

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la matière



MEMOIRE DE MAGISTER

Option: Chimie organique et matériaux organiques.

THEME:

**Synthèse et caractérisation de nouveaux TTF précurseurs potentiels
de matériaux à propriétés électriques et magnétiques**

Présenté Par :

TABET Amina

Devant le jury:

A.K. GOUASMIA	Professeur	Université de Tébessa	Président
S. BOUGUessa	M.C.A	Université de Tébessa	Promoteur
A. BOUKHARI	Professeur	Université d'Annaba	Examineur
L. KABOUB	M.C.A	Université de Sétif	Examineur
M. BENAHMED	M.C.A	Université de Tébessa	Examineur
N. BENBELLAT	M.C.B	Université de Batna	Invitée

Dédicace

A mes très chers parents.

A mes frères et mes sœurs et en particulier KHAOUΛA.

A mon fiancé et sa famille.

A toute ma famille et mes meilleures amies.

Amina...

LISTE DES FIGURES

Tableau N°	Titre	Page
Figure 01	Structure cristalline du sel de cation radical TTF ⁺ /Cl ⁻ .	06
Figure 02	Structure cristalline du sel d'anion radical Na ⁺ /TCNQ ^{-•} .	06
Figure 03	a) Structure cristalline de TTF-TCNQ et modélisation des empilements.	07
	b) Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.	07
Figure 04	Structure cristalline de type alterné du complexe isolant.	16
Figure 05	Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ	16
Figure 06	Structure colonnaire de type séparé du (TMTSF) ₂ ClO ₄ .	17
Figure 07	Structure cristalline de la phase kappa du (BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ .	18
Figure 08	Système monodimensionnel.	20
Figure 09	Structure 1D du (TMTTF) ₂ ClO ₄ .	21
Figure 10	Interactions intra et intercolonnes du (TMTSF) ₂ ClO ₄ .	22
Figure 11	Interactions inter et intracolones du sel (BEDT-TTF) ₂ BrO ₄ .	22
Figure 12	Mode d'empilement et résistivité électrique en fonction de T du sel (CPDMSF) ₂ PF ₆ .	23
Figure 13	a) Variation de la résistivité du (TMTSF) ₂ PF ₆ en fonction de la température.	25
	b) Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du (TMTSF) ₂ PF ₆ .	25
Figure 14	Différents phénomènes magnétiques dans les solides.	31
Figure 15	Structure cristalline du complexe (BETS) ₃ [MnCr(OX) ₃].CH ₂ Cl ₂ .	32
Figure 16	Structure cristallines des complexes neutres [M(hfac) ₂ (TTF-Py) ₂].	34
Figure 17	Différents domaines d'applications de TTF.	36
Figure 18	Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques.	71
Figure 19	Allure générale d'un voltammogramme de TTF.	72
Figure 20	Voltammogramme de 1TA pris comme exemple de la série A.	73
Figure 21	Voltammogramme de 6TA pris comme exemple de la série B.	75
Figure 22	Spectre IR de 4TA-TCNQ.	80
Figure 23	Spectre IR de 5TA-TCNQ.	80
Figure 24	Spectre IR de 8TA-TCNQ.	81
Figure 25	Spectre IR de 1S-TCNQ.	81
Figure 26	Fréquence d'absorption ν_{CN} (cm ⁻¹) du TCNQ en fonction du degré de transfert de charge ρ .	81
Figure 27	Cellule d'électrocristallisation utilisée.	85

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau 01	Les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type TTF .	08
Tableau 02	Les grandes familles de donneurs- π .	13
Tableau 03	Les grandes familles d'accepteurs- π .	13
Tableau 04	Liste des supraconducteurs organiques de type TTF.	24
Tableau 05	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de 2b .	45
Tableau 06	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de 5a .	46
Tableau 07	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de e .	48
Tableau 08	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de 5f .	50
Tableau 09	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de 5b .	51
Tableau 10	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de g .	52
Tableau 11	Les résultats obtenus au cours de la synthèse des molécules de la série A	56
Tableau 12	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de 2f et 2f' .	60
Tableau 13	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de 1s-2s .	61
Tableau 14	Les résultats obtenus au cours de la synthèse des molécules de la série B .	65
Tableau 15	L'attribution H^1 des composés synthétisés δ (ppm) de la série B.	67
Tableau 16	Valeurs de ν_{max} observées pour le composé synthétisé 6TA.	69
Tableau 17	Les potentiels d'oxydation mesurés par voltammétrie cyclique des molécules de la série A .	74
Tableau 18	Les potentiels d'oxydation mesurés par voltammétrie cyclique des molécules de la série B .	75
Tableau 19	Les résultats des quelques essais de formation de matériaux de type CTC	78
Tableau 20	Les fréquences de vibrations et les taux de transfert de charge ρ des produits de référence.	79
Tableau 21	Les fréquences de vibrations et les taux de transfert de charge ρ des produits obtenus.	82
Tableau 22	Les résultats des quelques essais de formation de matériaux conducteurs avec des précurseurs TTF synthétisés.	83
Tableau 23	Les différents résultats obtenus lors d'électrosynthèses de quelques molécules.	85

Liste des abréviations

A : Accepteur

BEDT-TTF: Bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

BEDO-TTF: Bis-éthylènedioxo-tétrathiafulvalène

CTC : Complexe de transfert de charge

CPDMTSF:Cyclopentyl diméthyltétrasélenafulvalène

DCNQi : Dicyanoquinonediimine

DCHTTF : Dicyclohexyl-tétrathiafulvalène

dmit : Dimercapto-1.3-dithiole-2-thione

D : Donneur

DMF : Diméthylformamide

ECS : Electrode au calomel saturé

EDT-TTF : Ethylènedithiotétrathiafulvalène

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

éq : équivalent

HOMO : Plus Haute Orbitale Moléculaire Occupe

Hz : Hertz

J : Constante de couplage

IR : Infra rouge

K : Kelvin

LDA : Diisopropylamidure de lithium

LUMO : Plus Basse Orbitale Moléculaire vacante

Me : Méthyle

ppm: Partie par million

PF : Point de fusion

Rdt : Rendement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SIR : Sels d'ions radicaux

SM : Spectrométrie de masse

Tc : Température critique

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TMTSF :Tétraméthyltétrasélenafulvalène

TriMeTTF : Triméthyltétrathiafulvalène

TMTTF : Tétraméthyltétrathiafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

THF : Tétrahydrofurane

S : Siemens

ρ : Taux de transfert de charge

σ : Conductivité électrique

Ω : Ohm

δ : Déplacement chimique

TSF : Tétrasélenafulvalène

HMTTF: Hexaméthylènetétrathiafulvalène

HMTSF :Hexaméthylènetétrasélenafulvalène

Résumé

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

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

Une deuxième série de molécules plus particulièrement intéressante pour la préparation des matériaux associant des propriétés électrique et magnétique, concerne des donneurs de type TTF doublement liés à des ligands aromatiques azotés, bien connus pour leur aptitude à complexer des métaux de transition.

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

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

Enfin, à partir de ces nouveaux donneurs, divers types de matériaux organiques ont été préparés.

Abstract

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

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

The second one of molecule more interested for preparing materials associating of electronic and magnetic properties, concerns donors of TTF type, directly binding with a azote aromatic ligand well-known for their aptitude to complex a transition metals.

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

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

Finally, these new donors have been used for the preparation of organiques materials.

ملخص

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

بناء على ذلك، قمنا في هذا البحث بتخليق مجموعتين من الجزيئات الجديدة المشتقة من رباعي

الثيا فلان (TTF) و المانحة للإلكترونات π -.

• المجموعة الأولى هي جزيئات غنية بذرات الكبريت مميزة ببنية فراغية تشجع على رفع

الأبعاد البنيوية و بالتالي تعمل على تحسين الناقلية الكهربائية للمواد العضوية الناتجة

• فيما يخص المجموعة الثانية من الجزيئات فهي تمزج بين الخاصية الكهربائية و

الخاصية المغناطيسية، فهي متصلة مباشرة مع مجموعة البيريدين المعروفة بقدرتها على

خلق معقدات مع المعادن الانتقالية.

و للحصول على جميع هذه الجزيئات قمنا باستعمال عدة طرق منها: التزاوج المختلط، التزاوج

من نوع فيتنيق و طريقة الحماية و نزع الحماية- الألكلة-

بعد دراسة الخاصية المانحة للإلكترونات لهذه الجزيئات و التأكد من استقرار حالتها المؤكسدة

بواسطة التقنيات الكهروكيميائية، كالفولتمترية الحلقي، تم تحويلها إلى مواد عضوية .

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	02
CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET PRESENTATION DES OBJECTIFS.	04
I. PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS	05
I.1. Le Tetrathiafulvalène (TTF) – Bref historique.....	05
I.2. Généralités sur les conducteurs organiques	10
I.2.1. Notion relatives à la conductivité électrique.....	10
a. Echelle de conductivité à température ambiante.....	10
b. Evolution de la conductivité avec la température.....	10
I.3. Classification des matériaux organiques	11
a. Les polymères conducteurs	11
b. Les dérivés du fullerène	12
c. Les molécules neutres conductrices	12
d. Les matériaux organiques cristallins	12
- Les complexes de transfert de charge (CTC) : DnAm	12
- Les sels d'ions radicaux (SIR): DnXm	14
I. 4. Facteurs responsables de la conductivité des métaux organiques	15
a. Facteur structural	15
- Complexe de transfert de charge : CTC	15
- Sels d'ions radicaux : SIR	17
b. Facteur électronique	18

- Complexes de transfert de charge : CTC	19
- Sels d'ions radicaux : SIR	20
I. 5. Dimensionnalité	20
✓ Méthode chimique.....	21
a. Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes	21
b. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur	22
c. Introduction d'une dissymétrie dans le donneur	23
d. La nature du contre ion X dans les SIR.....	23
✓ Méthode physique.....	25
II. ORIENTATION DES RECHERCHES ACTUELLES.....	25
II.1 Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogènes.....	26
II.2. Introduction d'un système π entre les deux hétérocycles constituant le TTF	26
II.3. Introduction de substituants fonctionnalisés.....	27
III. MATÉRIAUX MOLECULAIRES MAGNETIQUES CONDUCTEURS.....	29
III.1- GENERALITES SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES SOLIDES.....	29
a. Le diamagnétisme.....	30
b. b. Le paramagnétisme.....	30
c. Le ferromagnétisme.....	30
d. L'antiferromagnétisme.....	30
e. Le ferrimagnétisme.....	31
III.2. Rappels bibliographiques sur les matériaux à propriétés conductrices et magnétiques	32
a. Matériaux hybrides organique/inorganique.....	32
b. Matériaux conducteurs contenant un radical purement organique.....	35
IV. DIFFERENTES APPLICATIONS DU NOYAU TTF	36
V. CHOIX DES MOLECULES CIBLES.....	38

CHAPITRE II : Synthèse des donneurs-II de type A et De type B	40
I. CHOIX DE LA STRATEGIES DE SYNTHESE DES DONNEURS-II	41
I. 1. Condensation des sels de dithiolium	41
I. 2. Réaction de type Wittig	41
I. 3. Réaction de type Wittig-Horner	42
I. 4. Condensation de 2-oxo, 2-thioxo ou 2-sélénoxo-1,3-dithiole	42
I. 5. Déprotection-alkylation de thiolate	43
II. SYNTHESE DES PRECURSEURS	44
II. 1. Préparation des précurseurs de la série A	44
1. Synthèse d'hexafluorophosphates de 4-méthyl-1,3-dithiole -2-ylidène pipéridinium <u>2b</u>	45
2. Synthèse de 4,5-diméthyl 2-diméthoxyphosphoryl -2-yl-1,3-dithiole <u>5a</u>	46
3. Synthèse du triméthyl TTF <u>c</u>	47
4. Synthèse de 4,4',5-triméthyl-2-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène d	47
❖ Synthèse de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro Pd(PPh ₃) ₄	48
5. Synthèse de 4,4',5-triméthyl-5'-(4-benzaldehyde) tetrathiafulvalène <u>e</u>	48
6. Synthèse de sel de phosphonium <u>F</u>	49
a. Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5-[bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium <u>5f</u>	49
b. Synthèse de tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-yltriphényl phosphonium <u>5b</u>	50
c. Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium <u>g</u>	52
7. Synthèse des molécules cibles de la série A	52

a. Réaction avec le tétrafluoroborate de 4,5-[bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl] triphénylphosphonium <u>5f</u>	52
b. Réaction avec tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium <u>5b</u>	54
c. Réaction avec le tétrafluoroborate de 4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium <u>g</u>	55
II. 2. Préparation des précurseurs de la série B.....	57
1. Synthèse de 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3dithiole-2-thiones <u>2f</u>	58
2. Synthèse de 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(alkylthio)-1,3-dithiol-2-thione.....	58
a. Synthèse de 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(méthylthio)-1,3-dithiol-2-thione <u>2f₁</u>	59
b. Synthèse de 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(pentylthio)-1,3-dithiol-2-thione <u>2f₂</u> ...	59
3. Synthèse de 4-(2- (cyanoéthylthio)-5-(alkylthio) 1,3dithiol-2-one.....	60
4. Couplage croisé de chalcogénones dans le phosphite de triéthyle.....	61
II. 3. Synthèses des molécules cibles de la série B.....	62
1. Synthèse de 5,5'-diméthylthio-4,4'-Bis(3-picolylthio)tétrathiafulvalène 3TA	62
2. Synthèse de 5,5'-diméthylthio-4,4'-Bis(4-picolylthio)tétrathiafulvalène 4TA	63
3. Synthèse de 5,5'-diméthylthio-4,4'-Bis(2-quinolinethio)tétrathiafulvalène 5TA	63
4. Synthèse de 5,5'-diméthylthio-4,4'-Bis(2-nitrothio)tétrathiafulvalène 6TA	64
5. Synthèse de 5,5'-dipentylthio-4,4'-Bis(3-picolylthio)tétrathiafulvalène 7TA	64
6. Synthèse de 5,5'-dipentylthio-4,4'-Bis(2-nitrobenzenthio)tétrathiafulvalène 8TA	65
III. L'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE.....	66
III. 1. La résonance magnétique nucléaire RMN 1H.....	66
III. 2 .Spectrométrie de masse SM.....	68
III. 3 .Spectres infra-rouge IR.....	68

CHAPITRE III : ETUDE ELECTROCHIMIQUE, PREPARATION ET

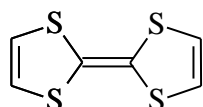
CARACTERISATION DES MATERIAUX ORGANIQUES.....70

I- ETUDE ELECTROCHIMIQUE..... 71

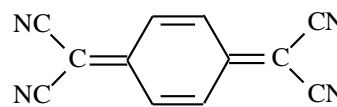
1. Généralités.....	71
2. Résultats et discussions.....	73
II. PREPARATION DES MATERIAUX	77
1. Préparation et étude des complexes de transfert de charge.....	77
1. 1. Estimation du taux de transfert de charge par spectroscopie IR	79
a .Détermination du taux de transfert de charge.....	79
2. Préparation de complexes à base des métaux de transitions.....	83
3. Préparation et étude des sels d'ions radicaux	84
CONCLUSION	88
PARTIE EXPERIMENTALE.....	91
BIBLIOGRAPHIE.....	118

Depuis maintenant plusieurs années on assiste à un essor spectaculaire des recherches sur les matériaux organiques dotés de propriétés physiques spécifiques. En effet, l'organisation et les interactions des nombreuses molécules qui constituent ces solides sont responsables des propriétés physiques que les molécules isolées ne possèdent pas.

Les composés organiques ont longtemps été considérés comme des isolants. Ce n'est que depuis une quarantaine d'année que la conduction électrique a été découverte au sein d'un complexe par transfert de charge résultant de l'organisation et des interactions entre un donneur d'électron π , le tétrathiafulvalène (TTF), et un accepteur d'électron π , le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)^[1].

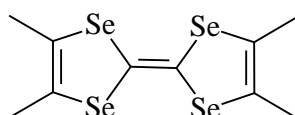


TTF



TCNQ

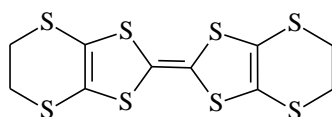
Parmi les modifications apportées au motif TTF, on peut noter la substitution du soufre par d'autres chalcogènes comme le sélénium ou le tellure. En effet, la présence de ces hétéroatomes à orbitales diffuses contribue à renforcer les interactions au sein du matériau. L'année 1980 marqua une étape déterminante dans cette recherche avec la découverte de la supraconductivité organique dans une famille de sels d'ions radicaux (sels de Bechgaard)^[2] impliquant l'analogue sélénié du TTF, le tétraméthyltétrasélénafulvalène (TMTSF) à température critique $T_c = 1,1 \text{ K}$ sous une pression de 12 kBar.



