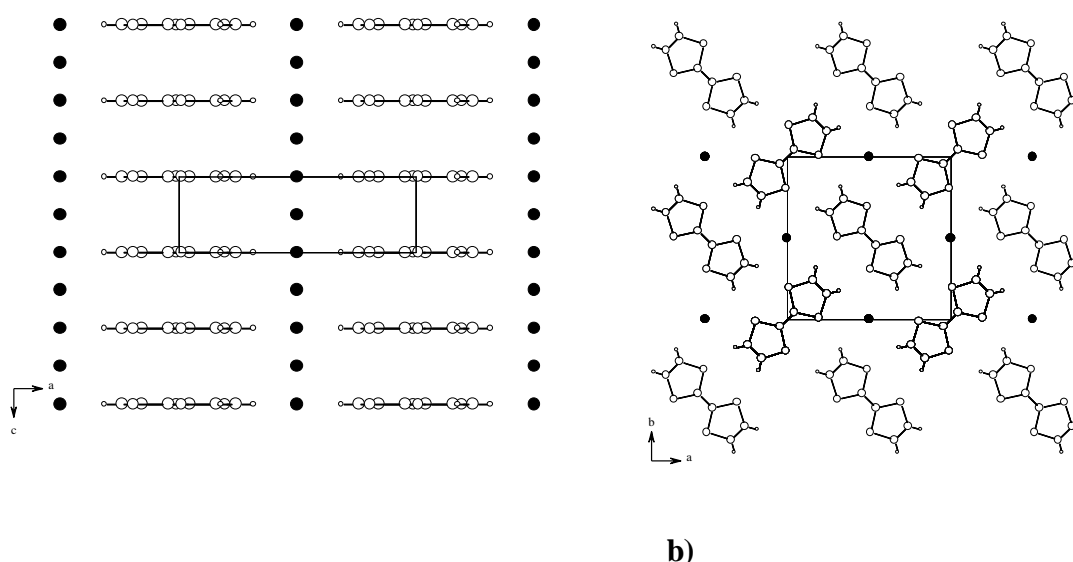


Figure 7 : Structure cristalline du sel de cations radicaux TTF⁺/Cl_{0,68}

a) vue selon l'axe b ; b) vue selon l'axe c.

1-4-2-Facteur structural:

↳ C.T.C :

L'étude structurale par diffraction des rayons X des sels de transfert de charge de type TTF-TCNQ a montré l'existence de deux types d'arrangements possible :

***Empilement colonnaire alterné :**

Ce type d'empilement implique une alternance au sein d'une même colonne des molécules de donneur et d'accepteur, ce qui empêche la délocalisation des électrons libres et conduit à des systèmes isolants (**schéma 4**).

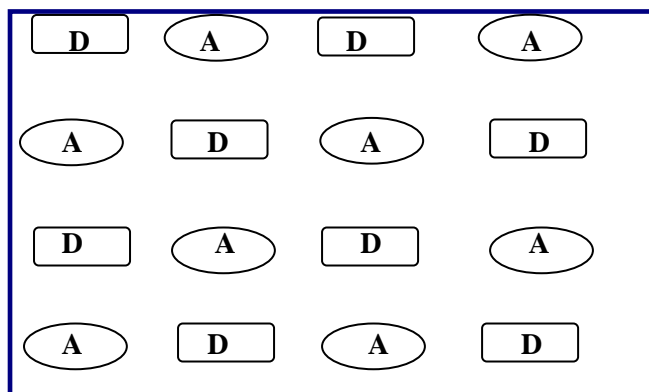
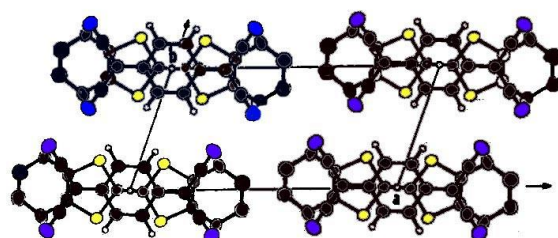
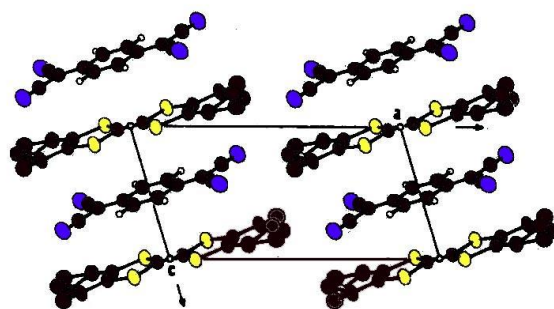


Schéma 4 : Empilement colonnaire alterné.

C'est le cas du complexe DCHTTF-TCNQ (**fig.8**) ou TETTTTF-TCNQ (**fig.9**) qui présentent un arrangement structural défavorable.



Projection de la structure selon la direction **c**.



Projection de la structure selon la direction **b**.

Figure 8 : Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du DCHTTF^[44] avec le TCNQ

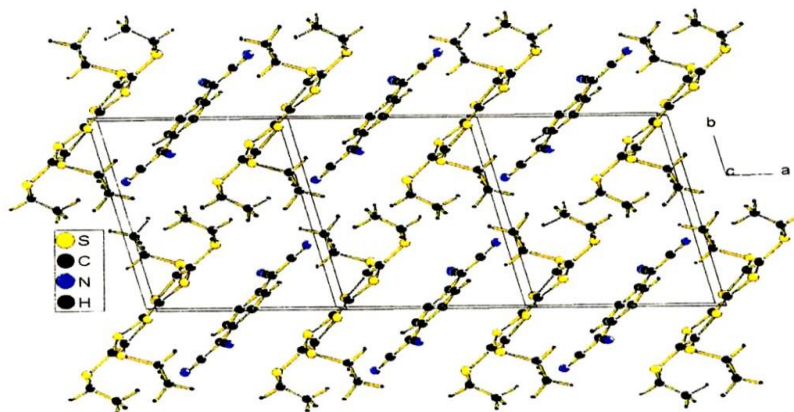


Figure 9 : Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du TET-TTF^[45] avec le TCNQ.

***Empilement colonnaire séparé :**

Les matériaux conducteurs sont constitués de colonnes juxtaposées de donneurs (D) et d'accepteurs (A) (schéma 5).

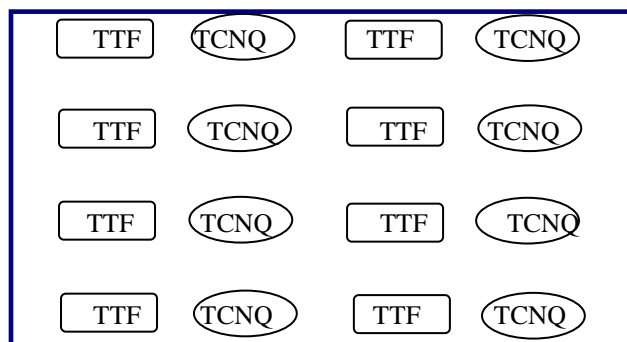


Schéma 5 : Empilement en colonnes séparées.

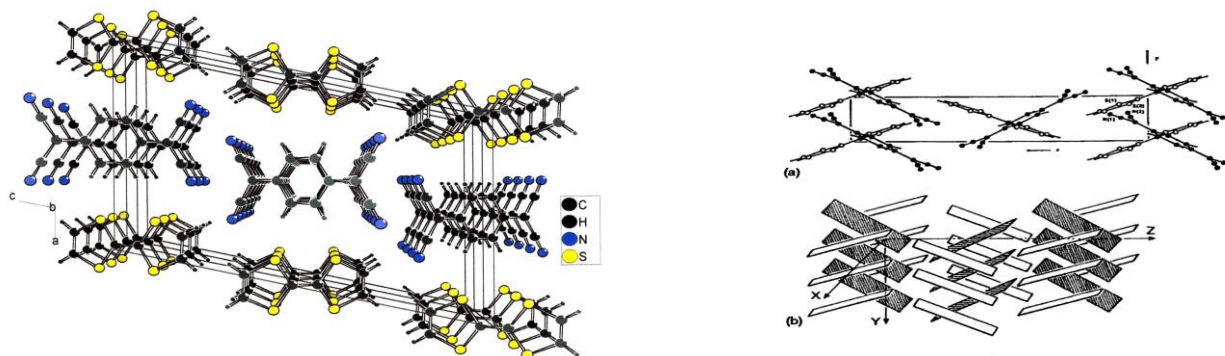


Figure 10: Structure cristalline de type séparé de TTF-TCNQ^[46]

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

La conduction est alors assurée grâce aux fortes interactions qui peuvent exister entre donneurs (ou accepteurs) au sein d'une même colonne.

Un empilement régulier séparé est du aux conditions suivantes :

✂✂ Planéité des molécules dans leurs états neutres et chargés.

✂✂ Faible encombrement stérique.

✂✂ Existence d'un système d'électrons π délocalisables.

↳ S.I.R. :

Comme les C.T.C, les S.I.R doivent aussi présenter des structures colonnaires homogènes et régulières des cations radicaux, où les anions(X^-) se placent entre les colonnes de ces donneurs (**schéma6**). En fonction de son volume et de 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^[13].

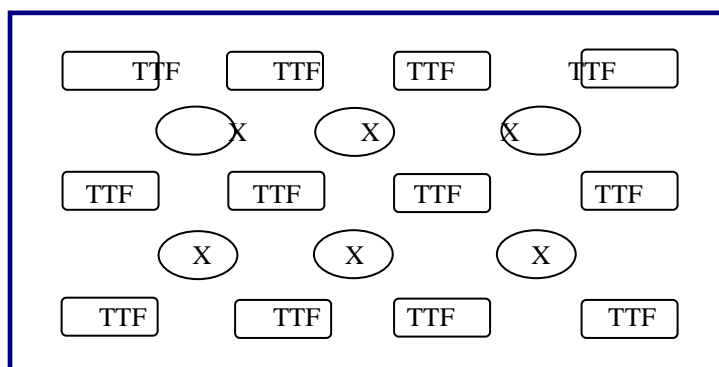


Schéma 6 : Arrangement régulier dans les S.I.R.

L'exemple représentatif est le sel supraconducteur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ [47].

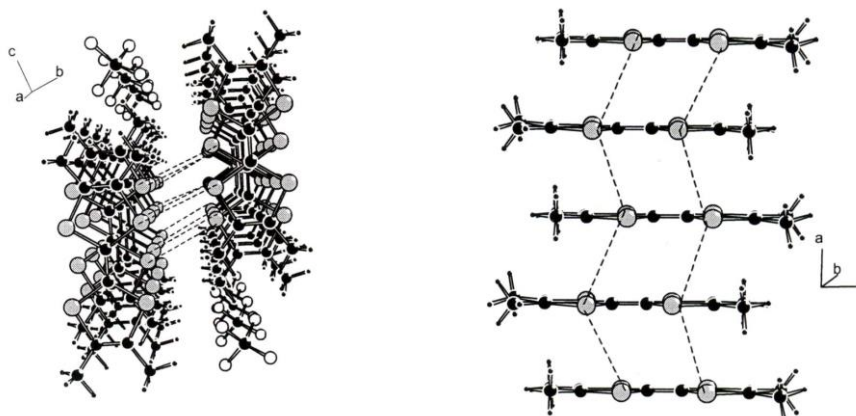


Figure 11: Structure colonnaire de type séparé du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

En conséquence, un matériau conducteur (**C.T.C** ou **S.I.R**) issu de la famille de **TTF** et ses dérivés pourra être conducteur exclusivement s'il satisfait aux deux critères suivantes :

- Taux de transfert de charge partiel pour les **C.T.C** ou état de valence mixte pour les **S.I.R**.
- Structure colonnaire de type séparé où les distances entre les espèces moléculaires sont suffisamment faibles pour permettre un bon recouvrement orbitalaire.

1-4-3- Dimensionnalité :

Au cours des recherches, la dimensionnalité des matériaux organiques obtenus s'est révélée être un facteur essentiel dans l'apparition de l'état supraconducteur et dans l'élévation de la température critique à partir de laquelle on observe cet état.

I-4-3-1- Transition métal- isolant :

Le critère monodimensionnel de la plupart des matériaux organiques conducteurs devient un handicap majeur pour l'accès à la supraconductivité au dessous d'une température T_{M-I} (température de transition Métal - Isolant) [16].

Ces matériaux présentent une conductivité élevée à température ambiante et un comportement métallique dans un domaine donné de température, subissent à basse température une transition métal -isolant et ouverture d'un gap d'énergie au niveau de Fermi (**fig. 12**) due à une distorsion structurale connue sous le nom de distorsion de Peierls [48,49]. Des études effectuées montrent que ce phénomène est le résultat des interactions moléculaires uniquement intracolonnaires sans interactions interchaines. Ceci rend donc le système semi conducteur voire isolant.

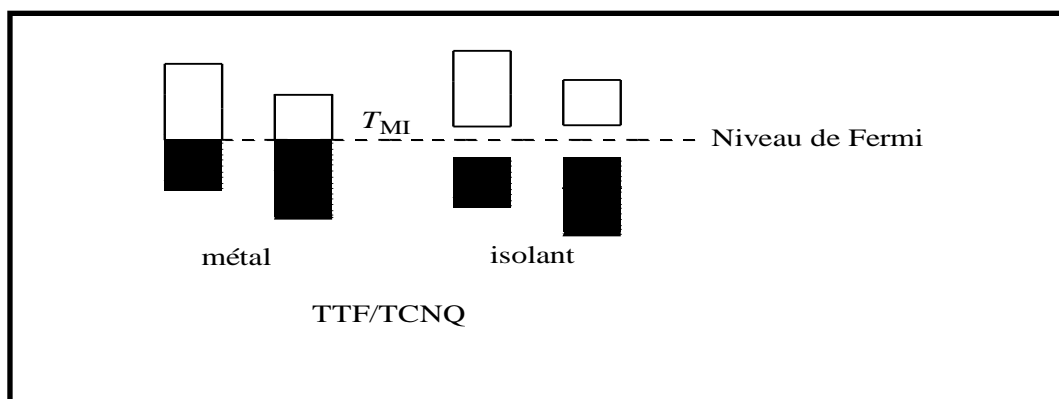


Figure 12 : Une transition métal -isolant et ouverture d'un gap d'énergie au niveau de Fermi.

A fin de limiter ces transitions métal-isolant et ainsi conserver le caractère métallique à basse température, deux méthodes sont généralement utilisées : l'une physique et l'autre chimique.

I-4-3-2- Méthode physique.

Soumettre le matériau à une haute pression provoque l'ordonnement des molécules et permet de contrer la dimérisation de la chaîne en diminuant les distances interatomiques ou intermoléculaires dans le réseau cristallin, ce qui favorise la délocalisation électronique. C'est le cas du sel $(TMTSF)_2 PF_6$ [33,34] qui subit une transition métal - isolant vers 12K à pression ambiante et qui devient supraconducteur sous 12kbar avec une température critique de 0,9K (**fig. 13**).

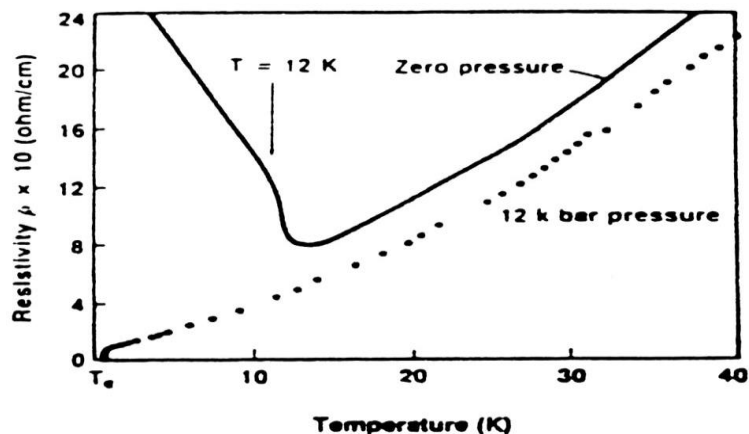


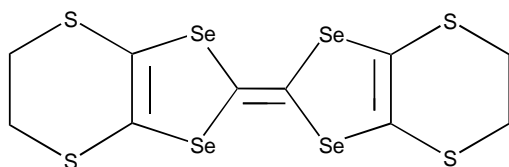
Figure 13 : Variation de la résistivité du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ en fonction de la température.

I-4-3-3- Méthode chimique :

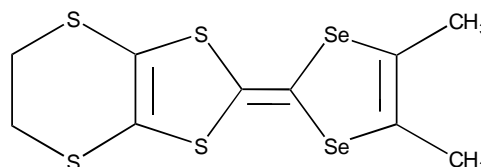
Dans les systèmes bidimensionnels (**2 D**), où les interactions intra et interchaines existent, la distorsion de Peierls est rarement observée. Pour accéder à la bidimensionnalité, de nombreuses modifications structurales ont été apportées au squelette du **TTF**.

a) Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogène (Se, Te, O ...)

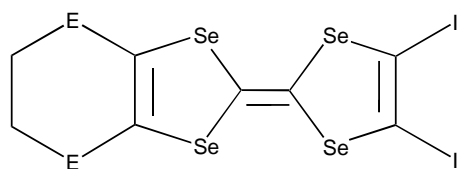
Comme les atomes de sélénium (**Se**) et de tellure (**Te**) possèdent des orbitales atomiques plus volumineuses et plus diffuses que les atomes de soufre (**S**), l'introduction de tels atomes dans le donneur favorise les contacts moléculaires intra et inter chaînes dans les sels à transfert de charge résultants.



ETTSF ^[50]

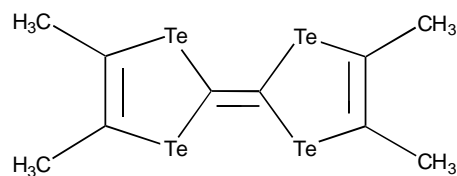


DMET ^[51]



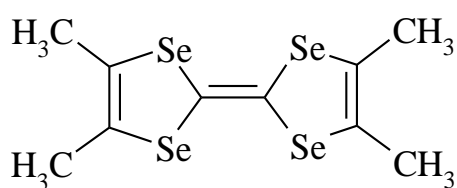
DIETSe^[52] : E= S

DIEDSSe^[52] : E= Se



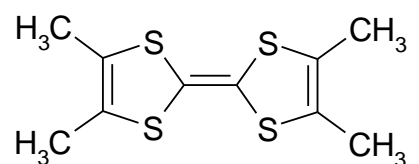
Exemple :

L'examen de la structure colonnaire de **(TMTSF)₂ClO₄** montre un renforcement des interactions chalcogène – chalcogène (**fig.14, 15**) par rapport à l'analogue soufré **(TMTTF)₂ClO₄** (**fig.16**).



TMTSF

;



TMTTF

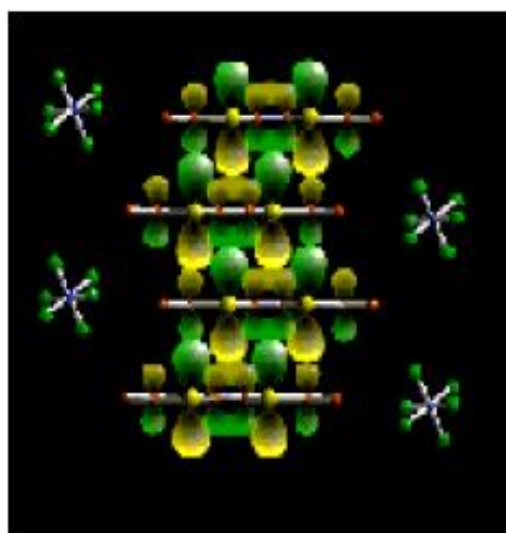
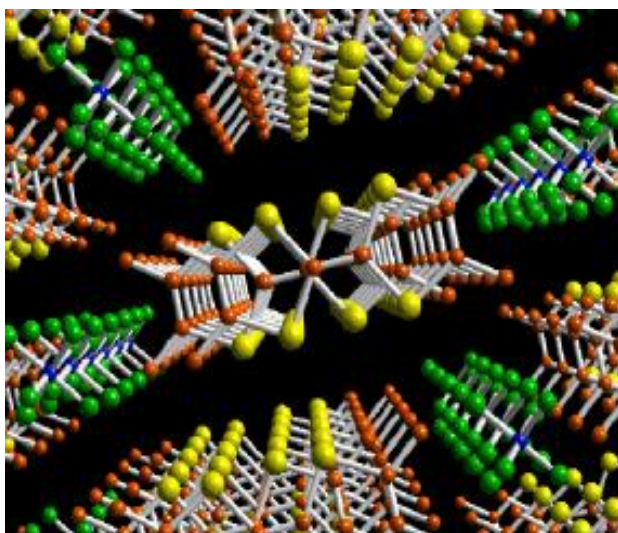


Figure 14:

A gauche : structure cristalline de (TMTSF)₂PF₆ et empilement des molécules.

A droite : Recouvrement orbitalaire du S.I.R. (TMTSF)₂PF₆^[53].

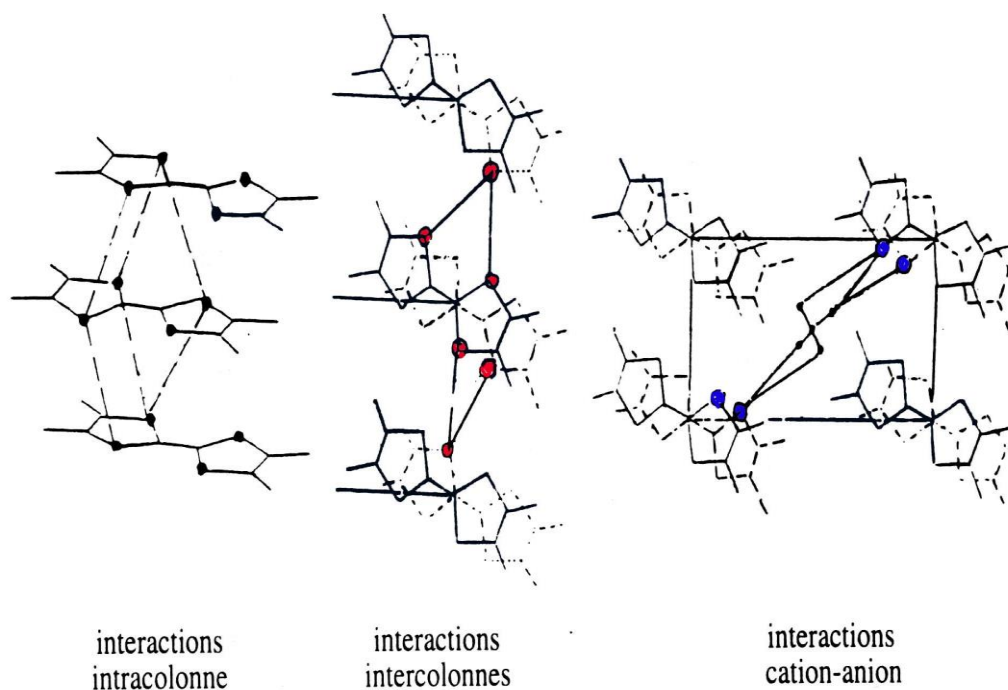


Figure 15: Interactions intra et inter colonnes du $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$.

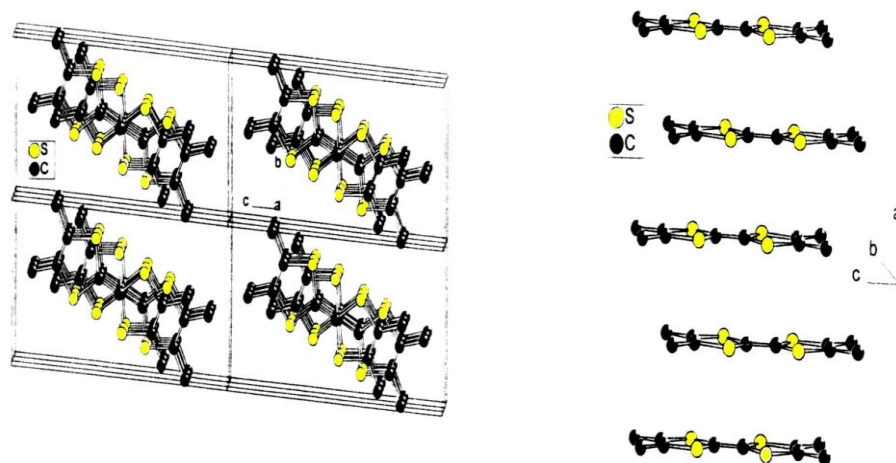


Figure 16 : Structure 1D du $(\text{TMTTF})_2 \text{ClO}_4$: pas de contacts interchaines.

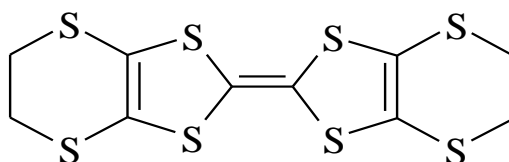
Tableau 6: Comparaison entre les caractéristiques des deux sels :
(TMTTF)₂ ClO₄ ; (TMTSF)₂ ClO₄.

Le sel (TMTTF) ₂ ClO ₄ ^[54]	Le sel (TMTSF) ₂ ClO ₄ ^[55]
<ul style="list-style-type: none"> - Unidimensionnel. - Contacts interchaines. -Subit une transition métal – isolant à 278 K. 	<ul style="list-style-type: none"> - Bidimensionnel. - Contacts intra et inter colonnes. - Supraconducteur à 1,2 K.

b) Multiplication des hétéroatomes dans le donneur :

La présence du nombreux chalcogène (S, Se, O,...) intérieur et extérieur du noyau TTF a permis d'obtenir de nouveaux poly sulfurés et/ou poly séléniés, conduisant à des matériaux bidimensionnels conducteurs voire supraconducteurs.

L'exemple le plus significatif reste celui du **BEDT-TTF** qui est l'origine de plus de vingt supraconducteurs ^[56-59]. Parmi ces sels : le **(BEDT-TTF)₂ BrO₄** ^[60] qui a une structure colonnaire bidimensionnelle (**fig. 17**), et les sels à phase kappa comme le **K-(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] X** ^[61] / X = Cl ou Br (**fig. 18**).



