

TABLES DES MATIERES

<i>Introduction générale</i>	1
CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES MATERIAUX ORGANIQUES.	
I : Généralités	4
I-1 : Conducteurs organiques : historique.....	4
I-2 : Les différentes classes de conducteurs organiques.....	7
I-2-1 : Les polymères conducteurs.....	7
I-2-2 : Les dérivés du fullerène.....	8
I-2-3 : Les matériaux organiques cristallins : présentation.....	8
I-2-3-1 : Les complexes de transfert de charge (CTC).....	8
I-2-3-2 : Les sels d'ions radicaux (SIR).....	9
II : Conductivité :.....	10
II-1 : Notion de conductivité.....	10
II-1-1 : Echelle de conductivité à température ambiante.....	10
II-1-2 : Evolution de la conductivité en fonction de la température.....	10
II-1-3 : Comparaison des conducteurs organiques.....	11
II-2 : Facteurs responsables de la conductivité.....	13
II-2-1 : Facteurs structuraux.....	14
II-2-1-1 : Complexes de transfert de charge.....	14
II-2-1-2 : Sels d'ions radicaux.....	16
II-2-1-3 : Choix des molécules constituant le système.....	18
II-2-2 : Facteur électronique.....	19
II-2-2-1 : Complexes de transfert de charge.....	19
II-2-2-2 : Sels d'ions radicaux.....	21
II-2-2-3 : Choix du système donneur - accepteur.....	22
II-3 : Dimensionnalité.	24
III : Sélection des donneurs cibles	28
III-1 : Les grandes orientations actuelles.....	28
III-1 -1 : Utilisation de nouveaux anions et accepteurs.....	28
III-1-2 : Utilisation de nouveaux donneurs de type TTF.....	31
III-1-2-1 : Les mono-TTF : Modifications réalisées autour du squelette TTF.....	32
III-1-2-1-1 : Introduction d'hétéroatomes à l'intérieur et/ ou à l'extérieur du TTF.....	32

III-1-2-1-2 : Introduction d'un système π conjugué entre les hétérocycles 1,3- dithiole du TTF.....	33
III-1-2-1-3 : Introduction de substituants fonctionnalisés sur le noyau TTF.	33
III-1-2-2 : Les bis et oligo-TTF.....	35
III-1-2-2-1 : Les oligo-TTF monolien.....	35
III-1-2-2-1-1 : Composés à lien conjugué rigide.....	35
III-1-2-2-1-2 : Composés à lien non conjugué flexible.....	36
III-1-2-2 -2 : Les oligo-TTF double lien.....	37
III-1-2-2 -2-1 : Bi et oligo-TTF à liens conjugués et saturés rigides.....	37
III-1-2-2 -2-2 : Bi et oligo-TTF à liens flexibles.....	39
III-2 : Présentation de nos molécules.....	41
CHAPITRE II: SYNTHESE DES MONO ET BI-TTF PORTEURS DE GROUPEMENTS SULFURES ET AZOTES.	
I : Etude bibliographique des différentes voix de synthèse.....	44
I-1 : Condensation d'éthylène dithiolates sur le tétrachloroéthylène.....	45
I-2 : Métallation et substitution des tétrahétérofulvalènes.....	46
I-3 : Formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par réaction d'élimination.....	47
I-3-1 : Condensation de deux sels de dithiolium.....	48
I-3-2 : Couplage croisé de chalcogénones.....	48
I-3-3 : Condensation de type Wittig.....	49
II- Synthèse des précurseurs :.....	51
II-1 : Synthèse des sels de 1,3-dithiolium.....	51
II-2 : Synthèse des sels de 1,3-dithiole-2-triphenylphosphonium <u>16</u> et <u>17</u> :.....	55
II-3 : Synthèse de 4,5-diméthyl-2-diméthoxyphosphoryl-1,3-dithiole.....	55
III : Synthèse des donneurs- π	56
III-1 : synthèse du triméthyltétrathiafulvalène tMTTF <u>19</u>	56
III-1-1 : Voie A : Condensation croisée de deux sels de dithiolium.....	56
III-1-2 : Voie B : Condensation d'un ylure de phosphore sur un sel dithiolium.....	57
III-1-3 : Voie C : Condensation d'un ylure de phosphore sur un sel d'iminium.....	59
III-2 : Synthèse du TTF <u>20</u> , DMTTF <u>21</u> et TMTTF <u>22</u>	60
III-3 : Synthèse du carboxaldéhydetétrathiafulvalènes <u>23</u> et <u>24</u>	61
III-4 : Synthèse de l'iodotétrathiafulvalène <u>25</u>	61
III-5 : Synthèse des mono-TTF	62
III-5-1 : Choix de la stratégie de synthèse.....	62

III-5-1-1 : Voie A : Couplage croisé des chalcogénones.....	63
III-5-1-2 : Voie B : Couplage de stille.....	64
III-5-1-3 : Conclusion.....	65
III-5-2 : Synthèse du tributylstannylTTF, tributylstannyltriméthylTTF et tributyl stannyl diméthylTTF <u>26</u> , <u>27</u> et <u>28</u>	66
III-5-3 : Synthèse des mono-TTF à lien direct	67
III-5-3-1 : Choix du solvant de réaction.....	67
III-5-3-2 : Choix de la nature de l'halogène du ligand aromatique.	68
III-5-3-3 : préparation des mono-TTF à ligand sulfuré.....	69
III-5-3-4 : préparation des mono-TTF à ligand azoté.....	72
III-5-4 : Synthèse des mono-TTF à lien conjugué	75
III-6 : Synthèse des bi-TTF.....	79
III-6-1 : Choix de la stratégie de synthèse.....	80
III-6-1-1 : Voie A : Synthèse via une espèce bis (1,3-dithiole).....	80
III-6-1-2 : Voie B : Synthèse via deux unités TTF.....	83
III-6-1-3 : Conclusion.....	86
III-6-2 : Synthèse des bi-tMTTF à lien direct	86
III-6-3 : Synthèse des bi-tMTTF à lien espaceur	87
IV : Etude électrochimique	88
IV-1 : Généralités.....	88
IV-2 : Résultats et discussions.....	90
IV-2-1 : Etude électrochimique des mono-TTF.....	91
IV-2-1-1 : Les mono-TTF à lien direct	91
IV-2-1-2 : Les mono-TTF à lien conjugué	95
IV-2-2 : Etude électrochimique des bi-TTF.....	95
V : Conclusion	97
CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET ETUDES DES MATERIAUX	
I : Choix du système Donneur – Accepteur	98
I-1 : Les complexes de transfert de charge.....	98
I-1-1 : Le donneur- π	98
I-1-2 : L'accepteur- π	98
I-2 : Les sels d'ions radicaux.....	98
II : Synthèse des complexes de transfert de charge	98
II-1 : Les différentes méthodes de préparation.....	98

II-1-1 : Synthèse directe.....	98
II-1-2 : Double décomposition.....	99
II-1-3 : Réaction à l'état solide.....	99
II-1-4 : Cristallogenèse.....	99
II-2 : Exposé des résultats.....	100
II-2-1 : Préparation des complexes de transfert de charge des mono-TTF.....	100
II-2-2 : Préparation des complexes de transfert de charge des bi-TTF.....	102
III : Synthèse des sels d'ions radicaux.....	103
III-1 : Méthode de préparation.....	103
III-1-1 : Voie chimique.....	103
III-1-2 : Voie électrochimique.....	104
III-2 : Exposé des résultats.....	105
III-2-1 : Préparation des sels d'ions radicaux (SIR) des mono-TTF.....	105
III-2-2 : Préparation des sels d'ions radicaux (SIR) des bi-TTF <u>48</u> à <u>52</u>	107
IV : Mesure de conductivité électrique à température ambiante	109
IV-1 : Méthode de mesure.....	109
IV-2 : Les complexes de transfert de charge.....	110
IV-2-1 : Conductivité électrique des (CTC) des mono-TTF.....	110
IV-2-2 : Conductivité électrique des (CTC) des bi-TTF.....	112
IV-3 : Les sels d'ions radicaux.....	113
V : Conclusion.....	113
Conclusion générale	115
<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>.....	118
ANNEXE	150

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
01	Les principales découvertes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques	04
02	Grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π	08
03	Différentes catégories de contre-ions (anions) rencontrées dans des SIR	09
04	Température critique de transition supraconductrice à pression atmosphérique	13
05	Liste des supraconducteurs organiques impliquant des donneurs de type TTF	27
06	Caractéristiques du 1-méthylacétonylpipéridinocarbodithiote <u>3</u> et de l'acétonylpipéridinocarbodithiote <u>4</u> obtenus selon l'étape 1 du Schéma 22	52
07	Caractéristiques des hexafluorophosphates de 4,5-diméthyl 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium <u>5</u> et de 4- méthyl-1,3- dithiole-2-ylidènepipéridinium <u>6</u> obtenus comme indiquée dans l'étape 2 du schéma 22	52
08	Caractéristiques du 2-pipéridino-4,5-diméthyl-1,3- dithiole <u>7</u> et du 2-pipéridino 4-diméthyl-1,3- dithiole <u>8</u> obtenu lors de la troisième étape indiquée sur le schéma 22	53
09	Caractéristiques des hexafluorophosphates de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium <u>9</u> et de 4- méthyl-1,3-dithiolium <u>10</u> sont indiquées sur le schéma 22	53
10	Caractéristiques des composés <u>12</u> à <u>15</u>	54
11	caractéristiques des hexafluorophosphates de 1,3-dithiole-2-triphényl phsphonium <u>16</u> et <u>17</u>	55
12	Caractéristiques du phosphonate ester <u>18</u>	56
13	Caractéristiques des tétrathiafulvalènes DMTTF <u>21</u> , tMTTF <u>19</u> et TMTTF <u>22</u> obtenus selon la voie A	57
14	Rendements des tétrathiafulvalènes DMTTF <u>21</u> , tMTTF <u>19</u> et TMTTF <u>22</u> obtenus selon la voie B	58
15	Rendements de tétrathiafulvalènes DMTTF <u>21</u> , tMTTF <u>19</u> et TMTTF <u>22</u> obtenus selon la voie C	59
16	Caractéristiques des tétrathiafulvalènes TTF <u>20</u> , DMTTF <u>21</u> et TMTTF <u>22</u> .	60
17	Caractéristiques des TTF monoformylés <u>23</u> et <u>24</u> .	61
18	Caractéristiques du iodoTTF <u>25</u>	62
19	Caractéristiques du tributylstannylTTF <u>26</u> , tributylstannyltriméthylTTF <u>27</u> et tributylstannyldiméthylTTF <u>28</u>	66

20	Caractéristiques des (tMTTF-TP) <u>29</u> à <u>35</u>	71
21	Caractéristiques des nitrophénylTTF <u>36</u> et <u>37</u>	72
22	Caractéristiques des aminophénylTTF <u>38</u> et <u>39</u>	73
23	Caractéristiques des 4-diméthylaminophényl-TTF <u>40</u> et <u>41</u>	74
24	Caractéristiques du 4-diméthylaminophényl-TTF <u>42</u>	75
25	Caractéristiques du 2-(4- nitrophenyl)-1-(tetrathiafulvlenyl)éthène <u>43</u>	76
26	Caractéristiques du 2- (4-aminophényl)-1-(tetrathiafulvlenyl)éthène <u>44</u>	77
27	Caractéristique du 2-(4-diméthylaminophényl)-1-(tetrathiafulvlenyl)éthène <u>45</u>	78
28	Caractéristiques du 2-(2-méthylpyridyl)-1-(4-triméthytetrathiafulvalenyl -2-méthylthiophenyl)éthène <u>46</u> et de 2-(3-méthylpyridyl)-1-(4-triméthytetrathiafulvalenyl-2-méthylthiophenyl)éthène <u>47</u>	79
29	Caractéristiques des bi-tMTTF <u>48</u> à <u>51</u>	87
30	Caractéristiques du bi-tMTTF <u>52</u>	88
31	Potentiels de demi-vague des donneurs mono-TTF à ligand sulfuré	92
32	Potentiels de demi-vague des donneurs mono-TTF à ligand aromatique à fonction azotée	94
33	Potentiels de demi-vague des donneurs mono-TTF à lien conjugué avec un ligand aromatique à fonction azotée ou aromatique azoté	95
34	Potentiels de demi-vague des bi-TTF <u>48</u> à <u>52</u>	96
35	Caractéristiques et aspect morphologique des CTC obtenus à partir des mono-TTF 29 à 47	100
36	Caractéristiques et aspect morphologique des CTC obtenus à partir des bi-TTF 48, 49 et 50 à 52	103
37	Caractéristiques des SIR issus des mono-TTF <u>29</u> à <u>35</u> , <u>46</u> et <u>47</u>	105
38	Caractéristiques des SIR issus des bi-TTF <u>48</u> à <u>52</u>	107
39	conductivité moyenne à température ambiante de divers CTC issus des mono-TTF- ligand à lien direct	110
40	Conductivité moyenne à température ambiante de divers CTC issus des bi-TTF	112
41	Conductivité des SIR obtenus	113

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	page
01	Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température	5
02	Evolution de la conductivité en fonction de la température a- pour un métal b- pour un semi-conducteur	10
03	Transition métal-supraconducteur à la température T_c pour un matériau donné	11
04	Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux	12
05	Structure cristalline de type alterné du HMTSF-TCNQ	14
06	Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ	15
07	Structure colonnaire du $(TMTSF)_2ClO_4$ et du $(TMTSF)_2PF_6$	16
08	Structure cristalline du sel semi-conducteur $(CPTTF)_2BF_4$	17
09	Structure cristalline du sel conducteur $(CPTTF)_2PF_6$	18
10	Recouvrement des orbitales dans la chaîne TCNQ d'un CTC conducteur	19
11	Transition supraconductrice du $(TMTSF)_2PF_6$ sous une pression de 12 kbar	24
12	Différents types d'interactions au sein du sel $(TMTSF)_2ClO_4$	25
13	Interaction inter et intracolonne du sel $(BEDT-TTF)_2BrO_4$	26
14	Structure cristalline du sel $(DMCPTSF)_2PF_6$	26
15	Structure cristalline du sel $(TMTTF)FeCl_4$ et du sel $(BEDT-TTF)_8SiW_{12}O_{40}$	29
16	Réseau de liaisons hydrogène dans $TTF_2.TTF(CO_2H)_2(CO_2)_2$	30
17	Structure cristalline du complexe $(BEDT-TTF)_2C_{60}$	30
18	Structure cristalline de VI-Cl (H_2O)	37
19	Structures moléculaire et cristalline (selon l'axe b) du complexe $(X)_2.TCNQ$	39
20	Structures moléculaire et cristalline du complexe d'inclusion $X_2.C_{60}$	40
21	Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques (voltammétrie)	89
22	Allure générale d'un voltammogramme de TTF	90
23	Voltamogrammes du donneur <u>30</u>	93
24	Cellule d'électro-cristallisation à intensité constante	104
25	(a) Unité cristallographiquement indépendante dans le sel <u>51</u> $(FeCl_4)_2(ethanol)$ (b) Vue latérale de la molécule du donneur <u>51</u> (c) Structure cristalline du sel <u>51</u> $(FeCl_4)_2(ethanol)$ projetée dans le plan bc	108
26	Montage de la mesure à deux contacts de la conductivité d'un sel	110

LISTE DES SCHEMAS

N°	Titre	Page
01	Empilement colonnaire de type sandwich	14
02	Empilement colonnaire de type séparé	15
03	Empilement colonnaire séparé	16
04	Complexe moléculaire isolant	20
05	Complexe ionique semi-conducteur ou isolant	20
06	Complexe à taux de transfert de charge partiel conducteur	21
07	Configuration électronique dans les SIR à valence mixte	22
08	Gain d'aromaticité lors du passage du TTF au TTF ⁺	23
09	Gain d'aromaticité lors du passage du TCNQ au TCNQ ⁻	23

Liste des Symboles

TTF: Tétrathiafulvalène
TCNQ: Tétracyanoquinodiméthane
tMTTF : Triméthyltétrathiafulvalène
TMTSF: Tétraméthyltétrasélénafulvalène
TMTTF: Tétraméthyltétrathiafulvalène
BEDT: Biséthylènedithio
MDT: Méthylènedithio
DMET: Diméthyléthylènedithio
BEDO: Biséthylènedioxo
MET: Méthylèneéthylènedithio
HMTTF: Héxaméthylènetétrathiafulvalène
HMTSF: Héxaméthylènetétrasélénafulvalène
DMTCNQ: Diméthyltétracyanoquinodiméthane
CPTTF: Cyclopentyltétrathiafulvalène
DBz: Dibenzo
dmit: dimecapto-1,3-dithiole-2-thione
CTC: Complexe de transfert de charge
SIR: Sels d'ions radicaux
 ρ : Taux de transfert de charge
 ρ (1/R): Résistivité
 σ : Conductivité électrique
 Ω : Ohm
 μA : Microampère
cm: Centimètre
D, A: Donneur, Accepteur
DMF: Diméthylformamide
E: Potentiel
 $E_{1/2}$: Potentiel de demi-vague
ECS: Electrode au Calomel Saturé
éq: Equivalent
g: Gramme

Hz: Hertz
i: Intensité du courant
IR: Infrarouge
J: Constante de Couplage
K: Kelvin
Kbar: Kilobar
L: Longueur de l'échantillon
M: Molaire
mol: Mole
mV: Millivolt
n: Nombre de moles
Pf: Point de fusion
Q: Quantité d'électricité nécessaire
R: Résistance
Rd: Rendement
RMN: Résonance Magnétique Nucléaire
S: Siemens
s: Seconde
S: Aire d'une section perpendiculaire aux lignes du courant
T: Température
t: Temps
 T_c : Température critique
 T_{M-I} : Transition métal-isolant
 T_f : Température de fusion

PREAMBULE

Ce travail rapporté dans cette thèse, en vue de l'obtention du titre de Docteur en Science, a fait l'objet de trois publications :

1- New TTF and bis-TTF containing thiophene units: Electrical properties of the resulting salts.

[Abbaz. T](#), Gouasmia. A. K, Fujiwara. H, Hiraoka. T, Sugimoto. T, Taillefer. M, Fabre. J.M, *Synthetic Metals.*, **2007**, 157, 508 - 516.

2- Characterization of the anion-ordering transition in (TMTTF)₂ReO₄ by x-ray absorption and photoemission spectroscopies.

G. Subiass, [T. Abbaz](#), J. M. Fabre, J. Fraxedà, *Phys. Rev.*, **2007**, 76, 085103.1 - 085103.7.

3- Quadratic Nonlinear Optical Response in Partially Charged Donor-Substituted Tetrathiafulvalene: From a Computational Investigation to a Rational Synthetic Feasibility
Jean François Lamère, Isabelle Malfant, Alix Sournia-Saquet, Pascal G. Lacroix, Jean Marc Fabre, Lakhémici Kaboub, [Tahar Abbaz](#), Abdel-Krim Gouasmia, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 805 - 815.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte des propriétés de certains composés organiques dans des domaines inattendus tels que la conduction électrique, l'optique ou le magnétisme, leurs intérêts n'ont fait que croître et leurs possibles applications en électronique et en optoélectronique sont devenues un domaine très actif de la recherche universitaire et industrielle. Au sein des matériaux moléculaires organiques, un nombre important de conducteurs et de supraconducteurs est aujourd'hui connu. Les recherches effectuées dans ce domaine permettent de distinguer deux familles : les complexes à transfert de charge [CTC] et les sels d'ions radicaux [SIR].

Les CTC résultent d'une réaction d'oxydoréduction entre deux molécules, l'une donneuse d'électrons D et l'autre acceptrice d'électrons A. le transfert de charge, créé entre ces entités, dépend à la fois du potentiel d'ionisation et d'oxydation du donneur ainsi que de l'affinité électronique et du potentiel de réduction de l'accepteur. En fonction, notamment, de ce transfert de charge p , le matériau est conducteur ou isolant.

Les SIR résultent de la cristallisation d'ions radicaux organiques avec un contre-ion inorganique. Les radicaux sont obtenus par oxydation du donneur D ou réduction de l'accepteur A par voie chimique, photochimique ou électrochimique. Dans ces sels, on remplace le terme de degré de transfert de charge par degré d'ionité. Sa valeur moyenne p est définie par la stoechiométrie du composé et la charge du contre-ion.

L'étude de ces deux familles a permis d'établir certaines règles empiriques et de dégager des facteurs essentiels qui gouvernent la conduction. Cependant, l'évolution rapide de la recherche et la variété des matériaux préparés ont mis à mal certains de ces critères qui n'apparaissent plus aujourd'hui comme fédérateurs. Il nous paraît, néanmoins, important d'en rappeler les conditions fondamentales.

Les SIR et CTC doivent remplir certains critères énergétiques et structuraux :

- le taux de transfert de charge ou le degré d'ionicté dans ces matériaux doit être partiel de façon à créer des états de valences mixtes ($0 < p < 1$).

- les entités présentes doivent être thermodynamiquement et cinétiquement stables. Aussi, l'utilisation de molécules à système π délocalisé est souvent pré-requise pour une bonne stabilité des espèces radicalaires (délocalisation intramoléculaire) et pour une bonne délocalisation intermoléculaire (recouvrement orbitalaire).

En effet, à l'état solide, les électrons doivent pouvoir se délocaliser dans une ou plusieurs directions de l'espace. Cette délocalisation a lieu s'il existe de bons recouvrements orbitaux entre les molécules formant le matériau. Les bandes d'énergies électroniques ainsi créées sont alors plus ou moins larges selon les interactions entre les molécules.

- D'autre part, dans le cas des CTC, seuls les matériaux constitués d'empilements ségrégués de donneurs et d'accepteurs sont conducteurs. Bien qu'une stabilisation de nature coulombienne favorise les empilements mixtes, c'est le recouvrement orbitalaire intermoléculaire le long de l'axe d'empilement qui, contrebalançant ce facteur électrostatique, explique en partie la plus grande stabilisation des empilements séparés.

- l'importance des contacts interchaînes est un autre facteur fondamental.

L'utilisation de molécules à système π délocalisés à tendance à générer dans le solide des agencements structuraux de basse dimensionnalité tout en restant éloignés les uns des autres. De tels matériaux présentent, à basse température, des phénomènes de transition de phases « métal-isolant » dites de Peierls provoquant une chute brutale de la conductivité. Ces phénomènes se traduisent par des transitions cristallines consécutives à des vibrations du réseau. Il a été montré par les théories physiques que l'une des possibilités pour minimiser cet inconvénient est d'augmenter la dimensionnalité en créant des contacts interchaînes entre les colonnes conductrices.

Aussi, l'un des critères les plus fondamentaux dans les SIR et les CTC, qui découle de la théorie des bandes et des corrélations électroniques, est que la dimensionnalité structurale, la dimensionnalité électronique ainsi que l'intensité des interactions intermoléculaires doivent être élevées.

Parmi les matériaux organiques, de nombreux conducteurs et supraconducteurs ont été obtenus à partir des donneurs tétrathiafulvalènes (TTF) ou analogues et de différents accepteurs d'électrons tels que le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). De nombreuses recherches sur les donneurs ou sur les accepteurs ont déjà permis d'améliorer les propriétés de ces matériaux. Il en est ainsi des recherches sur des analogues chalcogènes du donneur π TTF. Dans de tels matériaux la dimensionnalité a été augmentée par substitution des soufres du TTF par des chalcogènes. Pour autant, ces molécules sont toujours très difficiles à préparer et les réactifs utilisés souvent dangereux.

Aussi, compte tenu du savoir faire de notre laboratoire, dans le domaine de la synthèse des donneurs π TTF, et au vu des critères énoncés, il nous est apparu important de préparer des TTF dont les fonctions seraient susceptibles d'aider à l'organisation de l'état solide.

Au cours de ce travail, nous avons rappelé dans un premier chapitre, les données bibliographiques sur les matériaux organiques, ce qui permettra de justifier notre choix de nouveaux métaux organiques que nous nous sommes fixés de préparer.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la synthèse et l'étude électrochimique de nos deux nouvelles séries de donneurs :

- ❖ 1^{ère} Série : les mono-TTF à ligands hétérocycliques aromatiques
 - Les mono-TTF à lien direct entre donneur TTF et ligand.
 - Les mono-TTF à lien conjugué entre donneur TTF et ligand.
- ❖ 2^{ème} Série : les Bi-TTF
 - Les Bi-TTF à lien direct entre donneurs TTF et ligand.
 - Les Bi-TTF à lien espaceur conjugué entre donneurs TTF et ligand.

Enfin, nous terminerons ce travail par le troisième chapitre, qui sera consacrée à l'élaboration et l'étude des matériaux issus des différents oligo-TTF synthétisés.

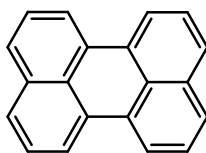
Chapitre I

Généralités sur les matériaux organiques

I : Généralités.

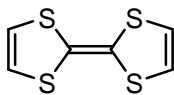
I-1 : Conducteurs organiques : historique.

Jusqu'au début des années cinquante, les composés organiques étaient considérés comme des isolants. Ce n'est, en effet, qu'en 1954 que des chercheurs japonais mirent en évidence le caractère conducteur du bromure de pérylène^(1,2,3) ($\sigma_{RT} = 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) ouvrant ainsi à la chimie organique un nouveau domaine d'investigation, c'est-à-dire, l'élaboration de matériaux conducteurs.

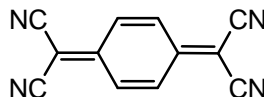


pérylène

Le véritable essor de ce secteur de recherche se situe en 1973, lorsque Cowan et coll⁽⁴⁾ associent le tétrathiafulvalène (TTF) et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) pour conduire à la formation du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ qui présente des propriétés électriques extraordinaires qui font de lui le premier véritable métal organique.



TTF



TCNQ

Ce matériau possède, à l'état monocristallin une conductivité de 500 S.cm^{-1} à température ambiante et présente un comportement métallique entre 300 et 58K. Au-dessous de 58K a lieu une transition métal-isolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe (Figure 1).

1- H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Nature*, **1954**, 173, 168.

2- H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, 29, 213.

3- H. Inokuchi, H. Akamatu, *Solid State Physics, Academi Press*, **1961**, 12, 93.

4- J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.

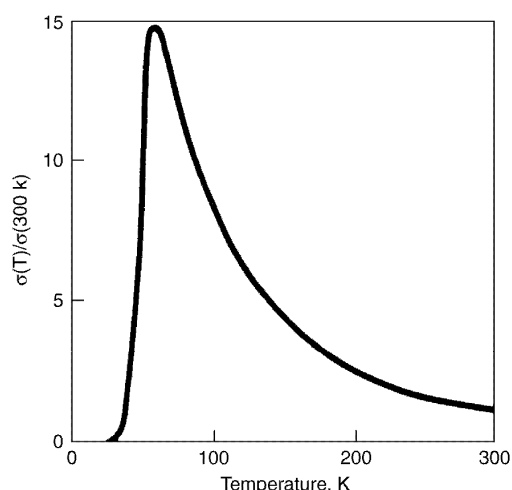


Figure 1 : Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

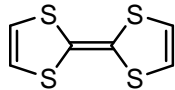
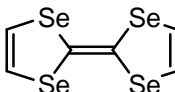
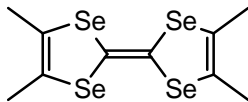
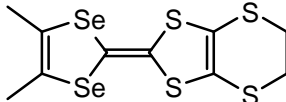
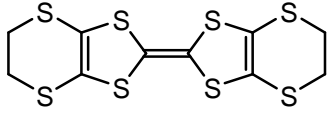
Dés lors la recherche, dans ce domaine, se concentre principalement sur la synthèse de nouveaux matériaux issus de dérivés du TTF. Malheureusement, les premiers résultats obtenus tempèrent l'enthousiasme soulevé par la découverte du TTF-TCNQ car les nouveaux composés synthétisés présentent, en général, des performances moins spectaculaires que le modèle. Cependant, grâce à certaines modifications apportées à la molécule TTF de base, des progrès importants vont être réalisés permettant en 1980 d'accéder, avec le sel d'ion radical $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, au premier supraconducteur organique avec une $T_c = 0,9\text{K}$ sous une pression de 12KBar^(5,6).

De là va suivre la synthèse de nombreux autres supraconducteurs organiques présentant pour certains une nette progression de la température critique d'apparition de l'état supraconducteur. La tableau 1 suivant rappelle les découvertes les plus marquantes dans ce domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques des dérivés du TTF.

5- D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1980**, t290, B-27.

6- D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.

Tableau 1 : les principales découvertes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques.

Donneur π	Matériau
	1973 TTF-TCNQ ⁽⁴⁾ Premier conducteur organique de type métallique $\sigma_{RT} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$ et $T_{M-I} = 58 \text{ K}$
	1974 TSF-TCNQ ⁽⁷⁾ L'analogue sélénié du TTF permet la stabilisation de l'état métallique jusqu'à 28 K
	1980 (TMTSF) ₂ PF ₆ ^(5,6) Premier supraconducteur organique $T_c = 0,9 \text{ K}$ sous 12kbar
	1981 (TMTSF) ₂ ClO ₄ ⁽⁸⁾ Premier supraconducteur organique à pression ambiante $T_c = 1,4 \text{ K}$
	1987 (DMET) ₂ AuCl ₂ ⁽⁹⁾ Premier supraconducteur issu d'un donneur π dissymétrique $T_c = 0,83 \text{ K}$
	1983 (BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ ⁽¹⁰⁾ Premier supraconducteur basé sur un TTF ne contenant que du soufre $T_c = 2 \text{ K}$ sous 4,5 kbar
	1990 (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl ⁽¹¹⁾ Record actuel sous pression $T_c = 12,8 \text{ K}$ sous 0,3kbar (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br ⁽¹²⁾ Record actuel sous pression atm. $T_c = 11,6 \text{ K}$

7- E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7376.

8- K. Bechgaard, K. Carnerio, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.

9- K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.

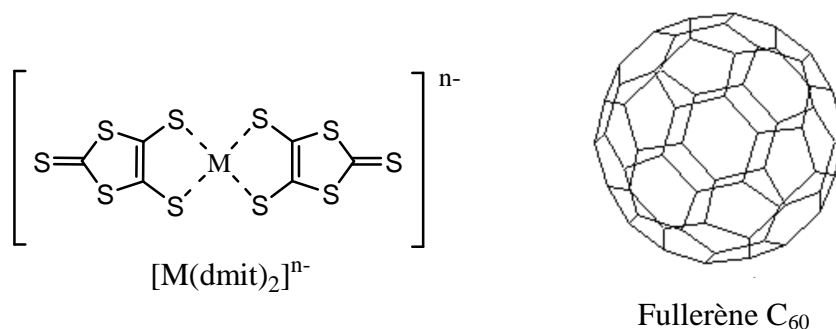
10- S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 270.

11- 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.

12- 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.

En plus des matériaux organiques apparentés au TTF, on peut également citer les complexes dithiolènes de métaux de transition de type $[M(dmit)_2]^{2-}$ (avec $M = Ni, Pd, \dots$) dont plusieurs sont supraconducteurs comme $Me_4N[Ni(dmit)_2]_2^{(13)}$ avec $T_c = 5\text{ K}$ sous 7kbar et $\beta\text{-}Me_4N[Pd(dmit)_2]_2^{(14)}$ avec $T_c = 6,2\text{ K}$ sous 6,5kbar.

Enfin, la supraconductivité a été observée dans certains sels alcalins du fullerène à des températures considérablement plus élevées, comme l'illustre l'exemple du sel $Rb_xTl_yC_{60}^{(15)}$.



I-2 : Les différentes classes de conducteurs organiques.

Finalement, il existe plusieurs familles de conducteurs organiques dont les trois essentielles sont :

I-2-1 : 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 polyacétylène, le polythiophène, le polyphénylène, le polypyrrole, ...⁽¹⁶⁾.
- les polymères de type $(SN)_x^{(17)}$.
- Les polymères organométalliques⁽¹⁸⁾.

13- A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1987**, 931.

14- A. Kobayashi, H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Chem. Lett.*, **1991**, 2163.

15- Z. Iqbal, R. H. Baughman, B. L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murthy, H. J. Bornemann, D. E. Morris, *Science*, **1991**, 254, 826.

16- F. Garnier, *La Recherche*, **1987**, 28,513.

17- M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chemical Reviews*, **1979**, 79, 3.

18- H. S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, **1990**, 4, 91.

Rappelons le prix Nobel 2000 décerné à A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa pour leurs travaux dans ce domaine.

I-2-2 : Les dérivés du fullerène.

On peut citer les sels alcalins du fullerène de formule A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs, \dots$) à l'origine de conducteurs et supraconducteurs tridimensionnels⁽¹⁹⁾.

I-2-3 : Les matériaux organiques cristallins : présentation.

Les matériaux de cette famille se présentent sous deux formes : les complexes de transfert de charge et les sels d'ions radicaux.

I-2-3-1 : Les complexes de transfert de charge (CTC).

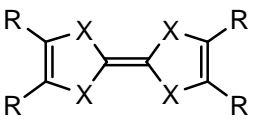
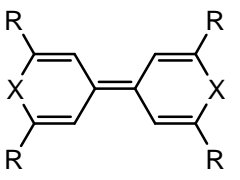
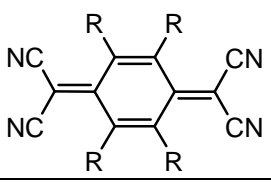
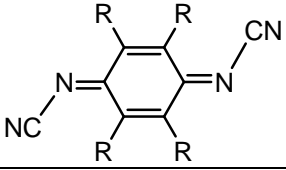
Ce sont des entités stables qui résultent d'un transfert d'électron entre un donneur **D** riche en électron π , tel que le TTF, et un accepteur **A** pauvre en électrons π , tel que le TCNQ.

La réaction d'oxydo-réduction entre D et A qui génère le complexe peut être représentée par l'équation suivante :

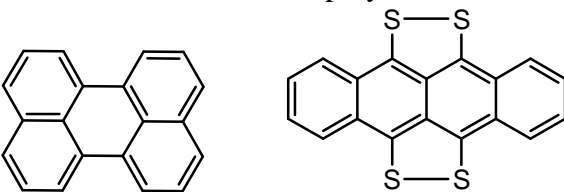
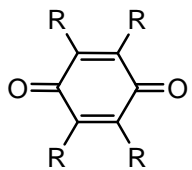
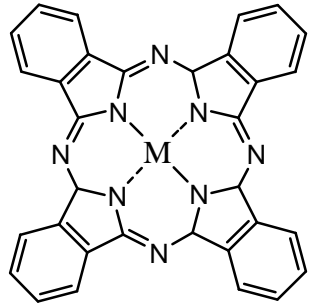
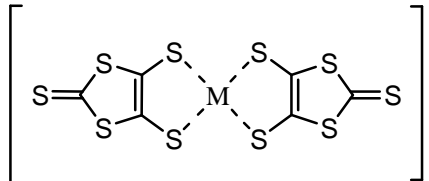


Les principales grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons π sont mentionnées dans le tableau 2.

Tableau 2 : grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π .

Donneurs	Accepteurs
<p>Espèces isoélectroniques de l'heptafulvalène</p>  <p>tétrachalcogènofulvalène</p>  <p>bis(chalcogènopyranylidène)</p>	<p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p>  <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p> 

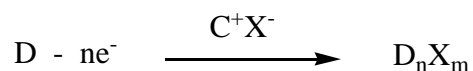
19- Revue sur le fullerène et ses dérivés : *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25(3).

<p>Arènes condensés et polythioarènes</p>  <p>pérylène tétrathiatétracène</p>	<p>Quinones et ses dérivés</p>  <p>quinones</p>
<p>Espèces organométalliques</p>  <p>phthalocyanines</p>	<p>Espèces organométalliques type complexes dithiolènes</p>  <p>$[M(dmit)_2]^{n-}$</p>

I-2-3-2 : Les sels d'ions radicaux (SIR).

Ce sont également des entités 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 sel.

La réaction d'oxydation conduisant au sel d'ion radical est donnée par l'équation suivante :



Le tableau 3 rassemble les différents types d'anions utilisés dans les SIR.

Tableau 3 : différentes catégories de contre-ions (anions) rencontrées dans des SIR.

Anions monovalents (avec différentes géométries)		Anions métalliques (à valence variable)	
Géométrie	Exemples	Valence	Exemples
Sphérique	Br^- , Cl^- , ...	Monovalent	$Au(X)_2^-$, $X = I, Br, CN, \dots$
Octaédrique	PF_6^- , AsF_6^- , ...		$M(SCN)_2^-$, $M = Ag, Cu, \dots$
Tétraédrique	BF_4^- , ClO_4^- , ReO_4^- , ...	Divalent	$MnCl_3^-$, ...
Planaire	NO_3^- , ...		MCl_4^{2-} , $M = Mn, Co, \dots$
Linéaire	SCN^- , $AuBr_2^-$, ...	Trivalent	$Hg(X)_8^{2-}$, $X = Br, Cl, \dots$
			$M_6O_{19}^{2-}$, $M = Mo, W, \dots$
			$NbCl_{18}^{3-}$, ...

II : Conductivité :

II-1 : Notion de conductivité.

Après avoir donné une brève description des matériaux organiques conducteurs cristallins, il est important de définir la notion de la conductivité électrique.

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

On peut classer les matériaux conducteurs en fonction de la valeur de leur conductivité électrique σ (exprimée en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ou en S.cm^{-1} avec Ω = ohm ; S = Siemens) dans l'un des trois domaines suivants :

- ❖ Conducteurs : $1 < \sigma < 10^6$: cas de Cu, Hg, métaux précieux, etc ...
- ❖ Semi-conducteurs : $10^{-4} < \sigma < 1$: cas de Si, Ge, etc.
- ❖ Isolants : $\sigma < 10^{-5}$: cas de S, téflon, anthracène, etc.

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

Une autre notion importante concernant les composés conducteurs est l'évolution de la conductivité en fonction de la température⁽²⁰⁾. On peut observer deux cas :

➤ Le comportement métallique :

Par analogie avec les métaux tels que le cuivre (figure 2a), le comportement métallique d'un matériau est observé quand la conductivité augmente par abaissement de la température.

➤ Le comportement semi-conducteur :

A l'opposé le caractère semi-conducteur d'un matériau (figure 2b) correspond à une diminution de conductivité par abaissement de la température.

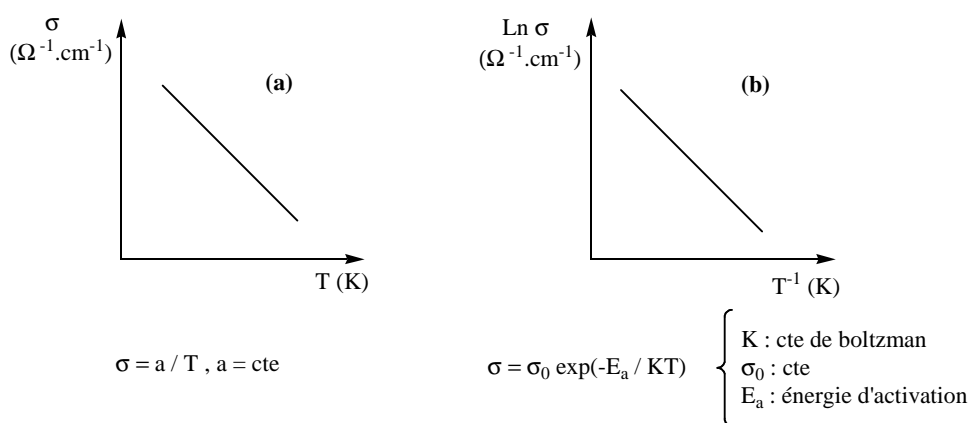


Figure 2 : évolution de la conductivité en fonction de la température

a- pour un métal b- pour un semi-conducteur

20- J. S. Miller, *Annals New-York Academy of Sciences*, **1978**, 313, 25.

En outre, pour nombre de matériaux organiques, on observe souvent, à une température donnée, le passage d'un état à un autre appelé transition comme par exemple :

➤ **La transition métal-isolant :**

Le comportement métallique est caractérisé par un maximum de conductivité (σ_{\max}) correspondant à une température donnée (T_{\max}) en dessous de laquelle la majorité des matériaux organiques deviennent semi-conducteur puis isolant. C'est la transition métal-isolant.

➤ **La transition métal-supraconducteur :**

En abaissant la température, quelques métaux ne suivent pas une loi de croissance régulière au voisinage du zéro absolu. Leur résistivité devient brusquement nulle pour une température T_c dite critique (figure 3). Le métal présente alors l'état supraconducteur.

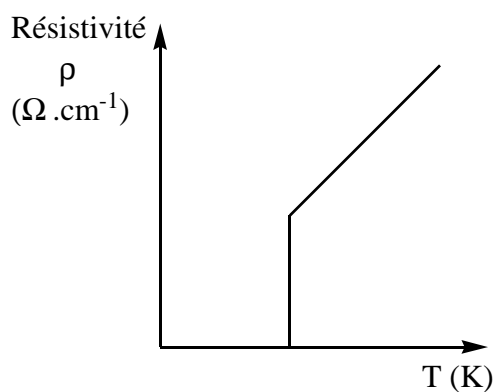


Figure 3 : transition métal-supraconducteur à la température T_c pour un matériau donné.

II-1-3 : Comparaison des conducteurs organiques.

Il est intéressant de comparer les performances des matériaux organiques conducteurs avec celles des conducteurs minéraux, non seulement sur le plan de la conductivité à température ambiante (figure 4), mais aussi au niveau de la température critique des supraconducteurs (tableau 4).

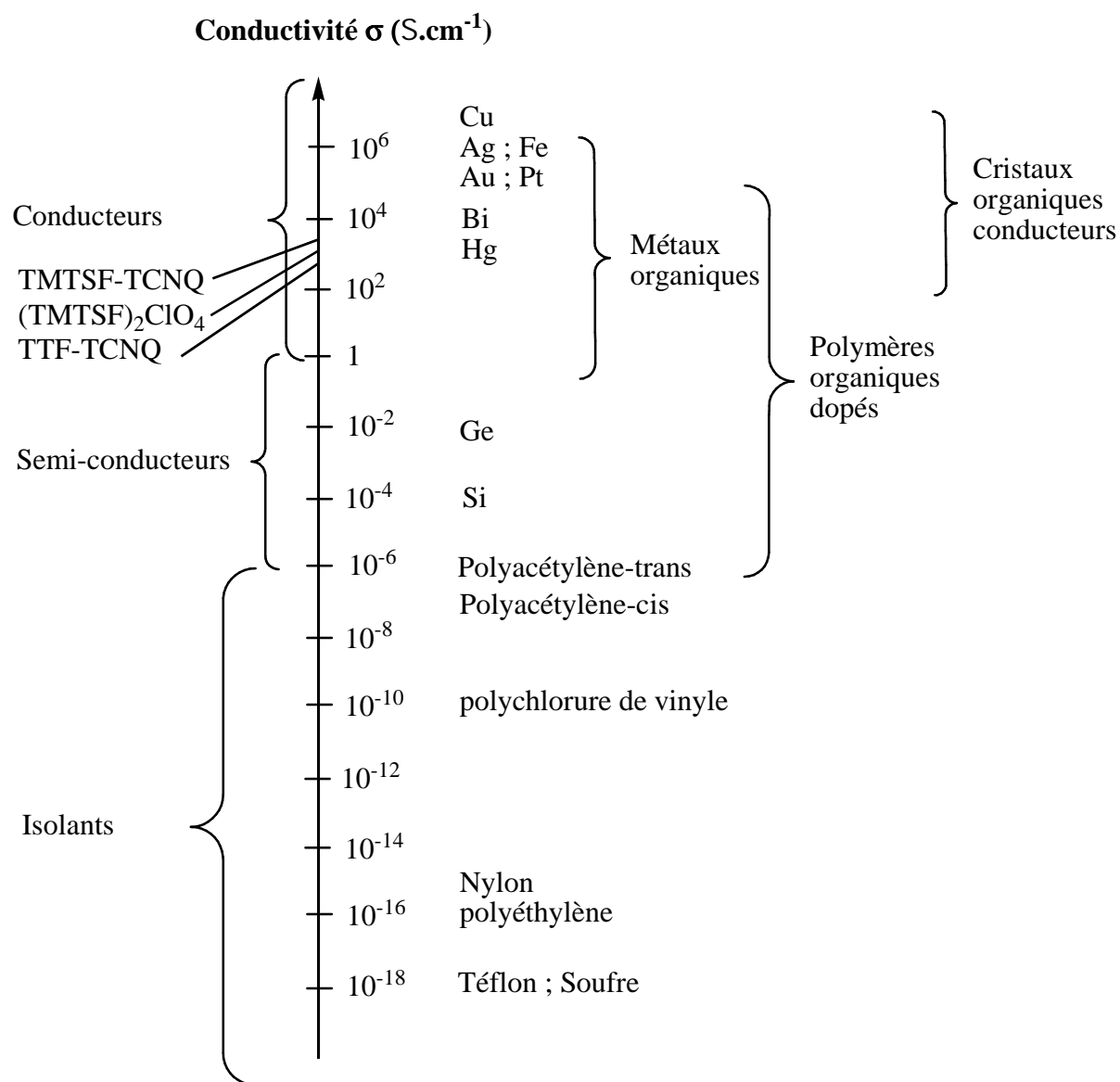


Figure 4 : Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux⁽²¹⁾.

D'après cette échelle, on peut voir que les matériaux électriques organiques présentent, à température ambiante, des conductivités élevées comparables à celles des métaux les plus performants.

21- D. O. Cown, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. New*, **1986**, 64, 28.

Tableau 4 : température critique de transition supraconductrice à pression atmosphérique

matériau	T _c (K)
(DMET) ₂ AuCl ₂	0.83
Aluminium	1.1
(TMTSF) ₂ ClO ₄	1.4
(BEDT-TTF) ₂ IBr ₂ ⁽²²⁾	2.8
Vanadium	5.3
Plomb	7.3
Niobium	9.5
(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11.6
Siliciure de vanadium	17
Nb ₃ Sn	18
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ ⁽²³⁾	77
TiBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ ⁽²³⁾	125

On remarque (tableau 4) que les températures critiques des supraconducteurs sont comparables à celles des métaux (Al, Pb etc...) mais nettement inférieures à celles des céramiques (TiBa₂Ca₂Cu₃O₁₀⁽²³⁾ etc...).

Revenons maintenant à la conductivité des matériaux organiques et plus précisément à l'analyse des facteurs responsables de celle-ci dans les solides cristallisés impliquant des donneurs π de type TTF.

II-2 : Facteurs responsables de la conductivité.

La conductivité électrique des matériaux issus des dérivés TTF s'explique par un déplacement d'électrons libres le long des chaînes constituées par le donneur de type TTF, mais aussi par celles formées par l'accepteur (le TCNQ par exemple) dans le cas des complexes de transfert de charge.

22- 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.
 23- *Pour la Science*, **1990**, N° 156.

- L'empilement colonnaire séparé constitué de colonnes juxtaposées de donneurs d'une part et d'accepteurs d'autre part (Schéma 2).

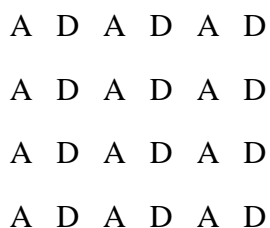


Schéma 2 : Empilement colonnaire de type séparé.

Ce type d'empilement permet le plus souvent un recouvrement orbitalaire intra-colonnaire efficace. Lorsqu'un tel arrangement structural est associé à un transfert de charge partiel, la délocalisation des électrons libres le long des colonnes est alors possible. Elle génère des complexes conducteurs comme l'illustre le TTF-TCNQ⁽²⁵⁾ et d'autres CTC conducteurs de cette famille (figure 6).

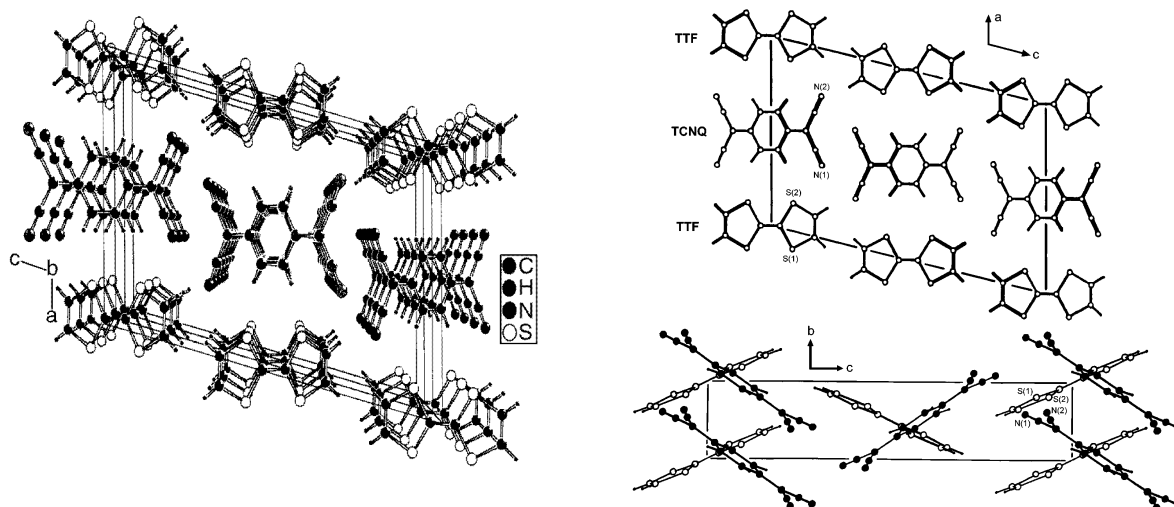


Figure 6 : Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ.

Il est important de noter qu'à l'image du TTF-TCNQ, l'ensemble des complexes de transfert de charge conducteurs de cette famille présente une structure en colonnes séparées D et A. Cette caractéristique semble donc essentielle à la conductivité de ces systèmes.

25- T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, J. P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 471.

II-2-1-2 : Sels d'ions radicaux.

Dans le cas des sels d'ions radicaux, des études structurales ont montrées là encore que les matériaux conducteurs présentaient le plus souvent des structures colonnaires homogènes de donneurs, les espèces anioniques, qui assurent simplement la neutralité du système , se placent généralement entre les colonnes de donneurs (Schéma 3).

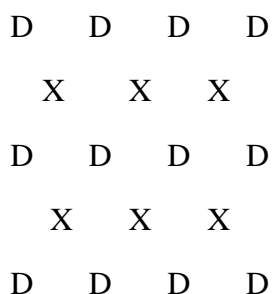


Schéma 3 : Empilement colonnaire séparé.

Les exemples représentatifs sont les sels supraconducteurs $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (figure 7).

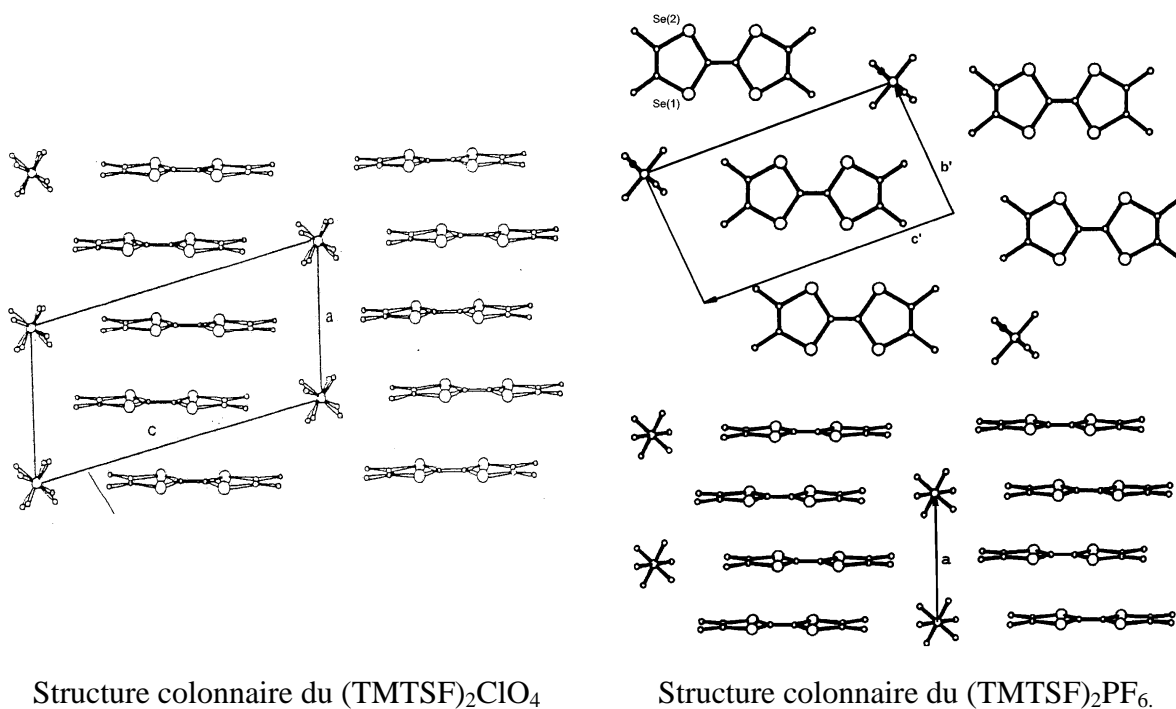
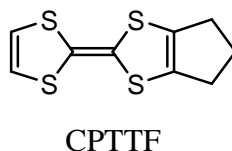


Figure 7 : Structure colonnaire du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

La régularité de ces empilements de donneurs est également un paramètre structural important en ce qui concerne la conductivité du matériau. Ceci est parfaitement illustré par le cas des deux sels décrits ci-dessous obtenus à partir du cyclopentyltétrathiafulvalène :



- ❖ En effet, alors que le tétrafluoroborate de ce donneur- π : $(\text{CPTTF})_2\text{BF}_4^{(26)}$ présente un empilement irrégulier en formant de tétramères (figure 8), est un semi-conducteur ($\sigma = 0,3 - 1 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

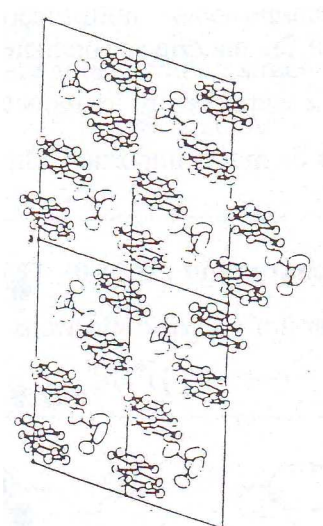


Figure 8 : structure cristalline du sel semi-conducteur $(\text{CPTTF})_2\text{BF}_4$.

- ❖ On observe que son hexafluorophosphate : $(\text{CPTTF})_2\text{AsF}_6^{(26)}$ qui révèle un empilement pseudo-régulier des entités CPTTF est un conducteur avec $\sigma = 10-20 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.(Figure 9).

26- C. Galaine, thèse de 3^{ème} cycle, Université de Montpellier II, Sciences et technique du Languedoc, **1982**.

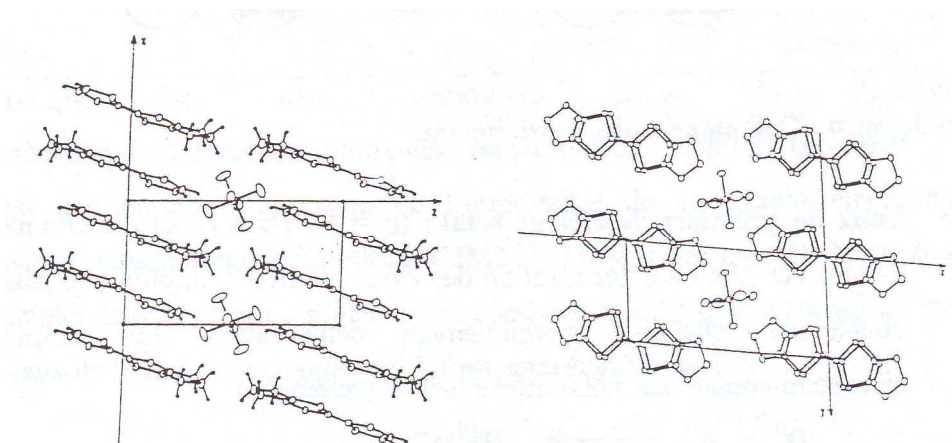


Figure 9 : structure cristalline du sel conducteur (CPTTF)₂PF₆.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que le facteur structural déterminant pour obtenir un matériau de type TTF-TCNQ ou (TTF)₂X conducteur est un empilement colonnaire aussi régulier que possible, accompagné pour les complexes de transfert de charge d'une structure de type séparé. Ceci a naturellement amené la question du choix des molécules pouvant favoriser de telles structures.

II-2-1-3 : Choix des molécules constituant le système.

Les molécules donneurs et accepteurs doivent répondre à certaines caractéristiques pour favoriser dans le complexe une configuration structurale de type séparé.

➤ Le donneur π :

Il devra être de préférence de forme plane, présentant un faible encombrement stérique afin de permettre l'empilement régulier de type séparé recherché.

➤ L'accepteur :

Il devra respecter les mêmes critères que le donneur, c'est-à-dire planéité et faible encombrement stérique afin là encore de favoriser l'empilement des molécules plan contre plan, constituant ainsi des chaînes régulières.

Ces conditions sont parfaitement remplies par la molécule TCNQ⁽²⁵⁾ (figure 10) qui est à l'origine d'un grand nombre de complexes de transfert de charge de structure régulière de type séparé.

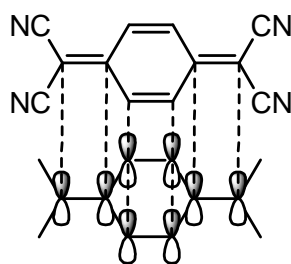


Figure 10 : recouvrement des orbitales dans la chaîne TCNQ d'un CTC conducteur.

➤ Le contre-ion :

Dans les sels d'ions radicaux, il peut, en fonction de son volume et de sa géométrie influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs TTF comme nous l'avons vu précédemment avec l'exemple des sels du CPTTF : $(\text{CPTTF})_2\text{BF}_4$ et $(\text{CPTTF})_2\text{PF}_6$.

Cependant, même s'il apparaît que le mode d'empilement des molécules d'un matériau exerce une influence déterminante sur sa conductivité, une structure colonnaire de type séparé n'est pas suffisante pour conférer à un système un caractère conducteur.

Ceci est clairement mis en évidence par l'exemple du CTC formé par action d'un oxydant fort : le TCNQF_4 et l'HMTTF (hexaméthylènetetrathiafulvalène) qui est isolant en dépit d'une structure favorable faite d'empilements moléculaires de type séparé. Ce résultat indique qu'un autre facteur très important doit être pris en considération à côté de l'aspect structural du complexe, c'est le caractère électronique.

II-2-2 : Facteur électronique.

II-2-2-1 : Complexes de transfert de charge.

La présence d'électrons libres au sein du complexe résulte du transfert de charge entre le donneur et l'accepteur. Ce transfert de charge, qui peut être plus ou moins important, est caractérisé par la valeur du taux de transfert de charge (ρ).

- **Taux de transfert de charge nul ($\rho = 0$) :** il n'y a pas de transfert de charge. On est alors en présence d'un complexe moléculaire isolant (D^0A^0), sans électrons libres mobiles et formé par attraction électrostatique (Schéma 4).

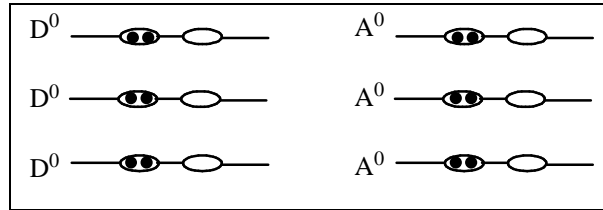


Schéma 4 : Complexe moléculaire isolant.

- **Taux de transfert de charge total ($\rho = 1$)** : dans ce cas, le transfert de charge entre D^0 et A^0 est d'un électron par molécule. Le complexe est de type ionique (D^+A^-). La délocalisation des électrons libres implique le passage par des états doublement chargés énergétiquement défavorables, et le complexe alors généré est semi-conducteur ou même isolant (Schéma 5).

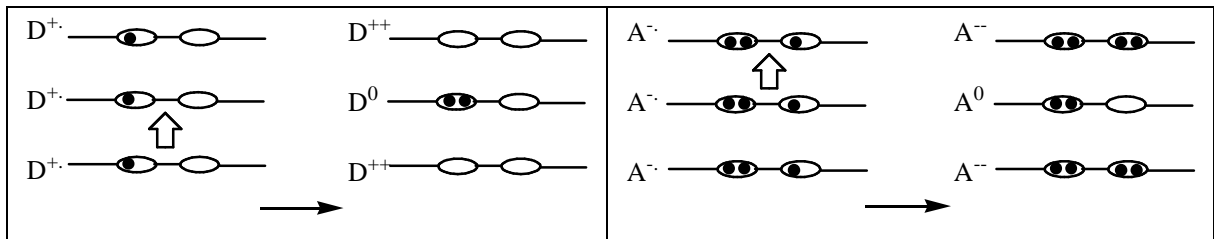


Schéma 5 : Complexe ionique semi-conducteur ou isolant.

- **Taux de transfert de charge partiel ($0 < \rho < 1$)** : lorsque le transfert de charge est partiel, le complexe se trouve à l'état de valence mixte ($D^{\delta+}A^{\delta-}$). Les répulsions coulombiennes sont alors limitées et la délocalisation électronique se fait aisément. Le complexe est dans ce cas conducteur (Schéma 6).

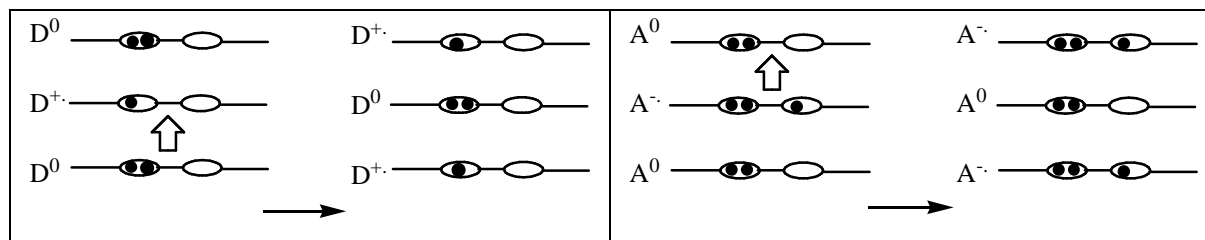
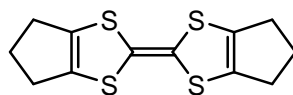


Schéma 6 : Complexe à taux de transfert de charge partiel conducteur.

L'exemple des deux complexes à structure séparée issus du donneur HMTTF (hexaméthylène tétrathiafulvalène) impliquant respectivement comme accepteur le TCNQ et le TCNQF₄ est une parfaite illustration de l'importance de ce facteur électronique. En effet, l'héxaméthylène-tétracyanoquinodiméthane (HMTTF-TCNQ) qui présente un taux de transfert de charge incomplet de 0,72 électron / molécule est conducteur, alors que le complexe ionique HMTTF-TCNQF₄ à taux de transfert de charge égal à 1 est semi-conducteur⁽²⁷⁾.



HMTTF

II-2-2-2 : Sels d'ions radicaux.

En ce qui concerne les sels de cations radicaux de la famille des tétrathiafulvalènes (TTF^{•+}), on retrouve, dans la plupart des cas, l'état de valence mixte observé dans les complexes de transfert de charge conducteurs. Ceci est dû à la stoechiométrie 2:1 généralement observée pour ces sels de type D₂A. Elle résulte de la mono-oxydation de l'espèce dimère du donneur π de type [TTF (TTF)₂^{•+} A⁻] qui donne alors des colonnes d'espèces D^{•+} et D⁰ superposées.

27- J. B. Torrance, J. J. Mayerle, B. D. Silverman, Y. Tomkiewicz, *Phys. Rev.*, **1980**, 22, 4960.

On se trouve alors schématiquement dans la configuration favorable suivante (Schéma 7).

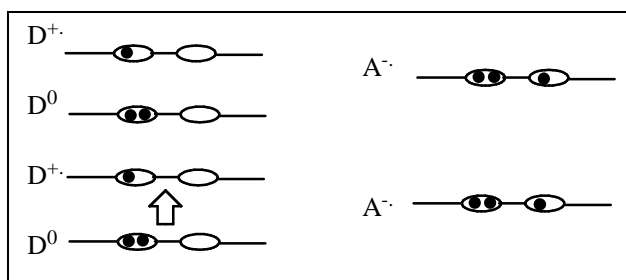


Schéma 7 : Configuration électronique dans les SIR à valence mixte.

Comme nous venons de le voir, la seule situation électronique menant à des matériaux conducteurs est celle qui implique un état de valence mixte, celui-ci résulte d'une oxydation partielle des donneurs π :

- mono-oxydation d'un dimère dans les sels d'ions radicaux.
- Taux de transfert de charge fractionnaire ($0 < \sigma < 1$) dans les complexes de transfert de charge.

II-2-2-3 : Choix du système donneur - accepteur.

Pour obtenir un tel résultat et éviter l'oxydation totale ou nulle du donneur π , il semblait essentiel que les deux molécules constituant un complexe de transfert de charge, aient des pouvoirs donneur et accepteur modérés.

Cette notion a été quantifiée par Wheland et ses collaborateurs⁽²⁸⁾ qui ont proposé que la différence entre le premier potentiel d'oxydation du donneur [$E^1_{1/2}(D)$], et le premier potentiel de réduction de l'accepteur [$E^1_{1/2}(A)$], ne s'écarte pas d'une valeur voisine ou inférieure à 0,25 Volt.

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

avec

$$0,1 \text{ V} < E^1_{1/2}(D) < 0,4 \text{ V}$$

$$-0,02 \text{ V} < E^1_{1/2}(A) < 0,35 \text{ V}$$

28- R. C. Wheland, J. Amer. Chem. Soc., **1976**, 3926.

Ceci supposait la détermination des potentiels rédox des donneurs et accepteurs des futurs complexes.

Notons que le caractère réducteur des molécules de type TTF a été attribué par Perlstein et Coll⁽²⁹⁾ à un gain d'aromaticité lors du passage de la molécule neutre au cation radical (schéma 8).