TMTSF

Cette température critique (T_c) a été par la suite améliorée par utilisation d'un nouveau donneur d'électron- π le bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

(BEDT-TTF)^[3] possédant huit atomes de soufre dans sa structure. L'état supraconducteur apparaît à 12,5K (0,3k Bar) pour le sel d'ion radical (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂Cl]^[4].



BEDT-TTF

Il faut noter que, depuis une dizaine d'années, à côté des nombreuses recherches qui visent à obtenir de nouveaux matériaux à propriétés conductrices ^[5] et supraconductrices ^[6] plus performants, le domaine d'investigation s'est étendu à des matériaux organiques présentant des propriétés magnétiques ^[7] et optiques, et beaucoup plus récemment à des solides bi propriétés ^[8] capables par exemple de réunir à la fois des propriétés conductrices et optiques ou magnétiques et conductrices ... etc.

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

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

- **Serie A : TTF précurseurs de matériaux conducteurs à haute dimensionnalité.**
- **Serie B : TTF précurseurs de matériaux conducteurs- magnétiques.**

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

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

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord un bref historique sur les précurseurs de type tétrathiafulvalène (**TTF**) et la grande variété de leurs applications.

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

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

I. PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS:

I.1 Le Tétrathiafulvalène (TTF) – Bref historique

C'est en 1972 que Fred Wudl a introduit la notion de conduction électronique voire de supraconduction dans les composés organiques, notion qui, jusqu'alors, était réservée exclusivement aux métaux. Ainsi, cet auteur a mis en évidence que le tétrathiafulvalène (**TTF**), synthétisé en 1970 ^[9], possède des propriétés électrochimiques très intéressantes. Celui-ci peut s'oxyder réversiblement en cation radical puis en dication ^[10] (Schéma 1).

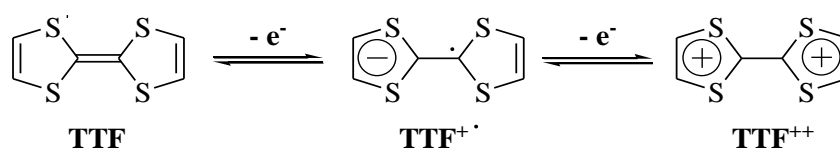


Schéma 1

Cet électrodonneur sulfuré forme, en particulier avec le brome ou le chlore, deux complexes radicalaires stables doués d'une haute conductivité électrique. Ces sels de cations radicaux cristallisent en formant des empilements de cations radicaux **TTF^{+•}** séparés par des colonnes d'anions bromures ^[11] ou chlorures ^[12] (Figure1).

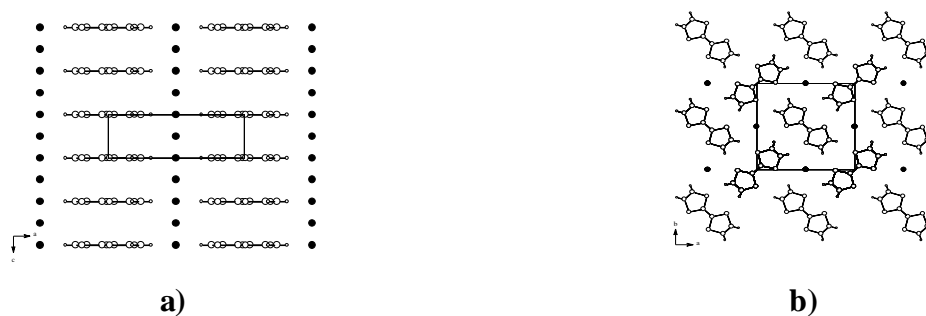


Figure 01 : Structure cristalline du sel de cation radical TTF⁺•/Cl⁻ 0,67

a) vue selon l'axe b ;

b) vue selon l'axe c.

Ce type d'empilements avait déjà été observé dans les sels d'anions radicaux du tétracyano-p-quinodiméthane (TCNQ) ^[13], capable pour sa part de se réduire réversiblement en anion radical puis en dianion (Schéma 2).

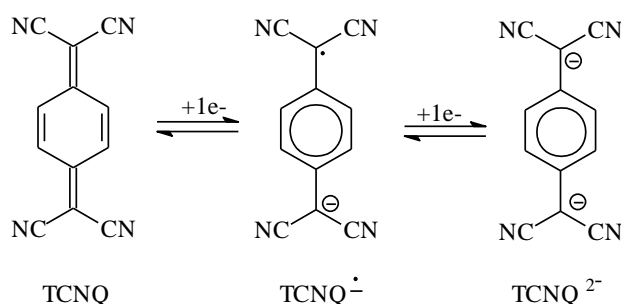


Schéma 2

Le TCNQ forme par exemple, avec le sodium ^[14], un sel d'anion radical dont la structure est le pendant de celle de TTF-Br ou TTF-Cl (Figure 2).

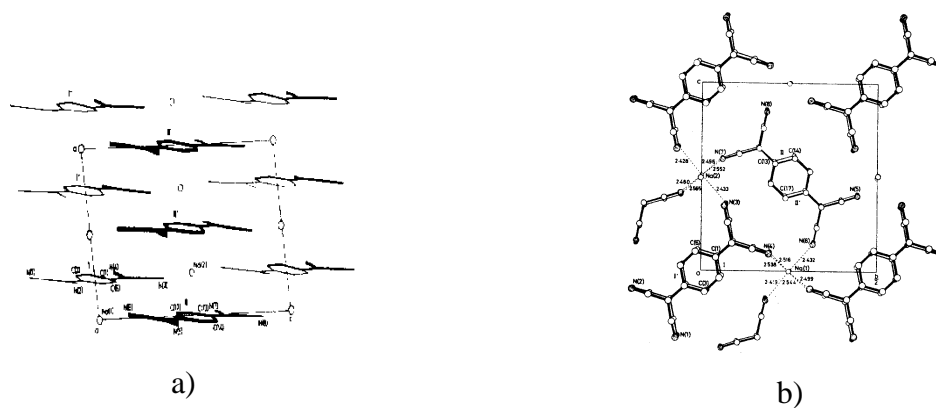
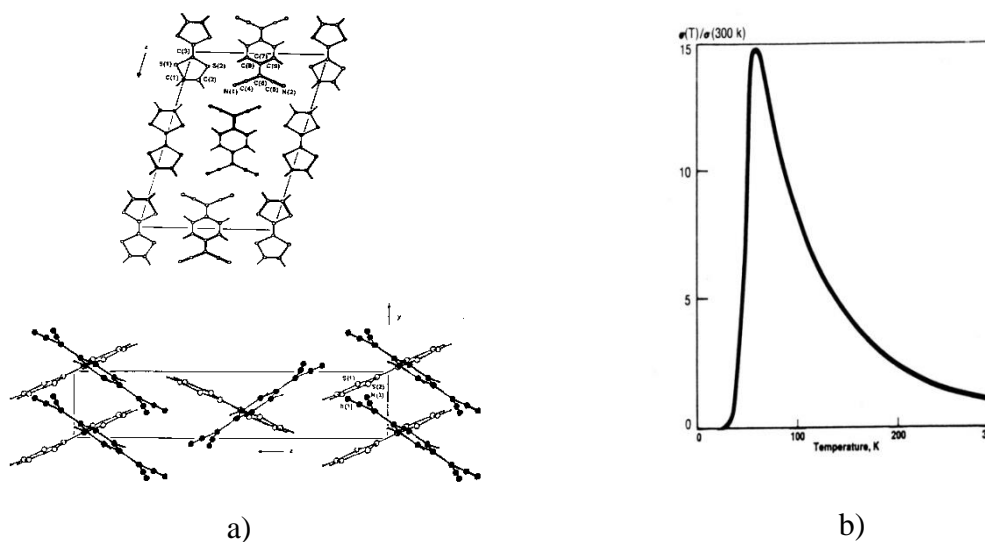


Figure 2 : Structure cristalline du sel d'anion radical Na⁺/TCNQ^{•-}

a) vue selon l'axe b ;

b) vue selon l'axe a.

Ces observations ont incité D. Cowan à engager le TTF et le TCNQ dans la formation d'un complexe moléculaire donneur-accepteur. Le complexe à transfert de charge obtenu TTF-TCNQ ^[01], de stœchiométrie 1:1, est formé de colonnes séparées de donneurs (TTF) et d'accepteurs (TCNQ) (Figure 3a) ^[15].



**Figure 3 : a) Structure cristalline de TTF-TCNQ et modélisation des empilements
b) Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.**

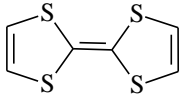
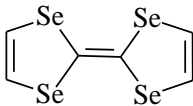
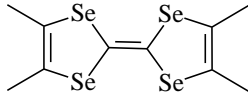
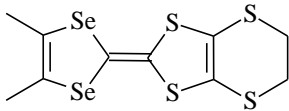
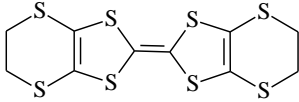
Ce complexe se comporte comme un métal monodimensionnel possédant une conductivité électrique qui augmente de $5 \cdot 10^2$ à 10^4 S.cm^{-1} lorsque la température est baissée de 300 à 58 K (Figure 3b). Au-dessous de 58K a lieu une transition métal-insolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe.

Dès l'apparition de ces résultats, la recherche sur ces matériaux se concentre principalement sur la synthèse de nouveaux matériaux solides basés sur des dérivés de 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 ainsi 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 ^[16].

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

Tableau 1: les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type **TTF**

Donneur- π	Matériaux : CTC ou SIR
	1973 TTF-TCNQ ^[1] Premier métal organique: $\sigma_{RT}=500 \text{ S.cm}^{-1}$; $T_{M-I}=58 \text{ K}$
	1974 TSF-TCNQ ^[17] État métallique stabilisé au dessous de 28 K
	1980 (TMTSF) ₂ PF ₆ ^[16] Premier supraconducteur organique sous pression: 12kbar; $T_c=0,9 \text{ K}$
	1981 (TMTSF) ₂ ClO ₄ ^[18] Premier supraconducteur organique à pression atmosphérique : $T_c = 1,4 \text{ K}$
	1987 (DMET) ₂ AuCl ₂ ^[19] Premier supraconducteur organique obtenu à partir d'un TTF dissymétrique : $T_c = 0,83 \text{ K}$
	1983 (BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ ^[3] Premier supraconducteur organique sous pression : 4,5 kbar ; $T_c = 2\text{K}$ obtenu à partir d'un BEDTTTF
	1990 (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl ^[4] Record actuel sous pression : 0,3 kbar ($T_c = 12,8\text{K}$) (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br ^[20] Record actuel sous pression atmosphérique ($T_c = 11,6\text{K}$).

En plus des matériaux organiques apparentés au TTF, on peut également citer les complexes de dithiolènes de métaux de transition de type $[M(\text{dmit})_2]^{2-}$ (avec $M = \text{Ni}, \text{Pd}$; dmit : 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione) dont plusieurs sels sont supraconducteurs comme $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ^[21] avec $T_c = 5 \text{ K}$ sous 7kbar et $\beta\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ^[22] avec $T_c = 6,2 \text{ K}$ sous 6,5 kbar.

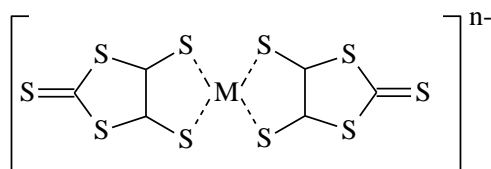
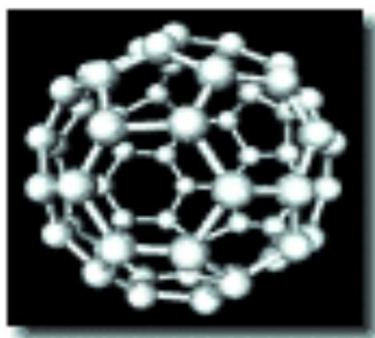


Schéma 3 : $M(\text{dmit})_2]^{n-}$

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 $\text{Rb}_x\text{Tl}_y\text{C}_{60}$ ^[23] supraconducteur dès 45 K.



I. 2. Généralités sur les conducteurs organiques:

I. 2.1. Notions relatives à la conductivité électrique:

La conductivité électrique (σ) dans ce type de matériaux est due à la migration d'électrons libres au sein du réseau moléculaire, elle est généralement exprimée en $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ (S=Siemens, Ω =Ohm), nous allons présenter quelques notions générales sur la conductivité électrique.

a) Echelle de conductivité à température ambiante:

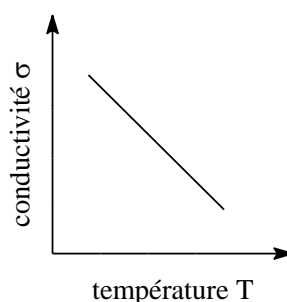
En fonction de la valeur de la conductivité électrique à température ambiante notée σ_{RT} , une échelle a été établie. Elle permet de classer les différents matériaux, dans l'un des trois domaines suivant ^[24].

- celui des matériaux conducteurs avec $1 < \sigma_{RT} < 10^6$ dont font partie les métaux comme le cuivre, le mercure, les métaux précieux...
- celui des matériaux semi-conducteurs avec $10^{-5} < \sigma_{RT} < 1$ comme le silicium et le germanium.
- enfin, celui des matériaux isolants avec $\sigma_{RT} < 10^{-5}$ comprenant par exemple le soufre et le téflon.

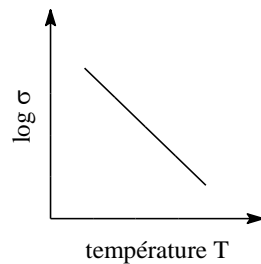
b) Evolution de la conductivité avec la température:

La conductivité électrique mesurée à température ambiante n'est pas suffisante pour caractériser un matériau. En effet, une autre notion importante concerne l'évolution de cette dernière avec la température ^[25]. De façon générale, deux cas sont observés :

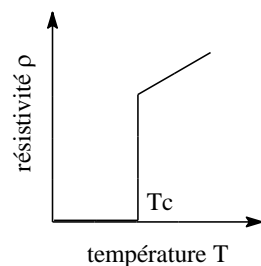
- soit la conductivité augmente par abaissement de la température, on considère alors que le matériau présente un comportement métallique par analogie avec les métaux.



- soit la conductivité décroît avec la température, on parle alors de caractère semi-conducteur pour le matériau.



- Lorsque l'on abaisse la température, certains métaux ne suivent pas une loi de croissance régulière. Leur résistivité devient brusquement nulle à partir d'une température T_c appelée la température critique. Le matériau présente alors l'état supraconducteur.



I.3. Classification des matériaux organiques conducteurs:

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

a) Les polymères conducteurs:

Généralement obtenus par dopage des polymères neutres tels que :

- Les polymères conjugués dopés comme le polyacétylène, le polythiophène, polypyrrole, polyphénylènes^[26] ...etc.
- Les polymères de type (SN)_x^[27].
- Les polymères organométalliques^[28].

b) Les dérivés de fullerène:

L'association du fullerène avec les métaux alcalins, peut conduire à des matériaux isolants, conducteurs ou supraconducteurs. Ainsi les sels du type M_3C_{60} (M : K, Rb, Cs, ...). Le K_3C_{60} est un supraconducteur tridimensionnel [29].

c) Les molécules neutres conductrices:

Certains matériaux organiques ne contenant exclusivement qu'une molécule neutre peuvent être semi-conducteurs. C'est le cas des composés aromatiques polycycliques [30].

D'autres comme les dérivés $[Ni(tmdt)_2]$ avec tmdt = triméthylène tétrathiafuvalène dithiolate) sont des métaux synthétiques neutres tridimensionnels [31].