BEDT-TTF

(Bis Ethylène DiThio TétraThiaFulvalène)

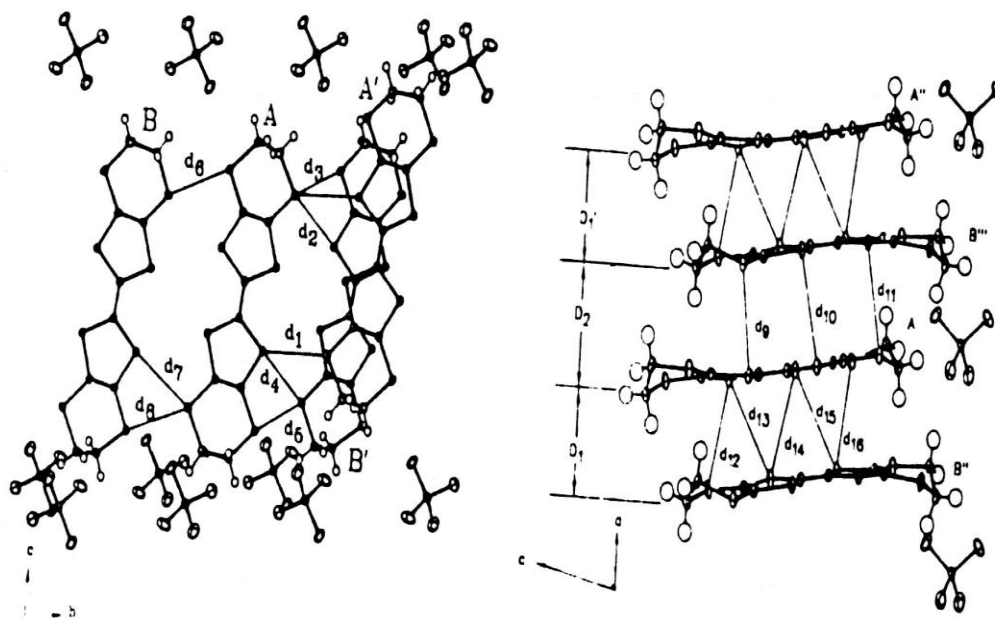


Figure 17 : Interactions inter et intra colonnes du sel $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{BrO}_4$

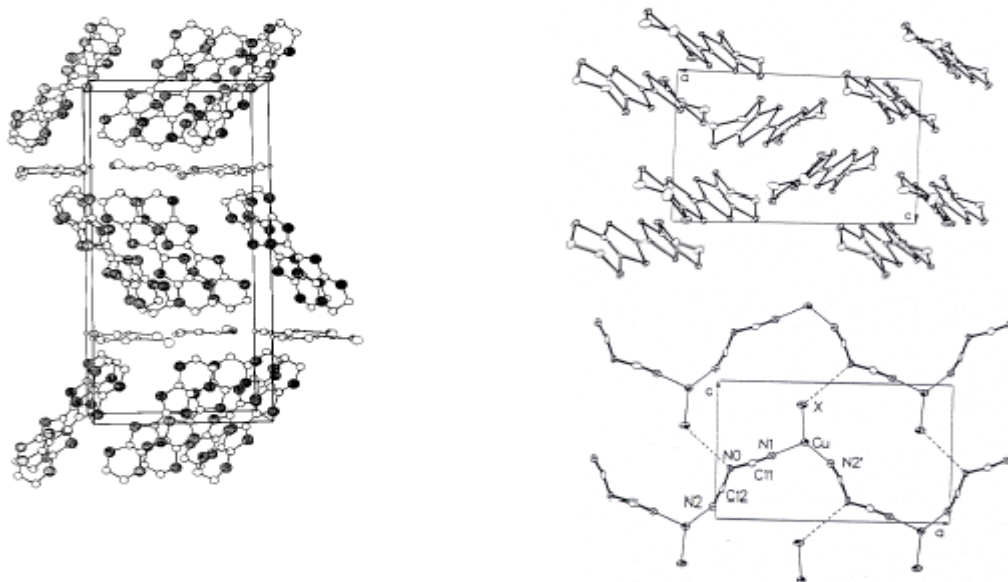


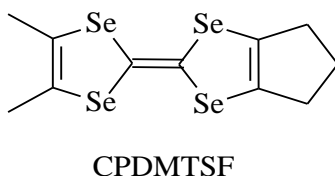
Figure 18: Structure cristalline des composés de la famille $k\text{-(BEDT-TTF)}_2 \text{X}$;

A gauche : structure de $k\text{-(BEDT-TTF)}_2 \text{Cu} [\text{N}(\text{CN})_2] \text{X}$.

A droite : vue selon la direction perpendiculaire aux plans.

c) Introduction d'une dissymétrie dans le donneur :

Dans cette approche 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 avec le sel $(\text{CPDMTSF})_2 \text{PF}_6$ qui ne présente pas de transition métal – isolant (**fig.19**). Cette stabilisation métallique à basse température a été associée au caractère bidimensionnel de la structure colonnaire de ce sel.



Cyclopentyl diméthyl tétrasénafulvalène

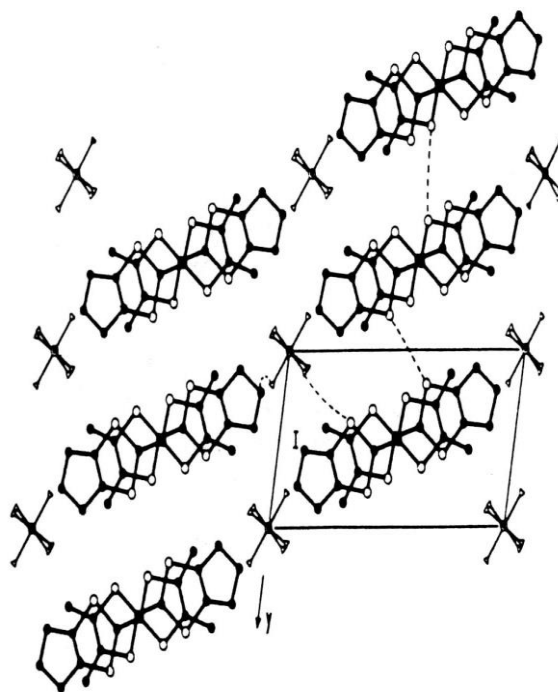


Figure 19 : Mode d'empilement du sel $(\text{CPDMTSF})_2 \text{PF}_6$.

d) Introduction de groupements fonctionnalisés :

Cette orientation vise plus particulièrement à introduire sur le donneur des groupes fonctionnels susceptibles d'engendrer des liaisons hydrogène intercolonnes favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants [62]. Il s'agit essentiellement de dérivés hydroxylés, aminés [63-69] mais également des fonctions esters [70], amides, thioamides [71-76] et des groupes silylés [77] (**schéma 7**).

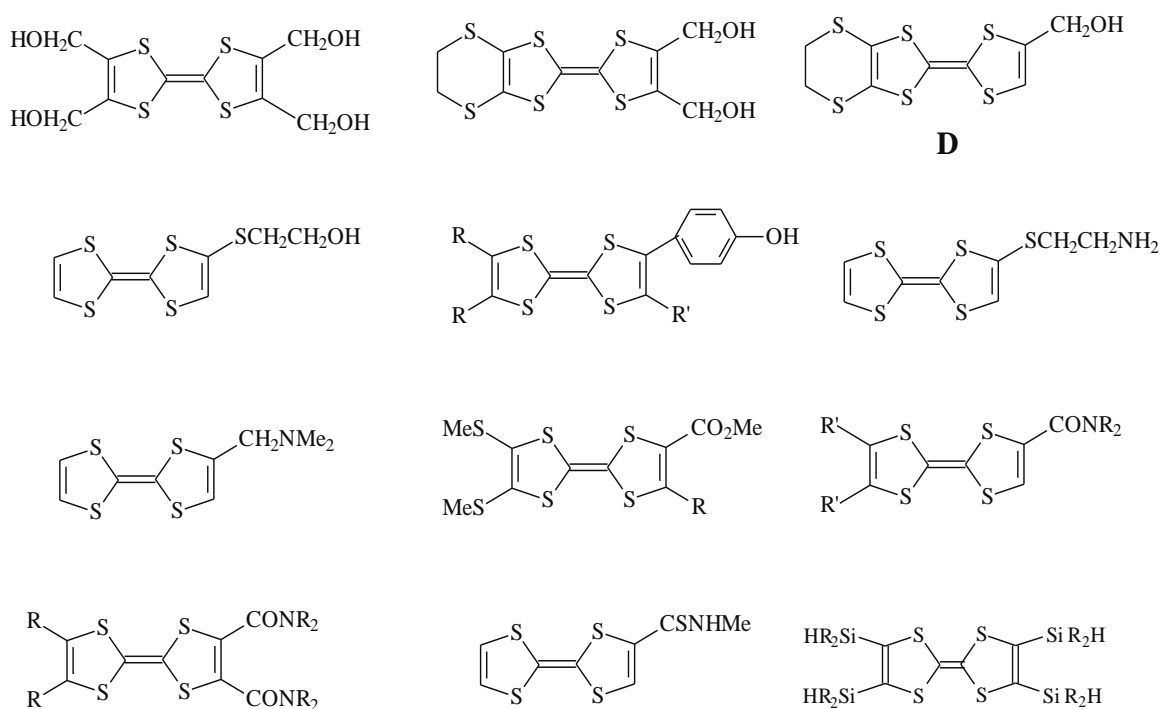


Schéma 7 : Quelques exemples de TTF fonctionnalisés.

Les premiers résultats obtenus avec des donneurs hydroxylés restent prometteurs puisque deux sels de donneur **D** présentent une structure de type kappa (**fig. 20**) rencontrée dans de nombreux sels supraconducteurs. Des interactions donneur – anion par l'intermédiaire de liaison hydrogène via les groupes hydroxyles du donneur ont été effectivement observées. Cependant la stoechiométrie 1 :1 de ces sels indiquant une oxydation totale des motifs TTF explique leur caractère semi-conducteur.

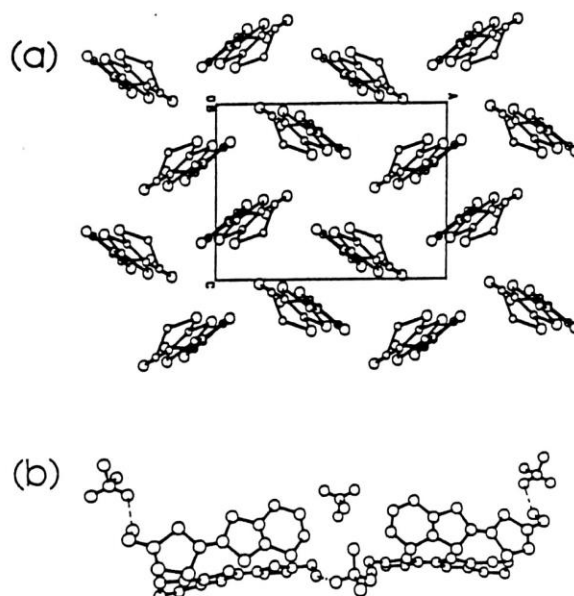


Figure 20 : Arrangement structural du donneur **D** dans les sels :
D-ClO₄ et **D-ReO₄**.

e) Choix de la nature de l'anion X dans les S.I.R :

Il faut aussi noter que la partie anionique d'un S.I.R joue, par sa géométrie, sa taille et sa valence, un rôle capital dans l'organisation structurale du solide et donc influence sa dimensionnalité et ses propriétés électriques comme le montre l'exemple significatif de deux sels supraconducteurs du **DMET**.

Le cyanoaurate : **(DMET)₂ Au (CN)₂**^[78] présente une structure colonnaire et une température critique d'apparition de la supraconductivité de **0,8K** sous **5 k bar** alors que le bromoaurate de ce même donneur : **(DMET)₂ Au (Br)₂**^[79] qui présente une structure de type phase kappa à caractère bidimensionnel plus prononcé, devient supraconducteur à 1,9 K à pression atmosphérique.


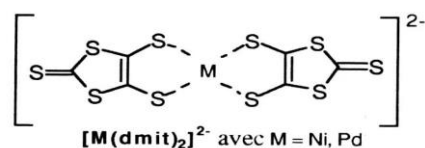
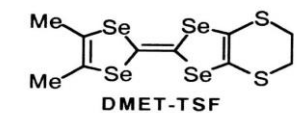
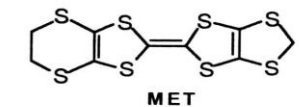
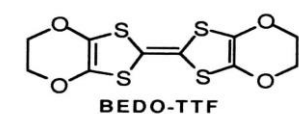
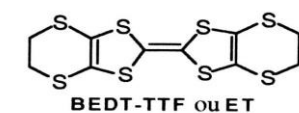
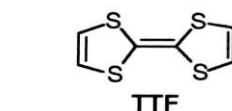
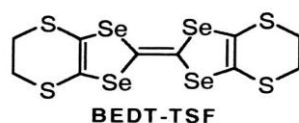
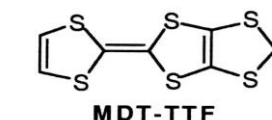
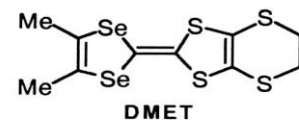
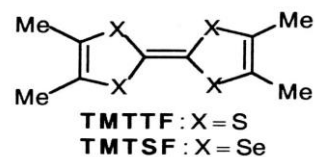
 Ces différents résultats montrent que ces diverses transformations chimiques des donneurs TTF ont permis l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants et la préparation d'un grand nombre de matériaux supraconducteurs de type TTF (**tableau 7**).

Tableau 7: 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 _t -(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 ⁱⁱ -(ET) ₂ SF ₅ CH ₂ CF ₂ SO ₃ β ⁱⁱⁱ -(ET) ₄ Fe(C ₂ O ₄) ₃ ·H ₂ O·PhCN β ^{iv} -(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)



II-LES APLICATIONS DES MATERIAUX ORGANIQUES A BASE DE TTF :

Le noyau TTF et ses dérivés ont conduit grâce à leurs caractéristiques notamment leur stabilité et leur caractère redox réversible à un nombre conséquent d'applications dans la chimie des matériaux organiques (**schéma 8**).

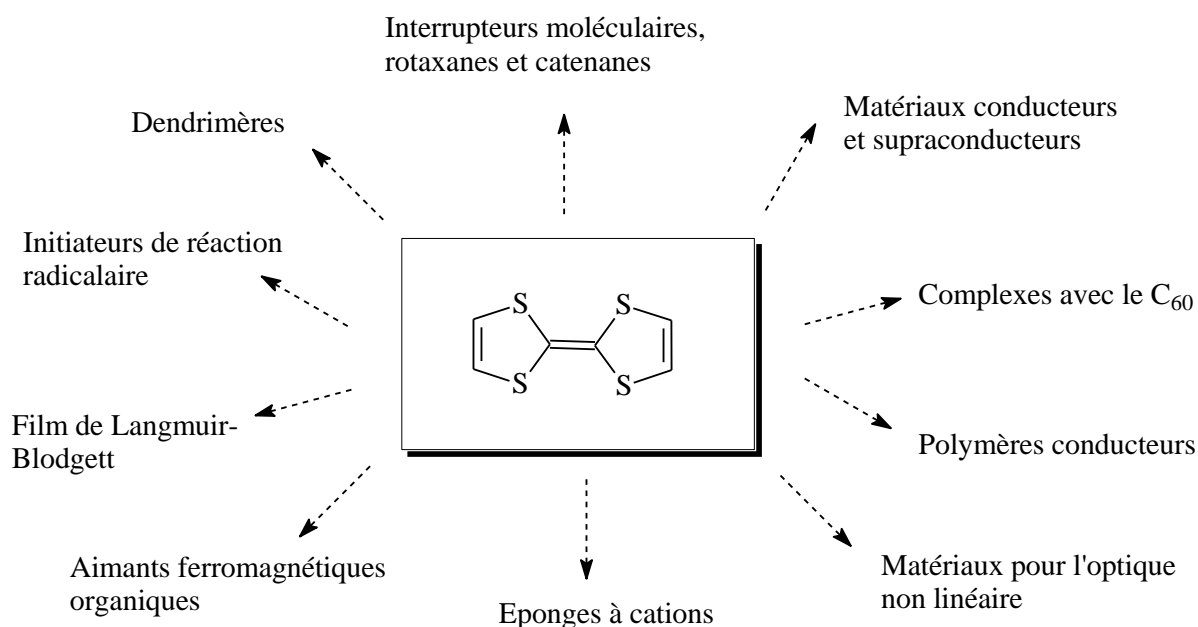


Schéma 8 : Quelques applications du noyau TTF.

III-LES GRANDES ORIENTATIONS DE SYNTHÈSE ACTUELLE :

Dans le but d'augmenter la dimensionnalité et limiter les transitions métal- isolant afin de conserver l'état métallique à basse température des sels d'ions radicaux, de nouvelles stratégies basées sur plusieurs modifications chimiques du motif TTF ont été développées ces dernières années.

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...), mais leur capacité à introduire un arrangement structural particulier à l'intérieur du matériau résultant (feuillettes, colonnes régulières et séparées etc...) est encore très limitée.

III-1-UTILISATION DE NOUVEAUX ANIONS ET ACCEPTEURS :

Bien que cette direction soit moins étudiée que celle des donneurs, depuis plusieurs années, de nombreux sels organiques sont élaborés en utilisant des anions plus ou moins complexe et de volume variable. Les arrangements structuraux qui en découlent sont différents de ceux observés jusque là avec les anions inorganiques monovalents classiques, comme l'illustrent les exemples suivants (fig.21-26).

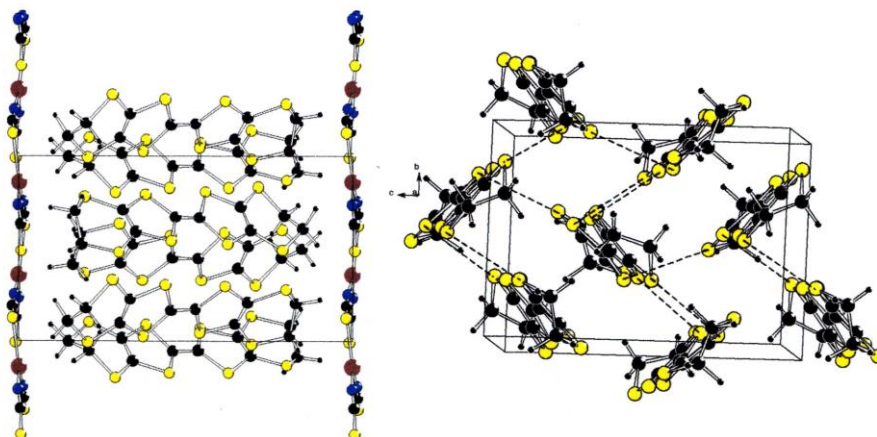
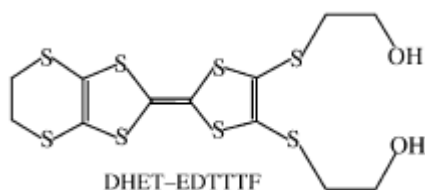


Figure 21: Structure cristalline de la phase kappa du $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$

Le donneur :



L'accepteur : $[\text{N Et}_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

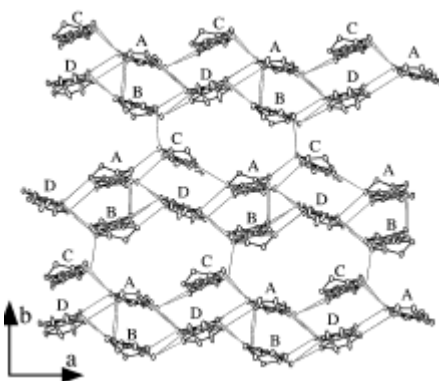
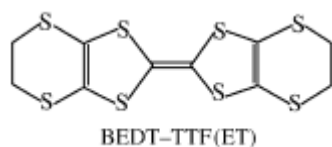


Figure 22 : Structure cristalline de sel $(\text{DHET-EDTTTF})_2[\text{N Et}_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ dans le plan ab ^[80].

Le donneur :



L'accepteur : $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot\text{Ph.CN}$

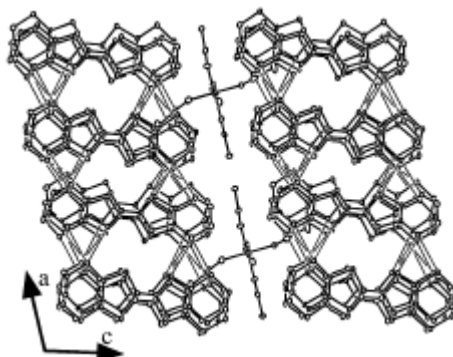
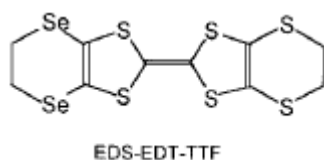


Figure 23: Structure cristalline de sel $(\text{ET})_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot\text{Ph.CN}$ dans le plan ac ^[80].

Le donneur :



L'accepteur : Ag_2CN_3

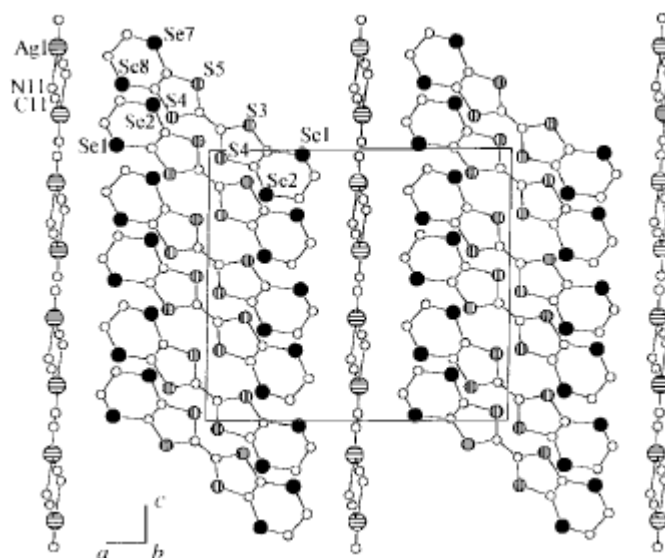
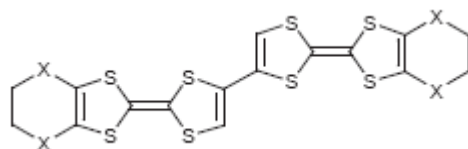


Figure 24: Structure cristalline de sel $(\text{EDS-EDT-TTF})_2(\text{Ag})_2\text{CN}_3$ en phase κ ^[81].

Le donneur :



BEDO-biTTF ; X=O

Le matériau :

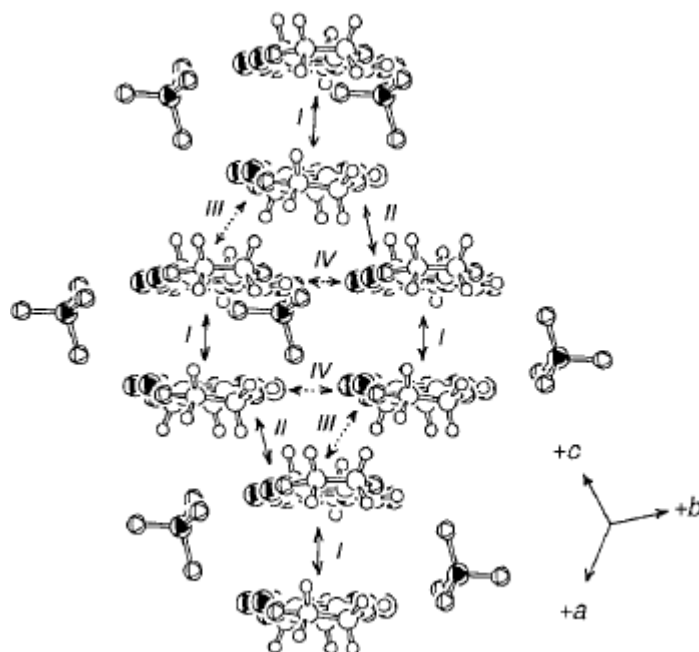
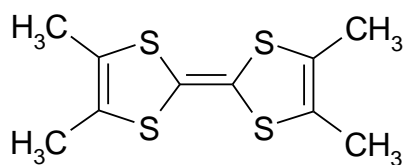


Figure 25: Structure cristalline de sel (BEDO-biTTF)₂ ClO₄ ^[82].

Le donneur :



Le matériau :

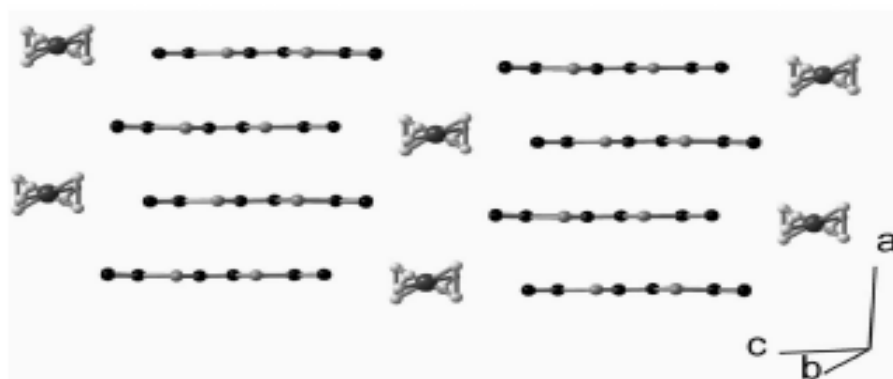


Figure 26: Structure cristalline de sel (TMTTF)₂ ReO₄ à 293°K ^[83].

III-2-INTRODUCTION D'HÉTÉROATOMES A L'INTERIEUR ET A L'EXTERIEUR DU TTF :

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

Voici quelques exemples (schéma 9).

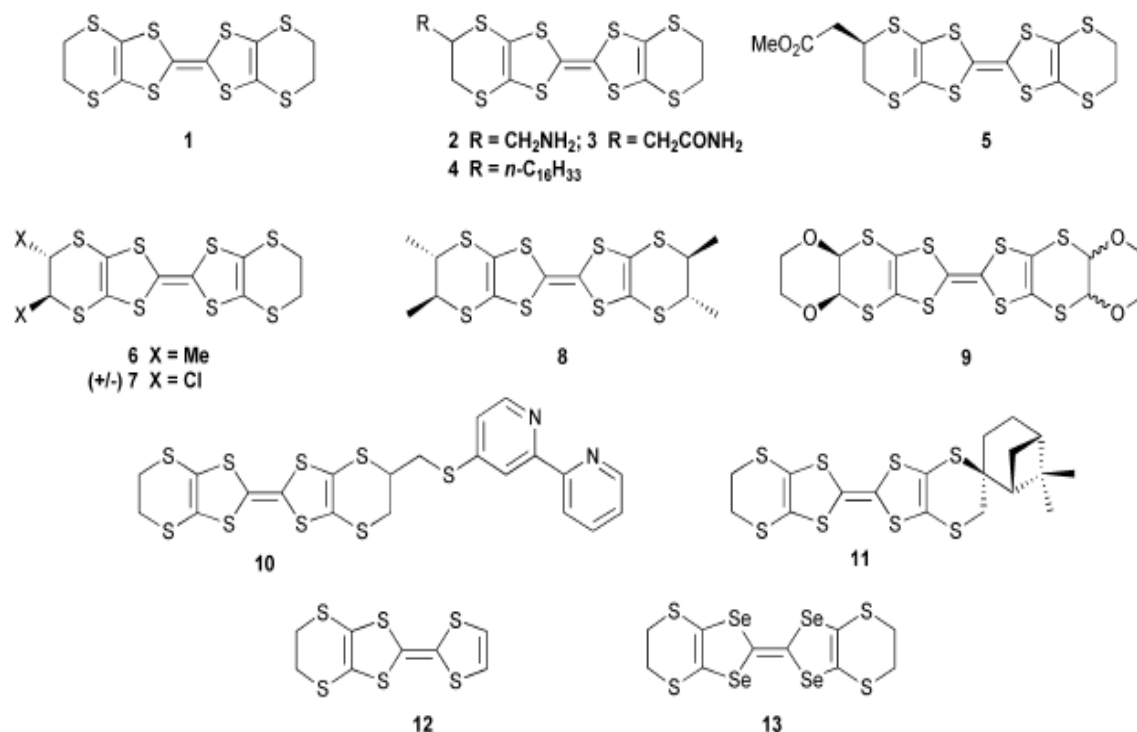


Schéma 9 : Quelques exemples de TTF enrichi d'hétéroatomes^[84].

III-3-INTRODUCTION D'UNE DISSYMETRIE DANS LE DONNEUR – π :

De nos jours, elle porte plus particulièrement sur la synthèse de composés TXF dissymétriquement substitués contenant de préférence du sélénium ou un grand nombre d'atomes de soufre^[85]. Voici quelques exemples :

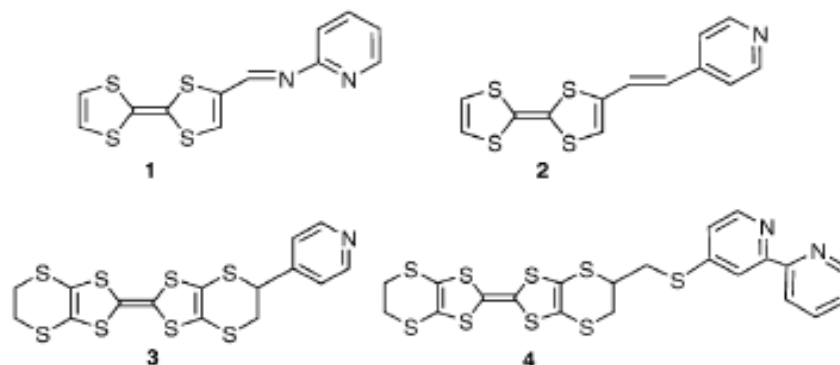


Schéma 10 : Quelques exemples de TTF dissymétriquement substitués^[86].