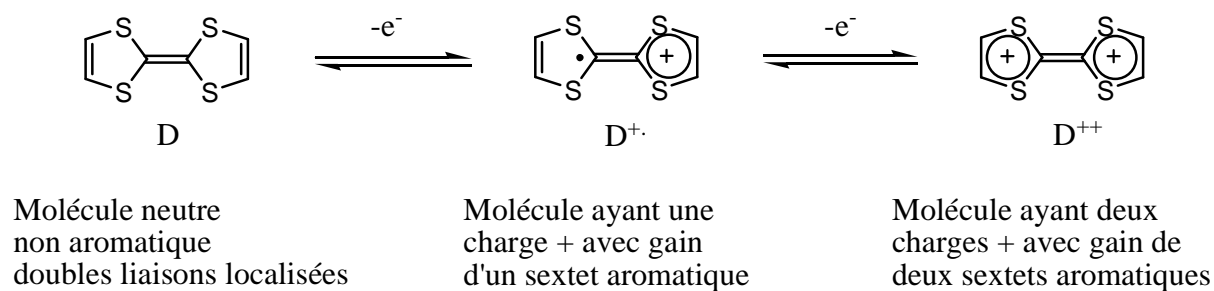


Schéma 8 : Gain d'aromaticité lors du passage du TTF au TTF⁺.

Du coté accepteur, le caractère oxydant du TCNQ s'explique par une stabilisation mésomère de l'anion radical qui confère au noyau une structure aromatique (schéma 9)⁽²⁹⁾.

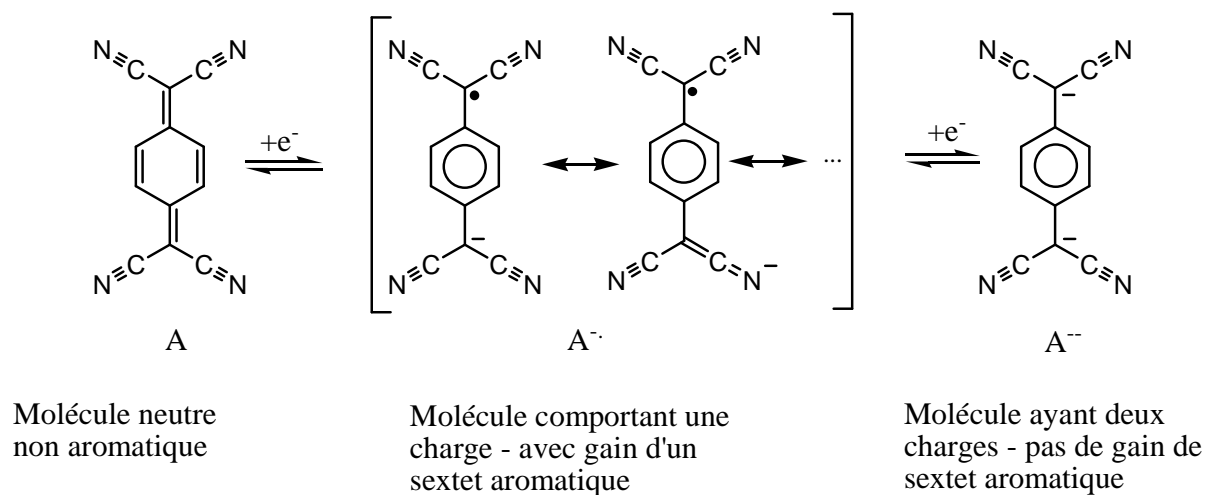


Schéma 9 : Gain d'aromaticité lors du passage du TCNQ au TCNQ^{•-}.

29- J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1977**, 16, 519.

II-3 : Dimensionnalité.

Toute structure monodimensionnelle est le siège d'une instabilité prévue théoriquement lorsqu'on abaisse la température. Le cristal subit alors une distorsion du réseau appelée distorsion de « Peierls »⁽³⁰⁾. Ce phénomène est illustré dans le complexe TTF-TCNQ qui est un bon conducteur à température ambiante ($\sigma = 500-1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)⁽²¹⁾ et qui subit à basse température une transition métal-isolant.

Pour éviter cette distorsion structurale, il est donc nécessaire d'ajouter aux contacts intrachaines déjà existants (complexe monodimensionnel) des interactions inter-chaines aussi fortes que possible afin de garantir la stabilité du réseau cristallin et celle de l'état métallique jusqu'aux plus basses températures.

Différents moyens doivent permettre d'obtenir des matériaux non plus mono, mais bi- ou tridimensionnels.

a) Application d'une haute pression sur le cristal.

Un exemple typique de l'effet de la pression sur le comportement électrique d'un SIR est donné avec le $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. En effet, ce sel qui présente une transition métal-isolant à pression ambiante, devient supraconducteur par application d'une pression de 12 kbar (Figure 11)⁽⁶⁾.

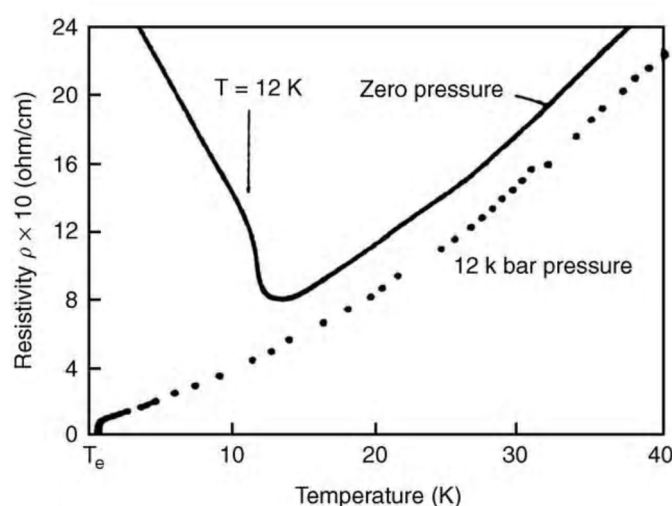


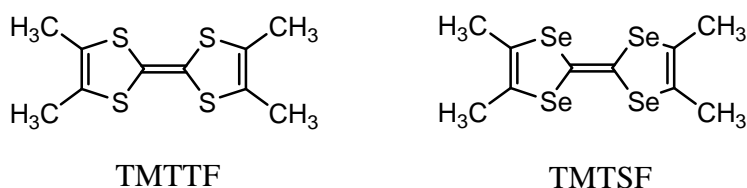
Figure 11 : Transition supraconductrice du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sous une pression de 12 kbar.

30- R. E. Peierls, « Quantum theory of solid » *Oxford University Press, London*, **1955**, 108.

De la même façon, le complexe TMTSF-DMTCNQ pour lequel apparaît une transition métal-isolant à 50K devient métallique à toute température sous une pression de 10 kbar⁽³¹⁾.

b) Substitution des atomes de soufre par des atomes de sélénium ou tellure

L'introduction de chalcogènes à orbitales plus diffuses, comme le sélénium ou le tellure permet d'accroître la dimensionnalité du matériau ; alors que la (TMTTF)₂ClO₄ subit une transition métal-isolant à 228K⁽³²⁾, son analogue sélénié (TMTSF)₂ClO₄ est supraconducteur (T_c=1.2K)⁽⁸⁾.



Contrairement au (TMTTF)₂NO₃ qui est unidimensionnel, le (TMTSF)₂NO₃, sel correspondant au donneur tétrasélénié, tend vers un caractère bidimensionnel grâce aux interactions moléculaires intra et inter-chaînes des atomes de sélénium (Figure 12).

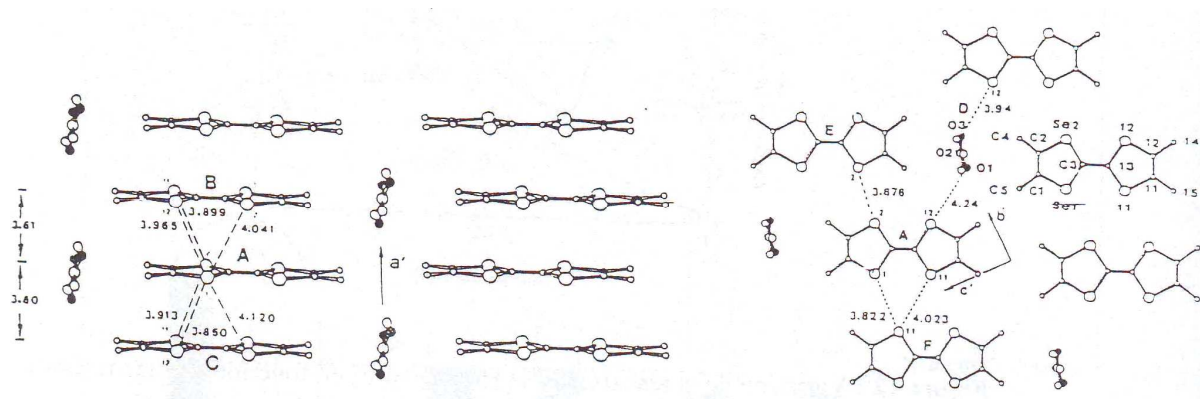


Figure 12 : Différents types d'interactions au sein du sel (TMTSF)₂ClO₄.

c) Multiplication des hétéroatomes dans le donneur.

Les chances d'accroître les contacts intermoléculaires intra et intercolonne peuvent être augmentées en utilisant des donneurs polysoufrés. Le BEDT-TTF qui contient 8 atomes

31- A. Anndrieux, C. Duroure, D. Jerome, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1979**, 40, 381.

32- C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J. M. Fabre, *J. Phys.*, **1982**, 43, 1059.

de soufre et qui est à l'origine de toute une série de matériaux bidimensionnels conducteurs ou supraconducteurs, est l'exemple le plus significatif, avec ses sels à phase kappa, et ceux à structure colonnaire bidimensionnelle comme le $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4^{(33)}$ (figure 13).

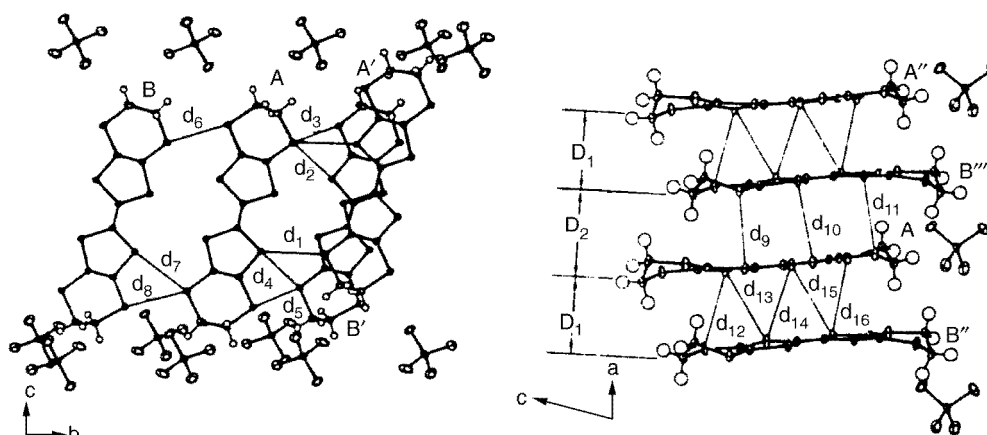


Figure 13 : Interaction inter et intracolonne du sel $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4$.

d) Introduction d'une dissymétrie dans le donneur.

Enfin, l'augmentation de la dimensionnalité semble être favorisée lorsque des dérivés dissymétriquement substitués du TTF, formant des dimères centrosymétriques au sein du matériau, sont utilisés (Figure 14). Il résulte de ceci une stabilisation de l'état métallique de ces sels jusqu'aux plus basses températures⁽³⁴⁾.

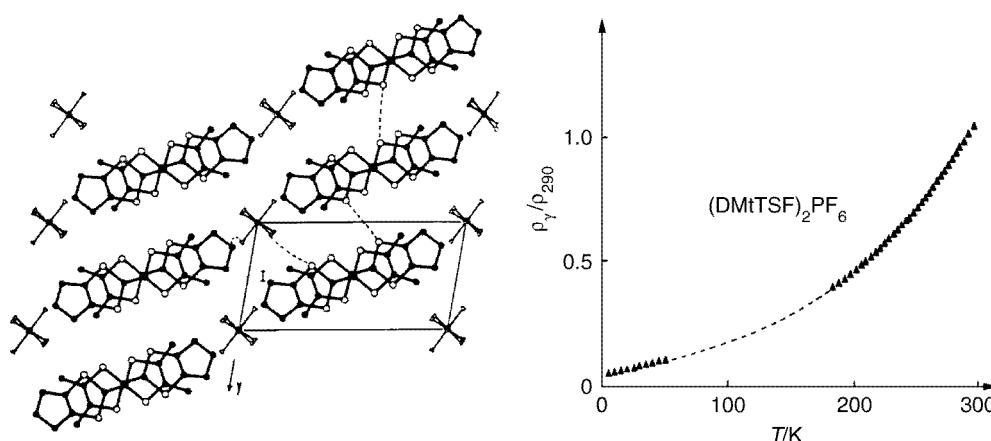


Figure 14 : Structure cristalline du sel $(\text{DMCPTSF})_2\text{PF}_6^{(35)}$

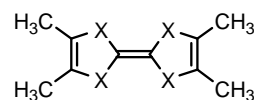
33- J. M. Williams, K. Carneiro, *Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem.*, **1985**, 29, 249.

34- J. M. Fabre, L. Giral, E. Dupart, C. Coulon, J. P. Monceau, P. Delhaes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1477.

35- D. Chasseau, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 9, 347.

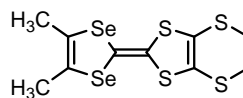
Tableau 5 : Liste des supraconducteurs organiques impliquant des donneurs de type TTF.

Composé	Tc (K)
TMTSF	
(TMTSF) ₂ PF ₆	0.9 (12 Kbar)
(TMTSF) ₂ AsF ₆	1.1 (12 Kbar)
(TMTSF) ₂ SbF ₆	0.4 (11 Kbar)
(TMTSF) ₂ TaF ₆	1.4 (12 Kbar)
(TMTSF) ₂ ReO ₄	1.3 (9.5 Kbar)
(TMTSF) ₂ FSO ₃	2.1 (6.5 Kbar)
(TMTSF) ₂ ClO ₄	1.4
BEDT-TTF	
(ET) ₂ ReO ₄	2.0 (4.5 Kbar)
β-(ET) ₂ I ₃	1.4
β [*] -(ET) ₂ I ₃	8.0 (0.5 Kbar)
γ-(ET) ₃ I _{2.5}	2.5
θ-(ET) ₂ I ₃ et κ-(ET) ₂ I ₃	3.6
α _t -(ET) ₂ I ₃	7-8
β-(ET) _{1.96} (MET) _{0.04} I ₃	4.6
β-(ET) ₂ IBr ₂	2.8
β-(ET) ₂ AuI ₂	5.0
κ-(ET) ₄ Hg _{2.89} Br ₈	4.3 ; 6.7 (3.5 Kbar)
(ET) ₂ Hg _{1.41} Br ₄	2.0
κ-(ET) ₂ Cu(SCN) ₂	10.4
κ-(ET) ₂ Ag(CN) ₂ .H ₂ O	5.0
κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂ Br]	11.6
κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	12.5 (0.3 Kbar)
(ET) ₄ Pt(CN) ₄ .H ₂ O	2.0 (6.5 Kbar)
(ET) ₄ Pd(CN) ₄ .H ₂ O	1.2 (7 Kbar)
κ-(ET) ₂ Cu(CN)[N(CN) ₂]	11.2
κ ⁻ -(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃	3.8
κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl _{0.5} Br _{0.5}	11.3
β ^{''} -(ET) ₂ SF ₅ CH ₂ CF ₂ SO ₃	5.2
β ^{''} -(ET) ₄ Fe(C ₂ O ₄) ₃ .H ₂ O.PhCN	8.2
β ^{''} -(ET) ₄ Cr(C ₂ O ₄) ₃ .H ₂ O.PhCN	5.0
DMET	
(DMET) ₂ Au(CN) ₂	0.8 (5 Kbar)
(DMET) ₂ I ₃	0.5
(DMET) ₂ IBr ₂	0.6
(DMET) ₂ AuCl ₂	0.8
(DMET) ₂ AuI ₂	0.6 (5 Kbar)
(DMET) ₂ AuBr ₂	1.0 (1.5 Kbar)
κ-(DMET) ₂ AuBr ₂	1.9
Autres composés	
(TMTTF) ₂ Br	0.8 (26 Kbar)
κ-(MDT-TTF)AuI ₂	4.5
β _m -(BEDO-TTF)Cu ₂ (SCN) ₃	1.1
(BEDO-TTF)ReO ₄ .H ₂ O	0.9
λ-(BEDT-TSF) ₂ GaCl ₄	8.0
(DMET-TSF) ₂ AuI ₂	0.6
(TTF)[Ni(dmit) ₂] ₂	1.6 (7 Kbar)
α'-(TTF)[Pd(dmit) ₂] ₂	6.4 (20.7 Kbar)

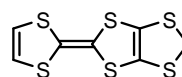


TMTTF : X = S

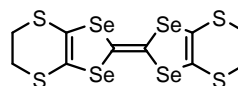
TMTSF : X = Se



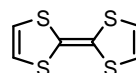
DMET



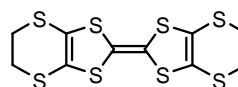
DMT-TTF



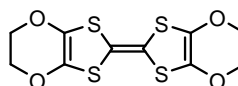
BEDT-TSF



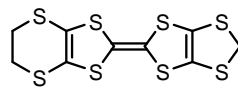
TTF



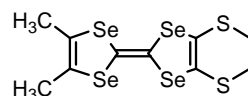
BEDT-TTF ou ET



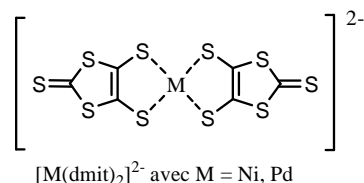
BEDO-TTF



MET



DMET-TSF



De même, plusieurs sels issus de donneurs « dissymétriques » comme le DMET ont été découverts supraconducteurs⁽³⁶⁾.

Finalement, toutes les modifications chimiques citées ont permis la préparation d'un grand nombre de matériaux organiques supraconducteurs de type TTF (Tableau 5).

Il faut également ajouter que la partie anionique d'un SIR joue, par sa géométrie, sa taille et sa valence, un rôle important dans l'organisation structurale du matériau et donc sur sa dimensionnalité et ses propriétés électriques.

III : Sélection des donneurs cibles.

Compte tenu des résultats et des observations d'ordre structural et électrique que nous venons d'évoquer comme critères favorables à l'accès des matériaux de type TTF de haute conductivité, nous allons exposer brièvement, les différentes orientations actuelles, qui ont guidé notre propre choix de molécules pour tenter d'obtenir de nouveaux métaux et supraconducteurs organiques.

III-1 : Les grandes orientations actuelles.

Comme nous l'avons vu, l'accroissement de dimensionnalité des matériaux joue un rôle important sur leurs caractéristiques électriques. Elle est donc au centre des recherches actuelles. Cependant, il ne faut pas oublier, qu'aujourd'hui encore, la capacité du chimiste à introduire un arrangement structural particulier à l'intérieur du matériau (feuillets, colonnes régulières et séparées etc ...) est encore très limitée. Celui-ci ne peut en effet que contrôler les caractéristiques (taille, forme, potentiel d'oxydation, polarisabilité, etc.) des molécules ou des anions qui formeront ensuite le matériau sans être pour autant assuré que la structure visée pour ce dernier sera effectivement formée.

III-1 -1 : Utilisation de nouveaux anions et accepteurs.

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

36- K. KiKichi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.

Les arrangements structuraux qui en découlent sont différents de ceux observés jusque là avec les anions inorganiques monovalents classiques, comme l'illustrent les deux exemples suivants (figure 15).

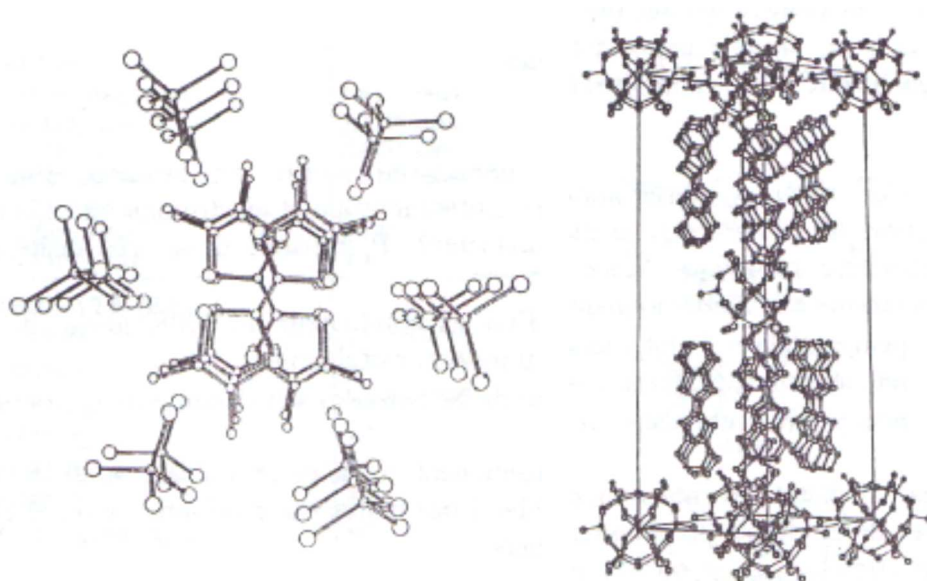


Figure 15 : Structure cristalline du sel (TMTTF)FeCl₄⁽⁰⁹⁾
et du sel (BEDT-TTF)₈SiW₁₂O₄₀⁽³⁷⁾

Plus récemment, dans le but de créer dans les sels d'ions radicaux de type TTF un réseau polymérique par liaisons hydrogène, des anions organiques dérivés d'acides polycarboxyliques⁽³⁸⁾ ont été utilisés avec succès. Notamment lorsque l'anion est lui même à base de TTF, ce qui conduit à un sel d'ion radical tout TTF caractérisé précisément par un véritable réseau de liens hydrogène comme dans le sel TTF₂.TTF(CO₂H)₂(CO₂)₂⁽³⁹⁾ (Figure 16).

37- A. Davidson, K. Boubekeur, A. Penicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *I. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1373.

38- M. Giffard, A. Riou, G. Mabon, N. Mercier, P. Molinié, T.P. Nguyen, *I Mat. Chem.* **1999**, 9, 851.

39- N. Mercier, GDR 522, Grenoble

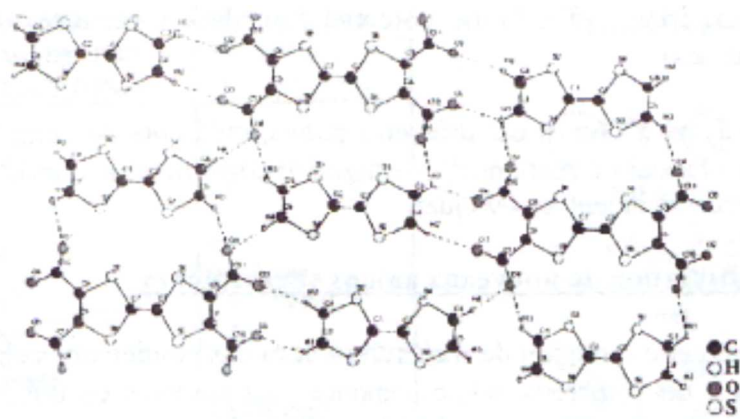


Figure 16 : Réseau de liaisons hydrogène dans $\text{TTF}_2.\text{TTF}(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CO}_2)_2$

Dans une autre optique, citons l'usage de l'accepteur C_{60} dans la préparation de CTC avec des donneurs plans dérivés du TTF. Comme l'illustre l'exemple du complexe $(\text{BEDT-TTF})_2\text{C}_{60}^{(40)}$, des structures particulières sont obtenues. Dans ce cas (Figure 17), le C_{60} est pris en sandwich entre une paire de molécule BEDT-TTF devenues largement concaves bloquant ainsi le mouvement rotationnel du C_{60} .

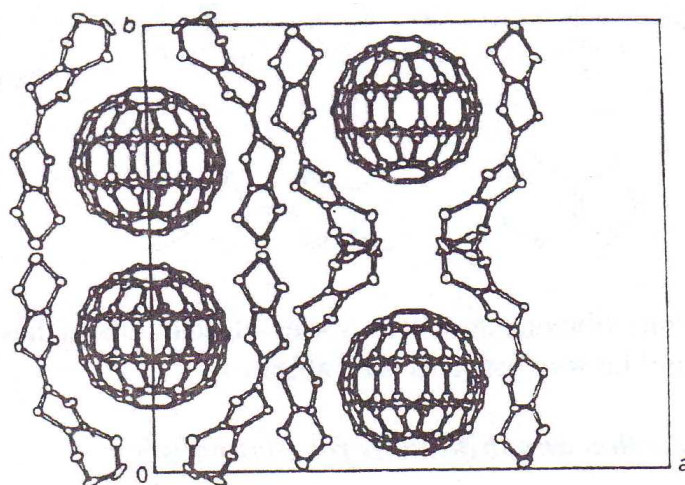


Figure 17 : Structure cristalline du complexe $(\text{BEDT-TTF})_2\text{C}_{60}$

40- A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito, H. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1472.

La plupart de ces complexes présente la même stoechiométrie ainsi qu'un très faible, voire inexistant, transfert de charge entre le C₆₀ et le donneur entraînant donc de très faibles conductivités⁽⁴¹⁻⁴⁹⁾.

Finalement, ce type de modification n'a pas permis pour le moment d'amener une augmentation de la dimensionnalité induisant avec elle une amélioration des propriétés électriques.

III-1-2 : Utilisation de nouveaux donneurs de type TTF.

Les travaux portant sur le donneur ont plus particulièrement visé des modifications du squelette TTF. Toutefois, le souci majeur reste bien l'augmentation de la dimensionnalité des matériaux.

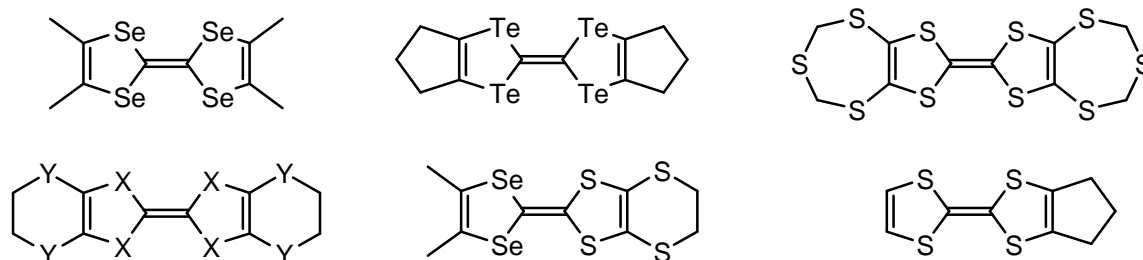
Plus récemment, les investigations se sont orientées vers la production de systèmes impliquant des enchaînements de deux ou plusieurs unités TTF. Des liens covalents sont alors utilisés dans l'espoir d'accroître la dimensionnalité du matériau.

-
- 41- D.V. Konarev, E.F. Valeev, Y.L. Slovokhotov, Y.M. Shul'ga, O.S. Roschupkina, R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, **1997**, 88, 85.
- 42- P. Wang, W. Lee, J. Shcherbakova, M.P. Cava, R.M. Metzger, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1457.
- 43- B. Zhang, Y. Li, D. Zhu, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1483.
- 44- Y. Li, Y. Gao, F. Bai, Y. Li, Y. Mo, B. Zhang, H. Han, D. Zhu, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1459.
- 45- J. Liacay, J. Tarrés, J. Veciana, C. Rovira, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1453.
- 46- D.V. Konarev, Y. M. Shul'ga, O.S. Roshchupkina, R.N. Lyubovskaya, *J. Phys. Chem. Solid.*, **1997**, 58, 1869.
- 47- J. Liacay, J. ; Tarrés, C. Rovira, J. Veciana, M. Mas, E. Molins, *J Phys. Chem. Solid.*, **1997**, 58, 1675.
- 48- A. Otsuka, T. Teramoto, Y. Sugita, T. Ban, G. Saito, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1423.
- 49- D.V. Konarev, Y.V. Zubavichus, Y.L. Slovokhotov, Y.M. Shul'ga, V.N. Semkin, N.V. Drichko, R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, **1998**, 92, 1.

III-1-2-1 : Les mono-TTF : Modifications réalisées autour du squelette TTF.

III-1-2-1-1 : Introduction d'hétéroatomes à l'intérieur et/ ou à l'extérieur du TTF.

Cette tendance déjà ancienne est toujours d'actualité bien que peu de recherches soient désormais consacrées aux dérivés tellurés. Cependant des systèmes mixtes soufre-sélénium sont toujours développés. Quelques donneurs- π typiques^(50 - 67) sont représentés ci-dessous.



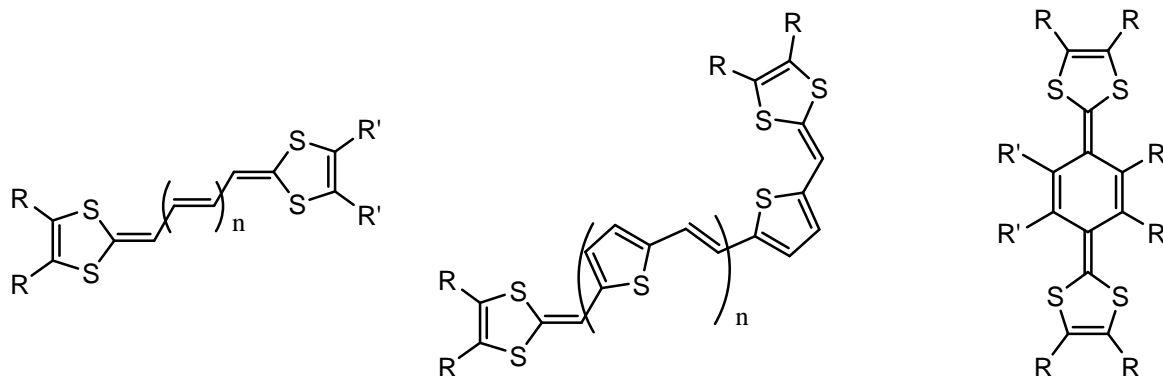
Les résultats obtenus sont très variés et étroitement liés à la nature du donneur et à celle des anions qui lui sont associés (cf Tableau 5).

-
- 50- K. Bechgaard, D.O. Cowan, A.N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 937.
51- A. Moradpour, V. Peyrusson, I. Johansen, K. Bechgaard, *J Org. Chem.*, **1983**, 48, 388.
52- F. Wuld, E. Aharon-Shalom, *J Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1154.
53- H. Mullen, Y. Ueba, *Buil. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1773.
54- J. Larsen, C. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 134.
55- K.S. Varma, A. Bumy, N.J. Harris, A.E. Underhill, *Synthesis*, **1987**, 837.
56- M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava, *I Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 18.
57- M. Sorni, S. Nespurek, O. Ryba, V. Kabunek, *I Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 696.
58- Y. Yamashita, M. Tomura, S. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1990**, 12, 3358.
59- J.P. Morand, L. Brzezinski, C. Manigand, *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1050.
60- T. Suzuki, A. Yamochi, G. Srdanov, K. Hinkelmann, F. Wuld, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3108.
61- V.Y. Lee, *Synth. Met.*, **1987**, 20, 161.
62- P.J. Nigrey, B. Morosin, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 481.
63- A.M. Kini, B.D. Gates, S.F. Tytko, T.J. Mien, S.B. Kleijan, H.H. Wang, L.K. Montgomery, M.A. Beno, J.M. Willianis, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 445.
64- A.M. Kini, B.D. Gates, M.A. Beno, J.M. Willianis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 169.
65- V.Y. Lee, E.M. Engler, R.R. Schumaker, S.S.P. Parkin, *Chem. Commun.*, **1983**, 235.
66- J.S. Zambounis, C.V. Mayer, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 2741.
67- G.C. Papavassiliou, *Synth. Met.*, **1991**, 42, 2535.

III-1-2-1-2 : Introduction d'un système π conjugué entre les hétérocycles 1,3- dithiole du TTF.

Cette approche plus récente, consistant à remplacer la double liaison centrale du TTF par des systèmes conjugués plus étendus, fait actuellement l'objet d'une intense activité.

Parmi les modifications apportées dans cette direction, on trouve l'insertion, entre les deux unités hétérocycliques du TTF, de système vinylogue⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾, de thiénylène vinylène⁽⁷¹⁾ ou d'espaces rigidifiés dérivés du p-quinodiméthane.



III-1-2-1-3 : Introduction de substituants fonctionnalisés sur le noyau TTF.

Cette orientation vise plus particulièrement à introduire sur le donneur π des groupes fonctionnels susceptibles d'engendrer des liaisons hydrogène intercolonnes favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants⁽⁷²⁾.

68- Z.I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3469.

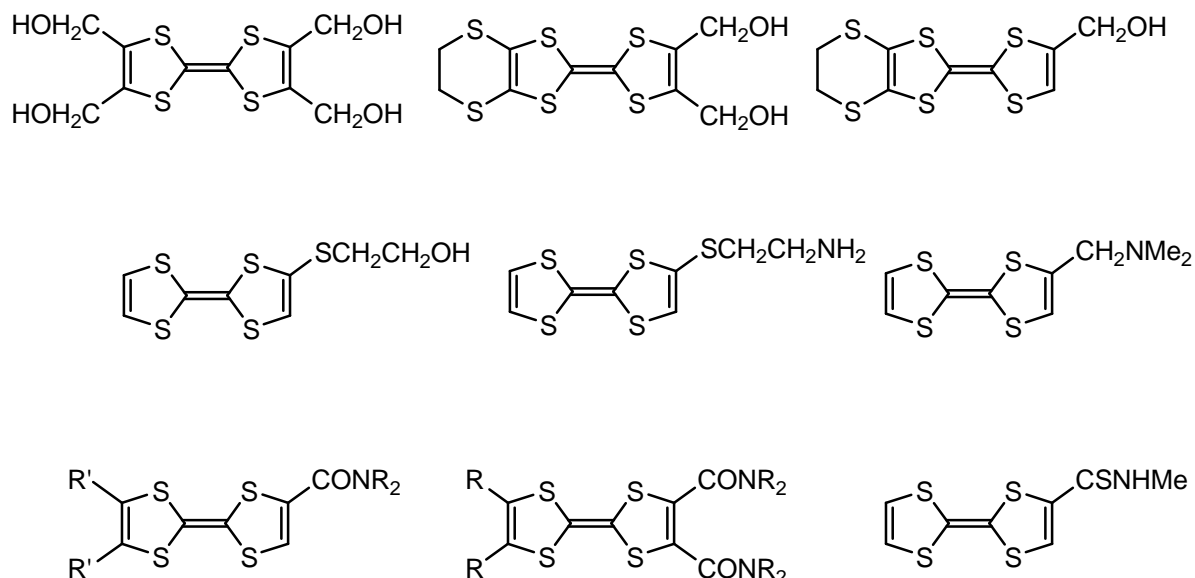
69- Z.I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3473.

70- T.T. Nguyen, Y. Gouriou, M. Sailé, P. Frère, M. Jubault, A. Gorgues, L. Toupet, A. Riou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 301.

71- H.H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 390.

72- M.R. Bryce, *J Mat. Chem.*, **1995**, 5, 1481.

Il s'agit essentiellement de dérivés hydroxylés ou aminés⁽⁷³⁻⁷⁹⁾, mais également de fonctions amides ou thioamides⁽⁸⁰⁻⁸⁵⁾.



-
- 73- S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 651.
- 74- C. Rovira, N. Santalo, J. Veciana, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 7249.
- 75- M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, *Tetrahedron Lett.*, 48, 3081.
- 76- P. Blanchard, M. Sailé, G. Duguay, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2685.
- 77- A.J. Moore, M.R. Bryce, *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1638.
- 78- A.J. Moore, M.R. Bryce, G. Cooke, G.J. Marshall, P.J. Skabara, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, S.T.A.K. Daley, *J Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 1, 1, 1403.
- 79- J.M. Fabre, J. Garin, S. Uriel, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 3983.
- 80- K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadefi, P. Auban-Sanzier, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2971.
- 81- K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J Mat. Chem.*, **1999**, 9, 2373.
- 82- K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, E. Canadeil, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1898.
- 83- 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 Mar. Chem.*, **1995**, 5, 1689.
- 84- A.J. Moore, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.C. Cole, J.A.K. Howard, *Synthesis*, **1995**, 675.
- 85- G. Cooke, V.M. Rotello, A. Radhi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8611.

III-1-2-2 : Les bis et oligo-TTF.

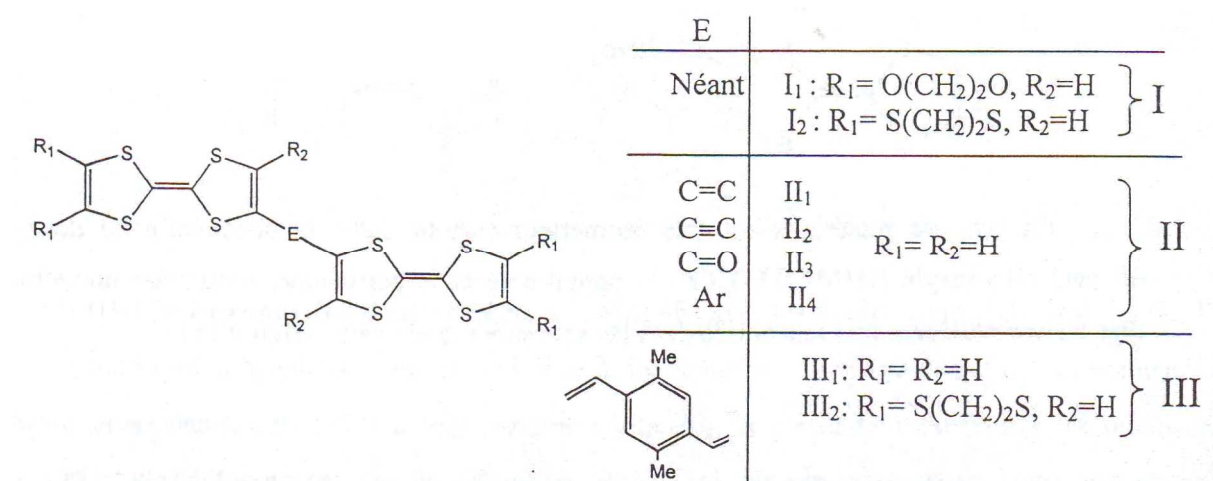
Ces systèmes sont basés sur la condensation d'unités TTF et ont conduit à des matériaux bidimensionnels dont quelques uns sont supraconducteurs.

III-1-2-2-1 : Les oligo-TTF monolien.

Ce sont des donneurs constitués par l'association, via un lien espaceur, de deux ou plusieurs unités TTF. Plusieurs types de lien ont été utilisés selon les caractéristiques envisagées pour le donneur : rigidité, flexibilité, etc.

III-1-2-2-1-1 : Composés à lien conjugué rigide.

Le lien covalent entre les deux unités TTF peut être un enchaînement saturé^(86, 87) (type I), ou insaturé (type II₁)⁽⁸⁸⁾ et (type II₂), une fonction carbonyle (type II₃)⁽⁸⁹⁾, un système aromatique (type II₄)^(90, 91) ou un système conjugué plus long (type III)^(92, 93).



86- D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1273.

87- D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1998**, 826.

88- T. Otsubo, Y. Kohchi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.*, **1994**, 2047.

89- T. Sugimoto, S. Yamaga, M. Nakai, H. Nakatsuji, J. Yamauchi, H. Fujita, H. Fukutome, A. Ikawa, H. Mizouchi, Y. Kai, N. Kanehisa, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 741.

90- M. Iyoda, M. Fukuda, S. Sasaki, M. Yoshida, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1171.

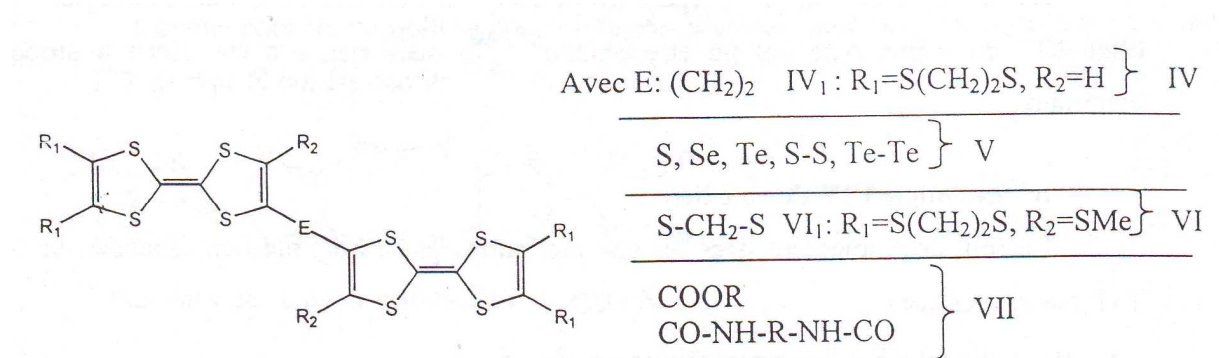
91- U. Kx, M. Iyoda, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1173.

92- K. Ikeda, K. Kawabata, K. Tanaka, M. Mizutani, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 2007.

93- K. Kawabata, K. Tanaka, M. Mizutani, N. Mon, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1141.

Jusqu'ici les matériaux résultants de ces TTF dimériques de type I et II se sont avérés semi-conducteurs sauf dans le cas de I₁.C10₄ (6.9 Ω⁻¹.cm⁻¹) qui présente un comportement métallique. De même, en série III, les sels tels que III₁.I₃ et III₂.IBr₂ présentent un comportement métallique jusqu'à 180 et 230 K respectivement.

III-1-2-2-1-2 : Composés à lien non conjugué flexible.



Le cyanoaurate du composé de type IV a donné un matériau conducteur (12 S.cm⁻¹)⁽⁹⁴⁾. Les bi-TTF de type V, où le lien saturé est monochalcogéné (S, Se, Te) ou dichalcogéné (S-S, Te-Te), ont été décrits^(95, 96) et ont donné des matériaux tels que le (TTFTe)₂.TCNQ avec une conductivité de 0.3 S.cm⁻¹⁽⁹⁷⁾. Les bi-TTF de type VI^(98, 99) ont permis à Sugawara et Coll. de synthétiser des SIR. L'étude aux rayons-X du sel VI-Cl (H₂O)_x montre un empilement colonnaire des dimères le long de l'axe a (figure 18) et un comportement métallique suivi d'une transition métal-isolant à 170K.

94- M. Fournigu, C. M&i&e, E. Canadeil, D. Zitoun, K. Bechgaard, P. Auban-Senzier, *Adv. Mater.*, **1999**, 11,766.

95- M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, D. J. Ando, M. B. Hurthouse, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 1783.

96- J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, J. A. R. P. Sarma, L. Shahal, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 6177.

97- J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, A. Ellern, L. Shahal, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 758.

98- M. R. Bryce, G. J. Marshallsay, A. J. Moore, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4859.

99- A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Chem. Lett.*, **1992**, 285.

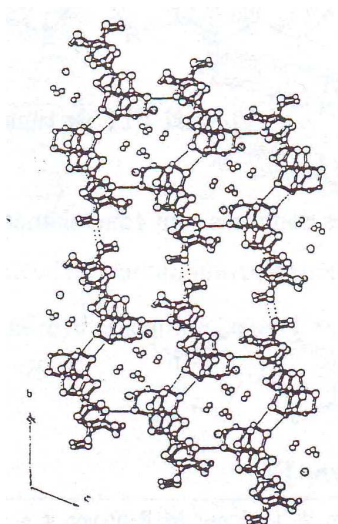


Figure 18: Structure cristalline de VI-Cl (H₂O).

Enfin, Bryce et Col!, ont préparé les bi-TTF VII avec des liens fonctionnalisés⁽⁹⁸⁾. D'autres oligo-TTF du même type ont pu être obtenus^(100, 101) mais rien n'a été décrit à propos de leurs matériaux.

III-1-2-2 -2 : Les oligo-TTF double lien.

Ce sont des molécules liées les unes aux autres par un double lien espaceur, on les appelle TTF macrocycliques.

III-1-2-2 -2-1 : Bi et oligo-TTF à liens conjugués et saturés rigides.

Remarque: Avant d'aborder les bi-TTF conjugués dans lesquels les unités tétrathiafulvalènes sont véritablement liées par un groupe espaceur, mentionnons une catégorie particulière de bi-TTF développée essentiellement par Misaki et col⁽¹⁰²⁻¹⁰⁷⁾, et qualifiée de bi-TTF fusionnés.

100- G. 3. Marshallsay, T. K. Hansen, A. J. Moore, M. R. Bryce, J. Y. Becker, *Synthesis*, **1994**, 926.

101- R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, M. Saviron, S. Uriel, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 4319.

102- Y. Misaki, K. Kawakami, H. Fujiwara, T. Miura, T. Kochi, M. Taniguchi, T. Yamabe, T. Mon, H. Mon, S. Tanaka, *Mol., Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 296, 77.

103- Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mon, H. Inokuchi, H. Mon, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1993**, 1341.

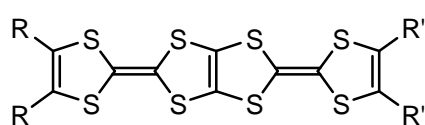
104- Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mon, H. Mon, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1994**, 1653.

105- Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyariagi, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.*, **1992**, 2321.

106- Y. Misaki, K. Kawakami, T. Matsui, T. Yamabe, M. Shiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 459.

107- T. Mon, Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 2685.

Dans ces composés, les noyaux TTF sont directement associés l'un à l'autre par introduction, en leur centre, d'une unité tétrathiapentalène (TTP).

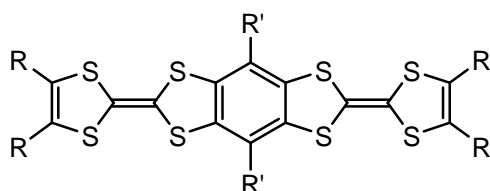


bi-TTF fusionné

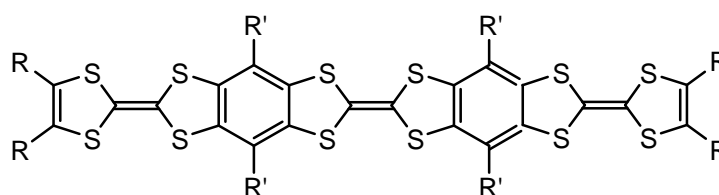
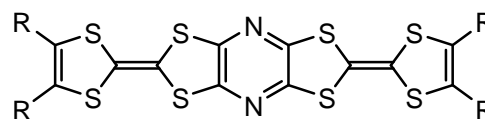
Avec $R = R'$ ou $R \neq R'$
 SMe_2 , $\text{S}(\text{CH}_2)_{1,2\text{ou}3}\text{S}$,
 H , CO_2Me , $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$,
 $(\text{CH}_2)_3$.

Ces composés sont à l'origine de SIR présentant des conductivités électriques très élevées. L'arrangement des donneurs conduit à une structure bidimensionnelle de type β , favorable à un comportement métallique, comme c'est le cas du sel $(\text{BDT-TTP})_2\text{SbF}_6$ ($\sigma = 48 \text{ S.cm}^{-1}$, métallique jusqu'à 0,6K).

Concernant maintenant les oligo-TTF à double lien conjugué, les seuls types décrits sont, à notre connaissance, les bi et tri-TTF⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾. Dans ces molécules le cycle benzénique joue le rôle de pont conjugué entre les unités TTF ce qui les fait qualifier de bi et oligo-TTF condensés.



bi-TTF condensé



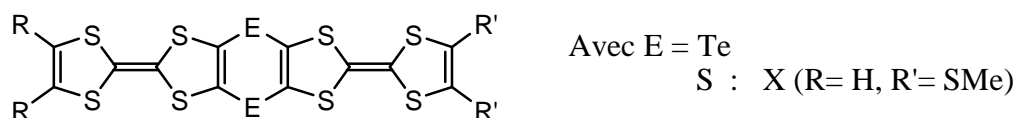
tri-TTF condensé

108- N.G. Demetriadis, S.J. Huang, E.T. Samulski, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 26, 2223.

109- Y. Gimbert, A. Moradpour, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 1007.

110- P. Wolf, H. Naarmann, K. Miillen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 288.

Dans la catégorie des oligo-TTF à liens rigides seuls sont connus les bi-TTF reliés directement par des hétéroatomes, le Tellure^(111, 112) ou le Soufre^(113, 114).



Avec le composé X, un CTC, (X)₂.TCNQ a pu être obtenu. Ce complexe possède une conductivité de 6 S.cm⁻¹ bien que le taux de transfert de charge soit de 0,6 électron entre l'accepteur TCNQ et les 2 molécules X de ce sel 2:1 (soit 0,15 e- par unité TTF de X). Un tel résultat peut être expliqué par l'empilement unique (bien que proche de celui des sels de BEDT-TTF) des donneurs quasi-planaires qui se distingue par une densité importante de contacts S---S intra et intermoléculaires qui créent un réseau bidimensionnel.(Figure 19).

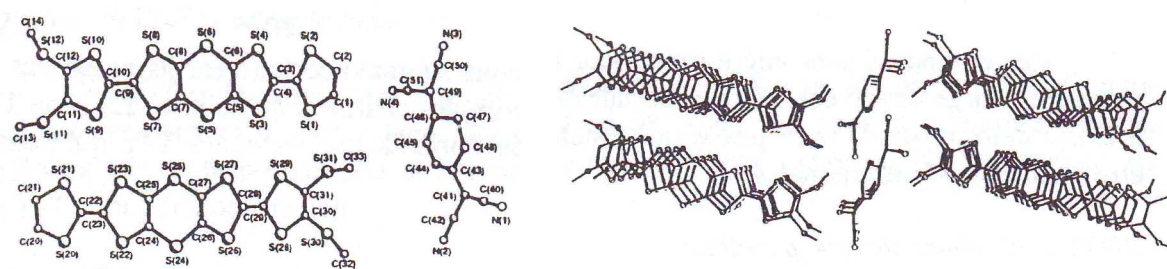


Figure 19 : Structures moléculaire et cristalline (selon l'axe b) du complexe (X)₂.TCNQ

III-1-2-2 -2-2 : Bi et oligo-TTF à liens flexibles.

Au niveau de la structure, ces composés ont les mêmes caractéristiques que les TTF à monolien non conjugué, à savoir des structures flexibles. Plusieurs TTF macrocycliques contenant 2 à 5 unités TTF et des TTF macro-bicycliques ont été décrits^(115, 116).

111- C. Wang, A. Ellern, J.Y. Becker, J. Bernstein, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 8489.

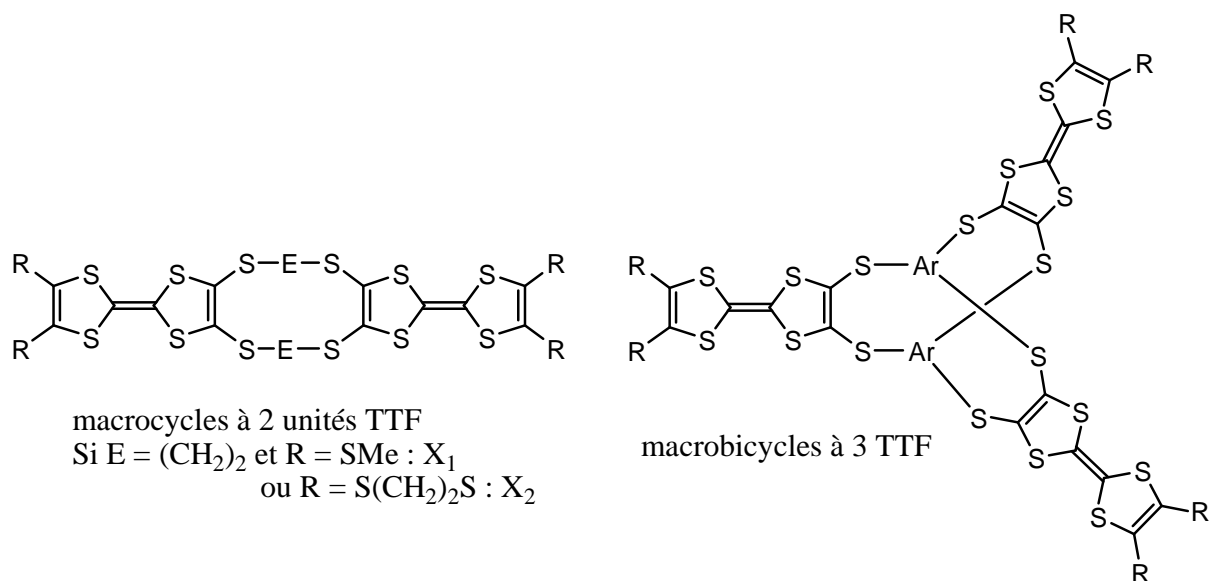
112- C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J.Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2115.

113- E. Aqad, J.Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2775.

114- V.Y. Khodorkovsky, J.Y. Becher, J. Bemsyein, *Synthesis*, **1992**, 1071.

115- T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, C. A; Christensen, J. Lau, J. Becher, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2737.

116- T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 1343.



Concernant les matériaux de ces TTF macrocycliques, seuls quelques sels et complexes sont décrits, en particulier ceux des composés X_1 et X_2 de Sugawara^(117, 118). Avec le donneur X_2 , les premiers exemples de complexes d'inclusion ont pu être mis en évidence^(119, 120). Ainsi, le complexe d'inclusion X_2 .DDQ à transfert de charge total, possède des propriétés semi-conductrices, alors que celui formé avec le C_{60} , à faible transfert de charge n'est pas conducteur (Figure 20).

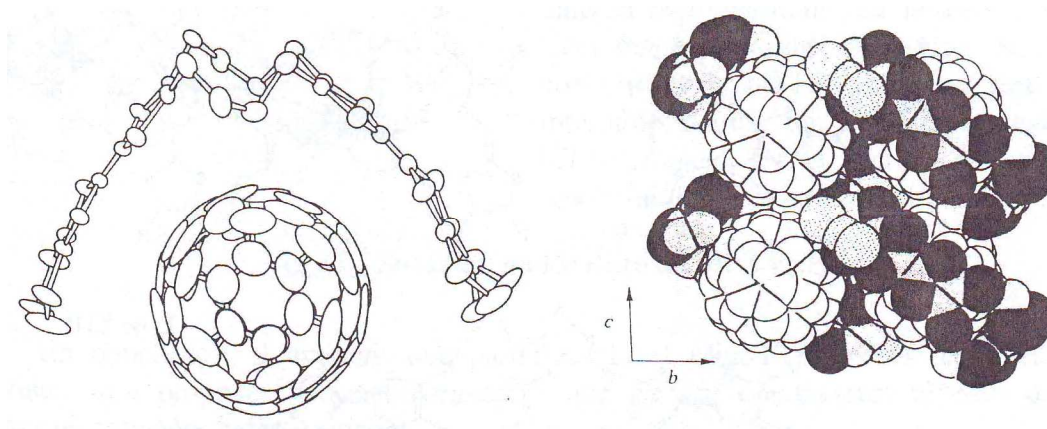


Figure 20 : Structures moléculaire et cristalline du complexe d'inclusion $X_2.C_{60}$

117- T. Tachikawa, A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Solid State Commun.*, **1992**, 82, 19.

118- A. Izuoka, R. Kumai, T. Tachikawa, T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, 218, 213.

119- T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1227.

120- A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, *Chem. Lett.*, **1992**, 1049.

III-2 : Présentation de nos molécules.

Comme nous l'avons déjà vu, la corrélation entre structure et conductivité électrique des matériaux organiques de type TTF, est parfaitement 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 sur une large gamme de température, voire améliorer leur conductivité. A l'échelle moléculaire des donneurs impliqués, ceci passe notamment par la modification des substituants, l'introduction d'hétéroatomes variés et plus nombreux et/ou l'augmentation du nombre d'unités TTF.

Dans cette optique, poursuivant les travaux réalisés par C. Carcel⁽¹²¹⁾, S. Bouguessa^(122, 123), L. Boudiba^(124, 125), L. Kaboub⁽¹²⁶⁾ et N. Benbella^(127, 128), nous avons orienté nos recherches vers la synthèse de deux séries de donneurs :

❖ 1^{ère} Série : les mono-TTF à ligands hétérocycliques aromatiques

La nature des unités TTF engagées dans ces mono-TTF d'une part et celle des liens espaceur entre le TTF et le ligand aromatique d'autre part, devraient jouer un rôle important sur les caractéristiques intrinsèques de chaque précurseur, l'adaptant au mieux à l'objectif spécifique visé concernant la dimensionnalité et les propriétés physiques du matériau résultant CTC ou SIR envisagé.

La nature et l'ordre des substituants portés par le ligand de chaque unité TTF, peuvent moduler les propriétés redox du mono-TTF, le rendant en particulier plus ou moins électrodonneurs.

121- C. Carcel, L. Kaboub, A.K. Gouasmia, J.M. Fabre. *Synthetic Metals.*, **2006**, 156, 1271.

122- S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahabb and J. M. Fabre. *Tetrahedron Letters.*, **2003**, 44, 9275.

123- Sabrina Bouguessa, Katel Herve ,Stephane Golhen, Lahcene Ouahab and Jean-Marc Fabre. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 560.

124- L. Boudiba, A. K. Gouasmia, L. Kaboub, O. Cador, L. Ouahab, J.M. Fabre. *Synthetic Metals.*, **2005**, 150, 317.

125- Louiza Boudiba, Lahcene Ouahab, and Abdelkrim Gouasmia. *Tetrahedron Letters.*, **2006**, 47, 3123.

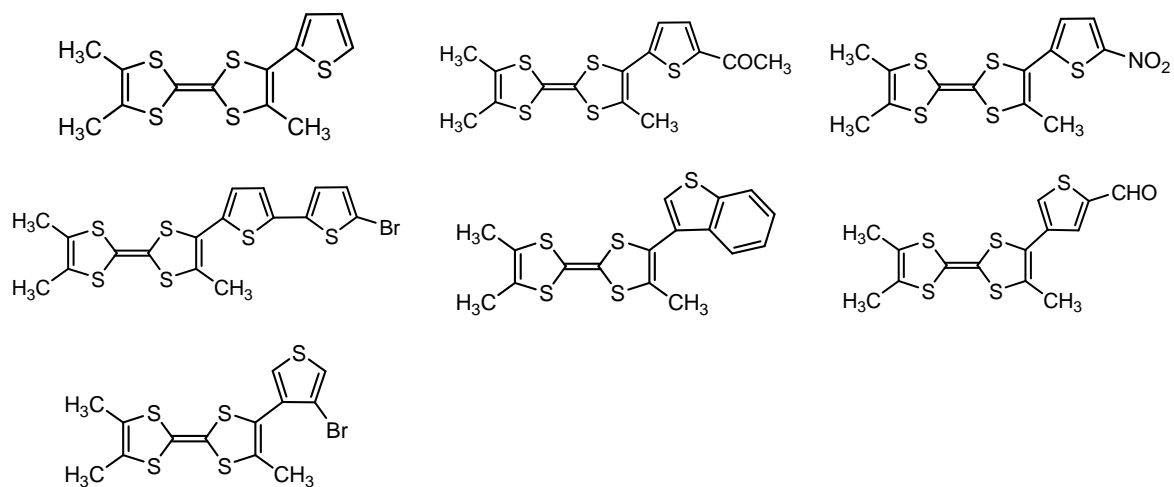
126- Lakhemici Kaboub, Slimane Fradj and Abdelkrim Gouasmia. *Molecules.*, **2006**, 11, 776.

127- N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, J. M. Fabre. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4237.

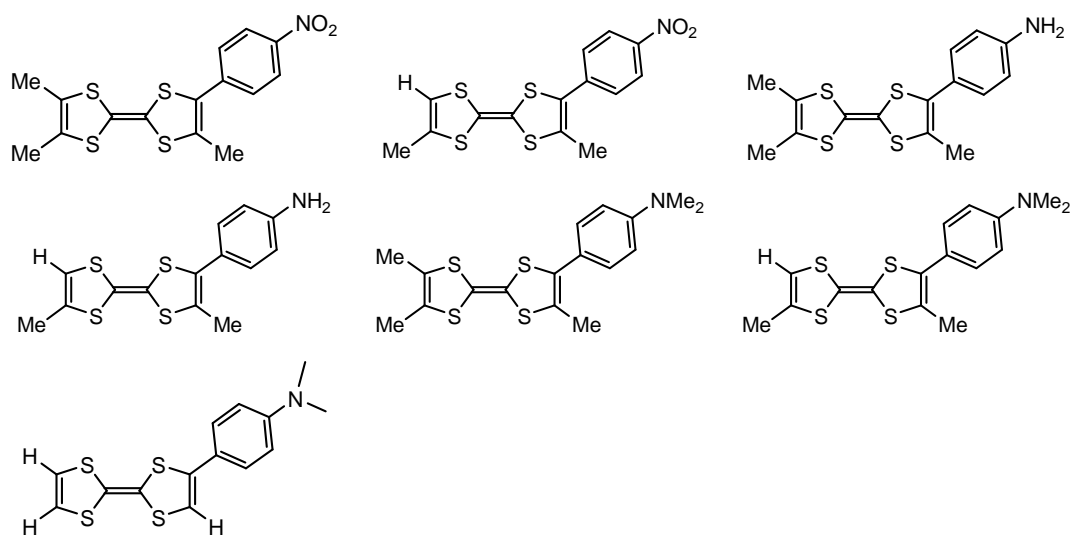
128- Noura Benbellat, Konstantin S. Gavrilenko, Yann Le Gal, Olivier Cador, Stephane Golhen, Abdelkrim Gouasmia, Jean-Marc Fabre, and Lahcene Ouahab. *Inorganic Chemistry.*, **2006**, 45, 26.

- Les mono-TTF à lien direct entre donneur TTF et ligand.

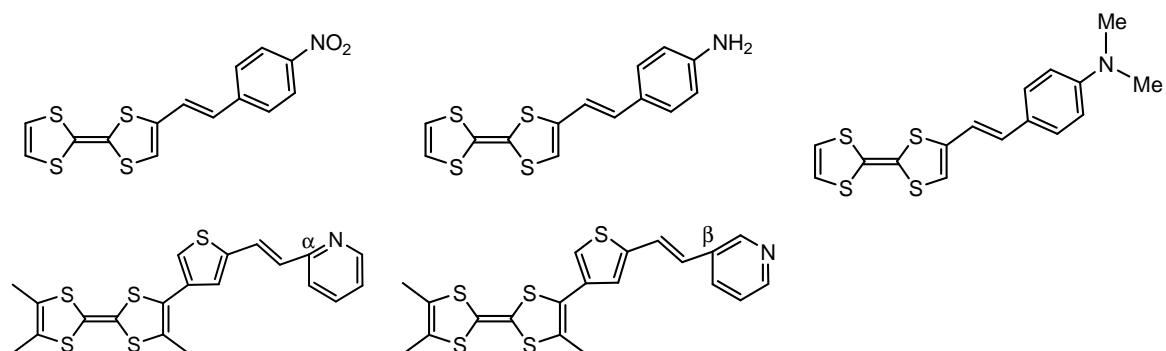
- Les mono-TTF à ligand aromatique sulfuré.



- Les mono-TTF à ligand aromatique azoté.



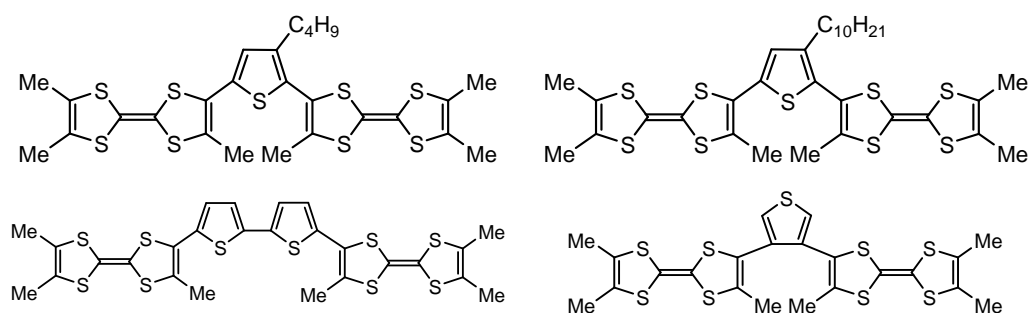
- Les mono-TTF à lien conjugué entre donneur TTF et ligand.



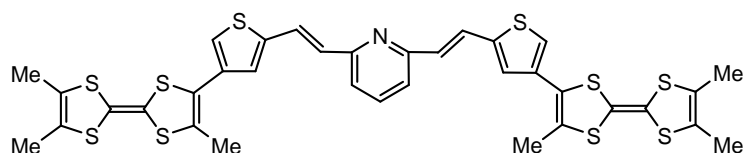
❖ 2^{ème} Série : les Bi-TTF

Nous avons également envisagé de réaliser des molécules cibles (Bi-TTF) dans lesquelles le lien espaceur entre l'unité TTF et le ligand aromatique est insaturé. Cette insaturation imposant une certaine rigidité du précurseur ce qui pourrait s'avérer utile pour limiter au sein du matériau le désordre généralement néfaste à la conductivité. De plus, dans ce cas, l'introduction d'une conjugaison π étendue dans le précurseur cible peut permettre une corrélation électronique entre les unités TTF et le ligand et ainsi minimiser les répulsions coulombiennes dans le matériau favorisant ses performances électriques.

- Les Bi-TTF à lien direct entre donneurs TTF et ligand.



- Les Bi-TTF à lien espaceur conjugué entre donneurs TTF et ligand.



Nous allons maintenant développer la synthèse de chacun des composés sélectionnés. Effectuons auparavant une étude bibliographique des différentes méthodes de synthèse des mono et Bi-TTF.

Chapitre II

Synthèse des mono et Bi-TTF porteurs de groupements sulfures et azotes

Après avoir exposé dans le chapitre précédant nos motivations concernant le choix des molécules cibles, présentons une brève revue des différentes stratégies de synthèse des donneurs- π de type TTF. Après une analyse des avantages et des limitations de chaque méthode, nous retiendrons la ou les méthodes les plus appropriées pour la préparation des molécules sélectionnées. Nous évoquerons ensuite la préparation des différents précurseurs nécessaires à la mise en œuvre des méthodes de synthèse choisies. Nous terminerons ce chapitre en présentant les résultats obtenus.

I : Etude bibliographique des différentes voix de synthèse.

On peut représenter les différentes stratégies d'accès aux tétrathiafulvalènes substitués par la figure récapitulative ci-dessous⁽¹²⁹⁾.