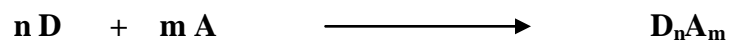
d) Les matériaux organiques cristallins:

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

- **Les complexes de transfert de charge CTC : D_nA_m**

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

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



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

Tableau 2 : Les grandes familles de donneurs- π

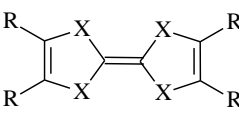
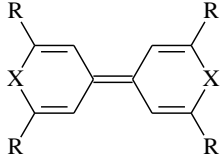
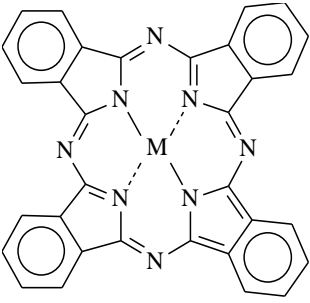
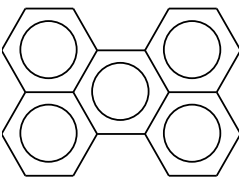
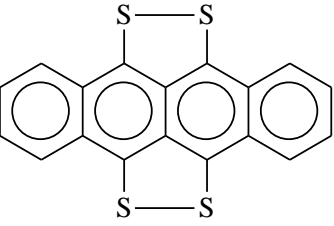
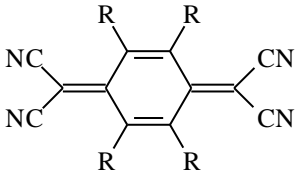
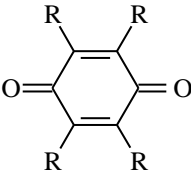
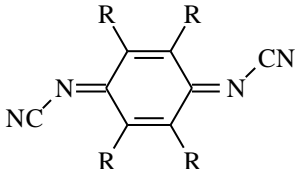
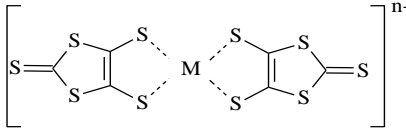
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>tétrachalcogénofulvalène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>bis (chalcogènoyranylidène)</p> </div> </div>	<p>Espèces organométalliques</p> <div style="text-align: center;">  <p>phthalocyanines</p> </div>
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>pérylène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>tétrathiatétracène</p> </div> </div>	

Tableau 3 : Les grandes familles d'accepteurs- π

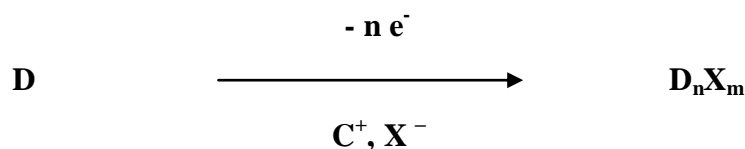
<div style="text-align: center;">  <p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p> </div>	<div style="text-align: center;">  <p>Quinones et ses dérivés</p> </div>
<div style="text-align: center;">  <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p> </div>	<div style="text-align: center;">  <p>[M(dmit)₂]ⁿ⁻</p> <p>Espèces organométalliques de type complexes</p> <p>dithiolènes</p> </div>

- **Les sels d'ions radicaux (SIR) : D_nX_m**

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

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

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



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

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

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

- * Anion monovalents : $Au(X)_2^-$, $M(SCN)_2^-$, $MnCl_3^-$, ...
- * Anion divalents MCl_4^{2-} : $Hg(X)_{82}^-$, $M_6O_{19}^{2-}$, ...
- * Anion trivalents : $NbCl_{18}^{3-}$, ...

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


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

a) Facteur structural :

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

- **Les complexes de transfert de charge : CTC**

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

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

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

Empilement colonnaire alterné

Ce type d'empilement défavorise la délocalisation des électrons libres ce qui conduit systématiquement à des composés isolants ou mieux semi-conducteurs par exemple dans le complexe DCHTTF-TCNQ^[32] ou TET-TTF-TCNQ^[33] (figure 4).

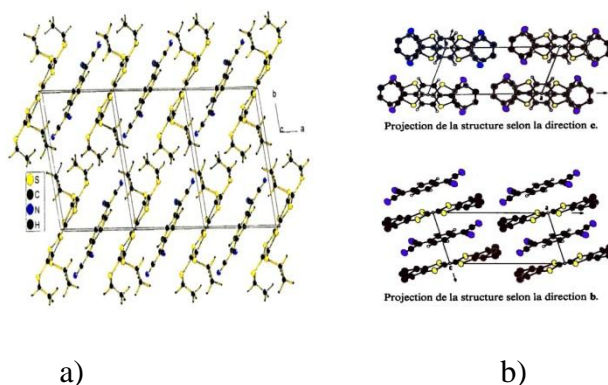


Figure 4 : Structure cristalline de type alterné du complexe isolant
 a) du TET-TTF avec le TCNQ b) du DCHTTF-TCNQ

↳ **Empilement colonnaire séparé** constitué de colonnes séparées de donneurs d'une part et d'accepteurs d'autre part.

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

Empilement colonnaire séparé

La délocalisation des électrons libres le long des colonnes est favorisée car ce mode d'empilement permet un recouvrement orbitalaire intra colonnaire efficace. Ce type d'arrangement a été observé dans la structure cristalline du complexe conducteur TTF-TCNQ ^[34].

Afin de favoriser le mode d'empilement structural régulier de type séparé, les molécules doivent être relativement planes et présentant un faible encombrement stérique (figure 5).

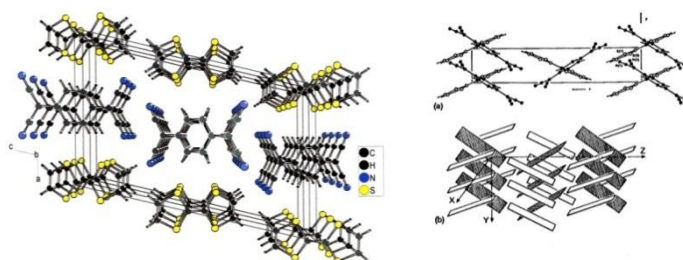


Figure 5 : Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ
 ($\sigma= 500S.cm^{-1}$ $\rho=0,59$)

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

- **Les sels d'ions radicaux : SIR**

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

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

Des études structurales réalisées sur des sels d'ions radicaux ont montrés que le seul mode d'empilement possible est celui de type séparé. On constate que la conductivité de ces matériaux est influencée d'une façon directe par la régularité des colonnes ^[35]. Ces résultats sont confirmés par les travaux réalisés par A.K. Gouasmia et Coll ^[36].

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

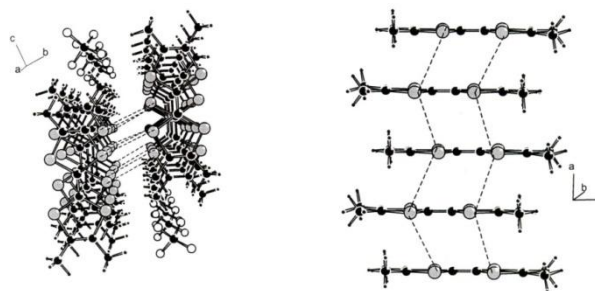


Figure 6 : Structure colonnaire de type séparé du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

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

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

L'exemple représentatif est le sel supraconducteur $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$ à $T_c=10,4\text{K}$ (figure7).

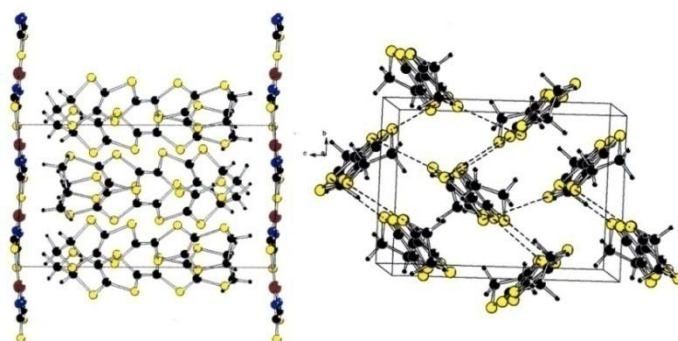


Figure 7: Structure cristalline de la phase kappa du $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$

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

b) Facteur électronique:

Dans tout matériau la conductivité électrique s'explique par un déplacement d'électrons libres. Pour les matériaux organiques de type TTF, la présence d'électrons libres et leur déplacement dépendent du taux de transfert de charge dans le cas des CTC et de l'état de valence pour les SIR.

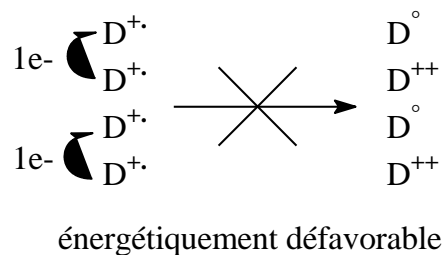
• **Complexe de transfert de charge : CTC**

Le transfert de charge entre le donneur D et l'accepteur A est responsable de la présence d'électrons libres au sein du complexe. Il peut être plus ou moins important et est caractérisé par le taux de transfert de charge ρ dont la valeur peut varier de 0 à 1.

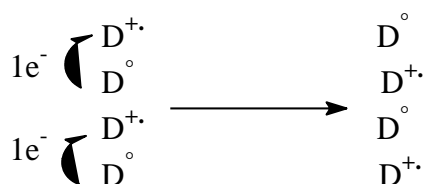
► Si $\rho=0$ il n'y a pas de transfert de charge, donc pas d'électrons libres pouvant se déplacer. On a alors un complexe moléculaire isolant.



► Si $\rho=1$ le transfert de charge est total, le complexe est donc de type ionique. Tous les donneurs D, ou accepteurs A, ayant le même état d'oxydation, la délocalisation des électrons libres sous l'effet d'un champ impliquent la dismutation des cations radicaux (ou anions radicaux) en dications (ou dianions) et espèces neutres ce qui est énergétiquement défavorable (répulsions coulombiennes fortes). Le complexe généré est donc isolant ou au mieux semi-conducteurs.



► Si $0 < \rho < 1$ le transfert de charge est partiel. Les donneurs ou accepteurs sont présents à différents états d'oxydation ce qui permet une délocalisation d'électrons libres sous l'effet d'un champ électrique. Le complexe à valence mixte est alors conducteur à condition que la structure cristallographique le permette.



- **Les sels d'ion radicaux : SIR**

Comme pour les CTC, les SIR D_nX_m , doivent avoir un état de valence mixte pour prétendre être conducteur. Un sel d'anion monovalent de stœchiométrie 1:1 (D_1X_1) ne présente pas d'état de valence mixte. Par contre, un sel D_1X_m avec $m < 1$ présente un état de valence mixte. Les molécules de donneur D sont alors à des états d'oxydation différents et le sel, si sa structure s'y prête, est donc conducteur. En général, la plupart des SIR conducteurs de la famille des TTF possèdent une stœchiométrie $[(TTF)_2 \text{ anion}]$ autorisant l'état de valence mixte.

Enfin, pour obtenir un matériau conducteur issu du TTF et de ses dérivés, un taux de transfert de charge partiel pour les CTC ou un état de valence mixte pour les SIR constituent une condition indispensable. Cependant cette condition n'est pas suffisante et doit être assortie d'un facteur structural favorable.

I.5. Dimensionnalité

Certains conducteurs organiques possèdent des empilements colonnaires réguliers mais pour lesquels les interactions interchaines entre les colonnes sont inexistantes, ce système subira à une basse température une transition métal-isolant à cause de la distorsion de Peierls^[37a].

Ce phénomène est caractéristique de systèmes monodimensionnels. A noter qu'au-dessous de cette température de transition de subtiles vibrations du réseau cristallin interviennent, ce qui provoque un grand écart d'énergie entre la bande la plus haute occupée et la bande la plus basse vacante (**Figure8**).

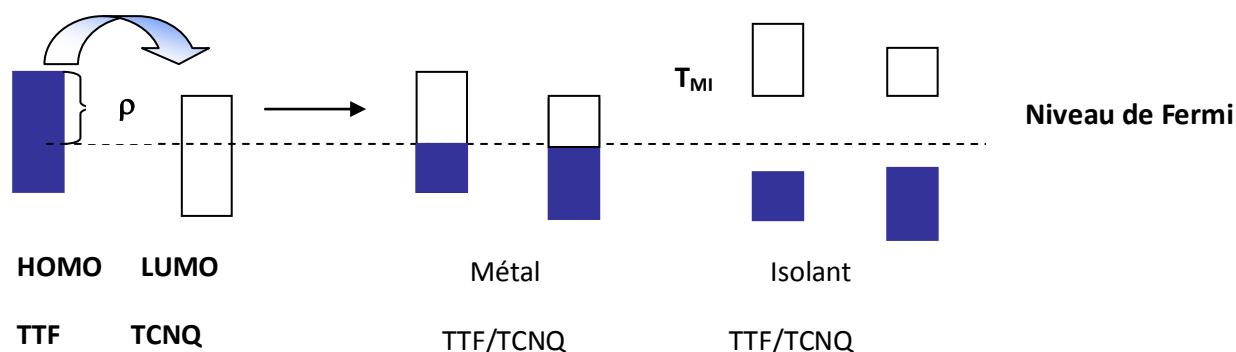


Figure8: système monodimensionnel

Pour éviter cette distorsion structurale à basse température, il suffit de faire évoluer ce système vers la pluridimensionnalité [37b]. Pour cela il faudrait intensifier les contacts inter et intra chaînes, ceci peut être réalisé de différentes manières, les efforts ont été essentiellement concentrés sur des modifications structurales.

✓ **Méthode chimique :**

Pour favoriser l'augmentation de la dimensionnalité de nombreuses modifications chimiques des donneurs TTF ont été proposées:

a) Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes:

La substitution des atomes de soufre par des chalcogènes (Se et Te) à orbitales plus volumineuses et diffuses du sélénium ou du tellure, permet d'augmenter les contacts et les interactions inter et intra chaînes au sein des sels obtenus. Comme le montre le sel (TMTTF)₂ClO₄ qui subit une transition métal-isolant à 228 K par contre son homologue sélénié le (TMTSF)₂ClO₄ est supraconducteur à T_c = 1,2 K [38] (Figure 09).

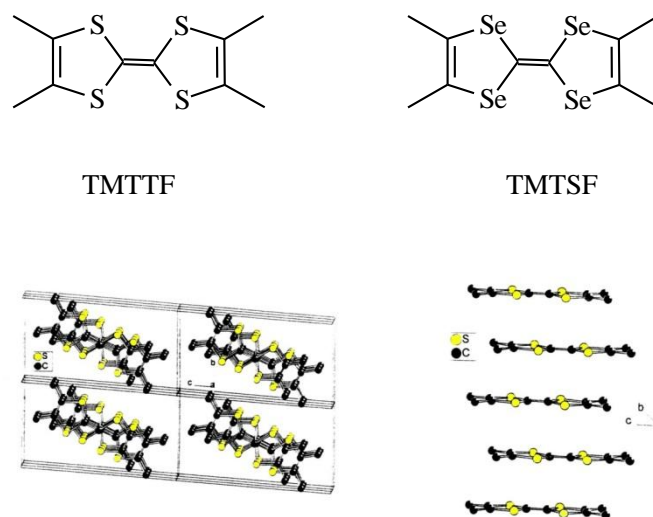


Figure 9 : Structure 1D du (TMTTF)₂ClO₄

Contrairement au sel (TMTTF)₂ClO₄ [39] qui est quasi-unidimensionnel (Figure 09), le (TMTTF)₂ClO₄ présente, grâce aux interactions intra et intercolonnes entre les atomes de sélénium [40] (distance Se...Se intra et intercolonnaires

inférieures à la somme des rayons de Van Der Waals du sélénium), un certain caractère bidimensionnel (Figure 10). Il faut noter également que les interactions intercolonnes s'exercent au travers des contacts cation-anion (interaction Se...O).

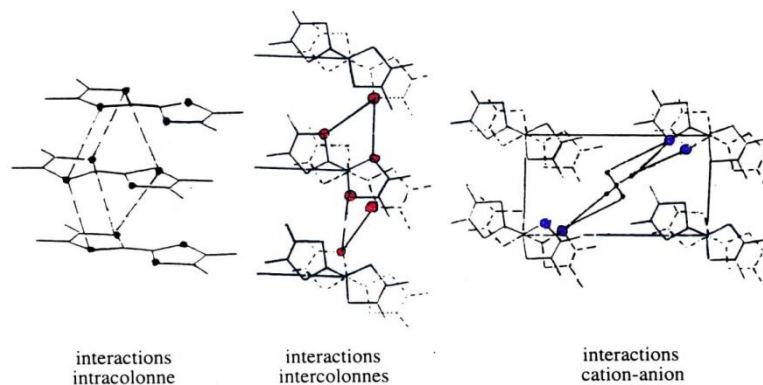


Figure 10: Interactions intra et intercolonnes du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

b) Multiplication des hétéroatomes dans le donneur:

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

L'examen structural des matériaux issus de BEDT-TTF qui contient huit atomes de soufre, et qui est à l'origine de toute une série de matériaux bidimensionnels conducteurs ou supraconducteurs, est l'exemple le plus significatif, avec ses sels évoqués précédemment, et ceux à structure colonnaire bidimensionnelle comme le $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4$ [41] (Figure 11).