III-4-INTRODUCTION DES SUBSTITUANTS FONCTIONNALISE :

Cette orientation plus récente consiste à introduire sur le donneur $-\pi$ des groupements fonctionnels susceptibles d'induire des liaisons hydrogène favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants^[62].

Exemples (fig.27, 28, 29,30) :

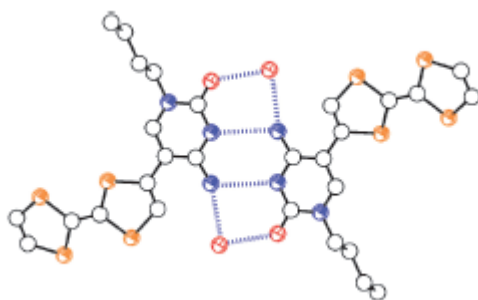
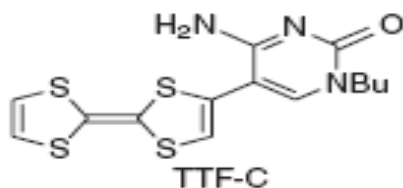
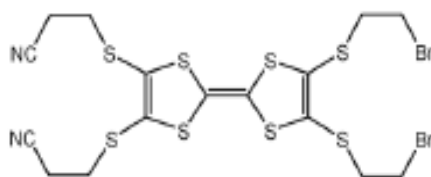


Figure 27: Structure cristalline de TTF-C et formation des liaisons hydrogènes^[87].



TTF dissy

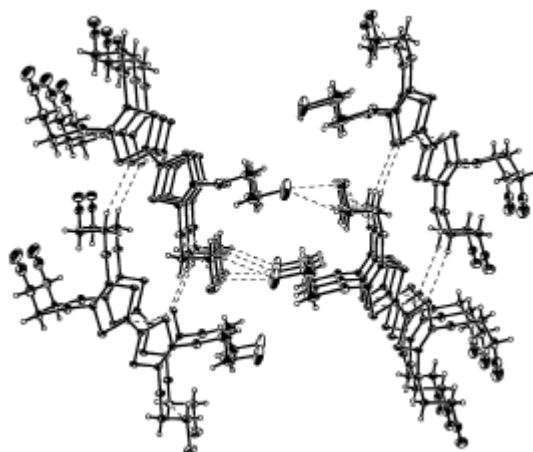


Figure 28: Structure cristalline de TTF dissy et les interactions C-H..Br ; S..S ; Br..Br^[88]

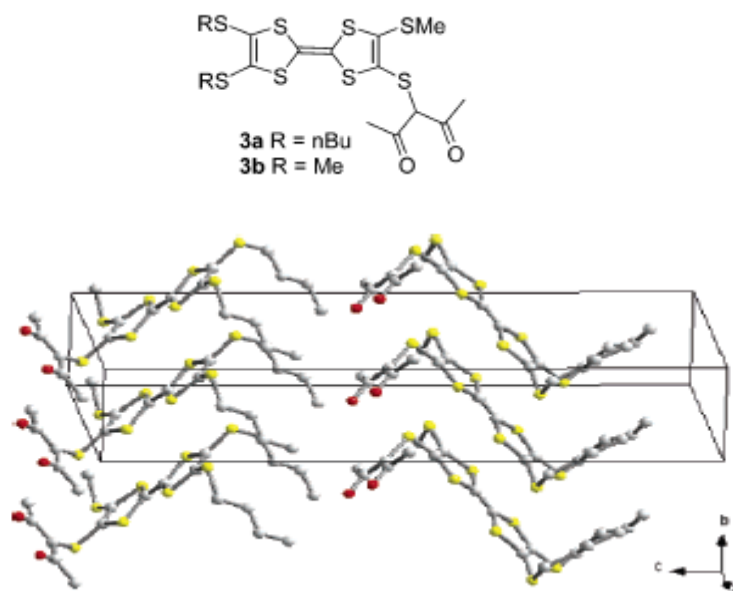


Figure 29: Structure cristalline de TTF 3a^[89]

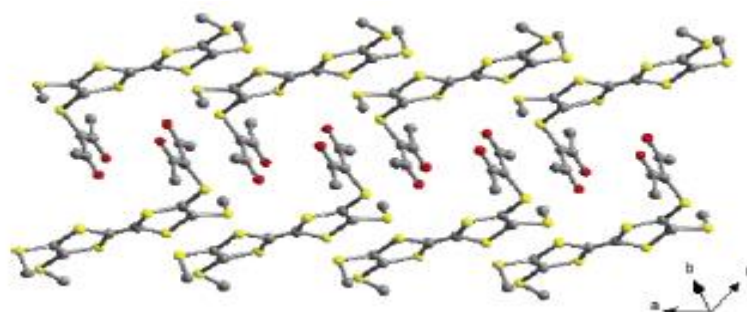


Figure 30: Structure cristalline de TTF 3b^[89]

III-5-INTRODUCTION D'UN SYSTEME $-\pi$ ENTRE LES DEUX HETEROCYCLES CONSTITUANT LE TTF :

Cette approche consistant à remplacer la double liaison centrale du 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 intrachaînes.

Parmi les modifications apportées dans cette direction, on trouve l'insertion, entre les deux unités hétérocyclique du TTF d'un espaceur conjugué ou fonctionnalisé (**fig.31**), (**Schéma 11**).

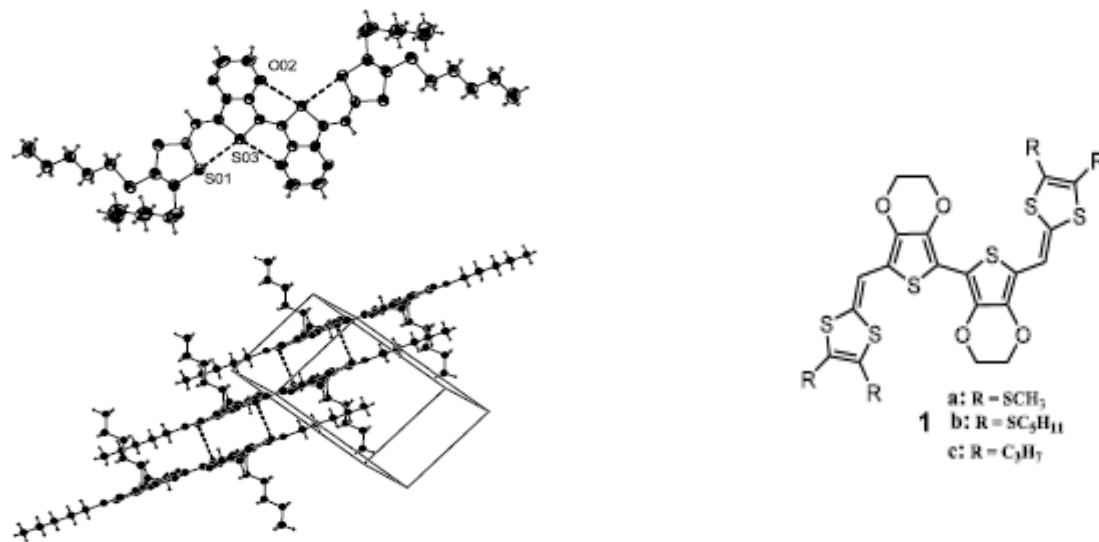
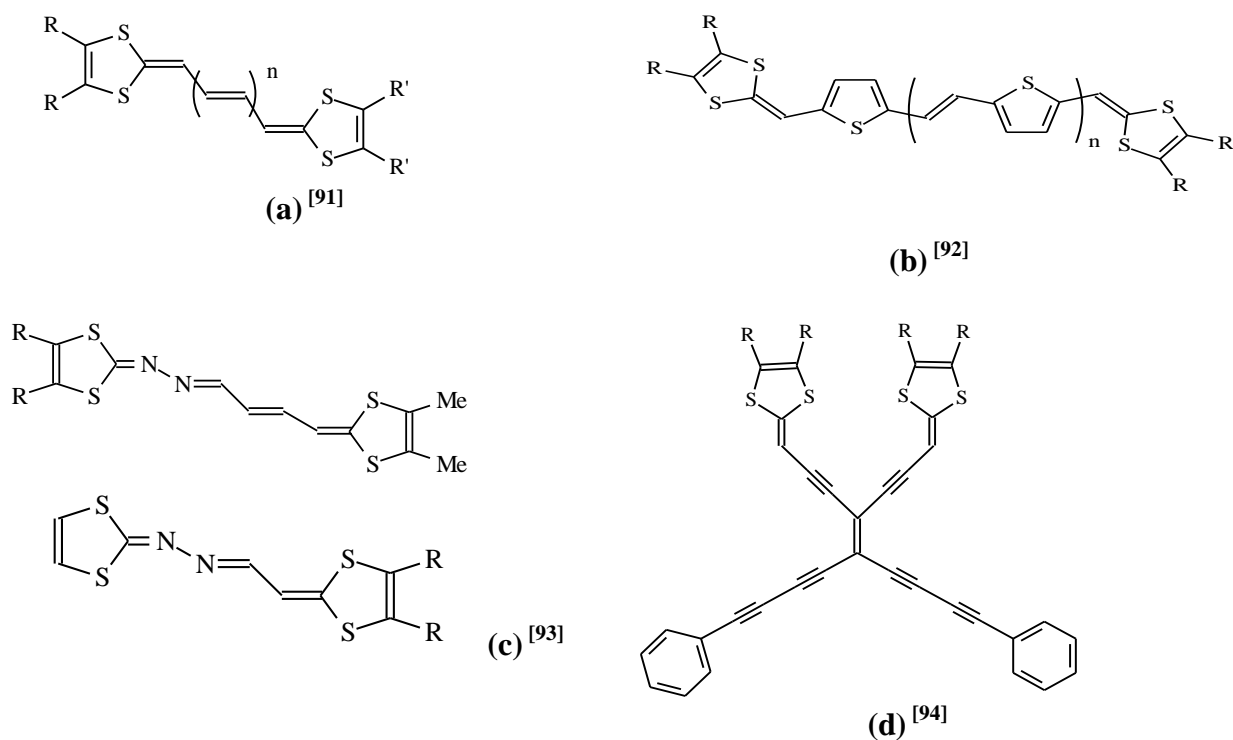


Figure 31: Structure cristalline de TTF 1b^[90]



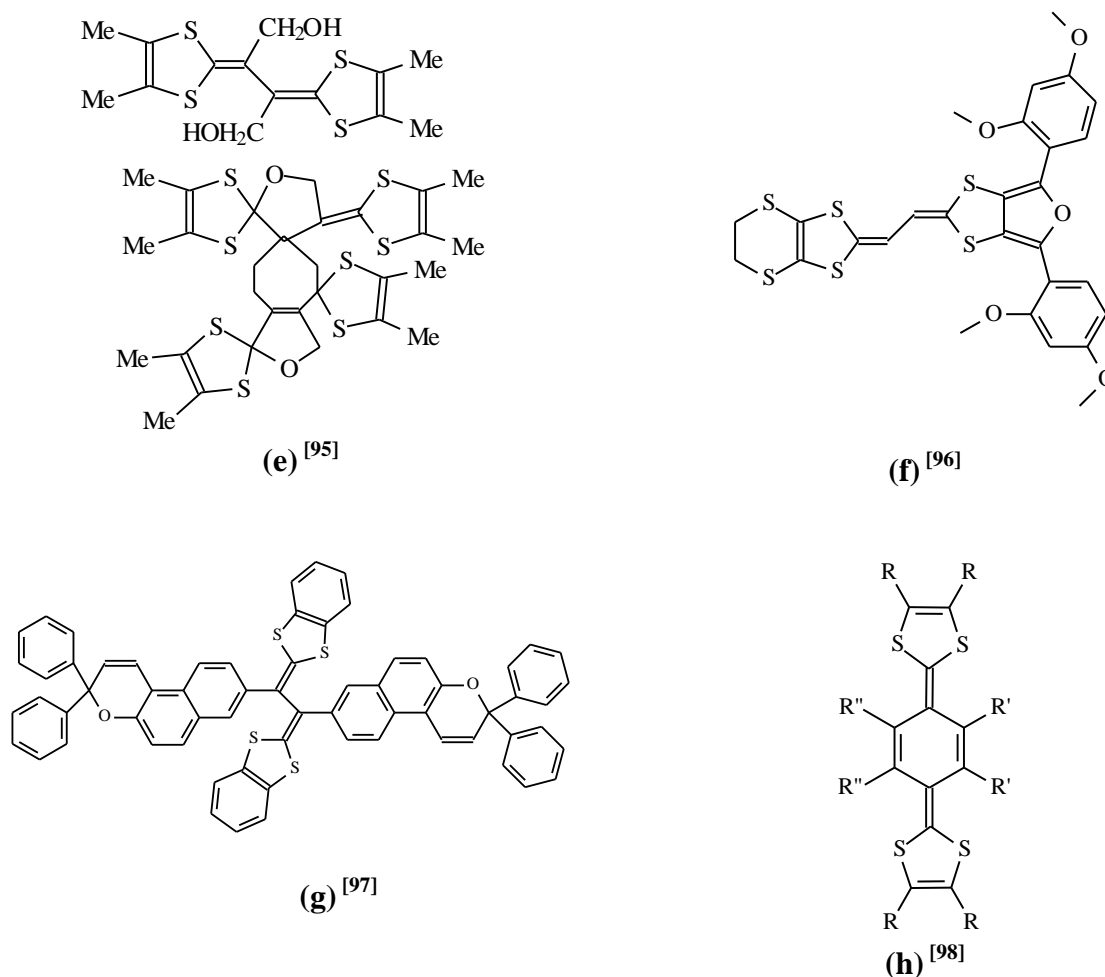


Schéma 11 : Quelques exemples des systèmes conjugués.

Jusqu'à présent, c'est ce dernier type de composé (**h**) qui a présenté les propriétés les plus intéressantes. Les premiers TTF étudiés furent ceux dérivés du p-quinométhane non substitué ($R'=R''=H$). Malgré leur relative instabilité et sensibilité à l'air, des sels de transfert de charge (CTC et SIR) de ces composés ont pu être préparé et ont présenté des caractéristiques de semi-conducteur ou conducteur.

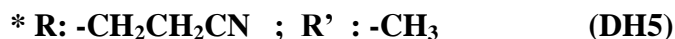
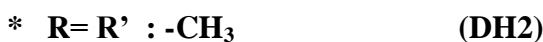
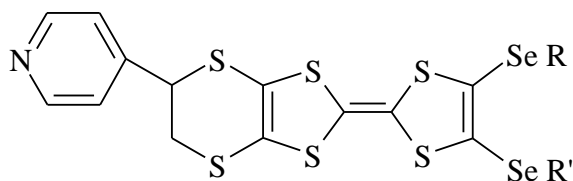
IV- SELECTION DES MOLECULES CIBLES :

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'existence d'une corrélation entre la dimensionnalité structurale et la conductivité électrique des matériaux basés sur le TTF est aujourd'hui bien établie. Il en résulte donc que le principal objectif des recherches actuelles

dans ce domaine, vise l'augmentation de la dimensionnalité de ces matériaux si l'on veut stabiliser leur état métallique voire améliorer leur conductivité.

Pour tenter de satisfaire ce principal objectif, il nous a semblé intéressant de préparer quelques molécules choisies pour leur caractéristiques sensées permettre l'accès aux propriétés physiques visées.

- ↪ Introduction des atomes de sélénium possèdent des orbitales atomiques volumineuses et plus diffuses favorisant les interactions intra et intermoléculaires.
- ↪ Utilisation d'un grand nombre de soufre pour augmenter la chance d'obtenir des matériaux bidimensionnels.
- ↪ Introduction du groupement pyridine susceptible d'engendrer des liaisons hydrogène qui donne une certaine rigidité à la molécule et limite le désordre au niveau des sels formés.
- ↪ Introduction d'une dissymétrie car les TTF dissymétriquement substitués ont tendance à former des dimères centrosymétriques au sein du matériau ce qui favorise leur bidimensionnalité.



CHAPITRE 2 :

SYNTHESE DES PRECURSEURS ET TTF CIBLES

Dans le but d'accroître les performances électriques des métaux synthétiques, la recherche de nouveaux matériaux conducteurs et supraconducteurs à base de dérivés du TTF (tétrathiafulvalène) s'est considérablement développée ces dernières décennies. Les efforts ont notamment eu pour objectif la stabilisation de l'état métallique de ces solides organiques via l'augmentation de leur dimensionnalité.

Dans cette même optique, nous nous sommes pour notre part intéressés à la synthèse d'une série de dérivés du tétrathiafulvalène fonctionnalisés par le groupement pyridine et possédant des hétéroatomes périphériques de sélénium en particulier. Nous avons donc envisagé dans ce travail de réaliser la synthèse des précurseurs nécessaires à l'obtention de nos molécules.

I-CHOIX DE LA STRATEGIE DE SYNTHÈSE :

Après une étude bibliographique des différentes méthodes de synthèse, nous avons choisi celles qui nous ont paru les plus accessibles à la préparation de nos molécules cibles.

I-1-CONDENSATION DE 1,3-DITHIOLE-2-CHALCOGENONE :

Cette méthode consiste à condenser deux espèces : la 1,3-dithiole-2-one ^[99,100] ou 2-thione ^[101,102] par l'intermédiaire de dérivés du phosphore trivalent tels que le triméthyle phosphite P (O Me) ₃ ou le triéthyle phosphite P (O Et) ₃ pour conduire, avec des rendements variables, aux tétrathiafulvalènes correspondants. Cette réaction est résumée sur le schéma suivant :

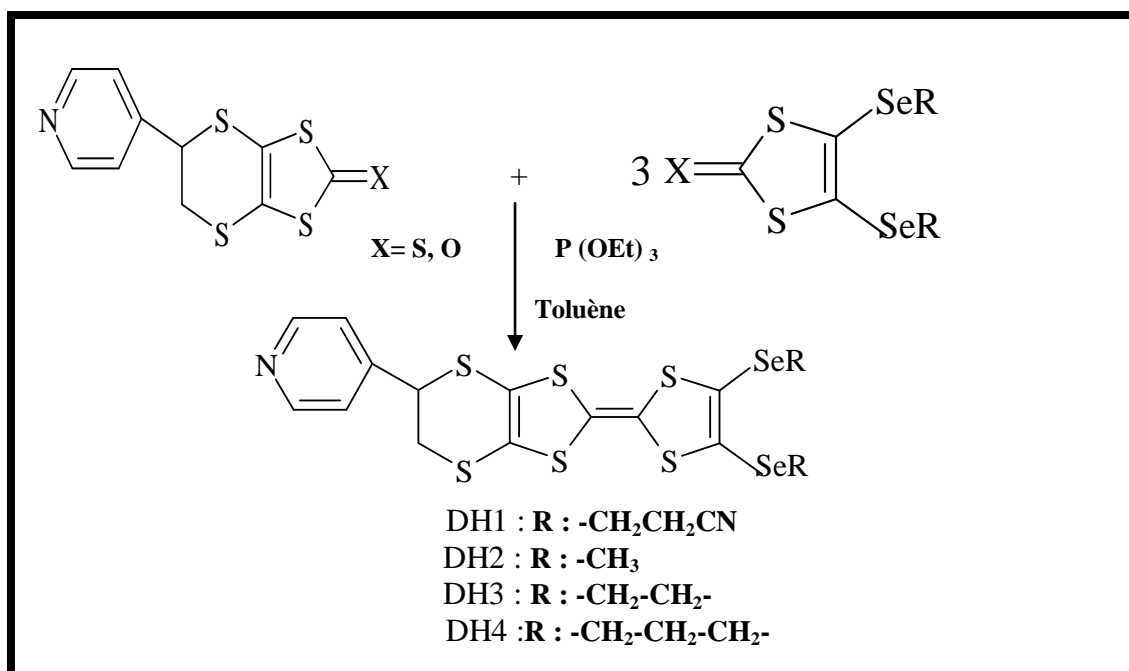


Schéma 12 : Couplage croisé des chalcogénones.

I-2-DEPROTECTION –ALKYLATION DU GROUPE SELENOCYANOETHYLE :

Cette voie de préparation a été utilisée pour synthétiser des TTF symétrique et dissymétriques. La déprotection – alkylation des groupes sélénocynoéthyle offre la possibilité d'introduire d'autres substituants ^[103] soit par une monodeprotection sélective ou par la double déprotection.

Suites aux avantages de cette méthode, nous avons synthétisé les deux molécules (DH5, DH6) (schéma 13).

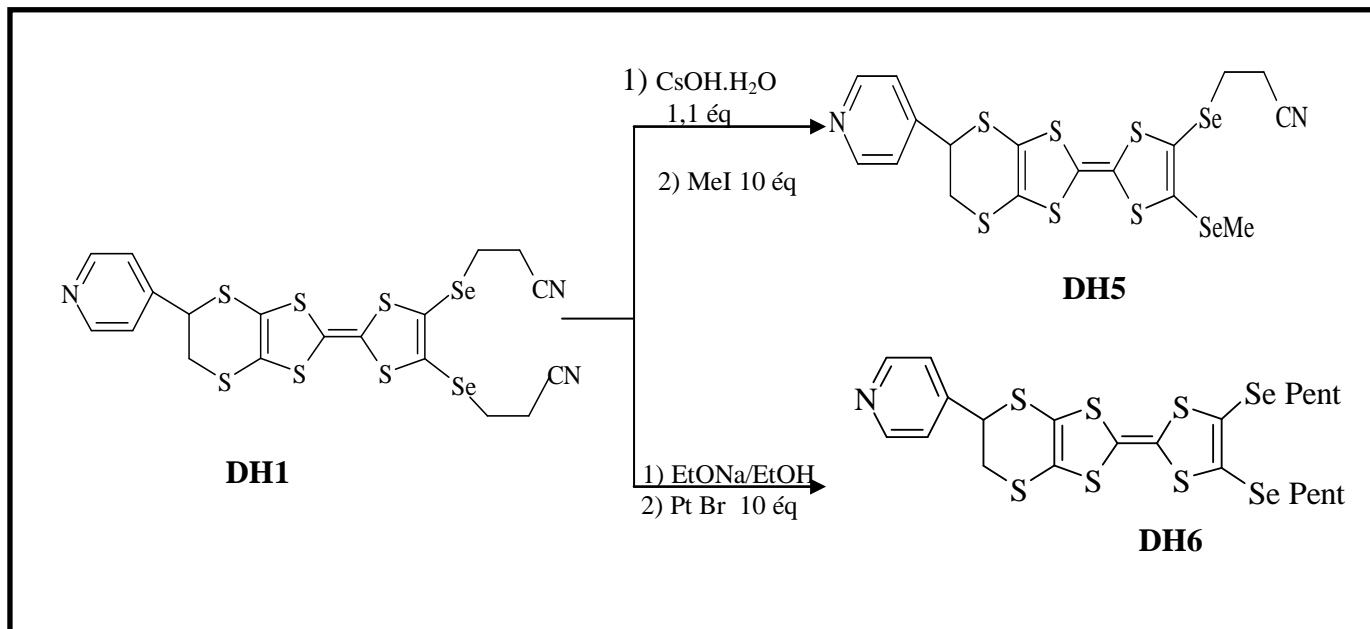


Schéma 13 : Déprotection- alkylation du groupe sélénocynoéthyle.

II- SYNTHESE DES PRECURSEURS :

II-1- SYNTHESE DES 4 ,5-BIS (ALKYLSELENO)-1,3-DITHIOLE-2-THIONES (6-9)

Pour obtenir les thiones **6**, **7,8** et **9**, on fait réagir par substitution nucléophile le pipéridinocarbodithiolate de pipéridinium **1** formé au préalable par action du disulfure de carbone sur la pipéridine sur le bromoacétaldéhyde diméthylacétal en milieu éthanolique à 70°C. Le produit **2** désiré est obtenu avec un bon rendement.

Ce dernier **2** est ensuite déprotégé, cyclisé et déshydraté à 60°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate **3** par addition d'acide hexafluorophorique dilué 65%.

Le composé **3** est alors agité en présence d'hydrogénosulfure de sodium hydraté NaHS, H₂O dans un mélange acétique/ éthanol (1 :1) à température ambiante pendant 20h pour donner la 1,3-dithiole-2-thione **4**.

L'action du diisopropylamide de lithium (LDA) sur la thione **4** dans le THF à -78°C, fournit le sel 4,5-dilithié qui est transformé en disélonate par addition de sélénium élémentaire. Ce disélonate, très sensible à l'air, est isolé avec un rendement de 70% sous forme de complexe zincique stable **5**, après addition de chlorure de zinc et de bromure de tétrabutylammonium (TBA Br).

Après addition du dérivé halogéné approprié dans l'acétonitrile à reflux, le complexe **5** conduit à les thiones **6**, **7,8** et **9** désirées selon le schéma réactionnel suivante

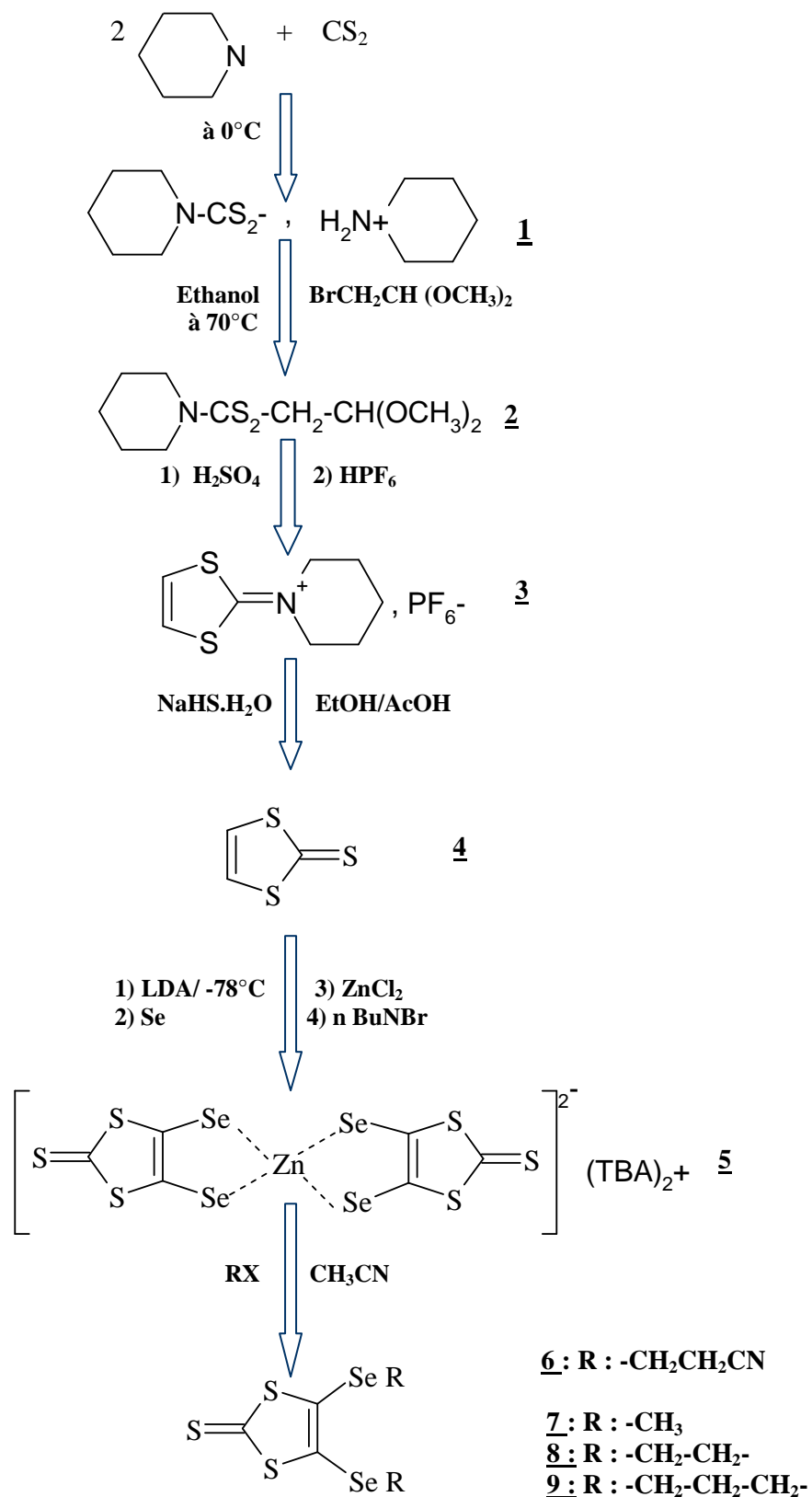


Schéma 14: Séquence réactionnelle des précurseurs sélénié.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux 8 et 9.