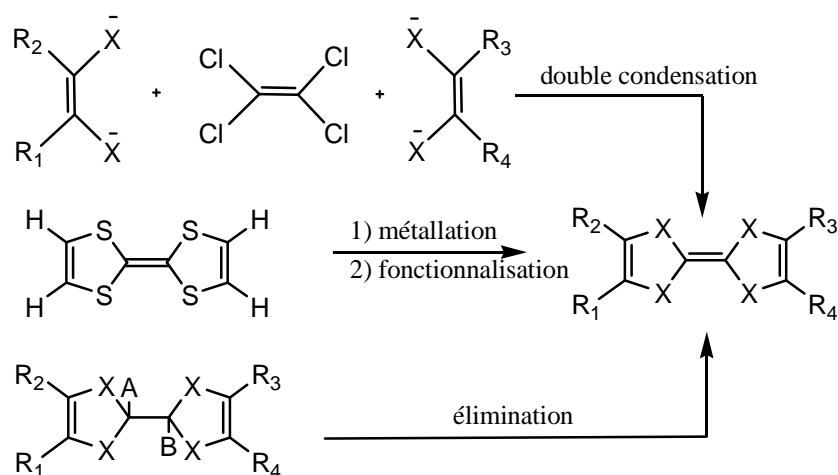


Schéma 10

On note essentiellement trois possibilités. La condensation d'éthylènedithiolates sur le tétrachloroéthylène [équation (1)] ; la substitution du squelette tétrahétérofulvalène via une méallation [équation (2)] ; enfin la formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par suite d'une réaction d'élimination [équation (3)].

Examinons à présent chacune de ces stratégies.

129- A. Krief, *Tetrahedron.*, **1986**, 42, 1237.

I-1 : Condensation d'éthylène dithiolates sur le tétrachloroéthylène.

Cette stratégie, qui à l'origine a été utilisée⁽¹³⁰⁾ pour la synthèse de benzotétrathia fulvalènes dissymétriquement substitués, a vite montré ses limites.

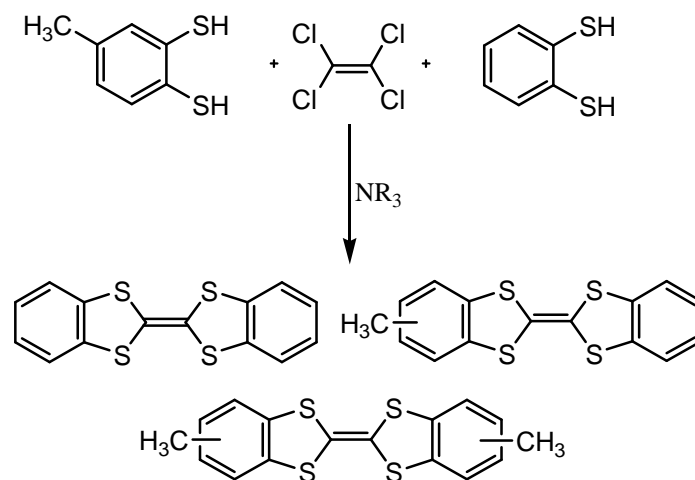


Schéma 11

En effet, il a été noté que la synthèse du benzométhylbenzotétrathia fulvalène, par cette méthode, conduisait à un mélange contenant 15% de ce composé. Par la suite Mizuno et Cava⁽¹³¹⁾, utilisant cette même stratégie, ont échoué dans la synthèse du monobenzotétrathiafulvalène (Schéma 12).

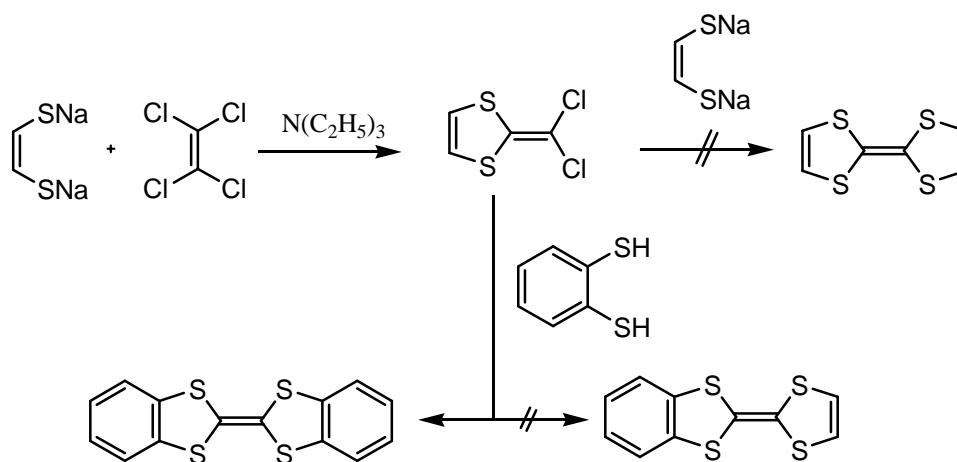


Schéma 12

130- G. S. Bajwa et K. D. Berlin, *J. Org. Chem.*, **1985**, 41, 145.

131- M. Mizuno, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 416.

Cette méthode a toutefois été utilisée avec succès dans la synthèse de dérivés tellurés comme le tétratellurafulvalène⁽⁵²⁾, l'hexaméthylènetétratellurafulvalène⁽¹³²⁾ et le dibenzotétratellurafulvalène⁽¹³³⁾ (Schéma 13).

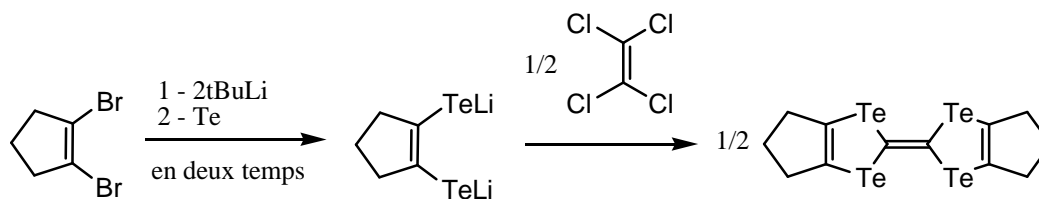


Schéma 13

I-2 : Métallation et substitution des tétrahétérofulvalènes.

Cette méthode proposée par D. C. GREEN⁽¹³⁴⁾ passe par la préparation préalable du squelette TXF suivie de sa métallation à basse température. L'hétérocycle métallé est ensuite substitué comme le montre le Schéma 14.

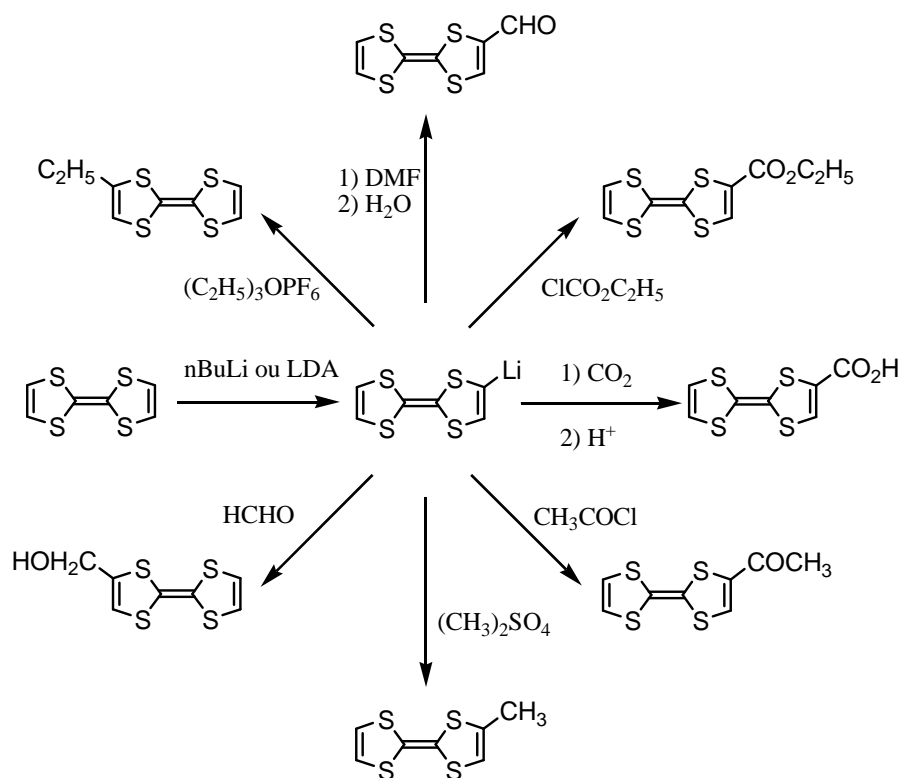


Schéma 14

132- F. Wudl, E. Aharon-Shalom, J. Amer, *Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1154.

133- K. Lerstrup, D. Talham, A. Blocr, T. O. Pochler, D. O. Cown, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1992**, 336.

134- D. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 161.

Des conditions opératoires strictes doivent être respectées. L'espèce monolithiée n'est stable qu'à une température avoisinant les -70°C . Un excès de base et une élévation de la température permettent l'accès à des espèces plurilithiées⁽¹³⁵⁾ et, de là, à la substitution du TTF par des groupements hétéroalkylés $-\text{XR}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te)^(136, 137) (Schéma 15).

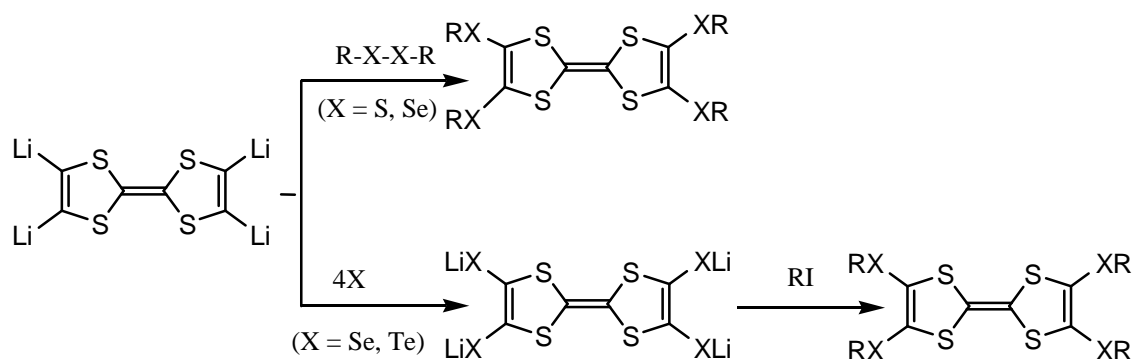


Schéma 15

I-3 : Formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par réaction d'élimination.

Dans ce cas, la méthode consiste à préparer dans un premier temps un hétérocycle 1,3-dithiole ou 1,3-disélénole convenablement substitué, puis à le condenser (ou auto condenser) sur une autre entité 1,3-dithiole (ou 1,3-disélénole) comme cela est représenté ci-dessous.

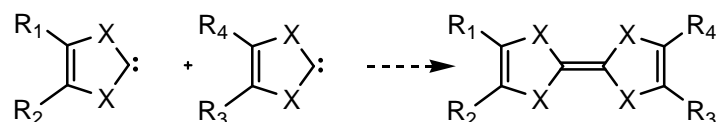


Schéma 16

Plusieurs méthodes répondent à cette stratégie. Nous allons les rappeler.

135- D. Green, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1476.

136- E-Aharon-Shalom, J. Y. Becker, J. Bernstein, J. Bittner, S. Shaik, *Tetrahedron Letters.*, **1985**, 26, 2783.

137- S. Y. Hsu, L. Y. Chiang, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3444.

I-3-1 : Condensation de deux sels de dithiolium.

Cette possibilité est illustrée par le schéma 17 ci-après :

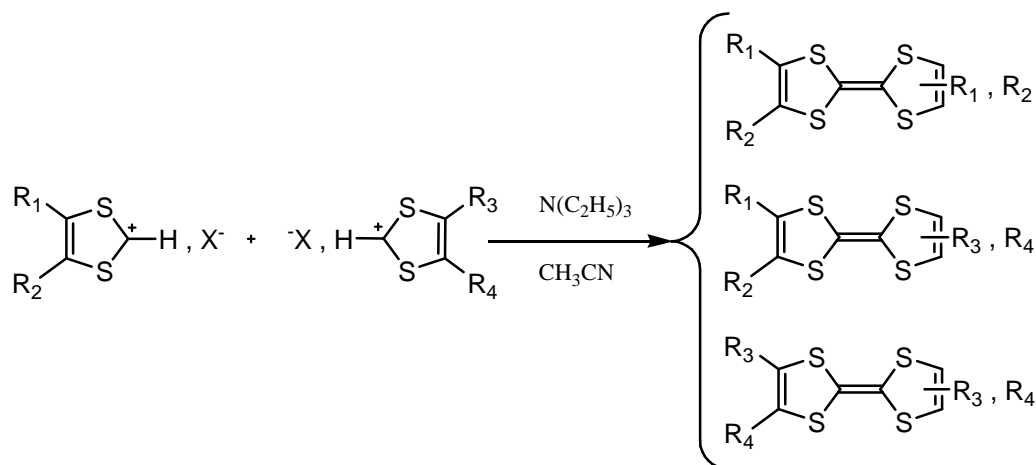


Schéma 17

Plusieurs produits ont pu être ainsi synthétisés. Citons le diméthyltétrathiafulvalène : DMTTF isolé par F. Wudl ⁽¹³⁸⁾; le cyclopentyltétrathiafulvalène : CPTTF ⁽²⁶⁾; le cyclohexyldiméthyltétrathiafulvalène : CHDMTTF ⁽¹³⁹⁾.

Notons que, dans le cas de condensations croisées, cette méthode conduit à des mélanges à partir desquels la séparation du dérivé dissymétrique est délicate.

I-3-2 : Couplage croisé de chalcogénones.

Cette méthode consiste à condenser deux espèces : la 2- one ^(140, 141), 2- thione ^(142, 143) ou 2- sélénone ^(29, 144) -1,3- dithiole (ou 1,3- disélenole) par l'intermédiaire de dérivés du phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle (P(OMe)₃) ou de triéthyle (P(OEt)₃) pour conduire, avec des rendements variables, aux tétrahétérofulvalènes correspondants. Ceci est résumé de façon générale sur le Schéma 18.

138- F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R. S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 768.

139- E. A. Manhal, *Thèse de troisième cycle*, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, **1985**.

140- R. R. Schumaker, U. Y. Lee, E. M. Engler, *J. Phys. Collog.*, **1983**, 44, C₃ 1139.

141- R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5521.

142- C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 2855.

143- H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1412.

144- P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amiel, G. Kerver, E. Torreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsem, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1997**, 38, 1233.

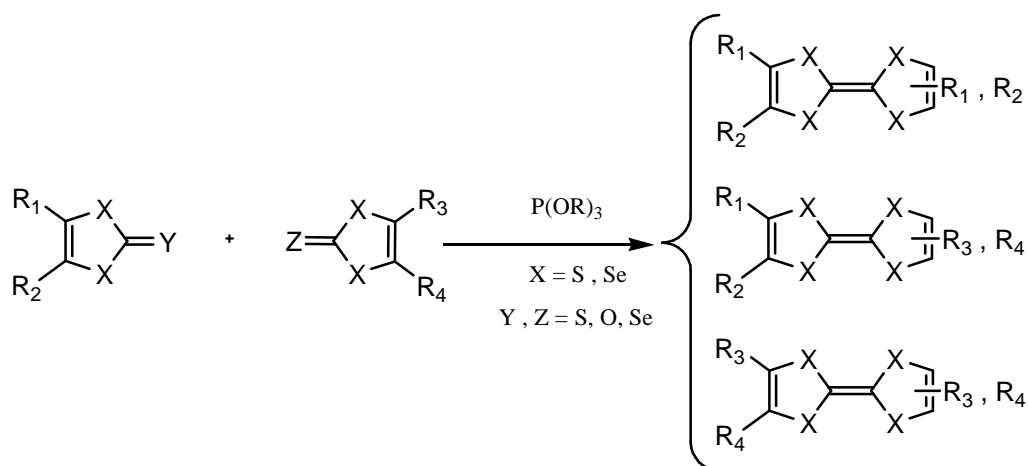


Schéma 18

Cette méthode permet d'accéder à une large gamme de tétrathiafulvalènes dissymétriquement substitués. Elle est malheureusement non sélective et mène à un mélange de trois TTF, ce qui nécessite une séparation souvent délicate.

Cette procédure a notamment été utilisée par A. Gouasmia⁽¹⁴⁵⁾ pour la préparation du cyclohexyltétrathiafulvalène substitué en 4,5 par des groupements méthyle et triméthylène.

Notons également, comme l'indique M. P. Cava⁽¹⁴⁶⁾, que la formation du dérivé dissymétrique n'est possible que si les deux thiones ou sélénones sont de réactivité proche.

I-3-3 : Condensation de type Wittig.

Cette condensation est basée sur l'action de 1,3- dichalcogéno -2- phosphorane sur un sel de 1,3- dithiolium. Elle est illustrée au schéma 19 par l'exemple décrit par Cava et collaborateurs⁽²¹⁾ qui ont été les premiers à proposer cette méthode de préparation de TTF asymétriques.

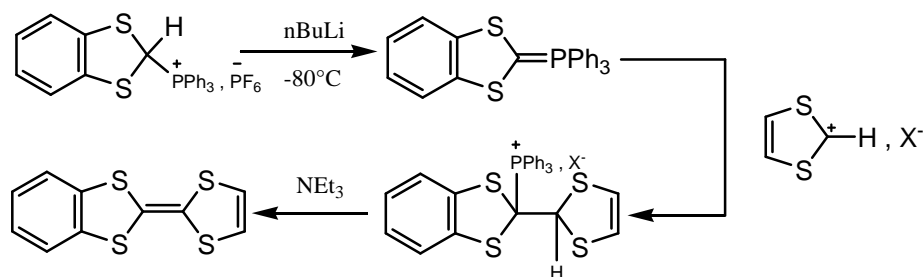


Schéma 19

145- J. M. Fabre, A. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau, *Tet. Lett.*, **1988**, 29, 2118.

146- C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 369.

Cette méthode, très avantageuse par rapport aux précédentes, conduit majoritairement à l'espèce TTF asymétrique visée. Malheureusement des quantités variables des TTF symétriques l'accompagnent, du fait de la dégradation intrinsèque de l'ylure de phosphore d'une part⁽¹⁴⁷⁾ et de l'auto association du sel de dithiolium dans le milieu basique d'autre part. Cet inconvénient du manque de sélectivité de la réaction peut cependant être évité :

- D'une part, en utilisant un sel d'iminium dérivé du sel de dithiolium, ce qui supprime l'auto condensation de ce dernier.

- D'autre part, en utilisant un 1,3- dichalcogénole -2- phosphonate qui empêche la dégradation intrinsèque observée en milieu basique avec le sel de phosphonium. Cette réaction de type Wittig-Horner dans la synthèse sélective de TXF asymétrique a été mise, pour la première fois, en évidence par Lerstrup et collaborateurs⁽¹⁴⁸⁾. Elle est rappelée au schéma 20.

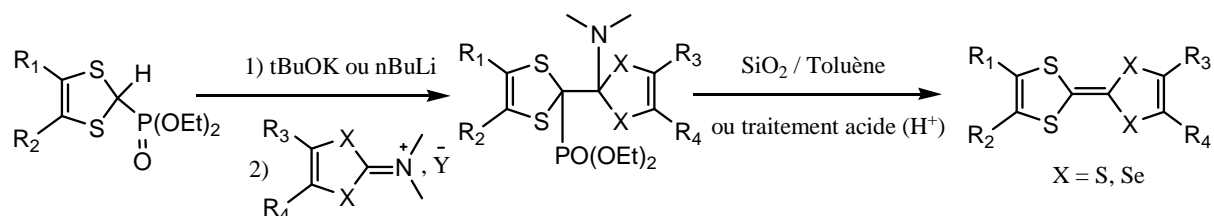


Schéma 20

La réaction de type Wittig a été reprise de façon efficace⁽¹⁴⁹⁾ en condensant l'ylure de phosphore sur un sel de 1,3- dichalcogénole -2- alkylsélénoxonium (ou thioxonium) comme l'illustre l'exemple du schéma 21.

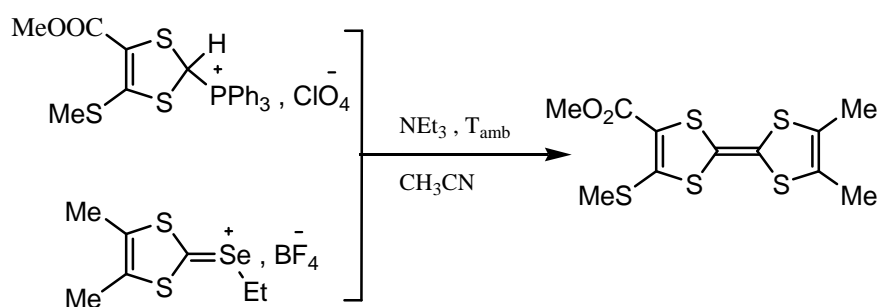


Schéma 21

147- J. M. Fabre, L. Giral, A. K. Gouasmia, H. J. Cristau, Y. Robeill, *Bull. Chem. Soc. Chim. France.*, **1987**, 5, 823.

148- K. Lerstrup, I. Johannsem, M. Jorgensen, *Synth. Metals.*, **1988**, 27, B9.

149- G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neiland sand, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1355.

II- Synthèse des précurseurs :

II-1 : Synthèse des sels de 1,3-dithiolium.

* Synthèse des dérivés méthylés 9 et 10.

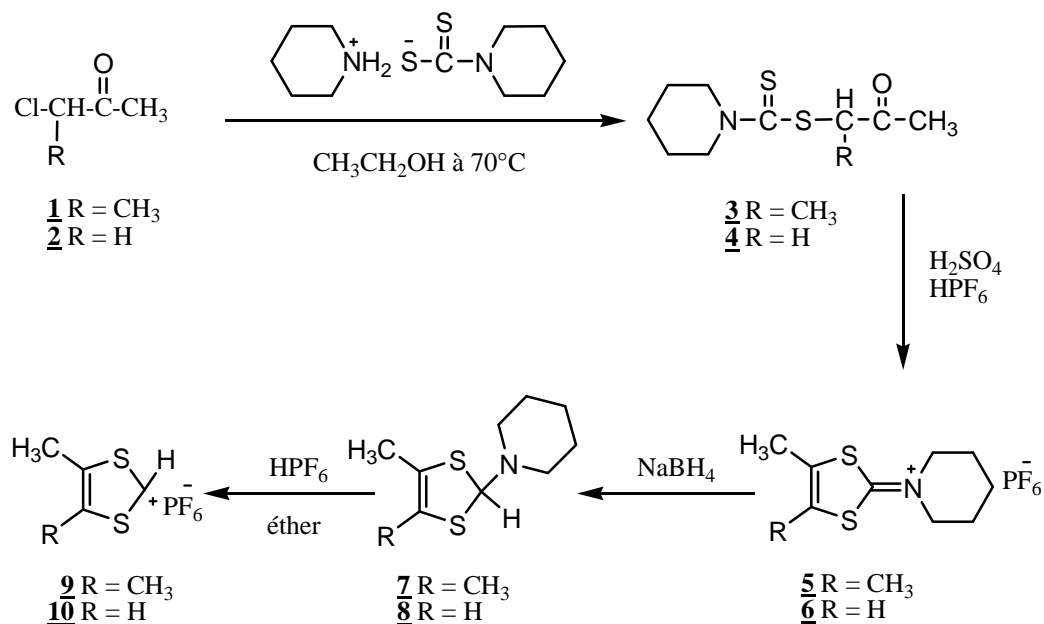
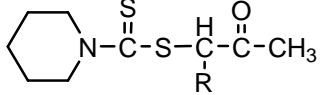


Schéma 22

Comme l'indique le Schéma 22, nous avons obtenu les composés 9 et 10 en quatre étapes.

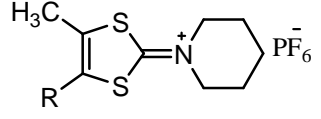
La première étape consiste à faire réagir une halogénocétone telle que la 3-chlorobutane-2-one 1 ou la chloroacétone 2 en milieu éthanolique à 60°C sur le pipéridinocarbodithioate de pipéridinium formé au préalable par action du sulfure de carbone sur la pipéridine. Les produits désirés : le 1-méthylacétonylpipéridinocarbodithioate 3 et l'acétonylpipéridinocarbodithioate 4, sont obtenus avec de bons rendements comme indiqué dans le tableau 6.

Tableau 6 : caractéristiques du 1-méthylacétonylpipéridinocarbodithiote 3 et de l'acétonyl pipéridinocarbodithiote 4 obtenus selon l'étape 1 du Schéma 22.

	R^{dt} (%)	T_f (°C)
<u>3</u> R = CH ₃	89	50
<u>4</u> R = H	95	68

Dans la deuxième étape les composés 3 et 4 sont cyclisés à température ambiante en milieu acide sulfurique concentré. Les hydrogénosulfates obtenus sont transformés en hexafluorophosphates 5 et 6 par addition d'acide hexafluorophosphorique dilué. Les caractéristiques de ces composés sont reportées dans le tableau 7.

Tableau 7 : caractéristiques des hexafluorophosphates de 4,5-diméthyl 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 5 et de 4- méthyl-1,3- dithiole-2-ylidènepipéridinium 6 obtenus comme indiqué dans l'étape 2 du schéma 22.

	R^{dt} (%)	T_f (°C)
<u>5</u> R = CH ₃	85	178
<u>6</u> R = H	76	131

La troisième étape consiste à réduire à 0°C les composés 5 et 6 en suspension dans de l'éthanol par le borohydrure de sodium. Le 2-pipéridino-4,5-diméthyl 1,3-dithiole 7 ainsi que le dérivé monométhylé 8 sont ensuite isolés sous forme d'huiles directement utilisées dans l'étape suivante.

Les rendements obtenus dans cette troisième étape sont pratiquement quantitatifs. Les caractéristiques des composés 7 et 8 sont données dans le tableau 8.

Tableau 8 : caractéristiques du 2-pipéridino-4,5-diméthyl-1,3- dithiole 7 et du 2-pipéridino 4-diméthyl-1,3- dithiole 8 obtenu lors de la troisième étape indiquée sur le schéma 22.

	T_f (°C)
<u>7</u> R = CH ₃	huile
<u>8</u> R = H	huile

Dans la quatrième et dernière étape les composés 7 et 8, mis en solution dans l'éther, sont traités à 0°C par de l'acide hexafluorophosphorique. Les hexafluorophosphates de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium 9 et de 4-méthyl-1,3-dithiolium 10 précipitent et sont isolés par filtration avec de bons rendements. Les caractéristiques de ces deux premiers intermédiaires 9 et 10 nécessaires à la préparation des dérivés méthylés du TTF ainsi que les rendements obtenus pour l'ensemble des étapes 3 et 4 sont reportés dans le tableau 9.

Tableau 9 : caractéristiques des hexafluorophosphates de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium 9 et de 4- méthyl-1,3-dithiolium 10 sont indiquées sur le schéma 22.

	R^{dt} (%)	T_f (°C)
<u>9</u> R = CH ₃	85	165
<u>10</u> R = H	83	156

*** Synthèse de l'hexafluorophosphate de 1,3-dithiolium 15.**

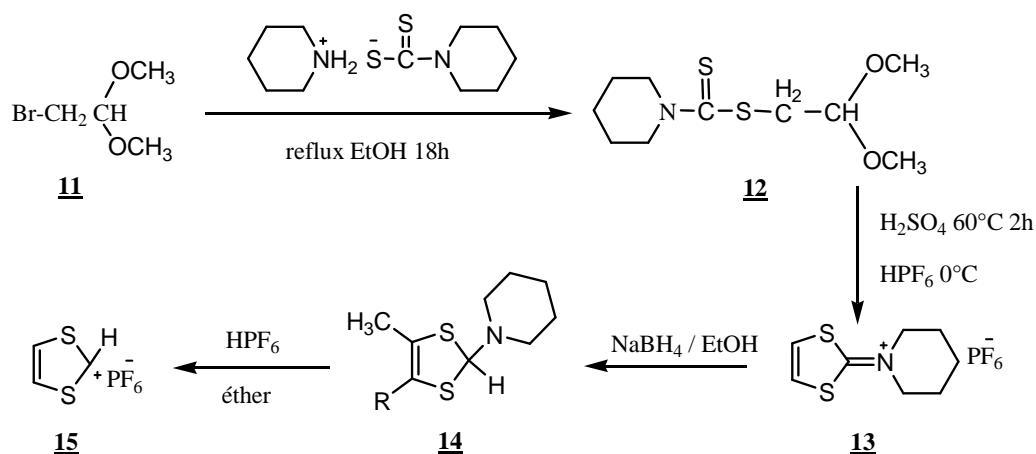


Schéma 23

Comme l'indique le schéma 23, nous avons obtenu le composé 15 en quatre étapes.

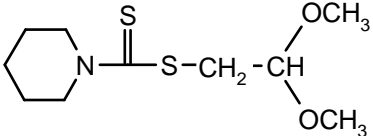
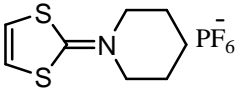
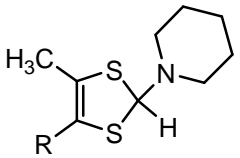
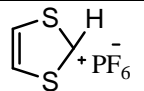
La première étape consiste à condenser le bromoacétaldéhyde diméthylacétal 11 sur le pipéridinocarbodithioate de pipéridinium dans l'éthanol à reflux pendant 18h. Le produit désiré 12 est obtenu avec un rendement de 82%.

Dans la deuxième étape le composé 12 est cyclisé à 60°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate 13 par addition d'acide hexafluorophosphorique dilué.

La troisième étape consiste à réduire, à 0°C, le composé 13 en suspension dans l'éthanol par le borohydrure de sodium. Le composé 14 isolé sous forme d'huile est ensuite directement converti en sel par action, à 0°C dans l'éther, de l'acide hexafluorophosphorique.

L'hexafluorophosphate de 1,3-ditholium 15 qui précipite dans le milieu réactionnel, est isolé par filtration. Les caractéristiques des composés 12 à 15 sont reportées dans le tableau 10.

Tableau 10 : caractéristiques des composés 12 à 15.

Composés	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <p><u>12</u></p>	82	58
 <p><u>13</u></p>	80	168
 <p><u>14</u></p>	/	huile
 <p><u>15</u></p>	70	180

II-2 : Synthèse des sels de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium 16 et 17 :

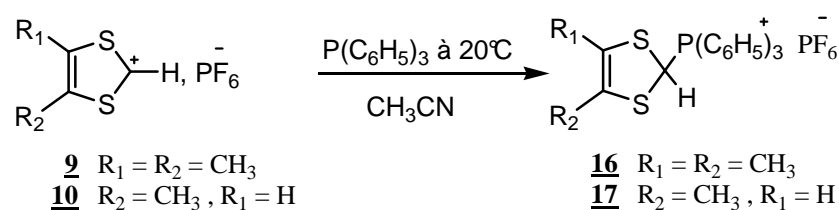


Schéma 24

Les sels de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium 16 et 17 ont été préparés, comme indiqué sur le schéma 24, en traitant les sels de 1,3-ditholium 9 et 10 par la triphénylphosphine à température ambiante. Il faut cependant noter que la réaction doit être réalisée en milieu homogène. C'est le cas lorsque l'on opère dans l'acétonitrile qui solubilise tous les produits de la réaction. Dans ce cas le rendement est quasi-quantitatif. Par contre, lorsqu'on opère dans l'éther où seule la triphénylphosphine est soluble, on obtient un mélange renfermant, en quantité variable, des sels de 1,3-ditholium et de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium et cela, même si la triphénylphosphine est utilisée en excès. Les caractéristiques des hexafluorophosphates de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium 16 et 17 sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11 : caractéristiques des hexafluorophosphates de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium 16 et 17.

$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array} \text{C}=\text{S} \text{P(C}_6\text{H}_5)_3^+ \text{PF}_6^- $	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
<u>16</u> R ₁ = R ₂ = CH ₃	96	180
<u>17</u> R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	95	152

II-3 : Synthèse de 4,5-diméthyl-2-diméthoxyphosphoryl-1,3-dithiole.

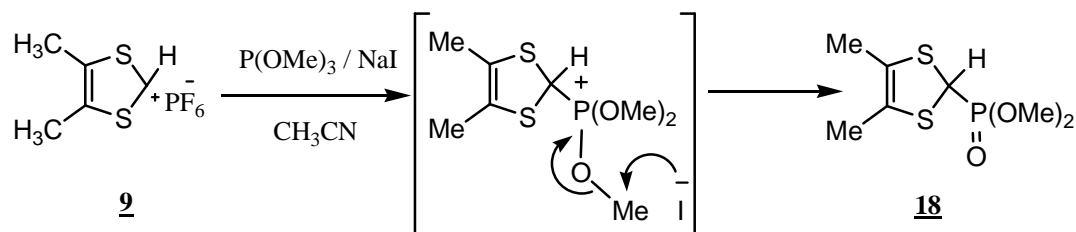
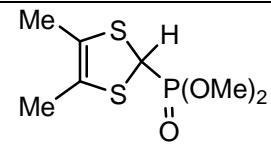


Schéma 25

Le phosphonate ester 18, a été préparé quant à lui, selon la séquence connue⁽¹⁵⁰⁾ décrite au schéma 25. Le sel de dithiolium 9 est, dans ce cas, soumis à une réaction d'Arbuzov en présence de phosphite de triméthyle et d'iodure de sodium dans l'acétonitrile anhydre. L'intermédiaire trialkyloxyphosphonium instable formé, se dégrade via la rupture d'une liaison C-O qui conduit à une liaison phosphoryle. Le phosphonate résultant, est obtenu avec un rendement de 95%. Les caractéristiques du phosphonate ester sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau 12 : caractéristiques du phosphonate ester 18.

 <u>18</u>	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
	95	huile

III : Synthèse des donneurs- π :

III-1 : Synthèse du triméthyltétrathiafulvalène tMTTF 19.

Nous avons préparé le triméthyltétrathiafulvalène tMTTF 19 par trois voix :

III-1-1 : Voie A : Condensation croisée de deux sels de dithiolium.

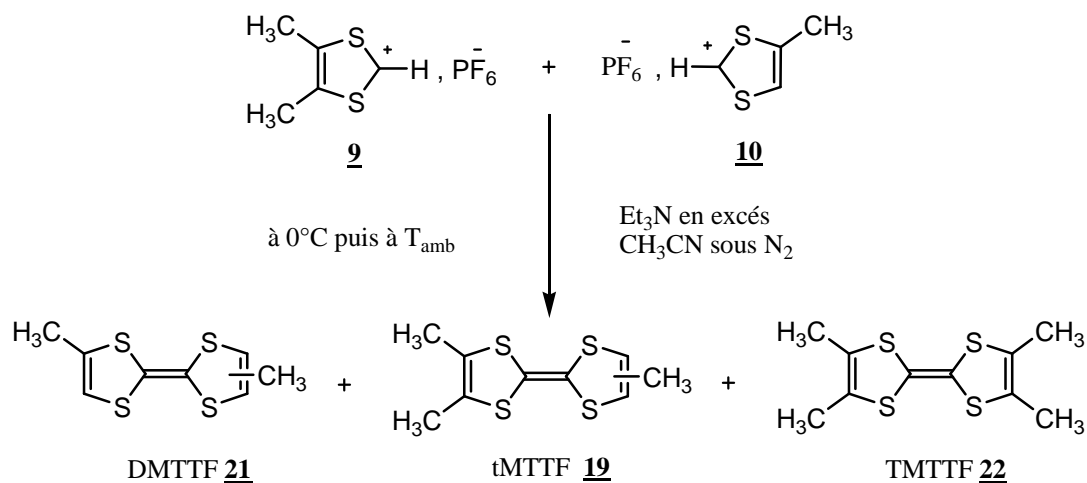


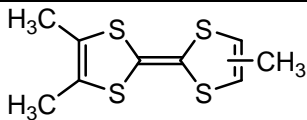
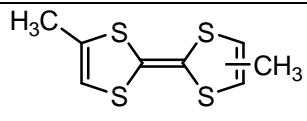
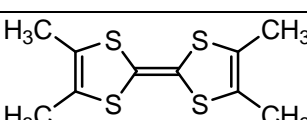
Schéma 26

150- K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 2674.

Le triméthyltétrathiafulvalène tMTTF 19 est obtenu, comme l'indique le schéma 26, par couplage des hexafluorophosphates de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium 9 et de 4-méthyl-1,3-dithiolium 10 en présence de triéthylamine.

Comme nous le présentons d'après les données de la littérature concernant ce type de réaction, nous avons obtenu un mélange de trois TTF avec les rendements indiqués dans le tableau 13.

Tableau 13 : caractéristiques des tétrathiafulvalènes DMTTF 21, tMTTF 19 et TMTTF 22 obtenus selon la voie A.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <p><u>19</u></p>	22	103
 <p><u>21</u></p>	50	110
 <p><u>22</u></p>	28	245

III-1-2 : Voie B : Condensation d'un ylure de phosphore sur un sel dithiolium.

L'action de la LDA dans le tétrahydrofurane, à basse température (-80°C), sur les sels de phosphonium 16 ou 17 génère les ylures correspondants qui réagissent sur les sels de 1,3-dithiolium 9 et 10 pour donner les adduits intermédiaires. Ceux-ci sont alors convertis en TTF, tMTTF et TMTTF sous l'action de la triéthylamine (schéma 27).

La nature du sel de phosphonium 16 ou 17 utilisé n'a que peu d'influence sur le rendement. Ceci est dû probablement au fait qu'il existe une très faible différence de nature entre ces deux composés.

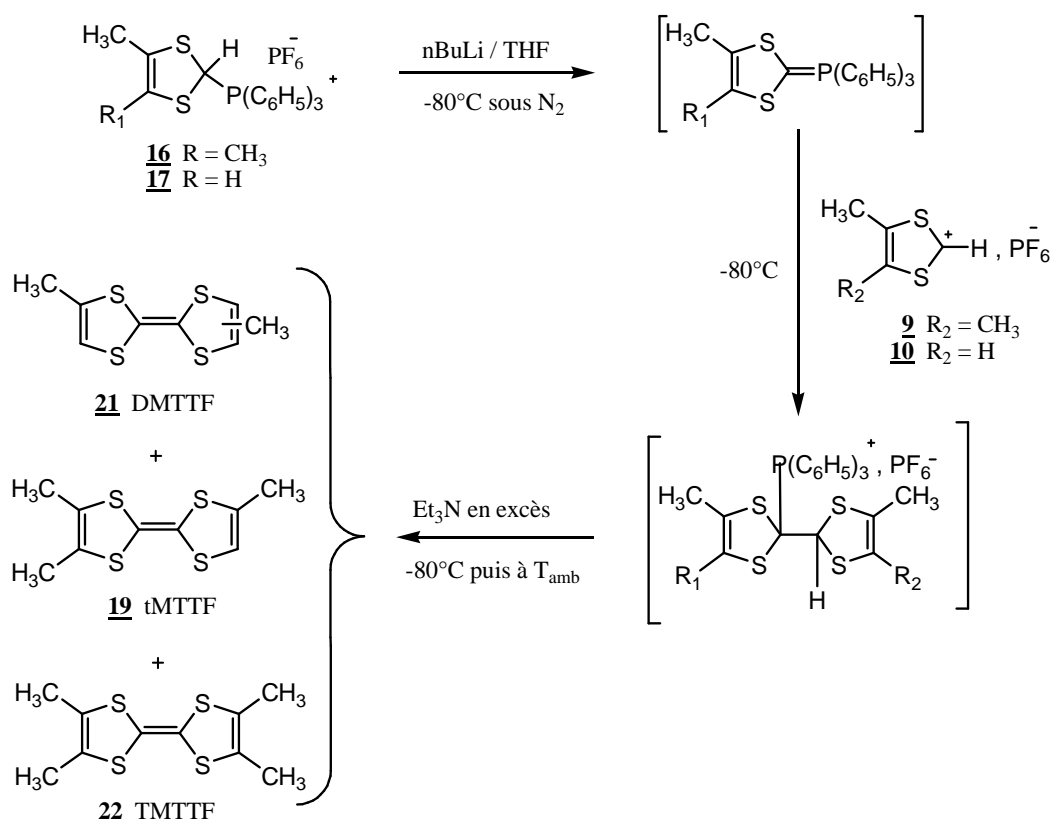


Schéma 27

Cette voie B ne conduit donc pas au seul produit désiré 19 mais à un mélange renfermant les trois TTF. Les rendements de la condensation sont reportés dans le tableau 14.

Tableau 14 : rendements des tétrathiafulvalènes DMTTF 21, tMTTF 19 et TMTTF 22 obtenus selon la voie B.

Composé	R ^{dt} (%)
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array} $ <u>19</u>	04
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array} $ <u>21</u>	56
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array} $ <u>22</u>	40

III-1-3 : Voie C : Condensation d'un ylure de phosphore sur un sel d'iminium.

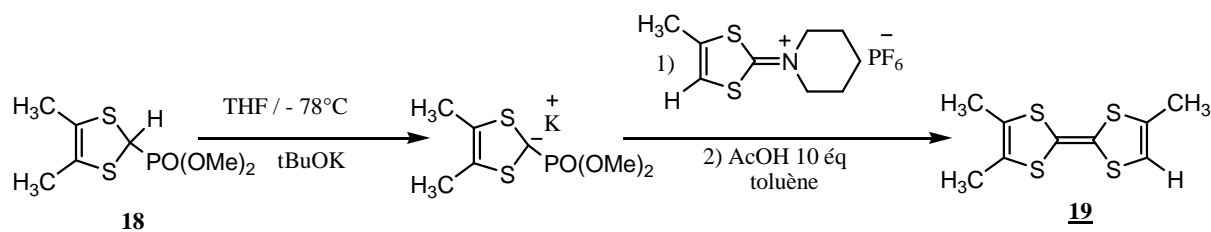


Schéma 28

L'action du tBuOK dans le THF à basse température (-78°C) schéma 19, sur le phosphonate **18** génère le carbanion correspondant, dont la condensation sur le sel d'iminium **6** conduit, après addition d'acide acétique, au triméthyltétrathiafulvalène **19** désiré avec 85% de rendement et des traces des composés symétriques. Les rendements sont reportés dans le tableau 15.

Tableau 15 : rendements de tétrathiafulvalènes DMTTF **21**, tMTTF **19** et TMTTF **22** obtenus selon la voie C.

Composé	R ^{dt} (%)
 19	06
 21	85
 22	09

III-2 : Synthèse du TTF 20, DMTTF 21 et TMTTF 22.

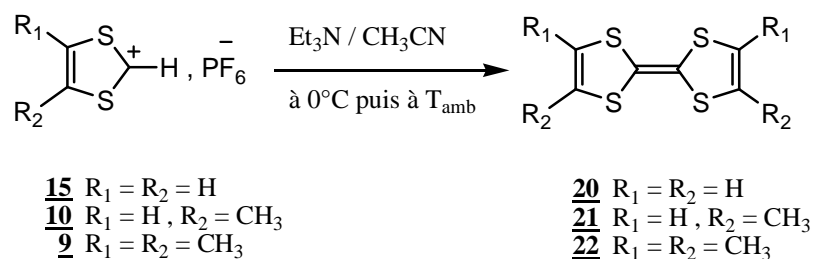
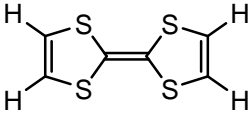
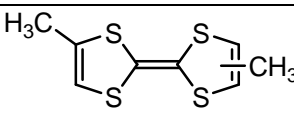
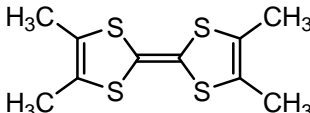


Schéma 29

Comme l'indique le schéma 29, l'auto condensation dans l'acétonitrile des sels de 1,3-dithiolium 15, 10 et 9 en présence de triéthylamine réalisées séparément, conduit respectivement au tétrathiafulvalène TTF 20, diméthyltétrathiafulvalène DMTTF 21 et tétraméthyltétrathiafulvalène TMTTF 22 avec globalement de bons rendements (voir Tableau 16).

Tableau 16 : caractéristiques des tétrathiafulvalènes TTF 20, DMTTF 21 et TMTTF 22.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <u>20</u>	60	119
 <u>21</u>	64	110
 <u>22</u>	70	245

III-3 : Synthèse du carboxaldéhydététrathiafulvalènes 23 et 24.

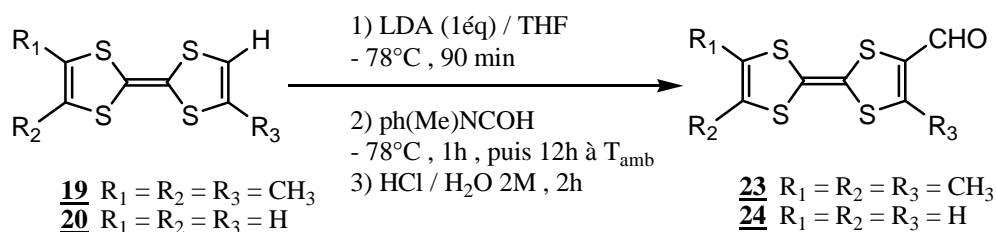


Schéma 30

Le traitement séparé du triméthylTTF 19 et du TTF 20 par un équivalent de diisopropylamidure de lithium LDA à -78°C (schéma 30), conduit au TTF monolithié correspondant. La réaction de ce dérivé avec l'agent de formylation N-méthyl-N-phénylformamide, suivie d'une hydrolyse acide par HCl dilué, conduit aux TTF monoformylés 23 et 24. Les rendements et les points de fusion de ces composés sont reportés dans le tableau 17.

Tableau 17 : caractéristiques des TTF monoformylés 23 et 24.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <u>23</u>	88	218
 <u>24</u>	78	214

III-4 : Synthèse de l'iodotétrathiafulvalène 25 .

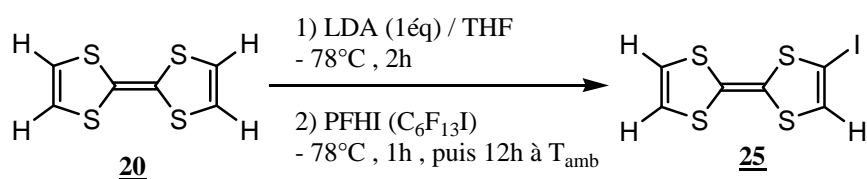
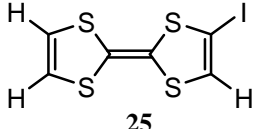


Schéma 31

Une des voies d'accès à ce composé, proposée dans la littérature⁽¹⁵¹⁾, est rappelée sur le schéma 31. Le TTF monolithié est généré in situ par action, à -78°C , d'un équivalent de diisopropylamidure de lithium sur le TTF 20. Le traitement de ce dérivé lithié avec le PFHI, conduit ensuite au TTF monoiodé 25. Le rendement et le point de fusion de 25 sont reportés dans le tableau 18.

Tableau 18 : caractéristiques du iodo-TTF 25.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <u>25</u>	50	165

III-5 : Synthèse des mono-TTF.

III-5-1 : Choix de la stratégie de synthèse.

Comme le montre le Schéma 32, la littérature^(152-154, 90) fait état de deux types d'approche (voie A et B) pour synthétiser des dérivés du tétrathiafulvalène liés directement à des hétérocycles aromatiques.

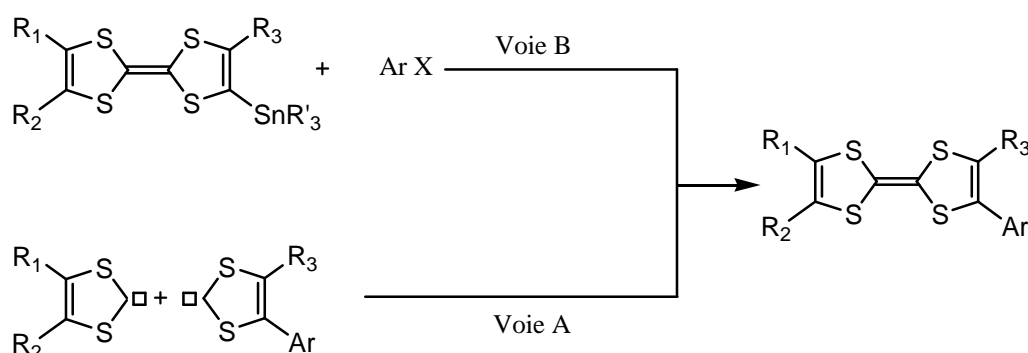


Schéma 32

Dans la première (voie A), l'hétérocycle aromatique est introduit avant la formation de l'unité TTF, alors que c'est le contraire dans la deuxième (voie B) puisque l'hétérocycle aromatique est fixé après la formation de l'unité TTF.

151- C. S. Wang, A. Ellerm, V. Khodorkovsky, J. Bernstein, J. Y. J. Becker, *Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, 983.

152- L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. Paz-Tal Levi, V. Y. Khodorkovsky, L. M. Shapiro, M. Bryce, J. P. Cresswell, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7(6), 901-907.

153- O. Paz-Tal Levi, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1571-1573.

154- M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 158-159.

Comme nous allons l'examiner, des exemples récemment publiés illustrent ces méthodes de synthèse.

III-5-1-1 : Voie A : Couplage croisé des chalcogénones.

La synthèse du 2,3-Bis(méthylthio)-6,7-(4-pyridylethylenedithio)TTF a été réalisée avec un rendement de 22% par Bryce et Coll⁽¹⁵⁵⁾. Ces auteurs ont ici utilisé une réaction de couplage croisé de chalcogénones appropriées dans le phosphite de triméthyle.

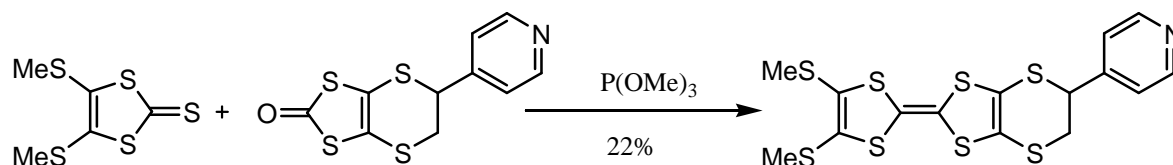


Schéma 33

Cette méthode a été également employée par Becker et Coll⁽¹⁵⁶⁾. Pour préparer des composés conjugués notamment le 2,3- diméthylthio-6-pyridyltétrathiafulvalène. Après que la 4-(4'-pyridyl)-1,3-dithioe-2-thione ait été obtenue selon la séquence réactionnelle décrite au Schéma 34. Son couplage croisé avec la 4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-thione dans du phosphite de triéthyle, a conduit au TTF attendu avec un rendement de 15% seulement.

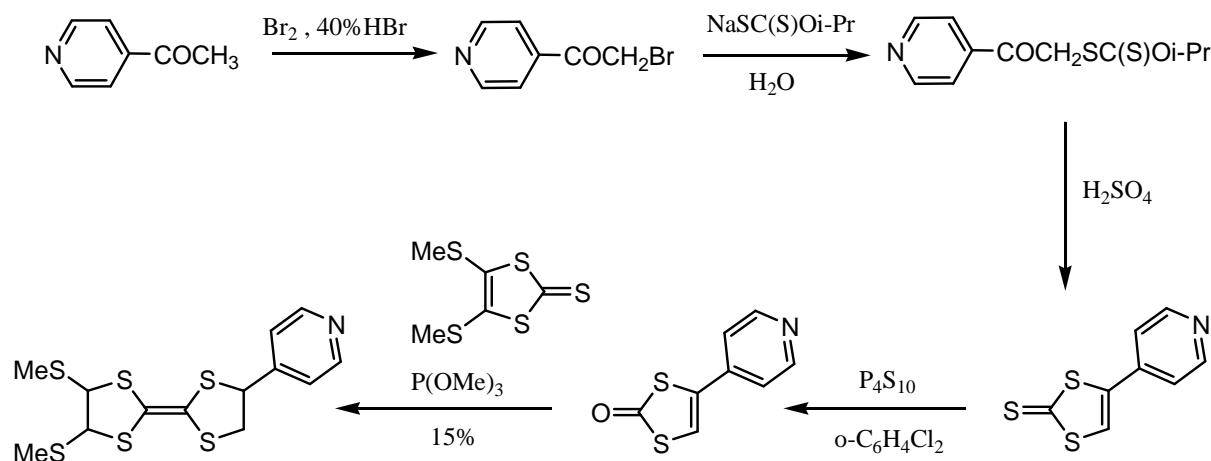


Schéma 34

155- A. J. Moore, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, A. Schames, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 73-78.

156- H. Azizian, C. E. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, 49-58.

III-5-1-2 : Voie B : Couplage de stille.

Ces dernières années, de nombreuses réactions catalysées par des composés palladiés ont été utilisées dans la chimie du TTF pour la création de liaisons carbone-carbone entre deux composés insaturés. C'est le cas de la réaction de Stille réalisée entre une unité TTF et un hétérocycle aromatique halogéné.

Iyoda et collaborateurs⁽¹⁵⁴⁾ ont été les premiers à utiliser cette réaction pour introduire, avec succès, des dérivés aromatiques sur des tétrathiafulvalènes. Ces auteurs utilisent pour cela des trialkylstannyltétrathiafulvalènes comme produits de départ puis réalisent la condensation sur l'halogénoaromatique en présence d'un catalyseur palladié (Schéma 35). Les rendements obtenus varient entre 33 et 98% selon notamment la nature de l'aromatique halogéné employé.

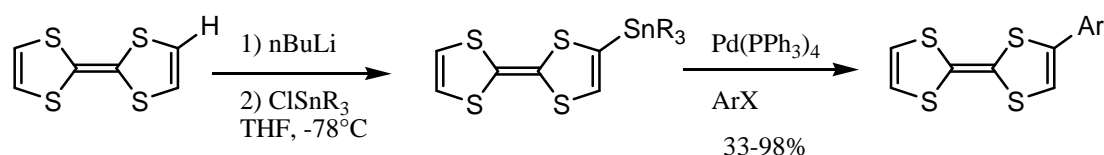


Schéma 35

Plus récemment encore, ces auteurs⁽⁹⁰⁾ ont préparé, par cette même stratégie à partir du triméthylstannylTTF et divers dérivés aromatiques dihalogénés, des bi-TTF avec des rendements compris entre 72 et 77% (Schéma 36).

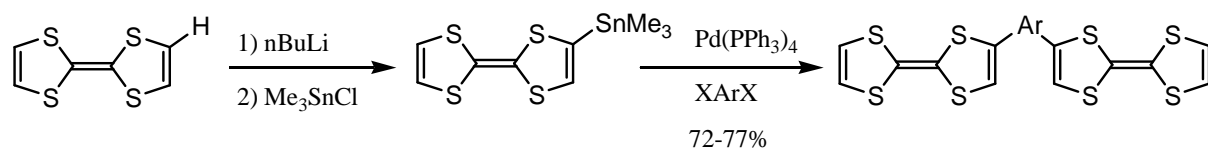


Schéma 36

En se référant à la synthèse des trialkylstannanes aromatiques^(155,156), il apparaissait que la préparation des tétrathiafulvalenyltrialkylstannanes pouvait être réalisée selon deux stratégies :

La première, basée sur la réaction de transmétallation lithium-étain, pouvait être mise en œuvre par action d'un halogénure de trialkylétain, le plus souvent un chlorure, sur le dérivé lithié d'un tétrathiafulvalène⁽¹⁵⁵⁾ (Schéma 37).

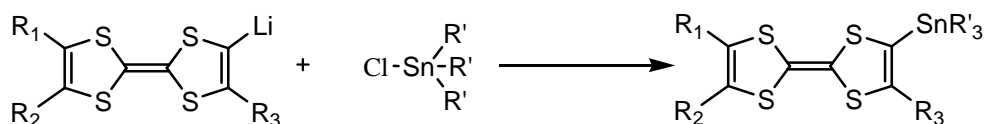


Schéma 37

La deuxième repose sur la réaction d'un hexaalkyldistannane avec un halogénotétrathiafulvalène en présence d'un catalyseur au palladium⁽¹⁵⁶⁾ (Schéma 38).

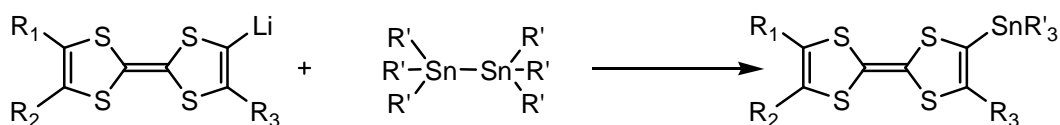


Schéma 38

Cette deuxième stratégie étant moins utilisée que la précédente, nous avons choisi d'utiliser la première stratégie pour préparer les tétrathiafulvalényltrialkylstannanes visés.

Sachant en outre que la plupart des dérivés de l'étain sont toxiques, nous avons utilisé ici les tributylstannanes réputés moins toxiques que leurs analogues triméthylés.

III-5-1-3 : Conclusion.

Compte tenu de ces résultats, la méthode mentionnée par Iyoda^(154,90) apparaît plus efficace que la réaction de couplage croisé de chalcogénones pour synthétiser des TTF substitués par des composés aromatiques. Ces réactions de condensation directe d'un groupe aryle sur le noyau TTF trialkylstannylé et un halogénure d'aryle en présence d'un catalyseur au palladium (voie B, Schéma 32), offrent chaque fois de bien meilleurs rendements.

Cette réaction est également particulièrement intéressante pour sa tolérance vis-à-vis d'une grande variété d'hétéroatomes⁽¹⁵⁷⁾ et de groupes fonctionnels⁽¹⁵⁸⁾. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour préparer nos composés cibles qui implique l'usage de divers hétérocycles soufrés halogénés comme ligand potentiels de métaux de transition.

157- J. Sandosham, K. Undheim, *Heterocycles.*, **1994**, 37, 501-514.

158- R. J. P. B. Geng, J. J. E. Moreau, *J. O. Chem.*, **1993**, 58, 1443-1448.

III-5-2 : Synthèse du tributylstannylTTF, tributylstannyltriméthylTTF et tributylstannyldiméthylTTF 26, 27 et 28.

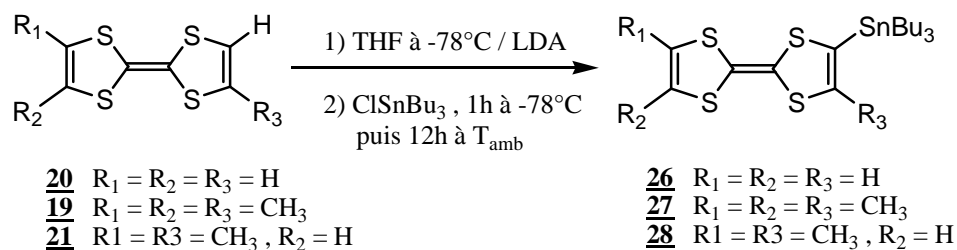


Schéma 39

Le traitement basique du triméthylTTF 19, du TTF 20 ou du diméthylTTF 21 par le diisopropylamidure de lithium (LDA) à basse température, en présence de chlorure de tributyl étain dans le THF (Schéma 39), conduit respectivement aux tributylstannylTTF 26, tributylstannyltriméthylTTF 27 et tributylstannyldiméthylTTF 28 avec des rendements 70%, 79% et 74% respectivement après élimination des traces des produits de départs. Les caractéristiques de ces composés sont reportées dans le tableau 19.

Tableau 19 : caractéristiques du tributylstannylTTF 26, tributylstannyltriméthylTTF 27 et tributylstannyldiméthylTTF 28.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
<p style="text-align: center;"><u>26</u></p>	70	huile
<p style="text-align: center;"><u>27</u></p>	79	huile
<p style="text-align: center;"><u>28</u></p>	74	huile

Devant les problèmes de synthèse initialement rencontrés lors de la préparation de ces TTF stannylés, notamment à partir du mode opératoire développé par Bryce et coll⁽¹⁵⁵⁾, nous avons effectué, sans plus de succès, plusieurs autres tentatives en changeant la nature du solvant (THF, éther), celle de la base (nBuLi, LDA) et en modifiant également le nombre d'équivalent de base et de ClSnBu_3 . Bien que non signalé dans la littérature, nous avons finalement constaté que le composé stannylé, effectivement formé, se dégradait, par déstannylation, lors des passages sur chromatographie sur colonne de silice. Le traitement préalable de la silice par la triéthylamine dans les colonnes de chromatographie a finalement permis de limiter ces dégradations et d'obtenir chaque fois le composé stannylé attendu.

Avant d'engager les couplages de Stille envisagés avec les dérivés stannylés synthétisés, nous avons préparé le palladium tetrakis-triphénylphosphine qui est la source de palladium << historiquement >> utilisée dans les réactions de Stille. Toutefois, compte tenu de la faible stabilité des lots commerciaux de ce catalyseur, nous l'avons synthétisé selon la méthode décrite par Coulson⁽¹⁵⁹⁾ et conservé sous azote.

Ayant désormais à notre disposition le réactif palladié et les différents précurseurs nécessaires, nous avons entrepris la synthèse des nouveaux TTF cibles.

III-5-3 : Synthèse des mono-TTF à lien direct.

III-5-3-1 : Choix du solvant de réaction.

Dans la littérature les conditions opératoires de la réaction de Stille font très souvent état de l'usage de solvants polaires⁽¹⁶⁰⁾ (DMF, THF, etc.....). Mais à l'opposé, d'autres auteurs^(155, 91) utilisent avec succès des solvants apolaires ou peu polaires tels que l'hexane, le toluène et le benzène. De ce fait, nous avons dans un premier temps réalisé la réaction de couplage du 2-bromothiophène sur le triméthyltétrathiafulvalényltributylstannane (Schéma 40) en employant les mêmes conditions opératoires dans deux solvants différents, le DMF d'une part et le toluène d'autre part. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM.

159- D. Coulson, *Inorganic Synthesis.*, 13, 121-124.

160- J. M. Campagne, D. Prim, *les Complexes de Palladium en Synthèse organique*, Chap. Réactions Catalysées par le Pd(0) << Réaction de Stille >>., CNRS. Ed ; Paris. **2001**, 127.

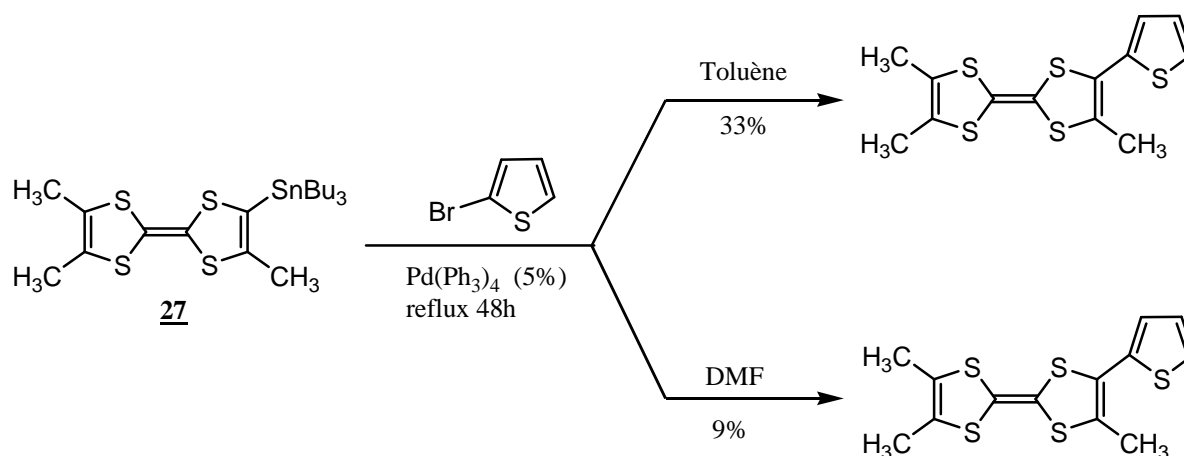


Schéma 40

Les résultats obtenus montrent, que dans un milieu polaire comme le DMF, la réaction conduit à 9% du produit attendu, alors que l'emploi du toluène dans les mêmes conditions permet d'isoler la molécule cible avec un rendement de 33%.

Nous avons donc choisi, par la suite, de réaliser nos couplages de Stille dans le toluène.

III-5-3-2 : Choix de la nature de l'halogène du ligand aromatique.

Une étude préliminaire⁽¹⁶¹⁾ sur l'influence de la nature de l'halogène, porté par l'hétérocycle aromatique, sur le rendement de la réaction a été effectuée.

Pour cela, trois essais ont été réalisés, avec la 3-halogénoypyridine comme réactif.

- Dans un premier essai, le couplage de Stille entre le tributylstannyl TTF et la 3-iodopyridine en présence de 5% de Pd(PPh₃)₄ dans le toluène anhydre et après 48 heures de reflux et une chromatographie sur colonne de gel de silice du brut réactionnel, a permis d'isoler le produit attendu avec un rendement de 60%.

- Le second essai a été réalisé dans des conditions similaires à partir du tributylstannyl TTF et de la 3-bromopyridine. Dans ce cas l'emploi du dérivé bromé a permis d'obtenir le TTF cible avec un rendement de 74%.

- Par contre, le 3^{ème} essai effectué sur le tributylstannyl TTF et la 3-chloropyridine dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, s'est soldé par un échec.

161- S.Bouguessa. Thèse de doctorat p124. Montpellier 2004.

Les résultats obtenus lors de ces essais, nous ont donc incité à utiliser les dérivés bromés des hétérocycles aromatiques à engager dans ces couplages de Stille.

En résumé, les conditions que nous avons retenues pour réaliser les réactions de couplage de Stille, sont les suivantes.

- ❖ Réactions menées sous atmosphère inerte.
- ❖ Utilisation du toluène anhydre comme solvant de la réaction.
- ❖ Dérivés stannylés sous forme d'huiles canulées sous azote dans le milieu réactionnel.
- ❖ Utilisation de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme complexe de palladium avec 5% d'équivalent pour une mono condensation.
- ❖ Emploi d'hétérocycles aromatiques bromés.
- ❖ Avancement de réaction suivi par CCM.

III-5-3-3 : préparation des mono-TTF à ligand sulfuré.

Pour réaliser les couplages de Stille sur le triméthyltétrathiafulvalényltributylstannane 27 préparé précédemment, nous avons choisi d'utiliser les bromures sulfurés suivants : 2-bromothiophène, 2-acétyl-5-bromothiophène, 2-nitro-5-bromothiophène, 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène, 3-bromothianaphtlène, 4-bromo-2-thiophénecarboxaldhyde, 3,4-dibromothiophène. Une série de (tMTTF-TP) 29 à 35 a ainsi été obtenue et chaque donneur caractérisé. Tous contiennent un lien direct entre l'unité tMTTF et la position α (29 à 32) ou β (33 à 35) du thiophène.