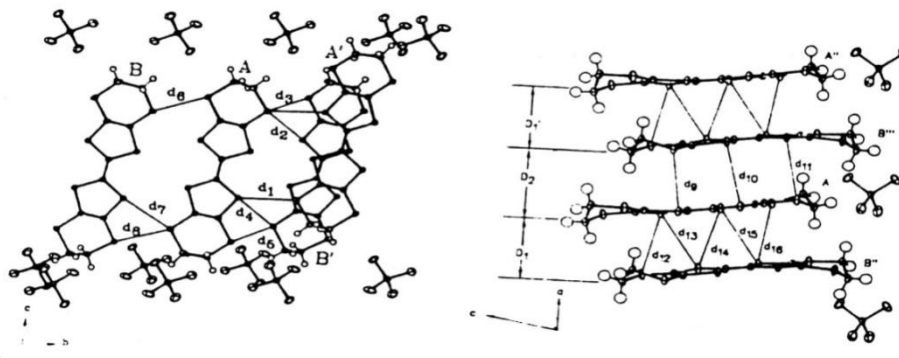


Figure 11 : Interactions inter et intracolonne du sel $(\text{BEDT-TTF})_2\text{BrO}_4$

c) Introduction d'une dissymétrie dans la structure du TTF :

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

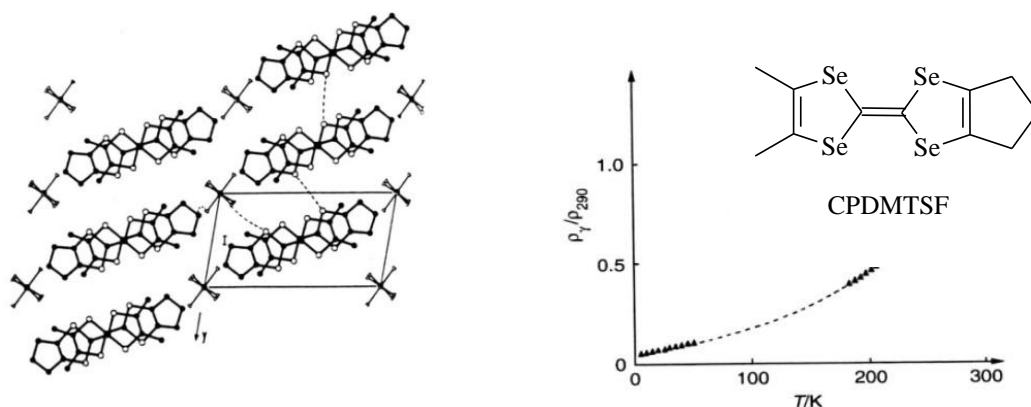


Figure 12 : Mode d'empilement et résistivité électrique en fonction de T du sel $(\text{CPDMTSF})_2\text{PF}_6$

d) La nature du contre ion X dans les SIR:

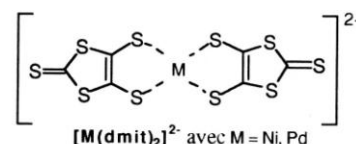
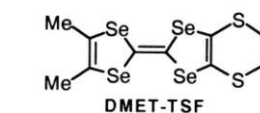
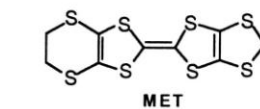
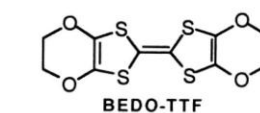
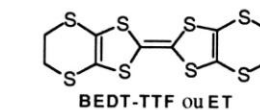
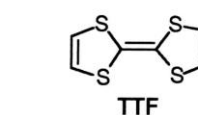
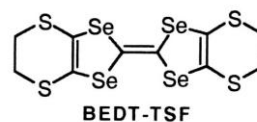
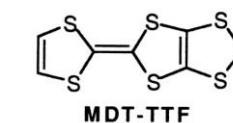
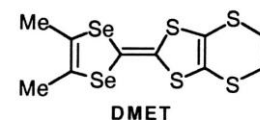
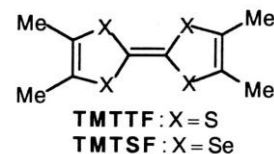
Les travaux réalisés par A.K. Gouasmia et Coll^[42] ont mis en évidence l'existence d'une relation entre la nature du contre ion, la régularité de l'empilement et la conductivité de ces matériaux dérivés.

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

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

Tableau 4 : Liste des supraconducteurs organiques de type TTF

Composé	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)	
(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(NCS) 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	8,5
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) ₂ AuI ₂	4,5
β _m -(BEDO-TTF) ₃ Cu ₂ (SCN) ₃	1,1
(BEDO-TTF) ₂ 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)



✓ **Méthode physique:**

Une autre technique physique qui permet d'augmenter la dimensionnalité, consiste à appliquer une haute pression sur le matériau afin d'éliminer la distorsion de Peierls. Ainsi, le sel (TMTSF)₂PF₆ qui subit une transition métal-isolant vers 12K à pression ambiante devient supraconductrice sous 12 kbar avec une température critique de 0,9K (Figure 13).

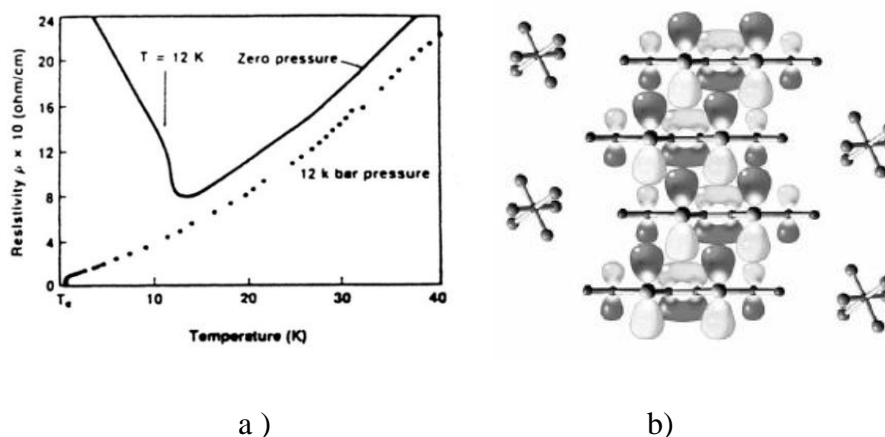


Figure 13 :

- a- Variation de la résistivité du (TMTSF)₂PF₆ en fonction de la température.**
b- Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du (TMTSF)₂PF₆.

II. ORIENTATION DES RECHERCHES ACTUELLES

L'augmentation de la dimensionnalité des matériaux joue un rôle important sur leurs caractéristiques électriques. Elle est donc au centre des recherches actuelles. Cependant, il faut être conscient, qu'aujourd'hui encore, le chimiste rencontre les plus grandes difficultés à maîtriser l'arrangement structural de ces molécules à l'intérieur du matériau (feuillet, colonnes régulières et séparées, ...etc). Celui-ci ne peut en effet que contrôler les caractéristiques (taille, forme, potentiel d'oxydation, polarisabilité ... etc).

Dans cette optique, de nouvelles stratégies basées sur plusieurs modifications chimiques du motif TTF ont été développées ces dernières années.

La synthèse de nouveaux dérivés du TTF s'est orientée plus particulièrement sur des modifications du squelette TTF, tels que:

- ✓ La polychalcogénéation du TTF.
- ✓ La fonctionnalisation par des groupements générateurs de liens hydrogènes.
- ✓ l'extension de la conjugaison reliant les deux hétérocycles constitutifs du TTF, ce dernier cas, visant plutôt la limitation des répulsions coulombiennes intrasite.

Toutefois, le souci majeur de ces modifications reste bien l'augmentation de la dimensionnalité des matériaux.

II.1. Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogène

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

De nos jours, elle porte plus particulièrement sur des dérivés dissymétriquement substitués. En voici quelques exemples ^[43,44,45,46] (schéma 4):

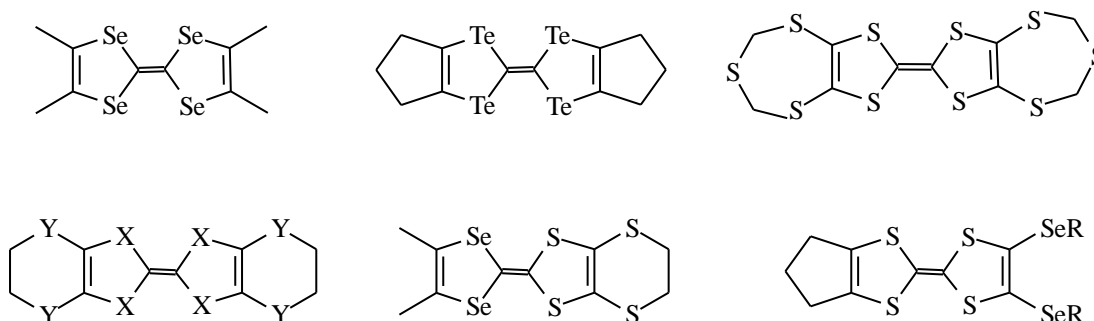


Schéma 4

II.2. Introduction d'un système π entre les deux hétérocycles constituant le 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 puisque l'extension spatiale doit permettre à la fois.

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

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

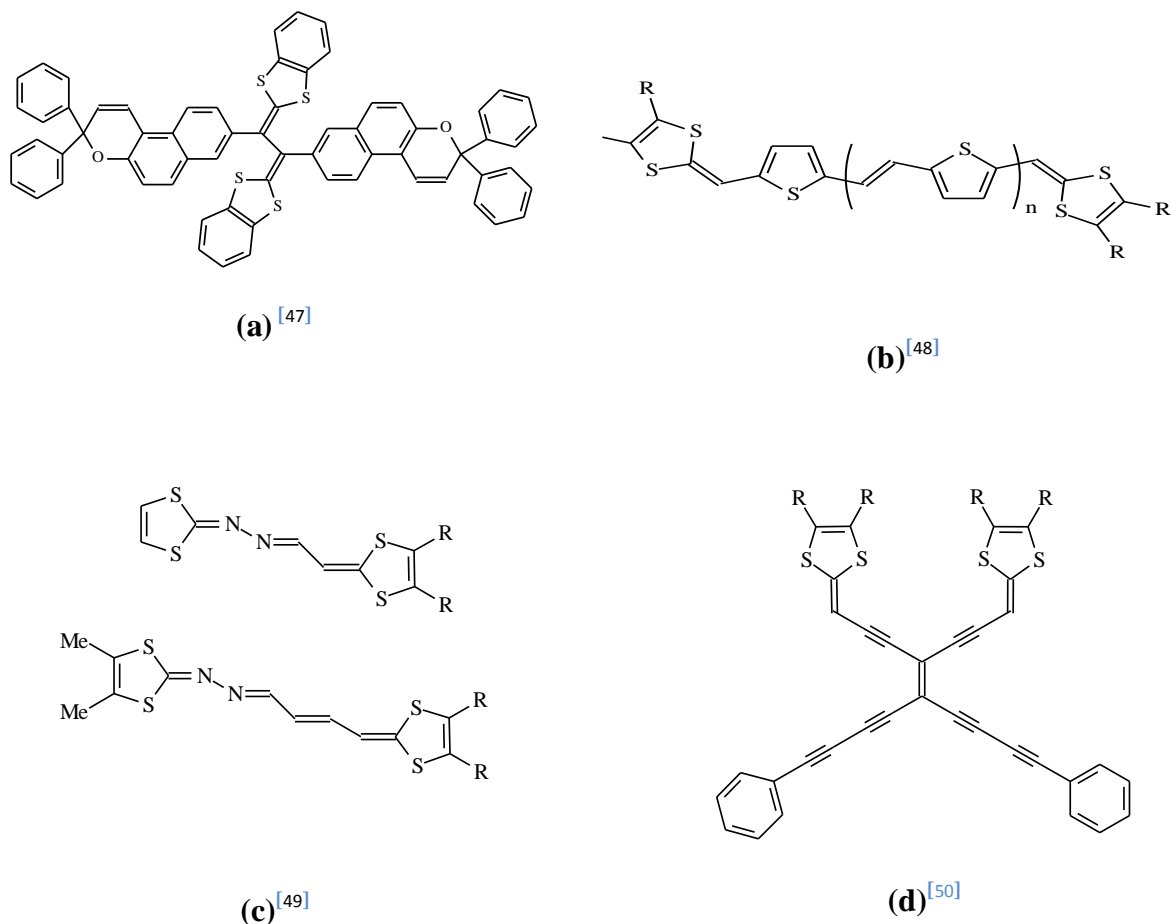


Schéma 5

II.3. Introduction de substituants fonctionnalisés:

Cette orientation vise plus particulièrement à introduire sur le donneur π des groupes fonctionnels susceptibles d'engendrer des liaisons hydrogène intercolonnes favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants [51]. IL s'agit essentiellement de dérivés hydroxylés, aminés [52, 53] mais également des fonctions esters, amides, thioamides [54] et des groupes silylés [55] (schéma 6).

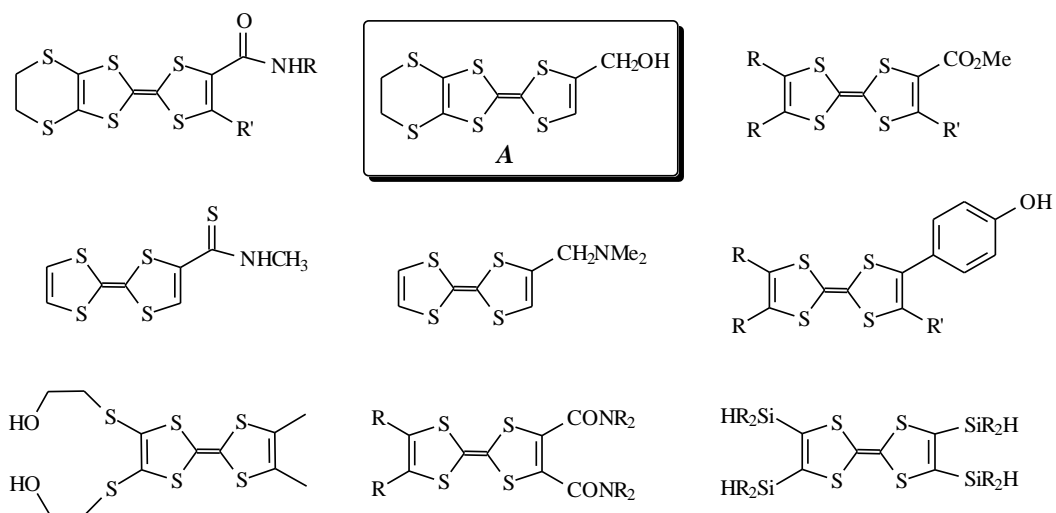


Schéma 6

III- MATERIAUX MOLECULAIRES MAGNETIQUES CONDUCTEURS :

Avec l'apparition de nouveaux **TTF** en jeux, les recherches actuelles ne se limite pas à des matériaux conducteurs, mais d'obtenir des matériaux à propriétés physiques multiples, par exemple, des matériaux associant conductivité électrique et propriétés magnétiques.

Actuellement, des efforts énormes ont porté sur la synthèse de matériaux moléculaires associant deux entités; l'une à électrons localisés et l'autre à électrons délocalisés afin d'étudier le phénomène nouveau résultant de l'interaction mutuelle entre les électrons de conduction délocalisés et les moments magnétiques localisés (interaction π -d).

III. 1. Généralités sur les propriétés magnétiques des solides:

Le magnétisme est un phénomène macroscopique. C'est un type d'interaction que l'on observe dans la nature, des siècles avant notre ère, les hommes ont remarqué que certains minerais de fer, tels que la magnétite, ont la propriété d'attirer de petits morceaux de fer. Cette propriété existe à l'état naturel pour le fer, le cobalt, et le manganèse ^[56] et pour de nombreux composés de ces métaux. Tout corps régit à l'application d'un champ magnétique externe \vec{H} en induisant dans le solide une aimantation \vec{M} . L'induction magnétique totale dans la substance s'exprime:

$$\mathbf{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}.$$

La réponse du matériau se traduit alors par une grandeur caractéristique appelée la susceptibilité magnétique χ qui est donnée par la relation:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

Les propriétés magnétiques des diverses substances sont beaucoup plus variées que leurs propriétés électriques, de ce fait, différents types de comportements peuvent être observés.

a) Le diamagnétisme ^[57,58] :

C'est un phénomène fondamental dans toutes les substances chimiques. Il se caractérise par l'appariement des spins électroniques dans la molécule lors de l'application d'un champ magnétique extérieur et se manifeste par la répulsion de l'échantillon mesuré vers la zone à champ magnétique faible.

b) Le paramagnétisme ^[59-60] :

Le paramagnétisme est lié à la présence de spins électroniques non appariés dans le solide, on appliquant un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques angulaires ont tendance à s'orienter parallèlement au champ et dans le même sens que celui-ci (figure -14-a). Dans ce cas, l'induction magnétique \vec{B} aura une valeur supérieure à celle du champ magnétique appliqué \vec{H} , il s'en sort une contribution positive à la susceptibilité magnétique totale.

c) Le ferromagnétisme ^[61] :

Dans une substance ferromagnétique, les interactions dites "d'échanges positives", favorisent l'alignement parallèle des moments magnétiques d'atomes voisins (Figure -14-b).