Tableau 8: Caractéristiques des composés 2-5.

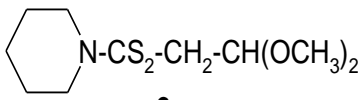
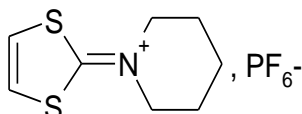
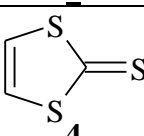
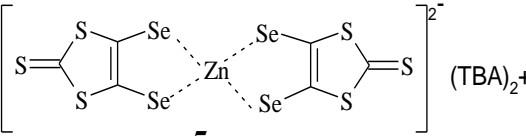
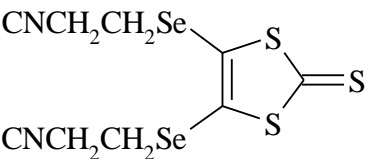
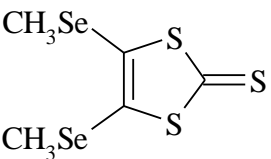
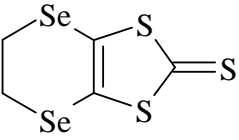
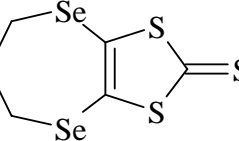
<i>Composé</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm):</i>
 2	75	58	1,65 (m,6H,CH ₂ CH ₂ CH ₂); 3,35 (s, 6H, OCH ₃); 3,5 (d, 2H, CH ₂ S, J=7,0Hz); 4,5 (t,1H,OCH, J=7,0Hz); 4, 05 (m, 4H, CH ₂ N).
 3	77	168	1,60 (m,6H,CH ₂ CH ₂ CH ₂); 3, 80 (m, 4H, NCH ₂); 7, 65 (s, 2H, CH=CH).
 4	72	51	7, 17 (s, 2H).
 5	70	192	/

Tableau 9: Caractéristiques des thiones 6-9.

<i>Composé</i>	<i>Dérivé halogénéRX/ solvant</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm):</i>
 6	Bromo- -prpionitile/ ACN	86	91	2,80 (t, 4H, CH ₂ CN) ; 3,10 (t,4H, CH ₂ Se).
 7	Iodométhane/ ACN	77	104	2,35 (s, 6H, CH ₃ Se).

 <p style="text-align: center;">8</p>	Dibromo éthane/ ACN	78	156-157	3,47 (s, 4H, CH ₂ Se).
 <p style="text-align: center;">9</p>	Dibromo propane/ ACN	48	126-127	2,92 (m, 4H, CH ₂ Se,) ; 2,78 (m, 2H, CH ₂).

II-2- SYNTHÈSE DE 4,5-BIS (CYANOETHYLESELENO)-1,3-DITHIOL-2-ONE :

La conversion de la dithiolthione **6** en dithiolone **10** s'effectue avec un bon rendement (95%) par action de l'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante (schéma 15).

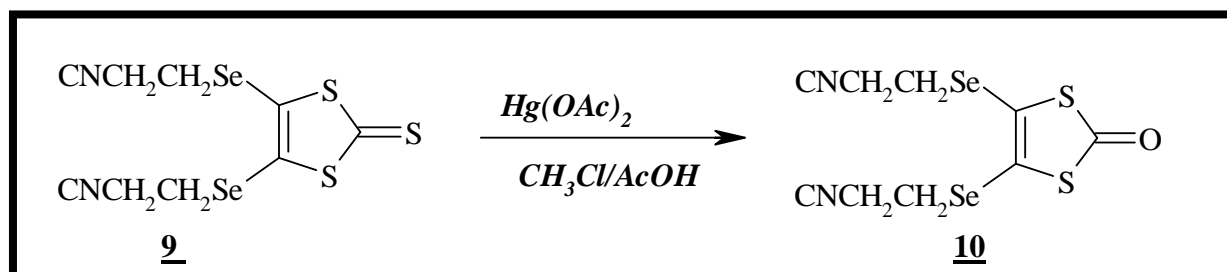


Schéma 15: La conversion : thione **9 –one **10**.**

II-3- SYNTHÈSE DES PRECURSEURS A LIGAND AZOTE ^[104] :

La réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le diméthyleformamide (DMF) conduit à un mélange de 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate de sodium et de trithiocarbonate de sodium. La séparation de ces deux entités est difficile. Elle est réalisée via la complexation des sels de sodium par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium en bis (tétrabutylammonium) bis (2-thioxo-1,3-dithiole -4,5-dithiolato) zincate **11**.

L'oxydation de ce dernier **11** par l'iode fournit l'oligomère trithione (C₃S₅)_x **12**. A 75°C et dans le Dioxane, l'oligomère **12** est transformé à un monomère instable 4,5- dihydro-1,3- dithiole -2, 4,5-trithione. Ce dernier subit une addition diéophile de Diels - Alder

par 4-vinyl pyridine. Cette réaction conduite à la formation immédiate du thione **13**. L'accès au dithiolone **14** se fait aisément par transformation du groupe thiocarbonyle en carbonyle par action de l'acétate mercurique dans le chloroforme à température ambiante (**schéma 16**).

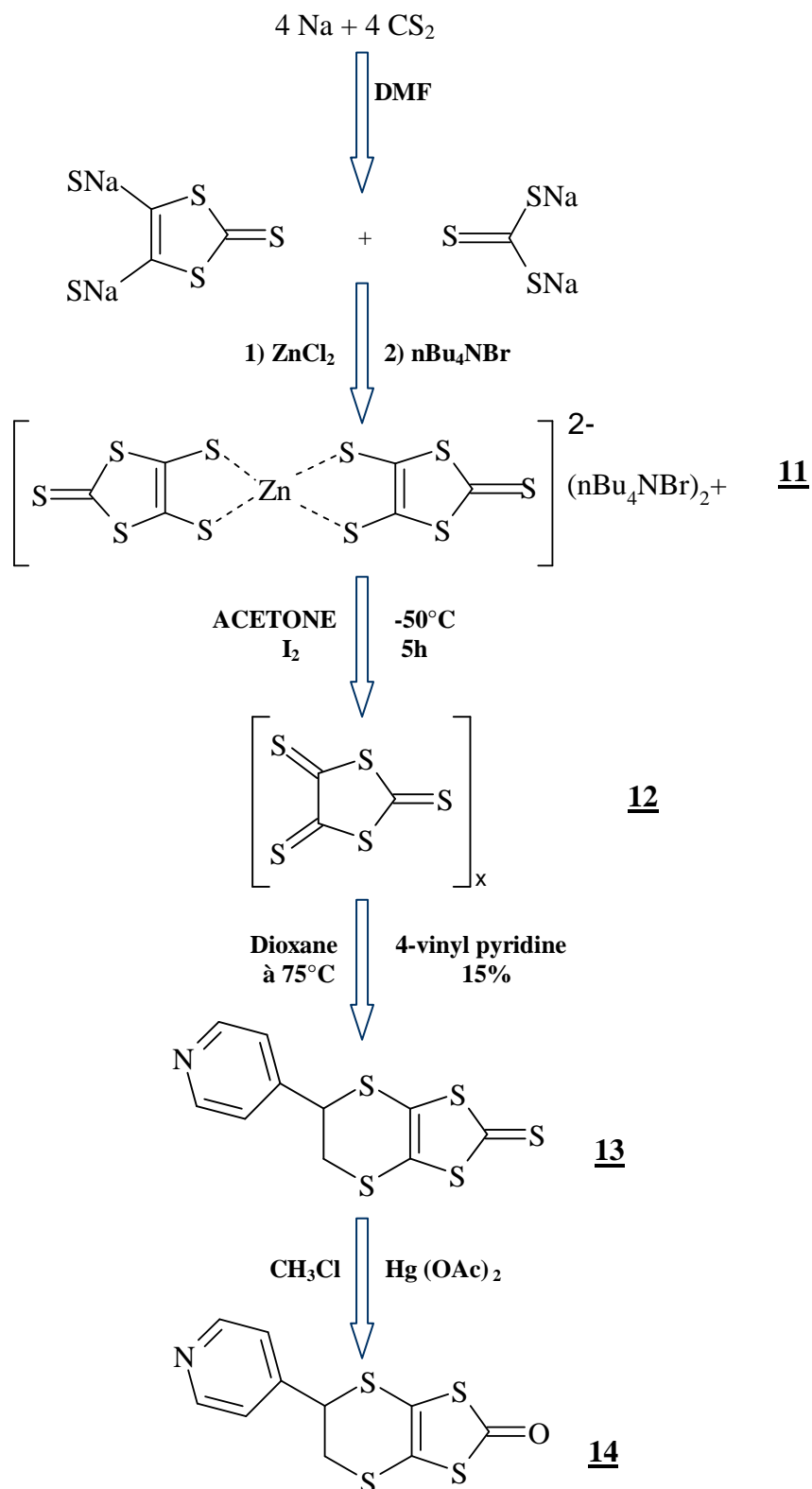
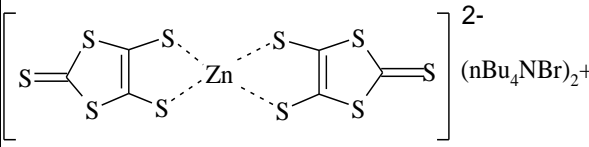
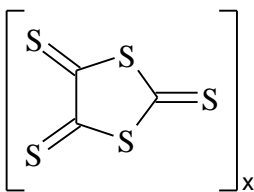
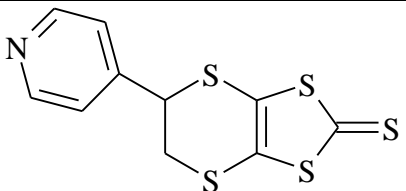
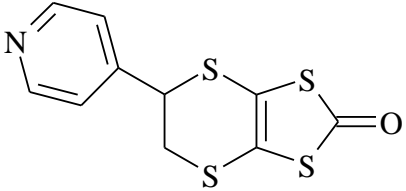


Schéma 16: Séquence réactionnelle des précurseurs à ligand azoté.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10: Caractéristique des produits **11-14**

<i>Composé</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Pf (°c)</i>	<i>RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm):</i>
 <p style="text-align: center;">11</p>	80	128	/
 <p style="text-align: center;">12</p>	/	/	/
 <p style="text-align: center;">13</p>	15	129-131	3,54 (2H, d, J=3,3Hz) ; 4,74 (1H,dd); 7,34 (2H, d, J=5,6Hz) ; 8,67 (2H, d, J=5,6Hz).
 <p style="text-align: center;">14</p>	65	132-133	3,56 (2H,d, J=11,4Hz) ; 4,74 (1H,dd) ; 7,34 (2H, d, J=6,0Hz) ; 8,67 (2H, d, J=6,0Hz).

III- SYNTHÈSE DES TTF CIBLES :

III-1-SYNTHESE DE 4,5-BIS (2-CYANOETHYLSELENO)-4', 5'-(4-PYRIDYL ETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH1) :

Cette molécule (DH1) a été synthétisée par couplage croisé de chalcogénones par l'intermédiaire de dérivé trivalent du phosphore comme indiqué précédemment dans le schéma 12.

➤ Optimisation de la réaction :

Dans un premier lieu, on a réalisé une réaction d'après des données bibliographiques, sous les conditions suivantes :

- ❖ Un couplage réalisé sous azote.
- ❖ Un mélange de deux chalcogénones 4,5-Bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3 –dithiole-2-one et 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione de quantité équimolaire.
- ❖ L'usage de la triisopropyle phosphite comme réactif et solvant en même temps.
- ❖ Un chauffage à 100-120 °C du milieu réactionnel pendant 2h.

Le suivi de cette réaction par CCM indique la formation du produit désiré en faible quantité mais malheureusement difficile à isoler car la formation d'autres produits secondaires et l'élimination de la triisopropyle phosphite est très difficile due à leur point d'ébullition très élevé.

Pour traiter ces problèmes de séparation et évaporation, on a utilisé la triéthyle phosphite et augmenté le nombre d'équivalents de la dithiolone par rapport à la thione. Dans ce cas on obtient le TTF dissymétrique, après la purification, avec un faible rendement ($\leq 10\%$).

On arrive à un problème de rendement, et on remarque que les précurseurs peu solubles soit dans la triisopropyle phosphite ou bien dans la triéthyle phosphite même à chaud. Pour cela, on a changé d'autres paramètres de réaction qui sont :

- ❖ Fixer la température juste au point de changement de couleur du milieu réactionnel pour éviter la dégradation du produit au cours de la réaction.
- ❖ Pour augmenter la solubilité, on a utilisé un mélange de toluène/ triéthyle phosphite.

Dans ce cas, un précipité est apparu, c'est le TTF symétrique (tétracyanoéthylséléno tétrathiafulvalène TCES TTF). Le précipité formé est alors filtré, on ajoute un peu de méthanol au filtrat. Le composé désiré précipite par refroidissement du filtrat à 0°C avec un meilleur rendement 28,5 %.

Donc les conditions opératoires sont :

- ❖ Un couplage réalisé sous azote.
- ❖ Un mélange de deux chalcogénones : 3 équivalents 4,5-Bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3 –dithiole-2-one et un équivalent de 4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione.
- ❖ Un mélange de toluène/ triéthyle phosphite (1/1).
- ❖ Un chauffage à 80°C du milieu réactionnel pendant 2h.

➤ **Caractérisation du produit synthétisé :**

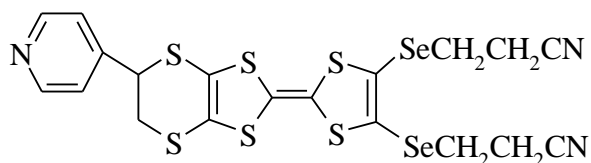
La recristallisation dans l'hexane donne des cristaux orange. Ce produit est caractérisé par les techniques d'analyse classiques suivantes :

RMN ¹H :

Cette méthode d'analyse permet d'indiquer le nombre de proton, les déplacements chimiques, les constantes de couplage....

Le TTF DH1 dans le CDCl₃ donne un spectre (**fig. 32**) composé de :

- ✓ Deux triplets une à **2,90 ppm** pour quatre protons du groupe (**CH₂CN**) et l'autre à **3,11 ppm** pour quatre protons du groupe (**CH₂Se**) (**fig. 33**).
- ✓ Un doublet à **3,44 ppm** pour deux protons du groupe (**éthylènedithio**) et un doublet dédoublé pour un proton du même groupe (**fig. 34**).
- ✓ Un singulet à **7,28 ppm** concerne le solvant CDCl₃ (**fig. 35**).
- ✓ Deux doublets à 7,31ppm et à 8,65ppm pour les quatre protons du groupe pyridine (**fig. 35**).



DH1

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

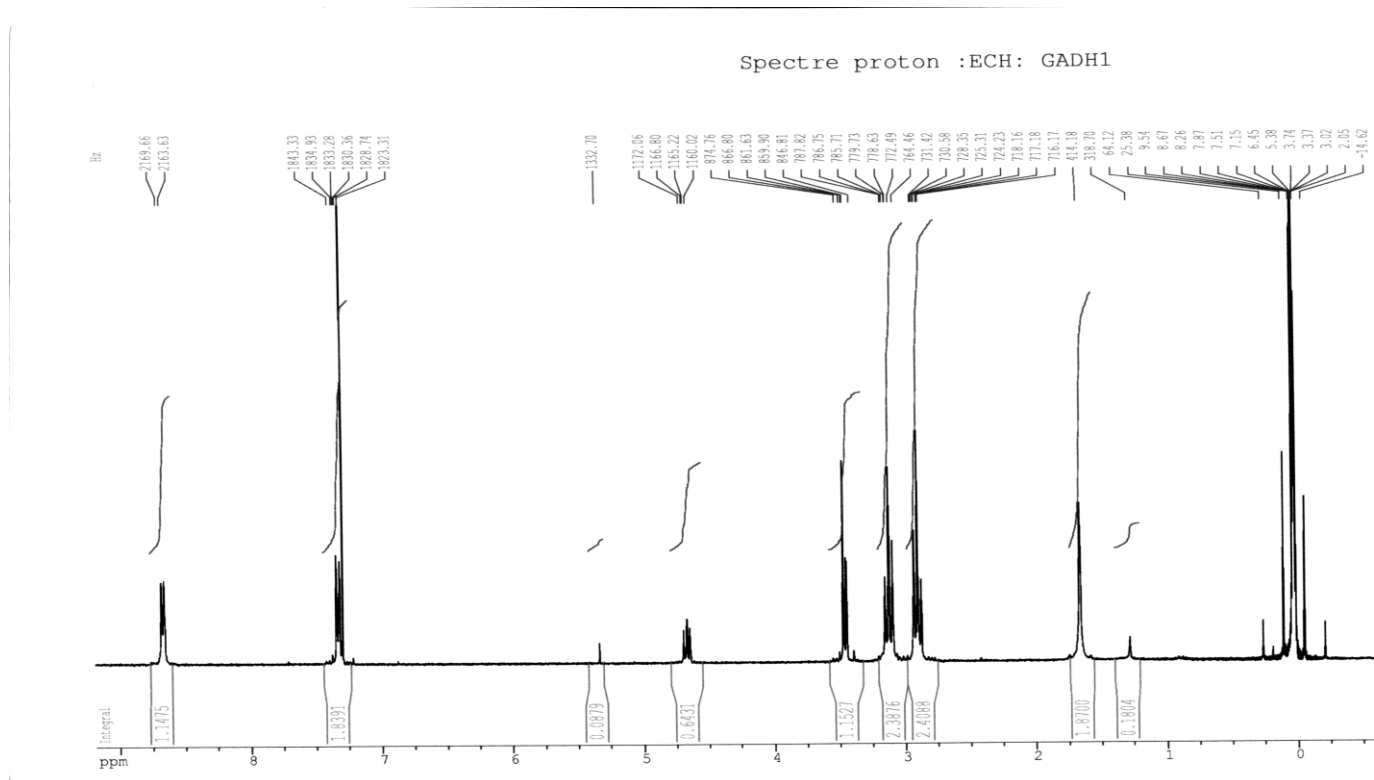


Figure 32 : Spectre RMN ¹H du TTF DH1.

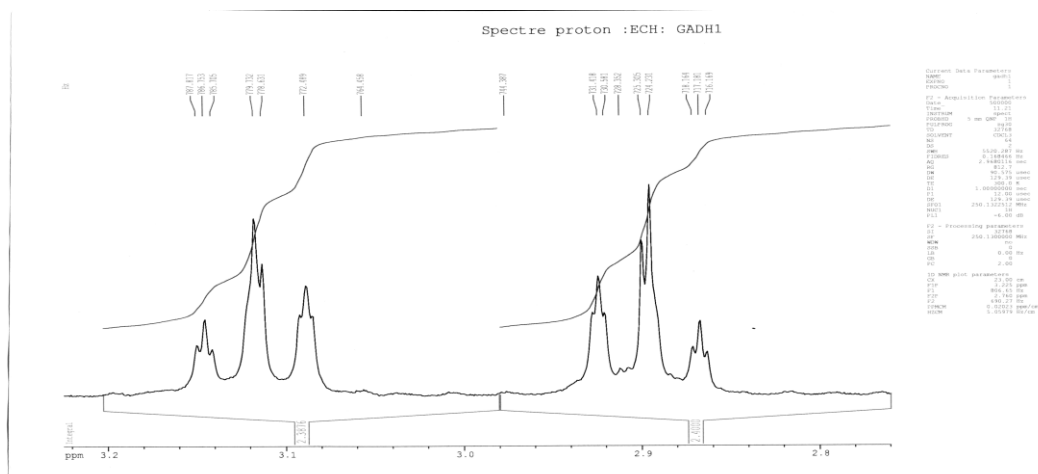


Figure 33 : Les deux triplets du groupe (CH₂CN) et du groupe (CH₂Se).

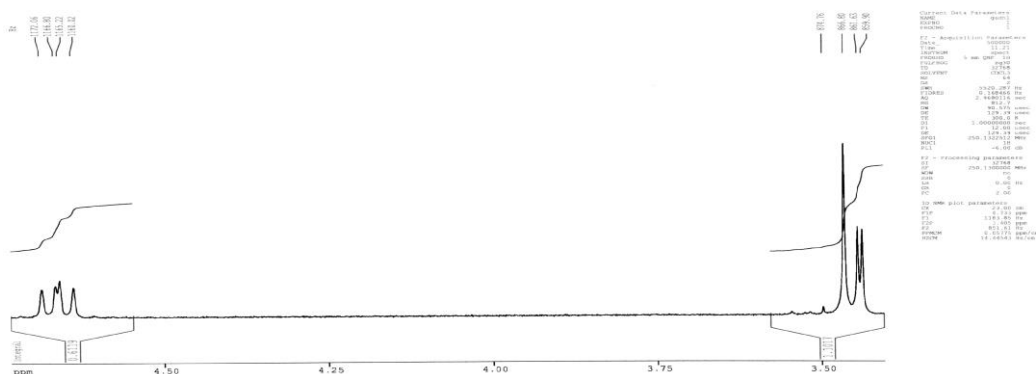


Figure 34 : Les trois protons du groupe (éthylènedithio) (un doublet et un doublet dédoublé).

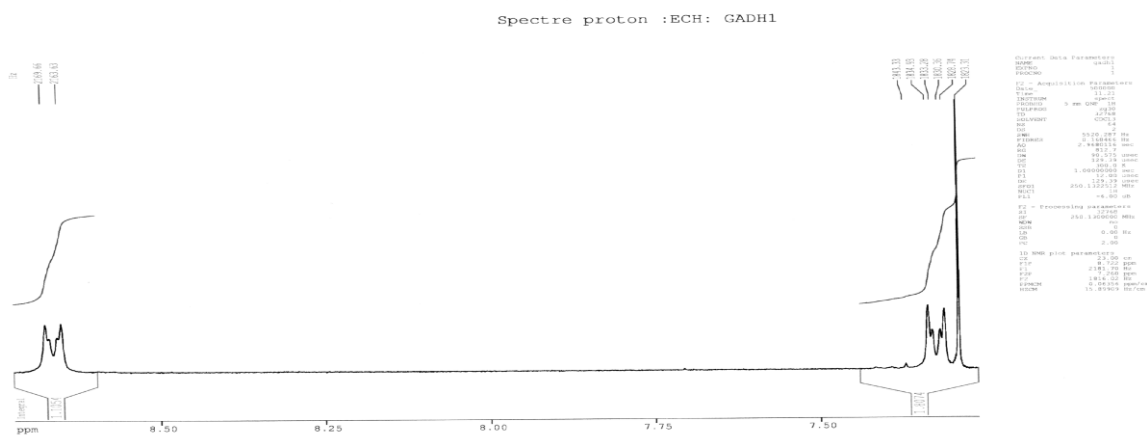


Figure 35 : Les quatre protons du groupe pyridine.

SPECTROMETRIE DE MASSE :

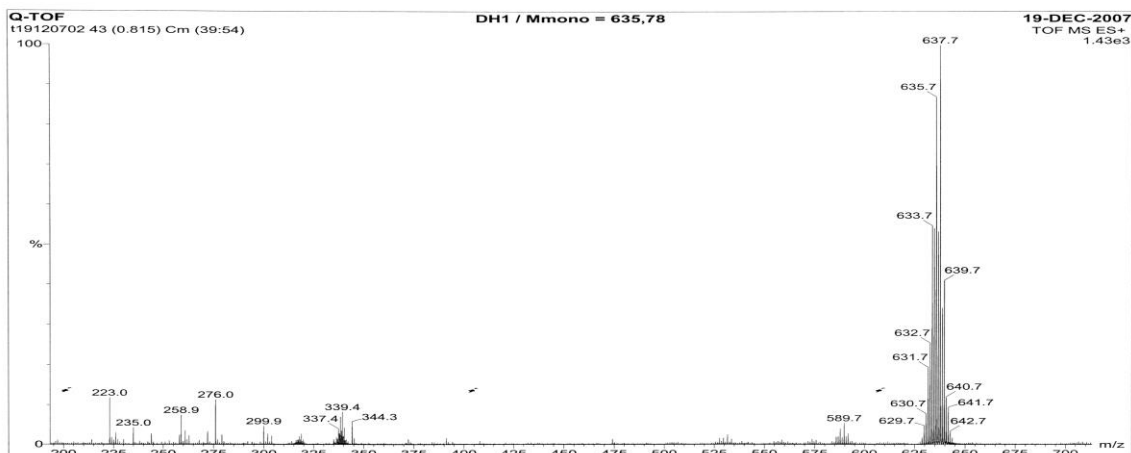


Figure 36 : Spectre de masse de TTF DH1

Le pic moléculaire est caractérisé par un amas isotopique.

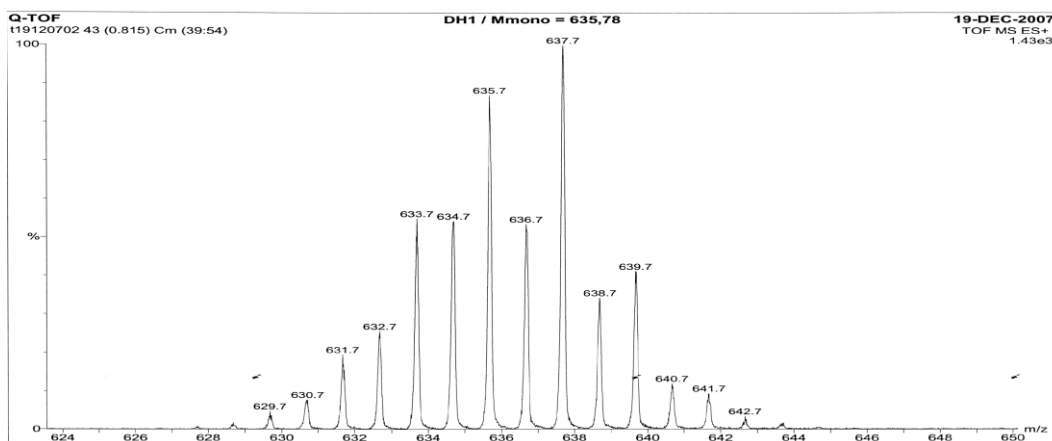


Figure 37 : Amas isotopique du pic moléculaire.

ANALYSE ELEMENTAIRE :

Cette technique a été réalisée au laboratoire du centre des micro analyses, université du Caire –Egypt- et on obtient les résultats suivants :

Calculée % **C 35,90 ; H 2,36 ; N 6,61 .**

Trouvée % **C 35,78 ; H 2,42 ; N 6,60 .**

ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE :

De nombreux essais de cristallisation ont permis dans ce cas d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour permettre de déterminer leur structure cristalline par diffraction des rayons X.