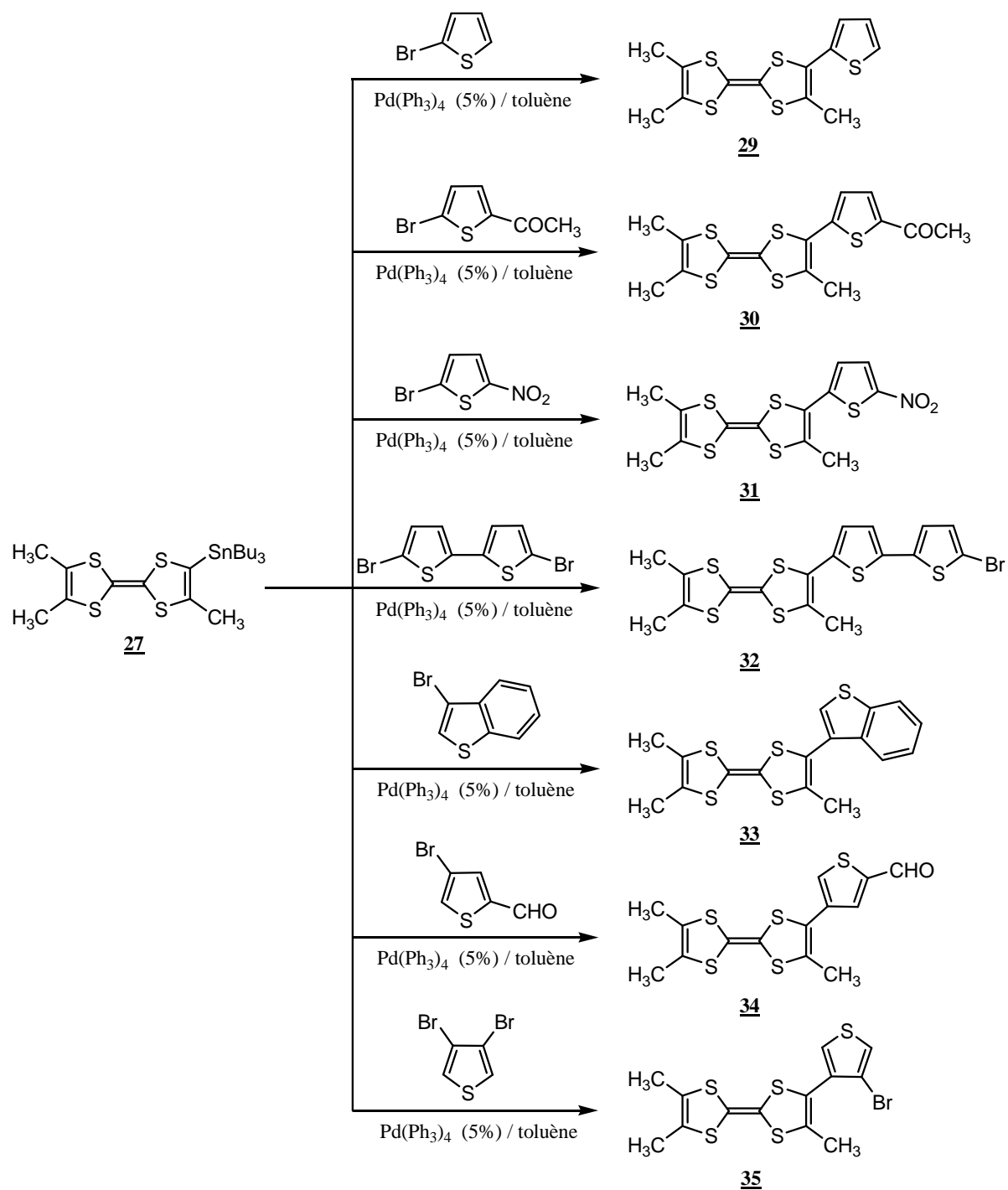
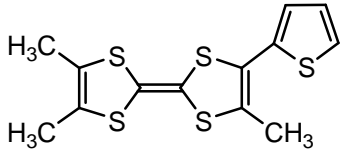
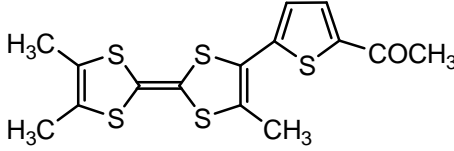
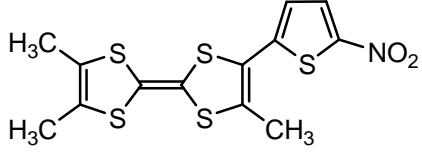
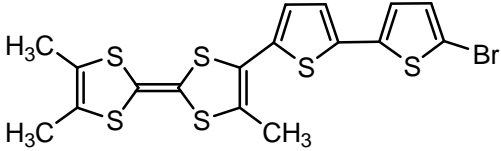
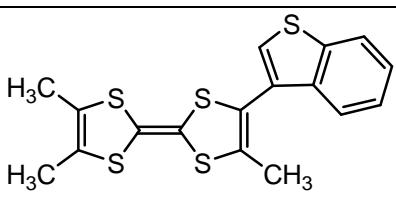
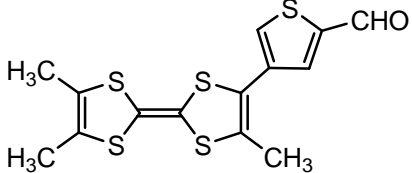
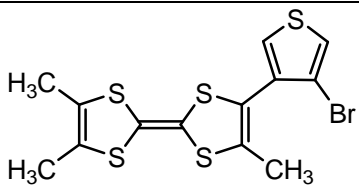


Schéma 41

Les résultats obtenus au cours de ces différentes synthèses sont résumés dans le tableau 20.

Tableau 20 : caractéristiques des (tMTTF-TP) 29 à 35.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <u>29</u>	33%	100
 <u>30</u>	75%	185
 <u>31</u>	85%	205
 <u>32</u>	16%	175
 <u>33</u>	68%	135
 <u>34</u>	62%	153
 <u>35</u>	23%	114

On note que, dans cette série, les composés mono bromé 32 (16%) et 35 (23%) sont obtenus avec des rendements faibles car ils résultent d'une réaction incomplète de couplage

- Préparation du 4-aminophényltriméthyl-TTF 39 et du 4-aminophényldiméthyl-TTF 40.

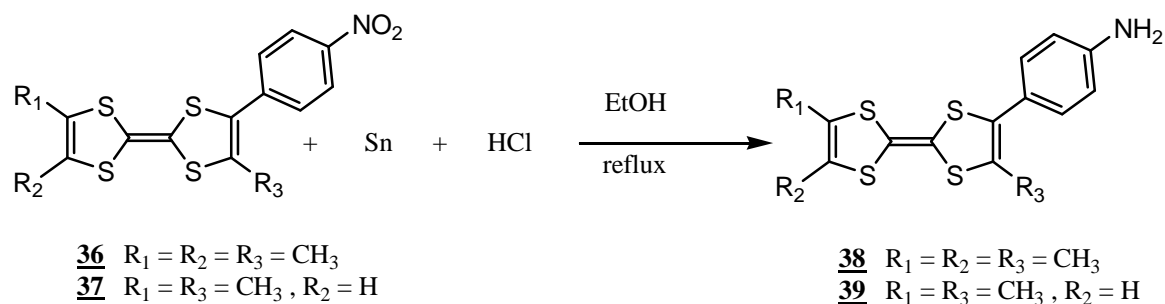


Schéma 43

La préparation du 4-aminophényltriméthyl-TTF 38 et du 4-aminophényldiméthyl-TTF 39 repose sur la réduction du groupement nitro des composés 36 et 37 dans l'éthanol à reflux en présence d'étain et d'acide chlorhydrique (35%) (Schéma 43). Après chromatographie sur colonne de silice avec le dichlorométhane comme éluant, les produits de couplage correspondants sont recueillis avec des rendements de 65% pour 38 et 62% pour 39. Les caractéristiques de 38 et 39 sont reportées dans le tableau 22.

Tableau 22 : caractéristiques des aminophenylTTF 38 et 39.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
<p>38</p>	65	147
<p>39</p>	62	163

- Préparation des 4-diméthylaminophényl-TTF 40 et 41.

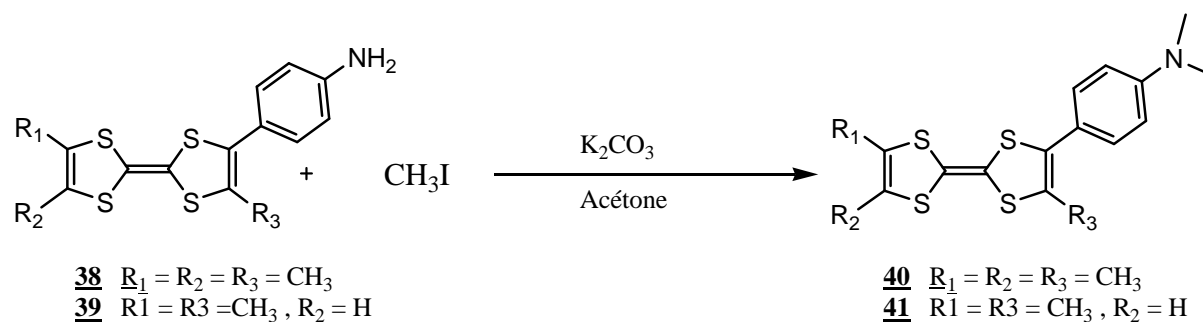


Schéma 44

Comme le montre le Schéma 44, nous avons préparé les 4- diméthylaminophényl-TTF 40 et 41 par alkylation du groupement amino des TTF 38 et 39 par l'iodométhane en présence de K_2CO_3 dans l'acétone à température ambiante. Les rendements et les points de fusion des produits obtenus sont reportés dans le tableau 23.

Tableau 23 : caractéristiques des 4-diméthylaminophényl-TTF 40 et 41.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
<p>40</p>	78	202
<p>41</p>	74	181

- Préparation du 4-diméthylaminophényl-TTF 42.

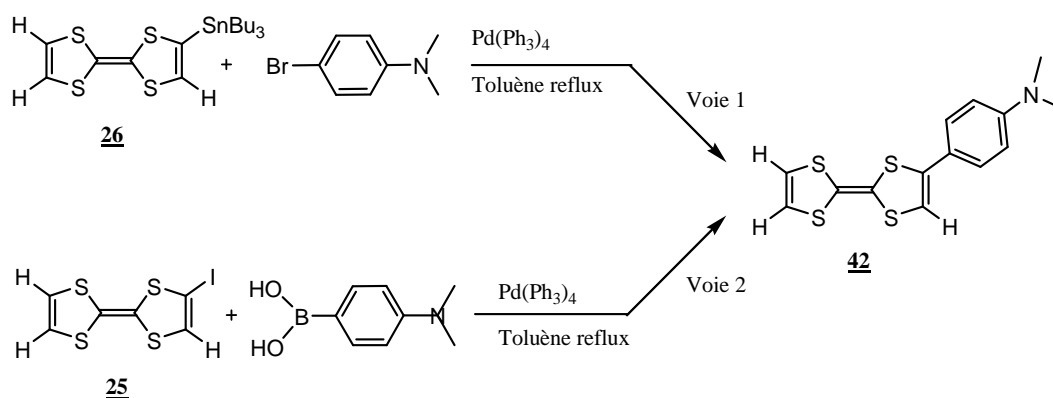


Schéma 45

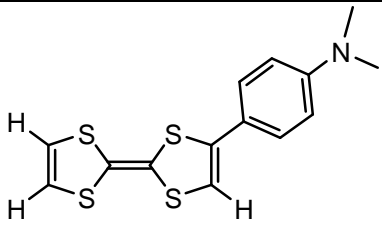
Comme le montre le schéma 45, la préparation du 4- diméthylaminophenyl-TTF 42 a été envisagée selon deux voies :

Voie 1 : Dans une réaction de couplage de Stille, nous avons fait réagir le tributylstannyltétrathiafulvalène 26 avec le 1-bromo-4-(diméthylamino)benzène en présence du tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd (Ph₃)₄] 5% comme catalyseur dans le toluène à reflux.

Voie 2 : Dans ce cas nous avons fait réagir l'iodotétrathiafulvalène 25 avec l'acide 4-(diméthylamino)phénylboronique en présence de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd (Ph₃)₄] 5% dans le toluène à reflux.

Les rendements faibles en TTF 42 obtenus par ces deux voies et le point de fusion 42 sont reportés dans le tableau 24.

Tableau 24 : caractéristiques du 4-diméthylaminophenyl-TTF 42.

Composé	R ^{dt} (%)		T _f (°C)
	Voie 1	Voie 2	
 <p style="text-align: center;"><u>42</u></p>	12	22	167

III-5-4 : Synthèse des mono-TTF à lien conjugué.

A l'opposé des liens saturés, les espaceurs insaturés présentent l'intérêt pour ces donneurs d'une extension de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule, ce qui doit lui conférer une rigidité capable de limiter le désordre dans les sels et peut minimiser les répulsions coulombiennes intra site dans les matériaux conducteurs obtenus.

L'analyse rétrosynthétique de ces molécules cibles fait apparaître, comme voie de synthèse possible, une réaction classique de Wittig. Une telle réaction peut être réalisée

entre le sel de phosphonium du ligand aromatique azoté et la fonction aldéhyde introduite sur une unité TTF.

- Préparation de 2-(4-nitrophényl)-1-(tétrathiafulvylène)éthène 43.

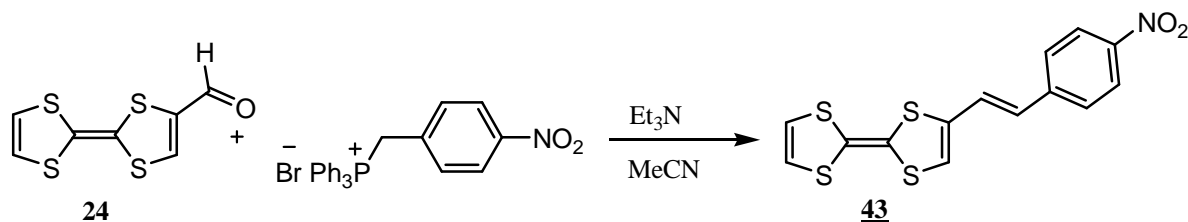
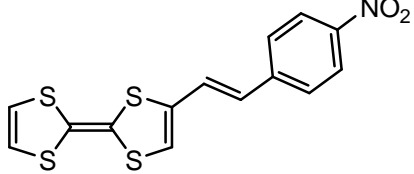


Schéma 46

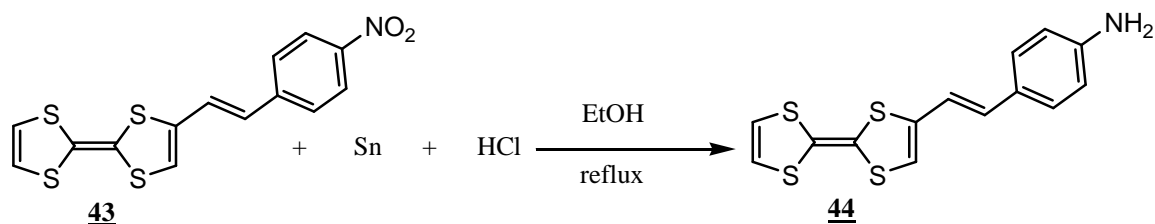
Pour mettre en œuvre la réaction de Wittig impliquant des carboxaldéhydetétrathiafulvalènes et des sels de phosphonium adéquats nous avons modifié les conditions opératoires proposées par la littérature⁽¹⁶²⁾, et ce afin d'améliorer leurs rendements. La réaction est alors réalisée (Schéma 46) en traitant, sous atmosphère d'azote, 1 équivalent de carboxaldéhydetétrathiafulvalène 24 par 1,1 équivalent de bromure de p-nitrobenzyltriphenylphosphonium dans l'acétonitrile en présence d'un excès de triéthylamine. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux. Après chromatographie sur colonne de silice avec élution au CH_2Cl_2 , le 2-(4- nitrophenyl)-1-tetrathiafulvalène 43 est obtenu avec un rendement de 73%. Les caractéristiques de 43 sont reportées dans le tableau 25.

Tableau 25 : caractéristiques du 2-(4- nitrophenyl)-1-(tetrathiafulvalène)éthène 43 .

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <u>43</u>	73	142

162- M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, I. Ledoux-Rak, M. Gonzalez, N. Martin, J. L. Segura, J. Garin, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 1927-1935.

- Préparation de 2-(4-aminophényl)-1-(tétrathiafulvalène)éthène 44 .

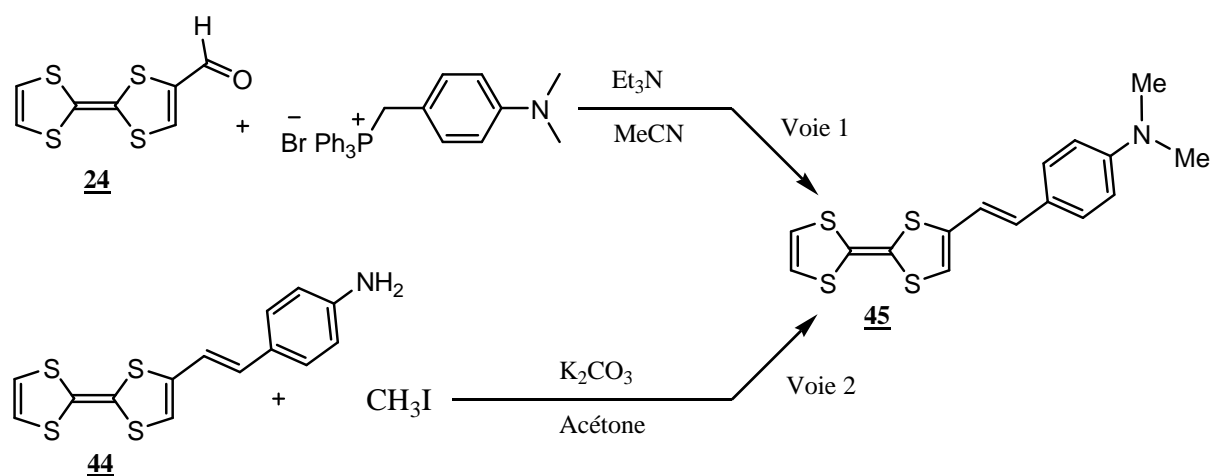


La réduction par l'étain dans l'acide chlorhydrique du groupement nitro du 2-(4-nitrophényl)-1 tétrathiafulvalène)éthène 43 dans l'éthanol à reflux, conduit au 2-(4-aminophényl)-1-tétrathiafulvlène)éthène 44. Le rendement et le point de fusion de ce composé 44 sont reportés dans le tableau 26.

Tableau 26 : caractéristiques du 2- (4-aminophényl)-1-(tétrathiafulvalène)éthène 44 .

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
<p style="text-align: center;"><u>44</u></p>	65	89

- Préparation de 2-(4-diméthylaminophényl) -1-(tétrathiafulvalène)éthène 45 .



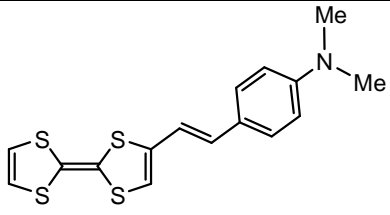
Le 2-(4-diméthylaminophényl)-1-tétrathiafulvalényl)éthène 45 a été préparé par deux voies : (Schéma 48).

- La première est basée sur la réaction de Wittig entre le bromure de p-(diméthylamino)benzyltriphenylphosphonium et le carboxaldéhydététrathiafulvalène 24 dans l'acétonitrile à reflux en présence d'un excès de triéthylamine. Après chromatographie sur colonne de silice en éluant à l'hexane-CH₂Cl₂ (2 :1), le composé 45 a été obtenu avec un bon rendement.

- La deuxième voie repose sur la méthylation du groupement amino du 2-(4-aminophényl)-1-tétrathiafulvalényl)éthène 44 dans l'acétone à reflux en présence d'iodométhane et bicarbonate de potassium .

Les rendements et le point de fusion du produit 45 sont reportés dans le tableau 27.

Tableau 27 : caractéristique du 2-(4-diméthylaminophényl)-1-(tétrathiafulvalényl)éthène 45.

Composé	R ^{dt} (%)		T _f (°C)
	Voie 1	Voie 2	
 <u>45</u>	65	44	155

- Préparation de 2-(2-méthylpyridyl)-1-(4-triméthyltétrathiafulvalényl-2-méthyl thiophényl)éthène 46 et de 2-(3-méthylpyridyl)-1-(4-triméthyltétrathiafulvalényl-2-méthylthiophényl)éthène 47.

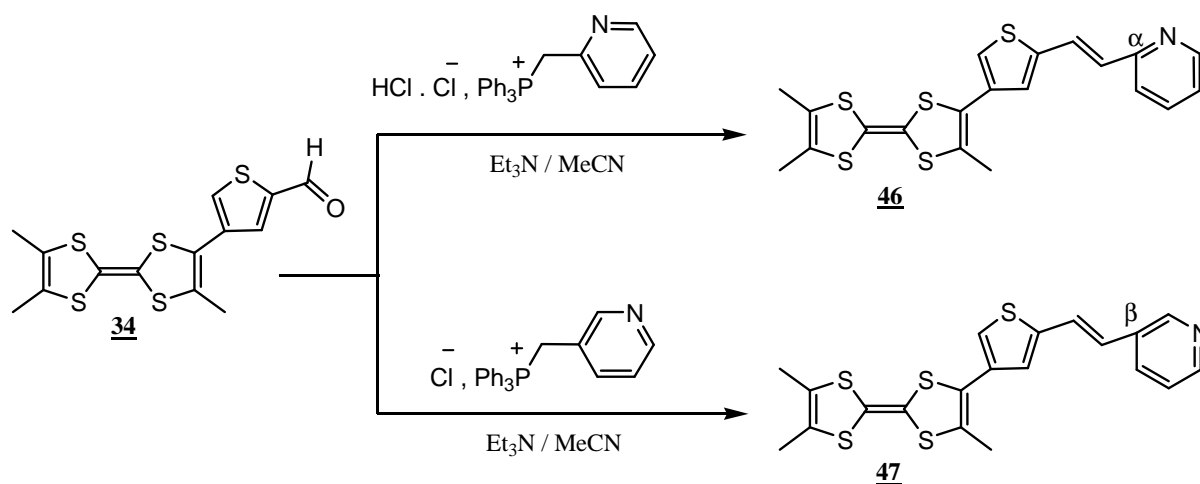


Schéma 49

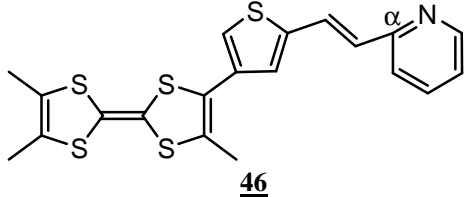
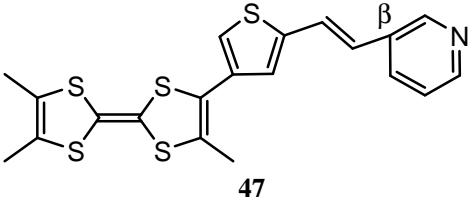
Comme le montre le Schéma 49, à partir du triméthylthiophèncarboxaldéhyde tetrathiafulvalène 35, la condensation de Wittig à été, là encore, envisagée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en utilisant l'acétonitrile comme solvant de réaction.

Ainsi, à partir du chlorhydrate de (2-méthylpyridyl)-triphénylphosphonium, le TTF cible 46 précipite dans le milieu réactionnel et est isolé par filtration avec un rendement de 64%.

Alors, qu'à partir du chlorure de (3-méthylpyridyl)-triphénylphosphonium, le produit 47 a été isolé après précipitation avec un rendement de seulement 36%.

Les rendements et les points de fusions des composés 46 et 47 sont reportés dans le tableau 28.

Tableau 28 : caractéristiques du 2-(2-méthylpyridyl)-1-(4-triméthyltetrathiafulvalènyl-2-méthylthiophènyl)éthène 46 et de 2-(3-méthylpyridyl)-1-(4-triméthyltetrathiafulvalènyl-2-méthylthiophènyl)éthène 47.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <p style="text-align: center;">46</p>	64	154
 <p style="text-align: center;">47</p>	36	160

III-6 : Synthèse des bi-TTF.

Compte tenu de nos objectifs et des résultats obtenus au laboratoire sur les bi-TTF acycliques dans lesquels les deux unités TTF sont liées par un espaceur saturé, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ces composés en modifiant la nature du lien espaceur entre

les deux unités TTF et en insérant des groupements de type thiophène et pyridinique connus par ailleurs pour leur aptitude à complexer les métaux de transition.

Mais rappelons tout d'abord les principales méthodes de synthèse de bi-TTF décrites dans la littérature, ceci afin de pouvoir choisir les stratégies les plus appropriées pour la préparation des molécules cibles.

III-6-1 : Choix de la stratégie de synthèse.

Dans la littérature on distingue deux types d'approche concernant la synthèse des bi-TTF à lien espaceur chalcogène-groupe hydrocarboné-chalcogène. On peut les représenter par le Schéma 50.

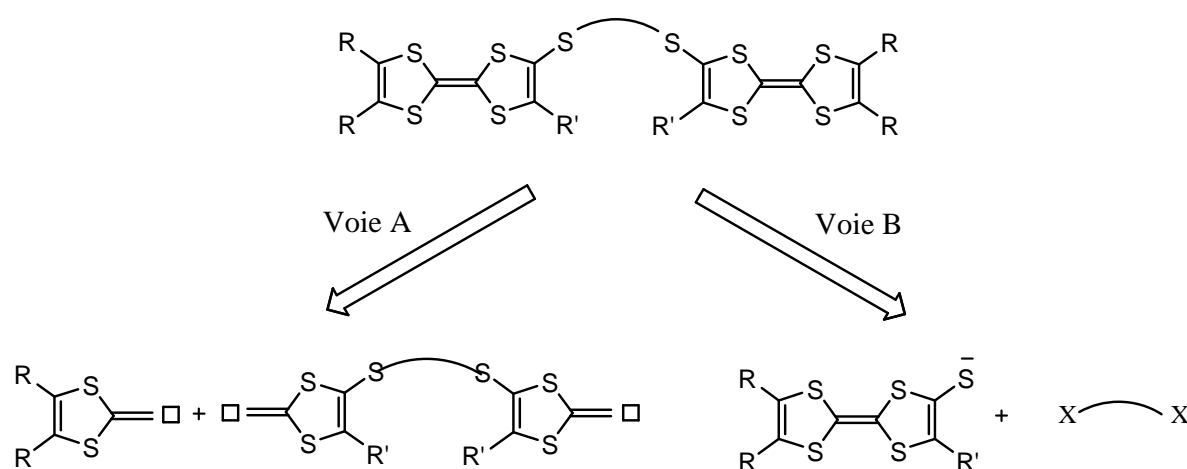


Schéma 50

- ❖ **Voie A** : le lien espaceur est introduit entre deux unités 1,3- dithiole converties ensuite dans une deuxième étape en TTF.
- ❖ **Voie B** : le lien espaceur est introduit directement entre les deux unités TTF.

Examinons chacune de ces deux stratégies.

III-6-1-1 : Voie A : Synthèse via une espèce bis (1,3-dithiole).

Bien que plusieurs méthodes répondent à cette stratégie, la formation du lien espaceur entre les deux hétérocycles -1,3-dithiole se fait toujours par alkylation du chalcogénolate porté par ces deux hétérocycles. La différence entre ces méthodes demeure donc essentiellement dans la formation finale des deux TTF qui peut impliquer comme on va le voir :

- Des réactions de couplage croisé de sels de dithiolium ou de chalcogénones.
- Des réactions de type Wittig ou Wittig Horner.

➤ **Condensation croisée des sels de dithiolium.**

Cette méthode est décrite au Schéma 51 ci-après a été proposée par Wudl et coll⁽¹⁶³⁾ :

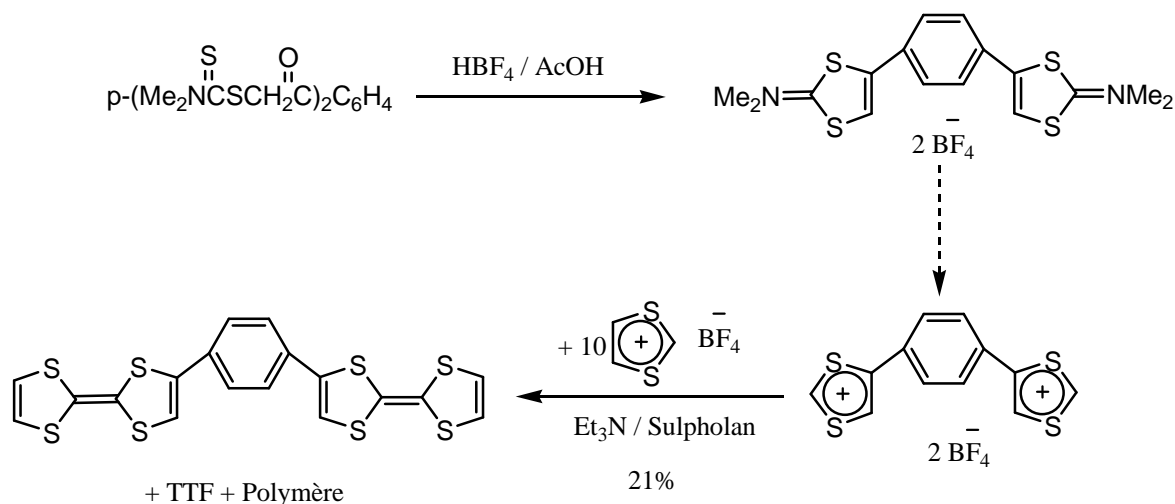


Schéma 51

Elle passe par la cyclisation en milieu acide d'un bis-dithiocarbamate α -carboxylé aromatique. Le sel de di-iminium obtenu est ensuite converti en deux étapes en sel de bis dithiolium. L'action de la triéthylamine sur ce dernier, en présence d'un large excès de tétrafluoroborate de 1,3-dithiolium, conduit au bi-TTF attendu avec un rendement de 21% accompagné de polymère et de TTF comme produit majoritaire.

➤ **Couplage croisé des chalcogénones et réaction de type Wittig.**

Ces deux méthodes utilisent comme produit de départ une thione S-alkylée en position 4 convertible, en milieu basique, en thiolate ensuite réalkylé en bis dithiolethione correspondante (Schéma 52) par un agent d'alkylation adéquat.

1. couplage croisé de chalcogénones.

Cette méthode a été utilisée par Sugawara et coll^(99, 164, 165). Comme le montre le Schéma 52 (voie a), la bis dithiolethione intermédiaire est préalablement convertie en didithiolone par action d'acétate mercurique.

163- F. Wudl, M. L. Kaplan, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 3680.

164- R. Kumai, K. Ozawa, G. Ono, T. Tachikawa, A. Izuoka, *Moll. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 255, 17.

165- I. Sudmale, A. Puplovskis, A. Edzina, O. Neilands, V. Khodorkovsky, *Synthesis.*, **1997**, 750.

Celle-ci est ensuite engagée, en présence de phosphite de trialkyle, dans une réaction de couplage croisé avec une chalcogénone pour donner le bi-TTF correspondant. Dans ce cas, le rendement de la réaction n'est pas précisé par les auteurs.

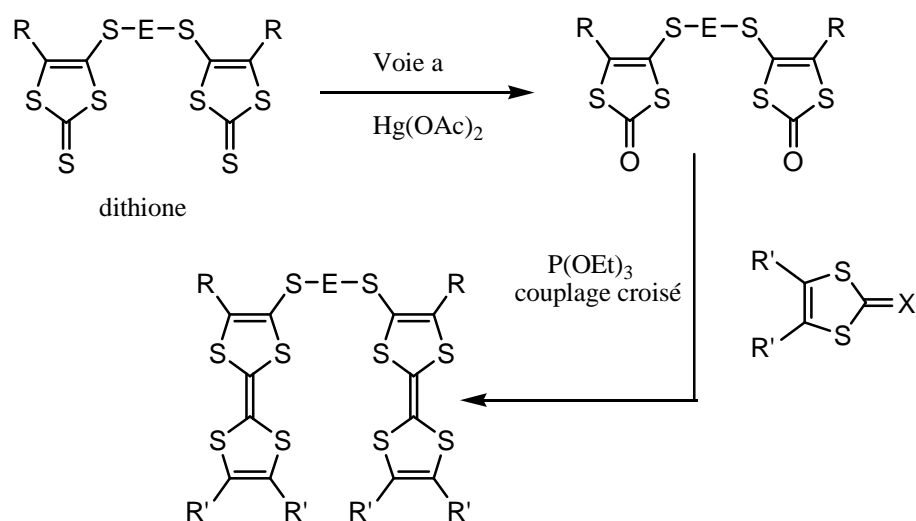


Schéma 52

2. Couplage de Wittig.

Dans ce couplage⁽¹⁶⁶⁾, la bis dithioléthione est tout d'abord convertie, en plusieurs étapes, en sel de bis triphénylphosphonium. L'action de la triéthylamine sur ce sel génère l'ylure, qui réagit ensuite sur un sel de dithiolium pour conduire au bi-TTF attendu avec des rendements (selon R) compris entre 50 et 70%.

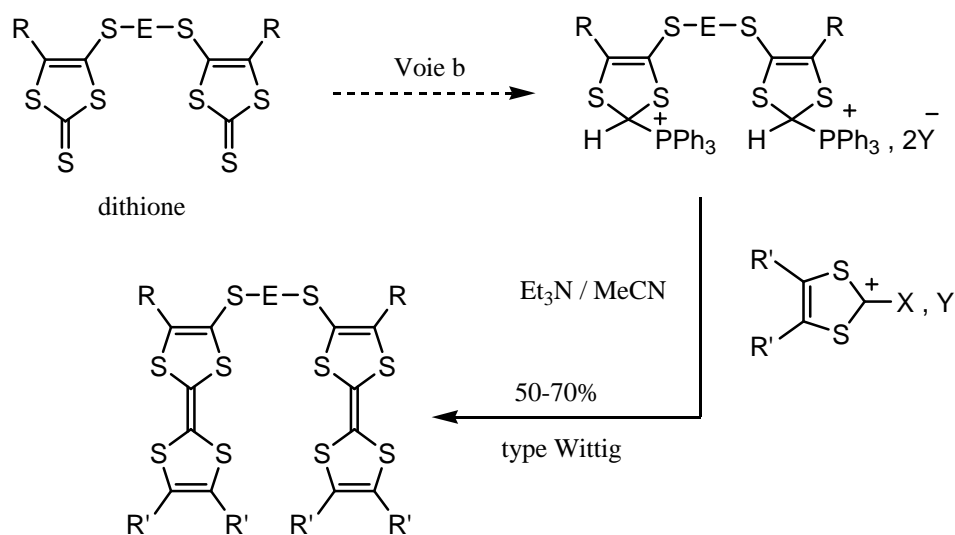


Schéma 53

166- I. V. Sudmale, G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neilands, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1355.

➤ **Réaction de type Wittig-Horner.**

Comme le montre le Schéma 54, cette méthode est basée sur une réaction de type Wittig-Horner. Elle a été utilisée par Bechgaard⁽¹⁶⁷⁾ et coll. et également par Robert et coll. Elle a permis de préparer des bi-TTF avec des rendements compris entre 20 et 30%. Elle implique comme produit de départ l'usage de mésoions qui sont S-alkylés pour former des sels d'iminium. Ces derniers sont ensuite engagés dans une réaction de couplage de type Wittig-Horner avec des phosphonates (Schéma 54).

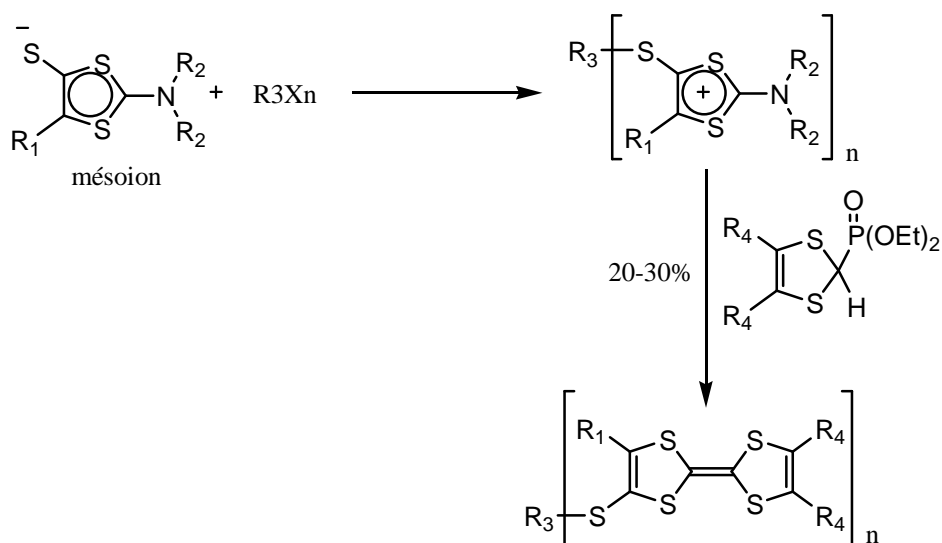


Schéma 54

III-6-1-2 : Voie B : Synthèse via deux unités TTF.

Cette stratégie repose sur trois méthodes :

- Formation de dithiolates.
- Double couplage de Stille.
- Couplage de Wittig.

➤ **Formation de dithiolates.**

Cette méthode proposée par Bryce et coll⁽⁹⁸⁾ passe par une chalcogénolithiation du TTF suivie d'une alkylation appropriée (Schéma 55).

167- M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **1991**,56, 5684.

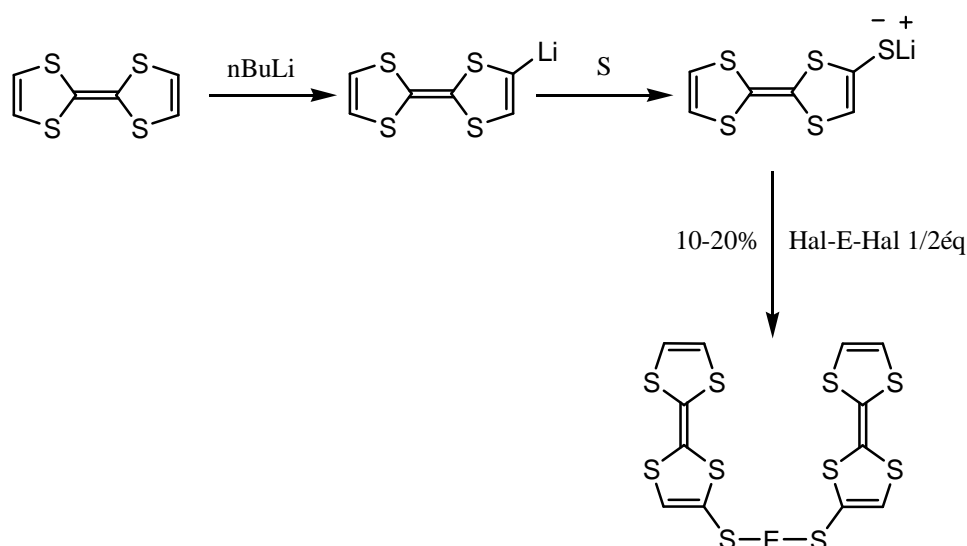


Schéma 55

Becher et ses collaborateurs⁽¹⁶⁸⁻¹⁷⁴⁾ ont nettement amélioré cette approche grâce à la mise en œuvre d'une stratégie de protection-déprotection des fonctions thiolates qui comprend les trois phases successives suivantes :

- ❖ La protection des fonctions chalcogénolates d'un TTF par des groupes cyanoéthyles,
- ❖ L'élimination du groupe protecteur en milieu basique,
- ❖ La réalkylation des chalcogénolates par un agent d'alkylation dihalogéné.

Comme le montre le Schéma 56, cette méthode appliquée au TTF **I** a conduit à des bi-TTF **II** avec des rendements élevés de 70 à 90%, par élimination en milieu basique (1 équivalent) d'un seul groupement protecteur cyanoéthyle libérant une fonction thiolate ensuite réalkylée avec un agent dihalogéné adéquat (0,5 équivalent).

168- J. Lau, J. Becher, *Synthesis.*, **1997**, 1015.

169- J. Lau, O. Simonsen, J. Becher, *Synthesis.*, **1995**, 521.

170- C. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2000**, 331.

171- K. B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis.*, **1997**, 1399.

172- P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Bertheot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1743.

173- P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1996**, 615.

174- J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4936.

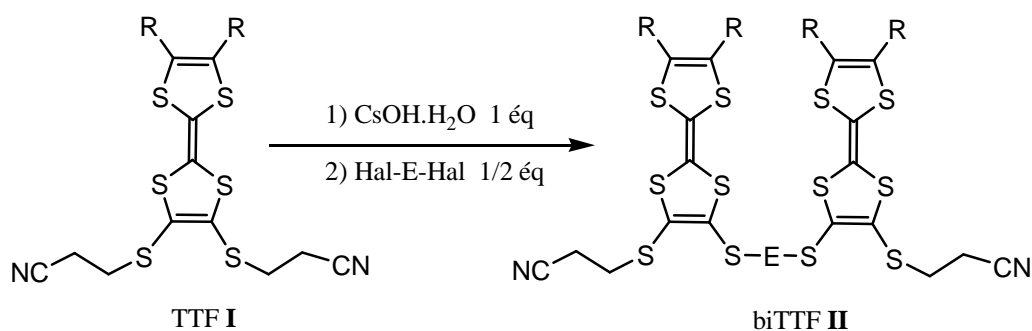


Schéma 56

➤ **Double couplage de Stille.**

Cette méthode a été utilisée par Iyoda et ses collaborateurs^(154, 175). Elle implique des hétérocycles aromatiques dihalogénés. La synthèse a été réalisée par action d'un demi équivalent du dihalogénoaryle sur un équivalent d'un trialkylstannyl TTF en présence de 10% du tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd(Ph₃)₄] (Schéma 57).

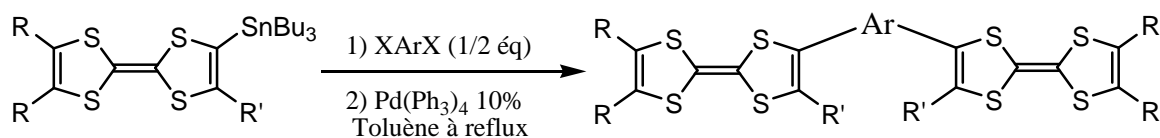


Schéma 57

➤ **Double condensation de Wittig.**

La stratégie utilisée pour l'introduction de lien conjugué entre deux unités TTF consiste à condenser, grâce à une réaction classique de Wittig, un TTFformylé et un sel de diphosponium en présence d'une base (n-Buli, Et₃N, NaOH, ...). Le Schéma 58 décrit cette méthode qui devrait permettre l'accès à différents bi-TTF symétriquement substitués.

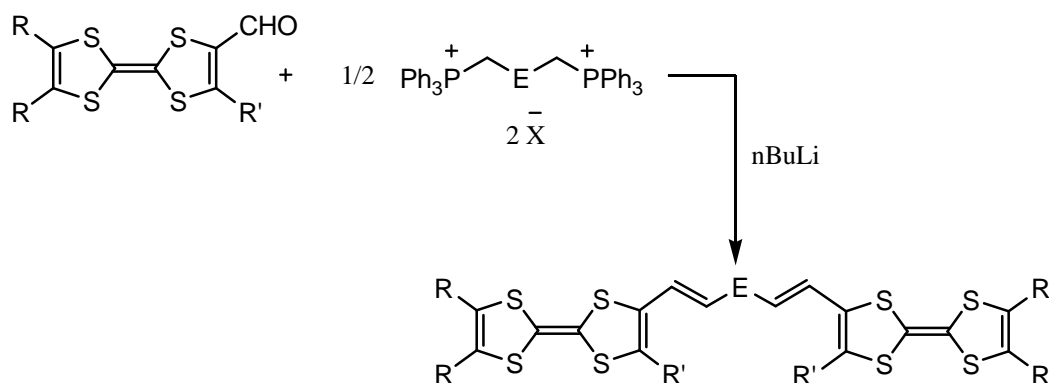


Schéma 58

175- M. Iyoda, S. Sasaki, M. Miura, M. Fukuda, J. Yamauchi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2807-2810.

III-6-1-3 : Conclusion.

Il ressort de l'examen de ces méthodes de synthèse que la stratégie de double couplage de Stille est la plus efficace pour la synthèse de nos bi-TTFs. Nous l'avons choisie comme principale voie de préparation de plusieurs bi-TTF acycliques. Mais, dans certains autres cas, impliquant notamment des bi-TTF à lien espaceur conjugué, nous avons également utilisé la méthode de double condensation de Wittig.

III-6-2 : Synthèse des bi-tMTTF à lien direct.

Pour préparer les bi-TTF cibles, nous avons réalisé le double couplage de Stille entre le triméthyltétrathiafulvalényltributylstannane 27 préparé précédemment et les dérivés dihalogénés suivants : la 2,5-dibromo-3-decylthiophène, la 3,4-dibromothiophène, la 2,5-dibromo-3-butylthiophène et le 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène. Une série de (tMTTF-TP-tMTTF) 48 à 51 est ainsi obtenue et les composés correspondants caractérisés. Tous ces composés contiennent un lien direct entre les unités tMTTF et le thiophène.

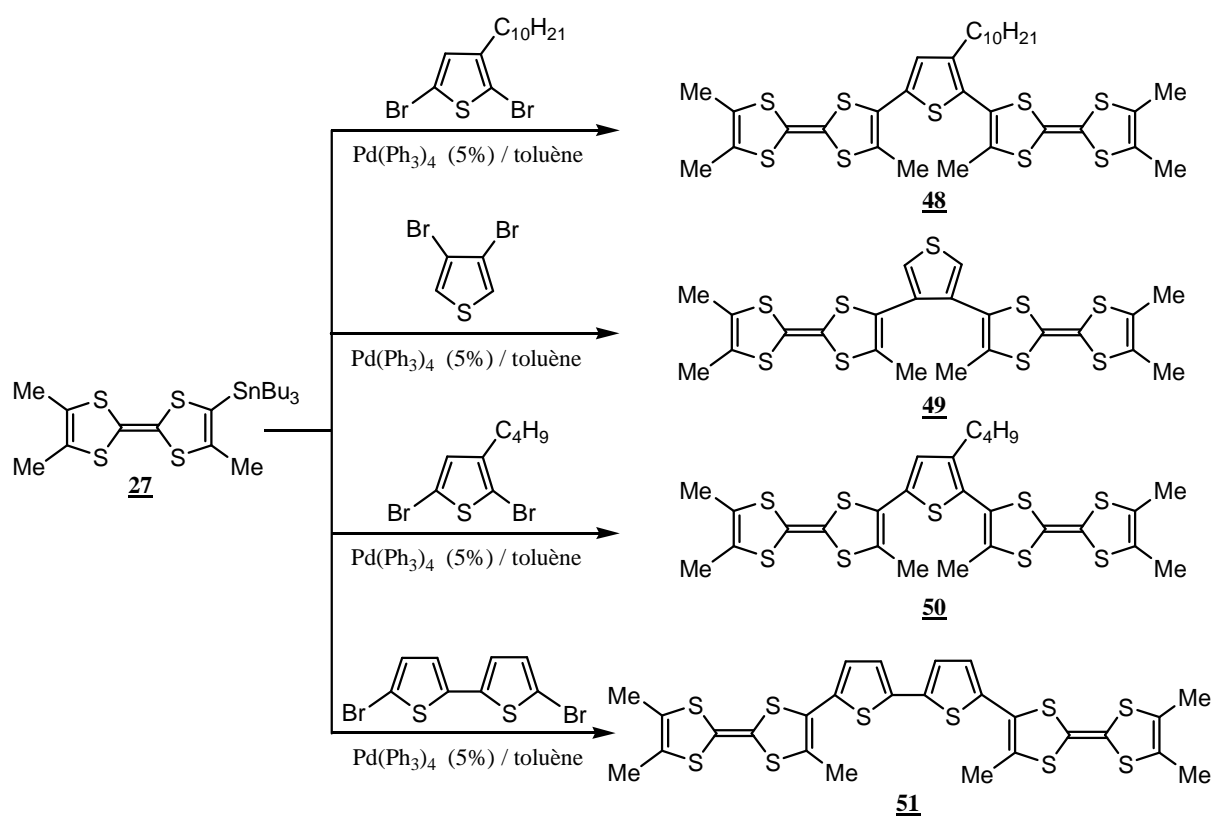
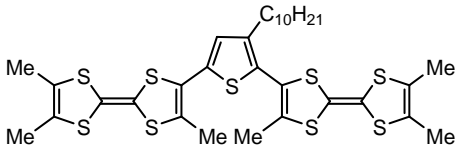
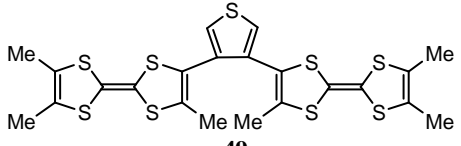
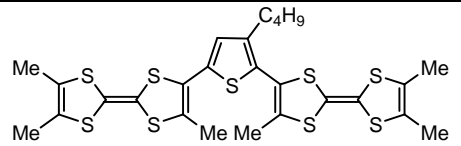
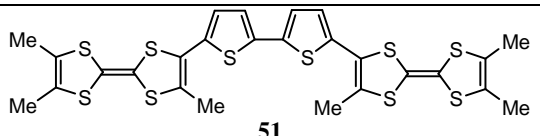


Schéma 59

Les résultats obtenus au cours de ces différentes synthèses sont résumés dans le tableau 29.

Tableau 29 : caractéristiques des bi-tMTTF 48 à 51.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <p><u>48</u></p>	24	110
 <p><u>49</u></p>	61	287
 <p><u>50</u></p>	42	190
 <p><u>51</u></p>	55	280

III-6-3 : Synthèse des bi-tMTTF à lien espaceur conjugué.

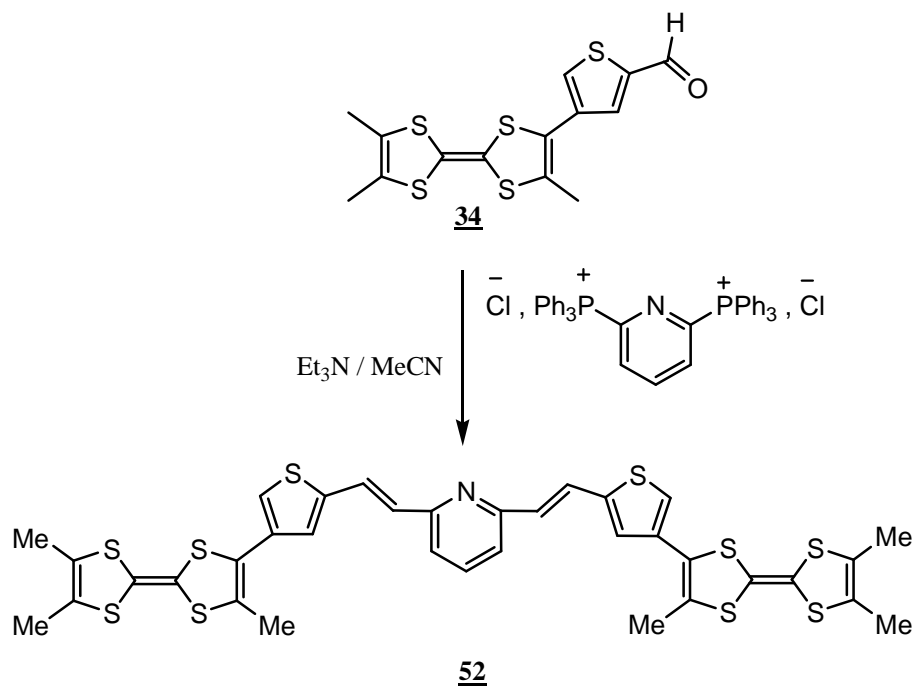
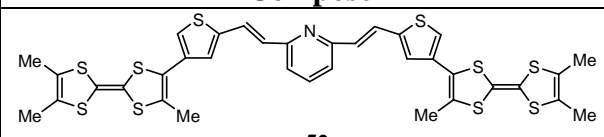


Schéma 60

En utilisant les mêmes conditions que pour les mono-TTF à lien conjugué, nous avons réalisé une double condensation de Wittig à partir de deux équivalents de triméthylthiophénecarboxaldéhydététrathiafulvalène 34 et un équivalent de sel de chlorure de triphényl(2,6-pyridylméthyl)phosphonium. Le bi-TTF 52 attendu, très faiblement soluble, précipite dans le milieu réactionnel et est isolé par filtration. Le rendement et le point de fusion de ce composé sont reportés dans le tableau 30.

Tableau 30 : caractéristiques du bi-tMTTF 52.

Composé	R ^{dt} (%)	T _f (°C)
 <p style="text-align: center;"><u>52</u></p>	73	190

IV : Etude électrochimique.

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 deux méthodes électrochimiques analytiques, la voltammétrie cyclique et la technique dite « la vague carrée ». La première permet de contrôler la stabilité des états d'oxydation atteints (réversibilité des systèmes rédox et, dans ce cas détermination des potentiels de demi vague). La seconde, complémentaire de la première, donne accès de façon plus précise aux potentiels d'oxydation (pics d'oxydation) des espèces électroactives étudiées et permet, en outre, de mieux distinguer des vagues d'oxydation très proches difficilement visibles par voltammétrie cyclique classique.

IV-1 : Généralités.

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 (figure21) :

- 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.

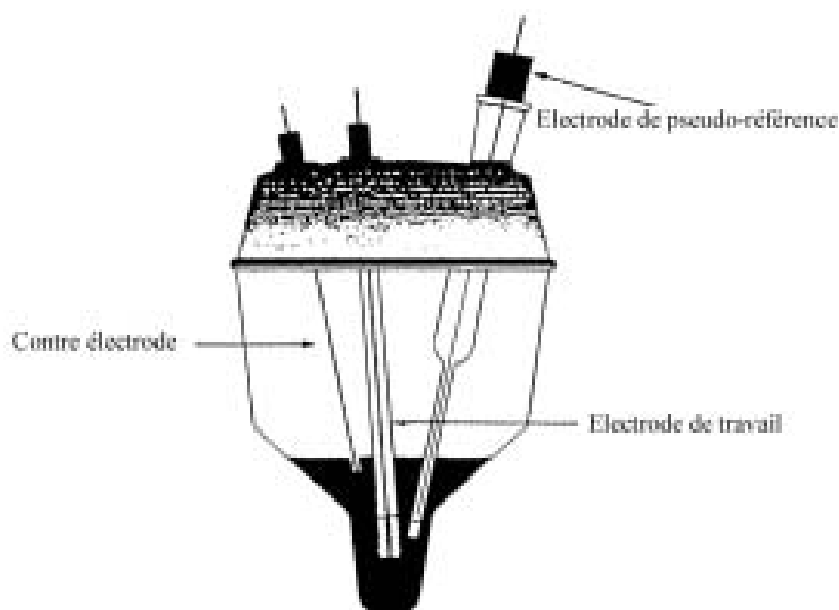


Figure 21 : cellule utilisée pour les mesures électrochimiques (voltammétrie).

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

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

Ainsi, dans le cas des TTF, on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation ($E_{\text{ox}}^1, E_{\text{ox}}^2$) et de réduction (réversibilité : $E_{\text{red}}^1, E_{\text{red}}^2$) à partir desquels les potentiels de demi-vague $E_{1/2}^1$ et $E_{1/2}^2$ peuvent être déduits, Schéma 61.

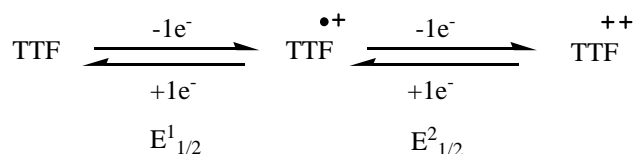


Schéma 61

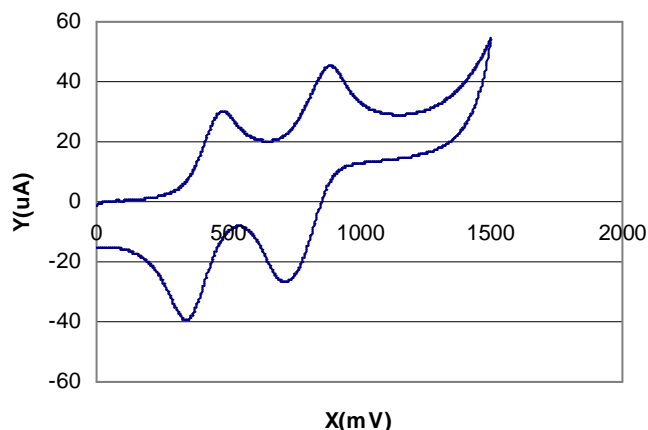


Figure 22 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF

Les deux vagues I et II (Figure 22) correspondent au passage de l'espèce neutre de type TTF au cation radical $\text{TTF}^{\cdot+}$ (Vague n°I) puis au dication TTF^{++} (vague n°II) pour le balayage aller (oxydation), et aux passages inverses pour le balayage retour (réduction).

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.

En ce qui concerne la mise en œuvre de la technique de la « vague carrée », les conditions d'analyse sont exactement identiques, à l'exception du balayage qui, pour les TTF, ne se fait que vers les potentiels anodiques ne donnant accès qu'aux seuls pics d'oxydation E_{ox}^1 , E_{ox}^2 .

A 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 et la nature des électrodes.

IV-2 : Résultats et discussions.

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

- Solvant : CH_2Cl_2 ou THF.
- Electrolyte support : $\text{nBu}_4\text{NClO}_4$ ou nBu_4NPF_6 (0,1M).
- Electrode de travail et contre électrode en platine.
- Electrode de référence : ECS.
- Vitesse de balayage : 100 mV/s.

IV-2-1 : Etude électrochimique des mono-TTF.

IV-2-1-1 : Les mono-TTF à lien direct.

a) Les mono-TTF à ligand sulfuré.

Les propriétés rédox (potentiel de demi vague $E_{1/2}$) du tMTTF 19 et des composés isolés 29 à 35 mesurés par voltammétrie cyclique (CV) sont montrés dans le tableau 31.

Comme il est déjà mentionné dans la littérature ^(154, 176), l'introduction du groupement thiophène par sa position 2 sur le noyau de TTF augmente légèrement la valeur du potentiel de première oxydation (potentiel redox) du donneur résultant. Ceci est aussi montré dans le tableau 31 en comparant les valeurs de $E_{1/2}^1$ de 29 ($E_{1/2}^1 = 0.365$ V) et du tMTTF ($E_{1/2}^1 = 0.327$ V) qui indiquent une différence de : $\delta E = +38$ mV.

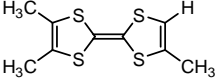
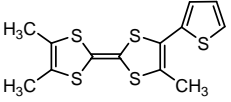
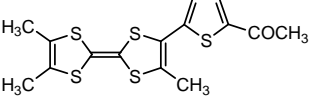
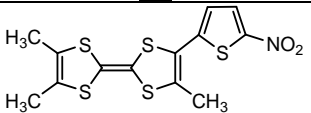
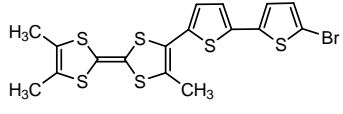
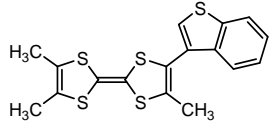
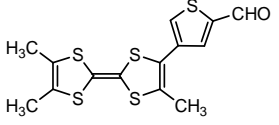
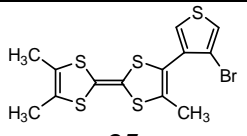
De plus, les valeurs les plus élevées de $E_{1/2}^1$ attendues pour ces mono-TTF par comparaison avec le $E_{1/2}^1$ du tMTTF (ou de 29 : tMTTF-Thiophène), ont été trouvées quand un groupement attracteur est attaché sur la position 5 de l'unité thiophène. Cet effet est clairement montré dans le tableau 31 pour les composés 32 ($\delta E = +44$ mV), 30 ($\delta E = +81$ mV) et surtout 31 ($\delta E = +134$ mV), qui contiennent respectivement un bromothiophène, un acétyle ou un groupement nitro comme substituant attracteur greffé sur le groupement thiophène fixé à l'unité tMTTF. Pourtant, comme il est illustré au tableau 31, cet effet diminue quand le groupement thiophène est greffé sur le tMTTF par sa position 3. Ceci est en particulier montré par le potentiel du donneur 34 où le groupement attracteur 5-formyl induit un changement plus faible du potentiel d'oxydation par rapport à tMTTF avec $\delta E = +47$ mV.

En plus des ces effets, la différence entre le premier et le deuxième potentiel d'oxydation ($\Delta E = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$) des dérivés (tableau 31) est trouvée réduite par rapport à celle du tMTTF ($\Delta E = 0.453$ V). Ceci est attribué à une diminution de la répulsion coulombienne intramoléculaire entre les charges positives créées dans les formes oxydées des donneurs (cation radical $TTF^{\cdot+}$ et dication TTF^{2+}) ce qui indique une grande extension de la conjugaison⁴ dans ces molécules.

A noter que les voltammogrammes des donneurs 29 à 35 présentent tous deux vagues d'oxydation réversibles impliquant l'arrachement successif de deux électrons défini par la présence de deux pics d'oxydation d'égale surface observés sur les diagrammes de vague carrée comme l'illustre le cas du composé 30 (voir Figure 23b).

176- R. Gomper, J. Hock, *Synth. Met.* **1997**, 84, 339.

Tableau 31 : Potentiels de demi-vague des donneurs mono-TTF à ligand sulfuré.

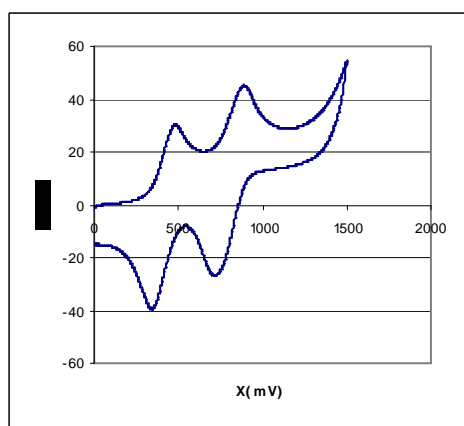
Composé	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{(V)} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$	$\delta E_{(mV)} = E^1_{1/2} - E^1_{1/2}(\text{tMTTF})$
 tMTTF 19	0.327	0.780	0.453	-
 29	0.365	0.792	0.427	(365-327) = 38
 30	0.408	0.800	0.392	(408-327) = 81
 31	0.461	0.841	0.380	(461-327) = 134
 32	0.371	0.784	0.413	(371 - 327) = 44
 33	0.355	0.805	0.450	(355 - 327) = 28
 34	0.374	0.773	0.399	(374 - 327) = 47
 35	0.352	0.797	0.445	(352 - 327) = 25

Enregistrés dans TBAP/CH₂Cl₂ (0.1 M), Electrode de travail et contre électrode en platine,

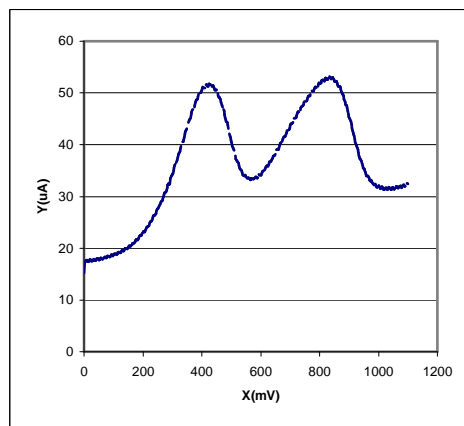
Electrode de référence : ECS, Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Il doit être également noté que, dans le cas du composé **30**, le balayage en potentiel effectué de 0 à 2 Volts, permet d'observer un troisième pic d'oxydation à 1,24V. Ce pic est logiquement attribué à l'oxydation du ligand thiophène moins réducteur que l'unité tMTTF (voir et comparer les figures 23a et 23b). Cependant, sans que nous puissions l'expliquer,

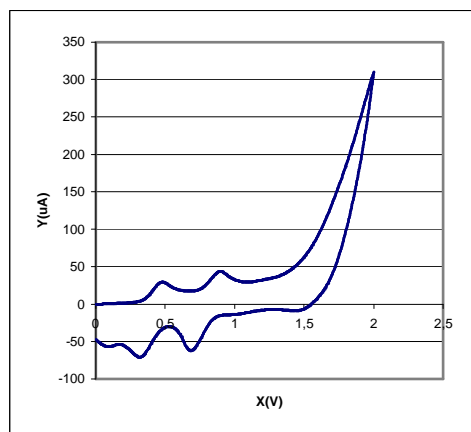
un tel résultat, également attendu pour les autres mono-tMTTF-thiophène du tableau 32, n'a pas été observé.



a) Voltammétrie cyclique (0-1,5V)



b) Vague carrée



c) Voltammétrie cyclique (0-2V)

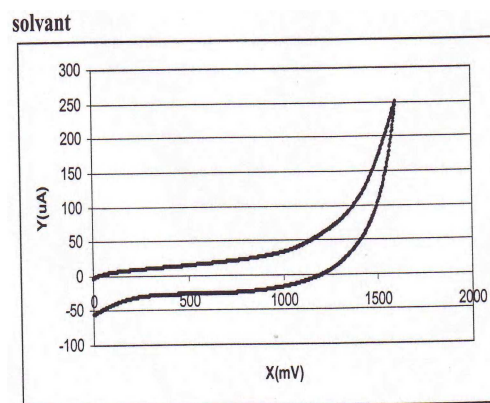


Figure 23 : voltamogrammes du donneur 30

Finalement, tous les donneurs mono-TTF 30 à 35 isolés, présentent des potentiels d'oxydation $E_{1/2}^1$ suffisamment voisins de celui du TTF ($E_{1/2}^1 = 0.376$ V), ce qui les rend électriquement capables de former des sels conducteurs⁽¹⁷⁷⁾.

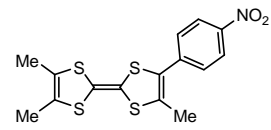
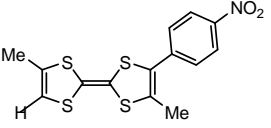
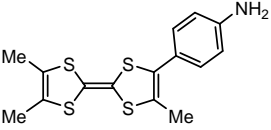
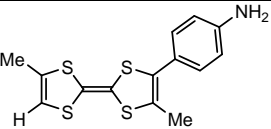
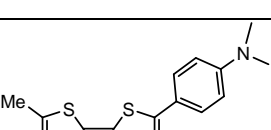
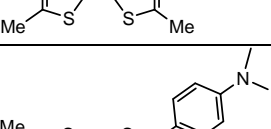
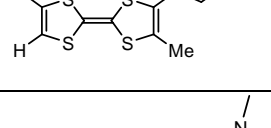
b) Les mono-TTF à ligand aromatiques à fonction azoté.