Il est caractérisé par l'apparition d'une aimantation spontanée dans le matériau étudié en dessous d'une température appelée température de *Curie*, en dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique, et une aimantation (M_s) apparaît en l'absence du champ appliqué. Il en résulte un moment magnétique permanent, et le matériau étudié est appelé "un aimant".

d) L'antiferromagnétisme ^[61] :

L'antiferromagnétisme est caractérisé par la disparition des propriétés magnétiques du solide en dessous d'une certaine température appelée température de *Néel* (T_N). Ce comportement peut être interprété par l'arrangement antiparallèle des moments magnétiques (figure -14-c). Au dessus de la température de *Néel* le matériau se comporte comme un composé paramagnétique.

e) Le ferrimagnétisme ^[61] :

Ce phénomène ressemble beaucoup à l'antiferromagnétisme, sauf que dans les systèmes ferrimagnétiques, les normes des moments magnétiques adjacents sont différentes, l'aimantation résultante est non nulle (figure -14-d).

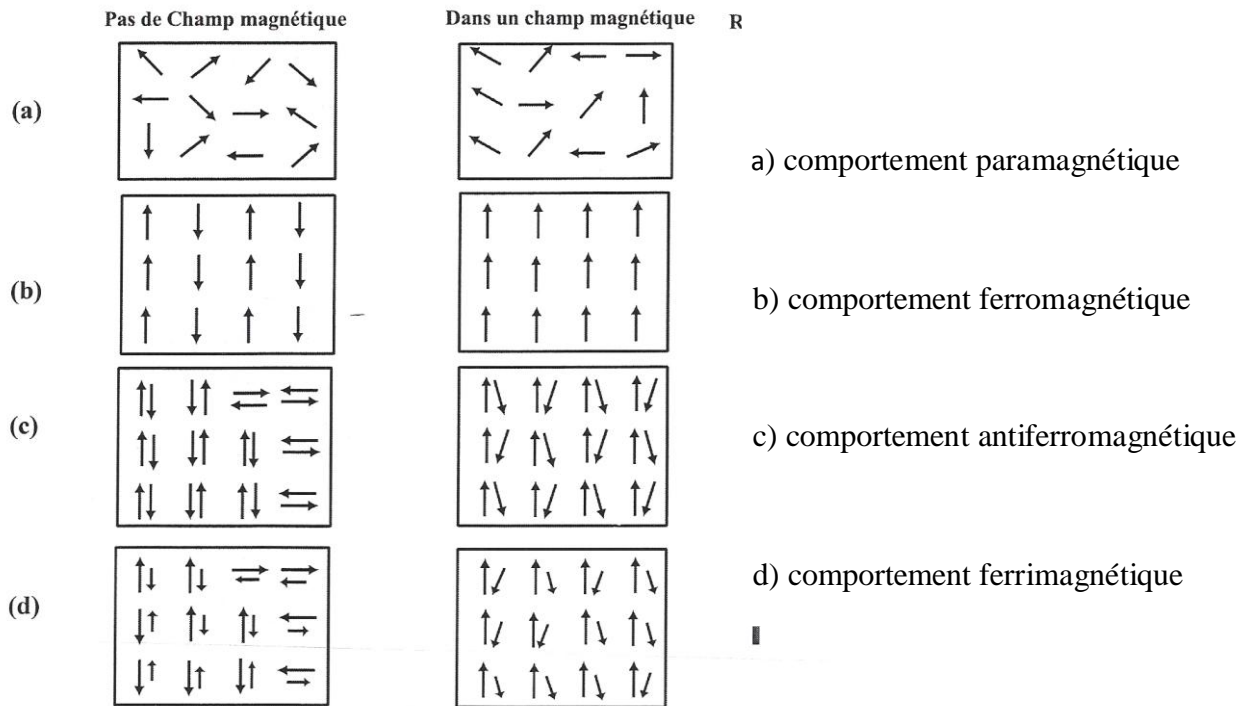


Figure 14: différents phénomènes magnétiques dans les solides

III. 2. Rappels bibliographiques sur les matériaux moléculaires conducteurs-magnétiques:

La synthèse de $(\text{BEDT-TTF})_3 \text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [62] en 1992 par *P.Day* et ses collaborateurs fut le premier conducteur moléculaire incorporant des ions paramagnétique. Ces mêmes auteurs découvraient en 1995 avec le sel $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{H}_3\text{O}) [\text{Fe} (\text{C}_2\text{O}_4)_3] (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$ [63] le premier supraconducteur moléculaire paramagnétique.

Par suite de ces découvertes, différents types de composés apparentés ont été élaborés. Ainsi, deux classes distinctes ont été développées:

- ✓ Matériaux hybrides, organique/inorganique: combinant une entité organique conductrice et une entité paramagnétique inorganique notamment des anions complexes de métaux de transitions.
- ✓ Matériaux entièrement organiques, dans lesquels les propriétés magnétiques dues à la présence de radicaux organiques [64].

a) Matériaux hybrides organique/inorganique :

Un premier exemple décrit en 2003 par *Conorado* et *Coll* [65-66] basé sur le BETS (bis (éthylènedithio) tétraselénafulvalène), dont le sel $(\text{BETS})_3 [\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ montre des interactions ferromagnétiques en dessous de 5,3K avec une conductivité électrique à température ambiante de $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La conductivité de ce sel diminue au dessous de 150K indiquant un comportement semi conducteur. La structure cristalline de ce complexe montre une alternance de couches des donneurs partiellement oxydés (figure 15).

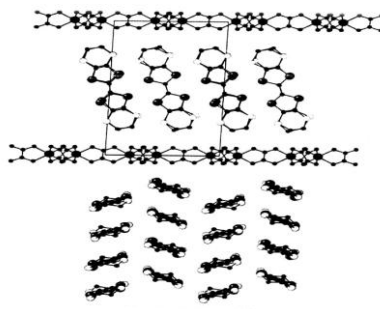


Figure 15: structure cristalline du complexe $(\text{BETS})_3[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Cette approche a donné naissance à une variations de complexes, citons ici, la préparation de sels a transfert de charge a base de nouveaux donneurs organiques impliquant le noyau TTP (tétrathiapentalène) ^[67-68] (schéma 07).

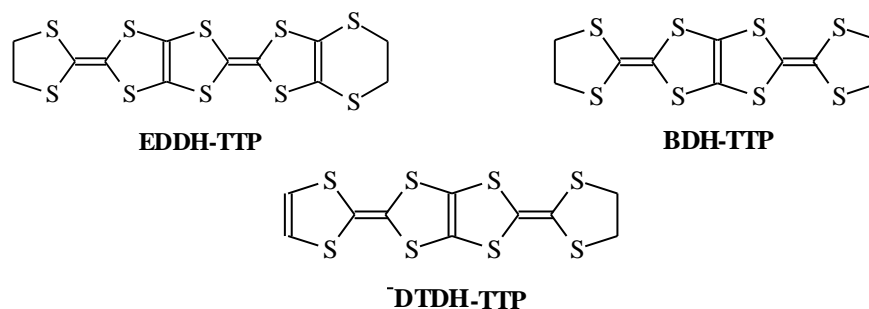


Schéma 07

Les complexes de pérylène quant a eux, de la forme $[M(mnt)_2]$ ^[69] avec ($M = Ni, Pd, Pt$) et $mnt_2 =$ maleonitriledithiolato) (schéma 08), présentent des propriétés magnétiques et électriques intéressante.

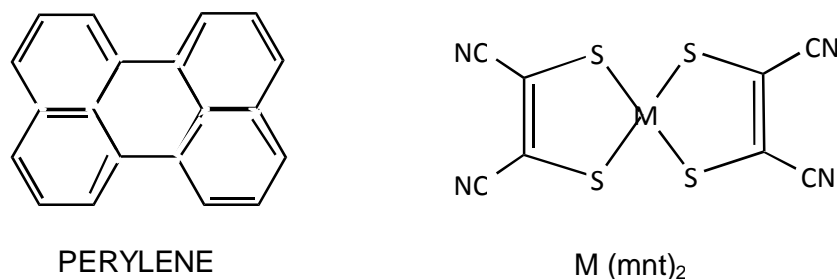
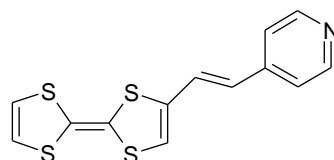


Schéma 08

Plus récemment, *L.OUAHAB* et *coll.* ^[70,71] ont développé une nouvelle série de matériaux hybrides, organique/ inorganique, dans le but de favoriser les interactions entre les électrons $-\pi$ de conduction et les spins localisés. L'idée maîtresse de cette approche est de relier les donneurs d'électron $-\pi$ aux complexes de coordination de métaux de transition paramagnétiques par des ligands susceptibles de participer à une forte interaction d'échange.

Ainsi, l'oxydation de l'édifice TTF-Py (Schéma 09) par des complexes paramagnétiques, à conduit à des sels de cations radicaux de formule $[M(\text{hfac})_2(\text{TTF-Py})_2](\text{PF}_6)_n \cdot \text{solv}$, (avec $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$), dans lesquels, les ligands TTF adoptent un arrangement en dimères séparés par des contre parties anioniques, ce qui conduit pour ces espèces organiques à un état fondamental singulet, qui n'a pas permis d'analyser pour l'instant les interactions mutuelles π -d entre les deux système (figure -16).



TTF-py

Schéma 09

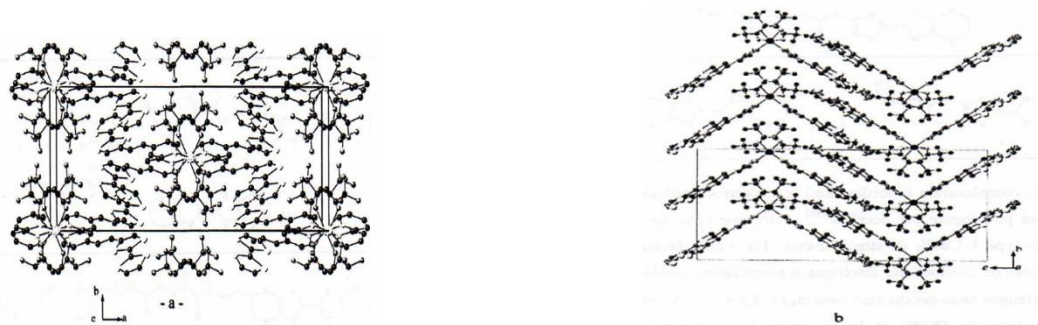
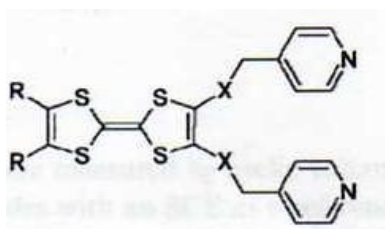


Figure 16: Structure cristallines des complexes neutres $[M(\text{hfac})_2(\text{TTF-Py})_2]$,

(a): $M = \text{Cu}$, (b): $M = \text{Mn}$

Ces résultats prometteurs ont poussé les spécialistes de ce domaine à réaliser de nouvelles séries de donneurs de type TTF et bi TTF substitués par des ligands de type hétérocycles azotés. Des précurseurs moléculaires de types 1, 2, 3, ont été récemment synthétisés (Schéma 10).

1^[72]

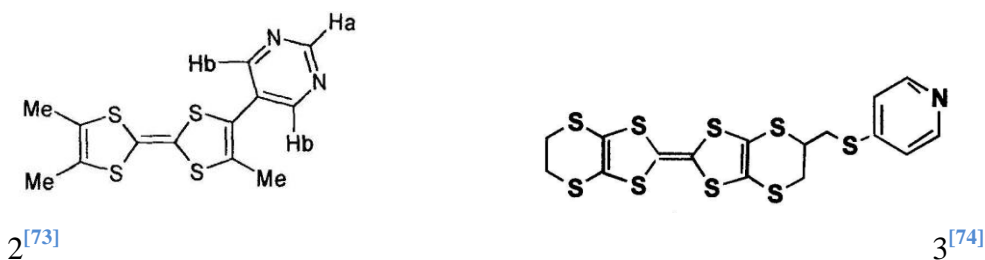


Schéma 10

Un complexe de type 1-CuCl₂^[74] de stoechiométrie 1:1, montre un caractère semi-conducteur ($\sigma_{RT} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), les résultats de spectroscopie photoélectrique (XPS) et les mesures de conductivité suggèrent la coexistence d'un transfert de charge et d'une coordination dans ce sel.

b) Matériaux conducteurs contenant un radical purement organique:

A coté des conducteurs de type organique/inorganique, les travaux actuels s'orientent vers la réalisation des aimants conducteurs purement organique^[75], on se basant sur des entités renfermant noyaux TTF et radicaux organiques. *Sugawara* et *Fujiwara* ont été les premiers à s'intéresser à ce type de composés^[76] où les édifices donneur $-\pi$ et radical $-\pi$ sont liés par un système conjugué (Schéma 11).

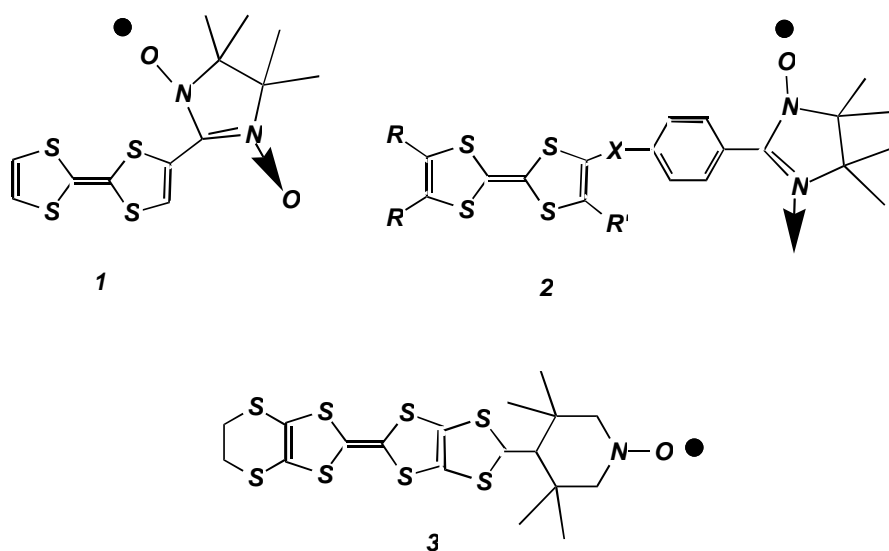


Schéma 11

L'oxydation de ces radicaux a été réalisée par action d'un excès d'iode en solution dans le THF. Les spectres RPE des produits résultants ont mentionné un état fondamental triplet des radicaux cations. Un résultat qui indique que le spin du radical organique interfère avec succès avec les radicaux TTF oxydés, ce qui confère à ces composés des interactions ferromagnétique d'échanges fortes [76a].

IV) DIFFERENTES APPLICATIONS DU NOYAU TTF:

Le noyau TTF et ses dérivés, ont conduit grâce à leurs caractéristiques, notamment leur stabilité et leur caractère redox réversible, à un nombre conséquent d'applications dans la chimie des matériaux. La figure 17 ci dessous résume les différents domaines d'application du TTF.

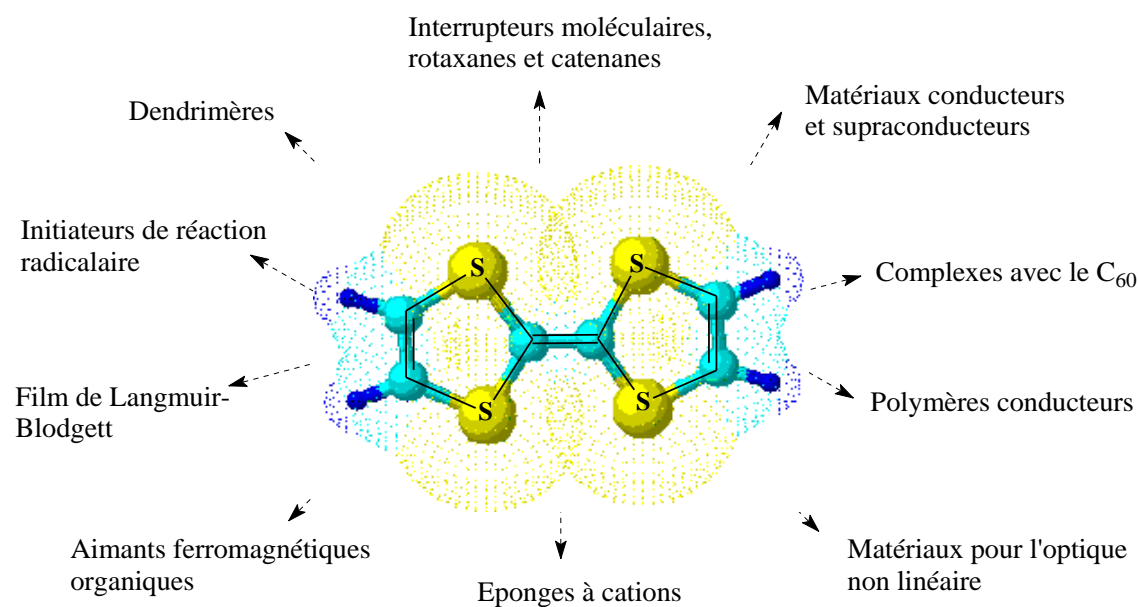


Figure 17 : Différents domaines d'applications de TTF.