Les cristaux du composé DH1 ont été isolés sous forme d'aiguilles fines. Le schéma ORTEP de ces cristaux est représenté sur la figure suivante :

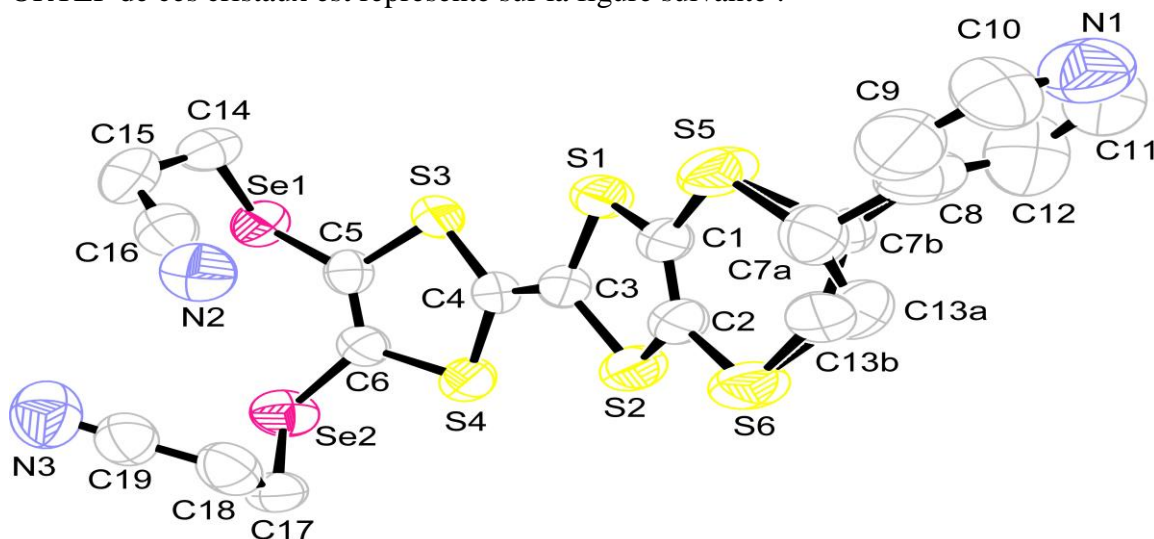


Figure 38 : Présentation ORTEP du donneur DH1.

Les données cristallographiques sont regroupées sur le tableau 11 (voir annexe).

Tableau 11: Données cristallographiques de TTF synthétisé (DH1).

Formule	C₁₉H₁₅N₃S₆Se₂
M (g/mol)	635,62
T (K)	293 (2)
Radiation, λ (Å°)	0,71069
Système cristalin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 1/a
a (Å°)	11,7537 (4)
b (Å°)	8,8809(3)
c (Å°)	23,6602 (5)
α (deg)	90,00
β (deg)	98,269 (2)
γ (deg)	90,00
V (Å³)	2444,06 (13)
Z	4
d max (g.cm⁻³)	0,846

- Ces analyses RMN ¹H, spectrométrie de masse, analyse élémentaire, et diffraction par rayon X peuvent nous confirmer la structure du TTF DH1.

III-2-SYNTHESE DE 4,5-BIS (ALKYLSELENO)-4', 5'-(4-PYRIDYL ETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH2 ; DH3 ; DH4) :

Comme indiqué sur le schéma12, les donneurs (DH2 ; DH3 ; DH4) ont été synthétisés par couplage croisé de deux chalcogénones un équivalent de thiolone 4, 5-(4-pyridylethylènedithio)-1, 3-dithiole-2-one et deux ou trois équivalents des thiones correspondent 4, 5-diméthylséléno-1, 3-dithiole-2-thione ; 4, 5-Ethylènediséléno-1, 3-dithiole-2-thione;et 4, 5-propylènediséléno-1, 3-dithiole-2-thione , avec des rendements variables par l'intermédiaire la triéthyle phosphite .

III-3-SYNTHESE DE 4-(2-CYANOETHYLSELENO)-5-METHYLSELENO-4', 5'-(4-PYRIDYLETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH5) :

La stratégie suivie (schéma 17), pour accéder à cette molécule (DH5), débute par la monodéprotection d'un TTF (DH1) dans le DMF anhydre suite à l'addition goutte à goutte de 1,1 équivalent d'hydroxyde de césium mono hydraté placé en solution dans le méthanol. Après 15 minutes d'agitation , le TTF monothiolate résultant, instable à l'air, est directement traité sous azote, par 10 équivalents d'agent alkylant monohalogéné (Iodométhane) pour conduire sélectivement, après deux heures de réaction, au TTF(DH5) attendu.

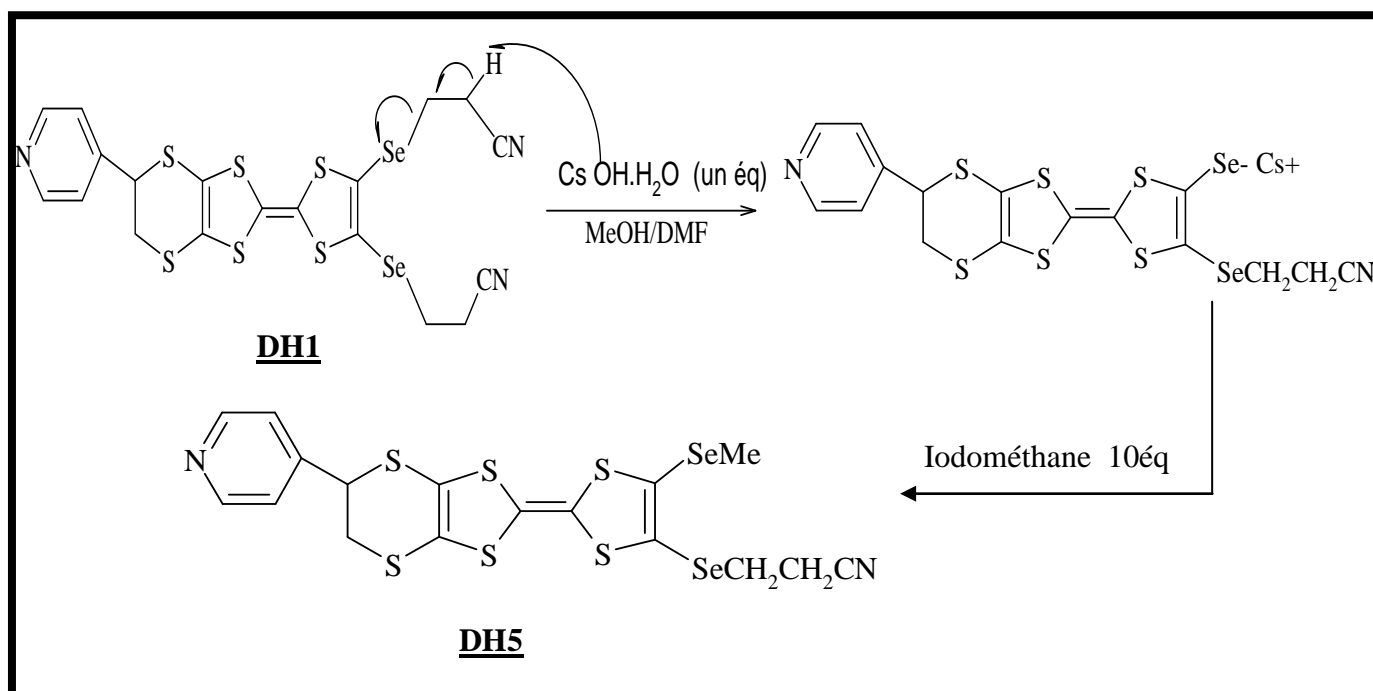


Schéma 17: Réaction de monodéprotection et alkylation de DH1

III-4-SYNTHESE DE 4,5-BIS (PENTYLSELENO)-4', 5'-(4-PYRIDYL ETHYLENEDITHIO) TETRATHIAFULVALENE (DH6) :

L'obtention de TTF(DH6) repose sur la double déprotection des deux fonctions sélénolates via l'élimination des deux groupes cyanoéthyles de TTF (DH1) à l'aide de (6) équivalent d'éthanolate de sodium dans l'éthanol à température ambiante .les disélénolates réagissent ensuite in situ avec le bromopentane pour donner le composé DH6.

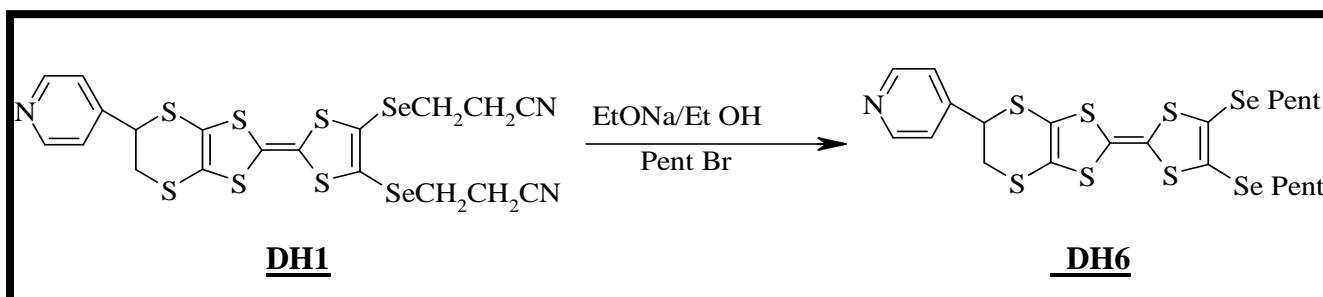
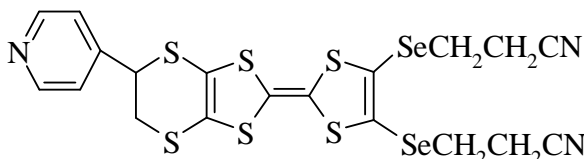
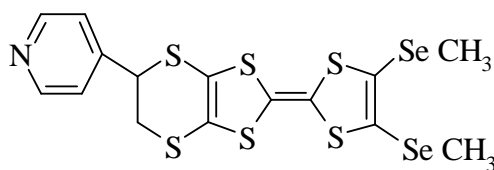
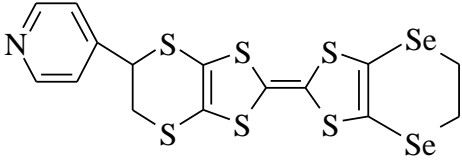
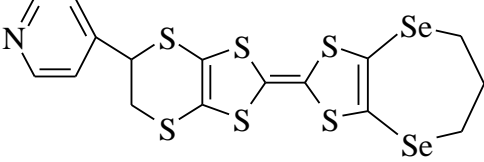
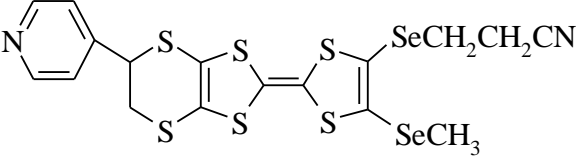
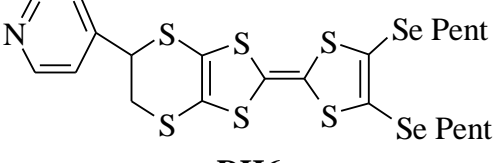


Schéma 18: Réaction de double déprotection et alkylation de DH1.

Les aspects morphologiques, les rendements, les points de fusion, et les déplacements chimiques des TTF synthétisés sont reportés dans le tableau 12.

Tableau 12: Caractéristique des TTF synthétisés (DH1-6).

<i>TTF synthétisé</i>	<i>Aspect</i>	<i>Rdt (%)</i>	<i>Pf (°c)</i>	<i>RMN¹ H (CDCl₃) (δ ppm)</i>
 DH1 C₁₉H₁₅N₃S₆Se₂ M=635,78 g/mol.	Aiguilles orange	28,5	126,5	2,90 (t, 4H, CH ₂ CN) ; 3,11 (t, 4H, CH ₂ Se) ; 3,44 (d, 2H) ; 4,65 (dd, 1H) ; 7,31 (d, 2H) ; 8,65 (d, 2H)
 DH2 C₁₅H₁₃NS₆Se₂ M=557,7 g/mol.	Cristaux jaunes marron	30	131,5	1,27 (s, 6H, CH ₃ Se) ; 3,43 (d, 2H) ; 4,64 (dd, 1H) ; 7,31 (d, 2H) ; 8,64 (d, 2H)

 <p style="text-align: center;">DH3 $C_{15}H_{11}NS_6Se_2$. M=555,57 g/mol.</p>	Poudre jaune	10	165	3, 40 (s, 4H, CH ₂ Se). 3,44 (d, 2H) ; 4,65 (dd, 1H) ; 7,31 (d, 2H) ; 8,65 (d, 2H).
 <p style="text-align: center;">DH4 $C_{16}H_{13}NS_6Se_2$. M=569 g/mol.</p>	Poudre marron	20	168,3	2,92 (m, 4H, CH ₂ Se); 2,78 (m, 2H, CH ₂) ; 3,44 (d, 2H) ; 4,65 (dd, 1H) ; 7,31 (d, 2H) ; 8,65 (d, 2H).
 <p style="text-align: center;">DH5 $C_{17}H_{14}N_2S_6Se_2$. M= 596 g/mol.</p>	Poudre rouge foncé	10,5	127	1,27 (s, 6H, CH ₃ Se) ; 2,90 (t, 2H, CH ₂ CN) ; 3,11 (t, 2H, CH ₃ Se) 3,44 (d, 2H) ; 4,65 (dd, 1H) ; 7,30 (d, 2H) ; 8,64 (d, 2H).
 <p style="text-align: center;">DH6 $C_{23}H_{29}NS_6Se_2$. M= 683 g/mol.</p>	huile	/	/	0,88 (t, 6H, CH ₃); 1,34 (m, 12H, CH ₂) 1,57 (t, 4H, CH ₂ Se) 3,44 (d, 2H,) ; 4,65 (dd, 1H) ; 7,31 (d, 2H) ; 8,65 (d, 2H).

CHAPITRE 3 :

ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET PREPARATION DES MATERIAUX

A BASE DE TTF SYNTHETISE

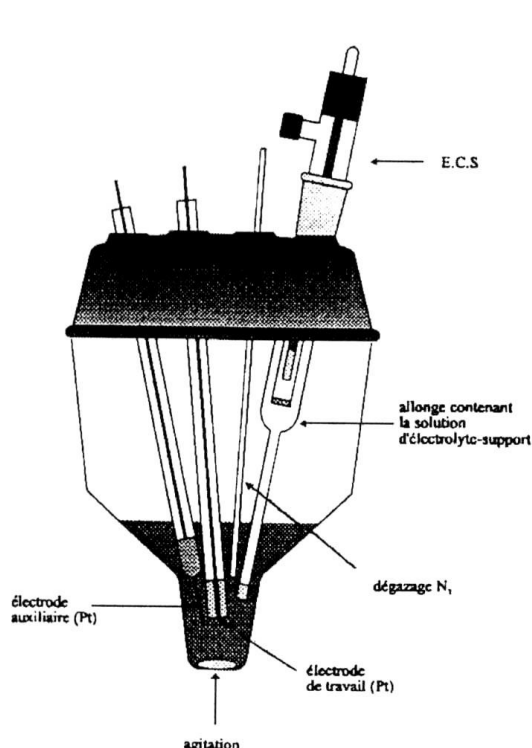
I- ETUDE ELECTROCHIMIQUE :

Afin de vérifier que les nouveaux donneurs préparés étaient susceptibles de s'oxyder aisément pour pouvoir donner des matériaux conducteurs, l'étude de leur pouvoir réducteur en solution a été réalisée par une technique dite la voltammétrie cyclique. Cette technique doit permettre de contrôler la stabilité des états d'oxydation atteints (réversibilité des systèmes redox et dans ce cas détermination des potentiels de demi vague).

I-1- GENERALITES SUR LA METHODE :

La voltammétrie cyclique consiste à enregistrer les courbes $i = f(E)$ donnant l'intensité du courant en fonction d'un potentiel appliqué (E) sur une électrode fixe. Pour les mesures, on utilise une cellule électrochimique à trois électrodes (**fig. 39**) :

- 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

VC : Voltammétrie cyclique

Figure 39 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimique.

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié (CH₂Cl₂, CH₃CN, THF,...) contenant un large excès d'électrolyte. Cet électrolyte permet d'assurer la conductibilité de la solution. Il s'agit, en général, d'un sel d'ammonium quaternaire tel que Bu₄N⁺X⁻ [avec X= ClO₄, PF₆, BF₄ etc....]. Le solvant utilisé doit à la fois dissoudre l'électrolyte support et le composé étudié.

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 où le produit s'oxyde et se réduit. On observe alors des pics dus aux différents processus d'oxydoréduction. 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 ^[105] (fig. 40) 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 (E¹_{ox}, E²_{ox}) et de réduction (réversibilité : E¹_{red}, E²_{red}) à partir desquels les potentiels de demi vague E¹_{1/2} et E²_{1/2} peuvent être déduits.

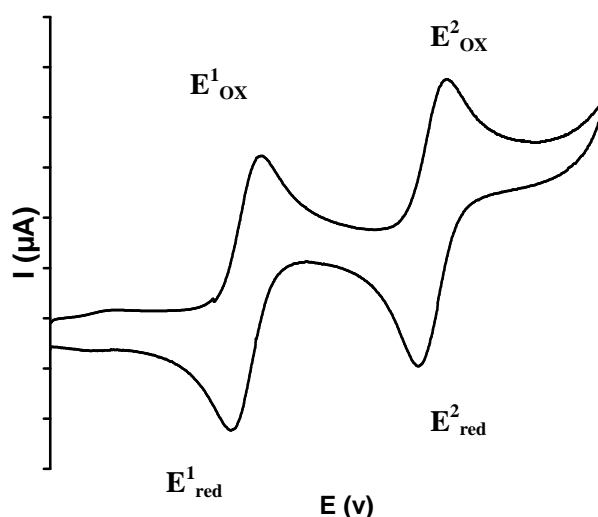
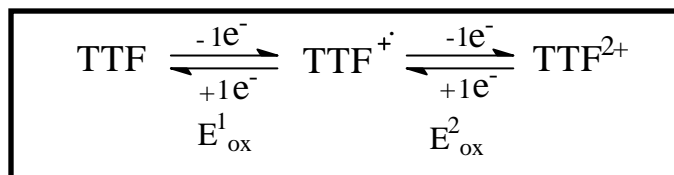


Figure 40 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF

Le courant d'oxydation ou de réduction est donné par l'équation de Sevcik-Randles

$$i = k \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D \cdot v^{1/2} \cdot c$$

i : intensité

A : surface de l'électrode

n : nombre d'électrons échangés

v : vitesse de balayage

c : concentration de l'espèce électroactive.

k : coefficient dépendant des unités choisies

En appelant E_{ox} et E_{red} les valeurs d'oxydation et de réduction (Figure 40), la théorie prévoit l'équation suivante pour un processus réversible à n électrons ^[106] :

$$E = |E_{ox} - E_{red}| = \frac{0,06}{n}$$

A noter que plus le noyau TTF sera substitué par des groupements donneurs d'électrons, plus ces potentiels (positifs) seront faibles et le donneur TTF facilement oxydable.

Enfin, il est à noter aussi que les mesures des potentiels dépendent des conditions opératoires telles que la concentration en TTF, la nature du solvant, celle de l'électrolyte support ^[107] et la nature des électrodes. C'est pourquoi, pour permettre de comparer les donneurs d'une même série toutes les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions.

II- 2- RESULTAT ET DISCUSSION :

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

- ❖ **Solvant** : CH_2Cl_2 .
- ❖ **Electrolyte support** : nBu_4PF_6 (0,1M).
- ❖ **Electrode de travail et contre électrode** : en platine.
- ❖ **Electrode de référence**: ECS.
- ❖ **Vitesse de balayage** : 100 mVs^{-1} .

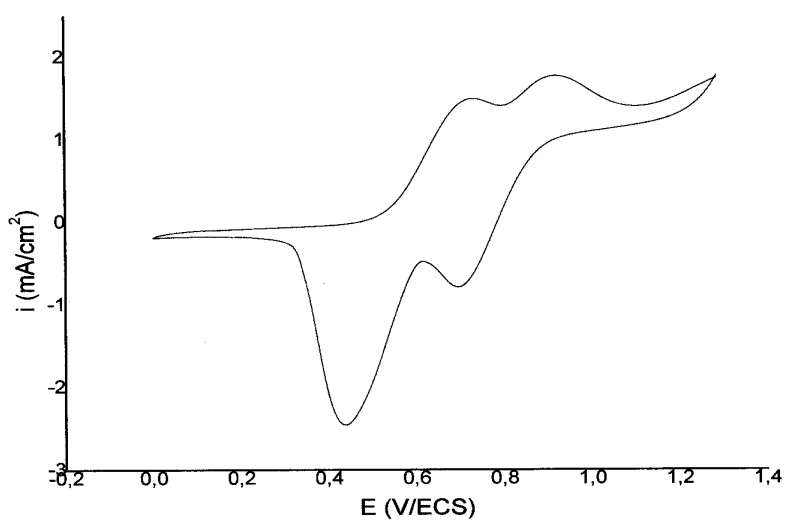


Figure 41: Voltammogramme de TTF (DH1) avec une vitesse de balayage 50 mVs^{-1} .

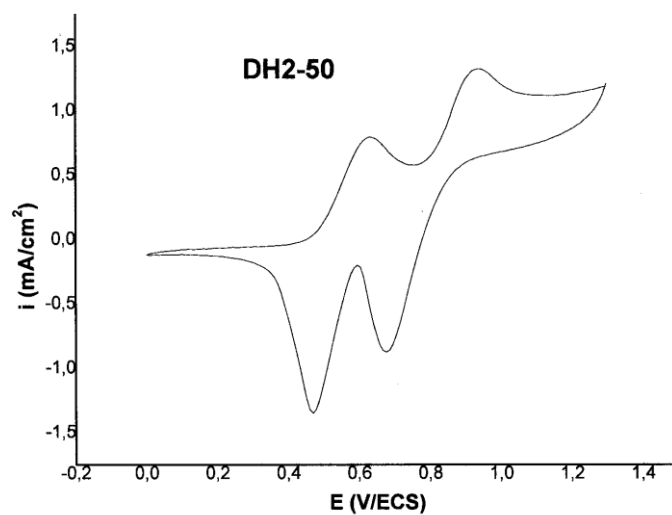
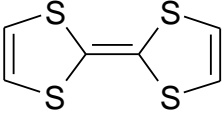
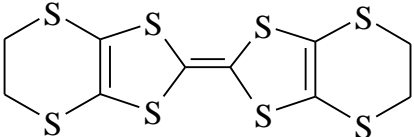
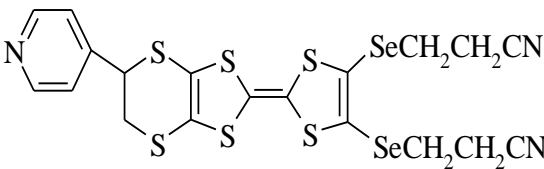
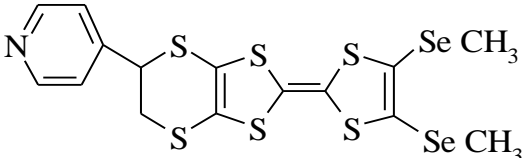


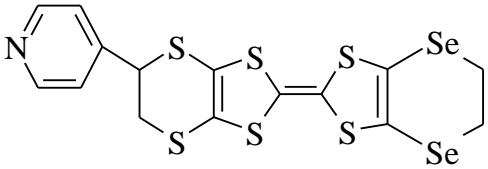
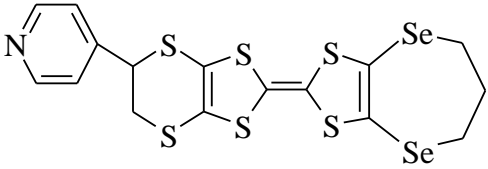
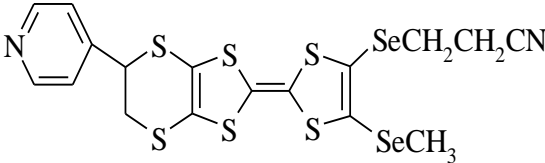
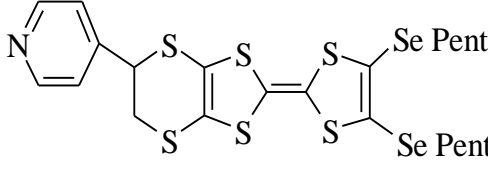
Figure 42: Voltammogramme de TTF (DH2) avec une vitesse de balayage 50 mVs^{-1} .

Comme prévu, le profil d'oxydation de tous les composés (**fig. 41 ,42**) (comme exemples), observé par voltammétrie cyclique, montre deux vagues d'oxydation à un électron chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical à E_{ox}^1 et d'un dication à E_{ox}^2 .

Les potentiels d'oxydation E_{ox}^1 et E_{ox}^2 obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau 13, ainsi que les valeurs du tétrathiafulvalène (TTF) et du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) pris comme références.

Tableau 13: Potentiel d'oxydation (V) des TTF synthétisés (DH1-6).

<i>Donneur - π</i>	E_{ox}^1 (V)	E_{ox}^2 (V)	ΔE_{ox} (V)
 TTF	0,62	0,89	0,27
 BEDT-TTF	0,55	0,96	0,41
 DH1	0,74	0,95	0,21
 DH2	0,62	0,94	0,32

 <p style="text-align: center;"><u>DH3</u></p>	0,60	0,80	0,20
 <p style="text-align: center;"><u>DH4</u></p>	0,63	0,93	0,30
 <p style="text-align: center;"><u>DH5</u></p>	0,67	0,94	0,27
 <p style="text-align: center;"><u>DH6</u></p>	0,68	0,96	0,28

- ❖ Comme prévu, le profil d'oxydation de tous les composés, observé par voltammétrie cyclique, montre deux vagues d'oxydation à un électron chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical à E_{ox}^1 et d'un dication à E_{ox}^2 .
- ❖ On remarque que la nature des substituants influence légèrement le caractère donneur des TTF préparés.
- ❖ Malgré l'influence de substituants électroattracteurs, la majorité des TTF synthétisés demeurent d'excellents donneurs. Notamment, si on compare leurs potentiels d'oxydation avec ceux du TTF et du BEDT-TTF. Ceci suggère que ces dérivés sont de bons candidats pour l'élaboration de matériaux conducteurs.

II- PREPARATION DES COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE C.T.C :

II -1- CHOIX DU SYSTEME DONNEUR – ACCEPTEUR :

Pour éviter l'oxydation totale ou nulle du donneur d'un C.T.C et obtenir un transfert de charge partiel, il faudrait que les deux molécules (**D** et **A**) qui forment le matériau aient des pouvoirs donneur et accepteur modérés. Ceci a été quantifié par Wheland et ses collaborateurs^[108] qui ont proposé une différence entre le premier potentiel d'oxydation du donneur $\{E_{1/2}^1(D)\}$ et le premier potentiel de réduction de l'accepteur $\{E_{1/2}^1(A)\}$ inférieur à 0,25 volts.

Soit :

$$E_{1/2}^1(A) - E_{1/2}^1(D) < 0,25 \text{ V}$$

Avec $0,1\text{V} < E_{1/2}^1(D) < 0,4\text{V}$ et $-0,02\text{v} < E_{1/2}^1(A) < 0,35\text{V}$.

I-1-1- Le donneur :

Pour favoriser un empilement régulier de type séparé des entités donneurs d'électron, les molécules doivent être relativement planes et engendrer un encombrement limité^[109].