Concernant les valeurs des potentiels d'oxydation de ces mono-TTF, on note en premier lieu que le remplacement d'un ligand thiophène (tableau 32) par un ligand aromatique à fonction azotée (tableau 32), entraîne une augmentation de la valeur de $E_{1/2}^2$.

177- J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H.Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.

On observe par ailleurs que la nature des substitutions du noyau aromatique influence considérablement le caractère donneur de ces composés. Ainsi, le groupe p-nitro (NO₂) fortement électroattracteur induit des valeurs élevées de $E^1_{1/2}$: 0,50 V et 0,52 V pour les dérivés tri et diméthylés **36** et **37** respectivement. Par contre, ces valeurs diminuent nettement avec les composés **40**, **41** et **38**, **39** pour lesquels le groupe p-nitro est remplacé par un groupe p-amino (NMe₂ ou NH₂) électrodonneur, ceci bien que l'on attende un effet plus fortement donneur (valeur de $E^1_{1/2}$ plus faible) avec le groupe NMe₂ qu'avec le groupe NH₂.

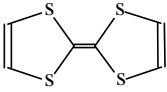
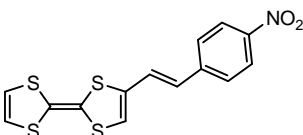
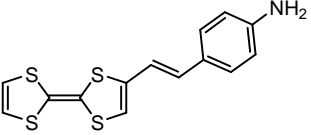
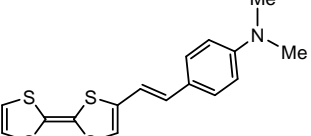
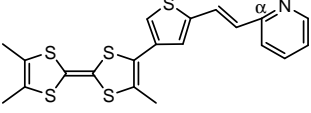
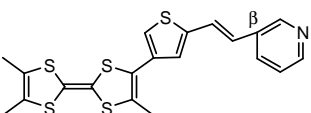
Tableau 32 : Potentiels de demi-vague des donneurs mono-TTF à ligand aromatique à fonction azotée.

Composé	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{(V)} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$	$\delta E_{(mV)} = E^1_{1/2} - E^1_{1/2}(\text{tMTTF})$
 36	0.50	0.73	0.23	(500-327) = 173
 37	0.52	0.75	0.23	(520-327) = 193
 38	0.40	0.69	0.29	(400-327) = 73
 39	0.42	0.71	0.29	(420-327) = 93
 40	0.46	0.73	0.27	(460-327) = 133
 41	0.48	0.75	0.27	(480-327) = 153
 42	0.49	0.77	0.28	(490-327) = 163

Solvant : THF ; électrolyte support : nBu₄NPF₆ ; électrode de travail et contre électrode : platine ; électrode de référence : ECS ; vitesse de balayage : 100 mV/s.

IV-2-1-2 : Les mono-TTF à lien conjugué.

Tableau 33 : Potentiels de demi-vague des donneurs mono-TTF à lien conjugué avec un ligand aromatique à fonction azotée ou aromatique azotée.

Composé	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{(V)} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$	$\delta E_{(mV)} = E^1_{1/2} - E^1_{1/2}(\text{tMTTF})$
 20	0.45	0.77	0.32	(450-327) = 123
 43	0.50	0.74	0.24	(500-327) = 173
 44	0.43	0.70	0.20	(430 - 327) = 103
 45	0.46	0.72	0.26	(460-327) = 133
 46	0.332	0.750	0.418	(332 - 327) = 5
 47	0.329	0.720	0.391	(329 - 327) = 2

Là encore, comme attendu, les effets des substituants du ligand aromatique induisent, via leurs effets électroattracteur pour NO_2 ou électrodonneurs pour NH_2 et NMe_2 , des valeurs plus élevées ou plus faibles de $E^1_{1/2}$.

IV-2-2 : Etude électrochimique des bi-TTF.

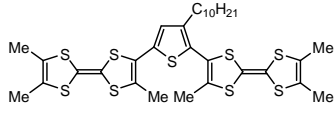
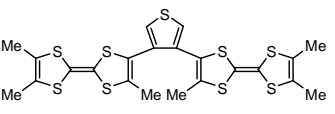
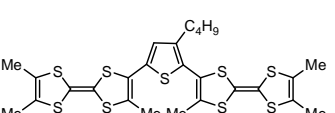
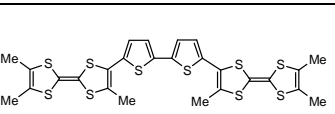
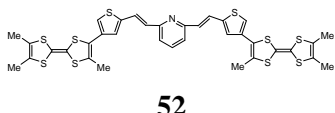
Dans le cas des bi-TTF à lien direct et/ou à lien espaceur conjugué du tableau 34 ci-après, on observe seulement deux étapes d'oxydation à deux électrons chacune, ce qui indique un processus dans lequel :

- les deux TTF identiques par symétrie s'oxydent simultanément en cation radical au cours de la première étape selon : TTF-espaceur-TTF \rightarrow TTF^{•+}-espaceur-TTF^{•+} (bication-radical),

- puis le bication-radical s'oxyde à son tour (deuxième étape) pour former le bi-dication selon : TTF^{•+}-espaceur-TTF^{•+} \rightarrow TTF²⁺-espaceur-TTF²⁺ (bi-dication).

Chaque unité TTF agirait donc comme unité donneur isolée⁽¹⁷⁸⁾ comme déjà vu dans la littérature^(179, 180) avec d'autres bi-TTF.

Tableau 34 : Potentiels de demi-vague des bi-TTF 48 à 52.

Composé	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{(V)} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$	$\delta E_{(mV)} = E^1_{1/2} - E^1_{1/2}(\text{tMTTF})$
 <u>48</u>	0.383	0.752	0.369	(383 - 327) = 56
 <u>49</u>	0.400	0.740	0.340	(400 - 327) = 73
 <u>50</u>	0.373	0.790	0.417	(373 - 327) = 46
 <u>51</u>	0.394	0.753	0.359	(394 - 327) = 67
 <u>52</u>	0.334	0.730	0.396	(334 - 327) = 7

Enregistrés dans TBAP/CH₂Cl₂ (0.1 M), Electrode de travail et contre électrode en platine,

Electrode de référence : ECS, Vitesse de balayage : 100 mV/s.

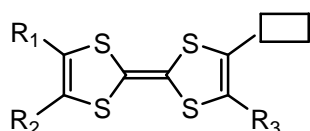
178- L. Zou, W. Xu, X. Shao, D. Zhang, Q. Wang, D. Zhu, *Org. Biomol. Chem.* **2003**,1, 2157.

179- A. Bitoh, Y. Kohchi, T. Otsubo, F. Ogura, K. Ikeda, *Synth. Met.* **1995**, 70, 1123.

180- S. Gonzalez, N. Martin, J.L. Segura, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3051.

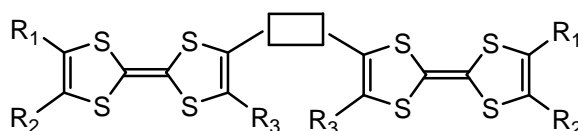
V : Conclusion.

L'amélioration des performances électriques des matériaux issus de TTF semble notamment passer par l'augmentation de leur dimensionnalité⁽⁵⁾. Parmi les solutions possibles pour atteindre ce but, l'extension du système- π du donneur TTF a été envisagée⁽⁹⁴⁻⁹⁹⁾. C'est dans cette optique que nous avons synthétisé deux familles de nouveaux donneurs.



Famille 01 (Mono-TTF)

à lien direct ou espaceur conjugué



Famille 02 (Bi-TTF)

ligand à lien direct ou espaceur conjugué

Ces deux familles sont obtenues par différentes stratégies de synthèse, notamment le couplage de Stille et la condensation de type Wittig.

Le comportement électronique des donneurs synthétisés est évalué par la mesure des potentiels d'oxydation en voltammétrie cyclique. Les résultats obtenus indiquent, pour l'ensemble de ces nouvelles molécules, un caractère réducteur suffisant pour permettre la formation de sels d'ions radicaux et de complexes de transfert de charge.

Ceci va donc nous amener à les engager dans la préparation de divers types de matériaux :

- des complexes de transfert de charge (CTC) par combinaison avec le TCNQ utilisé comme accepteur d'électrons.
- des sels d'ions radicaux (SIR) par oxydation électrochimique en solution.

Chapitre III

Synthèse et étude des matériaux

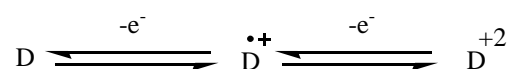
I : Choix du système Donneur – Accepteur.

Dans les complexes de transfert de charge de type Donneur-Accepteur, les molécules impliquées doivent répondre à certaines caractéristiques pour favoriser une configuration structurale de type séparée dans le complexe.

I-1 : Les complexes de transfert de charge.

I-1-1 : Le donneur- π .

Pour favoriser un empilement régulier de type séparé des entités donneurs d'électron, les molécules doivent être relativement planes et engendrer un encombrement limité⁽¹⁸¹⁾. L'oxydation des donneurs- π se fait selon le schéma suivant :



I-1-2 : L'accepteur- π .

Pour envisager une structure régulière de type séparé, l'accepteur doit respecter les mêmes critères géométriques que le donneur, c'est-à-dire la planéité et le faible encombrement stérique.

La molécule de TCNQ à la base d'un grand nombre de complexes de transfert de charge, remplit parfaitement ces conditions, le caractère oxydant s'explique par une stabilisation mésomère de l'anion radical formé par perte d'un électron, ce qui confère au noyau une structure aromatique⁽²⁹⁾.



I-2 : Les sels d'ions radicaux.

Les sels d'ions radicaux de dérivés de type TTF peuvent être obtenus par oxydation chimique ou électrochimique du donneur.

II : Synthèse des complexes de transfert de charge.

II-1 : Les différentes méthodes de préparation.

II-1-1 : Synthèse directe.

Cette première méthode, qui est la plus directe, est basée sur une réaction d'oxydo-réduction, en solution, entre le donneur (réducteur) et l'accepteur (oxydant).

181- A. Andrieux, K. Bechgaard, C. Du Rouge, D. Jérôme, C. R. Acad. Sc. Paris., 1979, t-288, B-351.



Les deux constituants en quantité équimoléculaire sont dissous séparément dans un même solvant porté à ébullition. Les deux solutions chaudes sont alors rapidement mélangées. Après refroidissement, le complexe formé apparaît sous forme de poudre ou plus rarement de monocristaux. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'acétonitrile, le dichlorométhane, l'hexane, ou encore le diméthylformamide.

II-1-2 : Double décomposition.

Cette deuxième méthode repose sur le principe de double décomposition développé par Wudl⁽¹⁸²⁾ pour ce type de composé. Elle consiste à mettre en présence deux sels, l'un du donneur, l'autre de l'accepteur. Ces deux espèces réagissent alors pour former deux nouvelles entités salines, plus stables que les premières, et dont l'une est précisément le complexe de transfert de charge désiré.



II-1-3 : Réaction à l'état solide.

On peut également, et notamment lorsque des problèmes sérieux de solubilité des espèces réagissantes apparaissent, réaliser la synthèse des complexes par broyage des deux constituants du système réunis dans un même mortier⁽¹⁸³⁻¹⁸⁵⁾.

II-1-4 : Cristallogenèse.

Afin d'accroître les chances d'isoler les complexes sous forme de monocristaux, préférables aux poudres tant pour les mesures intrinsèques de conductivité que pour les études cristallographiques, on peut réaliser la cristallogenèse de ces complexes selon diverses techniques.

182- E. Wudl, J. Amer, *Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1962.

183- J. P. Farges, A. Brau, *Physica.*, **1986**, 143, 324.

184- A. Brau, J. P. Farges, F. A. Samraoui, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **1988**, 156, 223.

185- A. Brau, J. P. Farges, F. A. Samraoui, *Synthetic Metals.*, **1988**, 27, 1371.

La méthode de diffusion lente du donneur en solution vers l'accepteur peut être mise en œuvre à l'aide, par exemple, d'une cellule à trois compartiments horizontaux de mêmes volumes séparés par des verres frittés. Les solutions séparées du donneur d'une part, et de l'accepteur d'autre part, sont placées dans les compartiments latéraux de la cellule, la partie centrale de la cellule conduit, dans certains cas à la formation d'échantillons monocristallins.

D'autres techniques de cristallogénèse telle que l'évaporation lente d'une solution du complexe ou de son refroidissement contrôlé en étuve thermostatique peuvent également être envisagées.

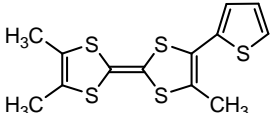
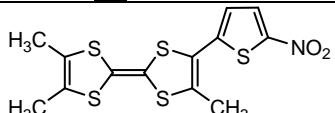
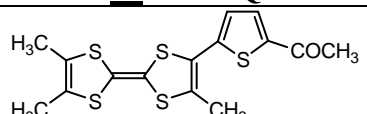
II-2 : Exposé des résultats.

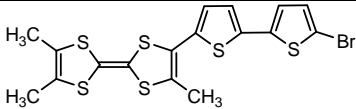
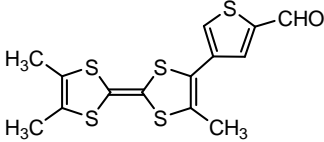
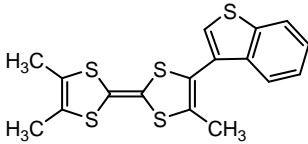
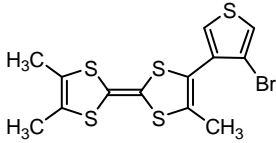
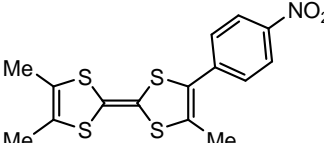
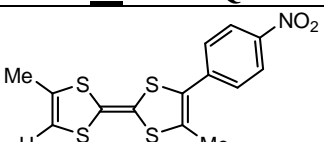
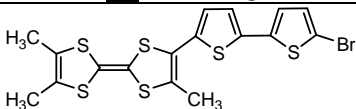
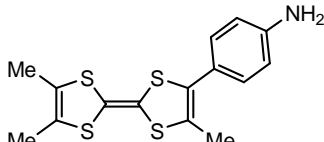
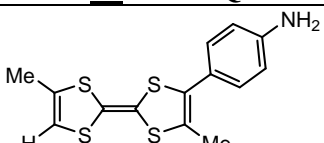
Pour la préparation des CTC, nous avons employé la méthode de synthèse directe d'oxydo-réduction en solution. Les deux constituants sont dissous séparément dans un solvant à ébullition, puis les deux solutions chaudes sont réunies. Après refroidissement lent et évaporation partielle du solvant, nous avons, dans certains cas, pu isoler un solide caractéristique de la formation du complexe attendu.

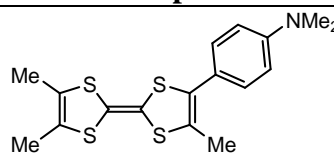
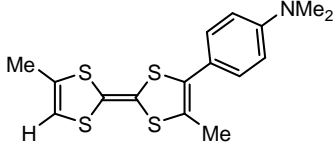
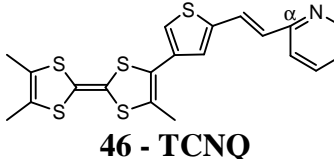
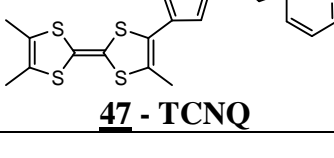
II-2-1 : Préparation des complexes de transfert de charge des mono-TTF.

Les résultats des essais réalisés avec cette première famille de donneurs (les mono TTF 29 à 47 à lien direct et conjugué) sont reportés dans le tableau 35.

Tableau 35 : caractéristiques et aspect morphologique des CTC obtenus à partir des mono-TTF 29 à 47.

Complexe	Solvant	T _f	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	D-A	Aspect morphologique
 29 - TCNQ	ACN	212	2199.22	1-1	Poudre noire
 31 - TCNQ	ACN	210	2197.53	1-1	Poudre noire
 30 - TCNQ	ACN	217	2198.58	3-2	Poudre noire

Complexe	Solvant	T _f	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	D-A	Aspect morphologique
 32 - TCNQ	ACN	200	2198.01	2-1	Poudre noire
 34 - TCNQ	ACN	226	2198.58	3-2	Poudre noire
 33 - TCNQ	ACN	197	2199.69	1-1	Poudre noire
 35 - TCNQ	ACN	194	2183.85	1-1	Poudre noire
 36 - TCNQ	ACN	182	2195,57	-	Poudre noire
 37 - TCNQ	ACN	175	2195,57	-	Poudre noire
 32 - TCNQ	ACN	200	2198.01	2-1	Poudre noire
 38 - TCNQ	ACN	198	2192,18	-	Poudre noire
 39 - TCNQ	ACN	193	2178,63	-	Poudre noire

Complexe	Solvant	T _f	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	D-A	Aspect morphologique
 40 - TCNQ	THF	194	2184,66	-	Poudre noire
 41 - TCNQ	THF	181	2177,27	-	Poudre noire
 46 - TCNQ	ACN	207	2198.58	2-1	Poudre noire
 47 - TCNQ	ACN	204	2198.58	2-1	Poudre noire

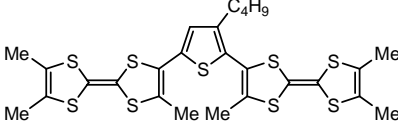
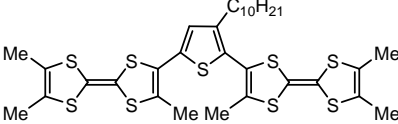
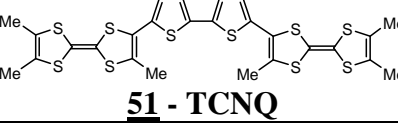
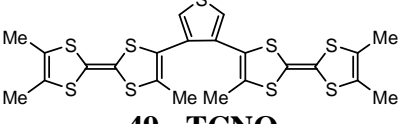
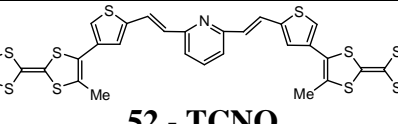
L'examen de ces résultats montre que tous les donneurs à ligand sulfuré ou azoté ont conduit avec le TCNQ, à la formation des complexes de transfert de charge sous forme de poudre noire.

II-2-2 : Préparation des complexes de transfert de charge des bi-TTF.

Dans un deuxième temps, nous avons envisagé de former toujours avec le TCNQ, des complexes à partir des donneurs de type bi-TTF 48, 49 et 50 à 52 à lien direct ou à espaceur conjugué. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 38.

On note ici que presque tous les essais de formation des CTC à partir de ces bi-TTF contenant un lien direct ou conjugué, ont conduit à des complexes isolés à l'état de poudre noire. Seul, le donneur 49 n'a pas permis la formation du matériau attendu. Il est probable que cet échec est lié à la nature de ce donneur, plus difficile à oxyde que les autres et certainement très éloigné de la planéité recherchée

Tableau 36 : caractéristiques et aspect morphologique des CTC obtenus à partir des bi-TTF 48, 49 et 50 à 52.

Complexe	Solvant	T _f	v _{CN} (cm ⁻¹)	D-A	Aspect morphologique
 <p>50 - TCNQ</p>	ACN	213	2191.72	1-1	Poudre noire
 <p>48 - TCNQ</p>	ACN	230	2201.12	1-2	Poudre noire
 <p>51 - TCNQ</p>	toluène	283	2177.99	3-2	Poudre noire
 <p>49 - TCNQ</p>	toluène	-	-	-	Pas de complexe formé
 <p>52 - TCNQ</p>	ACN	229	2179.53	3-2	Poudre noire

III : Synthèse des sels d'ions radicaux.

III-1 : Méthode de préparation.

Deux méthodes peuvent essentiellement être envisagées pour réaliser la synthèse des sels d'ions radicaux : la voie chimique et la voie électrochimique.

III-1-1 : Voie chimique.

➤ Méthode directe.

Elle a été utilisée pour synthétiser le sel conducteur (TMTTF)₂BF₄⁽¹⁸²⁾. Dans ce cas l'oxydation du donneur π est réalisée par l'eau oxygénée dans l'acétonitrile en présence d'acide tétrafluoroborique. La lente évaporation de la solution permet d'isoler le sel d'ion radical sous forme de cristaux.

Cette technique mise au point par Wudl, a permis, d'élaborer par la suite toute une série des sels dérivés du TTF. En particulier, les perchlorate et nitrate qui peuvent être préparés en remplaçant l'acide tétrafluoroborique par l'acide perchlorique ou l'acide nitrique.

L'inconvénient majeur que présente cette méthode directe est la limitation de la variété d'anions. De plus, les cristaux isolés ne sont pas toujours d'excellente qualité.

➤ **Double-échange .**

A partir d'un sel présynthétisé par la méthode précédente, on peut réaliser dans l'acétonitrile bouillant une réaction de double-échange avec un sel d'ammonium quaternaire approprié comme l'illustre l'exemple reporté ci-dessous :



On peut ainsi accéder à une plus grande diversité de sels parmi lesquels on peut citer les bromure, hexafluorophosphate, iodure, thiocyanate, etc.

III-1-2 : Voie électrochimique.

C'est la méthode qui est maintenant la plus utilisée dans la mesure où elle permet d'obtenir plus souvent des cristaux d'excellente qualité. Elle consiste à réaliser l'oxydation électrochimique du donneur π sur une électrode fixe (anode) en présence d'un sel d'ammonium quaternaire (électrolyte) qui fournit l'anion nécessaire.

Le montage comporte deux électrodes en platine qui sont placées dans une cellule électrochimique en forme de U dont les deux compartiments sont séparés par un verre fritté. Le courant qui traverse le circuit est de l'ordre de 1 à 10 microampères. (Figure 24).

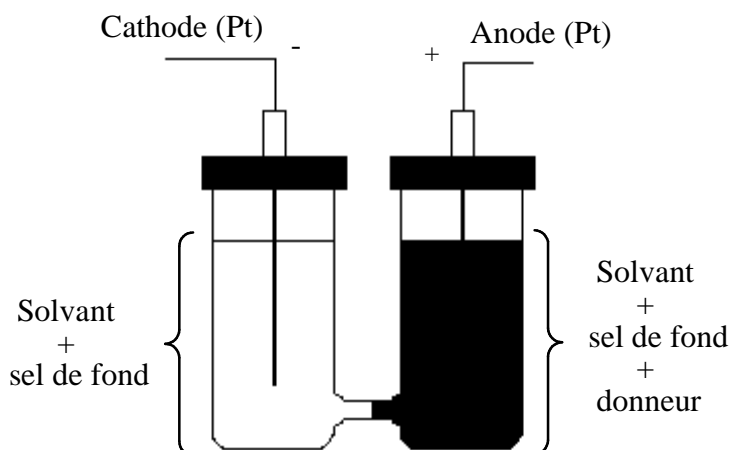


Figure 24 : cellule d'électro-cristallisation à intensité constante

Le temps d'oxydation de l'électrosynthèse dépend de l'intensité du courant imposé et de la quantité de donneur traitée. Il est calculé en supposant l'obtention d'un sel de valence mixte de stoechiométrie D_2X . Soit :

$$t = \frac{1}{2} \cdot \frac{96500 n}{I} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} t = \text{temps d'oxydation (s)} \\ n = \text{nombre de moles de donneur} \\ I = \text{intensité du courant (A)} \end{cases}$$

Pour un même donneur, outre la pureté des produits engagés, plusieurs paramètres interviennent sur la qualité des cristaux : la nature de l'ion X^- fournit par l'électrolyte support, l'intensité du courant imposé, la température et la nature du solvant.

Il est pratiquement impossible de prévoir, à priori, l'influence de ces paramètres sur la qualité des cristaux obtenus lors de l'électrocristallisation. Seule l'expérience compte.

III-2 : Exposé des résultats.

La synthèse des sels d'ions radicaux des dérivés de type TTF peut s'effectuer par oxydation chimique ou électrochimique du donneur comme vu précédemment. Nous avons choisi de les préparer par voie électrochimique à courant constant d'intensité $3\mu\text{A}$.

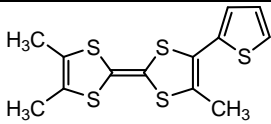
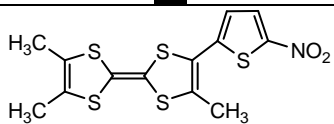
Le donneur π est oxydé en solution sur une électrode fixe de platine (Pt) en présence d'un sel d'ammonium quaternaire qui fournit l'anion nécessaire.

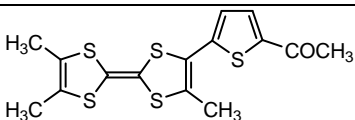
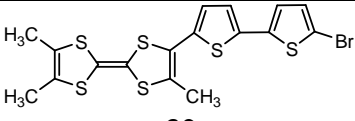
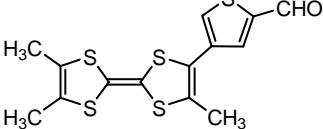
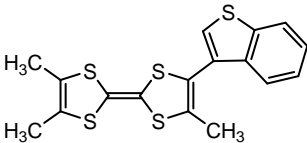
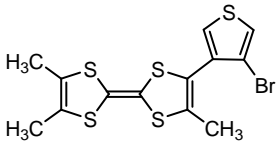
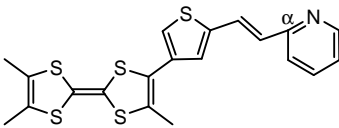
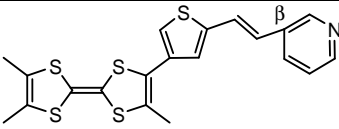
L'électrosynthèse des différents sels a été réalisée, à température ambiante, en utilisant 5 à 10 mg de donneur dans chaque expérience.

III-2-1 : Préparation des sels d'ions radicaux (SIR) des mono-TTF.

Les différents résultats obtenus lors de la synthèse des sels d'ions radicaux à partir de mono-TTF sont rassemblés dans le tableau 37.

Tableau 37 : caractéristiques des SIR issus des mono-TTF 29 à 35, 46 et 47.

Donneur	Anion	Solvant	Aspect morphologique
 29	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 31	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel

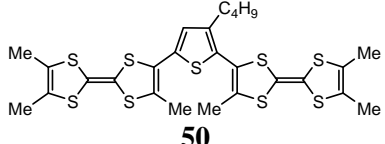
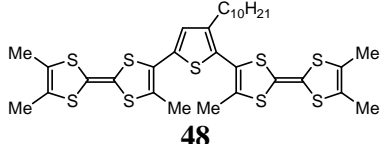
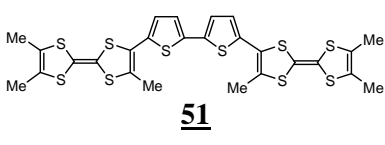
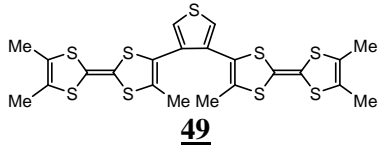
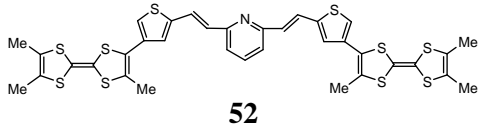
Donneur	Anion	Solvant	Aspect morphologique
 30	PF ₆	THF	Poudre noire
	ClO ₄	THF	Poudre noire
 32	PF ₆	THF	Poudre noire
	ClO ₄	THF	Poudre noire
 34	PF ₆	THF	Poudre noire
	ClO ₄	THF	Poudre noire
 33	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 35	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 46	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 47	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel

L'examen des résultats obtenus montre clairement que seuls six des dix-huit essais, ont conduit à des sels d'ions radicaux sous forme de solide noir. On peut dire que l'échec constaté est selon le cas, dû à la nature de l'anion ou plus probablement à la géométrie du cation issu du donneur.

III-2-2 : Préparation des sels d'ions radicaux (SIR) des bi-TTF 48 à 52.

Les résultats des différents essais d'électrocrystallisation réalisés avec ces donneurs sont présentés dans le tableau 38.

Tableau 38 : caractéristiques des SIR issus des bi-TTF 48 à 52.

Donneur	Anion	Solvant	Aspect morphologique
 <p>50</p>	PF ₆	THF	Poudre noire
	ClO ₄	THF	Poudre noire
 <p>48</p>	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 <p>51</p>	FeCl ₄	Chlorobenzène / EtOH	monocristal
	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 <p>49</p>	PF ₆	THF	Pas de sel
	ClO ₄	THF	Pas de sel
 <p>52</p>	PF ₆	THF	Poudre noire
	ClO ₄	THF	Poudre noire

A noter le résultat remarquable du donneur 51 qui a conduit à des monocristaux du sel 51 (FeCl₄) (éthanol). Dans ce cas, l'oxydation électrochimique à 0,3μA a été menée dans une solution de tétraéthylammonium FeCl₄ dans le chlorobenzène / éthanol (9:1, v/v) à 20°C sous un courant de N₂ (collaboration avec le groupe du Pr. T. Sugimoto. Japon)⁽¹⁸⁶⁾.

L'analyse de la structure cristalline de ce sel (FeCl₄⁻) du donneur 51 a été déterminée par diffraction des rayons-X à partir d'un très petit monocristal. On observe dans la maille cristallographique une molécule indépendante du donneur 51 et deux sortes d'ions FeCl₄⁻ ainsi qu'une molécule d'éthanol comme solvant interstitiel (Figure 25a).

De la stœchiométrie D:A trouvée, on déduit une état de valence de +1 pour chacune de deux unités TTF du donneur de ce sel. Comme la figure 25b l'illustre, les deux entités TTF du

186- Tahar Abbaz, Abdel-K. Gouasmia, Hideki Fujiwara, Takashi Hiraoka, Toyonari Sugimoto, Marc Taillefer, Jean-M. Fabre, *Synthetic Metals.*, **2007**, 157, 508.

Les molécules du donneur associées en dimères forment une structure unidimensionnelle le long de l'axe (a) (voir figure 25c).

Figure 25 : (a) Unité cristallographiquement indépendante dans le sel 51 (FeCl_4)₂(éthanol).
 (b) Vue latérale de la molécule du donneur 51.
 (c) Structure cristalline du sel 51 (FeCl_4)₂(éthanol) projetée dans le plan bc.

L'examen de ces résultats obtenus montrent clairement l'influence des divers paramètres sur la formation du sel et la qualité de l'échantillon isolé, notamment, l'intensité du courant d'oxydation, la nature de l'anion, la nature du solvant, le potentiel d'oxydation et la géométrie du donneur.

IV : Mesure de conductivité électrique à température ambiante.

IV-1 : Méthode de mesure.

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).

Les meilleures conditions de mesure de la conductivité d'un matériau sont obtenues à partir d'échantillons monocristallins. Dans ce cas, 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 moyenne de la conductivité du matériau. On note qu'un barreau de poudre compactée est généralement dix fois moins conducteur qu'un monocristal du même sel.

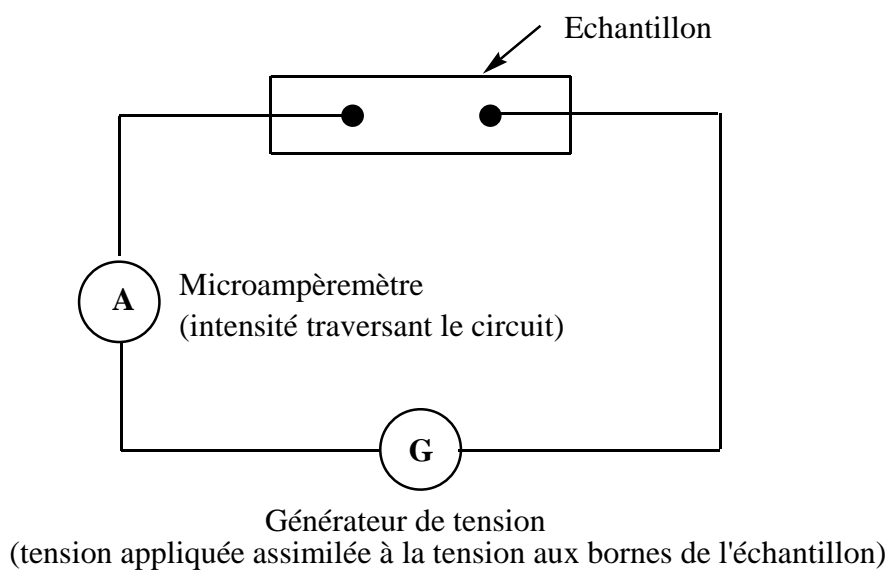


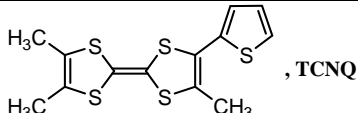
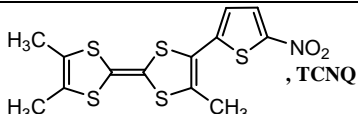
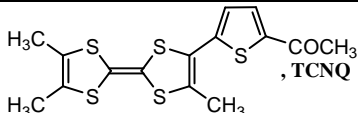
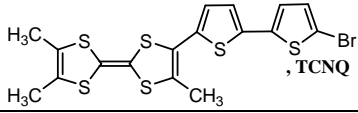
Figure 26 : montage de la mesure à deux contacts de la conductivité d'un sel.

IV-2 : Les complexes de transfert de charge.

IV-2-1 : Conductivité électrique des (CTC) des mono-TTF.

Les résultats des mesures de conductivité sur poudre, concernant les CTC isolés sont rassemblés dans le tableau 39.

Tableau 39 : conductivité moyenne à température ambiante de divers CTC issus des mono-TTF- ligand à lien direct.

Donneur - TCNQ	Conductivité σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 , TCNQ	$5,0 \cdot 10^{-3}$
 , TCNQ	$2,4 \cdot 10^{-2}$
 , TCNQ	$3,7 \cdot 10^{-2}$
 , TCNQ	$8,5 \cdot 10^{-3}$

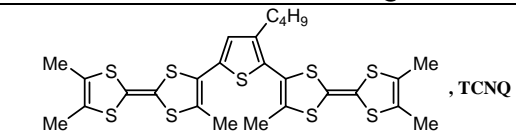
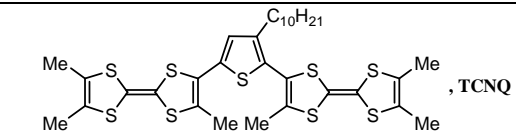
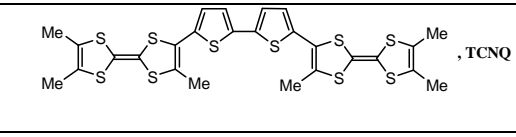
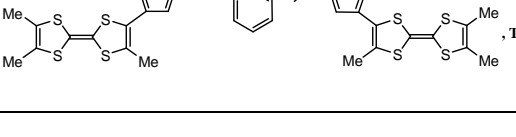
Pour cette famille de matériaux, seuls les CTC à substituant p-nitro, (37-TCNQ, 38-TCNQ), peuvent être classés dans le domaine des **conducteurs**. En effet, ils possèdent une conductivité mesurée sur barreau de poudre compactée de $2,5 \text{ S.cm}^{-1}$ ce qui permet d'espérer une conductivité dix fois supérieure sur monocristal.

Les autres CTC, dont la conductivité s'étend de 10^{-1} à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, peuvent, quant à eux, être classés dans la catégorie des matériaux **semi-conducteurs**. Ceci peut être dû à un désordre structural et/ ou à un transfert de charge complet d'un électron par molécule.

IV-2-2 : Conductivité électrique des (CTC) des bi-TTF.

Les mesures de conductivité électrique des complexes étudiés sont reportées dans le tableau 40.

Tableau 40 : conductivité moyenne à température ambiante de divers CTC issus des bi-TTF.

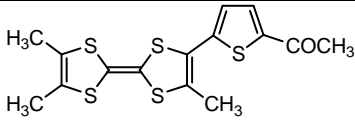
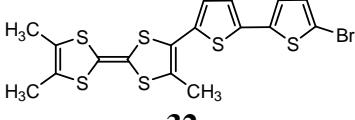
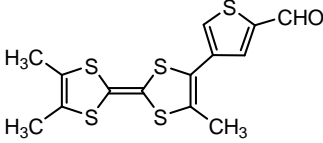
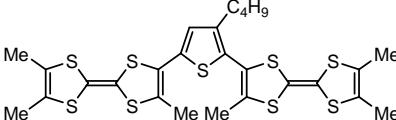
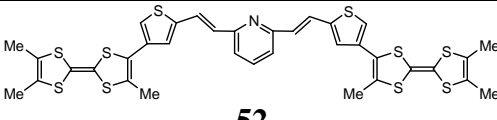
Donneur - TCNQ	Conductivité $\sigma (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$
	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	$3,1 \cdot 10^{-3}$
	$8,1 \cdot 10^{-3}$
	$8,1 \cdot 10^{-3}$

Là encore, les valeurs de conductivité trouvées de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ restent faibles, plaçant à nouveau ces CTC dans la catégorie des **semi-conducteurs**.

IV-3 : Les sels d'ions radicaux.

Les valeurs de conductivité de ces sels sont reportées dans le tableau 41.

Tableau 41 : conductivité des SIR obtenus.

Donneur	Anion	Conductivité σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 <p>30</p>	PF ₆	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	ClO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$
 <p>32</p>	PF ₆	$4,0 \cdot 10^{-6}$
	ClO ₄	$5,2 \cdot 10^{-6}$
 <p>34</p>	PF ₆	$7,6 \cdot 10^{-6}$
	ClO ₄	$2,2 \cdot 10^{-5}$
 <p>50</p>	PF ₆	$5,6 \cdot 10^{-6}$
	ClO ₄	$8,8 \cdot 10^{-6}$
 <p>52</p>	PF ₆	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	ClO ₄	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Les valeurs de conductivité des SIR sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-6} S.cm⁻¹ ce qui place ces sels au rang des **semi-conducteurs** ou isolants. Il est donc probable que ces solides présentent une structure cristalline et / ou des conditions électroniques défavorables à une bonne délocalisation des électrons et donc à l'apparition de la conductivité.

V : Conclusion.

Pour tous les matériaux organiques préparés, les trois types de comportement électrique : conducteurs, semi-conducteurs et isolants sont observés.

Pour les complexes de transfert de charge, tous les donneurs engagés ont conduit à la formation de solides sous forme de poudres noires excepté le bi-TTF 49.

Du point de vu électrique, seuls les CTC 37-TCNQ, 38-TCNQ, issus de donneurs mono-TTF à ligand aromatique à fonction azotée de la première série, peuvent être considérés comme des

conducteurs car ils montrent une conductivité, mesurée sur barreaux de poudre compactées, de l'ordre de 2 à 3 S.cm⁻¹. Il s'agit en fait de molécules compactes et peu encombrées.

Les autres CTC peuvent être classés dans la catégorie des matériaux semi-conducteurs, car ils présentent des valeurs de conductivité allant de 10⁻¹ à 10⁻³ S.cm⁻¹.

Pour les sels d'ions radicaux, on note que la majorité des essais n'ont pas conduit aux matériaux attendus. Du point de vue électrique, les sels formés ont une conductivité comprise entre 10⁻⁴ S.cm⁻¹ et 10⁻⁶ S.cm⁻¹, ce qui les place dans la catégorie des semi-conducteurs voire des isolants.

Il est cependant intéressant de noter que le bi-TTF 51, pourtant encombré, a conduit (comme montré plus haut par diffraction des rayons-X) au sel 51(FeCl₄)₂ (éthanol), présentant une structure en chaîne des donneurs généralement rencontrée dans les sels conducteurs. En dépit de cette structure, ce sel présente une faible conductivité électrique ($\sigma = 6.10^{-3}$ S.cm⁻¹). Ce caractère semi-conducteur est donc attribuable à son système électronique défavorable c'est-à-dire à un taux de transfert de charge complet déduit de sa stoechiométrie 2 : 1 (chaque unité TTF de 51 ayant un état de valence = +1). Ceci empêche donc toute délocalisation électronique aisée le long des chaînes et explique l'état semi-conducteur de ce sel.

En dépit de ces résultats de conductivité globalement médiocres, on notera cependant que plusieurs des précurseurs synthétisés ici sont exploitables dans d'autres domaines, notamment ceux des matériaux pouvant présenter des propriétés magnétiques ou optiques. Ainsi les mono-TTF 40 à 42 et 44-45 sont actuellement engagés dans des systèmes pouvant induire des propriétés en optique non linéaire (ONL)^(187, 188) alors que les mono et bi-TTF comme 47 et 52, sont d'ores et déjà utilisés pour essayer de former des complexes à propriétés magnétiques, ceci en les engageant dans des complexes de coordination (ligand pyridinique-métal) avec des entités para-magnétiques comme le cuivre ou le cobalt⁽¹⁸⁹⁻¹⁹¹⁾.

187- M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 4727.

188- Laurence Labat, Jean-François Lamère, Isabelle Sasaki, Pascal G. Lacroix, Laure Vendier, Inge Asselberghs, Javier Pérez-Moreno, and Koen Clays European., *Journal of Inorganic Chemistry.*, **2006**, 15, 3105.

189- C. J. Gomez-Garcia, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau and P. Delhae, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4139

190- L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 180, 1501.

191- F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier and J. P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6541

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

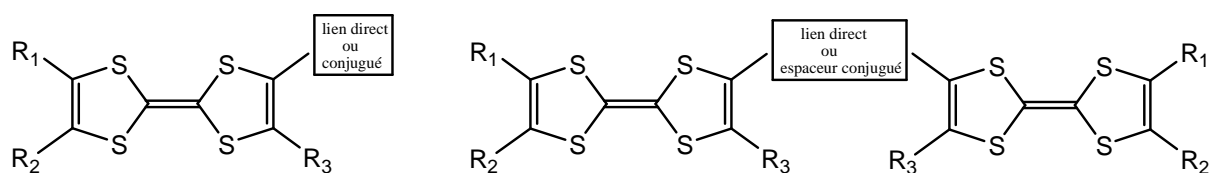
L'élaboration des matériaux organiques dérivés des tétrathiafulvalènes présentant des propriétés électriques est un thème de recherche plus que jamais d'actualité.

Au cours de ce travail, nous avons eu comme objectif d'accroître la dimensionnalité des matériaux organiques conducteurs afin de stabiliser leur état métallique et améliorer leurs performances électriques.

Pour tenter d'atteindre ces objectifs, deux séries de molécules cibles ont été retenues.

- Les mono-TTF à lien direct ou conjugué entre donneur TTF et ligands hétérocycliques aromatiques.

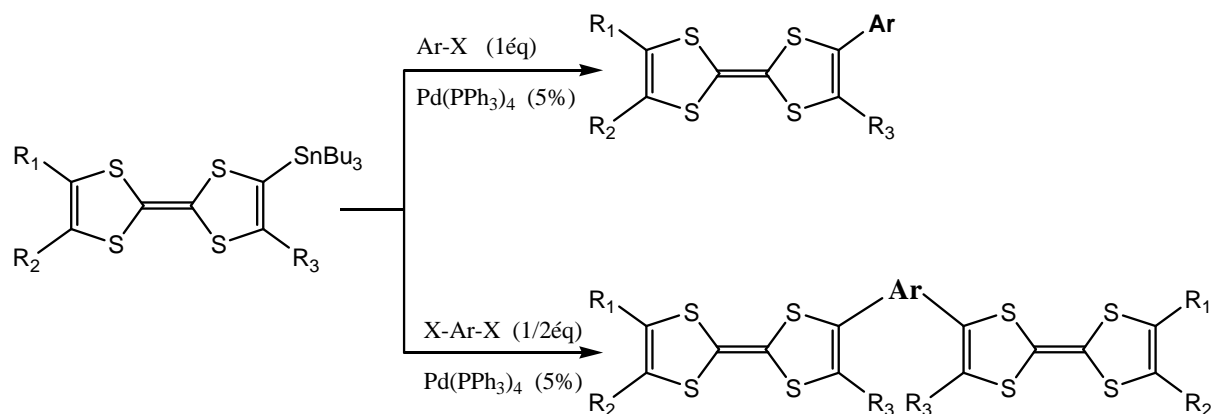
- les bi-TTF à lien direct ou espaceur conjugué entre donneurs TTF et ligand.



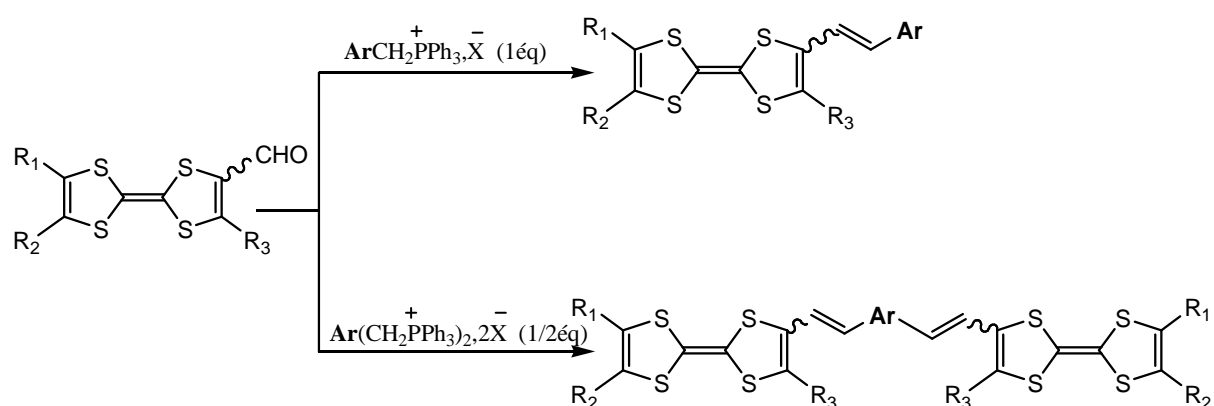
Le choix de ces molécules cibles a été effectué sur la base d'une étude bibliographique (chapitre I) mettant en évidence les caractères d'ordre structural et électrochimique qui peuvent favoriser la conception de matériaux organiques à propriétés électriques.

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

- les mono et bi-TTF liées directement au ligand aromatique, leur synthèse repose sur l'emploi de la réaction de Stille entre des trialkylstannyltétrathiafulvalènes et des halogénoaromatiques sulfuré ou azoté en présence d'un catalyseur palladié, (schéma ci-dessous).



- la synthèse des mono et bi-TTF dans lesquels l'unité TTF et ligand aromatique sont reliés par un espaceur insaturé a été réalisée par la mise en œuvre d'une réaction de type Wittig entre le sel de phosphonium du ligand aromatique et la fonction aldéhyde d'unité TTF en présence de triéthylamine (schéma ci-après).



Les études électrochimiques par voltammétrie cyclique et vague carrée démontrent, pour l'ensemble de ces nouvelles molécules, la présence des caractères électrochimiques favorables à la formation de sels d'ions radicalux et de complexes de transfert de charge.

Le dernier chapitre de ce travail a été consacré à la synthèse et à la caractérisation de matériaux issus des précurseurs obtenus.

Dans un premier temps, nous avons présenté les complexes de transfert de charge préparés par association des précurseurs TTF avec le TCNQ.

A partir des molécules cibles synthétisées, nous avons ensuite préparé par électrocristallisation à courant constant un grand nombre de sels d'ions radicalux.

Enfin, les mesures de conductivité électrique à température ambiante de tous les matériaux obtenus, ont été réalisées sur poudre compactée. Les résultats montrent : que les trois type de comportement électrique (conducteur, semi-conducteur et isolant) sont présents.

Tableau récapitulatif

Donneur - TCNQ	Classification
<u>36</u> – TCNQ <u>37</u> - TCNQ	Conducteurs
<u>29</u> – TCNQ <u>30</u> – TCNQ <u>31</u> – TCNQ <u>32</u> – TCNQ <u>33</u> - TCNQ <u>34</u> – TCNQ <u>35</u> – TCNQ <u>38</u> – TCNQ <u>39</u> – TCNQ <u>40</u> - TCNQ <u>41</u> – TCNQ <u>46</u> – TCNQ <u>47</u> - TCNQ <u>48</u> – TCNQ <u>50</u> - TCNQ <u>51</u> – TCNQ <u>52</u> - TCNQ	Semi-conducteurs

Donneur	Anion	Classification
<u>30</u>	PF ₆	Isolants
	ClO ₄	
<u>32</u>	PF ₆	
	ClO ₄	
<u>34</u>	PF ₆	
	ClO ₄	
<u>50</u>	PF ₆	
	ClO ₄	
<u>52</u>	PF ₆	

Chapitre IV

Partie expérimentale

INDICATIONS GENERALES

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 200 (200 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: quintuplet, m: multiplet, dd: doublet dédoublé, td: triplet dédoublé.

Les constantes de couplage sont exprimées en Hz.

Spectrométrie de masse

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

Spectrométrie infra-rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FT-IR Perkin Elmer Spectrum 1000.

Chromatographies

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

Points de fusion

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

Analyse élémentaire

Les microanalyses (AE) ont été effectuées au Département d'analyse élémentaire du Service central d'analyse de Vernaison.

Voltammétrie cyclique et vague carrée

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostat EG&G MODEL 237A. L'électrode de travail et la contre-électrode sont des fils de Pt, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Les potentiels d'oxydation sont exprimés en V ou mV.

Obtention des solvants anhydres

THF : distillation sur Na / benzophénone

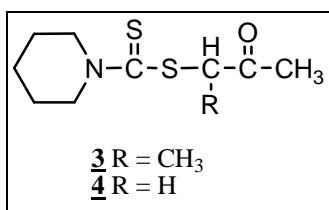
CH₂Cl₂ : distillation sur P₂O₅

Acétonitrile : distillation sur P₂O₅

DMF : distillation sur CaH₂

Toluène: distillation sur Na / benzophénone

EtOH : séchage sur CaCl₂ et distillation sur Mg



* Préparation du pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.


Dans un erlenmeyer rodé de 1 litre, muni d'un réfrigérant coiffé d'une garde à chlorure de calcium et renfermant 68 g (0,8 mole) de pipéridine on ajoute goutte à goutte à 0°C et sous agitation 30,5 g (0,4 mole) de sulfure de carbone. Immédiatement on observe la formation de fumées puis d'un précipité blanchâtre de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.

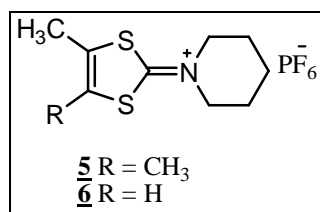
* Réaction du pipéridinocarbodithioate de pipéridinium sur les chlorocétone 1 et 2.

A la solution obtenue après avoir dissous le pipéridinocarbodithioate de pipéridinium dans 600 ml d'éthanol en chauffant à 70°C, on ajoute goutte à goutte et sous agitation et à 70°C, 42,6 g (0,4 mole) de 3-chlorobutan-2-one 1 ou 37 g (0,4 mole) de chloroacétone 2. Après 6 heures de réaction à 70°C, le solide orange obtenu après évaporation de l'éthanol sous pression réduite, est repris avec 300 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée avec du sulfate de magnésium anhydre avant d'être évaporée sous pression réduite.

Avec le composé 1 on obtient une huile qui est dissoute dans 200 ml d'hexane chaud. En refroidissant la solution à 0°C on isole après filtration du produit solide obtenu, 82,3 g de 1-méthylacétonylpipéridinocarbodithioate 3 sous forme d'une poudre beige clair (Rdt = 89 %).

Avec le composé 2 on obtient un solide qui, recristallisé dans 200 ml d'éthanol, conduit à 82,6 g d'acétonylpipéridinocarbodithioate 4 sous forme de cristaux beiges clairs (Rdt = 95 %)

Composé	Pf °C	RMN ¹ H (CDCl ₃)				m/e
			CH	R	CH ₃	
$\underline{\mathbf{3}}$ R = CH ₃	50	1,72 (6H, m) 4,10 (4H, m)	4,94 (4H, q)	1,40 (3H, d)	2,22 (3H, s)	231
$\underline{\mathbf{4}}$ R = H	68	1,75 (6H, m) 4,12 (4H, m)	4,28 (2H, s)		2,38 (3H, s)	217




Dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 90 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi à 0°C par un bain de glace, on ajoute par petites portions et sous agitation, 27,8 g (0,12 mole) de 1-méthylacétonylpjpéridinocarbodithioate 3 ou 26 g (0,12 mole) d'acétonylpipéridinocarbodithioate 4. A la fin de l'ajout on laisse le milieu réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante et l'on maintient l'agitation jusqu'à obtention d'une huile homogène (environ 2 heures). Cette huile est ensuite diluée avec 300 ml d'eau glacée puis filtrée. Au filtrat homogène recueilli et refroidi à 0°C par un bain de glace, on ajoute, sous agitation, 13 ml (0,123 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75 %. Le produit désiré 5 ou 6 précipite immédiatement. A la suspension réchauffée jusqu'à la température ambiante, on ajoute alors du dichlorométhane jusqu'à dissolution complète du précipité. La phase organique est séparée, lavée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que l'eau provenant du lavage ait un pH voisin de 7, puis séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Par évaporation sous pression réduite on obtient une poudre beige clair.

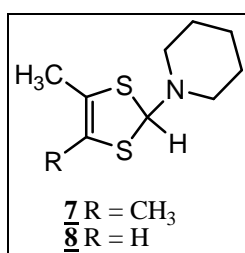
Avec le composé 3 on obtient 36,6 g d'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 5 (Rdt = 85 %).

Avec le composé 4 on obtient 31,5 g d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole 2-ylidènepipéridinium 6 (Rdt = 76 %).


Remarque : en chromatographie sur couche mince les composés 5 et 6 ne doivent donner qu'une tache à l'endroit du dépôt du produit, après avoir fait migrer le solvant (dichlorométhane). Dans le cas contraire on peut les purifier comme suit :

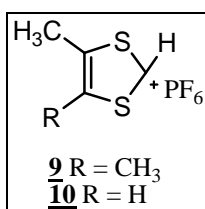
Le produit est dissous dans du dichlorométhane. La solution est alors ajoutée goutte à goutte à une quantité importante d'éther sous agitation. Le produit désiré précipite. Il est isolé par filtration et lavé avec de l'éther.

Composé	Pf °C	RMN ¹ H			
		Solvant		R	CH ₃
<u>5</u> R = CH ₃	178	CDCl ₃	1,90 (6H, m) 3,93 (4H, m)	2,34 (6H, m)	
<u>6</u> R = H	131	DMSO d ₆	1,75 (6H, m) 3,82 (4H, m)	7,32 (1H, s)	2,40 (3H, s)



Dans un erlenmeyer rodé de 1 litre on ajoute sous agitation et par petites portions 12 g (0,317 mole) de borohydrure de sodium à une suspension refroidie à 0°C par un bain de glace et constituée soit de 28,8 g (0,08 mole) d'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiole 2-ylidènepipéridinium 5 soit de 27,7 g d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3- dithiole-2-ylidènepipéridinium 6 dans 500 ml d'éthanol. A la fin de l'ajout on enlève le bain de glace et l'on maintient l'agitation pendant 1 heure. L'éthanol est ensuite évaporé sous pression réduite et au résidu obtenu on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau puis séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et finalement évaporées pour conduire à une huile jaune du 2-pipéridino-4,5-diméthyl-1,3-dithiole 7 et du 2-pipéridino-4-méthyl-1,3-dithiole 8 directement utilisée pour l'étape suivante.

Composé	Pf °C	RMN ¹ H (CDCl ₃)				m/e
			CH ₃	R	H	
7 R = CH ₃	huile	1,50 (6H, m) 2,50 (4H, m)	1,88 (6H, s)		5,85 (1H, s)	215
8 R = H	huile	1,50 (6H, m) 2,55 (4H, m)	2,05 (3H, s)	6,25 (3H, s)	5,75 (1H, s)	201

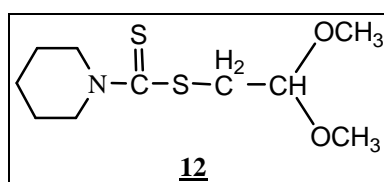


Dans un erlenmeyer de 500 ml on dissout l'huile précédente dans 300 ml d'éther. A cette solution refroidie à 0°C (bain de glace) on ajoute goutte à goutte et sous agitation 9 ml (0,085 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75 %. Il se forme immédiatement un précipité. A la fin de l'ajout on maintient le milieu réactionnel sous agitation à 0°C pendant 30 min puis on le laisse revenir jusqu'à la température ambiante. Le précipité est isolé par filtration et lavé à l'éther.

A partir du composé 7 on obtient 18,83 g d'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-ditholium 9 (Rdt calculé pour l'ensemble des étapes 3 et 4 = 85 %).

A partir du composé 8 on obtient 17,46 g d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-ditholium 10 (Rdt calculé pour l'ensemble des étapes 3 et 4 = 83 %).

Composé	Pf °C	RMN ¹ H (CD ₃ CN)		
		CH ₃	R	H
9 R = CH ₃	165	2,74 (6H, s)		10,72 (1H, s)
10 R = H	156	2,90 (3H, s)	8,70 (3H, s)	10,90 (1H, d)



* Préparation du pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.

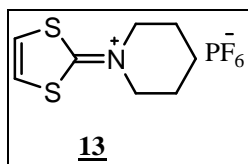
Dans un erlenmeyer rodé de 250 ml, muni d'un réfrigérant coiffé d'une garde à chlorure de calcium et renfermant 13,6 g (0,16 mole) de pipéridine on ajoute goutte à goutte à 0°C (bain de glace) et sous agitation 6,8 g de sulfure de carbone. Immédiatement on observe la formation de fumées puis d'un précipité blanchâtre de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.

* Réaction du pipéridinocarbodithioate de pipéridinium sur le bromo acétaldéhyde diméthyl acétal 11.

Le précipité précédemment obtenu est dissous dans 150 ml d'éthanol au reflux. On obtient ainsi une solution homogène jaune clair. On ajoute alors goutte à goutte, toujours sous agitation et au reflux de l'éthanol, 13,6 g (0,08 mole) de bromoacétaldéhydediméthylacétal 11. Après 18 heures de réaction, le solide obtenu résultant de l'évaporation de l'éthanol, est traité à l'eau et extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées à l'eau, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et finalement évaporées. Le solide obtenu, recristallisé dans l'hexane, conduit à 16,35 g de 2,2-diméthoxyéthylpipéridinocarbodithioate 12 sous forme d'une poudre beige clair (Rdt = 82 %).

Pf : 58 °C;

RMN ¹H (CDCl₃): 1.65 (6H , m) ; 4,03 (4H , m) ; 3,53 (1H , t) ; 3,35 (6H , s).



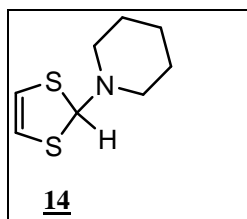
Dans un erlenmeyer de 250 ml, contenant 60 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi à 0°C par l'intermédiaire d'un bain de glace on ajoute par petites portions et sous agitation, 10 g (0,04 mole) de 2,2-diméthoxyéthyl-pipéridinocarbodithioate 12. A la fin de l'ajout on chauffe sous agitation à 60°C pendant 2 heures. L'huile obtenue est ensuite diluée avec 200 ml d'eau glacée puis filtrée de façon à obtenir un filtrat homogène que l'on refroidit à 0°C par l'intermédiaire d'un bain de glace. On y ajoute alors sous agitation 4,3 ml (0,04 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75 %. Le produit désiré 13 précipite immédiatement. A la suspension résultante ramenée à température ambiante, on ajoute du dichlorométhane jusqu'à dissolution complète du précipité. La phase organique est séparée, lavée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que l'eau de lavage ait un pH voisin de 7, puis séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et finalement évaporée. On obtient ainsi 10,64 g d'hexafluorophosphate de 1,3-dithiole 2-ylidène-pipéridinium 13 sous forme d'une poudre beige clair (Rdt = 80 %).

Remarque : en chromatographie sur couche mince le composé 13 ne doit donner qu'une tâche à l'endroit du dépôt du produit après avoir fait migrer le solvant (dichlorométhane). Dans le cas contraire on peut les purifier comme suit:

Le produit est dissous dans du dichlorométhane. La solution est alors ajoutée goutte à goutte à une quantité importante d'éther sous agitation. Le produit désiré précipite. Il est isolé par filtration et lavé avec de l'éther.

Pf : 168 °C;

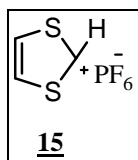
RMN ¹H (DMSO d₆): 1,78 (6H, m); 3,82 (4H, m); 7,65 (2H, s).



On procède de la même façon que pour la synthèse des composés 7 et 8. Le 2-pipéridino-1,3-dithiole 14 est obtenu à partir de 5 g (0,015 mole) d'hexafluorophosphate de 1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 13 mis en suspension dans 100 ml d'éthanol et traité par 2,3 g (0,06 mole) de borohydrure de sodium.

Pf : huile

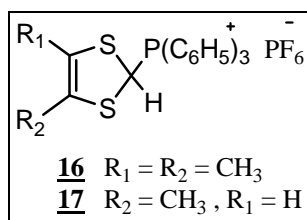
RMN ^1H (CDCl_3): 1,33 (6H, m); 2,30 (4H, m); 6,00 (2H, s); 6,18 (1H, s).



A partir de l'huile précédemment obtenue on procède comme pour la synthèse des composés 9 et 10. Cette huile dissoute dans 100 ml d'éther et traitée avec 1,6 ml (0,015 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75 % conduit à 2,62 g d'hexafluorophosphate de 1,3-ditholium 15 (Rdt calculé pour l'ensemble des étapes 3 et 4 = 70 %).

Pf : 180 °C.

RMN ^1H (CD_3CN): 9,25 (2H, t) ; 11,25 (1H, d).



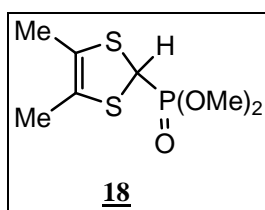
Dans un erlenmeyer rodé de 500 ml on agite pendant 18 heures sous courant d'azote à température ambiante, l'hexafluorophosphate de 1,3-ditholium (0,06 mole), 16 g (0,06 mole) de triphénylphosphine et 200 ml d'acétonitrile. La solution obtenue est ensuite concentrée

puis ajoutée goutte à goutte à de l'éther sous agitation. Le produit désiré précipite. Il est isolé par filtration et lavé avec de l'éther.

A partir de 16,5 g (0,06 mole) d'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium 9 on obtient 30,9 g du 4,5-diméthyl-1,3-dithiole 2- triphénylphosponium 16 (Rdt = 96 %).

A partir de 15,7 g (0,06 mole) d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium 10 on obtient 29,85 g du 4-méthyl-1,3-dithiole-2- triphénylphosponium 17 (Rdt = 95 %).

Composé	Pf °C	RMN ¹ H (CD ₃ CN)			
		P (C ₆ H ₅) ₃ ⁺	R ₁	R ₂	H
16 R ₁ = R ₂ = CH ₃	180	7,90 (15H, m)	1,30 (6H, s)		6,80 (1H, s)
17 R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	152	7,80 (15H, m)	1,45 (3H, s)	5,15 (3H, s)	6,95 (1H, d)

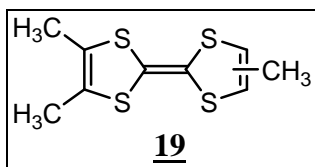


26,16 ml de P(OMe)₃ fraîchement distillé (0,22 mol, 1,1 éq) puis 33,29 g (0,22 mol, 1,1 éq) de NaI sont successivement ajoutés, sous atmosphère d'azote, à une solution de 55,69 g (0,2 mol., 1,1 éq) de sel de dithiolium 9 dans 500 ml de CH₃CN anhydre. L'ensemble est pendant 4h sous azote. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 300 ml de CH₂Cl₂, puis lavé à l'eau (2x50 ml) et séché sur MgSO₄ avant d'être concentré sous pression réduite. Le rendement est quantitatif.

Pf : huile.

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

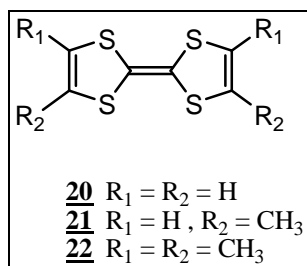
SM (FAB⁺): 240 (M⁺).



A une solution de 30 g de phosphonate 18 (125 mol. 1 éq) dans 500 ml de THF anhydre, sous atmosphère d'azote et refroidie à -78°C sont additionnés 14 g (125 mol. 1 éq) de t-BuOK sublimés et conservés sous azote. Après une heure d'agitation à basse température, 43,1 g (125 mol, 1 éq) de sel d'iminium **6** sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est poursuivie 1 h à -78°C , puis laissée revenir à température ambiante pendant toute la nuit. Le mélange réactionnel est dilué avec 500 ml d'éther et l'agitation est maintenue pendant une heure. Après filtration sur célite, le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite (100 ml) avant d'être dilué avec 500 ml de toluène. Ensuite 30 ml d'acide acétique sont rajoutés et l'agitation est encore poursuivie pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5x 150), séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide (100 ml) avant d'être filtrée sur colonne de silice pour donner le composé désiré avec un rendement de 66% après recristallisation dans l'acétonitrile.

Pf : 105°C .

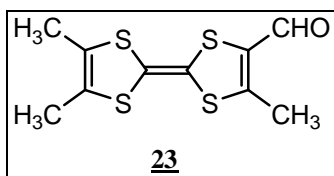
RMN ^1H (CDCl_3): 1,95 (6H, s, CH_3) ; 2,06 (3H, s, CH_3) ; 5,83 (1H, s, CH).



A une solution de 5 g, (1 éq) d'hexafluorophosphate de 1,3-dithiolium 15 ou d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium 10, ou d'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium 9 dans 100 ml d'acétonitrile, sont ajoutés à 0°C 10éq de triéthylamine. A la fin de l'ajout on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante tout en maintenant l'agitation pendant 1 heure. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est traité à l'eau et extrait avec CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO_4 avant d'être concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur une courte colonne de silice avec comme éluant CS_2 . Les composés 20,

21 et 22 sont isolés sous forme de poudre jaune orangée après recristallisation dans l'acétonitrile.