Bien que le chimiste puisse assez bien contrôler les caractéristiques des donneurs ou des anions qui composent le matériau (taille, forme, potentiel d'oxydation etc..), il faut être conscient qu'il rencontre, aujourd'hui encore, les plus

grandes difficultés à maîtriser l'arrangement structural de ces molécules à l'intérieur du matériau.

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

Il apparaît clairement qu'une augmentation de la dimensionnalité :

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

V) CHOIX DES MOLECULES CIBLES :

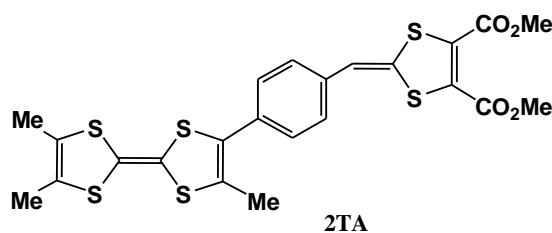
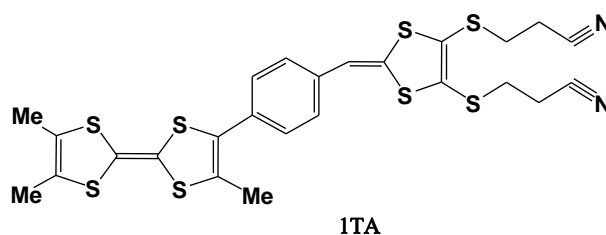
Comme le montre cet aperçu bibliographique, l'étude des matériaux conducteurs magnétiques est un sujet d'actualité. Dans cette optique, nous avons orienté nos travaux vers la synthèse de deux séries de molécules cibles dérivées du TTF visant à produire des matériaux pluridimensionnels hautement conducteurs d'une part et des matériaux conducteurs-magnétiques basés sur des complexes de coordination de métaux de transition d'autre part.

Pour cela, et dans les limites de nos moyens- nous avons choisi d'élaborer deux séries de TTF.

La première série est constituée de molécules de type TTF sélectionnés comme précurseurs potentiels de matériaux de haute dimensionnalité.

Nous nous sommes intéressés, à la synthèse de ces composés en considérant successivement les points suivants :

- ✓ Nous avons dans un premier temps souhaité d'introduire, dans ces donneurs, une dissymétrie dans le but d'accroître la dimensionnalité dans les matériaux résultants.
- ✓ Ces composés possèdent un système- π conjugué étendu qui devrait être propice à une diminution des répulsions coulombiennes au sein des espèces chargées du matériau final.



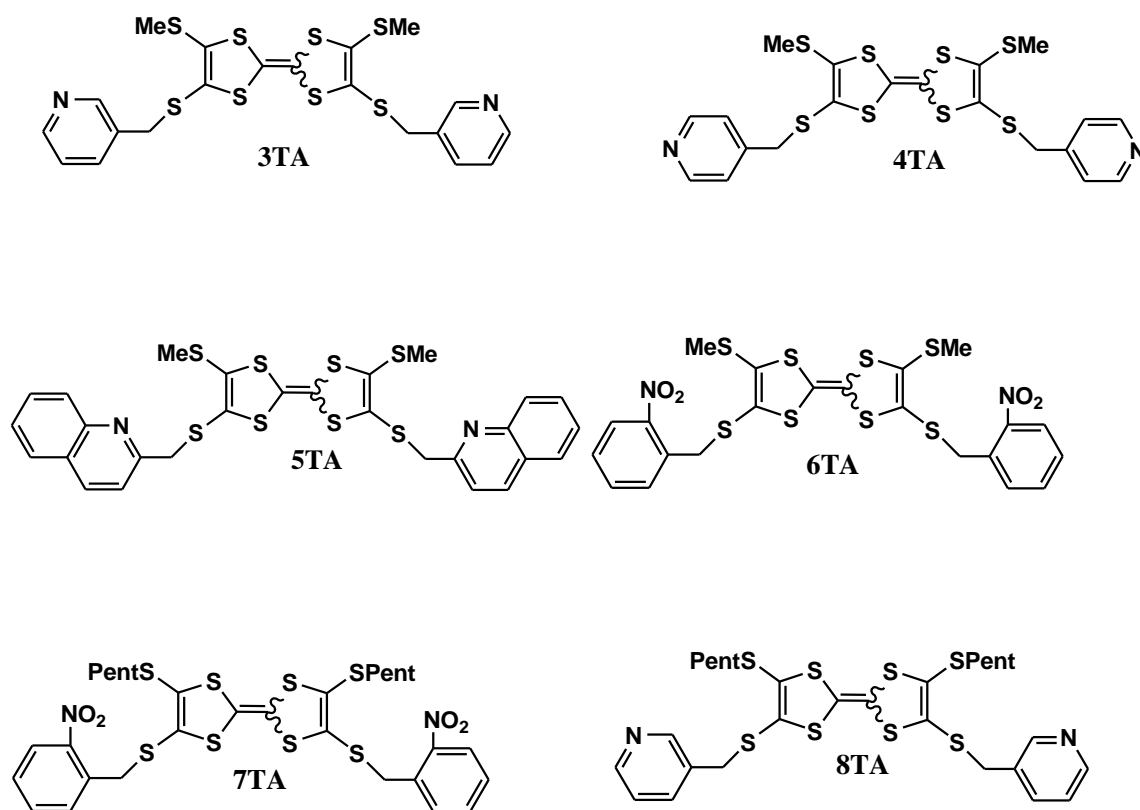
Série A : TTF cibles comme précurseurs de matériaux pluridimensionnel conducteurs .

Schéma 12a: molécules cibles de la série A.

La seconde série de molécules plus particulièrement intéressantes pour la préparation de matériaux associant propriétés électriques et magnétiques, concerne des donneurs de type TTF doublement substitués par des ligands aromatiques azotés bien connus pour leur aptitude à complexer des métaux de transition.

Ces donneurs sont constitués:

- ✓ D'un TTF polysulfurés, ce qui permet ainsi d'augmenter les contacts intra et interchaines dans les matériaux résultants.
- ✓ D'un squelette TTF doublement lié au groupes aromatiques azotés par un espaceur saturé flexible $-SCH_2-$, ce qui permet aux deux cycles aromatiques azotés de s'orienter pour former des complexes avec les métaux de transition.
- ✓ De molécules doublement substituées par des groupements alkyles (CH_3 , $(CH_2)_4-CH_3$) afin d'augmenter la solubilité de ces composés.



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

Schéma 12b: molécules cibles de la série B.

m Nous allons maintenant développer la synthèse de chacun des composés des séries sélectionnées. Effectuons auparavant une étude bibliographique des différentes méthodes de synthèse des TTF publiés dans la littérature.

I. CHOIX DE LA STRATEGIES DE SYNTHESE DES DONNEURS-II:

Nous rappelons tout d'abord les principales méthodes de synthèse de TTF afin de choisir la stratégie la plus appropriés pour la préparation des molécules cibles.

I-1 Condensation des sels de 1,3-dithiolium:

Il s'agit de condenser deux sels de dithiolium, en éliminant un proton dans la dernière étape par l'action d'une base (le plus souvent la triéthylamine Et₃N).

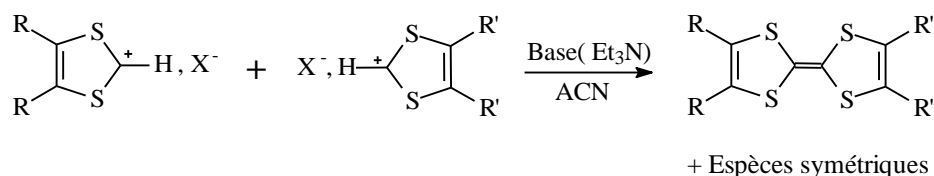


Schéma 13

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

I-2 Réaction de type Wittig:

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

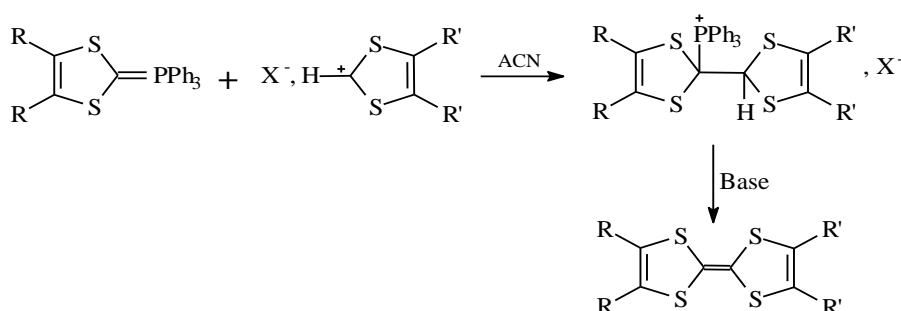


Schéma 14

Cette méthode était prometteuse car elle permettait d'après ces auteurs ^[77], d'obtenir uniquement le dérivé dissymétrique. Il s'est avéré par la suite dans une étude réalisée par A. K. Gouasmia, que la sélectivité de la réaction n'était pas totale bien que le composé dissymétrique soit néanmoins majoritaire dans le mélange. Cette voie a permis à L. Kaboub ^[78] de préparer une série de TTF fonctionnalisés.

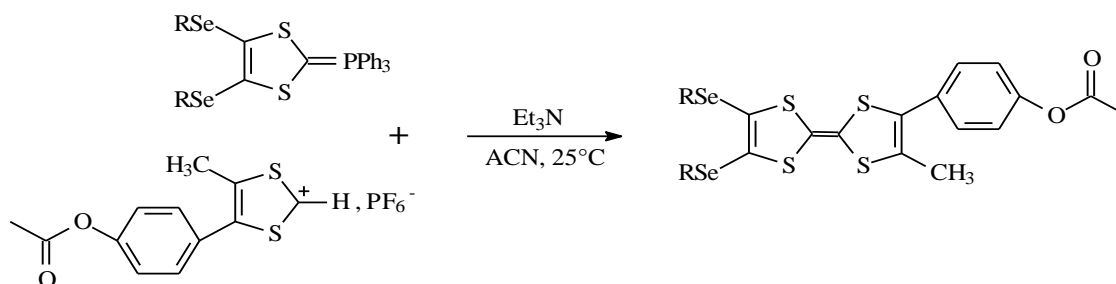


Schéma 15

I-3 Réaction de type Wittig-Horner:

Cette méthode est basée sur la réaction de Wittig–Horner. Elle permet d'accéder aux composés dissymétriques d'une façon sélective, en faisant réagir un phosphonate et un sel de 1,3-dithiole-2-iminium comme l'illustre le schéma 16:

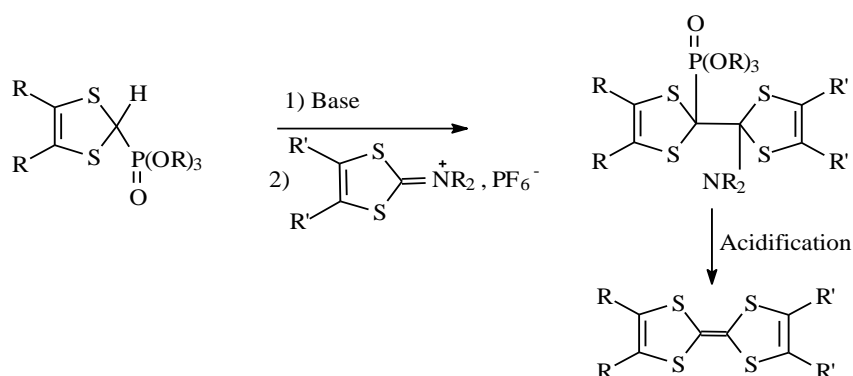


Schéma 16

Ainsi, Fourmigué ^[79,80] a utilisé cette voie pour préparer l'éthylènedithio-tétrathiafulvalène EDT-TTF, avec un rendement de l'ordre de 35% (schéma 17).

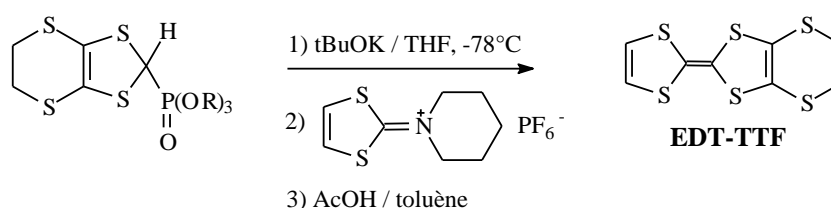


Schéma 17

I-4 Condensation de 2-oxo, 2-thioxo ou 2-sélénoxo-1,3-dithiole:

C'est la méthode de couplage croisé, elle consiste à condenser deux espèces : la 2-one, 2-thione ou 2-sélénone -1,3-dithiole (ou 1,3-disélénole) par l'intermédiaire d'un dérivé de phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle $P(OMe)_3$ ou la phosphine triphényle PPh_3 , pour conduire avec des rendements variables, aux tétrahétérofulvalènes correspondants.

On peut la représenter par le schéma suivant :

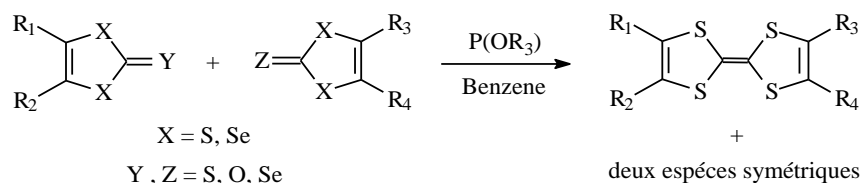


Schéma 18

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

I-5 Déprotection-alkylation de thiolate:

Comme le montre le schéma 19, un autre moyen de réaliser la synthèse de tétrathiafulvalène dissymétriquement substitués, consiste à la déprotection-alkylation de bis (cyanoéthylthio) TTF. Becher et Coll ^[81] ont récemment développé cette stratégie.

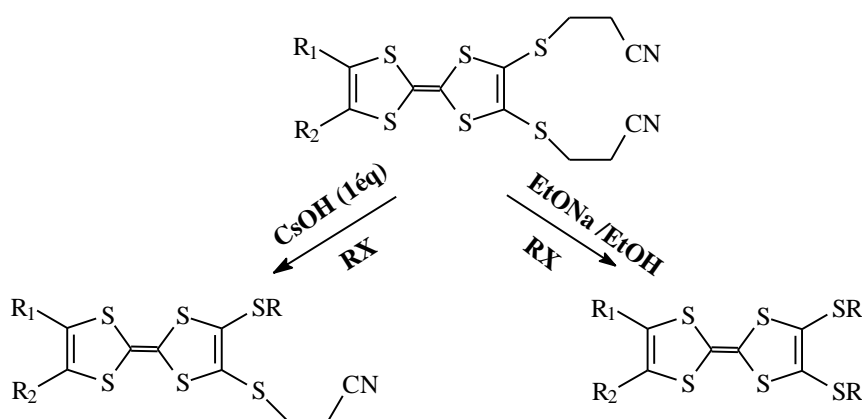


Schéma 19

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

- La réaction d'élimination basique (déprotection) est une réaction quantitative.
- La monodéprotection sélective des bis (cyanoéthyle) TTF (suivant la base et/ou le nombre d'équivalent utilisée) d'où la possibilité d'introduire d'autres substituants.

II. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS

II.1 Préparation des précurseurs de la série A:

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

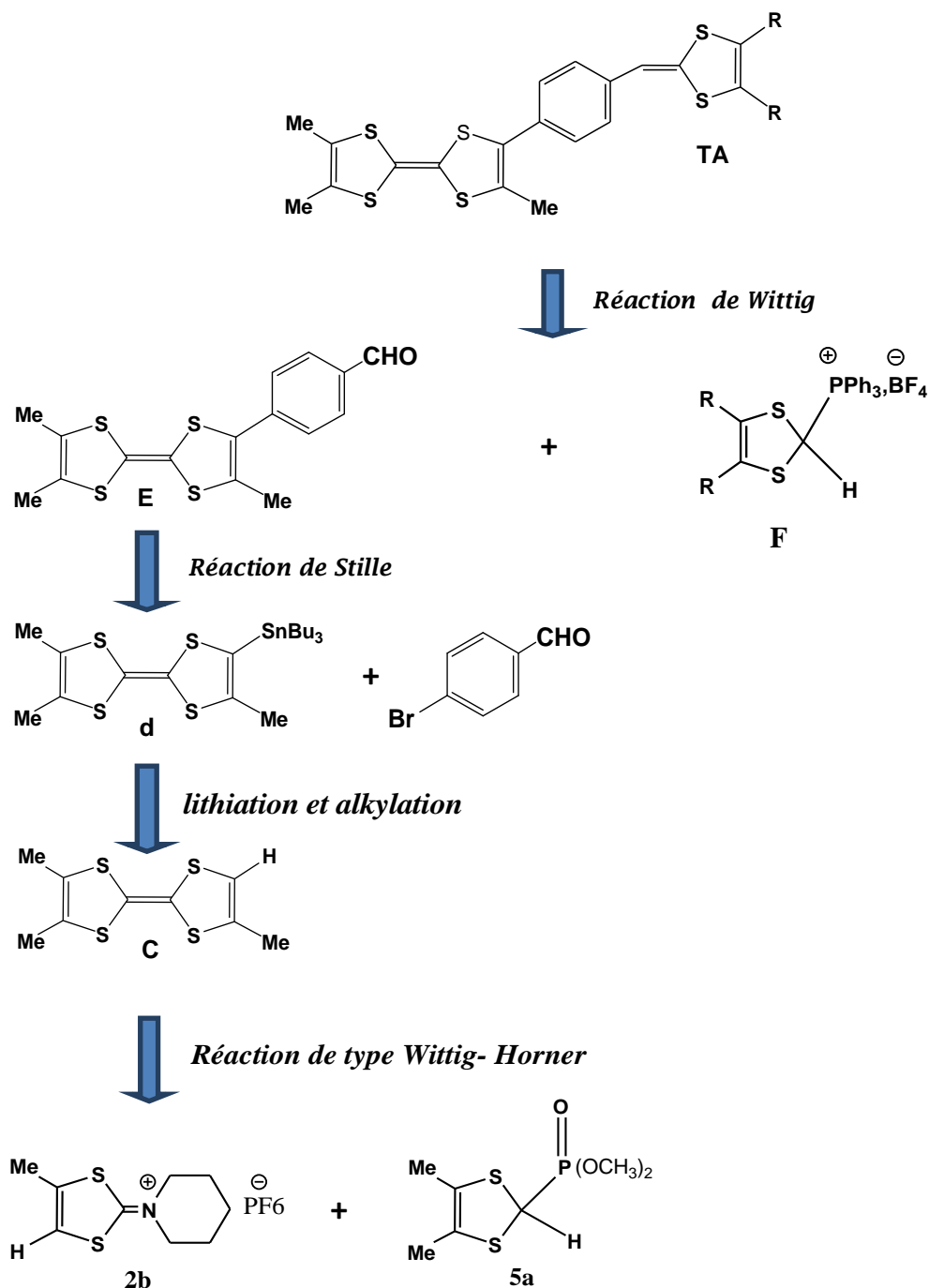


Schéma 20 : Rétrosynthèse de la série A

1) Synthèse d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidène pipéridinium **2b**:

La synthèse du précurseur **2b** est réalisée selon la séquence réactionnelle multi étapes du Schéma 21 :

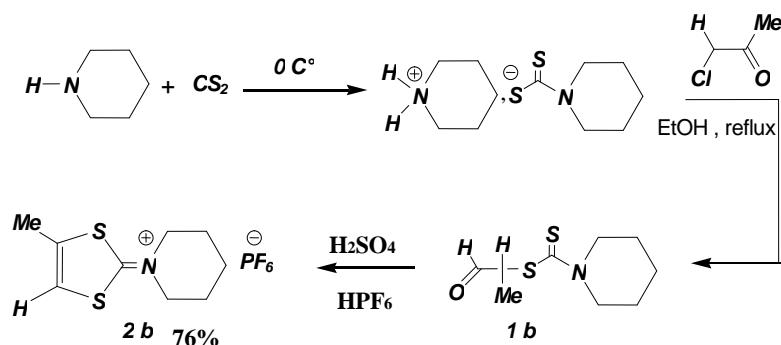


Schéma 21

La réaction du disulfure de carbone sur la pipéridine à 0°C permet la formation du pipéridino carbodithio carbamate de pipéridinium qui réagit alors sur la chloroacétone appropriée dans l'éthanol à reflux pour donner le pipéridino carbodithio carbamate **1b**. Le composé formé est ensuite cyclisé en milieu acide sulfurique concentré à 0°C puis l'hydrogénosulfate obtenu transformé en hexafluorophosphate **2b** par addition d'acide hexafluorophosphorique en avec un rendement de 76% [82-83].

Tableau 5: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **2b**.

composé	Rdt(%)	Tf(°C)	RMN H ¹
 1b	95	68	1.75(m, 6H, CH ₂ pipéridine); 2.38(s, 3H, CH ₃); 4.12(m, 4H, CH ₂ pipéridine); 4.28(s, 2H, CH ₂); 10(d, H, CHO)
 2b	76	131	1.75(m, 6H, CH ₂ pipéridine); 2.40(s, 3H, CH ₃); 3.82(m, 4H, CH ₂ pipéridine); 7.32(s, 1H, =CH).

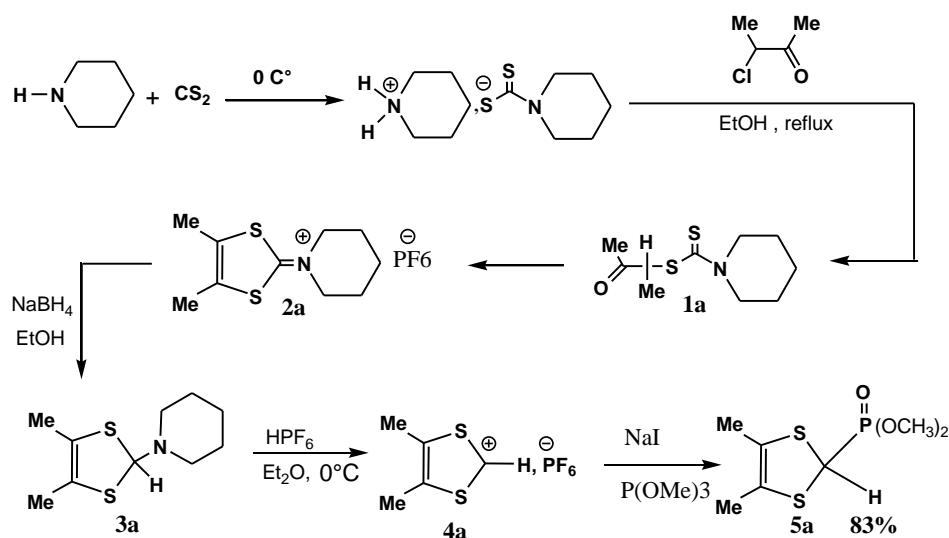
2) Synthèse de 2-diméthoxy phosphinyl -4,5-diméthyl -1,3-dithiole **5a** :

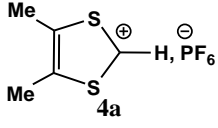
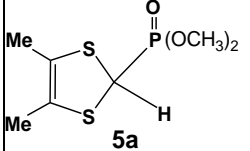
Schéma 22

La synthèse du phosphonate **5a** est réalisée selon la séquence réactionnelle multi-étape ci-dessus [84]. Le précurseur de Wittig-horner [85] **5a** est préparé avec un bon rendement global (83%) en trois étapes, à partir du sel d'imminium **2a**.

La réduction du sel d'imminium **2a** avec le borohydrure de sodium en suspension dans l'éthanol à 0°C fournit le composé **3a** (Rdt 90%). La désamination du composé huileux **3a** par l'acide hexafluorophosphorique en solution dans l'éther à 0°C conduit au sel 1,3-dithiolium **4a** (Rdt 98%), qui est converti en phosphonate ester **5a** par l'action de la triméthylphosphite en présence d'iodure de sodium; Le composé **5a** est ainsi obtenu sous forme d'une huile qui est préparée juste avant son emploi. Il convient donc de la conserver à l'abri de l'air sur MgSO₄ car ce type de composé phosphonate présentent un caractère hygroscopique très marqué [86,87].

Tableau 6: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **5a**

composé	Rdt(%)	Tf (°C)	RMN H ¹
 1a	89	50	1.75(m, 6H, CH ₂ pipéridine); 1.4(d, 3H), 2.2(s, 3H, CH ₃); 4.10(m, 4H, CH ₂ pipéridine); 4.95(m, 1H, CH).
 2a	85	178	1.85(m, 6H, CH ₂ pipéridine); 2.35(s, 6H, 2CH ₃); 3.85(m, 4H, CH ₂ pipéridine).

 4a	98	165	2.75(m, 6H, 2CH ₃); 10.70(s, 1H, CH).
 5a	83	Huile	1.95(s, 6H, CH ₃); 3.88(d, 6H, OCH ₃); 4.73(1H,d, J = 5.6Hz, CH).

3) Synthèse du 4,4',5 triméthyl TTF **c** :

Disposant du sel d'iminium **2b** d'une part et du phosphonate **5a** d'autre part, la réaction du Wittig-Horner a été réalisée (Schéma 23). L'action de tBuOK sur le phosphonate **5a** donne à -78°C le carbanion correspondant dont la condensation sur le sel d'iminium **2b** conduit, après addition d'acide acétique, au triméthyl TTF **c** [88] désiré avec 66% de rendement.

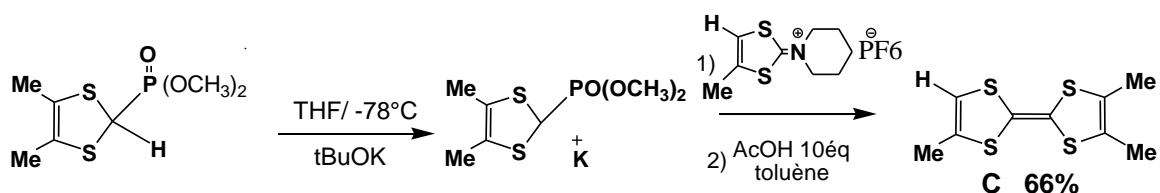


Schéma 23

4) Synthèse de 4,4',5-triméthyl-5'-(tributylstannyl)tetrathiafulvalène **d**:

Le triméthyl TTF est traité par 1,5 équivalent de diisopropylamide de lithium à -78°C , est ensuite mis à réagir avec 1,5 équivalent de chlorure de tributyl étain pour conduire au triméthyl TTF stannylé attendu avec un rendement de l'ordre de 70% après élimination des traces de produit de départ [89].

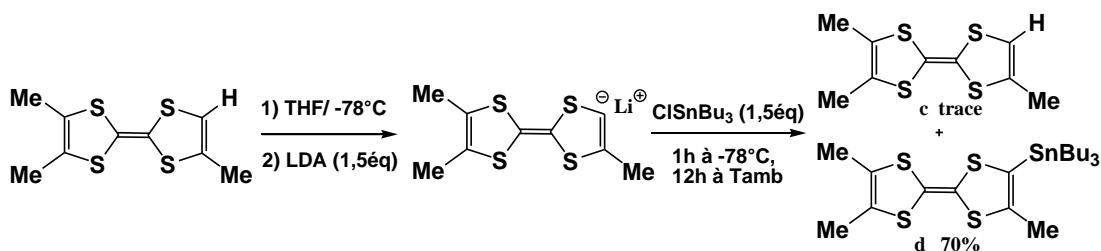


Schéma 24

❖ Synthèse de tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro Pd(PPh₃)₄:

Introduire dans un schlenck du chlorure de palladium (1éq), de la tétrakistriphénylphosphine de palladium (5éq) et du diméthylsulfoxyde sous azote. Porter à 120C° pendant 2h. Laisser revenir à température ambiante sous azote puis refroidir à 19C°. Par ailleurs, de l'hydrate d'hydrazine (4éq) et du DMSO 1M sont agités et refroidir à 19C°. Cannuler rapidement la solution d'hydrazine sur le chlorure de palladium II tétrakistriphénylphosphine. Le milieu passe de jaune clair à jaune citron. Filtrer sous atmosphère inerte, laver le gâteau avec de l'éthanol absolu puis rincer à l'éther. Sécher sous pression réduite plusieurs heures en protégeant de la lumière.

5) Synthèse de 4,4',5'-triméthyl-5'-(4-benzaldéhyde) tetrathiafulvalène **e** :

La synthèse de ce type de composé a été réalisée en utilisant une réaction de couplage de Stille entre le 4-bromobenzaldéhyde et le TriMTTF stannylé en présence d'une quantité catalytique d'un complexe de palladium Pd(PPh₃)₄. Le produit désiré est isolé après chromatographique sur colonne avec un rendement de 41% [89].

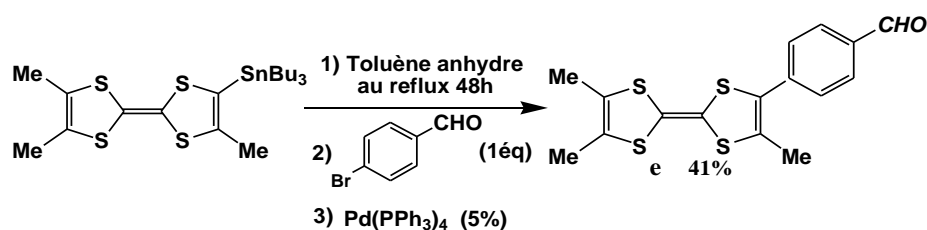
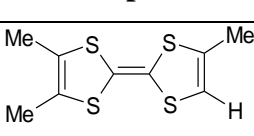
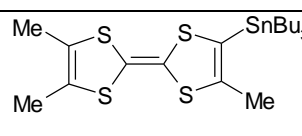
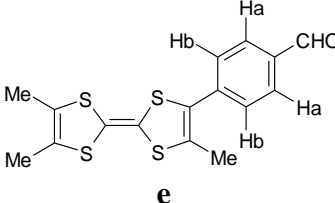


Schéma 25

Tableau 7 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **e**

composé	Rdt%	Tf (°C)	RMN H ¹
 c	66	103	6.16(s, 1H, CH); 2.07(s, 3H, CH ₃); 1.94(s, 6H, 2CH ₃).
 d	70	/	0,89 (t, 9H, CH ₃); 1,07 (t, 6H, CH ₂); 1,29 (m, 6H, CH ₂); 1,48 (m, 6H, CH ₂); 1,91 (s, 6H, CH ₃); 2,03 (s, 3H, CH ₃)

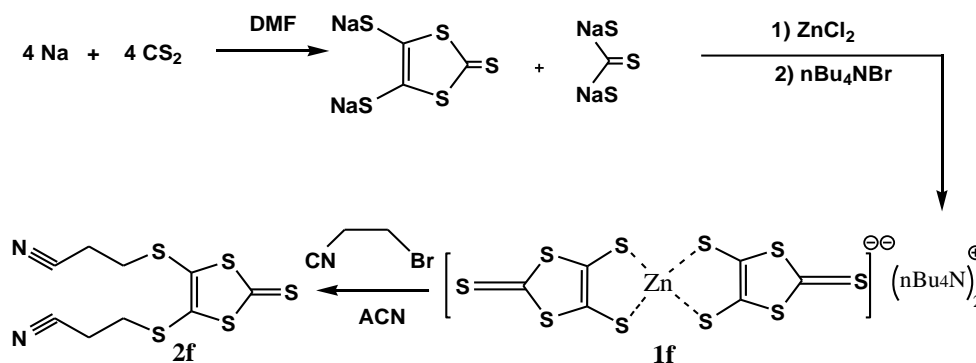
 <p style="text-align: center;">e</p>	41	149	1,94 (s, 6H, CH ₃); 2,06 (s, 3H, CH ₃); 7,51 (d, 2H, J= 8,1 Hz, H _b Ar); 7,87 (d, 2H, J= 8,1 Hz, H _a Ar); 10 (m, 1H, H aldehyde)
---	----	-----	--

6) Synthèse de sel de phosphonium **5f** :

a) Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5-[bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium **5f** :

Pour réaliser cette synthèse, il nous a tout d'abord fallu préparer la thione 4,5-bi (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione ^[90] **2f**.

La réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le DMF conduit après complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium au complexe zincique **1f**. Le traitement de ce dernier par le 3-bromopropionitrile dans l'acétonitrile donne le 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione **2f** avec un rendement de 89% (schéma 26).



Le sel de triphénylphosphonium **5f** est synthétisé en trois étapes à partir de la thione **2f** en adaptant une procédure de la littérature ^[91] (schéma 27).