L'oxydation des donneurs $-\pi$ se fait selon le schéma suivant :

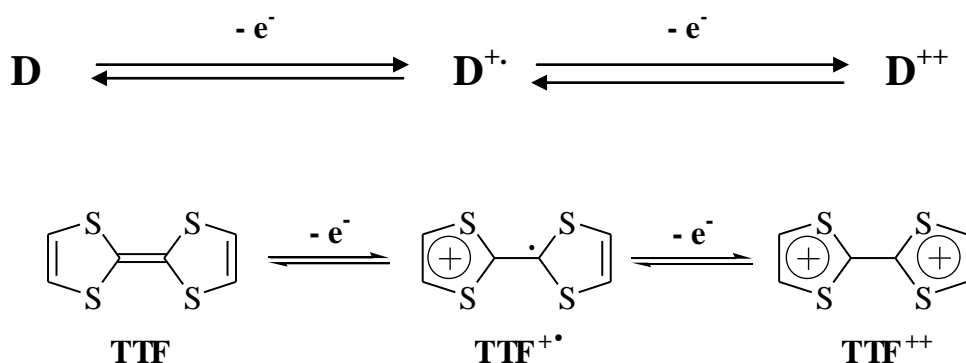


Schéma 19 : L'oxydation du donneur $-\pi$

I-1-2- L'accepteur (TCNQ) :

La molécule de TCNQ^[110] possède en effet des caractéristiques électroniques et structurales favorables à la formation de complexes de transfert de charge conducteurs. Il est tout d'abord un accepteur d'électron $-\pi$ présentant deux systèmes redox réversibles (schéma 20).

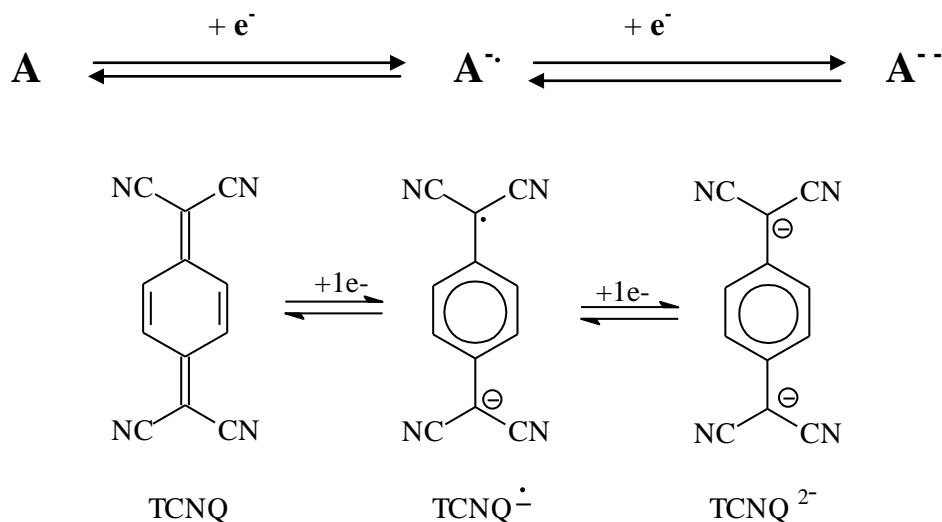


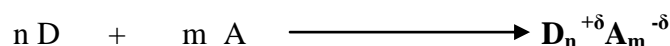
Schéma 20 : La réduction d'un accepteur (TCNQ)

De plus, 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 de type TTF-TCNQ résultants.

II -2- PREPARATION DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE (CTC) :

II-2-1- Définition des CTC :

Ce sont des entités stables qui résultent d'un transfert d'électron entre un donneur **D** riche en électron π , tel que le TTF, et un accepteur **A** pauvre en électron π . la réaction d'oxydoréduction entre le donneur D (réducteur) et l'accepteur A (oxydant) qui génère le complexe peut être représentée par l'équation suivante :



II-2-2- Préparation des CTC :

La préparation de ces complexe se fait généralement parla double décomposition, la réaction à l'état solide, la cristallogenèse, ou la synthèse directe. Cette dernière (la plus utilisée) est basée sur une réaction d'oxydoréduction entre le donneur et l'accepteur.

Les deux constituants pris en quantité équimolaire sont dissous séparément dans le solvant à ébullition. Les deux solutions chaudes sont alors rapidement mélangées pour former le complexe qui apparaît généralement sous forme de poudre après refroidissement. Les solvants utilisés dans nos synthèses sont l'acétonitrile, le dichlorométhane.

L'aspect des matériaux préparés à partir de nos donneurs est décrit dans le tableau14 suivant :

Tableau 14: Les CTC obtenus à partir de nos donneurs

<i>Complexe avec TCNQ</i>	<i>Aspect morphologique</i>
DH1-TCNQ	Poudre noire
DH2-TCNQ	Poudre noire
DH3-TCNQ	Pas de matériau
DH4-TCNQ	Poudre noire
DH5-TCNQ	Pas de matériau
DH6-TCNQ	Pas de matériau

L'examen de ces résultats montre que les donneurs synthétisés ont conduit, avec le TCNQ, à la formation de solides sous forme de poudres noires.

II -3- DES COMPLEXES AVEC LE CUIVRE METAL DE TRANSITION :

L'un de notre objectif était d'obtenir des matériaux conducteurs magnétiques avec ces précurseurs TTF à ligands azotés. Ceci grâce à la capacité des unités TTF à donner des sels conducteurs et à celle des ligands azotées de se complexer avec les métaux de transition.

Nous avons choisi le TTF DH1 pour les raisons suivantes :

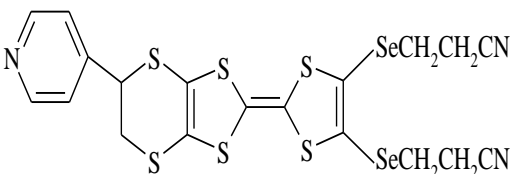
- ❖ La pureté de TTF obtenu.
- ❖ L'obtention de ce TTF sous forme de cristaux.
- ❖ Le donneur porte deux groupements nitrile (CN) et un groupement pyridine.
- ❖ Leur quantité était suffisante pour tenter plusieurs essais.

Pour réaliser ces réactions d'oxydation- complexation à partir de ce donneur, nous avons utilisé comme sels de cuivre, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d'une part et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ d'autre part ,car ces sels de cuivre avaient été employés dans la littérature ^[111-114] pour leur capacité d'oxydation et de complexation.

Pour effectuer la synthèse de ces complexes, nous avons, comme indiquait les données de la littérature ^[115-116], utilisé différentes conditions opératoires en faisant notamment varier la nature du solvant et le nombre d'équivalents des deux réactants : DH1 et le sel de cuivre.

Le tableau 15 présente les résultats des différents essais de formation de sels réalisés.

Tableau 15: Les sels de cuivre obtenus à partir de DH1

DONNEUR DH1	SEL DE CUIVRE		RESULTATS
 <p style="text-align: center;">(1éq)</p>	CuCl₂, 2H₂O (1éq)		Poudre noire
	CuCl₂, 2H₂O (1/5 éq)	P*	Poudre noire
		f*	Poudre marron
CuNO₃, X H₂O (1/5 éq)	P*	Poudre verte	

* p : précipité ; f : filtrat.

On observe que le TTF DH1 a bien conduit aux complexes visés. Malheureusement, tous ces complexes sont des poudres.

III. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE À (T) 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).

C'est sur des échantillons monocristallins que les mesures de la conductivité du matériau sont effectuées dans les meilleures conditions, donc la conductivité dépend de la direction du champ électrique par rapport aux axes du cristal.

Généralement, l'axe de croissance du cristal, qui correspond à l'axe d'empilement des molécules, est celui de plus grande conductivité.

Cependant, en absence d'échantillons monocristallins, les mesures sont effectuées sur des barreaux de poudre comprimée. On détermine alors une valeur de conductivité moyenne approchée de chaque sel. Rappelons que l'expérience a montré qu'un barreau de poudre compactée est généralement dix fois moins conducteur qu'un monocristal.

On utilise la méthode des mesures à « deux contacts » (**fig.43**)

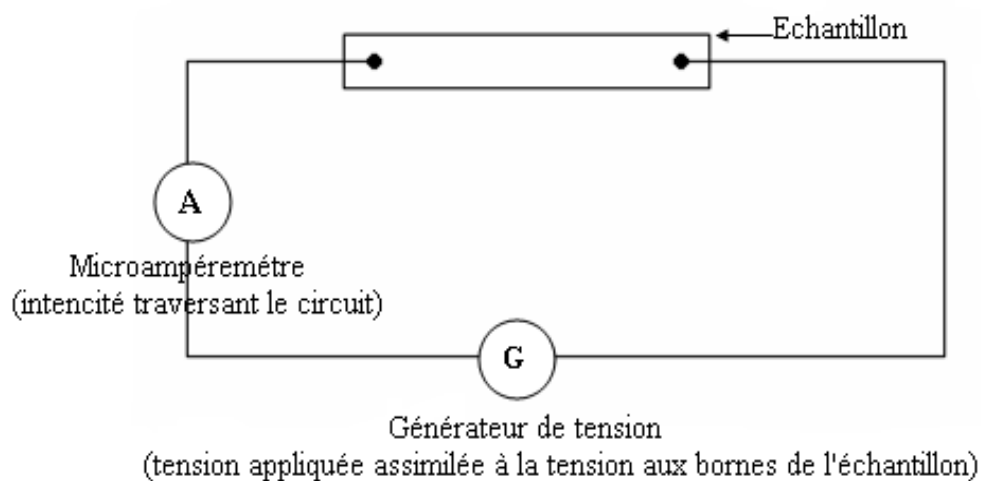


Figure 43 : Montage de mesure de conductivité à deux contacts.

III-1- EXPOSE DES RESULTATS :

Les résultats des mesures de conductivité sont rassemblés dans le tableau 16 suivant :

Tableau 16: Les valeurs de conductivité des matériaux préparés.

matériaux	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
DH1-TCNQ	$7 \cdot 10^{-2}$
DH2-TCNQ	$7,3 \cdot 10^{-2}$
DH4-TCNQ	$2,8 \cdot 10^{-6}$

On observe que tous les trois complexes de transfert de charge présentent des conductivités faibles comprises entre 10^{-2} et $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces valeurs indiquent un caractère semi-conducteur pour DH1-TCNQ et DH2-TCNQ et un caractère isolant pour DH4-TCNQ. Au vu de ces résultats électriques, nous n'avons pour l'instant aucune certitude quant aux causes exactes ces caractères.

A fin de compléter cette étude de conductivité, nous allons évaluer les taux de transfert de charge des différents complexes.

III-2-EVALUATION DU TAUX DE TRANSFERT DE CHARGE (ρ) À PARTIR DE LA METHODE DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) :

E. Fanghanel^[118] et J. S. Chappell^[119] ont montré qu'il était possible de déterminer le taux de transfert de charge (ρ) des complexes de type TTF-TCNQ grâce à la spectroscopie infrarouge. Ces auteurs ont mis en évidence l'existence d'une relation linéaire entre la fréquence de vibration du groupe (CN) de TCNQ et son degré d'ionicté et par conséquent du taux de transfert de charge (ρ) du complexe à transfert de charge C. T. C.

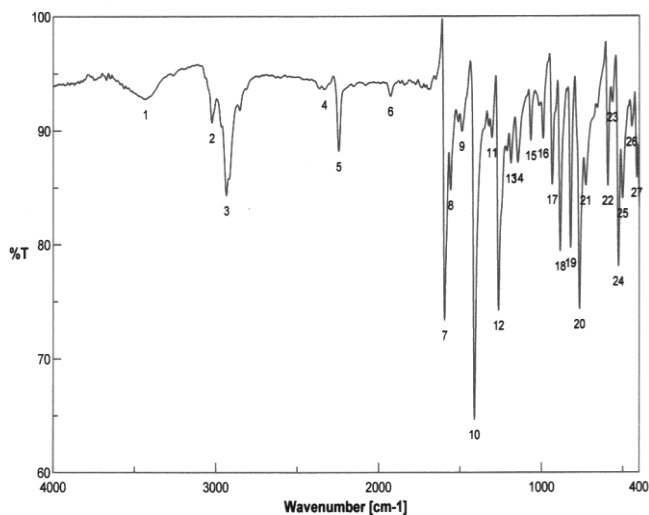
A noter qu'à partir des composés de référence (tableau 17) dont on connaît à la fois la fréquence de vibration du groupe (CN) et le taux de transfert de charge (ρ), il est possible de tracer une droite $\nu_{\text{CN}} = f(\rho)$ ^[118,119] (fig. 47).

Tableau 17: Fréquence de vibration ν_{CN} et le taux de transfert de charge (ρ) des composés de référence.

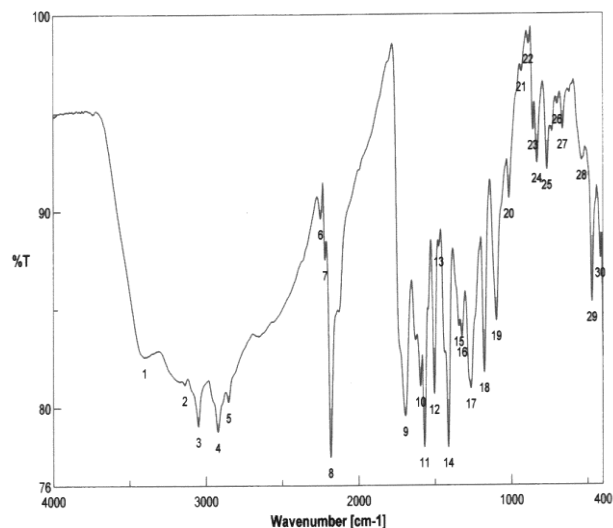
Complexe C. T. C	ν_{CN} (cm^{-1})	ρ ($e^-/\text{molécule}$)
TCNQ	2227	0
TTF-TCNQ	2204	0,59
HMTTF-TCNQ	2195	0,72
TCNQ ⁻ , K ⁺	2183	1

Selon les spectres IR (réalisés au laboratoire du centre des micro analyses, université du Caire –Egypt-) des différents complexes préparés nous avons pu déterminer la valeur de la vibration du groupe (CN) comme suit :

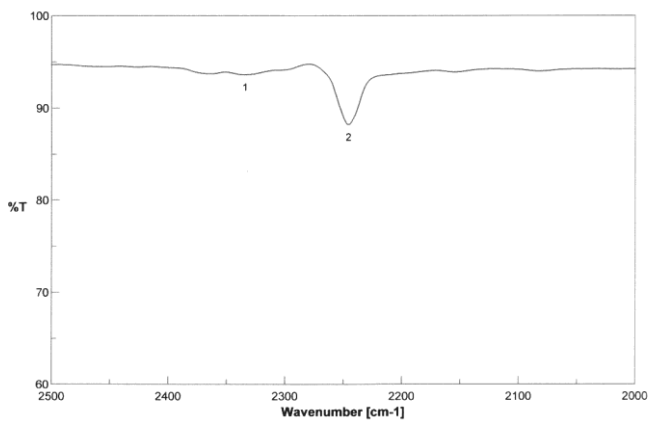
a)



b)



c)



d)

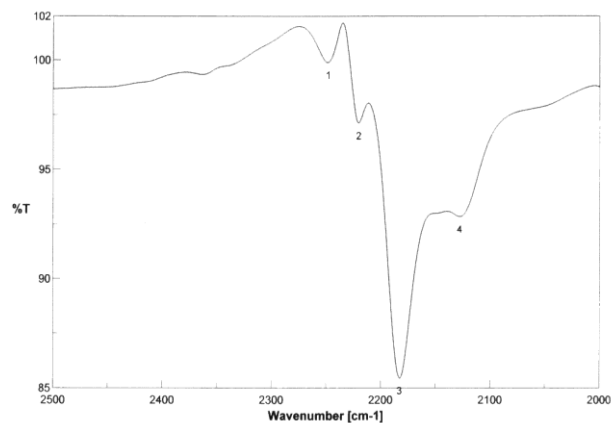


Figure 44:

a) : Spectre IR du donneur DH1 dans le domaine (400-4000) cm⁻¹.

b) : Spectre IR du matériau DH1 -TCNQ dans le domaine (400-4000) cm⁻¹.

c) : Extension de la zone (2000-2500) cm⁻¹ du donneur DH1.

d) : Extension de la zone (2000-2500) cm⁻¹ du matériau DH1 –TCNQ.

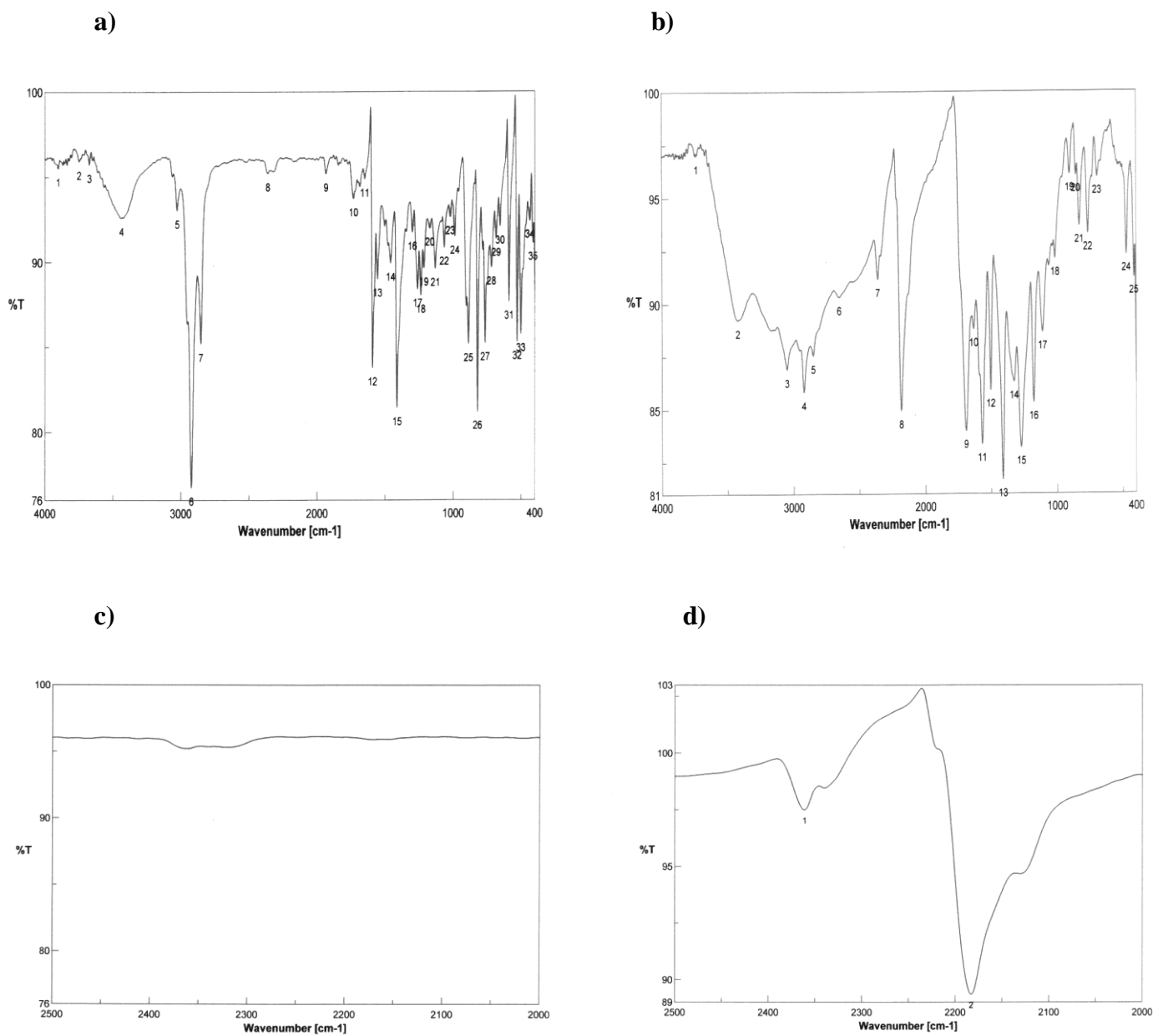


Figure 45:

a) : Spectre IR du donneur DH2 dans le domaine (400-4000) cm^{-1} .

b) : Spectre IR du matériau DH2 -TCNQ dans le domaine (400-4000) cm^{-1} .

c) : Extension de la zone (2000-2500) cm^{-1} du donneur DH2.

d) : Extension de la zone (2000-2500) cm^{-1} du matériau DH2 -TCNQ.

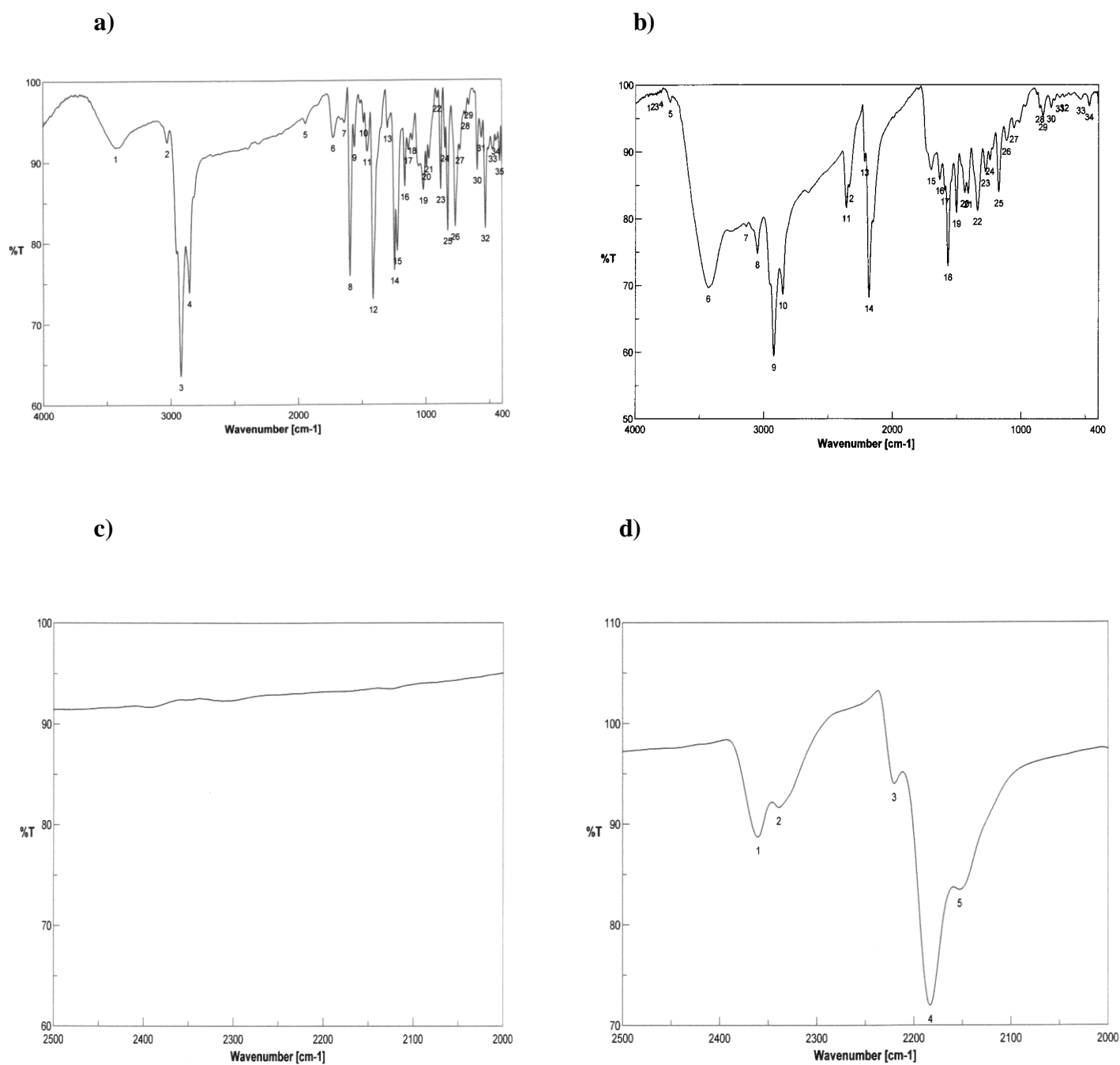


Figure 46:

a) : Spectre IR du donneur DH4 dans le domaine (400-4000) cm^{-1} .

b) : Spectre IR du matériau DH4 -TCNQ dans le domaine (400-4000) cm^{-1} .

c) : Extension de la zone (2000-2500) cm^{-1} du donneur DH4.

d) : Extension de la zone (2000-2500) cm^{-1} du matériau DH4 -TCNQ.

A partir de ces spectres IR on peut déterminer les valeurs de la vibration du groupe (CN) au sein de nos matériaux résultants :

Tableau 18: Fréquence de vibration ν_{CN} des matériaux élaborés.

<i>Complexe C. T. C</i>	$\nu_{CN} (cm^{-1})$
DH1-TCNQ	2220.63
DH2-TCNQ	2183,02
DH4-TCNQ	2220.63

A partir de ces résultats on peut tracer la droite $\nu_{CN} = f(\rho)$ (fig. 47). Donc, on peut aussi déterminer une valeur approximative du taux de transfert de charge de chaque matériau (tableau 19).

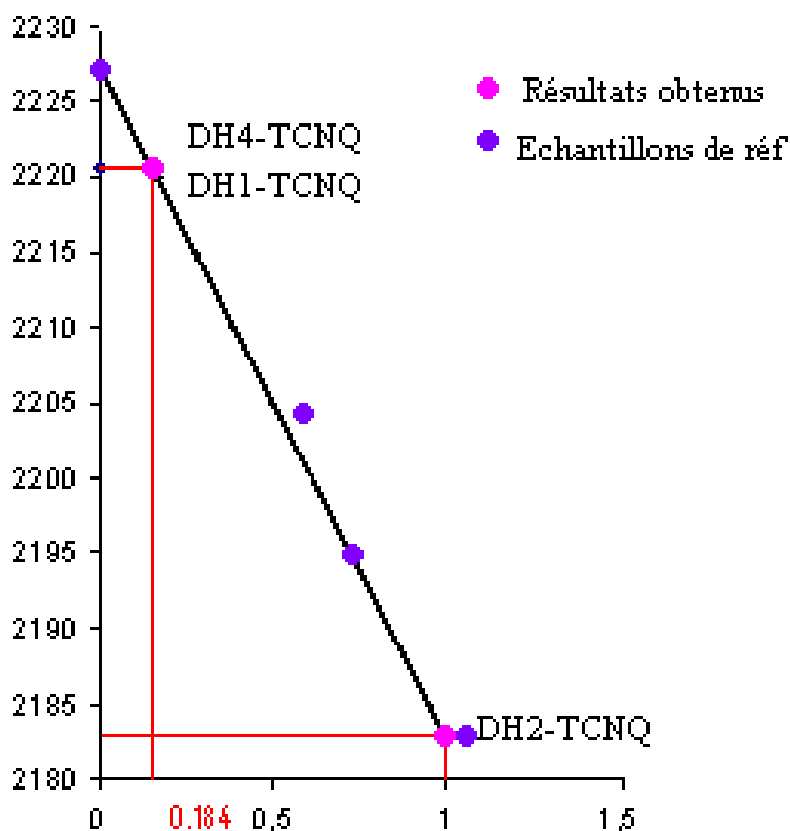


Figure 47: Fréquence de vibration du groupe (CN) en fonction du taux de transfert de charge (ρ)

Tableau 19: Fréquence de vibration ν_{CN} et le taux de transfert de charge (ρ) des complexes préparés.

<i>Complexe C. T. C</i>	$\nu_{CN} (cm^{-1})$	$\rho (e^- /molécule)$
DH1-TCNQ	2220.63	0,184
DH2-TCNQ	2183,02	1,00
DH4-TCNQ	2220.63	0,184

En analysant ces résultats, on constate que les matériaux DH1-TCNQ et DH4-TCNQ présentent un degré de charge faible ($\rho = 0,184$). Donc, ces matériaux sont semi-conducteur et isolant respectivement. Le complexe DH2-TCNQ a un taux de transfert de charge total ce qui explique leur caractère semi-conducteur.

III-3-LA STOECHIOMETRIE DU MATERIAU DH4-TCNQ À PARTIR D'UNE ANALYSE ELEMENTAIRE :

D'après le pourcentage trouvé des atomes du complexe de transfert de charge DH4-TCNQ (C% 47,9 ; H% 4,2 ; N% 10,44) et le pourcentage calculé théoriquement (C% 46,9 ; H% 2,2 ; N% 11,2), on peut suggérer que le matériau obtenu est de stoechiométrie 2/3 c'est-à-dire (TTF₂TCNQ₃).