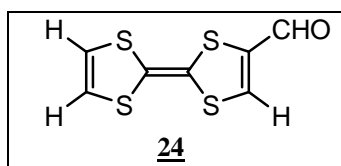
composé	Pf °C	RMN ¹ H (CDCl ₃)	m/e
20 R ₁ = R ₂ = H	119	6,30 (4H, s)	204
21 R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	103	2,08 (6H, d) ; 5,88 (2H, q)	232
22 R ₁ = R ₂ = CH ₃	245	1,88 (12H, s)	260



A une solution de 580,8mg (2,2mmol) de 19 dans 24ml d'éther anhydre sous atmosphère d'azote à -78°C, est ajoutée lentement une solution de 1,19 ml (2,2mmol) de LDA dans 0,8ml d'éther anhydre. Le mélange est laissé sous agitation à -78°C pendant 1h30 avant d'ajouter 0,49ml (4mmol) de Ph(Me)NCHO. Après une nouvelle heure à -78°C, on laisse le mélange revenir à température ambiante sur une période de 12 heures. On ajoute alors 12 ml d'eau et le mélange réactionnel est acidifié par addition de 4ml d'HCl 2N. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois par du dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Une chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂/hexane) permet d'isoler le composé 23 sous forme de poudre violette

Pf : 217 °C.

RMN ¹H [(CD₃)₂CO]: 9,77 (1H, s) ; 2,54 (3H, s) ; 1,98 (6H, s).

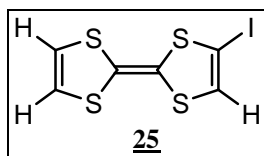


Même mode opératoire que pour le composé 23.

Pf : 214 °C.

RMN ^1H (CDCl_3): 6,23 (2H, s) ; 7,18 (1H, s) ; 9,68 (1H, s).

SM (FAB^+): 232 (M^+).



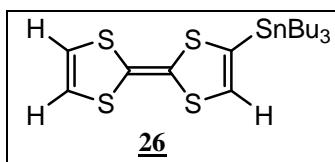
Une solution de TTF 20 (1g, $4.90 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 70 ml de tétrahydrofurane anhydre placée sous atmosphère d'azote, est refroidie à -78°C par un bain éthanol/azote liquide. Cette solution est traitée par ($4.90 \cdot 10^{-3}$ mol) de LDA dans 10 ml de THF. Après addition totale de la base, la réaction est maintenue sous agitation à -78°C pendant 1.5h environ, puis on ajoute 1 ml ($4.87 \cdot 10^{-3}$ mole) de PHFI et on laisse le milieu réactionnel revenir lentement à la température ambiante.

La solution brune obtenue est évaporée à sec puis extraite avec 300 ml d'éther. Après séchage (MgSO_4) et concentration sous vide, le produit résultant est chromatographié sur colonne de silice (hexane/dichlorométane : 3/1) pour donner le TTF iodé 25 sous forme de poudre beige rosée, avec un rendement de 50%.

Pf: 176 °C.

RMN ^1H (CDCl_3): 6,23 (2H, s) ; 7,04 (1H, s).

SM (FAB^+): 330 (M^+).



Préparation du LDA:

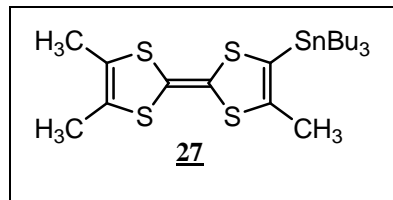
Dans un ballon bicol placé sous N_2 , on introduit 9 ml de THF anhydre et 594mg (5,87 mmol.) de diisopropylamine fraîchement distillée, le mélange réactionnel est refroidi à -80°C , puis 3,68ml (5,89 mmol.) de nBuLi (1,6M dans l'hexane) sont rajoutés goutte à goutte et le système est laissé revenir à température ambiante.

A une solution de 1g (4,90 mmol.) de TTF 20 dans 60 ml de THF anhydre refroidie à -78°C et placée sous atmosphère d'azote, est ajouté par un goutte à goutte lent (5,87 mmol) de diisopropylamidure de lithium fraîchement préparé. On maintient l'agitation pendant 1,5h à -78°C puis on ajoute 1,75g (5,38mmol.) de chlorure de tributylétain. Le mélange est agité à -78°C pendant encore 1h puis laissé revenir à température ambiante durant la nuit. Du pentane sec est ajouté jusqu'à apparition d'un précipité blanc. Le solide obtenu est filtré et le filtrat recueilli est évaporé. L'huile rouge-orangée obtenue est dissoute dans le minimum de pentane, puis chromatographiée sur colonne de silice, traitée préalablement par de la triéthylamine, en utilisant, comme éluant, un mélange de pentane/CH₂Cl₂ (9,5 : 0,5). Le produit désiré 26 est obtenu avec un rendement de 70% sous forme d'une huile jaune-orangée. Celle-ci est accompagnée de produit de départ récupéré avec un rendement de 20%.

Pf : huile.

RMN ¹H (CDCl₃): 0,91 (9H, t, CH₃) ; 1,07 (6H, t, CH₂) ; 1,27 (6H, m, CH₂) ; 1,55 (6H, m, CH₂) ; 6,11 (1H, s, C=CH) ; 6,30 (2H, s, CH=CH).

SM (FAB+): 492 (M⁺).

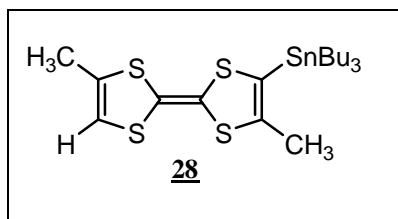


Même mode opératoire que pour le composé 26 réalisé avec 1g (3,78mmol.) de triméthyltétrathiafulvalène dans 80 ml de THF anhydre, (5.67mmole., 1.5eq) de diisopropylamidure de lithium et 1,47g (4,53mmol.) de chlorure de tributylétain. Le produit désiré est isolé sous forme d'une huile orangée avec un rendement de 79%. Des traces de produit de départ ont été récupérées.

Pf : huile.

RMN ¹H (CDCl₃): 0.89 (9H, t, CH₃) ; 1,07 (6H, t, CH₂) ; 1,29 (6H, m, CH₂) ; 1,48 (6H, m, CH₂) ; 1,91 (6H, s, CH₃) ; 2,03 (3H, s, CH₃).

SM (FAB+): 534 (M⁺).

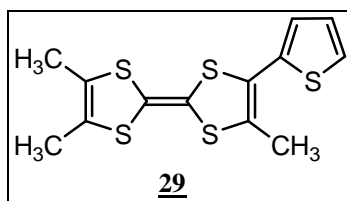


Même mode opératoire que pour le composé 26 réalisé avec 1g (4,31mmol.) de diméthyltétrathiafulvalène dans 80ml de THF anhydre, (4,74mmole., 1.1éq) de diisopropylamide de lithium 1,47g (4,52mmol.) de chlorure de tributyl étain. Le produit désiré est isolé sous forme d'une huile orangée avec un rendement de 67%. Des traces de produit de départ ont été récupérées.

Pf : huile.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,91 (9H, t, CH_3) ; 1,07 (6H, m, CH_2) ; 1,27 (6H, m, CH_2) ; 1,35 (6H, t, CH_2) ; 1,71 (3H, s, CH_3) ; 1,80 (3H, s, CH_3) ; 6,01 (1H, s, $\text{CH}=\text{C}$).

SM (FAB^+): 520 (M^+).

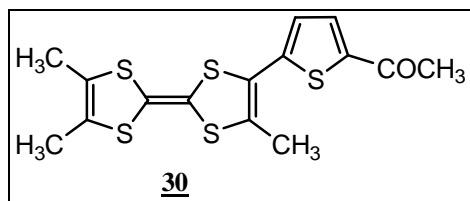


A une solution de 0.7g de 4,4',5'-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol , 1éq) dans 30ml du toluène anhydre sont ajoutés 0.126 ml de 2-bromothiophène ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) puis 0.075g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [$\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$] ($6.5 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.05éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 5/1) pour donner le composé **29** sous forme d'une poudre rouge avec 33% (141mg) de rendement.

Pf : 100 °C;

RMN ^1H (CDCl_3) : 1.97 (6H, s, CH_3); 2.20 (3H, s, CH_3); 7.04 (1Hthioph., d, $J = 3.60$ Hz); 7.07 (1Hthioph., t, $J = 4.45$ Hz); 7.32 (1Hthioph., d, $J = 4.45$ Hz);

SM (FAB^+): 328 (M^+).

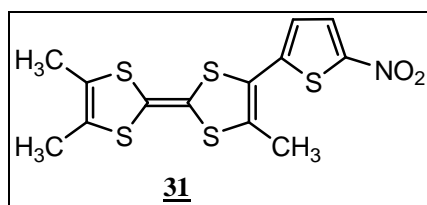


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 0.7g de 4,4',5'-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 30ml du toluène, 0.26g de 2-acétyl-5-bromothiophène ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) et de 0.075g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd (Ph₃)₄] ($6.5 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.05éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 1/1) pour donner le composé **30** sous forme d'une poudre rouge-marron avec 75% (363mg) de rendement.

Pf : 185 °C;

RMN ¹H (CDCl₃): 1.94 (6H, s, CH₃); 2.16 (3H, s, CH₃); 2.23 (3H, s, COCH₃); 6.99 (1Hthioph., d, *J* = 4.05 Hz); 7.57 (1Hthioph., d, *J* = 4.05 Hz);

SM (FAB⁺): 370 (M⁺).

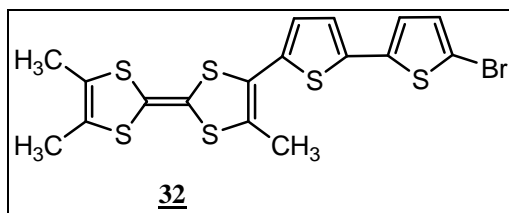


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 1g de 4,4',5'-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 30ml du toluène, 0.38g de 2-nitro-5-bromothiophène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) et de 0.107g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd (Ph₃)₄] ($9.34 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.05éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 1/1) pour donner le composé **31** sous forme d'une poudre verte avec 85% (414mg) de rendement.

Pf : 205 °C;

RMN ¹H (CDCl₃): 1.98 (6H, s, CH₃); 2.29 (3H, s, CH₃); 6.95 (1Hthioph., d, *J* = 4.32 Hz); 7.87 (1Hthioph., d, *J* = 4.32 Hz);

SM (FAB⁺): 373 (M⁺).

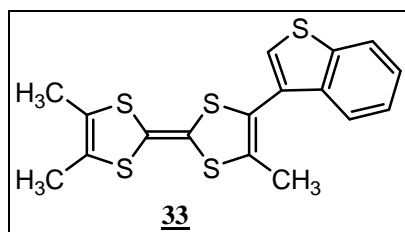


À une solution de 1g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 40ml du toluène anhydre sont ajoutés 0.30g de 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène ($0.93 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.5éq) puis 0.21g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [$\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$] ($0.186 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.1éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Le bi-TTF 51 précipite dans le milieu réactionnel et isolé sous forme de poudre marron avec 55% (336mg) de rendement. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 9.5/0.5) pour donner le mono-TTF 32 sous forme d'une poudre rouge avec 16% (146mg) de rendement.

Pf : 175 °C;

RMN ^1H (CDCl_3): 1.98 (6H, s, CH_3); 2.23 (3H, s, CH_3); 6.92 (1Hthioph., d, $J = 3.85$ Hz); 6.95 (1Hthioph., d, $J = 3.85$ Hz); 6.99 (1Hthioph., d, $J = 3.85$ Hz); 7.03 (1Hthioph., d, $J = 3.85$ Hz);

SM (FAB^+): 489 (M^+).

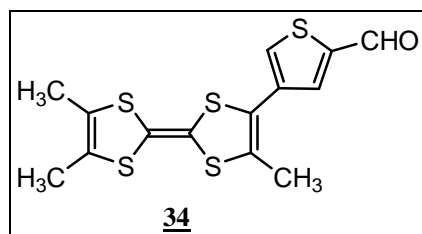


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 1g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 30ml du toluène, 0.25ml de 3-bromothiophène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) et de 0.107g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [$\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$] ($9.34 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.05éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 2/1) pour donner le composé **33** sous forme d'une poudre orange avec 68% (480mg) de rendement.

Pf : 135 °C;

RMN ¹H (CDCl₃): 1.99 (6H, s, CH₃); 2.20 (3H, s, CH₃); 7.41 (1Harom., t, *J* = 2.75 Hz); 7.44 (1H, t, *J* = 1.90 Hz); 7.48 (1Hthioph., s); 7.86 (1Harom., d, *J* = 9.10 Hz); 7.90 (1Harom., d, *J* = 9.10 Hz);

SM (FAB⁺): 378 (M⁺).

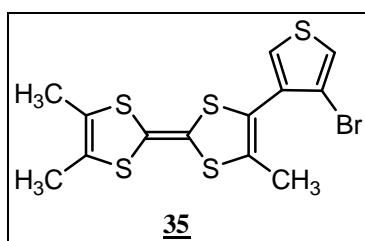


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 0.7g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 30ml du toluène, 0.25g de 4-bromo-2-thiophèncarboxaldhyde ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) et de 0.075g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd (Ph₃)₄] ($6.5 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.05éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 1/1) pour donner le composé **34** sous forme d'une poudre rouge avec 62% (288mg) de rendement.

Pf : 153 °C;

RMN ¹H (CDCl₃): 1.96 (6H, s, CH₃); 2.22 (3H, s, CH₃); 7.69 (1Hthioph., s); 7.80 (1Hthioph., s); 9.94 (1H, s: CHO);

SM (FAB⁺): 356 (M⁺).



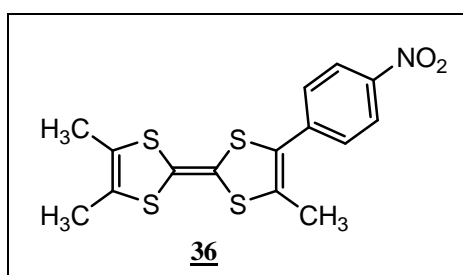
Même mode opératoire que pour les composés 29 réalisé avec 1g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 40ml du toluène, 0.106ml de 3,4-dibromothiophène ($0.93 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.5éq) et de 0.21g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [Pd(Ph₃)₄] ($0.186 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.1éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Le bi-TTF **49** précipite dans le milieu réactionnel et isolé sous

forme de poudre cristalline orange avec 61% (326mg) de rendement. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 3/1) pour donner le mono-TTF **35** sous forme d'une poudre orange clair avec 23% (174mg) de rendement.

Pf : 144 °C;

RMN ¹H (CDCl₃): 1.93 (6H, s, CH₃); 1.97 (3H, s, CH₃); 7.33 (1Hthioph., s); 7.36 (1Hthioph., s);

SM (FAB⁺): 407 (M⁺).



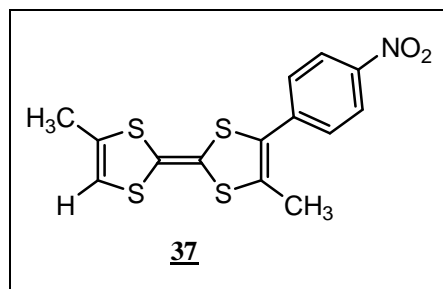
A une solution de 1g (1.87 mmol, 1éq) de tributylstannyltriméthyltétrathiafulvalène 27 dans 30 ml de toluène anhydre sont ajouté sous atmosphère d'azote 0.41g (2.05 mmol, 1.1éq) de 1-bromo-4-nitrobenzène. Au mélange dégazé par un courant d'azote sont ajoutés 107 mg (0.093 mmol, 0.05éq) de tétrakistriphénylphosphine de palladium, puis le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 60h sous courant d'azote. Le solvant est ensuite concentré sous vide et le résidu obtenu est chromatographie sur colonne de silice (3hexane/1dichlorométane) pour donner le produit **36** sous forme de poudre violet foncé (672 mg) avec un rendement de 98%.

Pf : 168 °C.

RMN ¹H (CDCl₃): 1.96 (6H, s, 2CH₃); 2.08 (3H, s, CH₃); 7.52 (2Harom., d, *J* = 8.82Hz); 8.23 (2Harom., d, *J* = 8.82 Hz).

SM (FAB⁺): 367 (M⁺).

Anal. Calculée pour C₁₅H₁₃NO₂S₄: C, 49.04; H, 3.54; N, 3.81. Trouvée: C, 50.16; H, 3.01; N, 3.12.



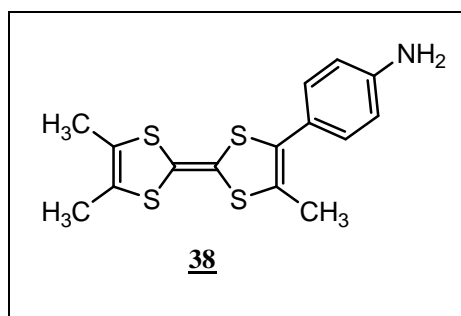
Même mode opératoire que pour le composé **36** réalisé avec 1g (1.92 mmol, 1éq) de tributylstannyldiméthyltétrathiafulvalène **28** dans 30 ml du toluène anhydre, 0.42g (2.11 mmol, 1.1éq) de 1-bromo-4-nitrobenzène et de 0.11g (0.095 mmol, 0.05éq) de tétrakistriphénylphosphine de palladium. Le produit **37** est isolé sous forme de poudre violet foncé 0.46g avec un rendement de 96%.

Pf : 156 °C.

RMN ¹H (CDCl₃): 2.08 (3H, s, CH₃); 2.17 (3H, s, CH₃); 5.89 (1H, s, C=CH); 7.52 (2Harom., d, *J* = 8.76 Hz); 8.24 (2Harom., d, *J* = 8.73 Hz).

SM (FAB⁺): 353 (M⁺).

Anal. Calculée pour C₁₄H₁₁NO₂S₄: C, 45.59; H, 3.11; N, 3.96. Trouvée: C, 45.32; H, 3.05; N, 4.12.



Un mélange de 0.5g (1.36 mmol, 1éq) de **36** et 0.32g (2.72 mmol, 2éq) d'étain et de 0.6 ml (6.81 mmol, 5éq) d'acide chlorhydrique 35% dans 30 ml d'éthanol est portée à reflux sous courant d'azote pendant 4h. Au cours de la réaction la solution passe d'une coloration noir foncé à une coloration jaune clair. Après évaporations sous vide, le résidu obtenu est traité par 100 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M puis extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées à l'eau déminéralisée jusqu'à PH neutre puis séchée sur MgSO₄ avant d'être évaporée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice

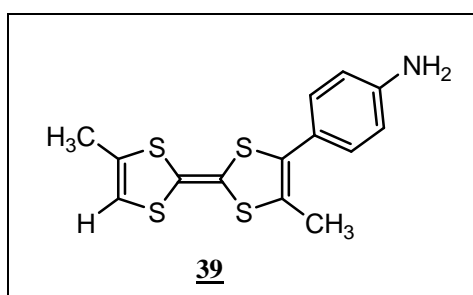
(CH₂Cl₂) pour donner le produit **38** sous forme d'une poudre marron 0.30g avec un rendement de 65%.

Pf : 147 °C.

RMN ¹H (CDCl₃): 1.93 (6H, s, 2CH₃); 2.15 (3H, s, CH₃); 3.50-3.95 (2H, m, NH₂); 6.63 (2Harom., d, *J* = 8.46 Hz); 7.11 (2Harom., d, *J* = 8.44 Hz).

SM (FAB⁺): 337 (M⁺).

Anal. Calculée pour C₁₅H₁₅NS₄: C, 53.41; H, 4.45; N, 4.15. Trouvée: C, 53.30; H, 4.24; N, 3.95.



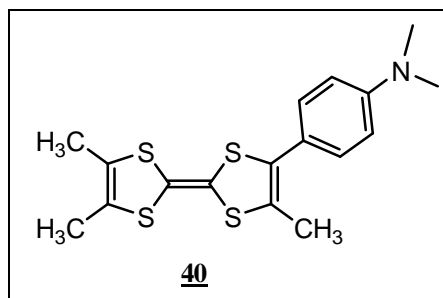
Même mode opératoire que pour le composé **38** réalisé à partir de 0.5g (1.41 mmol, 1éq) de **37**, 336mg (2.83 mmol, 2éq) et de 0.63 ml (7.08 mmol, 5éq) d'acide chlorhydrique 35% dans 30 ml d'éthanol. Le produit **39** est obtenu sous forme d'une huile rouge-orangée qui cristallise après quelques jours pour donner des cristaux rouge-marron 283 mg avec un rendement de 62%.

Pf : 163 °C.

RMN ¹H (CDCl₃): 1.95 (3H, s, CH₃); 2.02 (3H, s, CH₃); 3.48-3.85 (2H, m, NH₂); 5.80 (1H, s, C=CH); 6.60 (2Harom., d, *J* = 8.49 Hz); 7.09 (2Harom., d, *J* = 8.51 Hz).

SM (FAB⁺): 323 (M⁺).

Anal. Calculée pour C₁₄H₁₃NS₄: C, 52.01; H, 4.02; N, 4.34. Trouvée: C, 51.28; H, 3.91; N, 4.51.



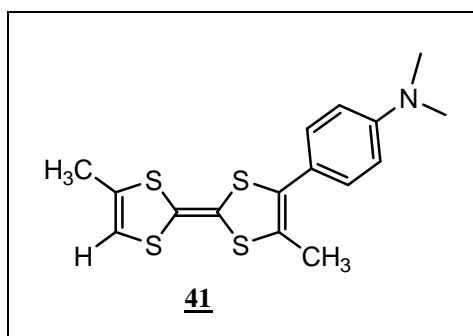
A une solution de l'aniline 38 (150 mg, 0.44 mmol, 1éq) et de 0,11 ml (1.78 mmol, 4éq) d'iodométhane dans 15 ml d'acétone sont ajouté 0.12g (0.89 mmol, 2éq) de K_2CO_3 . L'agitation du mélange est maintenue à température ambiante pendant 4 jours. Le précipité formé est alors filtré et lavé à l'acétone puis extrait au dichlorométhane et séché sur $MgSO_4$ pour donner le produit 40 sous forme d'une poudre orange (126 mg) avec un rendement de 78%.

Pf : 202 °C.

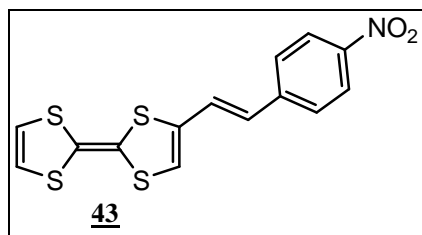
RMN 1H ($CDCl_3$): 1.99 (6H, s, 2CH₃); 2.09 (3H, s, CH₃); 3.37 (6H, s, NMe₂); 7.71 (2H, d, $J = 8.88$ Hz); 8.07 (2H, d, $J = 8.86$ Hz).

SM (FAB⁺): 365 (M⁺).

Anal. Calculée pour C₁₇H₁₉NS₄: C, 55.89; H, 5.20; N, 3.83. Trouvée: C, 55.12; H, 4.99; N, 3.95.



Même mode opératoire que pour le composé 40 réalisé avec 150 mg (0.46mmol, 1éq) d'aniline39, 0.11 ml (1.85 mmol, 4éq) d'iodométhane dans 15 ml d'acétone et 0.128g (0.928 mmol, 2éq) de K_2CO_3 . Le produit 41 est isolé sous forme d'une poudre rouge-brique 120 mg avec un rendement de 74%.

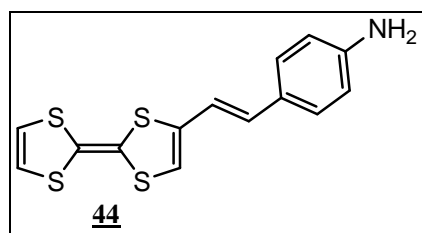


A un mélange de 200 mg ($8.62 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 éq) du carboxaldhydetétrathiafulvalène 24 et 442 mg ($9.48 \cdot 10^{-4}$ mol, 1.1 éq) de triphényl(4- nitrophenyl) phosphonium bromide dans 30ml d'acétonitrile, on ajoute 0.6ml (excès) de triéthylamine. Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour donner le composé 43 sous forme d'une poudre violet foncé avec 73% (220mg) de rendement.

Pf: 142 °C.

RMN ^1H (CDCl_3): 6.23 (2H, s, CH=CH); 6.25 (1H, s, CH=C); 6.61 (1H, d, J=15.53Hz); 6.84 (1H, d, J=15.53Hz); 7.56 (2Harom, d, J=8.52Hz); 8.14 (2Harom, d, J=8.27Hz).

SM (FAB^+): 351 (M^+).

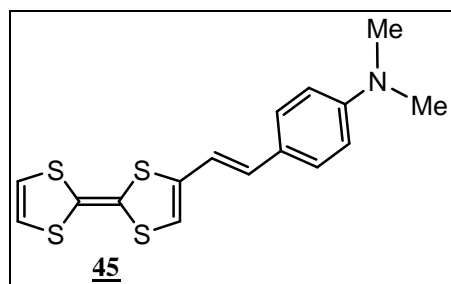


Un mélange de 0.5g (1.42 mmol, 1 éq) de 2-(4-nitrophenyl)-1-tetrathiafulvénylethène 43 et 0.33g (2.84 mmol, 2 éq) d'étain et de 0.62 ml (7.10 mmol, 5 éq) d'acide chlorhydrique 35% dans 30 ml d'éthanol est portée à reflux sous courant d'azote pendant 4h. Au cours de la réaction la solution passe d'une coloration noir foncé à une coloration jaune clair. Après évaporations sous vide, le résidu obtenu est traité par 100 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M puis extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées à l'eau déminéralisée jusqu'à PH neutre puis séchée sur MgSO_4 avant d'être évaporée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH_2Cl_2) pour donner le produit 44 sous forme d'une poudre marron 0.29g avec un rendement de 65%.

Pf : 89 °C.

RMN ^1H (CDCl_3): 6.25 (2H, s, CH=CH); 6.30 (1H, s, CH=C); 6.52 (1H., d, J = 15.45 Hz); 6.63 (2Harom., d, J = 8.40 Hz); 7.05 (1H., d, J = 15.65 Hz); 7.15 (2Harom., d, J = 8.40 Hz). **SM (FAB^+)**: 321 (M^+).

Anal. Calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NS}_4$: C, 52.34; H, 3.42. Trouvée : C, 52.15; H, 3.37.



Deux méthodes de préparation :

Voie 1 : A un mélange de 200 mg ($8.62 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 éq) du carboxaldhydetétrathiafulvalène 24 et 440 mg ($9.48 \cdot 10^{-4}$ mol, 1.1 éq) de p-(diméthylamino)benzyltriphenyl phosphonium dans 30ml d'acétonitrile, on ajoute 0.6ml (excès) de triéthylamine. Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane / dichlorométhane 2/1) pour donner le composé 45 sous forme d'une poudre jaune avec 65% (195mg) de rendement.

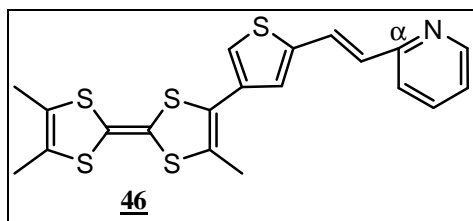
Voie 2 : A une solution de 2-(4- aminophenyl)-1-tetrathiafulvénylethène 44 (150 mg, $4.67 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 éq) et de 0,12 ml (1.87 mmol, 4 éq) d'iodométhane dans 30 ml d'acétone sont ajoutés 0.13g ($9.34 \cdot 10^{-4}$ mol, 2 éq) de K_2CO_3 . Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Le précipité formé est alors filtré et lavé à l'acétone puis extrait au dichlorométhane et séché sur MgSO_4 pour donner le produit 45 sous forme d'une poudre jaune (72 mg) avec un rendement de 44%.

Pf: 155 °C.

RMN ^1H (CDCl_3): 2.97 (6H, s, H1); 6.20 (1H, s, H6); 6.31 (2H, s, H7, H8); 6.34 (1H, d, J = 15.6 Hz, H4); 6.66 (2H, d, J = 8.6 Hz, H3); 6.68 (1H, d, J = 16.2 Hz, H5); 7.28 (2H, d, J = 8.8 Hz, H2).

SM (FAB^+): 349 (M^+).

Anal. Calculée pour $C_{16}H_{15}NS_4$ (349.53): C, 54.98; H, 4.33; N, 4.01. Trouvée: C, 55.00; H, 3.96; N, 4.97.

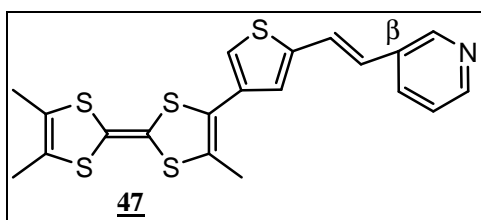


A un mélange de 200mg ($5.61 \cdot 10^{-4}$ mol) de 2-thiophénecarboxaldhyde-4-yl-triméthyltétrathiafulvalène 34 et 263 mg ($6.17 \cdot 10^{-4}$ mol) de triphényl(2-pyridylméthyl) phosphonium chloride hydrochloride dans 30ml d'acétonitrile, on ajoute 0.6 ml (excès) de triéthylamine. Après 4h de reflux, le précipité formé est filtré et lavé à l'acétonitrile. Le produit 46 est isolé sous forme d'une poudre rouge-marron avec un rendement de 64% (154mg).

Pf : 154 °C;

RMN 1H ($CDCl_3$): 1.94 (6H, s, CH_3); 2.10 (3H, s, CH_3); 6.95 (1H ethylenic, d, $J = 15.75$ Hz); 7.13 (1H arom, t, $J = 5.95$ Hz); 7.30 (1H arom, d, $J = 7.80$ Hz); 7.60 (1H thioph, s); 7.64 (1H arom, t, $J = 7.80$ Hz); 7.64 (1H thioph, s); 7.66 (1H ethylenic, d, $J = 15.75$ Hz); 8.57 (1H arom, d, $J = 4.60$ Hz).

SM (FAB^+): 431 (M^+).

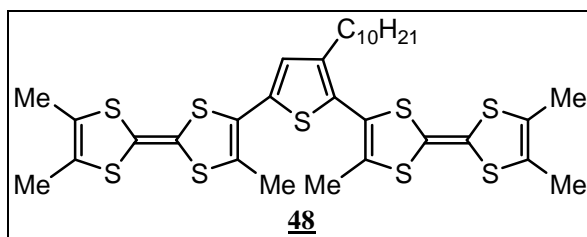


A un mélange de 160 mg ($4.49 \cdot 10^{-4}$ mol) de 2-thiophénecarboxaldhyde-4-yl-triméthyltétrathiafulvalène 34 et 260 mg ($4.94 \cdot 10^{-4}$ mol) de triphényl(3-pyridylméthyl) phosphonium bromide hydrobromide dans 30ml d'acétonitrile, on ajoute 0.6ml (excès) de triéthylamine. Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : AcOEt / dichlorométhane 1/1) pour donner le composé 47 sous forme d'une poudre orange avec 36% (70mg) de rendement.

Pf : 160 °C;

RMN ^1H (CDCl_3): 1.94 (6H, s, CH_3); 2.10 (3H, s, CH_3); 6.95 (1H ethylenic, d, $J = 15.75$ Hz); 7.32 (1H arom, d, $J = 8.05$ Hz); 7.60 (1H thioph., s); 7.64 (1H thioph., s); 7.66 (1H ethylen., d, $J = 15.75$ Hz); 7.81 (1H arom., t, $J = 8.05$ Hz); 8.52 (1H arom., d, $J = 4.85$ Hz); 8.70 (1H arom., d, $J = 2.10$ Hz).

SM (FAB^+): 431 (M^+).

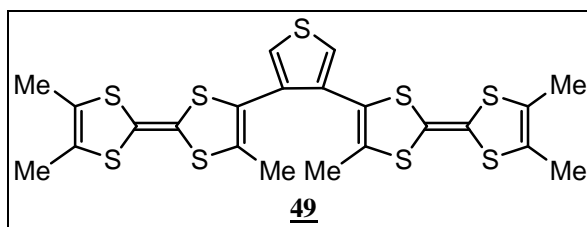


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 0.7g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 éq) dans 30ml du toluène, 0.182 ml, de 2,5-dibromo-3-decylthiophène ($6.54 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.5 éq) et de 0.075g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro $[\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4]$ ($6.5 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.05 éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 3/1) pour donner le composé **48** sous forme d'une poudre rouge avec 24% (110mg) de rendement.

Pf : 110 °C;

RMN ^1H (CDCl_3): 0.86 (3H, t, $J = 7.45$ Hz, CH_3); 1.24 (16H, m, CH_2); 1.94 (12H, s, CH_3); 2.17 (6H, s, CH_3); 2.46 (2H, t, $J = 7.45$ Hz, CH_2); 6.79 (1H thioph., s).

SM (FAB^+): 712 (M^+).

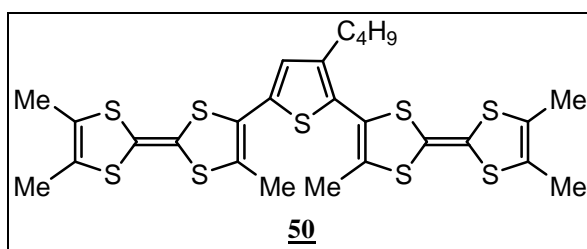


Même mode opératoire que pour les composés 29 réalisé avec 1g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86.10^{-3}$ mol, 1éq) dans 40ml du toluène, 0.106ml de 3,4-dibromothiophène ($0.93.10^{-3}$ mol, 0.5éq) et 0.21g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [$\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$] ($0.186.10^{-3}$ mol, 0.1éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Le bi-TTF **49** précipite dans le milieu réactionnel et est isolé sous forme de poudre cristalline orange avec 61% (326mg) de rendement. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 3/1) pour donner le mono-TTF **35** sous forme d'une poudre orange clair avec 23% (174mg) de rendement.

Pf : 287 °C;

RMN ^1H (CDCl_3): 1.94 (12H, s, CH_3); 2.00 (6H, s, CH_3); 7.35 (2Hthioph., s).

SM (FAB^+): 572 (M^+).

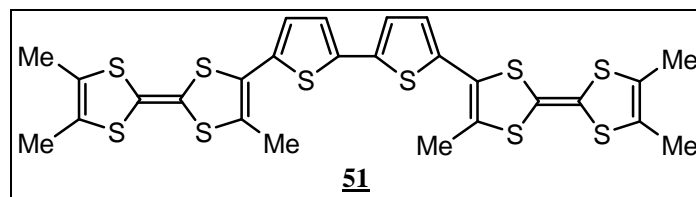


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 1g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86.10^{-3}$ mol, 1éq) dans 40ml du toluène, 0.166ml de 2,5-dibromo-3-butylthiophène ($0.93.10^{-3}$ mol, 0.5éq) et 0.21g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro [$\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$] ($0.186.10^{-3}$ mol, 0.1éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 3/1) pour donner le bi-TTF **50** sous forme d'une poudre orange avec 42% (246mg) de rendement.

Pf : 190 °C;

RMN ^1H (CDCl_3): 0.94 (3H, t, $J = 7.55$ Hz, CH_3); 1.34 (2H, m, $J = 7.55$ Hz, CH_2); 1.57 (2H, m, $J = 7.55$ Hz, CH_2); 1.95 (12H, s, CH_3); 2.22 (6H, s, CH_3); 2.51 (2H, t, $J = 7.55$ Hz, CH_2); 6.86 (1Hthioph., s).

SM (FAB^+): 628 (M^+).

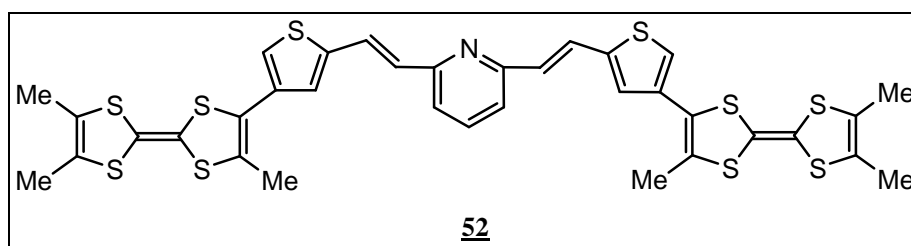


Même mode opératoire que pour le composé 29 réalisé avec 1g de 4,4',5-Triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène ($1.86 \cdot 10^{-3}$ mol, 1éq) dans 40ml du toluène, 0.30g de 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène ($0.93 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.5éq) et 0.21g de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro $[Pd (Ph_3)_4]$ ($0.186 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.1éq). Le mélange réactionnel est chauffé 60h à reflux sous atmosphère d'azote. Le bi-TTF 51 précipite dans le milieu réactionnel et est isolé sous forme de poudre marron avec 55% (336mg) de rendement. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane 9.5/0.5) pour donner le mono-TTF **32** sous forme d'une poudre rouge avec 16% (146mg) de rendement.

Pf : 280 °C;

RMN 1H (CDCl₃): 1.96 (12H, s, CH₃); 2.23 (6H, s, CH₃); 6.89 (2Hthioph., d, $J = 4.00$ Hz); 7.04 (2Hthioph., d, $J = 4.00$ Hz).

SM (FAB⁺): 654 (M⁺).



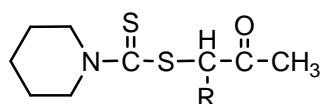
A un mélange de 160mg ($4.49 \cdot 10^{-4}$ mol) de 2-thiophénecarboxaldhyde-4-yl-triméthyltétrathiafulvalène 34 et 151mg ($2.15 \cdot 10^{-4}$ mol) de chlorure de triphényl(2.6-pyridylméthyl)phosphonium dans 30ml d'acétonitrile, on ajoute 0.6ml (excès) de triéthylamine. Après 8h de reflux, le précipité est filtré à chaud et lavé à l'acétonitrile chaud. Le composé 52 est isolé sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 73% (123mg).

Pf : 190 °C;

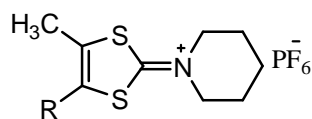
RMN ^1H (CDCl_3): 1.94 (12H, s, CH_3); 2.10 (6H, s, CH_3); 6.96 (2Hethylenic, d, $J = 15.75$ Hz); 7.16 (2Harom, d, $J = 7.70$ Hz); 7.58 (1Harom, t, $J = 7.70$ Hz); 7.60 (2H thioph., s); 7.64 (2H thioph., s); 7.80 (2Hethylenic, d, $J = 15.75$ Hz);

SM (FAB^+): 783(M^+).

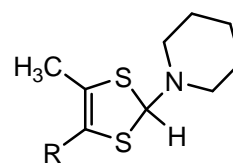
Molécules synthétisées (précurseurs et donneurs cibles)



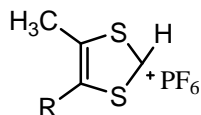
3 R = CH₃
4 R = H



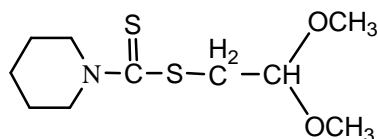
5 R = CH₃
6 R = H



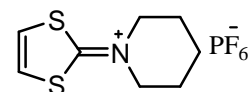
7 R = CH₃
8 R = H



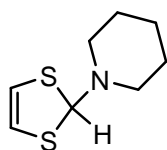
9 R = CH₃
10 R = H



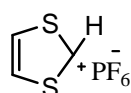
12



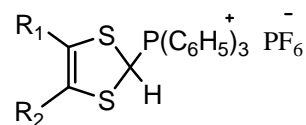
13



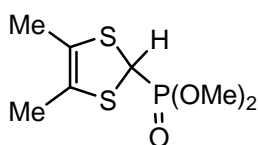
14



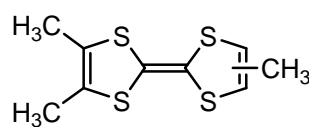
15



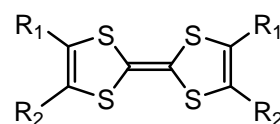
16 R₁ = R₂ = CH₃
17 R₂ = CH₃, R₁ = H



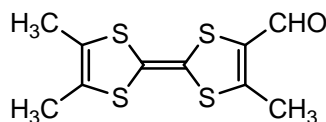
18



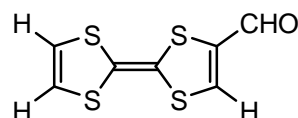
19



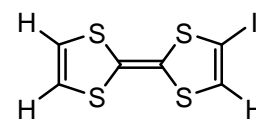
20 R₁ = R₂ = H
21 R₁ = H, R₂ = CH₃
22 R₁ = R₂ = CH₃



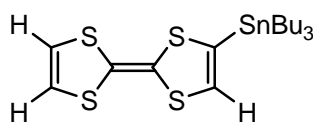
23



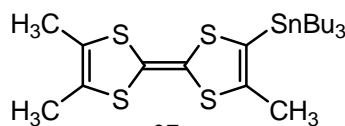
24



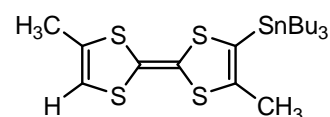
25



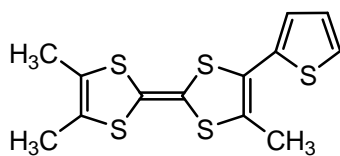
26



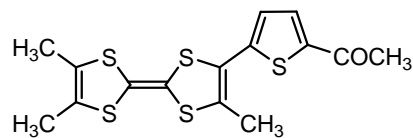
27



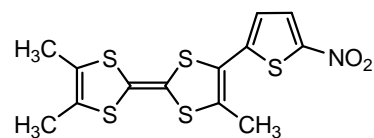
28



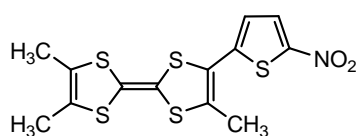
29



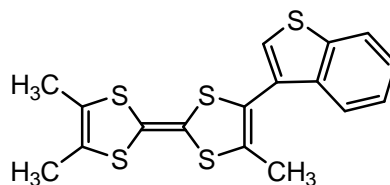
30



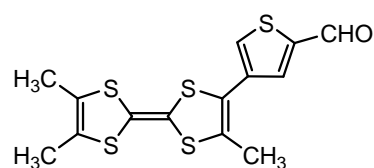
31



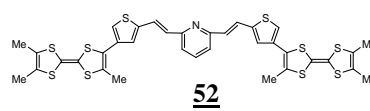
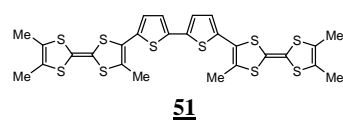
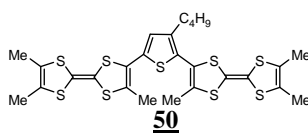
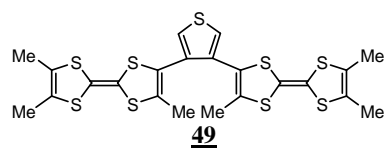
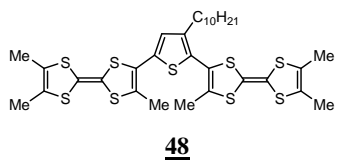
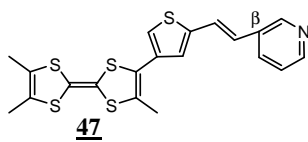
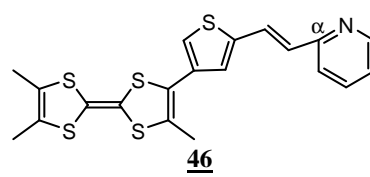
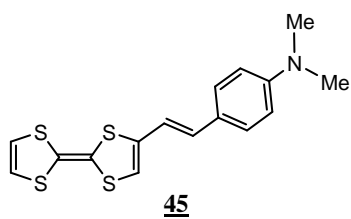
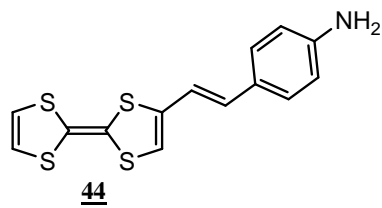
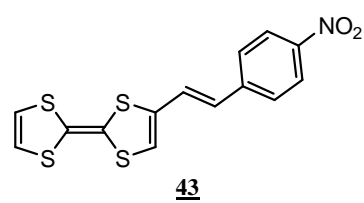
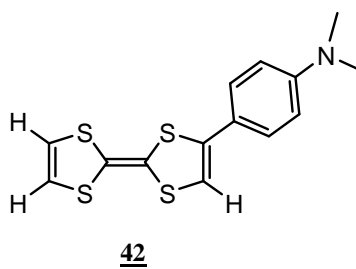
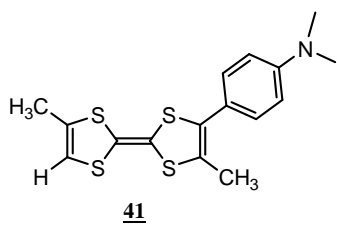
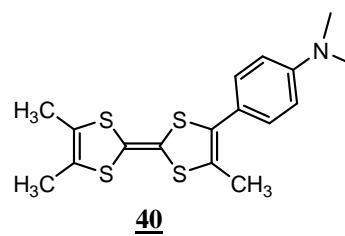
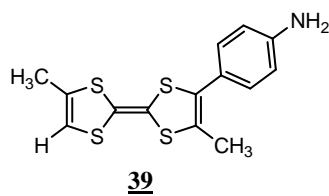
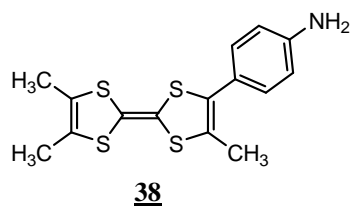
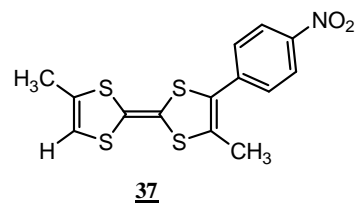
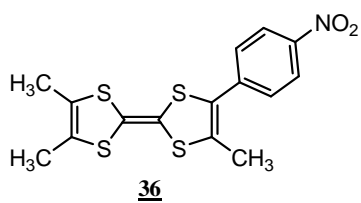
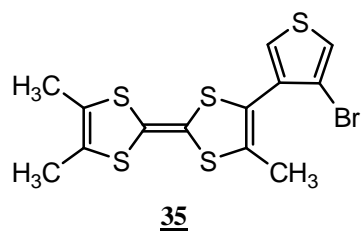
32



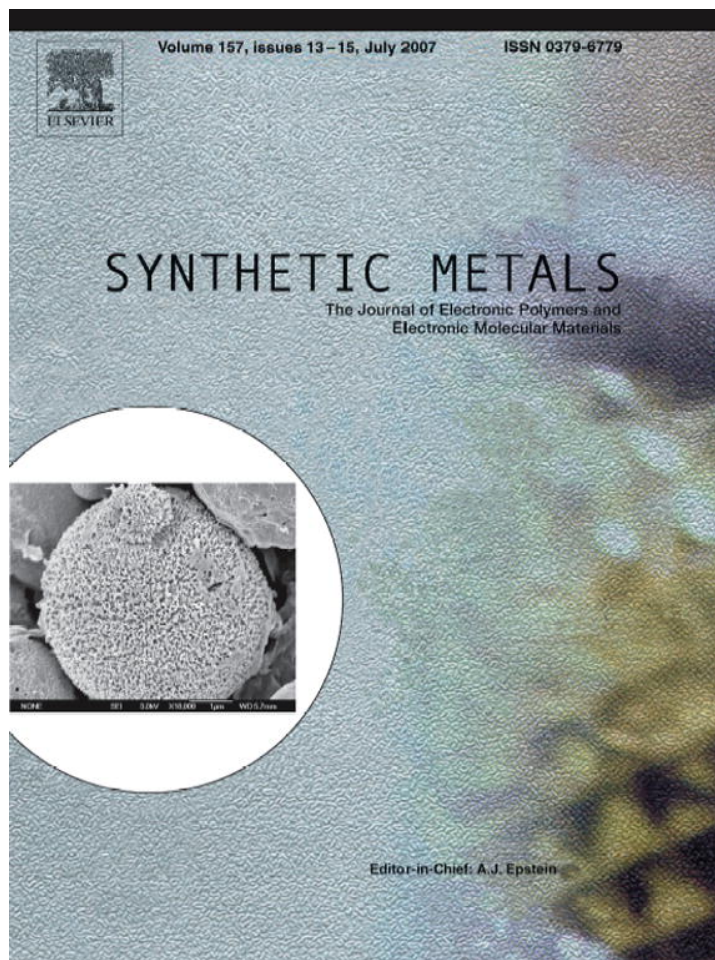
33



34



Annexe



This article was published in an Elsevier journal. The attached copy is furnished to the author for non-commercial research and education use, including for instruction at the author's institution, sharing with colleagues and providing to institution administration.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



New TTF and bis-TTF containing thiophene units: Electrical properties of the resulting salts

Tahar Abbaz^{a,b}, Abdel-K. Gouasmia^{a,b}, Hideki Fujiwara^c, Takashi Hiraoka^c,
Toyonari Sugimoto^c, Marc Taillefer^{a,*}, Jean-M. Fabre^{a,*}

^a Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, AM₂N, ENSCM, 8 rue de l'école normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France

^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques, Centre Universitaire de Tébessa, route de Constantine, Tébessa, Algeria

^c Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, 1-2 Gakuen-cho, Sakai 599-8570, Japan

Received 8 March 2007; accepted 7 May 2007

Available online 13 July 2007

Abstract

Series of new TTF and bis-TTF containing a thiophene ring as a substituent or as a spacer group were prepared by using a palladium-catalyzed cross-coupling reaction from tributylstannyl–trimethyltetrafulvalene (tMeTTF–SnBu₃) and different halogeno and dihalogenothiophene derivatives. The reducing power of each new precursor was determined by cyclic voltammetry. Radical cations salts and charge transfer complexes of the donors with TCNQ were prepared and characterized. The electrical conductivity of these materials was measured and discussed in terms of (electronic) structure.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Tetrathiafulvalene; Thiophene; Radical cation; Conductivity; Electrochemistry

1. Introduction

For 35 years, the tetrathiafulvalene (TTF) and its derivatives have been intensely studied because of their abilities to form organic metals and superconducting solids [1,2] together with, to date, many other materials exhibiting a great variety of physical properties [3]. During the last decade, a particular attention has been devoted to the design of TTF donors involving a π -extended system [2,4] known to stabilize the metallic state of the resulting conducting salts by reducing on-site Coulombic repulsion and increasing dimensionality [2,5]. TTF derivatives incorporating aromatic substituents [6,7] and dimeric TTFs linked by different aromatic conjugated spacers [8,9] were successfully used to form highly conducting salts [10,11].

Thus, in order to develop new series of donors for two-dimensional metals in particular, we have synthesized several original TTF and bis-TTF containing thiophene units as substituent or as conjugated spacer. We report here the synthesis,

the electrochemical properties of such compounds and finally the electrical conductivity of some of their radical cation salts and charge transfer complexes.

2. Results and discussion

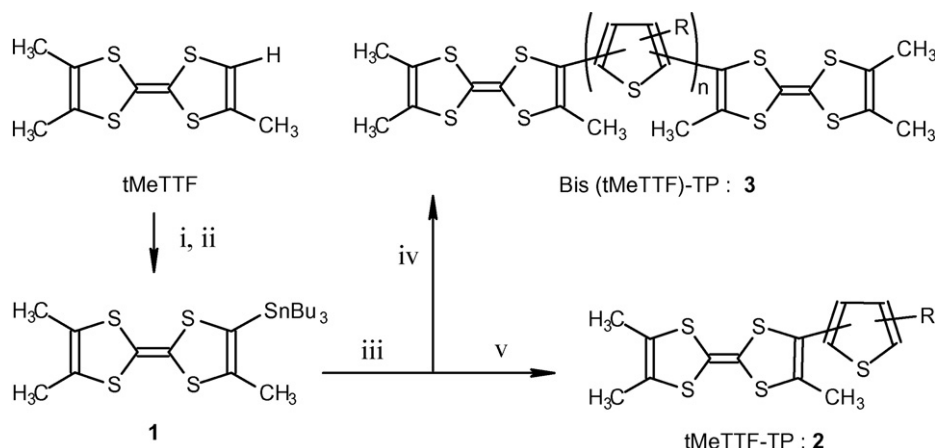
2.1. Synthesis

The synthesis of the electron donors of TTF **2** and bis-TTF **3** types (Scheme 1) was carried out using a palladium-catalyzed cross-coupling reaction involving various bromo or dibromothiophene and the tributylstannyl–trimethyltetrafulvalene **1** (tMeTTF–SnBu₃). The latter was previously synthesized in 79% yield [6] by using lithiation of trimethyltetrafulvalene (tMeTTF) [12] followed by treatment with tributyltin chloride.

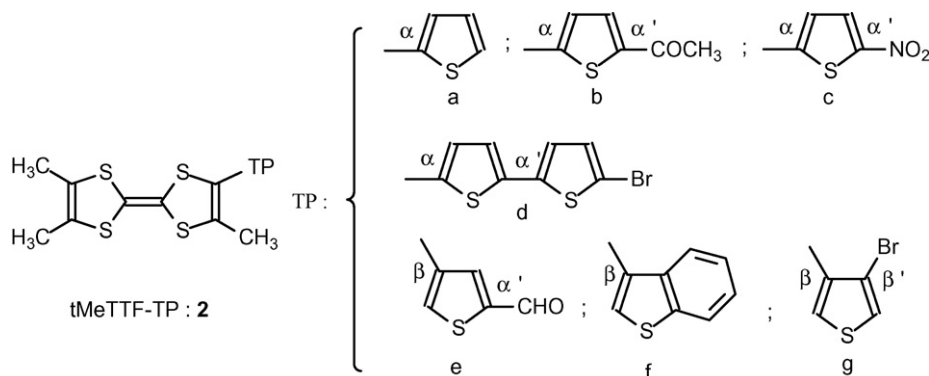
Following the above general procedure a series of new trimethyltetrafulvalenylthiophene (tMeTTF-TP) **2a–g** was prepared and characterized (Scheme 2). All the compounds show a direct covalent bond between the tMeTTF unit and the α position (**2a–d**) or the β one (**2e–g**) of the thiophene moiety.

* Corresponding authors. Tel.: +33 467144352; fax: +33 467144319.

E-mail addresses: marc.taillefer@enscm.fr (M. Taillefer),
jean-marc.fabre@enscm.fr (J.-M. Fabre).



Scheme 1. Syntheses of several new TTF **2** and bis-TTF **3**, (i) LDA/THF (−78 °C), (ii) ClSnBu_3 (−78 to 25 °C), (iii) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, (iv) dibromothiophenes, (v) bromothiophenes.

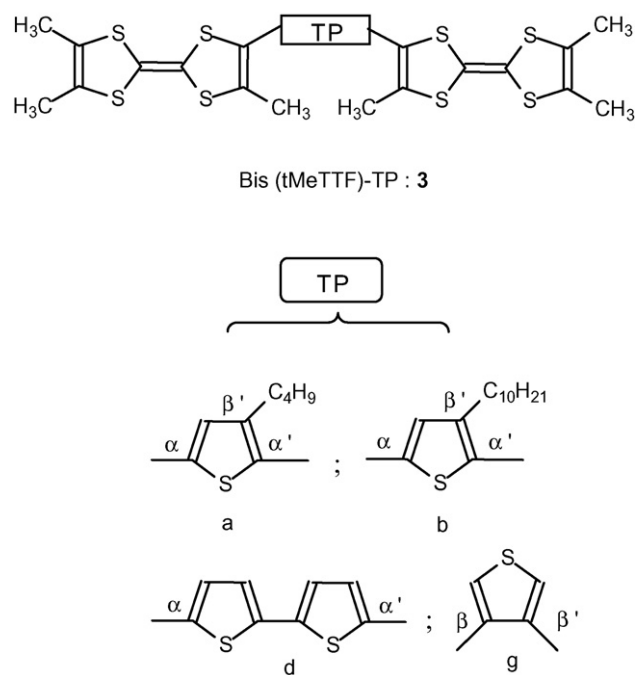


Scheme 2. New TTF **2** obtained.

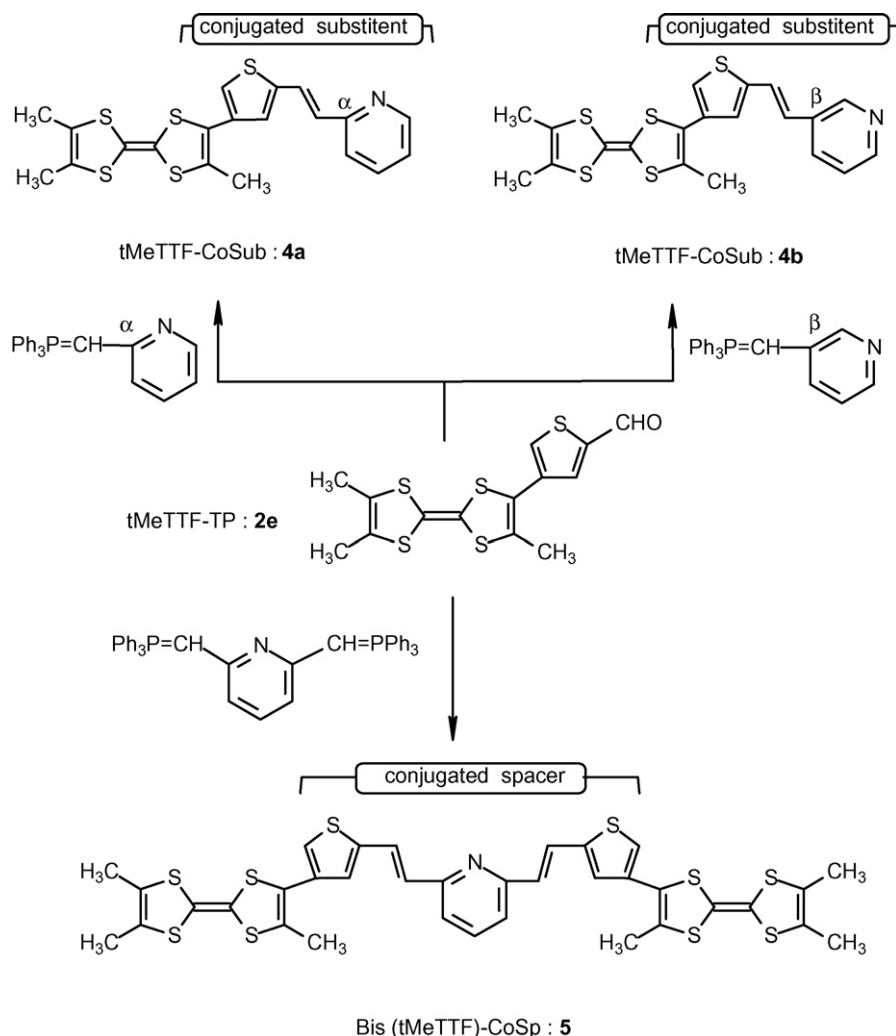
It is worth noting that, in this series, the mono-brominated compounds **2d** (16%) and **2g** (23%) were isolated in low yields because they were obtained as a by-product from reactions leading to the corresponding bis-TTF **3d** and **3g** (Scheme 3). Their formation resulted in fact in an incomplete cross-coupling reaction (single condensation) between the stannylated TTF **1** and, respectively, the 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene and the 3,4-dibromothiophene.

Of course, the main product (or often the exclusive compound) obtained from such palladium-catalyzed double cross-coupling reactions of **1** (2 equiv) with various dibromothiophene and bithiophene (1 equiv) were the corresponding bis-TTFs **3a**, **3b**, **3d**, and **3g** (Scheme 3).

Contrary to insoluble compounds **3d** and **3g** which precipitated in the reaction mixture and were isolated by filtration in 55 and 61% yield, respectively, compounds **3a** and **3b** were found soluble due to the butyl or decyl chain incorporated on the thiophene unit. These compounds were extracted by using dichloromethane and finally purified by column chromatography (SiO_2 , hexane/ CH_2Cl_2 3:1) to give **3a** (42%) and **3b** (24%). In the latter case, the steric hindrance of the long decyl chain can explain the low yield (24%) obtained and can induce a rotation between the rings of the thiophene spacer and those of the tMeTTF units leading to a non-planar molecule **3b**.



Scheme 3. New TTF **3** obtained.



Scheme 4. Syntheses of TTF **4** and **5**.

In order to produce precursors of types **2** and **3** exhibiting an extended π system [13,14] a pyridine ring was incorporated into the tMe-TTF-Thiophene molecule [15,16], either as substituent or as spacer. The corresponding compounds **4a**, **4b** and **5** were synthesized by using a Wittig type condensation [5,8] involving the tMeTTF-thiophenecarboxaldehyde **2e** and an appropriate phosphonium ylide (Scheme 4). The later was generated in situ in refluxing acetonitrile in presence of an excess of triethylamine and of the corresponding phosphonium salt, respectively: the triphenyl(2-pyridylmethyl) phosphonium chloride (one equivalent for **4a**), the triphenyl(3-pyridylmethyl) phosphonium chloride (1 equiv for **4b**) and the triphenyl(2,6-pyridyldimethyl)phosphonium dichloride (0.5 equiv for **5**) (Scheme 4).

According to the NMR coupling constant value found for the vinyl group ($J = 15.75$ Hz) (see below), a trans configuration can be attributed to the isolated compounds **4** and **5**. This configuration is not surprising because it corresponds to a Wittig reaction performed from an ylide of stabilized type.

3. Electrochemical characterization

The redox properties (half-wave potentials $E_{1/2}$) of tMe-TTF and of isolated compounds **2–5** measured by cyclic voltammetry (CV) are shown in Table 1.

As already mentioned in the literature about TTF [17a–d], the introduction on the TTF core of a thiophene ring, through its 2 position, increases slightly the first redox potential of the resulting donor. This is also shown in Table 1 ($\delta E = +38$ mV) by comparing the $E_{1/2}^1$ values of **2a** ($E_{1/2}^1 = 0.365$ V) with that of tMeTTF ($E_{1/2}^1 = 0.327$ V).

Moreover, as expected, higher $E_{1/2}^1$ values versus $E_{1/2}^1(\text{tMeTTF})$ were found when a more and more electron-withdrawing substituent is attached on the five position of the thiophene unit of compounds **2**. This stronger effect is clearly shown (Table 1) in **2d** ($\delta E = +44$ mV), **2b** ($\delta E = +81$ mV) and **2c** ($\delta E = +134$ mV) compounds, which respectively, contain a bromothiophene, an acetyl or a nitro group as an attracting substituent grafted on the thiophene ring. However, as illustrated

Table 1
Half-wave potentials of tMeTTF and of compounds **2–5**^a

Compound	$E_{1/2}^1(\text{V})$	$E_{1/2}^2(\text{V})$	$\Delta E(\text{V}) = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$	$\delta E(\text{mV}) = E_{1/2(2-5)}^1 - E_{1/2(\text{tMeTTF})}^1$
tMeTTF	0.327	0.780	0.453	–
2a	0.365	0.792	0.427	(365 – 327) = 38
2b	0.408	0.800	0.392	(408 – 327) = 81
2c	0.461	0.841	0.380	(461 – 327) = 134
2d	0.371	0.784	0.413	(371 – 327) = 44
2e	0.374	0.773	0.399	(374 – 327) = 47
2f	0.355	0.805	0.450	(355 – 327) = 28
2g	0.352	0.797	0.445	(352 – 327) = 25
3a	0.373	0.790	0.417	(373 – 327) = 46
3b	0.383	0.752	0.369	(383 – 327) = 56
3d	0.394	0.753	0.359	(394 – 327) = 67
3g	0.400	0.740	0.340	(400 – 327) = 73
4a	0.332	0.750	0.418	(332 – 327) = 5
4b	0.329	0.720	0.391	(329 – 327) = 2
5a	0.334	0.730	0.396	(334 – 327) = 7

^a Recorded in TBAP/CH₂Cl₂ (0.1 M) solution on Pt electrodes vs. SCE; scan rate 0.1 V s^{–1}.

by derivatives **2e–g** (Table 1), these effects were found less effective when the tMeTTF is connected to the thiophene ring through the three positions. This is in particular shown in (**2e**) and (**2g**) donors in which the attracting 5-formyl and 4-bromo groups induce a weak shift of the first oxidation potential versus $E_{1/2}^1(\text{tMeTTF})$, to slightly higher values ($\delta E = +47$ mV: **2e** and $\delta E = +25$ mV: **2g**).

In addition to these effects, the difference between the first and second oxidation potentials ($\Delta E = E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2$) of derivatives **2** (Table 1) are found reduced compared with that of tMeTTF ($\Delta E = 0.453$ V). This is ascribed to a decrease in intramolecular Coulombic repulsion between the positive charges created in the oxidised forms of donors **2** (radical cation **2**^{•+} and dication **2**²⁺) which would indicate an extended π -conjugation [4] in these molecules and in the TTF and bis-TTF derivatives **3–5**.

However, as exemplified by compound **2b** (Fig. 1a), the voltammograms of the whole donors **2–5** exhibit two reversible oxidation waves as suggested by the two oxidation peaks of equal area observed on the square wave (SQW) diagram of **2b** (Fig. 1b). This despite a broad, but not split, first oxidation peak was observed in compounds **5**.

In the case of bis-TTFs **3** and **5** this simple two-step oxidation pattern reflected a weak interaction between the two TTF parts of the molecule. This suggest that each TTF moiety acts as an isolated donor unit [18] leading at first to a bis-(radical-cation): (TTF^{•+}-spacer-TTF^{•+}) at $E_{1/2}^1$ and then to a bis-(dication): (TTF²⁺-spacer-TTF²⁺) at $E_{1/2}^2$. Similar results indicating a weak effective conjugation of the two TTF moieties into bis-TTFs containing unsaturated spacers were often observed in the literature [5,8].

It must also be mentioned that, in spite of the expected oxidation peak that was observed at 1.24 V on the voltammogram of the 2-bromothiophene taken as a reference, no such oxidation peak due to the incorporated thiophene unit was observed on the voltammograms of compounds **2–5**. This is valid even when the measurements under identical conditions, were performed, as shown in the case of

2b, from 0 to 2 V (Fig. 1 c) instead of from 0 to 1.5 V (Fig. 1 a).

Finally, all the isolated donors **2–5** present the first oxidation potentials close to that of TTF ($E_{1/2}^1 = 0.376$ V) which, in principle, make them able to be converted into conducting salts [1].

3.1. Synthesis, crystal structure and electrical properties of complexes and salts derived from donors **2–5**: preliminary results

Except in the case of **2c** which was obtained in a too small amount and the failure observed with the bis-TTF **3g** poorly soluble into the different solvents used (acetonitrile and toluene), most of the compounds **2–5** formed charge transfer complexes with TCNQ (tetracyano-*p*-quinodimethane) used as an electron acceptor (A) [1,4]. All the solids were isolated as black powders of variable D–A stoichiometry (calculated from elemental analyses data: Table 2) after cooling the hot acetonitrile solution obtained by mixing equimolar amounts of the donor (D) and of TCNQ (A).