CONCLUSION GENERALE

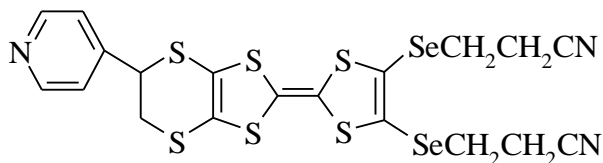
Conclusion générale

Dans ce travail sur les matériaux organiques à propriétés physiques spécifiques notre contribution porte tout d'abord sur la synthèse de nouveaux donneurs à base de TTF originaux fonctionnalisés et riches en hétéroatomes. Elle porte ensuite sur la préparation et la caractérisation de divers types de matériaux avec notamment l'obtention de nouveaux solides de type : complexe de transfert de charge, complexes de coordination du cuivre (II).

Après une étude bibliographique des critères électroniques et structuraux favorables à la formation de matériaux à propriétés électriques (chapitre 1), nous avons dans le chapitre 2 sélectionné puis synthétisé des précurseurs nécessaires à l'obtention des TTF dont les caractéristiques semblaient pouvoir permettre l'accès aux propriétés physiques visées dans les solides résultants.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les deux stratégies de synthèse utilisées pour accéder à nos molécules cibles : la première concerne le couplage croisé (DH1, DH2, DH3, DH4) et l'autre concerne la déprotection –alkylation du TTF DH1 pour obtenir les deux TTF DH5 et DH6.

Des essais d'évaporation lente dans différents solvants nous ont permis, dans le cas de TTF DH1, d'obtenir des monocristaux avec ce type de molécules et de réaliser leur étude structurale.



DH1

Le caractère électrodonneur et la stabilité des états d'oxydation (réversibilité) des nouveaux précurseurs synthétisés, ont été déterminés par l'étude électrochimique de ces composés. Pour cela, nous avons employé, comme méthode d'analyse, la voltammétrie cyclique qui fournit de façon plus précise les potentiels d'oxydation en permettant de distinguer des vagues d'oxydation très proches par voltammétrie cyclique.

Conclusion générale

Concernant la partie des matériaux, le troisième chapitre de ce travail est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux issus de précurseurs obtenus.

Dans un premier temps, nous avons préparé les complexes de transfert de charge en associant des précurseurs TTF avec le TCNQ et les complexant avec les sels de cuivre (II) employés dans la littérature pour leur capacité d'oxydation et de complexation.

Le TTF DH1 a bien conduit aux complexes avec le cuivre (II). Malheureusement, tous ces complexes sont des poudres.

L'étude des complexes DH1-TCNQ, DH2-TCNQ et DH4-TCNQ par la méthode spectroscopique infrarouge (IR) indique que les matériaux DH1-TCNQ et DH4-TCNQ présentent un taux de transfert de charge partiel faible mais le DH2-TCNQ a un taux de transfert de charge total.

Enfin, les mesures de conductivité électrique à température ambiante de tous les matériaux obtenus ont été réalisées, pour tout les cas, sur poudre compactée. On constate que les complexes DH1-TCNQ et DH2-TCNQ présentent des conductivités permettant de les classer dans le domaine des semi-conducteurs, mais le complexe DH4-TCNQ est un isolant.

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES :

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 250 (250 MHz) et AC 400 (400 MHz)

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré étant indiqué entre parenthèse : Chloroforme (CDCl_3), Diméthylsulfoxyde (CD_3SOCD_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 Hertz.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse réalisés **FAB+** ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL JMS-DX 300.

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 .

Spectrométrie infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jasco FT/IR 460 à transformée de fourrier.

Points de fusion :

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

Analyse élémentaire

Les microanalyses (AE) ont été effectuées au laboratoire du centre de microanalyse université CAIRE –EGYPT-. Ils ont été enregistrés à l'aide d'un appareil ELEMENTAR VARIO EL III, C , H, N, S analyser.

Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostat **EG&G MODEL 237A**.

Obtention des solvants anhydres

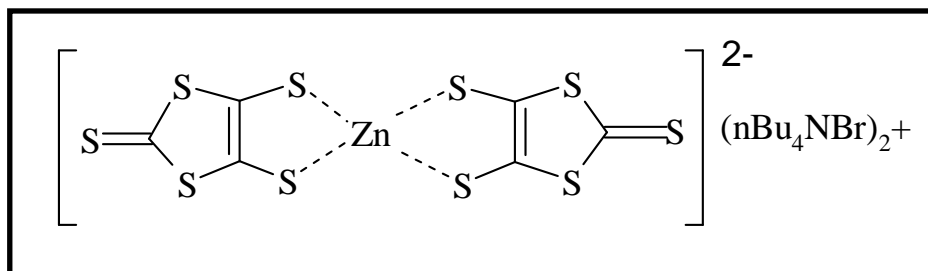
THF : distillation sur Na/benzophénone

CH₂Cl₂ : distillation sur P₂O₅

Acétonitrile : distillation sur P₂O₅

DMF : distillation sur CaH₂ puis Na/benzophénone

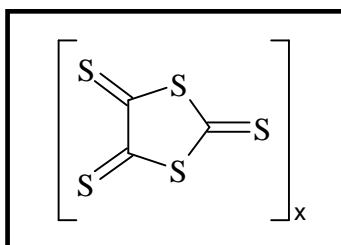
Toluène : distillation sur Na/benzophénone

SYNTHESE DES ENTITES DE DEPART :**Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc (01)**

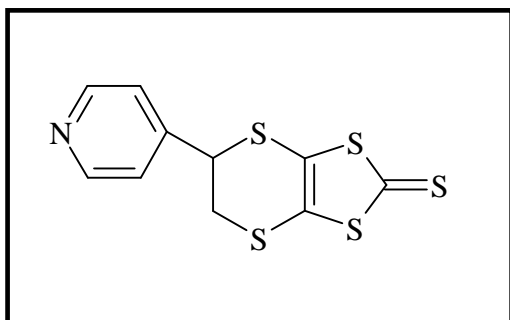
Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on fait dégazer 200 ml de CS₂. Puis on ajoute 23g de sodium coupé en petits morceaux. On ajoute ensuite au goutte à goutte 300ml de diméthylformamide (DMF). La solution vire au rouge. On plonge le ballon dans un bain d'eau à 35-40°C, ce qui porte la solution à reflux et la maintient ainsi 2h. Puis on laisse le mélange sous agitation pendant deux jours à température ambiante.

Dans un premier temps le sodium qui n'a pas réagi est alors détruit par ajout du méthanol. On évapore ensuite la solution à l'évaporateur rotatif pour obtenir une huile épaisse.

Dans un deuxième temps on verse une solution de 20g de ZnCl₂ (0,15mole) préalablement dissout dans 200ml de solution ammoniacale à 25%, suivi d'une solution de 97g de bromure de tétrabutylammonium TBABr (0,30mol) dans 300ml de méthanol. Un précipité rouge, stable à l'air, apparaît immédiatement. Enfin, la solution est laissée une nuit à -18°C. On filtre et on lave le produit à l'isopropanol froid et l'éther froid. Pour purifier on dissout le produit obtenu dans 2L d'acétone puis on filtre, on réduit la solution à 800 ml par évaporation et on ajoute 800 ml d'isopropanol. La solution résultante est laissée cristalliser à -18°C. On lave finalement le précipité formé à l'isopropanol froid et à l'éther froid. Le rendement obtenu est 80%.

4,5-dihydro-1,3-dithiol-2, 4, 5-trithone. (02)

On dissout 36g de complexe de zinc (01) dans 250 ml d'acétone dégazé. On refroidit la solution à -50°C et on ajoute au goutte à goutte 26g d'iode dissout dans 400 ml d'éthanol. L'oligomère apparaît sous forme de précipité jaune. On laisse le mélange remonter à température ambiante puis on filtre et on lave à l'éthanol et à l'acétone (18g).

4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione. (03)

C₁₀H₇NS₅
Cristaux jaunes
Pf : 129-131°C
Rdt : 15%

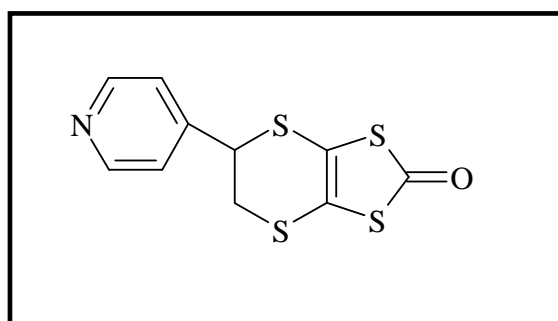
On ajoute 2,1 ml de 4-vinylpyridine à une suspension de 3,4 g de (C₃S₅)_x (02) dans 30 ml de Dioxane. Puis on chauffe à 75°C pendant une heure et demie. Après filtration à chaud, on lave le précipité récupéré avec du dichlorométhane (3*20 ml). Puis on traite le filtrat obtenu avec du charbon actif. Après filtration on évapore la solution résultante. On obtient alors un précipité jaune. La recristallisation effectuée dans un mélange de CH₂Cl₂ et CH₃CN (3 : 1) donne des cristaux jaunes de pureté suffisante pour la prochaine étape.

RMN¹ H (CDCl₃) (δ ppm) : 3,54(d, 2H, J=3,3Hz) ; 4,74(dd, 1H) ; 7,34(d, 2H, J=5,6Hz) ;

8,67(d, 2H, J=5,6Hz).

v_{max} (KBr)/Cm⁻¹ : 1595, 1559, 1488 et 1064.

SM m/z (FAB+): 302(M⁺)

4, 5-(4-pyridylethylènedithio)-1, 3-dithiole-2-one. (04)

C₁₀H₇NOS₄
Cristaux blancs
Pf : 132-133°C
Rdt : 83%

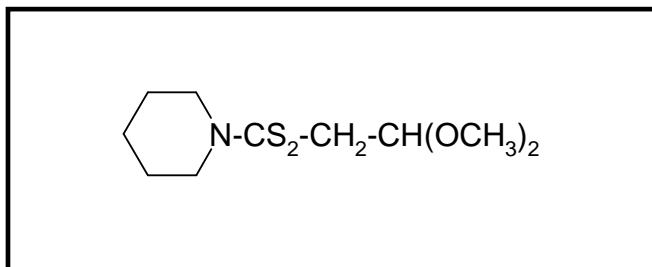
On dissout 1 g de **4,5-(4-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione (03)** dans 50 ml de **chloroforme CH₃Cl**, puis on ajoute de 3 g de **Hg (OAc)₂ (9,6mmol)**. La solution est maintenue agitée pendant **30 minutes**. Une fois la solution filtrée, le filtrat est lavé à l'eau, avec une **solution ammoniacale 2N** et ensuite à l'eau. On sèche sur **Na₂SO₄** et enfin on évapore la solution résultante. La recristallisation du précipité obtenu se fait dans l'acétonitile.

$RMN^1 H$ ($CDCl_3$) (δppm) : 3,56(d, 2H, J=11,4Hz) ; 4,74(dd, 1H) ; 7,34(d, 2H, J=6,0Hz) ;

ν_{max} (KBr)/ Cm^{-1} : 8,67(d, 2H, J=6,0Hz).
1671, 1625,1597 et 1504.

SM m/z (FAB+): 286(M^+)

(2,2-Diméthoxyéthyl)-N, N- pentaméthylènedithiocarbamate (05).



Pf: 58°C
Poudre beige clair
Rdt=82%

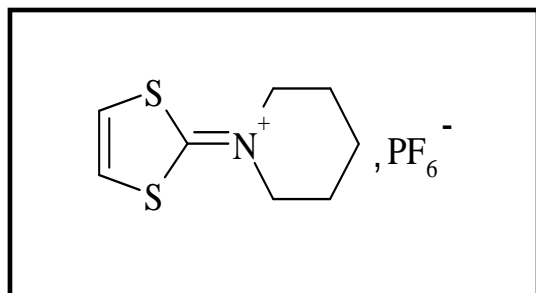
Dans un erlenmeyer rodé de 250 ml, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et renfermant 15,8 ml (0,08 mole) de pipéridine, on ajoute goutte à goutte à 0°C et sous agitation 4,8 ml (0,08mole) de sulfure de carbone. On constate alors un dégagement de fumée et la formation d'un précipité blanchâtre de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.

Ce précipité est dissous dans 150 ml d'éthanol à reflux de façon à obtenir une solution jaune limpide. On ajoute alors goutte à goutte et toujours à reflux 13,6g (0,08mole) de bromoacétaldéhydediméthylacétale. Après 18h de réaction, le solide obtenu après évaporation de l'éthanol est traité à l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium anhydre avant d'être évaporée.

Le produit brut ainsi isolé est recristallisé dans l'hexane. On obtient alors le (2,2-Diméthoxyéthyl)-N, N- pentaméthylènedithiocarbamate (05) (m= 16,4g, Rdt=82%) sous forme d'une poudre beige clair.

$RMN^1 H$ ($CDCl_3$) (δppm): 1, 65(m, 6H, $CH_2CH_2CH_2$); 3, 35(s, 6H, OCH_3); 3, 5(d, 2H, CH_2S , J=7,0Hz); 4, 5(t, 1H, OCH , J=7,0Hz); 4, 05(m, 4H, CH_2N).

Hexafluorophosphate de 1,3-dithiole -2-ylidènepipéridinium (06).



Pf: 168°C
Poudre beige clair
Rdt=80%

Dans un erlenmeyer rodé de 250 ml, contenant 60 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi à 0°C par l'intermédiaire d'un bain de glace, on ajoute par fractions et sous agitation

Partie expérimentale

10g (0,04mole) de (2,2-Dimehoxyéthyl)-N, N- pentaméthylènedithiocarbamate (05) . a la fin de l'ajout, on chauffe sous agitation à 60°C pendant 2h .

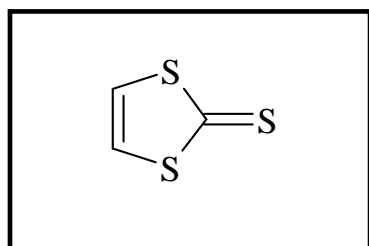
L'huile obtenue est ensuite diluée avec 200 ml d'eau glacée puis filtrée. Le filtrat homogène ainsi obtenu est refroidi à 0°C par l'intermédiaire d'un bain de glace. On y ajoute alors sous agitation 5,4 ml (0,05 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75%, ce qui provoque la précipitation immédiate du sel d'hexafluorophosphate (06). Cette suspension est alors ramenée à température ambiante et l'on ajoute du dichlorométhane jusqu'à dissolution complète du précipité.

La phase organique est séparée, lavée à l'eau jusqu'à ce que de lavage retrouve un pH voisin de 7, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et finalement évaporée. On obtient ainsi 10,6g (Rdt=80%) d' hexafluorophosphate de 1,3-dithiole -2-ylidènepipéridinium (06) sous forme d'une poudre beige clair.

Ce produit peut être purifié selon la méthode déjà décrite pour le composé (05).

RMN¹ H (DMSO) (δ_{ppm}): 1, 60(m, 6H, CH₂CH₂CH₂); 3, 80(m, 4H, NCH₂);
7, 65(s, 2H, CH=CH).

1, 3-Dithiole-2-thione (07)

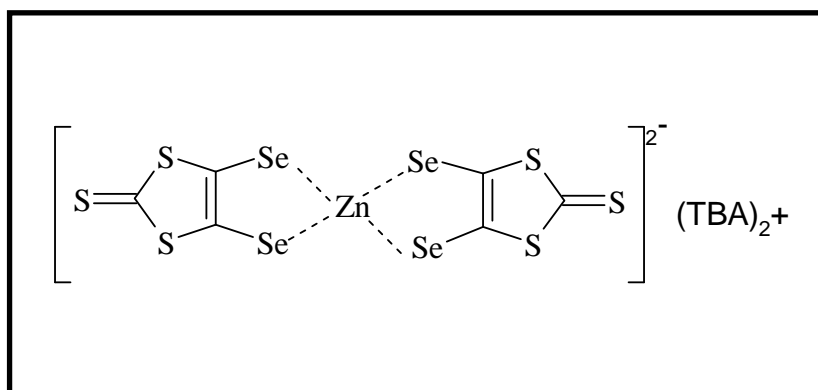


C₃H₂S₃
AIGUILLES JAUNE
Pf: 51°C

Un mélange de 6,73g (20,34mmol) du composé (06) et de 3,35g (2équiv.) de NaHS.H₂O dans 120 mL 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 1,96g (72%) du composé (07) attendu sous formes d'aiguilles filiformes jaune.

RMN¹ H (CDCl₃) (δ_{ppm}): 7, 17(s, 2H).

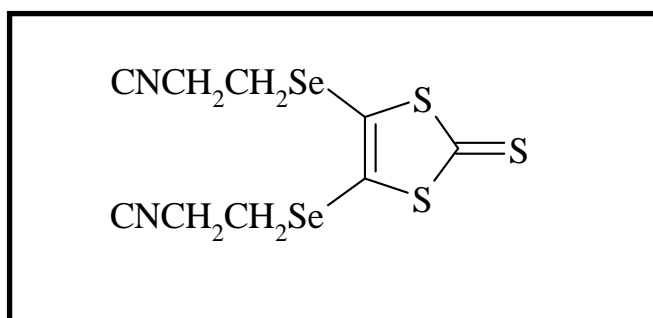
Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélénoate) de zinc
(08)



**POUDRE
BORDEAUX
Pf : 110°C**

A une solution de diisopropylamine 1,5g (15mmol) dans 15 ml de THF (tétrahydrofurane) anhydre sous atmosphère d'azote et refroidit à -78° C est ajouté goutte à goutte 6,4 ml (16mmol) d'une solution 2,5 M de n-butyllithium dans l'hexane. Après une heure d'agitation à -78°C, une solution d'1 g (7,5 mmol) de thione (07) dans 10 ml de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte en une heure. L'agitation est maintenue 3h à -78°C au desquelles 1,2 g (15mmol) de sélénium en poudre sont ajoutés d'un trait. Après 1h encore à -78°C, on laisse remonter lentement à température ambiante et on maintient l'agitation pendant 16h. Successivement sont additionnés au mélange 2,6 g (8mmol) de nBu₄NBr et 1,2 g (9mmol) de ZnCl₂ en solution dans 4ml de méthanol. Après 15 min, la solution brune est versée dans 120 ml d'eau. Le précipité formé est filtré et lavé à l'eau. Le solide obtenu est alors repris dans l'acétone (200ml) et de nouveau filtré pour éliminer le sélénium résiduel n'ayant pas réagi. Après concentration du filtrat à environ 30 ml, il n'est ajouté goutte à goutte à un litre d'isopropanol froid entraînant la précipitation du complexe du zinc. La filtration permet d'isoler 70%(3g) du complexe (08) sous forme de poudre bordeaux.

4,5-Bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3 -dithiole-2-thione (09)



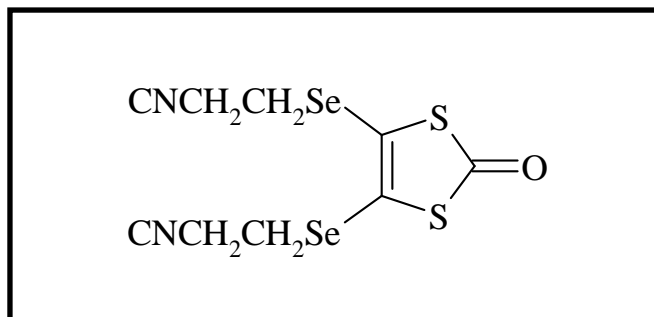
**C₉H₈N₂S₃Se₂
POUDRE JAUNE
Pf : 91°C**

Une solution de 2,1g (1,86mmol) de complexe zincique sélénié (08) et de 0,78mL (9,3mmol) 3-bromopropionitrile dans 20 mL 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). On obtient le composé (09) sous forme de cristaux jaunes après la recristallisation dans l'hexane.

RMN¹H (CDCl₃) (δ ppm): 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 (10)



C₉H₈N₂OS₂Se₂

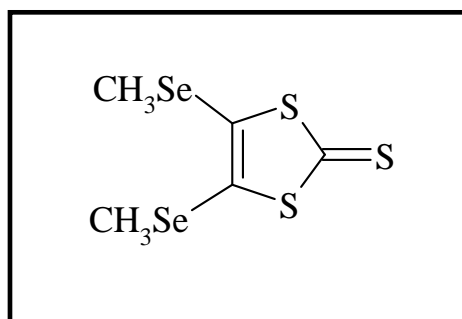
CRISTAUX JAUNES PALES

Pf : 90°C

Un mélange de thiones (09) (2,5g ; 6,28mmol) et d'acétate mercurique (5,32g ; 16,32mmol) dans un mélange chloroforme/acide acétique 3/1 (60 mL) 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 (2×100mL), puis par une solution aqueuse à 10% de NaHCO₃ (2×100mL), et à nouveau à l'eau (2×100mL). Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide, on obtient 2,26g (95%) du composé (10) attendu sous forme de solide jaune.

RMN¹H (CDCl₃) (δ ppm): 2,88(t, 4H, CH₂CN, J=7,0Hz) ; 3,11(t, 4H, CH₂Se, J=7,0Hz)

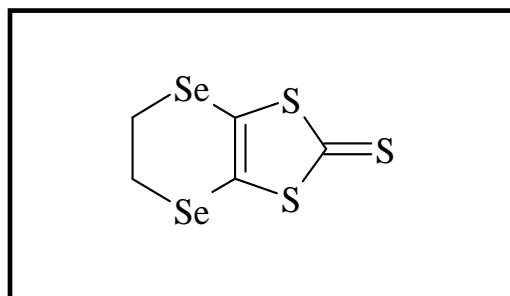
4, 5-dimethylséléno-1, 3-dithiole-2-thione (11).



C₅H₆S₃Se₂
Aiguilles vertes
Pf: 104°C

Une solution de complexe zincique sélénié (08) (1,00 g, 0,9 mmole) et 3,7 mmole de dérivé halogéné approprié (Iodométhane) dans 20 ml d'acétonitrile est portée à reflux sous azote pendant 1,5 h. Après retour à température ambiante, le solvant est éliminé sous vide et le produit obtenu est chromatographié sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexane : 1/1). Une recristallisation dans l'éthanol donne la thione : **11** (Rdt = 79 %).

RMN¹H (CDCl₃) (δ ppm): 2, 35 (s, 6H, CH₃Se).

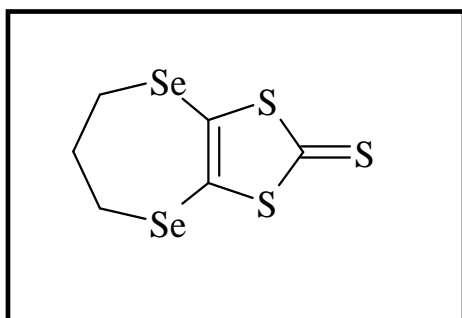
4, 5-Ethylènediséleño-1, 3-dithiole-2-thione (12)

C₅H₄S₃Se₂
Poudre jaune vert
Pf: 156-157°C

Une solution de complexe zincique sélénié (**08**) (5,00 g, 4,42 mmole) dans 200 ml d'acétonitrile est agité à reflux sous azote pendant 1h. Puis on ajoute le 1,2-dibromoéthane (36 g, 190 mmole). Le mélange est porté à reflux sous azote pendant 17 h. Après retour à température ambiante, le précipité est lavé abondamment avec l'éther Et₂O. Le solvant est éliminé et le produit obtenu est chromatographié sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexane : 1/1). Une recristallisation dans l'éthanol donne la thione : **12** (2,2g ; Rdt = 78 %).

RMN¹H (CDCl₃) (δppm): 3, 47 (s, 4H, CH₂Se).

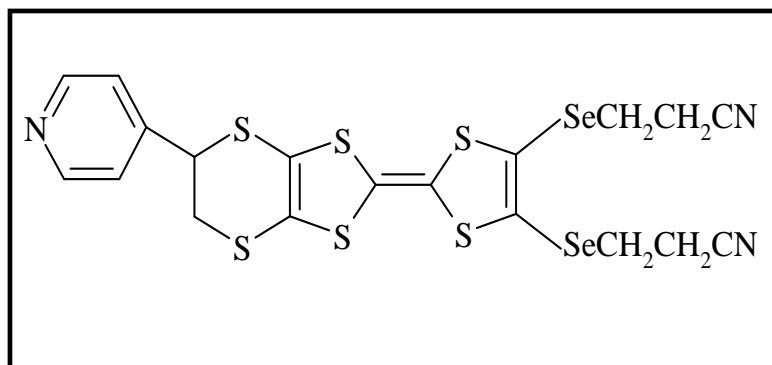
SM m/z (IE): 320(M⁺)

4, 5-propylènediséleño-1, 3-dithiole-2-thione (13)

C₆H₆S₃Se₂
Aiguilles jaunes marron
Pf: 126-127°C

Une solution de complexe zincique sélénié (**08**) (4,00 g, 3,6 mmole) et (1,8 g, 1,7 mmole) de bromure de lithium (LiBr) dans 200 ml de DMF est chauffée à 90°C sous azote pendant 1 h. puis on ajoute le réactif dibromopropane (31,6 g, 0,017 mmole) . Le mélange est porté à reflux sous azote pendant 20 h. le mélange est filtré, lavé avec du CH₂Cl₂, évaporé jusqu'à l'obtention d'une huile, on ajoute 50 ml de méthanol. Le précipité vert d'olive formé est recristallisé dans le méthanol et on obtient la thione **13** pure sous forme d'aiguilles jaunes marron (1,3 g ; Rdt = 48 %).

RMN¹H (CDCl₃) (δppm): 2, 78 (m, 2H, CH₂); 2, 92 (m, 4H, CH₂Se).

Synthèse des molécules donneuses cibles4, 5-bis (2-cyanoéthylséléno)-4', 5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (DH1).

$C_{19}H_{15}N_3S_6Se_2$
 $M=635,78$ g/mol.
 Cristaux oranges.

Une suspension de (0,5 g, 1,65 mmole) de thione **03** et de 1,9g (3 éq) de thiolone **10** dans un mélange de triéthylephosphite/ toluène (1 :1) est agitée et chauffée à 80°C pendant 2h sous atmosphère d'azote. L'avancement de réaction suivi par CCM. Le TTFsymétrique précipite dans le milieu réactionnel, on filtre et on ajoute 50 ml du méthanol au filtrat.

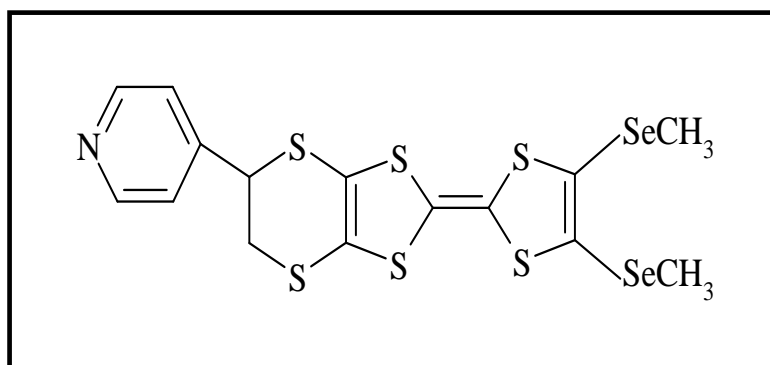
Le filtrat est ensuite refroidi à 0°C. Le précipité formé après quelques jours de refroidissement est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Une recristallisation de ce produit permet d'isoler 300 mg (28,5 %) du composé DH1 pur sous forme de cristaux orange.

$RMN^1 H$ ($CDCl_3$) (δppm): **2,90**(t, 4H, CH_2CN , $J=5,2Hz$) ; **3,11**(t, 4H, CH_2Se , $J=6,4Hz$) ;
3,44(d, 2H, $J=8,8Hz$) ; **4,65**(dd, 1H, $J=7,2Hz$) ; **7,31**(d, 2H, $J=4,4Hz$) ; **8,65** (d, 2H, $J=4,4Hz$).

SM m/z (FAB+): **635, 7**(M^+)

AE calculée % C 35,90 ; H 2,36 ; N 6,61 .

Trouvée % C 35,78; H 2,42 ; N 6,60 .

4,5-bis (méthylséléno)-4',5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (DH2).

$C_{15}H_{13}NS_6Se_2$
 $M=557,7$ g/mol.
 Cristaux jaunes marron.

Partie expérimentale

Une suspension de (0,5 g, 1,75 mmole) de thiolone **04** et de 1,12 g (2 éq) de thione **11** dans un mélange de triéthylephosphite/ toluène (1 :1) est portée à reflux pendant 2h sous atmosphère d'azote. Après retour à température ambiante, on ajoute 50 ml du méthanol. Le refroidissement du mélange permet de précipiter le produit attendu. Le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle/ Me OH 90/10) pour conduire au produit désiré qui est sous forme de cristaux jaunes marron après recristallisation dans l'hexane avec un rendement 30%.

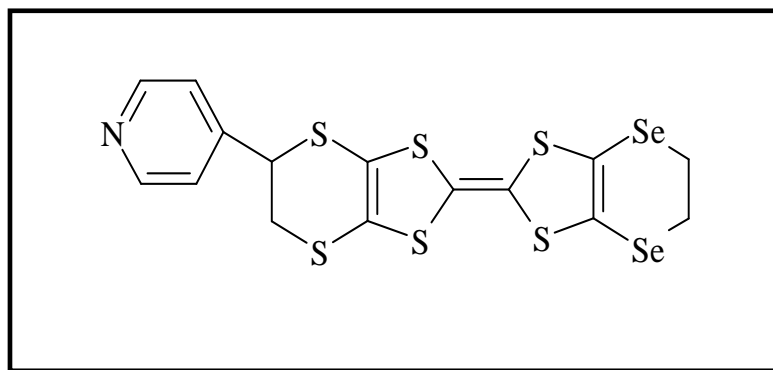
RMN¹H (CDCl₃) (δppm): 1,27(s, 4H, CH₂Se) ; 3,43(d, 2H, J=8,8Hz) ; 4,64(dd, 1H, J=7,6Hz) ; 7,31(d, 2H, J=4,4Hz) ; 8,64 (d, 2H, J=4,4Hz).

SM m/z (FAB+): 557, 7(M⁺)

AE calculée % : C 32,31 ; H 2,33 ; N 2,51 .

Trouvée % : C 29,10; H 3,05 ; N 2,36.

4,5-éthylènediséléno-4',5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (DH3).



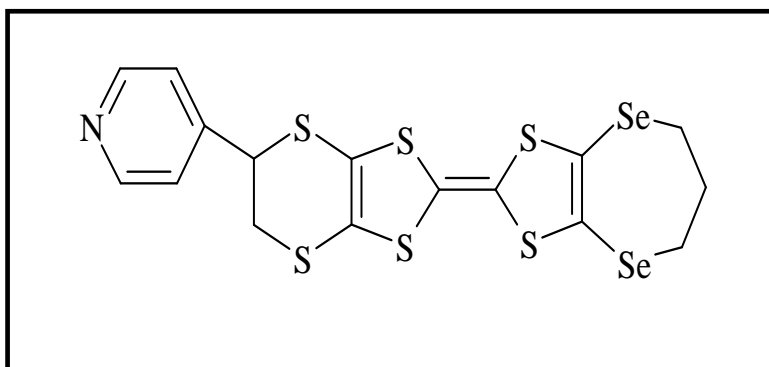
C₁₅H₁₁NS₆Se₂.
M=555,57 g/mol.
Poudre jaune.

Une suspension de (0,5 g, 1,75 mmole) de thiolone **04** et de 1,67 g (3 éq.) de thione **12** dans un mélange de triéthyle phosphite/ toluène (1 :1) est portée à reflux pendant 2h 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 produit obtenu est recristallisé dans un mélange de dichlorométhane et méthanol.

Le produit attendu est précipité sous forme d'une poudre très fine avec un rendement faible (Rdt= 10%).

$RMN^1 H$ ($CDCl_3$) (δppm): **3,40** (s, 4H, CH_2Se) ; **3,43** (d, 2H, $J=8,8Hz$) ; **4,64** (dd, 1H, $J=7,6Hz$) ; **7,31**(d, 2H, $J=4,4Hz$) ; **8,64** (d, 2H, $J=4,4Hz$).

4,5-Propylènediséleño-4',5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (DH4).

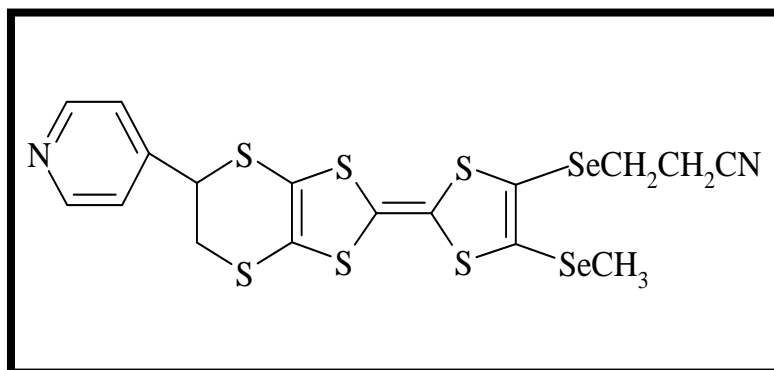


$C_{16}H_{13}NS_6Se_2$.
 $M=569$ g/mol.
Poudre marron.

La procédure est la même que celle utilisée pour la synthèse du composé DH1 avec ici 0,5g (17,5 mmol) de thiolone **04** et de 1,74 g (5,25 mmol) de thione **13**. On obtient 200mg (20 %) de DH4 sous forme d'un solide de couleur marron.

$RMN^1 H$ ($CDCl_3$) (δppm): **2,78** (m, 2H, CH_2) ; **2,92** (m, 4H, CH_2Se) ; **3,44**(d, 2H, $J=8,8Hz$) ; **4,65**(dd, 1H, $J=7,2Hz$) ; **7,31**(d, 2H, $J=4,4Hz$) ; **8,65** (d, 2H, $J=4,4Hz$).

4-(2-cyanoéthylséléno)-5- méthylséléno -4', 5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (DH5).



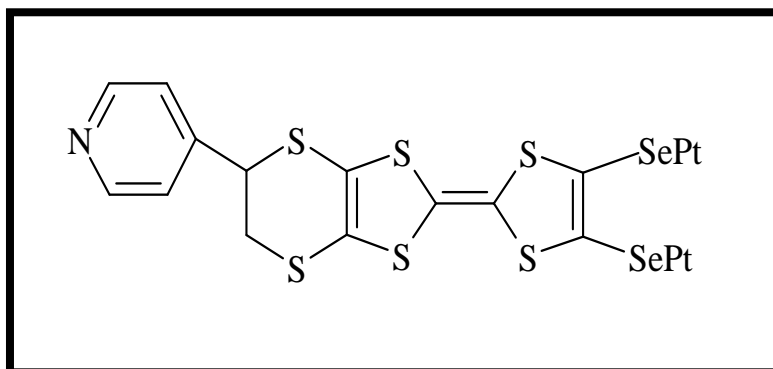
$C_{17}H_{14}N_2S_6Se_2$.
 $M= 596$ g/mol.
Poudre rouge foncé.

Partie expérimentale

A une solution de 100 mg (0,16 mmol) de DH1 dans 7ml de DMF anhydre est ajouté au goutte à goutte lent et sous azote, 0,03 g (1,1 éq) de CsOH. H₂O dans 2 ml de méthanol (séché sur tamis moléculaire). Au cours de cet ajout, la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après 2h d'agitation, on ajoute du CH₂Cl₂ à la solution qui est alors lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous vide. L'huile obtenue est recristallisée dans un mélange de CH₂Cl₂ /hexane (1 :2) et on obtient le DH5 sous forme de poudre rouge foncé (10 mg ; Rdt=10 ,5 %).

RMN¹ H (CDCl₃) (δ ppm): **2,90**(t, 2H, CH₂CN) ; **3,11**(t, 2H, CH₂Se) ; **1,27**(s, 6H, CH₃Se) ;
3,44(d, 2H, J=8,8Hz) ; **4,65**(dd, 1H, J=7,2Hz) ; **7,31**(d, 2H,
J=4,4Hz) ; **8,65** (d, 2H, J=4,4Hz).

4,5-bis (pentylséléno) -4', 5'-(4-Pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (DH6).



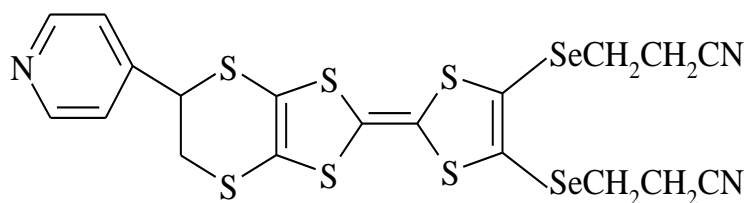
C₂₃H₂₉NS₆Se₂.
M= 683 g/mol.
Huile.

A une solution de 100 mg (0,16 mmol) de DH1 dans 20 ml d'éthanol anhydre est ajouté au goutte à goutte lent et sous azote, 3 ml d'une solution d'éthanolate de sodium 1 M fraîchement préparée. Après 4 h d'agitation, du bromopentane (0,19 ml) est ajouté au mélange réactionnel. Après 16h d'agitation du CH₂Cl₂ est ajouté à la solution qui est alors lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur Mg SO₄ puis évaporée sous vide. L'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de silice avec l'hexane comme éluant. Le produit DH6 est obtenu sous forme d'une huile.

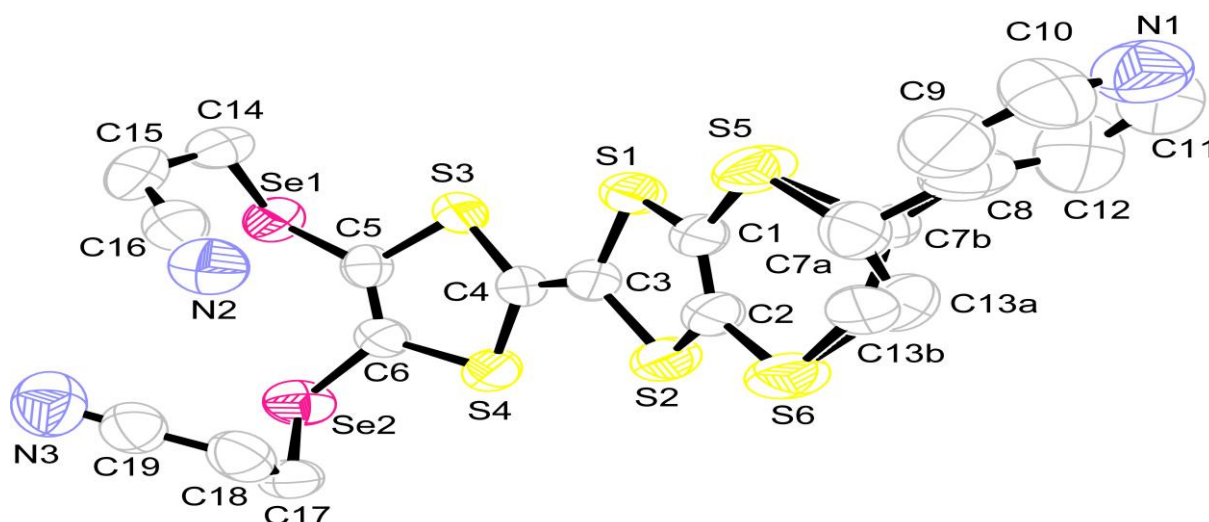
RMN¹ H (CDCl₃) (δ ppm): **0,88** (t, 6H, CH₃); **1,34** (m, 12H, CH₂) ; **1,57**(t, 4H, CH₂Se)
3,44(d, 2H, J=8,8Hz) ; **4,65**(dd, 1H, J=7,2Hz) ; **7,31**(d, 2H,
J=4,4Hz) ; **8,65** (d, 2H, J=4,4Hz).

ANNEXE

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES



DH1



PRESENTATION ORTEP DE DH1

Tableaux des données cristallographiques de TTF synthétisé (DH1).

Formule	C₁₉H₁₅N₃S₆Se₂
M (g/mol)	635,62
T (K)	293 (2)
Radiation, λ(A°)	0,71069
Système cristalin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 1/a
a (A°)	11,7537 (4)

ANNEXE : données cristallographiques.

b (Å°)	8,8809(3)
c (Å°)	23,6602 (5)
α (deg)	90,00
β (deg)	98,269 (2)
γ (deg)	90,00
V (Å³)	2444,06 (13)
Z	4
d max (g.cm⁻³)	0,846

Distances interatomiques (Å°):	Angles de liaisons (deg)
C6 C5 1.350(6).	C5 C6 S4 117.6 (3)
C6 S4 1.745(4)	C5 C6 Se2 123.9 (3)
C6 Se2 1.895(4).	S4 C6 Se2 118.4 (2)
C5 S3 1.772(5).	C6 C5 S3 115.7 (3)
C5 Se1 1.882(4).	C6 C5 Se1 126.1 (3)
C4 C3 1.346(6)	S3 C5 Se1 117.3 (3)
C4 S3 1.748(4).	C3 C4 S3 124.6 (4)
C4 S4 1.761(5).	C3 C4 S4 122.1 (3)
C3 S1 1.751(5)	S3 C4 S4 113.2 (3)
C3 S2 1.751(4)	C4 C3 S1 123.9 (3)
C2 C1 1.345(6)	C4 C3 S2 121.9 (4)
C2 S2 1.746(5)	S1 C3 S2 114.0 (3)
C2 S6 1.748(5)	C1 C2 S2 117.0 (4)
C1 S5 1.735(5)	C1 C2 S6 127.3 (4)
C1 S1 1.756(5)	S2 C2 S6 115.4 (3)
	C2 C1 S5 126.5 (4)
	C2 C1 S1 117.1 (4)
	S5 C1 S1 116.2 (3)
	C7A C13A S6 113.5 (17)
	C13A C7A C8 105(2)
	C13A C7A S5 116(2)
	C8 C7A S5 105.6 (9)
	C7B C13B S6 112.4 (14)
	C8 C7B C13B 105.5 (14)
	C8 C7B S5 105.0 (8)
	C13B C7B S5 107.4 (15)
	C9 C8 C12 116.5 (7)
	C9 C8 C7B 133.7 (11)
	C12 C8 C7B 109.8 (10)

ANNEXE : données cristallographiques.

C13A C7A 1.43 (3)	C9 C8 C7A 101.1 (14)
C13A S6 1.834(17)	C12 C8 C7A 142.0 (14)
C7A C8 1.550(15)	C7B C8 C7A 33.1 (7)
C7A S5 1.823(12)	C11 C12 C8 119.0 (7)
C13B C7B 1.58 (3)	N1 C11 C12 122.1 (7)
C13B S6 1.76 (2)	N1 C10 C9 123.9 (8)
C7B C8 1.531(15)	C8 C9 C10 116.7 (7)
C7B S5 1.854(12)	C18 C17 Se2 114.3 (3)
C8 C9 1.390(10)	C19 C18 C17 114.0 (5)
C8 C12 1.409(10)	N3 C19 C18 176.6 (7)
C12 C11 1.380(10)	C15 C14 Se1 114.9 (4)
C11 N1 1.283(9)	C16 C15 C14 113.5 (4)
C10 N1 1.233(9)	N2 C16 C15 178.5 (7)
C10 C9 1.423(10)	C10 N1 C11 121.3 (7)
C17 C18 1.527(8)	C6 S4 C4 94.7 (2)
C17 Se2 1.950(6)	C4 S3 C5 94.9 (2)
C18 C19 1.443(8)	C2 S2 C3 94.1 (2)
C19 N3 1.136(7)	C3 S1 C1 93.9 (2)
C14 C15 1.483(8)	C2 S6 C13B 105.6 (6)
C14 Se1 1.945(5)	C2 S6 C13A 97.6 (6)
C15 C16 1.454(9)	C13B S6 C13A 24.3 (5)
C16 N2 1.130(7)	C1 S5 C7A 105.3 (6)
	C1 S5 C7B 96.0 (5)
	C7A S5 C7B 27.6 (6)
	C6 Se2 C17 97.9 (2)
	C5 Se1 C14 99.3 (2)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] WWW.GOOGLE.COM « supraconductivité » le dimanche 04/05/2008.
- [02] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 498.
- [03] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, 1973, 12, 1125.
- [04] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1980, t 290, B- 27.
- [05] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, *J. C. Scott, J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2440.
- [06] 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.
- [07] 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.
- [08] 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.
- [09] Abdelkrim GOUASMIA, thèse de doctorat d'état, Académie de Montpellier, Université des Sciences et Technologiques de Languedoc Montpellier (France), 1988.
- [10] T. ABBAZ, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, 1998.
- [11] Laurent BINET, thèse de doctorat d'état, Académie de Montpellier, Université des sciences et techniques du Languedoc Montpellier (France), 1997.
- [12] Carole CARCEL, thèse de doctorat d'état, Académie de Montpellier, Université des Sciences et Techniques de Languedoc Montpellier2 (France), 2001.
- [13] Sabrina BOUGUESSA, thèse de doctorat, Université des Science et Techniques de Languedoc Montpellier2 (France), 2001.
- [14] Louiza BOUDIBA, thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR, Faculté des Sciences, Annaba (ALGERIE), 2005.
- [15] Lekhmissi KABOOB, thèse de doctorat, Université FARHET ABBES, Faculté des Sciences, Sétif (ALGERIE), 2006.
- [16] Nicolas GAUTIER, thèse de doctorat, Université de Nantes, Faculté des Sciences et Techniques, Ecole doctorale de « chimie-biologie », 2000.
- [17] Fatima SETIFI, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, 18 avril 2003.
- [18] D. O. Cowan, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. News*, 1986, 64, 28.

Références bibliographiques

- [19] J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L.M. Sowa, P. T. Copps, F. Beerhozi, L. N. Hal, K. D. Carlson, G. W. Cabtree, *Inorg. Chem*, 1984, 23, 3839.
- [20] *Pour la science*, 1990, N° 156.
- [21] G. Soula, *L'actualité Chimique*, nov-déc 1988, 249.
- [22] M. Bazookas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn, J. Zyss, *Instit. Phys. Conf. Ser.* 1989, 103,239.
- [23] O. Kahn, *La recherche*, 1994, 25,160.
- [24] *Actualité Chimique*, juin 2001, «Hommage à O. Kahn».
- [25] *La recherche*, 1994,25, 132.
- [26] J. M. Williams, *Mol. Cris. Liq. Cris.*, 1996, 284, 449.
- [27] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Cohen, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wustefeld, *Adv.Mater*, 1990, 2, 141.
- [28] H. Akamutu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Nature*, 1954, 173, 168.
- [29] H. Akamutu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1956, 29, 213.
- [30] H. Inokuchi, H. Akamutu, *Academic Press, Solid State Phys*, 1961, 12, 93.
- [31] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 498.
- [32] T.J. Kistenmacher, T.E. Philips, D.O. Cowan, *Acta Cryst. B*, 1974, 30, 763.
- [33] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1980, t290, B-27.
- [34] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys lett*, 1980, 41, L95.
- [35] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2440.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] H. Inokuchi, G. Saito, P. Wu, K. Seki, T. B. Tang, T. Mori, K. Imaeda, T. Enoki, Y. Higuchi, K. Inada, N. Yasuoka, *Chem. Lett.* 1986, 1263

Références bibliographiques

- [40] K. Imaeda, T. Enoki, Z. Shi, P. Wu, N. Okada, H. Yamaouchi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1954, 27, 22.
- [41] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, 2001, 291, 285.
- [42] Andrzej Graja, Iwona Olejniczak, Andrzej Bogucki, *Journal of Molecular Structure* 614, 2002, 59-68.
- [43] R. Williams, C. Lowe Ma, S. Samson, S.K. Khanna, R.B. Somoano, *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 3781
- [44] D. Chasseau, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *Acta Cryst.*, 1982, B38, 1632.
- [45] K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwazawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, 64, 2159.
- [46] T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1973, 471.
- [47] E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7376.
- [48] R.E. Peierls, « *Quantum theory of Solid* », Oxford University Press, London, 1955, 108.
- [49] S.S. Shaik, H.H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 1201.
- [50] Jon-Paul Griffiths, Anna A. Arola, Glynn Appleby, John D. Wallis, *Tetrahedron Letters* 45(2004) 2813-2816.
- [51] J. M. Fabre, S. Chakroune, A. Javidan, M. Calas, A. Souizi, L. Ouahab, *Synthetic Metals* 78(1996) 89-92.
- [52] Takashi Shirahata, Tatsuro Imakubo, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2004, DOI: 10.1039/b406092j.
- [53] J. B. Torrance, J. J. Mayrle, K. Bechgaard, B. D. Silvennan, Y. Ionikiewicz, *Phys. Rev. B*, 1980, 22, 4960.
- [54] C. Coulon P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J.M. Fabre, *J. Phys.*, 1982, 43, 1059.
- [55] S. Flandrois, C. Coulon, P. Delhaès, D. Chasseau, C. Hauw, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *MOL. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 79, 307.
- [56] Roger Rousseau, Albert Figueras, Enric Canadell, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 424 (1998) 135-143.
- [57] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thom, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Whangbo, *Organic Superconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
- [58] T. Ishiguro, K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer Verlag, Berlin, 1990.

Références bibliographiques

- [59] J. M. Williams, A. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K. Kwok, M. H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science*, 251(1991)1501.
- [60] J.M. Williams, K. Carneiro, *Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem*, 1985, 29, 249.
- [61] S.S.P. Parkin, M. Ribault, D. Jérôme, K. Bechgaard, *J. Phys.*, 1981, C14, L445.
- [62] M.R. Bryce, *J. Mat. Chem.*, 1995, 5, 1481.
- [63] S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, *Synth. Met.*, 1988, 27, 651.
- [64] C. Rovira, N. Santalo, J. Veciana, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 7249.
- [65] P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 2685.
- [66] A.J. Moore, M.R. Bryce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1638.
- [67] 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.
- [68] J.M. Fabre, J. Garin, S. Uriel, *Tetrahedron*, 1992, 48, 3983.
- [69] L. Giral, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Tetrahedron lett.*, 1986, 27, 36, 43154318.
- [70] L. KABOUB, *Mémoire de magistère*, Centre Universitaire de Tébessa, 1998.
- [71] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Sanzier, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, 2971.
- [72] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mat. Chem.*, 1999, 9, 2373.
- [73] K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1898.
- [74] 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.
- [75] A.J. Moore, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.C. Cole, J.A.K. Howard, *Synthesis*, 1995, 675.
- [76] G. Cooke, V.M. Rotello, A. Radhi, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 8611.
- [77] F. Guyon, M.N. Jayaswal, H.N. Peindy, A. Hameau, M. Knorr, N. Avarvari, *Synth. Met.*, 2005.
- [78] K. Kikuchi, M. Kikuchi, T. Namiki, K. Saito, I. Ikemoto, K. Murata, T. Ishigoro, K. Kobayashi, *Chem.Lett.*, 1987, 931.
- [79] K. Kikuchi, Y. Honda, Y. Ishikawa, K. Saito, I. Ikemoto, K. Murata, Y. Anzai, T. Ishigoro, K. Kobayashi, *Solid State Commun.*, 1988, 27, 651.

Références bibliographiques

- [80] F. Thétiot, F. Bérézovsky, S. Triki, J. SalaPala, C. J. Gomez-Garcia, A. A. Hajem, S. Bouguessa, J. M. Fabre, *C. R. Chimie* **6** (2003) 291-300.
- [81] S. Golhen, L. Ouahab, A. Lebeuze, M. Bouayed, P. Delhaes, Y. Kashimura, R. Kato, L. Binet, J. M. Fabre, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 387-393.
- [82] M. Lyoda, E. Ogura, K. Hara, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, T. Sato, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 335-337.
- [83] G. Subias, T. Abbaz, J.M. Fabre, *Physical Review B* **76**, 085103(2007).
- [84] R. J. Brown, A. C. Brooks, J. P. Griffiths, B. Vital, P. Day, J. D. Wallis, *Org. Biomol Chem.*, **2007**, *5*, 3172-3182.
- [85] K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bolch, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1974**, 937.
- [86] M. Chahma, K. Macnamara, A. V. Est, A. Alberola, V. Polo, M. Pilkington, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1973-1978.
- [87] E. Miyazaki, Y. Morita, Y. Yakiyama, S. Maki, Y. Umemoto, M. Ohmoto, K. Nakasuji, *Chemistry Letters Vol. 36, No. 9*(2007).
- [88] B. T. Zhao, J. Q. Chen, G. R. Qu, *Synthetic Metals* **157** (2007) 517-522.
- [89] J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clérac, D. Lorcy, *Inorganic Chemistry, Vol, No, 24*, 2005.
- [90] P. Leriche, M. Turbiez, V. Morocho, P. Frère, P. Blanchard, P. J. Skabara, J. Roncali, *Tetrahedron Lett*, **44**, (2003), 649-652..
- [91] T.T. Nguyen, Y. Gouriou, M. Sallé, P. Frère, M. Jubault, A. Gorgues, L. Toupet, A. Riou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, *133*, 301.
- [92] H. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 390.
- [93] R. Andreu, J. garin, C. Lopez, J. Orduna, E. Levillain, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 8211- 8214.
- [94] K. Qvortrup, A. S. Andersson, J-P. Mayer, A. S. Jepsen, M. B. Nielsen, *Synlett.*, **2004**, *15*, 18-2820.
- [95] M. Guerro, D. Lorcy, *Tetrahedron Lett.*, **2005**.
- [96] T. Khan, P.J. Skabara, P. Frère, M. Allain, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 2535, 2539.
- [97] A-E. Navaro, F. Moggia, C. Moustrou, A. Heynderickx, F. Fages, P. Leriche, H. Brisset, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 423, 428.
- [98] Y. Ueno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, 74.

Références bibliographiques

- [99] R. R. Schumaker, V. Y. Lee, E. M. Engler, *J. Phys. Collog.*, 1983, 44, C3 1139.
- [100] R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 19, 5521.
- [101] C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 2855.
- [102] H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4379.
- [103] N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, 1994, 809.
- [104] Wei Xu, Deqing Zhang, Hongxiang Lirand Daohen Zhu, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1245-1249.
- [105] Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés : V. Khodorkovsky, O. Neilands, *J. Mol. Electron.*, 1989, 5, 33.
- [106] O. Dautel, *Thèse de doctorat de l'université de Nantes*, 13 octobre 2000.
- [107] D. L. Lichtenberg, R. J. Johnston, K. Hinkelmann, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3302.
- [108] R. C. Whelande, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 39, 26.
- [109] A. Andrieux, K. Bechgaard, C. Du Rouge, D. Jérôme, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1979, t-288, B- 351.
- [110] J. H. Perl Stein, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1977, 16, 519.
- [111] Fatima Setifi, Akira Ota, Lahcène Ouahab, Stéphane Golhen, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, *Journal of Solid State Chemistry* 168, 450-456 (2002).
- [112] L. Boudiba, L. Kaboub, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Synthesis*, No8, pp, 1261-1296, 2005.
- [113] F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, A. Miyazaki, T. Enoki, Jum-ichi Yamada, *C.R. Chimie* 6 (2003) 309-316.
- [114] F. Setifi, L. Ouahab, A. Miyazaki, T. Enoki, Jum-ichi Yamada, *Synth. Met.*, 2003, 137, 1177.
- [115] Y. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.*, 1997, 75, 1336.
- [116] Shi-Xia Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem*, 2003, 42, 4801-4803.
- [117] R. Bozio, I. Zanon, A. Girlando, C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 2285.
- [118] E. Fanghanel, G. Shukat, J. Schuzendubel, W. Hunsh, *J. Prakt. Chem.*, 1983, 325, 976.
- [119] J. S. Chappel, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, D. O. Cowan, T. O. Poechler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2442.