Several radical cation salts involving either a tetrahedral (perchlorate) or an octahedral (hexafluorophosphate) anion were also prepared by using the standard galvanostatic electrocrystallization method [19]. Platinum electrodes, a constant current of 3 μA and appropriate tetrabutylammonium salts in THF were used as an electrolyte. In the case of the FeCl₄ salt of **3d**, an electrochemical oxidation was performed in a chlorobenzene/ethanol (9/1, v/v) solution of **3d** and tetraethylammonium salt of FeCl₄ at 20 °C under a constant current of 0.3 μA . Compounds **2a**, **2d–e**, **3a** and **5a** lead so far to microcrystalline black salts unfortunately not suitable for a structural study by X-ray diffraction except in the case of **3d** (FeCl₄)₂(ethanol) isolated as single crystals.

Crystal structure analysis of the FeCl₄[–] salt of donor **3d** was performed on a tiny single crystal using a Rigaku AFC-8 Mercury CCD diffractometer with a confocal X-ray mirror system. In the unit cell, there are one crystallographically independent donor molecule, two kinds of the FeCl₄[–] ions and

Table 2
m.p. (°C), stoichiometry: D–A (from elemental analysis), electrical conductivity: σ_{RT} (S cm^{−1}) of charge transfer complexes donor-TCNQ (D–A) and radical cation salts donor-perchlorate (or FeCl₄) and donor-hexafluorophosphate (D–A) obtained from donors **2–5**^a

Donor	Donor-TCNQ			Donor-ClO ₄ or FeCl ₄ [*]			Donor-PF ₆		
	m.p.	D–A	(σ_{RT})	m.p.	D–A	(σ_{RT})	m.p.	D–A	(σ_{RT})
2a	212	1–1	5.0×10^{-3}	–	–	–	–	–	–
2c	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2b	217	3–2	7.3×10^{-2}	203	3–2	2.5×10^{-5}	214	–	2.0×10^{-4}
2d	200	2–1	8.5×10^{-3}	198	–	5.2×10^{-6}	205	–	4.0×10^{-6}
2e	226	3–2	9.1×10^{-3}	197	3–2	2.2×10^{-5}	209	–	7.6×10^{-6}
2f	197	1–1	3.6×10^{-2}	–	–	–	–	–	–
2g	194	1–1	7.8×10^{-3}	–	–	–	–	–	–
3a	213	1–1	2.2×10^{-3}	201	–	8.8×10^{-6}	210	–	5.6×10^{-6}
3b	230	1–2	3.1×10^{-3}	–	–	–	–	–	–
3d	283	3–2	8.1×10^{-3}	–	–	–	–	–	–
3d*	–	–	–	>300	1–2 ^b	6×10^{-3}	–	–	–
3g	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4a	207	2–1	2.0×10^{-2}	–	–	–	–	–	–
4b	204	2–1	2.0×10^{-3}	–	–	–	–	–	–
5a	229	3–2	8.1×10^{-3}	207	1–2	1.6×10^{-6}	213	–	3.3×10^{-6}

^a Electrical conductivity measured on compressed pellets by a two-probe technique.

^b Stoichiometry of **3d**(FeCl₄)₂(ethanol) salt determined from the crystal structure data.

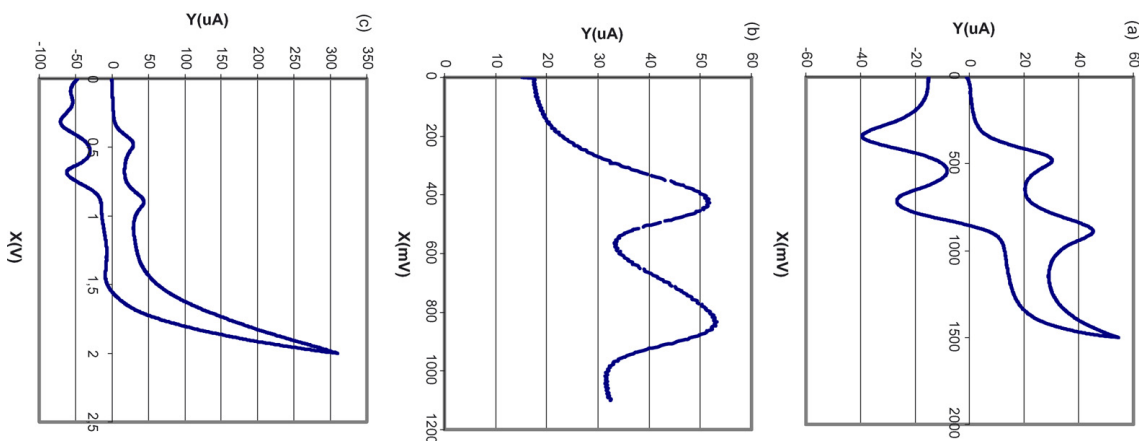


Fig. 1. (a) Voltammogram of **2b**, (b) square wave diagram of **2b**, and (c) voltammogram of **2b** (0–2 V).

one ethanol molecule as an interstitial solvent (Fig. 2a). From this D: A stoichiometry, each of two TTF parts has +1 valence state. As Fig. 2b illustrates, two TTF parts of donor **3d** are almost parallel to each other with small dihedral angle between the TTF planes (<2°), but connect to the bis-thiophene unit with large twisted angles of 24.2° and 16.7°, respectively. The donor

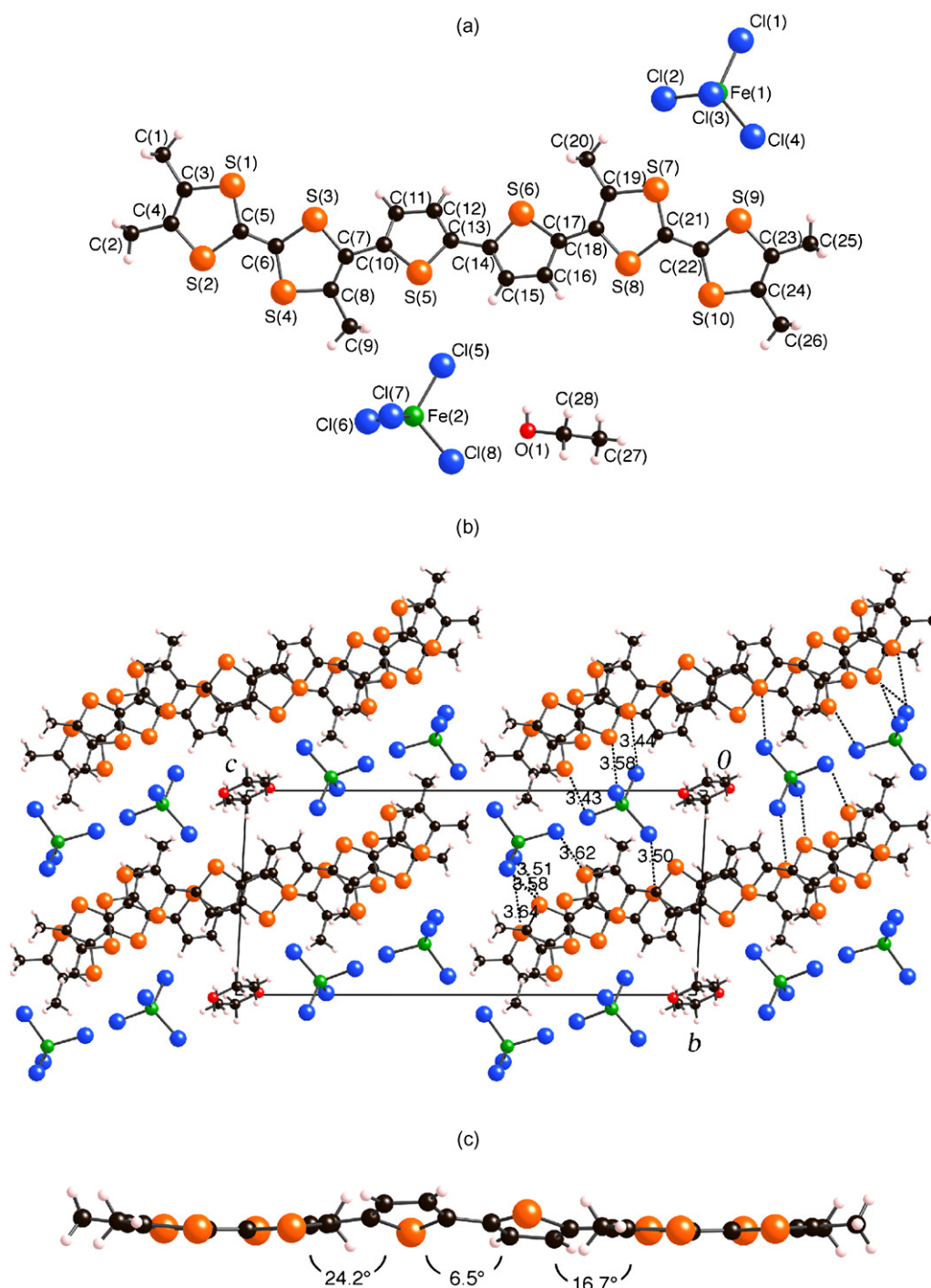


Fig. 2. (a) Crystallographically independent unit in the $3d(FeCl_4)_2(ethanol)$ salt, (b) crystal structure of the $3d(FeCl_4)_2(ethanol)$ salt projected to the bc plane, and (c) side view of the donor molecule $3d$.

molecules form a dimer with a ring-over-ring type eclipsed overlapping mode and construct a one-dimensional stacking structure along the a -axis (see Fig. 2c). The $FeCl_4^-$ ions are located between the columns of donor molecules $3d$ and there are several $S \cdots Cl$ contacts shorter than the sum of the van der Waals radii of S and Cl atoms (3.65 \AA) as shown by the dotted lines in the Fig. 2c, suggesting a strong π - d interaction between the donor molecules and the $FeCl_4^-$ ions in this salt.

The room temperature conductivity of these solids was measured by using a two-probe technique on compressed pellets and on a single crystal in the case of $3d(FeCl_4)_2(ethanol)$. The results obtained are summarized in Table 2.

It is worth noting that, despite a different stoichiometry encountered in $(3d)_3-(TCNQ)_2$ and $(5a)_3-(TCNQ)_2$ on one hand, and $3b-(TCNQ)_2$ on the other hand (Table 2), the electrical conductivity of these complexes is quite similar and found

to be around $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ suggesting similar electronic structure. On the other hand, owing to the two-electron oxidation processes encountered in bis-TTF [8] **3** and **5** (Table 1), the lower value ($\sigma_{\text{RT}}: 1.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) observed in **5a**-(ClO₄)₂ can be explained by the fully oxidized character of the bis-TTF donor into a bis-(radical-cation) **5a**²⁺.

Despite its one-dimensional stacking structure and a strong π – π interaction between the donor molecules and the FeCl₄[–] ions, the salt **3d**-(FeCl₄)₂(ethanol) exhibits a low value of conductivity ($\sigma_{\text{RT}}: 6.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) and a semiconducting behaviour with an activation energy of 0.28 eV. This result can also be due to the 1:2 stoichiometry of this salt and consequently to the +1 valence state of the two TTF units of the donor (**3d**).

In comparison with these complexes involving bis-TTF, the electrical conductivity of salts obtained from mono-TTF **2** and **4** which present two one-electron oxidation processes [20] (Table 1), is also found in the range of 10^{-2} to $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. A result which may account for a mixed valence structure in D₂-TCNQ (with D = **2d**, **4a**, **b**) and D₃-(TCNQ)₂ (with D = **2e**, **b**) complexes in particular. In contrast, the decrease of conductivity ($\sigma_{\text{RT}}: 10^{-5}$ to $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) found in salts D₃-(ClO₄)₂ (with D = **2e**, **b**) and in other isolated salts (Table 2), could indicate a structural disorder in the solid leading to a less effective overlap of the organic cations [1,17a–c].

4. Conclusions

We have developed, as new precursors of organic materials, the synthesis of series of TTF (**2**, **4**) and bis-TTF (**3**, **5**) containing a thiophene ring attached through the 2 or 3 positions to the TTF unit and substituted by different groups. All the precursors can be quite easily oxidized and can lead to charge transfer complexes with TCNQ and radical cations salts exhibiting various stoichiometries. Part of the solids present a fairly high conductivity which can be related to a mixed valence state whatever the conjugation degree of the donor (2 and 3 or 4 and 5), the link position between the TTF and the thiophene moieties or the nature of the thiophene substituents. In the other hand, although they still present a favourable mixed valence state, some other salts and complexes exhibit a much lower conductivity ($\sigma_{\text{RT}}: >10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) which can be explained in terms of irregular arrangements of the TTF units in the solid. In order to confirm such an assessment other experiments under different conditions (current intensity, solvent, donor concentration etc.) are in progress to obtain single crystals of such solids and then to correlate their electrical properties with their crystal structure.

5. Experimental section

5.1. Synthesis of compounds **2** and **3**: general organometallic procedure

5.1.1. Compounds **2**: *t*MeTTF-TP

To a stirred solution of 4,4',5-trimethyl-5'-tributylstannyltetrathiafulvalene **1** (700 mg, 1.30 mmol: 1 equiv) in dry

toluene (30 ml) was added dropwise the bromothiophene derivative (1.30 mmol: 1 equiv) and then tetrakis-triphenylphosphine palladium [Pd(PPh₃)₄] (75 mg, 0.065 mmol: 0.05 equiv). The reaction mixture was refluxed for 60 h under nitrogen and then concentrated in vacuo. The residue was chromatographed on a silica column eluting with hexane-dichloromethane (2:1) to afford the expected compound as a solid.

2a: red powder (33% yield); m.p.: 100 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.97 (6H, s, CH₃); 2.20 (3H, s, CH₃); 7.04 (1H_{thioph.}, d, $J=3.60$ Hz); 7.07 (1H_{thioph.}, t, $J=4.45$ Hz); 7.32 (1H_{thioph.}, d, $J=4.45$ Hz); MS (FAB⁺): 328 (M⁺).

2b: brown-red powder (75% yield); m.p.: 185 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.94 (6H, s, CH₃); 2.16 (3H, s, CH₃); 2.23 (3H, s, COCH₃); 6.99 (1H_{thioph.}, d, $J=4.05$ Hz); 7.57 (1H_{thioph.}, d, $J=4.05$ Hz); MS (FAB⁺): 370 (M⁺).

2c: dark green powder (85% yield); m.p.: 205 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.98 (6H, s, CH₃); 2.29 (3H, s, CH₃); 6.95 (1H_{thioph.}, d, $J=4.32$ Hz); 7.87 (1H_{thioph.}, d, $J=4.32$ Hz); MS (FAB⁺): 373 (M⁺).

2d: red powder (16% yield); m.p.: 175 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.98 (6H, s, CH₃); 2.23 (3H, s, CH₃); 6.92 (1H_{thioph.}, d, $J=3.85$ Hz); 6.95 (1H_{thioph.}, d, $J=3.85$ Hz); 6.99 (1H_{thioph.}, d, $J=3.85$ Hz); 7.03 (1H_{thioph.}, d, $J=3.85$ Hz); MS (FAB⁺): 489 (M⁺).

2e: red powder (62% yield); m.p.: 153 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.96 (6H, s, CH₃); 2.22 (3H, s, CH₃); 7.69 (1H_{thioph.}, s); 7.80 (1H_{thioph.}, s); 9.94 (1H, s: CHO); MS (FAB⁺): 356 (M⁺).

2f: yellow-orange powder (68% yield); m.p.: 135 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.99 (6H, s, CH₃); 2.20 (3H, s, CH₃); 7.41 (1H_{arom.}, t, $J=2.75$ Hz); 7.44 (1H, t, $J=1.90$ Hz); 7.48 (1H_{thioph.}, s); 7.86 (1H_{arom.}, d, $J=9.10$ Hz); 7.90 (1H_{arom.}, d, $J=9.10$ Hz); MS (FAB⁺): 378 (M⁺).

2g: yellow-orange powder (23% yield); m.p.: 144 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.93 (6H, s, CH₃); 1.97 (3H, s, CH₃); 7.33 (1H_{thioph.}, s); 7.36 (1H_{thioph.}, s); MS (FAB⁺): 407 (M⁺).

5.1.2. Compounds **3**: *bis*(*t*MeTTF)-TP

Same experimental procedure as **2** with addition of a dibromothiophene derivative (0.65 mmol: 0.5 equiv).

3a: orange powder (42% yield); m.p.: 190 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 0.94 (3H, t, $J=7.55$ Hz, CH₃); 1.34 (2H, m, $J=7.55$ Hz, CH₂); 1.57 (2H, m, $J=7.55$ Hz, CH₂); 1.95 (12H, s, CH₃); 2.22 (6H, s, CH₃); 2.51 (2H, t, $J=7.55$ Hz, CH₂); 6.86 (1H_{thioph.}, s). MS (FAB⁺): 628 (M⁺).

3b: red powder (24% yield); m.p.: 110 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 0.86 (3H, t, $J=7.45$ Hz, CH₃); 1.24 (16H, m, CH₂); 1.94 (12H, s, CH₃); 2.17 (6H, s, CH₃); 2.46 (2H, t, $J=7.45$ Hz, CH₂); 6.79 (1H_{thioph.}, s). MS (FAB⁺): 712 (M⁺).

3d: brown powder (55% yield); m.p.: 280 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.96 (12H, s, CH₃); 2.23 (6H, s, CH₃); 6.89 (2H_{thioph.}, d, $J=4.00$ Hz); 7.04 (2H_{thioph.}, d, $J=4.00$ Hz). MS (FAB⁺): 654 (M⁺).

3g: orange powder (61% yield); m.p.: 287 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.94 (12H, s, CH₃); 2.00 (6H, s, CH₃); 7.35 (2H_{thioph.}, s). MS (FAB⁺): 572 (M⁺).

5.2. Synthesis of compounds 4 and 5: general Wittig type procedure [5,8]

5.2.1. Compounds 4: *t*MeTTF-CoSub

To a stirred solution of trimethylthiophenecarboxaldehyde-tetrathiafulvalene 2e (200 mg, 0.56 mmol: 1 equiv) and triphenylheteroarylmethylphosphonium chloride (0.62 mmol: 1.1 equiv) in dry acetonitrile (30 mL) was added excess triethylamine (0.79 mL, 5.61 mmol: 10 equiv). The reaction mixture was refluxed for 4h under nitrogen. After cooling, the precipitate was filtered, washed with acetonitrile (2 × 30 mL) and dried to afford the expected solid compound.

4a: red-brown powder (64% yield); m.p.: 154 °C; ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.94 (6H, s, CH_3); 2.10 (3H, s, CH_3); 6.95 ($1\text{H}_{\text{ethylenic}}$, d, $J=15.75$ Hz); 7.13 (1H_{arom} , t, $J=5.95$ Hz); 7.30 (1H_{arom} , d, $J=7.80$ Hz); 7.60 ($1\text{H}_{\text{thioph}}$, s); 7.64 (1H_{arom} , t, $J=7.80$ Hz); 7.64 ($1\text{H}_{\text{thioph}}$, s); 7.66 ($1\text{H}_{\text{ethylenic}}$, d, $J=15.75$ Hz); 8.57 (1H_{arom} , d, $J=4.60$ Hz). MS (FAB^+): 431 (M^+).

4b: orange powder (36% yield); m.p.: 160 °C; ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.94 (6H, s, CH_3); 2.10 (3H, s, CH_3); 6.95 ($1\text{H}_{\text{ethylenic}}$, d, $J=15.75$ Hz); 7.32 (1H_{arom} , d, $J=8.05$ Hz); 7.60 ($1\text{H}_{\text{thioph}}$, s); 7.64 ($1\text{H}_{\text{thioph}}$, s); 7.66 ($1\text{H}_{\text{ethylenic}}$, d, $J=15.75$ Hz); 7.81 (1H_{arom} , t, $J=8.05$ Hz); 8.52 (1H_{arom} , d, $J=4.85$ Hz); 8.70 (1H_{arom} , d, $J=2.10$ Hz). MS (FAB^+): 431 (M^+).

5.2.2. Compounds 5: *bis*(*t*MeTTF)-CoSp

Same experimental process as 2 with addition of triphenyl(2,6-pyridylmethyl)phosphonium chloride (196 mg, 0.280 mmol: 0.5 equiv).

5a: light-brown powder (73% yield); m.p.: 190 °C; ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.94 (12H, s, CH_3); 2.10 (6H, s, CH_3); 6.96 ($2\text{H}_{\text{ethylenic}}$, d, $J=15.75$ Hz); 7.16 (2H_{arom} , d, $J=7.70$ Hz); 7.58 (1H_{arom} , t, $J=7.70$ Hz); 7.60 ($2\text{H}_{\text{thioph}}$, s); 7.64 ($2\text{H}_{\text{thioph}}$, s); 7.80 ($2\text{H}_{\text{ethylenic}}$, d, $J=15.75$ Hz); MS (FAB^+): 783 (M^+).

5.3. X-Ray data collection, structure solution and refinement for $3\text{d}(\text{FeCl}_4)_2(\text{ethanol})$

The X-ray diffraction data were collected at 293 K for a black plate-like single crystal of $3\text{d}(\text{FeCl}_4)_2(\text{ethanol})$ (Crystal dimension: 0.08 mm × 4 mm × 1 mm) on a Rigaku AFC-8 Mercury CCD diffractometer equipped with a confocal X-ray mirror system (Mo $\text{K}\alpha$ radiation: $\lambda=0.71070$ Å). Crystal Data: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{OS}_{10}$, $M=1090.40$, triclinic, $P-1$, $a=7.758(4)$, $b=11.203(5)$, $c=25.120(12)$ Å, $\alpha=86.577(10)$, $\beta=85.200(10)$, $\gamma=84.534(10)^\circ$, $V=2163(2)$ Å³, $Z=2$, $\rho_{\text{calcd}}=1.674$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=16.71$ cm⁻¹. Intensity data were collected to a maximum 2θ value of 55.1°. Of the 48,064 collected reflections, 9771 were unique. An empirical absorption correction was applied which resulted in transmission factors ranging from 0.56 to 1.00. The data were corrected for Lorentz and polarization effects. The structures were solved by direct methods (SIR92 [21]), and expanded (DIRDIF-99 [22]). The non-hydrogen atoms except for those of ethanol molecule included in the crystal were anisotropically refined. The isotropic temperature factors

were used for the atoms of ethanol molecule. Hydrogen atoms were included but not refined. The final cycle of full-matrix least-squares refinement on F was based on 3165 observed reflections [$I>2.50\sigma(I)$] and 456 variable parameters. The final R and R_w were 0.099 and 0.073, respectively. All the calculations were performed using the crystal structure crystallographic software package of the Molecular Structure Corporation [23]. The structure for the crystal of $3\text{d}(\text{FeCl}_4)_2(\text{ethanol})$ has been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre and allocated the deposition number CCDC 634212.

Acknowledgments

This work was achieved in the framework of a “Franco-Algerian Inter-University Cooperation Programme” (PROFAS) with the support of the CMEP, the Algerian Ministry of Education and the French Ministry of Foreign Affairs that we thank warmly. We thank Prof. H. Kobayashi (Institute for Molecular Science, Japan) for the use of a Rigaku AFC-8 Mercury CCD diffractometer.

References

- [1] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.
- [2] J.M. Fabre, J. Solid State Chem. 168 (2002) 367, and references cited therein.
- [3] J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 1372.
- [4] P. Frère, P. Skabara, J. Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 69.
- [5] A. Bitoh, Y. Kohchi, T. Otsubo, F. Ogura, K. Ikeda, *Synth. Met.* 70 (1995) 1123.
- [6] S. Bouguessa, A.K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J.M. Fabre, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 9275.
- [7] R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.* (2000) 737.
- [8] S. Gonzalez, N. Martin, J.L. Segura, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3051.
- [9] (a) M. Iyoda, M. Hasagawa, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Fukami, S. Nagase, G. Yamamoto, *Chem. Lett.* (2001) 1146; (b) M. Iyoda, M. Hasegawa, J. Takano, K. Hara, Y. Kuwatani, *Chem. Lett.* (2002) 590.
- [10] (a) M. Mizutani, K. Tanaka, K. Ikeda, K. Kawabata, *Synth. Met.* 46 (1992) 201; (b) K. Ikeda, K. Kawabata, K. Tanaka, M. Mizutani, *Synth. Met.* 1993 (2007) 55–77.
- [11] K. Kawabata, K. Tanaka, M. Mizutani, N. Mori, *Synth. Met.* 70 (1995) 1141.
- [12] A.J. Moore, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.C. Cole, A.K. Howard, *Synthesis* (1995) 675.
- [13] F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.P. Sutter, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6541.
- [14] J. Nakazaki, M.M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 5027.
- [15] T. Sugimoto, S. Yamaga, M. Nakai, M. Tsujii, H. Nakatsuji, N. Hosoiito, *Chem. Lett.* 1993 (1817).
- [16] S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab, J.M. Fabre, N. J. Chem. 27 (2003) 560.
- [17] (a) M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 158; (b) M. Iyoda, M. Fukuda, S. Sasaki, M. Yoshida, *Synth. Met.* 70 (1995) 1171;

- (c) U. Kux, M. Iyoda, *Synth. Met.* 70 (1995) 1173;
- (d) R. Gomper, J. Hock, *Synth. Met.* 84 (1997) 339.
- [18] L. Zou, W. Xu, X. Shao, D. Zhang, Q. Wang, D. Zhu, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 2157.
- [19] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2440.
- [20] I. Pérez, S.-G. Liu, N. Martin, L.J. Echegoyen, *Org. Chem.* 65 (2000) 3796.
- [21] A. Altomare, M.C. Burla, M. Gamalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidre, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 435, The SIR92 program.
- [22] P.T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W.P. Bosman, D. de Gelder, R. Israel, J.M.M. Smith, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, 1999, The DIRDIF-99 program.
- [23] Crystal Structure, Single Crystal Structure Analysis Software. Version 3.5.1. Molecular Structure Corporation: The Woodlands, TX, 2003.

Characterization of the anion-ordering transition in $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ by x-ray absorption and photoemission spectroscopies

G. Subías

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Departamento de Física de la Materia Condensada,
CSIC-Universidad de Zaragoza, Pza. San Francisco s/n, E-50009 Zaragoza, Spain*

T. Abbaz and J. M. Fabre

Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, AM2N, ENSCM, 8 rue de l'École Normale, F-34296 Montpellier cedex 5, France

J. Fraxedas*

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Spain
(Received 4 May 2007; revised manuscript received 18 June 2007; published 3 August 2007)

We have characterized the electronic structure of single crystals of the organic quasi-one-dimensional salt $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ (TMTTF=tetramethyl-tetrathiafulvalene) by x-ray-absorption near-edge spectroscopy and x-ray photoemission spectroscopy using synchrotron radiation under low-intensity conditions (single-bunch ring operation mode) in order to strongly reduce detrimental beam-induced damage. The observed differences in spectra taken at $T=116$ K and $T=207$ K are ascribed to the anion-ordering transition, which takes place at 155 K. It is proposed that the ordering transition driven by the anions perturbs the structural organization of the organic stacks, increasing the overlap of the π -type orbitals through dimerization.

DOI: 10.1103/PhysRevB.76.085103

PACS number(s): 71.20.-b, 71.30.+h, 78.70.Dm, 79.60.-i

I. INTRODUCTION

The family of the isostructural quasi-one-dimensional organic mixed-valence radical cation salts $(\text{TMTTF})_2X$ and $(\text{TMTSF})_2X$ based on the π donors TMTTF (tetramethyl-tetrathiafulvalene) and TMTSF (tetramethyl-tetraselenafulvalene), where X stands for a monovalent anion (PF_6^- , ClO_4^- , ReO_4^- , etc.), exhibits complex and extremely rich phase diagrams with a variety of ground states (metallic, Mott-Hubbard, spin-Peierls, antiferromagnetic, spin and charge density wave, and superconducting). Such unusual wealth of competing electronic and structural instabilities, which gives rise to a fascinating low-dimensional physics, continues to attract materials chemists and physicists after more than 25 years, these salts, known as the Bechgaard-Fabre salts, becoming intensively studied reference systems.¹⁻⁸

The crystal structure of such salts consists of nearly uniform stacks of TMTTF or TMTSF molecules, aligned along the crystallographic a axis, the conduction axis, ordered in sheets separated by anion sheets, which can be regarded as organic and inorganic superlattices. When grown by constant low dc oxidation of an organic solution of the corresponding neutral donor molecule and tetrabutyl ammonium salt of the anion as electrolyte,⁹ the Bechgaard-Fabre salts crystallize in the triclinic $P\bar{1}$ space group.^{10,11} However, they have been found to order in the monoclinic $C2/c$ space group when prepared under different experimental conditions, i.e., by confined electrocrystallization.¹² Figure 1 shows the room-temperature structure of the triclinic phase of the title compound $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$.¹³

The monovalent anions can be either centrosymmetric or noncentrosymmetric. Those salts with noncentrosymmetric anions, such as, e.g., ClO_4^- and ReO_4^- , exhibit anion ordering below a given temperature. Above the transition tempera-

ture T_{AO} , the anions exhibit random orientations but for sufficiently low temperatures they become ordered. The anion-ordering transition has important consequences on the low-temperature properties and ground states of these materials. When the period along a is doubled, the anion potential can open an energy gap at the Fermi level E_F , thus inducing a metal-insulator transition.¹⁴

TMTTF salts with centrosymmetric anions exhibit charge-ordering phase transitions.^{15,16} In this case no structural modifications have been observed for these salts along the transition, hence deserving the term structureless. Upon charge ordering the electronic equivalence of the TMTTF molecules is removed below a critical temperature, making the charge disproportionate.

Let us now concentrate on the title compound. For $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$, where ReO_4^- has a tetrahedral symmetry, the room-temperature conductivity is about $25 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.^{13,17,18} The temperature dependences of the electrical resistance and of the thermopower show two anomalies near 225 K and 160 K.¹⁹ In addition, the dielectric constant measured at 6.5 GHz presents also two anomalies near the same temperatures.²⁰ The 160 K feature is due to anion ordering, as revealed by x-ray studies, showing a superstructure represented by the reduced wave vector $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, leading to the opening of an energy gap at E_F .²¹ The transition near 225 K is due to charge ordering with a ferroelectric character, as suggested by low-frequency conductivity and dielectric permittivity measurements.^{18,22}

Here we study the electronic structure of triclinic $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ by means of x-ray-absorption near-edge spectroscopy (XANES) and x-ray photoemission spectroscopy (XPS) with synchrotron radiation with special emphasis on the anion-ordering transition. XANES yields information on unoccupied states, and being sensitive to bond-angles, linearly polarized x rays are best suited for molecules pos-

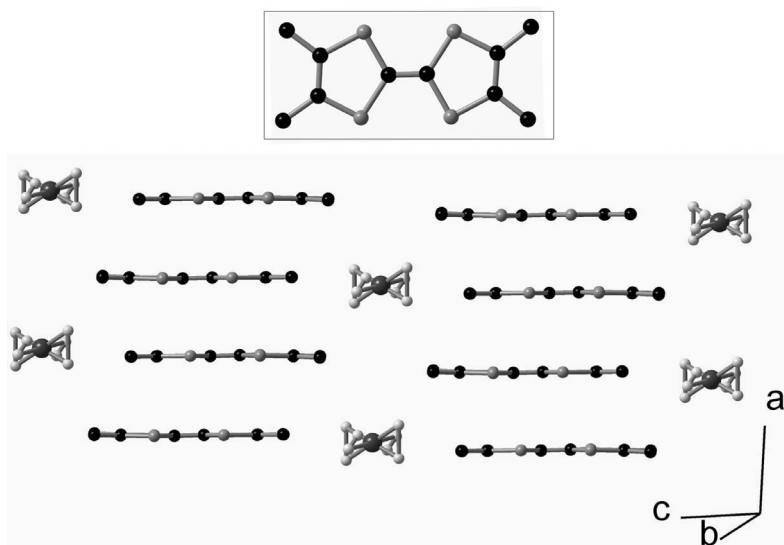


FIG. 1. View of the crystal structure of triclinic $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ at 293 K. C, Re, S, and O atoms are represented by black, dark gray, medium gray, and light gray balls, respectively. H atoms are omitted for clarity. The two disordered positions of the anions are represented. The inset shows a TMTTF molecule along the a axis.

sessing directional bonds. This is best exemplified for π -conjugated molecules lying flat on surfaces. When the electric field vector \mathbf{E} of the synchrotron light is aligned along the surface normal, features due to the out-of-plane π orbitals (antisymmetric with respect to the molecular plane) are seen, and when \mathbf{E} is parallel to the surface, resonances due to the in-plane σ orbitals (symmetric with respect to the molecular plane) are dominant. By varying the angle between the incident beam and the substrate, the orientation of the molecules can be elucidated.²³ Apart from this purely geometrical constraint, dipolar selection rules also apply. According to these selection rules atomic levels with an orbital quantum number l can be excited only to those levels with $l \pm 1$. Hence s initial states can only be excited to p final states, while from p the achievable final states are s and d .²⁴

Previous XANES measurements on Fabre salts have been focused on the evaluation of charge ordering involving cen-

trosymmetric anions. In the case of $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ XANES experiments involving the S K edge (S $1s$) show no evidence of charge disproportionation larger than 0.5 electrons/molecule, and extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) at the P K edge indicate no displacements of the PF_6 anion larger than 0.05 Å.²⁵ The K edge of sulfur has been used because its energy is very sensitive to the electronic oxidation state of sulfur involved in a molecule.²⁶ In our work we report XANES measurements of the S $2p$ states because XANES features for this L edge are more sensitive to the local bonding configurations than the corresponding K -edge features. Moreover, the unoccupied d -type electronic states can be well resolved, as reported on a previous investigation with the quasi-one-dimensional metal TTF-TCNQ [TTF=tetrathiafulvalene, TCNQ=tetracyanoquinodimethane].²⁷

II. EXPERIMENT

$(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ single crystals were obtained by electrocrystallization carried out in a galvanostatic mode in a two-compartment U-shaped cell equipped with two platinum wires used as electrodes. Typical dimensions of the samples were $5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$. The samples were mounted on OFHC copper sample holders by gluing them with UHV silver epoxy and exposing the (001) face [ab plane], thus with the long axis (a axis) contained in the sampler holder's plane, in order to be able to align the a axis with the linear polarization vector \mathbf{E} with the help of the polar and azimuthal rotations of the manipulator. Special care was taken not to break the crystals when mounting them on the holders due to their brittle nature. The single crystals are very stable both in air and in UHV so that they were measured *as received* in a base pressure in the low 10^{-9} mbar range. The reasons to avoid *in situ* surface preparation are on the one hand the small dimensions and brittle nature of the crystals, which prevents from cleaving the samples in UHV, and on the other hand that they cannot be prepared by traditional techniques such as ion sputtering. The exposed surfaces were indeed contaminated, as observed on the exploratory XPS

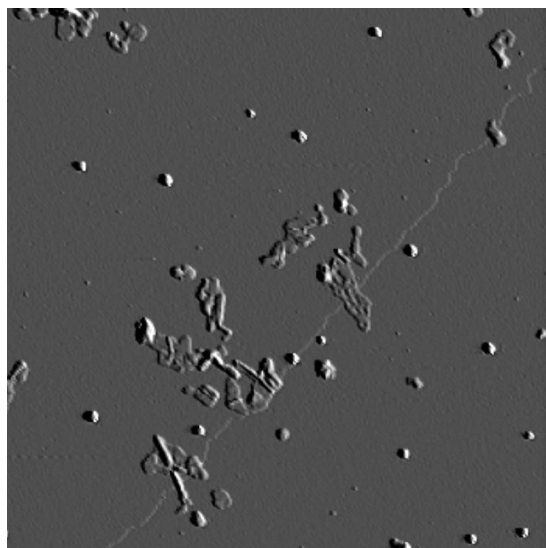


FIG. 2. Amplitude AFM image taken in tapping mode at ambient conditions of a (001) surface of a $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ single crystal. The diagonal line is due to a ≈ 1.3 -nm-high step ($\approx c$). The scale is $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

spectra, but in spite of that they were sufficiently clean and crystalline in order to perform XANES and XPS measurements. In a previous example of TTF-TCNQ the dispersion of the occupied bands near E_F could be obtained in *as received* samples.²⁸ Figure 2 shows a representative atomic force microscopy (AFM) image of the surface. The image evidences that most of the surface is clean. The defects observed are the result of the evaporation of the solvent.²⁹

The XANES measurements were performed at the multiuser stage for angular-resolved photoemission (MUSTANG) endstation (dipole beamline PM3) of the *Berliner Elektronspeicherring für Synchrotronstrahlung* (BESSY) in Berlin, Germany. Since the Bechgaard-Fabre salts are known to be irreversibly damaged upon VUV and x-ray irradiation,^{30,31} we have selected the single-bunch ring operation mode, thus reducing the photon beam intensity. The storage ring operates at 1.7 GeV and the maximum ring current was set to 20 mA during the single-bunch operation. Under these conditions we observed modifications in the spectra after approximately 24 h. On the other hand, the samples were measured always at low temperature, thus further reducing the beam-induced damage, and the radiation was stopped when spectra were not acquired (monochromator setting, change of temperature, etc.). In addition, the samples were cooled slowly ($<1 \text{ K min}^{-1}$) in order to avoid the formation of cracks.³² As a consequence of the chosen low-intensity conditions, the measurements become rather long, implying that the temperature-dependent experiments have to be performed for a few selected temperatures.

The data were acquired in the total electron yield mode. The experimental station is equipped with a Phoibos 150 hemispherical electron analyzer arranged at a fixed angle of 45° with respect to the incident beam and the electrons are detected by an array of nine channel electron multipliers at a fixed kinetic energy in the region of the secondary electron background (10 eV). The information on the spatial distribution of empty states has been obtained from XANES measurements at different angles of incidence, θ , of the x-ray light, performed by rotating the sample and taking advantage of the intrinsic linear polarization of synchrotron radiation. For $\theta=0$ and θ close to 90° , E lies parallel and perpendicular to the crystallographic a axis, respectively.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Let us start with the XANES measurements concerning the organic donor TMTTF. Figure 3 shows the S 2*p* XANES spectra for $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ taken at 207 K and at different angles of incidence. This temperature is above the anion-ordering transition (near 160 K) but below the charge-ordering transition (near 255 K). The signal was normalized to the time-dependent variation of the intensity of synchrotron radiation and, then, to the experimental background measured in the same energy region from a freshly evaporated Ni film. The XANES spectra were finally normalized to the high-energy part of each spectrum for comparison purposes. The spectra exhibit two differentiated regions: a structured (discrete) one below ca. 170 eV photon energy due to

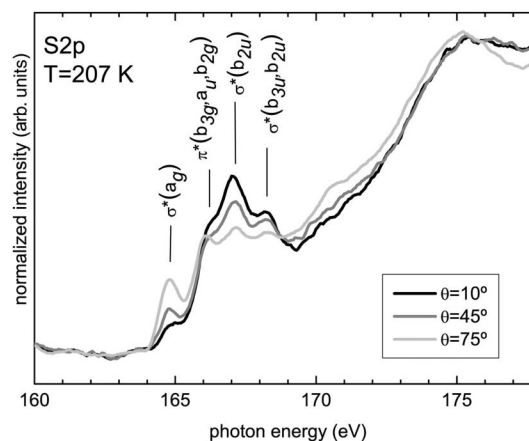


FIG. 3. Normalized S 2*p* XANES spectra for $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ taken at 207 K for $\theta=10^\circ$ (solid black line), 45° (solid gray line) and 75° (solid light gray line).

unoccupied electronic states and an unstructured region above 170 eV associated with a continuum of electronic states. The spectra closely resemble the S 2*p* inelastic electron scattering spectra³³ and the S 2*p* XANES spectra of TTF-TCNQ,²⁷ as might be expected, since TTF is the core of TMTTF and the only difference between TTF and TMTTF is the presence of four methyl groups in the latter, which should have negligible contribution to the DOS.

Let us thus explore the origin of the observed structures below 170 eV. The symmetry labels adopted next are those appropriate for idealized D_{2h} symmetry and are based on a first-principles density functional theory (DFT) calculations performed on TTF-TCNQ²⁷ carried out using the SIESTA code.³⁴ According to such calculations, the C partial density of states (PDOS) is dominated by *p*-type contributions with *s*- and *d*-type contributions being much smaller, in the energy region up approximately 5–6 eV above E_F . However, for the S PDOS the weight of the *d*-type contributions become considerably larger. In fact, the *d* contributions extend over all the energy range of interest so that even if the *p* contributions dominate, there is always some *d* contribution of the appropriate symmetry.

The peak located at ~ 165 eV photon energy originates from the a_g orbital, a σ -type orbital. The main character is C-S antibonding, and this orbital will be labeled as $\sigma^*(a_g)$. The next structure, a shoulder at ~ 166 eV, originates from the contributions of b_{3g} orbitals and from the pair of a_u and b_{2g} orbitals, which are of π type. The associated feature will be labeled as $\pi^*(b_{3g}, a_u, b_{2g})$ and is observed because of its significant *d* character. The next peak, located at ~ 167 eV, is due to b_{2u} orbitals and is another antibonding C-S level and will be labeled $\sigma^*(b_{2u})$. This orbital contains a sizable contribution of the appropriate symmetry-adapted combination of d_{z^2} orbitals of the S atoms. This observation will be important in order to understand the angular dependence of the S 2*p* XANES spectra. The shoulder at ~ 168 eV originates from two orbitals of similar energy in the molecule: the b_{3u} and b_{2u} orbitals. These two orbitals are also C-S antibonding but include also some C-C antibonding character and will be termed as $\sigma^*(b_{3u}, b_{2u})$.

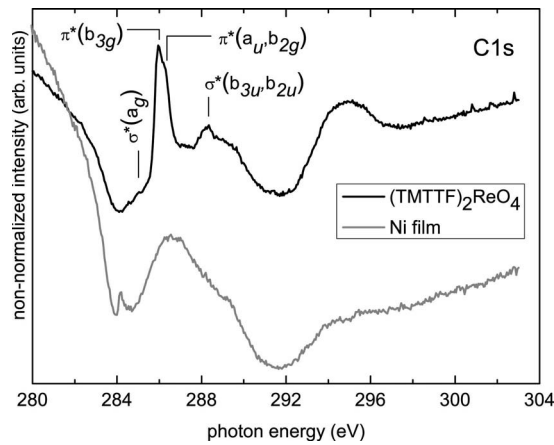


FIG. 4. C 1s XANES spectra of (TMTTF)₂ReO₄ taken at $\theta = 45^\circ$ and 207 K (solid black line) and of a freshly *in situ* grown Ni film (solid gray line).

The most relevant trends in Fig. 3 are the intensity reduction of the $\sigma^*(b_{2u})$ and the increase of $\sigma^*(a_g)$ with increasing θ . According to the geometry and orientation of the TMTTF molecules and their molecular orbitals, the absorption intensity should be maximum for σ -type orbitals when \mathbf{E} coincides with the molecular plane—i.e., for large θ values. This is indeed observed for $\sigma^*(a_g)$ but not for $\sigma^*(b_{2u})$. The reason for this behavior is that, as pointed out earlier, the $\sigma^*(b_{2u})$ feature exhibits a significant d_{z^2} contribution, an orbital pointing perpendicularly to the TMTTF molecular plane. The d_{z^2} contribution to the XANES spectrum should be more evident for lower θ values and should be strongly reduced for large θ values, as experimentally observed. Similarly to the $\sigma^*(b_{2u})$ feature, $\pi(b_{3g}, a_u, b_{2g})$ should decrease at larger θ values because of the orbital distribution. This behavior is not evident from the spectra because of the overlap with $\sigma^*(b_{2u})$ but the intensity ratio between $\pi(b_{3g}, a_u, b_{2g})$ and $\sigma^*(a_g)$ decreases for increasing θ values, as expected.

The C 1s XANES spectra taken at $\theta = 45^\circ$ and measured at 207 K is shown in Fig. 4 (upper part) and compared to the background spectra corresponding to the freshly deposited Ni film (lower part). Both spectra are not normalized. From the comparison it becomes evident that important contributions from different optical components of the beamline, such as monochromator, mirrors, and slits, are at hand and for this reason we have not pursued a more detailed analysis. However, it is still possible to identify in the 284–292 eV energy window of interest specific XANES features related to the molecular orbitals of defined symmetry of the (TMTTF)₂ReO₄ sample, in agreement with those observed in the S 2p spectrum. The most prominent one, a peak centered at about 286 eV, corresponds to the $\pi^*(b_{3g}, a_u, b_{2g})$ orbitals. Note that the peak can be resolved into two contributions: the lower photon energy contribution originates from the b_{3g} orbital and the shoulder at higher photon energy originates from the pair of a_u and b_{2g} orbitals, respectively. The calculated energy separation between a_u , b_{2g} , and b_{3g} for TTF is about 0.4 eV,²⁷ which is of the order of the separation found in the spectrum of Fig. 4. The less prominent feature, centered at 288.2 eV, can be associated with $\sigma^*(b_{3u}, b_{2u})$ orbitals

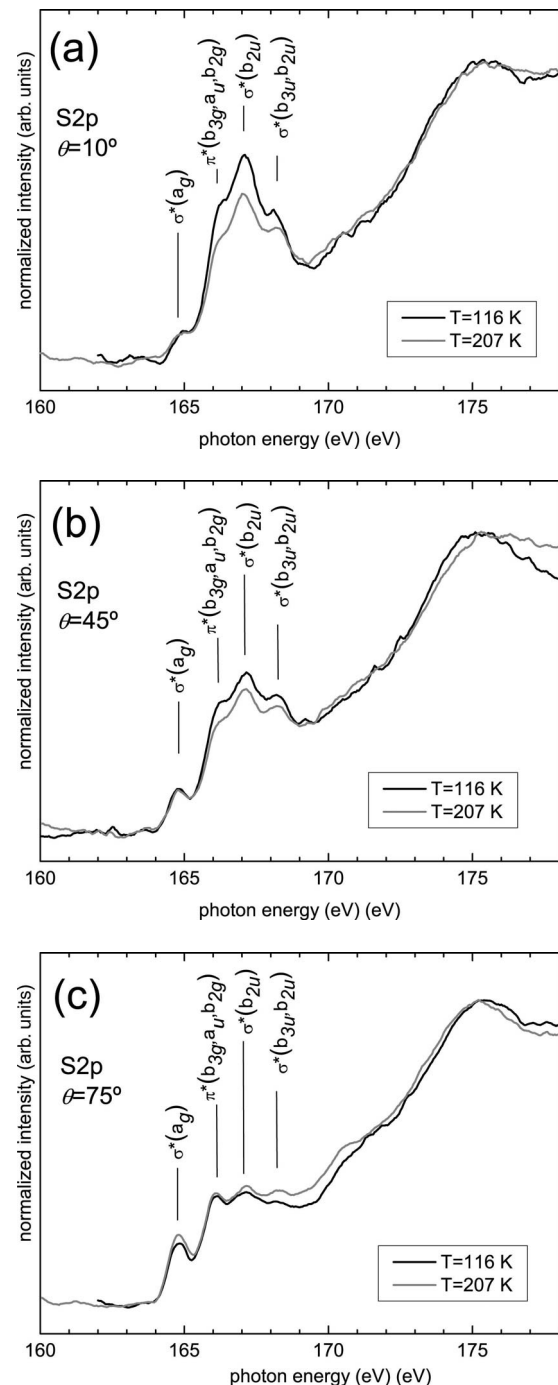


FIG. 5. Normalized S 2p XANES spectra for (a) $\theta = 10^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, and (c) $\theta = 75^\circ$ taken at 116 (solid black line) and 207 K (solid gray line).

and the weak shoulder at 285 eV might be associated with $\sigma^*(a_g)$. Summarizing, both S 2p and C 1s XANES spectra allow us to determine the unoccupied DOS of the organic donor TMTTF.

Figure 5 shows the S 2p XANES spectra represented for (a) $\theta = 10^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, and (c) $\theta = 75^\circ$ at 116 and 207 K. The temperature-dependent spectra reveal that the signal arising from $\sigma^*(a_g)$ is essentially insensitive to anion ordering while the features related to $\sigma^*(b_{2u})$, $\pi(b_{3g}, a_u, b_{2g})$, and $\sigma^*(b_{3u}, b_{2u})$ clearly increase upon undergoing the anion-

ordering transition. This effect is particularly evident for $\theta = 10^\circ$ and to a lesser extent for $\theta = 45^\circ$. Note that for $\theta = 75^\circ$ both spectra are essentially unchanged. This suggests that anion ordering induces a reorganization of the molecular stacks, probably increasing the orbital overlap, since it affects mostly the π -type orbitals. In fact it has been established by means of x-ray diffraction studies that there is an important tetramerization of the TMTTF stacks below the transition temperature.²¹

In order to explore the influence of the transition on the anions, we have measured the O 1s XANES spectra at 116 and 207 K (not shown). In this case both spectra look identical, with two prominent peaks at 530.7 and 532.7 eV, respectively, so that we can conclude in view of the XANES results that the effect is negligible.³⁵

Let us now discuss the high-resolution XPS measurements performed on the (TMTTF)₂ReO₄ samples. Figure 6(a) shows the XPS spectrum of the Re 4f line measured at 207 K with 600-eV photons. A least-squares fit to a function consisting in the product of a Gaussian and Lorentzian functions of the same width (solid line) satisfactorily reproduces the experimental curve (open circles). From the fit an asymmetry parameter $\alpha = 0.10$, a width $W = 0.37$ eV and a Lorentzian-Gaussian mixing ratio $M = 0.72$ are obtained for both Re 4f_{7/2} and Re 4f_{5/2} components. The fact that both spin-orbit components exhibit the same width is associated with the molecular character of the material, also evidenced in the discrete nature of the S 2p and C 1s XANES spectra, since a typical solid-state effect of materials containing 4f elements is an excess broadening of the high-energy spin-orbit component due to Coster-Kronig processes.³⁶ The observed asymmetry cannot be assigned to screening by the conduction electrons of the holes generated during the photoemission process, as those found in inorganic metals and in TTF-TCNQ,³¹ since the data cannot be fitted using a Doniach-Šunjić function. The effect of contaminants should be observed as a component, and not just as an asymmetry, and would evolve with time, a fact that was not observed after more than 24 h. The potential presence of surface core level shifts (0.17 eV as determined in rhenium single crystals³⁷) or any shifts associated to regions with different charging (i.e., separate crystals) should be also seen as components and not as asymmetric lines. On the other hand, the spurious contribution of the Re 5p_{3/2} line can be excluded since it overlaps only slightly in the low binding energy side of the Re 4f_{7/2} line. We believe that the observed asymmetry could be due to the Franck-Condon principle—that is, to inelastic scattering associated with vibrational excitations (phonons).³⁸

In Fig. 6(b) both Re 4f XPS spectra measured at 116 and 207 K are compared, normalized to the peak maximum (Re 4f_{7/2}). The 116-K spectrum has been shifted 0.17 eV towards lower binding energy in order to coincide with the 207-K spectrum. This shift may arise from the opening of an energy gap below the anion-ordering transition.³⁹ We observe, in particular from the difference spectrum (bottom of the figure), that the asymmetry α increases below the transition from 0.10 (207 K) to 0.13 (116 K), a small but reproducible and reversible change. From the difference spectrum a structure at 0.7 eV above the Re 4f_{7/2} peak position is ob-

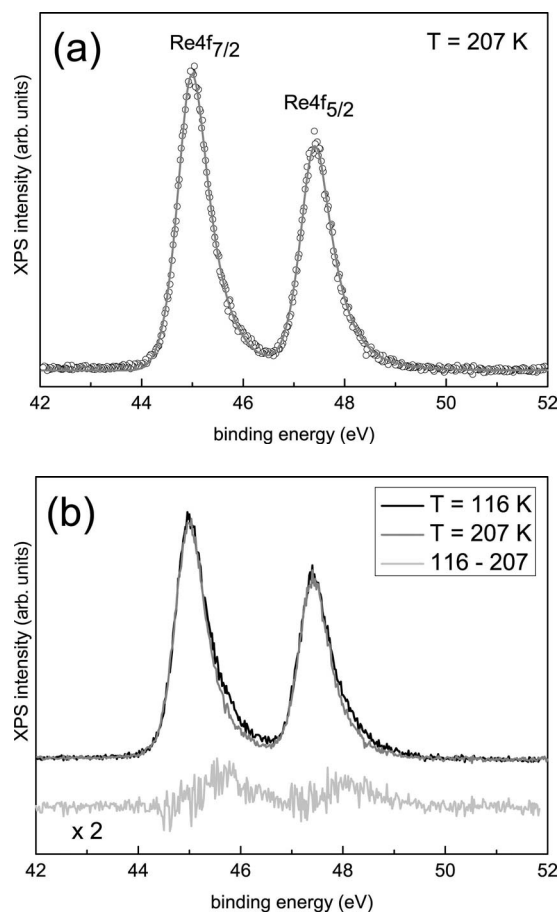


FIG. 6. (a) XPS Re 4f line measured at 207 K with 600 eV photons. The experimental spectrum (open circles) has been fitted to a Gaussian-Lorentzian product function (solid gray line) after a linear background subtraction with the resulting parameters: energy position of the Re 4f_{7/2} line $E = 45.0$ eV, spin-orbit splitting $S = 2.42$ eV, branching ratio $B = 0.75$, asymmetry parameter $\alpha = 0.10$, peak width $W = 0.37$, and Lorentzian-Gaussian mixing ratio $M = 0.72$. (b) Comparison of the XPS lines taken at 116 (solid black line) and 207 K (solid gray line). The fit parameters for the 116 K spectrum are $E = 45.17$ eV, $S = 2.42$ eV, $B = 0.75$, $\alpha = 0.13$, $W = 0.38$, and $M = 0.79$. The difference spectrum is shown at the bottom (solid light gray line).

tained. This value seems too large to be assigned to the anion-ordering derived gap, i.e., through a shake-up satellite. The expected energy gap lies in the 0.1–0.2 eV range,¹⁸ so that the 0.7 eV carries more information than the expected gap opening. The observed peaks shapes are reversible: when the temperature is increased up to 207 K, the initial spectrum is restored, so that we can eliminate any contribution from surface contaminants. In addition, charging can be excluded as the origin of the observed increase in asymmetry since the widths of the peaks remain essentially identical [compare in Fig. 6(b) the low binding energy sides of both 4f components at both temperatures]. On the other hand, such an increase in asymmetry cannot be due to the Franck-Condon principle, since the asymmetry increases at lower temperature, where the number of excited phonons is smaller.

Thus, the increase in asymmetry for $T < T_{AO}$ is associated with the anion-ordering transition, and it has to be related to small displacements and/or deformations of the perrenate tetrahedra, as previously suggested,²¹ which are undetected with the O 1s XANES signals.

IV. CONCLUSIONS

We have experimentally characterized the electronic structure of (TMTTF)₂ReO₄ by means of XANES and XPS in order to investigate the driving mechanism of the anion-ordering transition.

(i) Angular-dependent S 2*p* and C 1*s* XANES measurements allow us to assign experimental observed features to molecular orbitals of specific energy and symmetry. The unoccupied electronic levels closely resemble those previously reported for charged TTF in TTF-TCNQ.

(ii) Temperature-dependent S 2*p* XANES spectra show an increase in the intensity mostly for features associated with π -type or d_{z^2} orbitals (i.e., perpendicular to the TMTTF molecular plane) upon undergoing the anion-ordering transition associated to an increase in orbital overlap.

(iii) No relevant changes are detected in the O 1*s* XANES spectra across the anion-ordering transition.

(iv) A small but reproducible increase in the asymmetry of the Re 4*f* XPS spectra is observed at temperatures below the AO transition, which we ascribe to small displacements and/or deformations of the ReO₄[−] tetrahedra.

Our results confirm the displacive character of the (TMTTF)₂ReO₄ anion-ordering transition as previously pointed out by Parkin, Mayerle, and Engler.²¹

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to BESSY for granting beam time and to the BESSY staff for support during the experiment. We thank G. N. Gavrila for technical assistance with the MUSTANG endstation (Grant No. BMBF 05 KS40C1/3). We acknowledge the support through the EC under IA-SFS Contract No. RII 3-CT-2004-506008. Thanks are also due to the former Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain, for financial support through Projects No. TIC2002-04280-C03-03 and No. MAT05-04562 and to the Diputación General de Aragón (CAMRADS project).

*Present address: Centre d' Investigació en Nanociència i Nanotecnologia (CIN2-CSIC), Edifici CM-7, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Spain.

¹D. Jérôme, *Science* **252**, 1509 (1990).

²F. Mila and K. Penc, *Synth. Met.* **70**, 997 (1995).

³C. Bourbonnais and D. Jérôme, *Science* **281**, 1155 (1998).

⁴T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors* (Springer, Berlin, 1998).

⁵M. Dumm, A. Loidl, B. W. Fravel, K. P. Starkey, L. K. Montgomery, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* **61**, 511 (2000).

⁶P. Auban-Senzier and D. Jérôme, *Synth. Met.* **133-134**, 1 (2003).

⁷T. Giamarchi, *Quantum Physics in One Dimension* (Oxford University Press, Oxford, 2004).

⁸J. Fraxedas, *Molecular Organic Materials: From Molecules to Crystalline Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2006).

⁹P. Batail, K. Boubekur, M. Fourmigué, and J.-C. P. Gabriel, *Chem. Mater.* **10**, 3005 (1998).

¹⁰K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, and N. Thorup, *Solid State Commun.* **33**, 1119 (1980).

¹¹B. Liautard, S. Peytavin, G. Brun, D. Chasseau, J. M. Fabre, and L. Giral, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **40**, 1023 (1984).

¹²S. Perruchas, J. Fraxedas, E. Canadell, P. Auban-Senzier, and P. Batail, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 209 (2005).

¹³H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2025 (1984).

¹⁴R. Moret and J. P. Pouget, in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, edited by J. Rouxel (Reidel, Dordrecht, 1986).

¹⁵F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, and J. M. Fabre, *Phys. Rev. B* **62**, 1753 (2000).

¹⁶D. S. Chow, F. Zamborszky, B. Alavi, D. J. Tantillo, A. Baur, C.

A. Merlic, and S. E. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1698 (2000).

¹⁷C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, and J. M. Fabre, *J. Phys. (Paris)* **43**, 1059 (1982).

¹⁸F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, and J. M. Fabre, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L717 (2001).

¹⁹C. Coulon, S. S. P. Parkin, and R. Laversanne, *Phys. Rev. B* **31**, 3583 (1985).

²⁰H. H. S. Javadi, R. Laversanne, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **37**, 4280 (1988).

²¹S. S. P. Parkin, J. J. Mayerle, and E. M. Engler, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **44**, C3-1105 (1983).

²²T. Nakamura, T. Hara, and K. Furukawa, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 629 (2006).

²³J. Taborski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann, and E. Umbach, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **75**, 129 (1995).

²⁴A. M. Bradshaw and N. V. Richardson, *Pure Appl. Chem.* **68**, 457 (1996).

²⁵S. Ravy, P. Foury-Leylekian, D. Le Bolloc'h, J.-P. Pouget, J. M. Fabre, R. J. Prado, and P. Lagarde, *J. Phys. IV* **114**, 81 (2004).

²⁶G. N. George and M. L. Gorbaty, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3182 (1989).

²⁷J. Fraxedas, Y. J. Lee, I. Jiménez, R. Gago, R. M. Nieminen, P. Ordejón, and E. Canadell, *Phys. Rev. B* **68**, 195115 (2003).

²⁸C. Rojas, J. Caro, M. Grioni, and J. Fraxedas, *Surf. Sci.* **482-485**, 546 (2001).

²⁹J. Fraxedas, A. Verdager, F. Sanz, S. Baudron, and P. Batail, *Surf. Sci.* **588**, 41 (2005).

³⁰F. Zwick, S. Brown, G. Margaritondo, C. Merlic, M. Onellion, J. Voit, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3982 (1997).

³¹M. Sing, U. Schwingenschlogl, R. Claessen, M. Dressel, and C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **67**, 125402 (2003).

³²The cooling rate is a very important factor when determining the transport properties of Bechgaard-Fabre salts and in general of

- molecular organic materials. In the case of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ single crystals the electrical conductivity increases below 24 K with the onset of anion-ordering when slowly cooled (about 0.1 K min^{-1}) and superconductivity appears at 1.2 K upon further cooling (*R* state). However, for rapid cooling ($>50 \text{ K min}^{-1}$) the crystals exhibit a metal-insulator transition below 6 K (*Q* state). For details see, e.g., T. Takahashi, D. Jérôme, and K. Bechgaard, *J. Phys. (France) Lett.* **43**, L565 (1982); H. Schwenk, K. Andres, and F. Wudl, *Phys. Rev. B* **29**, 500 (1984).
- ³³J. J. Ritsko, N. O. Lipari, P. C. Gibbons, and S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1068 (1976).
- ³⁴J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- ³⁵No changes could be detected on preliminary F *1s* XANES measurements performed on single crystals of $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ across the charge-ordering transition under similar experimental conditions.
- ³⁶R. Nyholm and N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **36**, 20 (1987).
- ³⁷A. S. Y. Chan, G. K. Wertheim, H. Wang, M. D. Ulrich, J. E. Rowe, and T. E. Madey, *Phys. Rev. B* **72**, 035442 (2005).
- ³⁸A. S. Coolidge, H. M. James, and R. D. Present, *J. Chem. Phys.* **4**, 193 (1936).
- ³⁹The analysis of the S *2p* and O *1s* lines shows that the low-temperature spectra (116 K) are shifted about 0.1 eV toward higher binding energies as compared to the higher-temperature spectra (207 K). However, the uncertainty in the peak position is larger for both lines as compared to the Re *4f* lines since they are broader and in the case of S *2p* they have two signals arising from neutral and charged TMTTF. A detailed discussion on the deconvolution of S *2p* lines from TMTTF-based and dithiolene-based materials can be found in pp. 72–73 of Ref. 8 and in I. Malfant, K. Rivasseau, J. Fraxedas, Ch. Faulmann, D. de Caro, L. Valade, L. Kaboub, Jean-Marc Fabre, and F. Senocq, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5612 (2006).

Quadratic Nonlinear Optical Response in Partially Charged Donor-Substituted Tetrathiafulvalene: From a Computational Investigation to a Rational Synthetic Feasibility

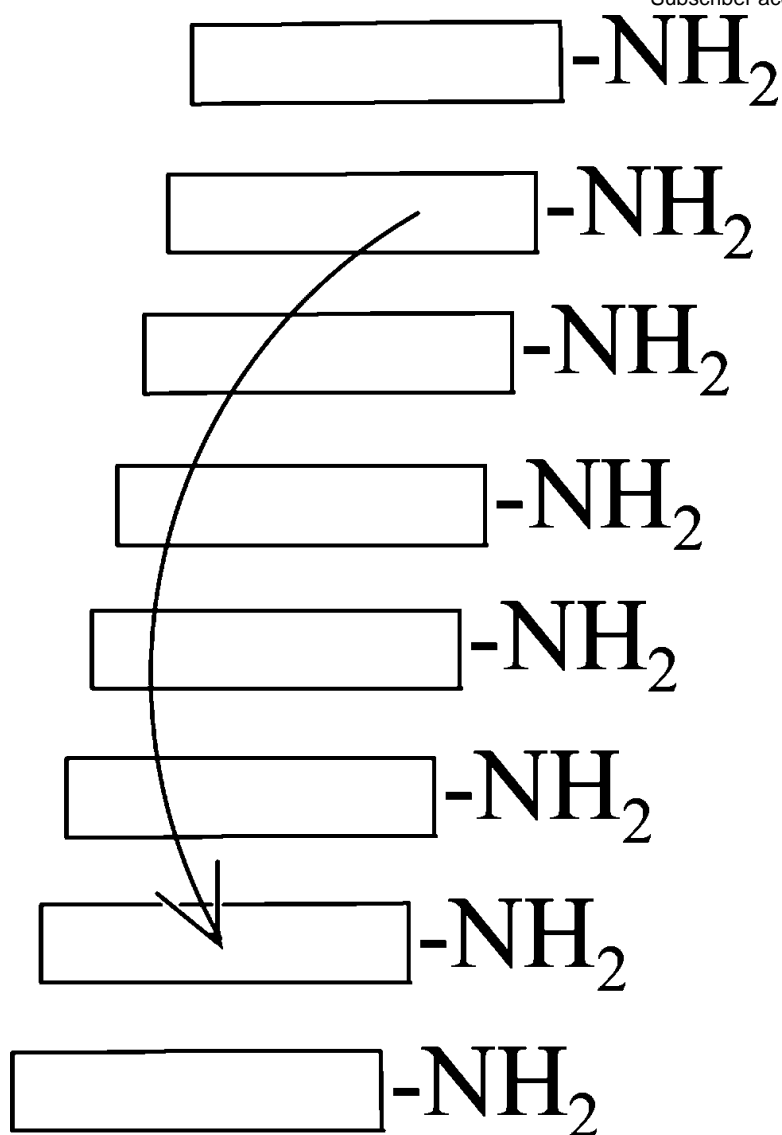
Jean Francois Lamre, Isabelle Malfant, Alix Sournia-Saquet, and Pascal G. LacroixJean Marc Fabre,
Lakhmici Kaboub, and Tahar AbbazAbdel-Krim Gouasmialnge Asselberghs, and Koen Clays

Chem. Mater., **2007**, 19 (4), 805-815 • DOI: 10.1021/cm0623110

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on January 9, 2009



ACS Publications
High quality. High impact.



More About This Article



ACS Publications
High quality. High impact.

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Links to the 2 articles that cite this article, as of the time of this article download
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

[View the Full Text HTML](#)



ACS Publications
High quality. High impact.

Quadratic Nonlinear Optical Response in Partially Charged Donor-Substituted Tetrathiafulvalene: From a Computational Investigation to a Rational Synthetic Feasibility

Jean François Lamère, Isabelle Malfant, Alix Sournia-Saquet, and Pascal G. Lacroix*

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

Jean Marc Fabre, Lakhémici Kaboub, and Tahar Abbaz

Laboratoire de Chimie Organique: Hétérochimie et Matériaux Organiques, UMR 5076, ENSCM 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier cedex 5, France

Abdel-Krim Gouasmia

Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques, Centre universitaire de Tebessa, Route de Constantine, 12000 Tebessa, Algeria

Inge Asselberghs and Koen Clays

Department of Chemistry, University of Leuven, Celestijnenlaan 200D, 3001 Leuven, Belgium

Received September 27, 2006. Revised Manuscript Received November 16, 2006

A computational (ZINDO) investigation is employed to estimate the molecular hyperpolarizability (β) of a [(TTF–NH₂)₈] (TTF = tetrathiafulvalene) octameric stack at various fractional ($0 < \rho < 1$) oxidation states of TTF ^{ρ +}. While the neutral [(TTF–NH₂)₈] octamer exhibits a modest (7.6×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹) static β_0 value, in relation to a nearly centrosymmetric electronic structure, the formal (TTF–NH₂)^{0.25+} oxidation state leads to a giant ($\beta_0 = 3891 \times 10^{-30}$ cm⁵ esu⁻¹ per octamer) NLO response. This effect is related to the appearance of an extremely intense HOMO → LUMO-based low-lying transition, occurring at 1260 nm upon fractional oxidation, thus providing new and unexpected interest in TTF-donor substituted molecules. To illustrate the chemical feasibility of such species, two kinds of derivatives are synthesized: a TTF-dimethylaniline (**TTF-DMA**) by using in particular a Suzuki cross-coupling reaction between iodo-TTF and *p*-dimethylaminophenylboronic acid and a TTF-vinyldimethylaniline (**TTF-VDMA**) by a Wittig-type condensation notably between TTF-carboxaldehyde and *p*-(dimethylamino)benzyltriphenylphosphonium bromide. Their NLO response, evaluated at 1.064 μ m by the Hyper Raleigh Scattering technique, leads to β values around 240×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹, in both cases. Additionally, these monomeric species are observed to exhibit very strong multiphoton fluorescence in solution after one electron oxidation. Different routes are discussed toward a possible engineering of TTF-donor based chromophores into oligomeric stacks in the solid state.

Introduction

The last few decades have witnessed a growing interest for molecular materials and have led to the design of intriguing new magnets,¹ conductors and superconductors,² photochromic crystals,³ or nonlinear optical (NLO) materials.^{4,5} One reason for this interest is the expectation that, in molecular materials, several electronic behaviors could be combined in a single molecular entity, thus providing a route

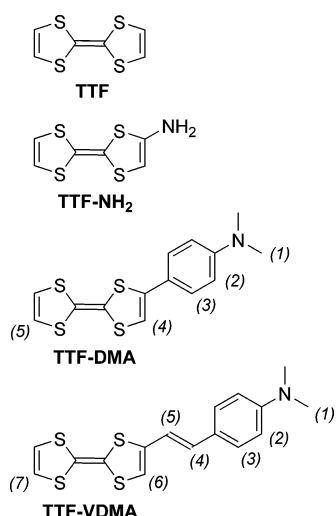
toward advanced functionalized materials with switchable properties or hybrid magnetic-conducting-optical electronic capabilities.⁶

In the search toward multiproperty molecular materials, the question of what properties to combine and how is the first one to address. For instance, providing a simple rationale for linking nonlinear optics and magnetism is hampered by the fact that NLO materials are traditionally regarded within the framework of dielectrics subjected to intense electric fields (dipole approximation). Therefore, the molecular hyperpolarizability (β) is assumed not to depend on any magnetic stimulus.⁷ Indeed, only few reports have focused on nonlinear optics in paramagnetic species,^{8,9} or in magnetized media.¹⁰ By contrast, NLO properties and electron

- (1) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, 1993. Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385.
- (2) See for example: Special Issue on Molecular Conductors. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5* (10).
- (3) Photochromism: Memories and Switches, a special issue of *Chem. Rev.* **2000**, *100* (May).
- (4) Optical Nonlinearity in Chemistry, a special issue of *Chem. Rev.* **1994**, *94* (Jan).
- (5) (a) *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*; Zyss, J., Ed.; Academic Press: Boston, 1994. (b) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S., Miyata, S., Eds; CRC Press: New York, 1997.

- (6) (a) Lacroix, P. G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3495. (b) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Matouzenko, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353.
- (7) Prasad, P. N.; Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*; J. Wiley: New York, 1991; pp 8–34.

Scheme 1



conduction seem to be naturally related, as both behaviors are based on the same general concept of charge transfer: an intermolecular charge transfer along stacks of ions in the case of conducting materials,¹¹ and an intramolecular (“push–pull”) charge transfer between a donor and an acceptor counterpart in NLO chromophores.¹² The possibility of π -overlaps between the ions could modulate the overall electronic structure, thus providing the link between the properties. Therefore, one may expect that the same “building blocks” could be used for both purposes, depending on their capability to be engineered in a suitable solid-state environment.

For example, tetrathiafulvalene (TTF, Scheme 1) has been the basis of various highly conducting charge-transfer complexes, including the first organic conductor in 1973.^{13,14} In these systems, TTF acts as an electron donor, in relation to its capability to be reversibly oxidized into a radical cation.^{11,15,16} The possibility of using TTF derivatives in nonlinear optics has first been reported in 1997 by Andreu et al.¹⁷ and has then been reviewed.¹⁸ By contrast versus traditional NLO chromophores, TTF-based materials possess several additional properties, which have deserved very limited attention, in a perspective of nonlinear optics: (i) first, the crystal structures reveal a trend for highly overlapping TTF species with potential “through space” charge

transfers, a possibility which has previously been envisioned for providing new NLO capabilities.^{19–21} (ii) Then, TTF units are frequently observed to carry formal ($0 < \rho < 1$) fractional charge, in the solid state. From a theoretical point of view, this should allow access to a relationship between β and ρ , an intriguing issue which, up to now, has never been addressed. Furthermore, fractional charge transfers usually imply enhanced charge delocalizations, and one may expect this situation to lead to NLO responses of greater magnitude than those of the traditional ($\rho = 0$, and 1) situations. These considerations illustrate the fact that TTF-based chromophores could provide NLO materials of much greater electronic capabilities than those of the standard donor–acceptor substituted stilbenes widely investigated during the 1980s and 1990s.^{4,5}

Following this initial idea, we have been interested in a computational investigation of the benchmark TTF–NH₂ derivative (Scheme 1). It must be emphasized that this molecule has never been reported either experimentally or theoretically. At this stage, it was selected on the basis of two simple criteria: (i) the formal introduction of two atoms (N and H) provides a modest modification of the TTF shape, which leads to the crude but reasonable starting assumption that the intermolecular interactions in TTF–NH₂ stacks should be reminiscent of those observed in TTF-based crystal structures, where the S···S contacts are dominant. (ii) NH₂ as well as TTF exhibits donor capabilities. Therefore, TTF–NH₂ should not be subjected to sizable charge-transfer processes upon electron excitation and should possess very modest NLO capabilities in its neutral form, thus allowing β to be directly related to ρ , after partial oxidation.

The organization of this article is the following: A semiempirical computation of the NLO response of a stack built up from 8 TTF–NH₂ units will first be presented and discussed as a function of the fractional charge to point out that the β optimization is achieved at low oxidation states of the TTF units. Then, the target donor-substituted TTF-dimethylaminoaniline and TTF-vinyl dimethylaniline (**TTF-DMA** and **TTF-VDMA** in Scheme 1) will be presented to illustrate the synthetic feasibility of such donor-substituted species, and their NLO properties will be examined. Finally, the possibilities for designing oligomeric TTF stacks stabilized in the partial oxidation state will be discussed in a perspective of hybrid material combining electron delocalization and NLO response.

Experimental Section

Starting Materials and Equipment. Tributylstannyltetrathiafulvalene **1a**,^{22a} and its methylated derivatives **1b** and **1c**,^{22b,c}

- (8) Di Bella, S.; Fragalà, I.; Ledoux, I.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9481.
- (9) (a) Averseng, F.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Périssé, N.; Lepetit, C.; Nakatani, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3797. (b) Margeat, O.; Lacroix, P. G.; Costes, J. P.; Donnadieu, B.; Lepetit, C.; Nakatani, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4743.
- (10) (a) Lacroix, P. G.; Clément, R.; Nakatani, K.; Zyss, J.; Ledoux, I. *Science* **1994**, *263*, 658. (b) Benard, S.; Yu, P.; Audiere, J. P.; Riviere, E.; Clément, R.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Nakatani, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9444.
- (11) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227.
- (12) Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690.
- (13) Ferraris, J. P.; Cowan, D. O.; Valatka, V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- (14) For a review on highly conducting materials based on TTF, see: Fabre, J. M. *J. Solid. State Chem.* **2002**, *168*, 367 and references therein.
- (15) Kodorkovsky, V.; Becher, J. Y. *Organic Conductors*; Farges, J. P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1994.
- (16) Carcel, C.; Fabre, J. M. *Synth. Met.* **2002**, *130*, 99.
- (17) Andreu, R.; de Lucas, A. I.; Garín, J.; Martín, N.; Orduna, J.; Sanchez, L.; Seoane, C. *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1817.
- (18) Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.

- (19) For an early computational investigation of “through space charge transfer”, see: Di Bella, S.; Fragalà, I.; Ratner, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 682.
- (20) Zyss, J.; Ledoux, I.; Volkov, S.; Cheryak, V.; Mukamel, S.; Bartholomew, G. P.; Bazan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956.
- (21) Lacroix, P. G.; Padilla-Martínez, I. I.; López Sandoval, H.; Nakatani, K. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 542.
- (22) (a) Iyoda, M.; Kuwatani, Y.; Ueno, N.; Oda, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 158. (b) Bouguessa, S.; Gouasmia, A. K.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Fabre, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9275. (c) Iyoda, M.; Fukuda, M.; Sasaki, S.; Yoshida, M. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1171.

iodotetrathiafulvalene **1'**,²³ tetrathiafulvalene-carboxaldehyde **5a**,²⁴ and *p*-(dimethylamino)benzyltriphenylphosphonium bromide²⁵ were prepared as described in the literature. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker AC 250 spectrophotometer. The atom labeling used for the assignment of **TTF-DMA** and **TTF-VDMA** is given in Scheme 1. The chemical shifts δ are in ppm and the coupling constant J in Hz. UV–visible spectra were recorded with a Hewlett-Packard 8452A spectrophotometer. Elemental analyses were performed by the “Service de Microanalyses du Laboratoire de Chimie de Coordination” (Toulouse) with a Perkin-Elmer 2400 Serie II instrument.

Theoretical Methods. The all-valence INDO (intermediate neglect of differential overlap) method,^{26,27} in connection with the sum over state (SOS) formalism,²⁸ was employed for the calculation of the electronic spectra and β_0 , static molecular hyperpolarizabilities of $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]^{q+}$, for $q = 0, 2, 4, 6$, and 8 . The restricted Hartree–Fock (RHF) procedure was employed in all cases. Details for the computationally efficient INDO–SOS-based method for describing molecular optical nonlinearities have been reported elsewhere.²⁹ In the present approach, the monoexcited configuration interaction (MECI) approximation was employed to describe the excited states. The highest 30 occupied orbitals and the lowest 30 unoccupied ones were selected to undergo CI mixing, and the lowest 400 resulting energy transitions were used for the SOS procedure. We have checked that using 400 transitions is sufficient to reach β convergence. All calculations were performed using the INDO/1 Hamiltonian incorporated in the commercially available software package ZINDO.³⁰ The geometry used for the calculations of the $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]$ octamer was built up from the previously reported X-ray structures of TTF-TCNQ.³¹ Additional calculations were performed for various stacking distances (cell parameter $b = 3.819$ Å in the TTF-TCNQ crystal structure) ranging from $b = 3.619$ to $b = 4.019$ Å, to verify that the results are not qualitatively affected by changing the stacking distance. No further optimization of the intermolecular interactions was performed. The $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]$ octamer used in the computational approach is shown in Figure 1. Computed hyperpolarizabilities are static β_0 calculated at zero frequency ($E = 0$, $\lambda = \infty$), in any case. However, they will be simply labeled β , for simplification.

Syntheses. 4a (TTF-DMA) (Scheme 2). (1) *Route a.* To a stirred solution of tributylstannyltetrathiafulvalene **1a** (390 mg, 0.79 mmole, 1.0 equiv) in dry toluene under nitrogen were added 1.1 equiv of 1-bromo-4-(dimethylamino)benzene and tetrakis-triphenylphosphine palladium $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10 mol %). The reaction mixture was refluxed for 72 h under nitrogen and then concentrated in vacuo. The residue was purified by chromatography on silica gel eluting with hexane-dichloromethane (2:1) to provide (12%) the expected **TTF-DMA 4a** as a dark yellow crystalline solid. ¹H NMR (CDCl_3): δ 2.96 (6H, s, H_1); 6.24 (1H, s, H_4); 6.31 (2H, s, H_5 , H_6); 6.65 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H_3); 7.27 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H_2). MS (FAB^+): 323 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_4$ (323.49):

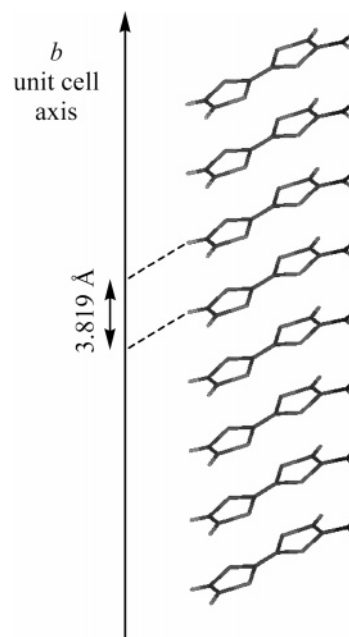


Figure 1. $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]$ octameric entity used for the β_0 calculation.

C, 51.98; H, 4.05; N, 4.33. Found: C, 52.13; H, 3.59; N, 4.24. Single crystals suitable for X-ray diffraction studies were obtained by slow evaporation in acetonitrile.

(2) *Route b.* To a mixture of iodotetrathiafulvalene (**1'**) (286 mg, 0.866 mmol, 1.0 equiv) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10 mol %) in 10 mL of dry toluene under nitrogen was added 4-(dimethylamino)phenylboronic acid (160 mg, 0.96 mmole, 1.1 equiv), followed by a solution of sodium carbonate (183 mg, 1.732 mmole, 2 equiv) in 2 mL of water. After a 72 h reflux at 110 °C, the reaction mixture was cooled down, diluted with CH_2Cl_2 , and washed with brine. The organic phase was separated and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by chromatography, with hexane- CH_2Cl_2 (2:1), affording the desired **TTF-DMA** as a dark yellow crystalline solid (yield: 22%).

4b and 4c (Scheme 2). (1) *Route c: General Procedure for Compounds 2b and 2c.* To a stirred solution of tributylstannyltetrathiafulvalene **1** (1.0 equiv) in dry toluene under nitrogen were added dropwise 1.1 equiv of 1-bromo-4-nitrobenzene and then tetrakis-triphenylphosphine palladium $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.05 equiv). The reaction mixture was refluxed for 60 h under nitrogen and then concentrated in vacuo. The residue was chromatographed on a silica column with hexane-dichloromethane (3:1) to afford the expected compound **2** as a solid.

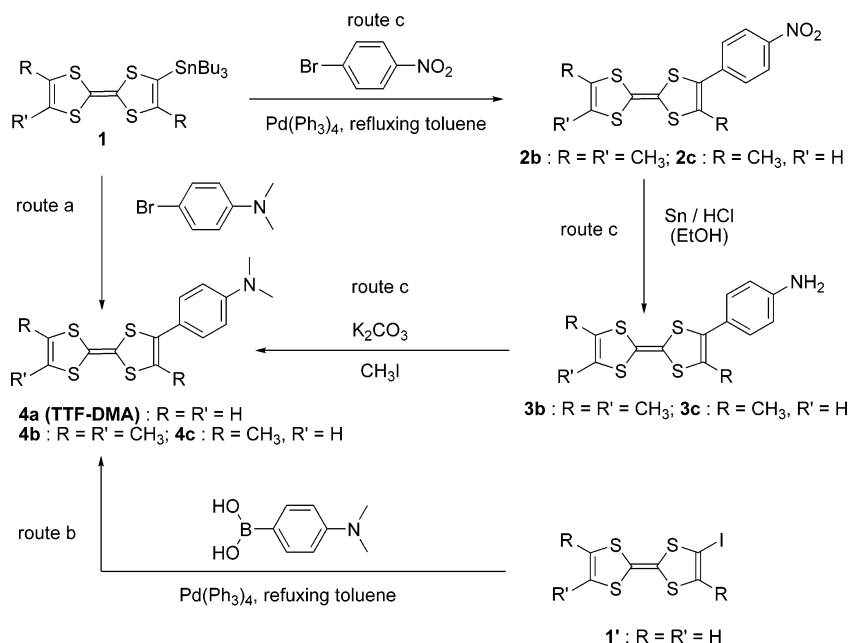
2b: Dark violet powder (98%), mp 168 °C. ¹H NMR (CDCl_3): δ 1.96 (6H, s, 2CH_3); 2.08 (3H, s, CH_3); 7.52 (2H_{arom} , d, $J = 8.82$ Hz); 8.23 (2H_{arom} , d, $J = 8.82$ Hz). MS (FAB^+): 367 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_4$: C, 49.04; H, 3.54; N, 3.81. Found: C, 50.16; H, 3.01; N, 3.12.

2c: Dark violet powder (96%), mp 156 °C. ¹H NMR (CDCl_3): δ 2.08 (3H, s, CH_3); 2.17 (3H, s, CH_3); 5.89 (1H, s, $\text{C}=\text{CH}$); 7.52 (2H_{arom} , d, $J = 8.76$ Hz); 8.24 (2H_{arom} , d, $J = 8.73$ Hz). MS (FAB^+): 353 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_4$: C, 45.59; H, 3.11; N, 3.96. Found: C, 45.32; H, 3.05; N, 4.12.

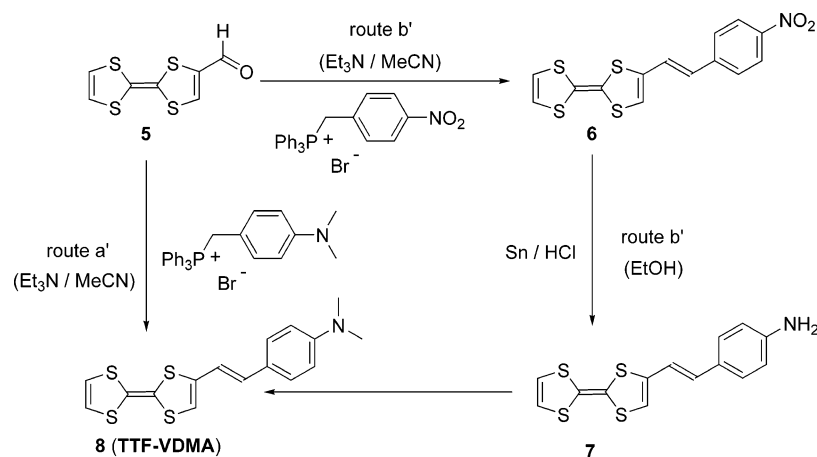
(2) *General Procedure for Compounds 3b and 3c.* A stirred mixture of 4-nitrophenyltetrathiafulvalene **2** (1 equiv), tin (2 equiv), and aqueous solution of HCl (35%) (0.6 mL, 5 equiv) in ethanol (30 mL) was refluxed for 4 h under nitrogen. During this time the initial black solution turned light yellow. The solution was then concentrated in vacuo and treated with an aqueous solution (100

- (23) Wang, C.; Ellern, A.; Khodorkovsky, V.; Bernstein, J.; Becker, J. Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 983.
- (24) Garin, J.; Orduna, J.; Uriel, S.; Moore, A. J.; Bryce, M. R.; Wegener, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K. *Synthesis* **1994**, 489.
- (25) Chou, S. S. P.; Yeh, Y. H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1309.
- (26) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
- (27) (a) Zerner, M.; Loew, G.; Kirchner, R.; Mueller-Westerhoff, U. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 589. (b) Anderson, W. P.; Edwards, D.; Zerner, M. C. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2728.
- (28) Ward, J. F. *Rev. Mod. Phys.* **1965**, 37, 1.
- (29) Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
- (30) ZINDO, release 96.0; Molecular Simulations Inc.: Cambridge, U.K., 1996.
- (31) Kistenmacher, T. J.; Phillips, T. E.; Cowan, D. O. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, 30, 763.

Scheme 2



Scheme 3



mL) of sodium hydroxide (0.1 M) and extracted with ether. The organic phase was washed with water, dried ($MgSO_4$), and concentrated in vacuo. The product was subjected to column chromatography on silica (CH_2Cl_2), affording the expected compound **3** as a powder.

3b: Brown powder (65%), mp 147 °C. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.93 (6H, s, $2CH_3$); 2.15 (3H, s, CH_3); 3.50–3.95 (2H, m, NH_2); 6.63 ($2H_{arom}$, d, $J = 8.46$ Hz); 7.11 ($2H_{arom}$, d, $J = 8.44$ Hz). MS (FAB^+): 337 (M^+). Anal. Calcd for $C_{15}H_{15}NS_4$: C, 53.41; H, 4.45; N, 4.15. Found: C, 53.30; H, 4.24; N, 3.95.

3c: Red brown powder (62%), mp 163 °C. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.95 (3H, s, CH_3); 2.02 (3H, s, CH_3); 3.48–3.85 (2H, m, NH_2); 5.80 (1H, s, $C=CH$); 6.60 ($2H_{arom}$, d, $J = 8.49$ Hz); 7.09 ($2H_{arom}$, d, $J = 8.51$ Hz). MS (FAB^+): 323 (M^+). Anal. Calcd for $C_{14}H_{13}NS_4$: C, 52.01; H, 4.02; N, 4.34. Found: C, 51.28; H, 3.91; N, 4.51.

(3) General Procedure for Compounds **4b** and **4c**. To a stirred solution of 4-aminophenyltetrafulvalene **3** (1 equiv) and of iodomethane (4 equiv) in acetone (15 mL) under nitrogen was added K_2CO_3 (2 equiv). After 4 days of stirring at room temperature, the precipitate obtained was filtered, washed with acetone, and then extracted with CH_2Cl_2 . The organic phase was dried ($MgSO_4$) and concentrated in vacuo, providing the expected compound **4** as a colored powder.

4b: Orange powder (78%), mp 202 °C. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.99 (6H, s, $2CH_3$); 2.09 (3H, s, CH_3); 3.37 (6H, s, NMe_2); 7.71 (2H, d, $J = 8.88$ Hz); 8.07 (2H, d, $J = 8.86$ Hz). MS (FAB^+): 365 (M^+). Anal. Calcd for $C_{17}H_{19}NS_4$: C, 55.89; H, 5.20; N, 3.83. Found: C, 55.12; H, 4.99; N, 3.95.

4c: Red brown powder (74%), mp 181 °C. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.09 (3H, s, CH_3); 2.11 (3H, s, CH_3); 3.37 (6H, s, NMe_2); 5.79 (1H, s, $CH=C$); 7.71 ($2H_{arom}$, d, $J = 8.88$ Hz); 8.07 ($2H_{arom}$, d, $J = 8.96$ Hz). MS (FAB^+): 351 (M^+). Anal. Calcd for $C_{16}H_{17}NS_4$: C, 54.70; H, 4.84; N, 3.99. Found: C, 54.21; H, 4.12; N, 4.08.

8 (TTF-VDMA): 2-(4-dimethylaminophenyl)-1-(tetrafulvalenyl)ethene (Scheme 3). (1) Route a'. To a suspension of *p*-(dimethylamino)benzyltriphenylphosphonium bromide (1.84 g, 3.86 mmol, 3 equiv) and TTF-carboxaldehyde **5** (300 mg, 1.29 mmol, 1 equiv) in 30 mL of dry acetonitrile under nitrogen was added triethylamine (2.16 mL, 12 equiv). The reaction mixture was refluxed for 4 h under nitrogen and then concentrated in vacuo. The residue was purified by chromatography on silica eluting with hexane- CH_2Cl_2 (2:1) to afford the expected compound **TTF-VDMA 8** (44%), as a yellow crystalline solid. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 2.97 (6H, s, H_1); 6.20 (1H, s, H_6); 6.31 (2H, s, H_7, H_8); 6.34 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H_4); 6.66 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H_3); 6.68 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H_5); 7.28 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H_2). MS (FAB^+): 349 (M^+). Anal. Calcd for $C_{16}H_{15}NS_4$ (349.53): C, 54.98; H, 4.33; N,

Table 1. Crystal Data for TTF-DMA and TTF-VDMA

	TTF-DMA	TTF-VDMA
<i>Crystal Data</i>		
chemical formula	C ₁₄ H ₁₃ NS ₄	C ₁₆ H ₁₅ NS ₄
mol.wt.	323.49	349.53
crystal size (mm)	0.05 × 0.25 × 0.3	0.05 × 0.25 × 0.3
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	6.552(2)	6.7577(5)
<i>b</i> (Å)	8.074(2)	7.8823(9)
<i>c</i> (Å)	14.253(7)	15.7512(12)
β (deg)	91.23(5)	93.660(9)
<i>V</i> (Å ³)	753.9(5)	837.30(13)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calc} (Mg/m ³)	1.425	1.386
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0.615	0.559
<i>Data Collection</i>		
temperature (K)	293	293
radiation (Mo K α) (Å)	0.71073	0.71073
scan mode	ϕ	ϕ
θ range (deg)	2.86 < θ < 26.09	2.59 < θ < 26.01
no. of reflections		
measured	7549	8424
unique	2946	3148
<i>Refinement</i>		
refinement on	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
no. of variables	172	218
H-atom treatment	calculated	mixed
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1126	0.0317
w <i>R</i> ₂	0.2619	0.0587
Flack parameter	1.1(6)	0.03(9)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	+0.429	+0.171
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0.344	-0.209
GOF	0.773	0.917

4.01. Found: C, 55.00; H, 3.96; N, 4.97. Single crystals suitable for X-ray diffraction studies were obtained by slow evaporation in acetonitrile.

(2) *Route b'*. Compound **6** was obtained with a trans configuration as described in the literature,³² exhibiting the same physical and spectroscopic characteristics.

Compound **7** was prepared by using the same experimental process as **3b** and **3c** from 1 equiv of 2-(4-nitrophenyl)-1-(tetrathiafulvalenyl)ethene **6**.

7: Light brown powder (65%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 6.25 (2H, s, CH=CH); 6.30 (1H, s, CH=C); 6.52 (1H, d, *J* = 15.45 Hz); 6.63 (2H_{arom}, d, *J* = 8.40 Hz); 7.05 (1H, d, *J* = 15.65 Hz); 7.15 (2H_{arom}, d, *J* = 8.40 Hz). MS (FAB⁺): 321 (M⁺). Anal. Calcd for C₁₄H₁₁NS₄: C, 52.34; H, 3.42. Found: C, 52.15; H, 3.37.

Compound **8** was synthesized by employing the same experimental process as **4b** and **4c** from 1 equiv of 2-(4-aminophenyl)-1-(tetrathiafulvalenyl)ethene **7**. **8**: Yellow powder (65%); same NMR data as described above.

Structure Analysis and Refinement. X-ray data were collected at 293 K for **TTF-DMA** and **TTF-VDMA** on a STOE-IPDS diffractometer with monochromatic Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å). General crystallographic data can be found in Table 1. X-ray structure analysis was performed using the WinGX package.^{33a} SIR 97^{33b} was used for the structure solutions, Shelxl97³⁴ for the refinements, and Cameron³⁵ for the production of the crystal-

lographic illustrations. In **TTF-VDMA**, H atoms belonging to the methyl groups of the amino N and those belonging to one TTF moiety were found by difference Fourier maps and refined (coordinates and isotropic temperature factor). Other H atoms as well as all H atoms in **TTF-DMA** were included with their calculated positions and riding on their adjacent atom. Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-622210 (**TTF-DMA**) and CCDC-622211 (**TTF-VDMA**). Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Electrochemical Studies. Cyclic voltammetry data were recorded in acetonitrile, on an Autolab PGSTAT 100 potentiostat, using a Pt disk (1 mm diameter) as the working electrode, a Pt gauze as the auxiliary electrode, and SCE as the reference electrode. nBu₄BF₄ (0.1 M) was used as the supporting electrolyte (purum electrochemical grade Fluka, purified by sublimation). All voltammetric experiments were performed at ambient temperature in a homemade airtight three-electrode cell connected to a vacuum/argon line. The solutions used for the electrochemical studies are 2.5 × 10⁻⁴ M in TTF species, which allows checking of the UV-visible features in all cases. Prior to measurements, the solutions were deoxygenated via bubbling with argon gas for 15 min and the working electrode was polished with a polishing machine (Presi P230); during experiments, a stream of argon was passed over the solution.

NLO Measurements. The molecular hyperpolarizabilities of **TTF-DMA** and **TTF-VDMA** were estimated by the hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique,³⁶ using a Nd:YAG (Spectra-Physics, GCR 250, 10 ns, 10 Hz) laser. The setup was used as described before,³⁷ and the solvent was acetonitrile. As a reference compound, *p*-nitroaniline was used with a hyperpolarizability β = 29 × 10⁻³⁰ cm⁵ esu⁻¹.³⁸

Due to the long duration of the pulses, there is no direct way to distinguish between the possible broad multiphoton fluorescence (MPF) around the second harmonic wavelength (532 nm) and hyper-Rayleigh scattering signal, centered at exactly 532 nm. To determine if a MPF phenomenon is contributing to the HRS signal, the output 2 ω light intensities were carefully recorded at 520, 532, and 550 nm, assuming that signals at 520 and 550 nm provide the background MPF contribution to the total (HRS + MPF) signal at 532 nm.

We have obtained the oxidized species by both chemical and electrochemical oxidation of the neutral **TTF-DMA** and **TTF-VDMA** derivatives. The compounds were chemically oxidized by addition of an appropriate amount of iodine to the acetonitrile solutions. In a typical procedure, 1 mL of a 1 × 10⁻⁴ M solution of neutral TTF derivative in acetonitrile was mixed with 0.2 mL of a 2.7 × 10⁻³ M solution of iodine and diluted to 10 mL. It was carefully checked that no additional HRS signal is due to the presence of iodine in the pure solvent (acetonitrile). The electrochemical oxidation has been performed as described before.³⁹ Solutions of TTF derivatives (1 × 10⁻⁵ M) in 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile were used. A potential of 0.6 V (vs SCE) was applied in all cases, for 10 min. Counter

(32) Bryce, M. R.; Green, A.; Moore, A. J.; Perepichka, D. F.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Ledoux-Rak, I.; Gonzalez, M.; Martin, N.; Segura, J. L.; Garin, J.; Orduña, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1927.

(33) (a) WINGX, Main Reference, Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837. (b) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

(34) *Shelxl97*; Anorganische Chemie der Universität: Göttingen, Germany, 1998.

(35) Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Pearce, L. J. *Cameron*; Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford: Oxford, England, 1996.

(36) Hendrickx, E.; Clays, K.; Persoons, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 675.

(37) (a) Clays, K.; Persoons, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980. (b) Clays, K.; Persoons, A. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.

(38) Stähelin, M.; Burland, D. M.; Rice, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 245.

(39) Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; McDonagh, A.; Ward, M.; McCleverty, J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 408.

Table 2. ZINDO-Calculated Static Hyperpolarizabilities (β_0 in 10^{-30} cm⁵ esu⁻¹) with Absorption Maxima (λ_{max} in nm) of [(TTF-NH₂)₈]^{q+} Oligomers at Various Formal ($\rho = q/8$) Oxidation States of TTF Units

system	ρ	$\beta_{(0)}$	λ_{max}
[(TTF-NH ₂) ₈] ^{q+}	0	7.6	240
	1/4	3891.4	1256
	1/2	386.5	1302
	3/4	553.5	2653
	1	232.0	658
[(TTF-NH ₂) ₄] ⁴⁺	1	82.0	724
[(TTF-NH ₂) ₂] ²⁺	1	46.0	861
TTF-NH ₂ ^a	0	0.6	251

^a Reference.

electrolyses were performed at a potential of -0.1 V for about 15 mn. The oxidation and reduction processes were monitored by linear spectroscopy to ensure complete oxidation and reduction of the TTF species at these potentials.

Results and Discussion

Hyperpolarizability Charge-Transfer Relationship in Oligomeric TTF Stacks. Changing the charge of a chromophore from $\rho = 0$ to $\rho = 1$ necessarily affects any molecular parameters, such as β , the quadratic molecular hyperpolarizability. Along this line, chemical oxidations have previously been used to achieve convincing NLO switches, for instance, in the case of ruthenium-based metal complexes.⁴⁰ On the other hand, NLO properties of chromophores engaged in a fractional ($0 < \rho < 1$) charge-transfer process is a rather unexplored topic, which, to the best of our knowledge, has only been approached by Di Bella et al. in the case of dimeric species, where $\rho = 1/2$.⁴¹

The calculations performed at zero frequency (β_0 static hyperpolarizabilities) on the noncentrosymmetric stack of 8 TTF-NH₂ entities are presented in Table 2, together with the absorption maxima. The NLO response of [(TTF-NH₂)₈]⁰ and [(TTF-NH₂)₈]⁸⁺ can readily be related to that of the single TTF-NH₂ and TTF-NH₂⁺ entities. The octameric [(TTF-NH₂)₈]⁰ system exhibits a β_0 value of 7.6×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹, in relation to a pseudo-centrosymmetric electronic structure, which approximately corresponds to 8 times the 0.6×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹ β_0 value of the single TTF-NH₂ entity, therefore without any significant β enhancement due to TTF...TTF contacts. This absence of π -overlap contribution to β is further supported by the examination of the absorption maxima, which turn out to lie in the same wavelength magnitude (240–251 nm), the main difference being observed in the relative intensities (oscillator strength f) equal to 2.0 and 0.39, for [(TTF-NH₂)₈]⁰ and TTF-NH₂, respectively. In the case of the fully oxidized [(TTF-NH₂)₈]⁸⁺ ($\rho = 1$) system, the data gathered in Table 2 indicate a β_0 value of 232.0×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹, 30 times larger than that of the related [(TTF-NH₂)₈]⁰ system. Two effects can readily account for this enhancement: (i) a large red shift and (ii) a more pronounced “push–pull” character

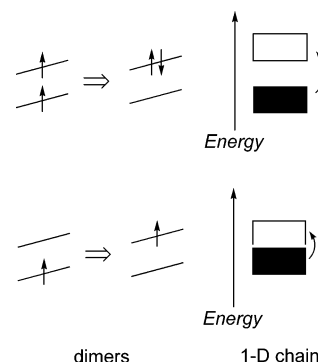


Figure 2. Electron transfer in TTF⁺ species, where $\rho = 1$ (top), and in TTF^{ρ+} species, where $\rho = 1/2$ (bottom). The situation depicted on the left is related to discrete dimeric entities, and that on the right is related to one-dimensional stacks.

upon TTF oxidation. Indeed, and within the framework of the crude, but widely used, “two-level” description of the NLO response, a red shift from 240 to 658 nm in the absorption maxima leads to a 20 times β_0 enhancement according to the following equation:⁴²

$$\beta_{0(\text{zzz})} = \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu_z}{2mE^3}$$

where the static β_0 is assumed to arise from a single transition of energy E , intensity f , and dipole moment change $\Delta\mu$, along the z direction. Additionally, the electron distribution in TTF-NH₂ is broken by the oxidation process, leading to a “push–pull” electronic character (larger $\Delta\mu$ value) between the electron-rich -NH₂ substituent and the acceptor TTF⁺ unit. The β calculation is not available with the commercial ZINDO packaged for “open-shell” structures. However, we have checked the evolution of the β values for “close-shell” [(TTF-NH₂)₂]²⁺, [(TTF-NH₂)₄]⁴⁺, and [(TTF-NH₂)₈]⁸⁺ systems (Table 2). A slight lowering of λ_{max} is observed as the size of the stack increases (from 861 to 658 nm). However, β_0 per TTF unit turns out not to be significantly influenced by the size of the oligomeric stack. With this respect, the NLO response of [(TTF-NH₂)₈]⁸⁺ appears to derive from that of the parent TTF-NH₂⁺ entity.

The situation encountered for TTF bearing fractional charges requires a more careful examination. As ZINDO calculations of β require close-shell electronic structure, the charge of the [(TTF-NH₂)₈]^{q+} oligomers must be equal to 2, 4, and 6 so that the fractional charge ρ is equal to 1/4, 1/2, and 3/4. At first, one might expect that this situation leads to NLO properties lying somewhere between those of the neutral [(TTF-NH₂)₈]⁰ and oxidized [(TTF-NH₂)₈]⁸⁺ octamers. In fact, the data gathered in Table 2 indicate that the absorption maxima are deeply switched to longer wavelength values in partially oxidized species, which corresponds to the appearance of new intervalence TTF⁰-TTF⁺ → TTF⁺-TTF⁰ charge-transfer transitions, according to the model depicted in Figure 2. The case of [(TTF-NH₂)₈]²⁺ deserves special interest, with a β value of 3891×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹. To further analyze the origin of this intriguingly

(40) (a) Coe, B. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 383. (b) Coe, B. J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 366.

(41) Di Bella, S.; Fragalà, I.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12747.

(42) (a) Oudar, J. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446. (b) Oudar, J. L.; Chemla, J. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.

Table 3. (a) Main Transitions (λ_{\max} in nm, Oscillator Strengths f , Dipole Moment Change in D) over 400 Involved in the NLO Response of $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]^{2+}$ with (b) Relative Contribution of the Main Excitations between Orbitals

(a)						
transition	i	λ_{\max}	f	$\Delta\mu$	% ^a	composition ^b of C.I. expansion
1 \rightarrow 8	1260	12.9	2.2	42	0.924	$\chi_{231 \rightarrow 232}$
1 \rightarrow 10	1178	0.5	37.0	24	0.773	$\chi_{224 \rightarrow 232} - 0.404\chi_{222 \rightarrow 232} + 0.381\chi_{223 \rightarrow 232}$
1 \rightarrow 16	1060	0.2	17.4	12	0.648	$\chi_{221 \rightarrow 232} + 0.511\chi_{220 \rightarrow 232} - 0.450\chi_{222 \rightarrow 232}$
1 \rightarrow 4	2383	0.2	17.4	8	0.830	$\chi_{229 \rightarrow 232} + 0.491\chi_{225 \rightarrow 232}$
other 396				14		

(b)			
excitation	contribution	excitation	contribution
1. $\chi_{231 \rightarrow 232}$	1.000 ^c	5. $\chi_{221 \rightarrow 232}$	0.050
2. $\chi_{224 \rightarrow 232}$	0.398	6. $\chi_{223 \rightarrow 232}$	0.035
3. $\chi_{229 \rightarrow 232}$	0.055	7. $\chi_{220 \rightarrow 232}$	0.031
4. $\chi_{222 \rightarrow 232}$	0.053	8. $\chi_{225 \rightarrow 232}$	0.019

$$^a \quad \% = \frac{f_i \times \Delta\mu_i/E_i^3}{\sum_i (f_i \times \Delta\mu_i/E_i^3)}$$

^b Orbital 231 is the HOMO and orbital

232 the LUMO in $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]^{2+}$. ^c Normalized to 1 for $\chi_{231 \rightarrow 232}$

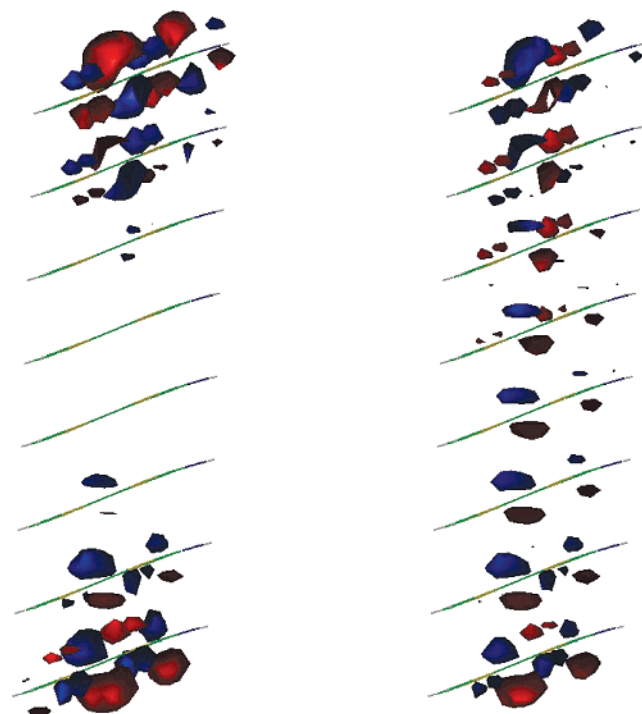


Figure 3. HOMO (left) and LUMO (right) in $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_8]^{2+}$.

large value, and in the framework of the SOS perturbation theory,²⁸ it must be reminded that β is expressed as the sum of two contributions ($\beta = \beta_{2\text{level}} + \beta_{3\text{level}}$). In the present case, $\beta_{2\text{level}}$ is the dominant part of β , which leads to the assumption that $\beta \equiv \beta_{2\text{level}}$, and allows the NLO response to be related to the contribution of the 400 transitions involved in the calculation. Within this approach, the main transitions contributing to β are gathered in Table 3. The data reveal that an extremely intense ($f = 12.9$) HOMO–LUMO based 1 \rightarrow 8 transition is responsible for 42% of the NLO response, providing a qualitative understanding of the charge-transfer process. The frontier orbitals are shown in Figure 3 and confirm the electron delocalization over the entire extent of the octamer, by means of π -stacking between the TTF

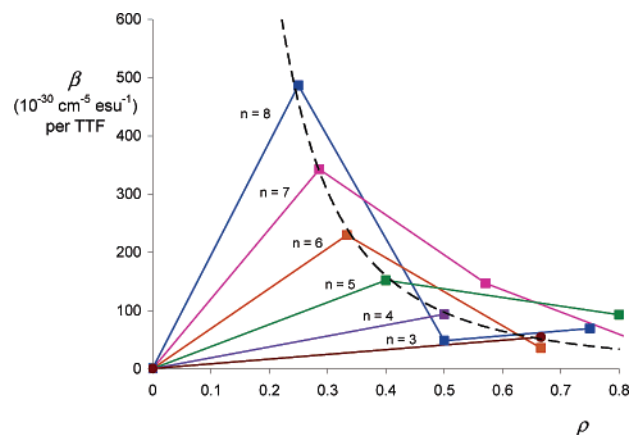


Figure 4. Hyperpolarizabilities per TTF (β/n) for various $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_n]^{q+}$ oligomeric stacks, drawn against the fractional ($\rho = q/n$) oxidation states. The dotted line indicates the evolution of the β values in the case of weak ($q = 2$) oxidation.

Table 4. NLO Response (β in $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) for $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_n]^{q+}$ Octamers of Various Sizes (n) with Related Absorption Maxima (λ_{\max} in nm)

n	ρ	NLO response		absorption maxima		
		β	β/n	λ_{\max}	f	f/n
3	0.666	163	54	1181	1.60	0.533
4	0.500	374	94	1184	3.09	0.772
5	0.400	759	152	1195	4.86	0.972
6	0.333	1377	229	1213	7.04	1.173
7	0.286	2399	343	1235	9.65	1.379
8	0.250	3891	486	1260	12.87	1.609

species. At first glance, the electron density seems to be symmetrically distributed along the stack, but a more careful examination reveals that the dominant electron density is located on different sides of the stack in the two orbitals (top of Figure 3 at the HOMO level and bottom at the LUMO level), providing the “push–pull” charge-transfer effect ($\Delta\mu = 2.2 D$), and hence the large NLO response. Interestingly, other transitions exhibit extremely large $\Delta\mu$ values (Table 3). However, the associated charge-transfer processes do not contribute efficiently to β because of a modest intensity (f).

The extremely large β value obtained for the lowest oxidation state ($\rho = 1/4$) in the present TTF stack encouraged us to study the more general case of $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_n]^{q+}$ ($n = 2-8$; $q < n$), which leads to various values of the fractional charge ($\rho = q/n$). The data are shown in Figure 4 as the β values per TTF plotted against ρ . Two intriguing behaviors appear from the figure: (i) $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_n]^{2+}$ provides the largest β value for a given oligomer, whatever the size (n) of the stack and (ii) reducing the fractional oxidation state provides a dramatic β enhancement (dotted curve in Figure 4). This latter result could motivate the investigation of more extended ($n > 8$) oligomeric stacks. On the other hand, the issue of efficiency/transparency tradeoff becomes naturally addressed in large size $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_n]^{2+}$ oligomeric stacks, together with the challenging issue of their solid-state engineering. While the synthetic feasibility of such species will be evaluated in the last part of the manuscript, the issue of transparency can readily be addressed through an examination of the data gathered in Table 4.

In solid state nonlinear optics, the relevant parameter is not β , but rather β/n , which quantifies the NLO response per volume unit, and hence the potential NLO efficiency of

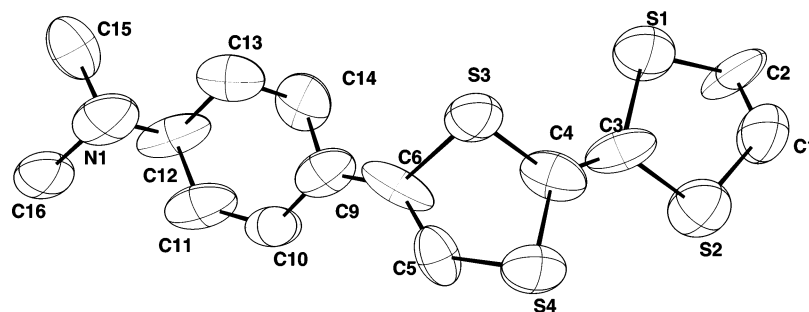


Figure 5. Asymmetric unit cell and atom labeling for TTF-DMA. H atoms are omitted for clarity.

the device. Similarly, the absorbance of the device arises from f/n instead of f . It clearly appears from Table 4 that β/n is strongly enhanced with the size (n) of the stack. Furthermore, λ_{\max} is only slightly increased with the size of the $[(\text{TTF}-\text{NH}_2)_n]^{2+}$ oligomer, which indicates that the β enhancement is not due to a simple red shift induced by long-range electron delocalization, but also by the enhancement of the transition intensity (f/n) at λ_{\max} , the device retaining some transparency on a large frequency range, in the near-IR domain. Along this line, designing oligomeric stacks with large n values becomes a challenging target for synthetic chemists. As a first step toward this goal, the search for novel donor-substituted TTF chromophores will be discussed in the next section.

Investigation into the Synthesis of Donor-Substituted TTF Derivatives. TTF and its numerous derivatives have provided many organic materials exhibiting specific conducting,¹⁴ magnetic,^{43,44} and optical properties.^{18,45,46} In this latter class, TTF-based NLO chromophores are invariably built up from TTF units linked to aromatic acceptors, which allows “push–pull” charge-transfer capabilities and hence sizable NLO responses. By contrast, the present investigation points out the potential interest of donor-substituted TTF species, with the underlying issue of their synthetic feasibility. In this context, we report here on strategies aimed at designing TTF-aniline and TTF-vinyaniline derivatives.

The strategies toward the TTF-dimethylaniline (**TTF-DMA**) **4** are illustrated in Scheme 2 and are based on an organometallic cross-coupling reaction between a tributylstannyl-TTF derivative and a *p*-halogeno-aromatic compound,^{22a,47,48} whereas the TTF-vinyldimethylaniline (**TTF-VDMA**) **8** (Scheme 3) was obtained from Wittig-type condensations^{46–48} between the TTF-carboxaldehyde precursor **5** and an appropriate triphenylphosphonium salt.^{31b}

Concerning the **TTF-DMA 4a** ($R = R' = H$), a first attempt involving a palladium-catalyzed Stille cross-coupling reaction between the tributylstannyl-TTF **1a**^{22a} and the commercially available *p*-bromo-*N,N*-dimethylaniline (route

a) was tried. However, and as expected with a halogenoaromatic reagent bearing an electron-donating dimethylamino group, this reaction led to a low yield (12%), and moreover turned out not to be fully reproducible so that the route was abandoned.

A Suzuki cross-coupling reaction between the iodotetra-thiafulvalene **1'**²³ and the *p*-(dimethylamino)phenylboronic acid was then used (route b), leading to a modest improvement of the yield (22%).

Finally, a multistep procedure (route c) was envisioned, offering much better overall yields (44–50%) from the appropriate tributylstannyl-TTF derivatives **1b** and **1c**,^{22b,c} and the *p*-nitrobenzene as a reagent. In this case, the strong electron-withdrawing nitro group increased the reactivity of the Stille reaction, and the donor–acceptor entities **2b** ($R = R' = \text{CH}_3$) and **2c** ($R = \text{CH}_3$, $R' = H$) were isolated in very high yields (98 and 96%, respectively). In the second step of the synthetic process the nitro derivatives **2** were reduced into the corresponding amino compounds **3** in quite good yields (**3b**: 62%; **3c**: 65%). Finally the amino species **3** were successfully converted (74–78%) into the target *N,N*-dimethylated molecules **4** by a classical dialkylation reaction using an excess of dimethyliodide in a basic medium.

On the other hand, the more conjugated **TTF-VDMA** derivative **8** was first similarly synthesized (Scheme 3) in a multistep sequence (route a') involving, in the first step, the Wittig-type condensation described in the literature.^{31b,48} As expected, the reaction between the *p*-nitrobenzyltriphenylphosphonium bromide and TTF-carboxaldehyde²⁴ in the presence of triethylamine led to **6** in a quite high yield (73%). The nitro compound **6** was then easily converted into **7**, which was finally dialkylated to give the target *N,N*-dimethylated molecule **8** (65%).

Interestingly, compound **8** was also obtained in one step in 44% yield through a Wittig condensation between the (*p*-dimethylaminobenzyl)triphenylphosphonium bromide²⁵ and the TTF-carboxaldehyde **5** (route b').

Structure Description. **TTF-DMA** crystallizes in the $P2_1$ monoclinic space group. The structure is built up from two nearly planar **TTF-DMA** molecules per cell, which refer to each other through a helicoidal 2_1 axis. The angle between the two **TTF-DMA** mean planes is equal to 80.9° , within the cell. The shortest intermolecular distance is equal to 2.79–(4) Å, between C3 and H2. The asymmetric unit cell with atom labeling is shown in Figure 5. The $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_4$ TTF moieties are very slightly bent with largest distances of 0.239 and 0.233 Å observed from a mean plane at H5 (C5) and H2

(43) Ouahab, L. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1909.

(44) Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gomez-Garcia, C. J. *Nature* **2000**, 408, 447.

(45) Ashwell, G. J. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1991.

(46) Andreu, R.; Malfant, I.; Lacroix, P. G.; Cassoux, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 737.

(47) Bouguessa, S.; Hervé, K.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Fabre, J. M. *New J. Chem.* **2003**, 27, 560.

(48) (a) Gonzalez, M.; Martin, N.; Segura, J. L.; Soane, C.; Garin, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Sanchez, C.; Villacampa, B. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8599. (b) Gonzalez, M.; Martin, N.; Segura, J. L.; Soane, C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3051.

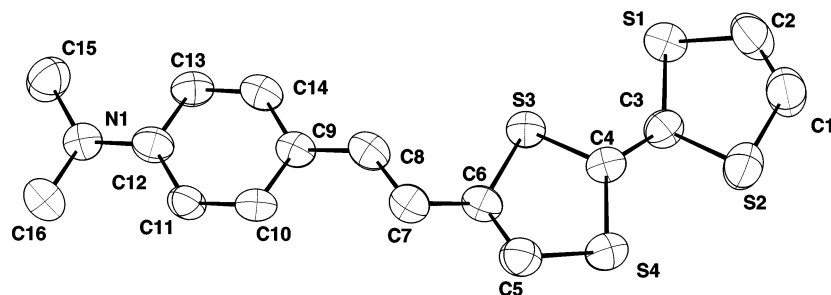


Figure 6. Asymmetric unit cell and atom labeling for TTF-VDMA. H atoms are omitted for clarity.

Table 5. Electrochemical Data (E in Volt vs SCE) for TTF-DMA and TTF-VDMA, Compared to Those of the Parent TTF Molecule

	[TTF-R] \rightarrow [TTF-R] $^+$		[TTF-R] $^+ \rightarrow$ [TTF-R] $^{2+}$		[TTF-R] $^{2+} \rightarrow$ [TTF-R] $^{3+}$	
	$E_{1/2}$	ΔE	$E_{1/2}$	ΔE	$E_{1/2}$	ΔE
TTF-DMA	0.33	0.06	0.70	0.06	1.22	0.06
TTF-VDMA	0.36	0.06	0.69	0.06	0.99	0.07
TTF	0.36	0.06	0.75	0.06		

(C2), respectively. The angle between the C_6H_4 phenyl plane and the TTF plane is equal to 5.8° . Similarly, **TTF-VDMA** crystallizes in the $P2_1$ space group, with two molecules per cell. The asymmetric unit cell with atom labeling is shown in Figure 6. The shortest intermolecular distance ($2.724(\text{\AA})$) is also observed between C3 and H2. In this respect, both crystal structures appear similar. The TTF moieties are slightly more planar than those in **TTF-VDMA**, with a largest distance of 0.128 \AA from the mean plane observed at H(5). The angle between TTF and the C_6H_4 plane is equal to 7.3° .

Electrochemical Studies. Cyclic voltammetry measurements were performed to fully characterize the redox properties of **TTF-DMA** and **TTF-VDMA**, in relation to those of the parent **TTF** molecules. The data are presented in Table 5, and a representative voltammogram is shown in Figure 7, in the case of **TTF-DMA**.

Both **TTF-DMA** and **TTF-VDMA** exhibit three fully reversible oxidation processes, the first two being reminiscent of those observed in **TTF**, and an additional one around 1 V, being likely ascribable to the oxidation of the aniline fragment. The full reversibility of the redox processes indicates that the optical (UV–visible) and hence nonlinear optical properties (HRS measurements) of the TTF species should be accessible in both 0 and +1 oxidation states.

Optical Properties. The UV–visible electronic spectra of **TTF-DMA** and **TTF-VDMA**, recorded in acetonitrile,

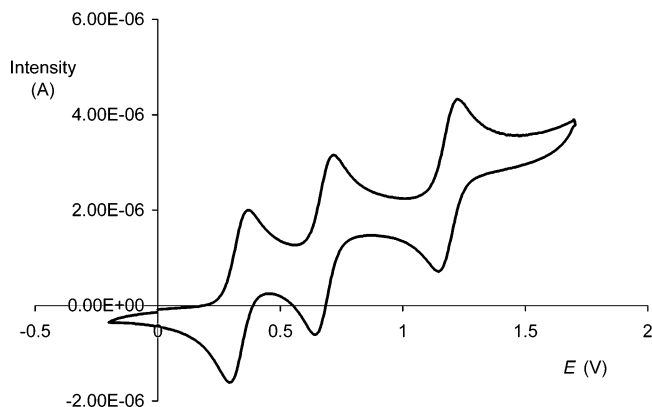


Figure 7. Cyclic voltammogram of TTF-DMA in CH_3CN , at room temperature, with $0.1 \text{ M } nBu_4BF_4$ as supporting electrolyte (Pt electrode, $r = 0.5 \text{ mm}$), scan rate = 0.1 V s^{-1} . The E values are vs SCE.

are shown in Figure 8. In both cases, the spectra indicate two dominant bands with absorption maxima at 322 (28200) and 382 (5900) for **TTF-DMA** and at 358 (36800) and 400 nm ($18000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) for **TTF-VDMA**. The slight red shift and increased intensity observed at a longer path of conjugation is a general tendency in π -electronic structures. We have observed that the oxidation of the TTF species leads to a significant modification of the color from orange (**TTF-DMA**) and orange-red (**TTF-VDMA**) to green in solution in acetonitrile. This spectroscopic change is observed in both derivatives and is exemplified in Figure 9, in the case of **TTF-DMA**. Previous spectroscopic investigations conducted on TTF^0 and TTF^+ salts have pointed out that the two bands of TTF^0 observed around 300 nm (λ_{max}) and 400 nm (low-

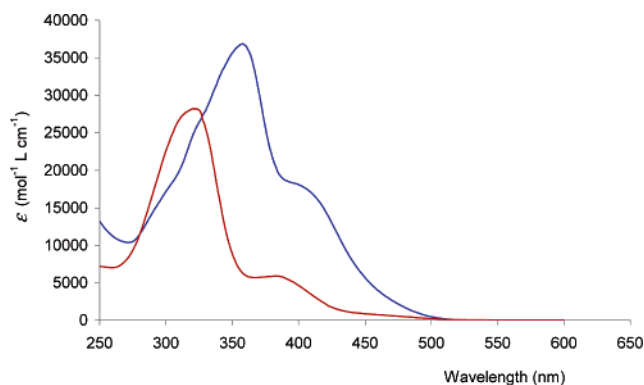


Figure 8. UV–visible electronic spectra of TTF-DMA (red) and TTF-VDMA (blue), recorded in acetonitrile.

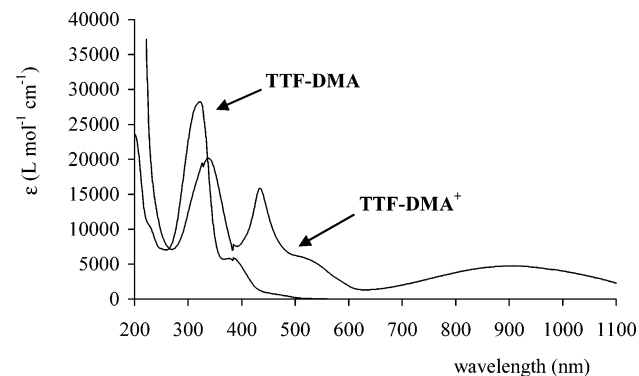
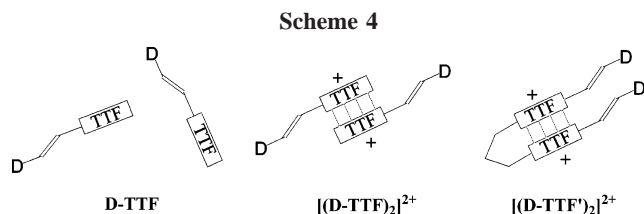


Figure 9. UV–visible electronic spectra of TTF-DMA and $[TTF-DMA]^+$ in acetonitrile.



intensity transition) lead to three bands located at 340, 430, and 580 nm, after oxidation.^{49,50} Interestingly, these spectroscopic features find their counterpart in Figure 9. Furthermore, the presence of dimeric [(TTF)₂]²⁺ entities in solution has been reported to lead to the appearance of an additional and broad transition lying from 600 to 1000 nm.⁴⁹ Although this low-lying band is slightly red-shifted, its presence in our case supports the trend for strong dimeric interactions in both **TTF-DMA**⁺ and **TTF-VDMA**⁺ species, as illustrated in Scheme 4 (left and middle). The consequence of these interactions will be investigated in the next section.

Hyper Rayleigh Scattering Measurements. The NLO responses have been evaluated at 1.064 μm by the HRS technique. In both neutral derivatives, the HRS signals were found not to be contaminated by any multiphoton fluorescence (MPF). This leads to dynamic β_{zzz} values of 240 and 236×10^{-30} ($\pm 15\%$) $\text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ for **TTF-DMA** and **TTF-VDMA**, respectively. The presence of an electronic resonance (UV-vis absorption at 382 and 400 nm, respectively) leads to so-called resonance enhancement factors of 2.37 and 2.68, respectively. The resonance-free, so-called static β_{zzz} values amount to 100 and $87 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$, respectively ($\pm 5\%$). Within statistical error, these values are identical. The origin of these rather large values is somewhat unclear and might tentatively be partially related to the large size of the molecules (17 Å in **TTF-VDMA**). Please note that the molecule is noncentrosymmetrical: even if both the **TTF** and **DMA** moieties are electron donors, the cyclic voltammetry studies evince the **TTF** and **DMA** do not exhibit the same electron-donating strength (first oxidation of TTF around 0.36 V and oxidation of DMA moiety around 1 V). This difference in electron-donating strength results in an effective noncentrosymmetry for TTF-DMA and TTF-VDMA, as evidenced by the sizable second-order hyperpolarizability. No further investigations were conducted to analyze the NLO response of these neutral molecules.

The first measurements performed on the oxidized **TTF-DMA**⁺ and **TTF-VDMA**⁺ species indicate very large HRS signals (suggesting dynamic β_{zzz} values of 2100 and 4100×10^{-30} ($\pm 15\%$) $\text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ for TTF-DMA⁺ and TTF-VDMA⁺, respectively). However, a careful examination reveals that no significant intensity differences are evidenced in signals recorded at 520, 532, and 550 nm (e.g., 200, 175, and 185 ($\pm 15\%$) relative intensities for TTF-VDMA, at these wavelengths, respectively). Please note that a pure second-order NLO signal should give rise to a signal at the second-harmonic wavelengths (532 nm) only, while multiphoton fluorescence is expected to give a broad spectral response.

This leads to the surprising conclusion that the oxidized species exhibit vanishing second-order NLO properties (see Experimental Section). However, this behavior is consistent with the presence of strongly interacting dimers in pseudocentrosymmetric conformation, according to the situation depicted in Scheme 4 (middle).

By contrast, the observation of a large signal at 520 and 550 nm is undoubtedly ascribable to an intense multiphoton fluorescence in the donor-substituted TTF⁺ species. This could be rationalized, with the assumption of centrosymmetrically dimerized “(TTF)₂²⁺” species, taking into account previous reports of such phenomena in “push–pull–push” entities, with strong electron donors present at the extremity.^{51,52} This unexpected property in TTF derivatives would likely deserve more special attention in future studies.

Engineering of Specific TTF-Based Oligomeric Stacks.

The present computational approach gives rise to the potential NLO capabilities of [(TTF–D)_n]²⁺ stacks. Noncentrosymmetric one-dimensional packing of partially oxidized TTF derivatives (e.g., Figure 1) is somewhat difficult to achieve. Nevertheless, recent reports have shown that although not perfectly aligned for NLO purpose, noncentrosymmetric stacks are observed in some cases with noncentrosymmetrically substituted species.⁵³ Partial oxidations frequently arise from one-dimensional stacks of strongly S...S overlapping TTF species, in the solid state. In the present context, the suitable synthetic target should not be regular stacks, but distorted (e.g., tetrameric or octameric), and furthermore noncentrosymmetric stacks sharing a +2 charge per oligomer. It is well-known that regular stacks of partially oxidized π -overlapping donor species (e.g., TTF) are subjected to structural instabilities, leading to the so-called Peierls distortion,⁵⁴ solid state analogue of the molecular Jahn–Teller Effect.⁵⁵ The driving force accounting for this behavior is the energy lowering resulting from the appearance of a gap of forbidden energy (E) in the band structure, as illustrated in Figure 10. Interestingly, the stabilization of TTF stacks is more pronounced in the case of TTF oligomers carrying a global +2 charge (e.g., (TTF⁺)₂, (TTF^{1/2+})₄, ...) as illustrated in the figure. This is of particular interest, taking into account the fact that this situation leads to the more promising NLO chromophores, according to Figure 4.

Engineering of molecular entities in a specific solid-state environment is a highly laborious target, with the outcome of many uncertain synthetic efforts. To favor intermolecular interactions at the scale of a few TTF units, a strategy could

(49) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, B.; Kaufman, F. B.; Seiden, P. E. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.

(50) Hünig, S.; Kiesslich, G.; Quast, H.; Scheutzw, D. *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310.

(51) Albota, M.; Beljonne, D.; Brédas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J. Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, D. M.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Röckel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X. L.; Xu, C. *Science* **1998**, *281*, 1653.

(52) (a) Ventelon, L.; Charier, S.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2098. (b) Werts, M. H. V.; Gmouh, S.; Mongin, O.; Pons, T.; Blanchard-Desce, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16294.

(53) (a) Fujiwara, H.; Hayashi, T.; Sugimoto, T.; Nakazumi, H.; Noguchi, S.; Li, L.; Yokogawa, K.; Yasuzuka, S.; Murata, K.; Mori, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *45*, 5712. (b) Matsumoto, T.; Komionami, T.; Ueda, K.; Sugimoto, T.; Tada, T.; Noguchi, S.; Yoshino, H.; Murata, K.; Shiro, M.; Negishi, E.; Toyota, N.; Endon, S. Takahashi, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4763.

(54) Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids*; Oxford University Press: Oxford, 1955; p 108.

(55) Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220.

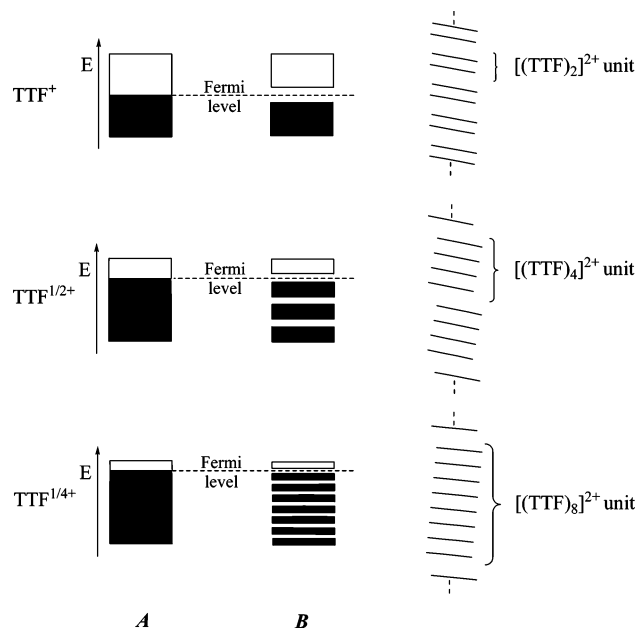


Figure 10. Band structures in chains of TTF^+ (top), $\text{TTF}^{1/2+}$ (middle), and $\text{TTF}^{1/4+}$ (bottom), in the case of regular (A) or distorted (B) one-dimensional structures. The stacks depicted on the right are related to bands B and lead to the best stabilization of the (E) electronic energy.

be developed to design covalently linked TTF species. For instance, substituted-TTF oligomers containing up to four monomeric species,^{16,56} linked by short aliphatic organic chains, have previously been reported. Such species would ensure the noncentrosymmetric conformation required for NLO purpose, as exemplified in the case of a $[(\text{D-TTF}')_2]^{2+}$ species, in Scheme 4 (right). Interestingly, electrochemical

data recorded on these covalently banded units reveal very strong $\text{TTF} \cdots \text{TTF}$ interactions upon oxidation in solution.

Conclusion

TTF-dimethylaniline and TTF-vinyldimethylaniline have been synthesized in reasonably good yield (about 50%), and fully characterized. These molecules possess the unusual “donor₁–bridge–donor₂” π -electronic structure. They were studied to illustrate the synthetic feasibility of donor-substituted TTF, after the computational prediction that partially oxidized TTF–NH₂ oligomeric stacks would provide the opportunity to obtain giant NLO response.

The potential switch of the static hyperpolarizability (β_0) from 7.6 to $3891.4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ in a benchmark species by $[(\text{TTF-NH}_2)_8] \rightarrow [(\text{TTF-NH}_2)_8]^{2+}$ two electron oxidation raises the intriguing possibility of β optimization by means of partial charge-transfer processes, a strategy which to date has received very little attention. Our investigation has pointed out several important issues, which should be addressed before considering these systems as operating NLO chromophores, the main one being related to the engineering of the interacting TTF species in a suitable environment. In particular, isolated donor-TTF chromophores exhibit a strong tendency for dimerization as pseudo-centrosymmetric $[\text{donor}-(\text{TTF})_2-\text{donor}]^{2+}$ cations after oxidation, a possibility which has to be avoided for NLO purposes, although it could provide a new class of efficient two-photon emitters. To ensure the desirable noncentrosymmetry of the oligomeric stacks, a strategy based on covalently linked donor–TTF precursor is currently under investigation.