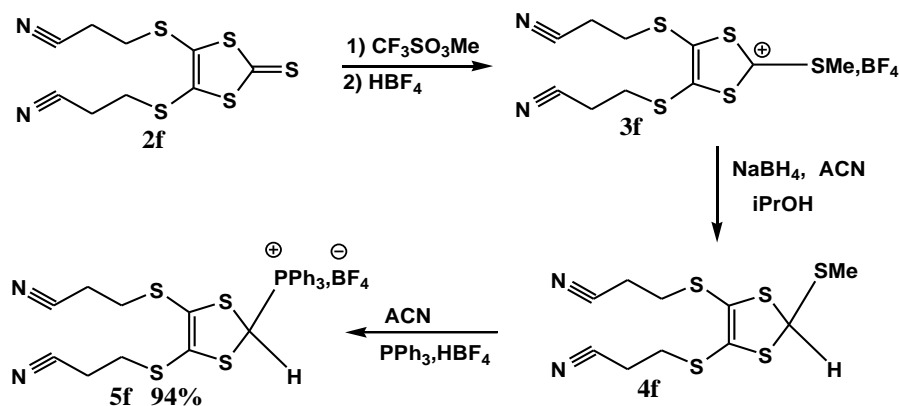
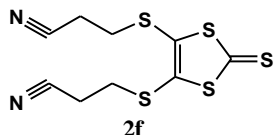
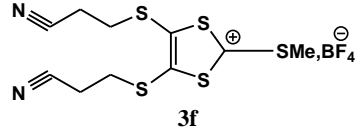
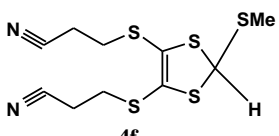
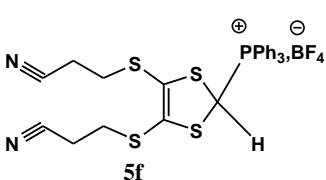


Schéma 27

Tableau 8 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **5f**.

Intermédiaires obtenus	Rdt(%)	Pf C°	RMN H ¹
	89	83	2.80 (t, 4H, J = 6.8Hz, SCH ₂); 3.16 (t, 4H, J = 6.8Hz, CH ₂ CN).
	98	95	2.92 (t, 4H, J = 6.7Hz, SCH ₂); 3.18(s, 3H, CH ₃); 3.43(t, 4H, ³ J = 6.7Hz, CH ₂ CN).
	75	83	2.80 (m, 4H, SCH ₂); 2.90(s, 3H, CH ₃); 3.20(m, 4H, CH ₂ CN); 5.72(s, 1H, CH).
	94	130	2.60 (m, 4H, SCH ₂), 2.85(m, 4H, CH ₂ CN); 7.00(d, 1H, J = 4.1 Hz, CH); 7.80-8.00(m, 15H, H aromatiques).

b) Synthèse de tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-yltriéthylène phosphonium **5b:**

La réaction du disulfure de carbone sur la pipéridine à 0°C conduit à la formation du pipéridinodithiocarbamate de pipéridinium qui réagit sur la 3-chlorobutan-2-one dans l'éthanol à reflux pour donner le pipéridinodithiocarbamate **1b**. Ce dernier est ensuite cyclisé par action de l'acide

sulfurique concentré à 0°C et l'hydrogénosulfate ainsi obtenu est immédiatement transformé en hexafluorophosphate par addition goutte à goutte d'acide hexafluorophosphorique. Le sel d'iminium **2b** résultant est d'abord réduit par le borohydrure de sodium en suspension dans l'éthanol à 0°C et le composé huileux ainsi obtenu est désaminé par l'acide hexafluorophosphorique en solution à 0°C dans l'éther pour donner le sel de dithiolium **4b** attendu. Ce dernier est mis en solution dans l'acétonitrile, puis traité par la triphénylphosphine pour conduire au sel phosphonium attendu **5b** avec un rendement de 79% (Schéma 28).

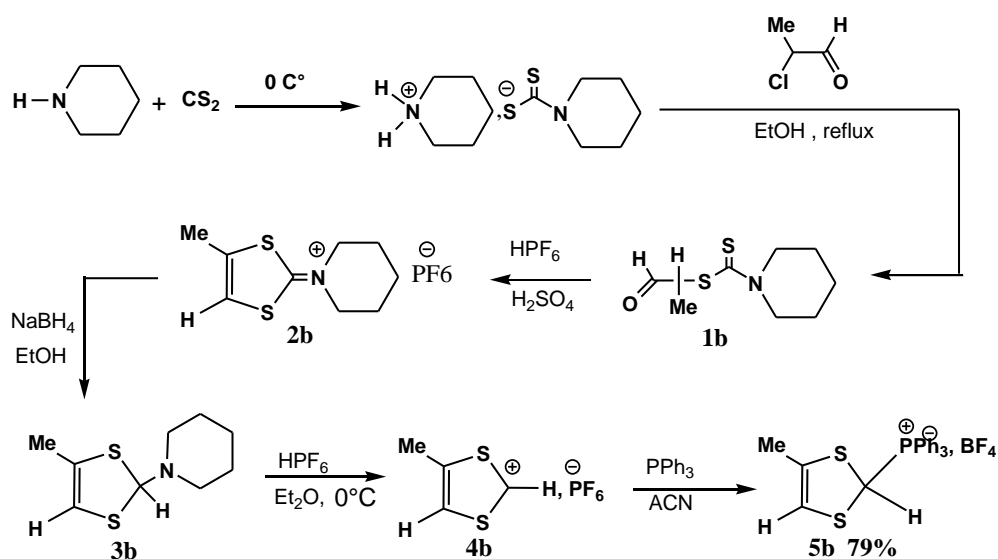
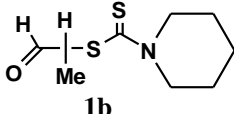
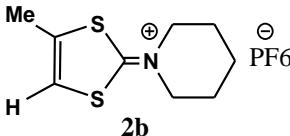
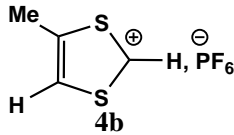
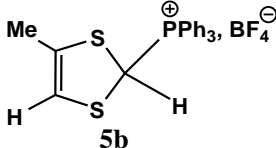


Schéma 28

Tableau 9: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **5b**

Intermédiaires obtenus	Rdt %	Pf C°	RMN H ¹
 1b	95	68	1.75(m, 6H, CH ₂ pipéridine); 2.38(s, 3H, CH ₃); 4.12(m, 4H, CH ₂ pipéridine); 4.28(s, 2H, CH ₂).
 2b	76	131	1.75(m, 6H, CH ₂ pipéridine); 2.40(s, 3H, CH ₃); 3.82(m, 4H, CH ₂ pipéridine); 7.32(s, 1H, =CH).

 <p>4b</p>	65	160	2.95(s, 3H); 8.70 (s, 1H,); 10.90(d, 1H, CH).
 <p>5b</p>	79	156	2.85(s, 3H); 8.66 (s, 1H); 7.80- 8.00(m, 15H, H aromatiques).

c) Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole2yl] tributylphosphonium **g:**

On obtient directement le composé **g** par traitement du complexe $\text{Bu}_3\text{P}^+\text{CS}_2^-$ à -65°C dans l'éther avec l'acétylènedicarboxylate de méthyl et de l'acide tétrafluoroborique [92].

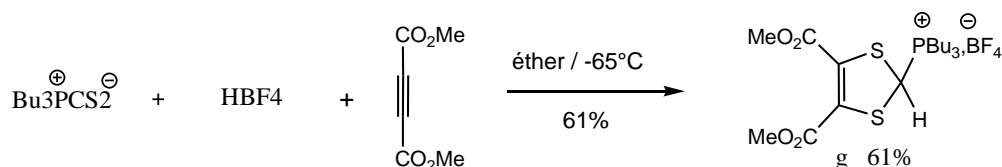
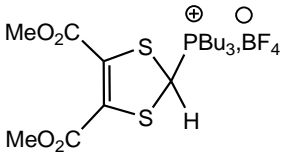


Schéma 29

Tableau10: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **g**.

Intermédiaires obtenus	Rdt %	Pf C°	RMN H ¹
 <p>61</p>	61	121	0.69(t, 9H, CH ₃ Butyl); 1.33-1.86(m, 12H, CH ₂ CH ₂ Butyl); 2.13-2.71(m, 6H, CH ₂ P); 3.84(s, 6H, CO ₂ CH ₃); 6.16(s, 1H, PCH).

7) Synthèse des molécules cibles de la série A:

a) Réaction avec tétrafluoroborate de 4,5-[bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium **5f :**

Pour mettre en œuvre la réaction de Wittig à partir de 4,4',5'-triméthyl-5'-(4-benzaldéhyde) tetrathiafulvalène **e** et les sels de phosphonium obtenus, nous avons dans un premier temps suivi, sans modification, les conditions proposées dans la

littérature [93].

Comme le montre le schéma suivant, le sel de phosphonium **5f** est mis en suspension dans un mélange de THF/ Acetonitrile, puis traité par 3eq de tBuOK sublimé à reflux, puis par 1eq de TTF benzaldéhyde **e** (Schéma 30).

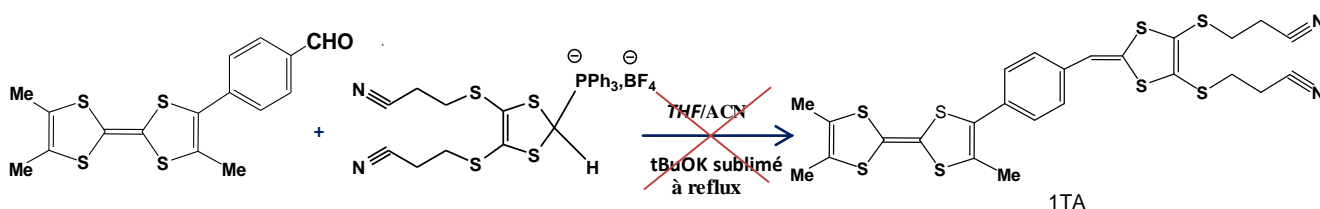


Schéma 30

Malheureusement, la réaction s'est soldée par un échec conduisant seulement au 4,4',5-triméthyl-5'-(4-benzaldéhyde) tétrathiafulvalène **e**.

Suite à cet échec, nous avons envisagé d'examiner l'influence de la nature de la température sur la sélectivité de la réaction. Pour cela, nous avons repris la réaction, en utilisant les mêmes conditions opératoires mais en changeant la température (tBuOK, -78°C , ACN/THF) [94]. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM (Schéma 31).

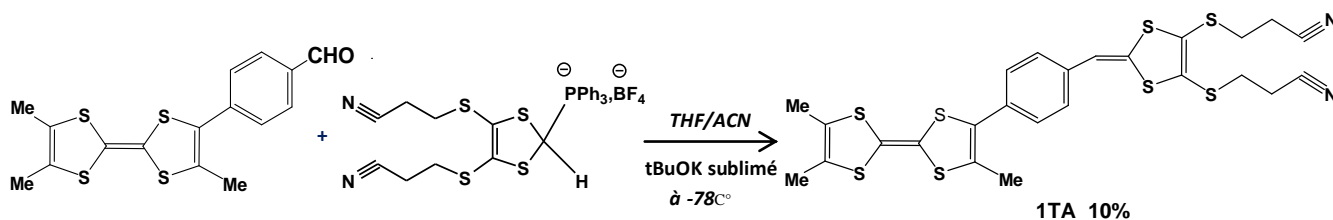


Schéma 31

Dans ces conditions, l'analyse par CCM du brut réactionnel, indique la présence du produit attendu accompagné des produits secondaires. Après chromatographie sur colonne de silice le composé attendu a été isolé avec un faible rendement 10%, bien que sa présence dans le mélange réactionnel ait été confirmée par analyse CCM.

En dépit de ces échecs, nous avons envisagé d'employer d'autres conditions opératoires décrites dans la littérature [95]. La réaction de Wittig est alors réalisée (Schéma32) en traitant, sous atmosphère d'azote, trois équivalents de sel de phosphonium

en suspension dans le toluène anhydre à reflux, par 12 équivalents de triéthylamine fraîchement distillé puis par un équivalent de 4,4',5'-triméthyl-5'-(4-benzaldéhyde) tétrathiafulvalène.

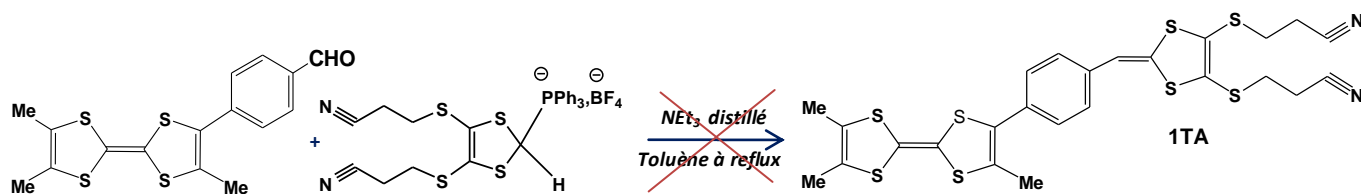


Schéma 32

A cause de la mauvaise solubilité du sel de phosphonium **5f** dans le toluène, aucune trace du produit souhaité n'a été décelée en fin de réaction.

Sur la base des données de la littérature ^[89] qui indiquaient qu'un autre solvant était également très souvent utilisé dans ce type de réaction, nous avons repris cette réaction dans l'acétonitrile distillé (Schéma 33).

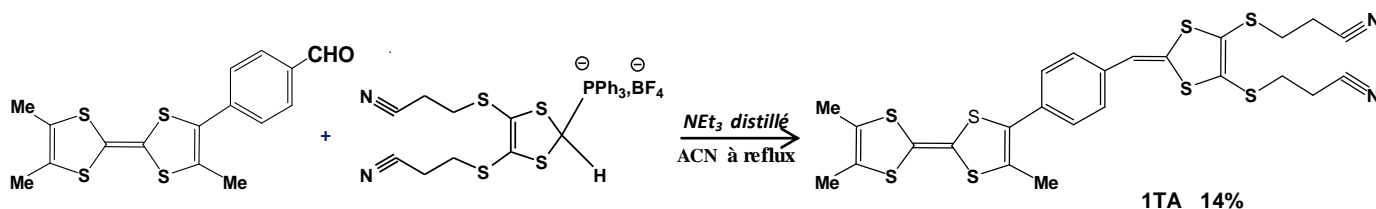


Schéma 33

La encore, bien que l'analyse par CCM indique la présence du produit attendu accompagné du produit de départ, la séparation par chromatographie sur colonne de silice a permis d'isoler le composé souhaité avec un rendement 14%, malgré le traitement préalable de la silice par la triéthylamine dans la colonne de chromatographie.

b)- Réaction avec tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-yl triphényl phosphonium **5b**:

Compte tenu des résultats obtenus lors de l'utilisation du composé **5f** comme sel de phosphonium, il nous a paru intéressant d'utiliser un autre sel de phosphonium.

Pour cela, nous avons utilisé comme réactif le tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-yl triphényl phosphonium **5b**. A partir de ce dernier et du 4,4',5 -triméthyl-2-(4-benzaldéhyde) tétrathiafulvalène **e** placés dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, la réaction de Wittig a, contre toute attente, échouée (Schéma 34).

Aucune trace du produit souhaité n'a été décelée en fin de réaction, seul des traces de dimethylTTF a été obtenu et isolé.

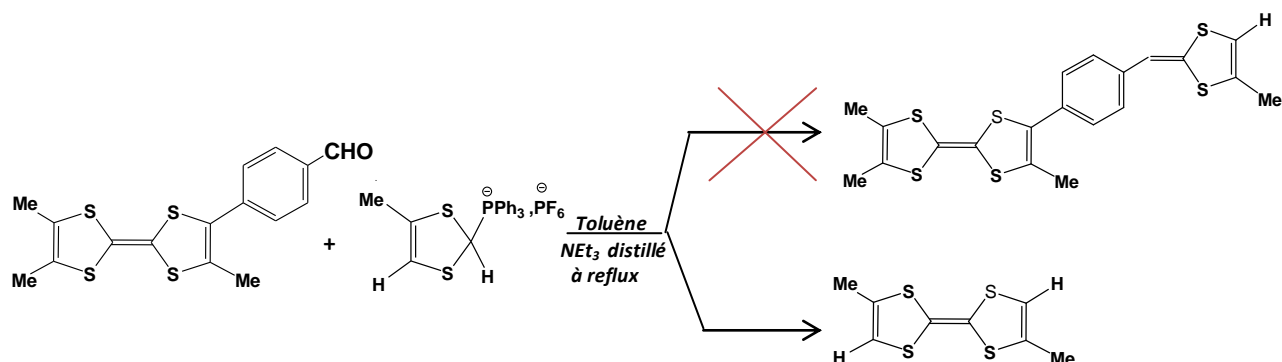


Schéma 34

c)- Réaction avec le tétrafluoroborate de 4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole2yl triphényl phosphonium **g**:

A partir du tétrafluoroborate de 4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-yl triphényl phosphonium **g**, nous avons tenté de réaliser la réaction de Wittig avec le 4,4',5 - triméthyl-2-(4-benzaldéhyde) tétrathiafulvalène **e**.

Pour cela deux essais de réactions ont été réalisés, dans les conditions opératoires mentionnées sur le schéma ci-après:

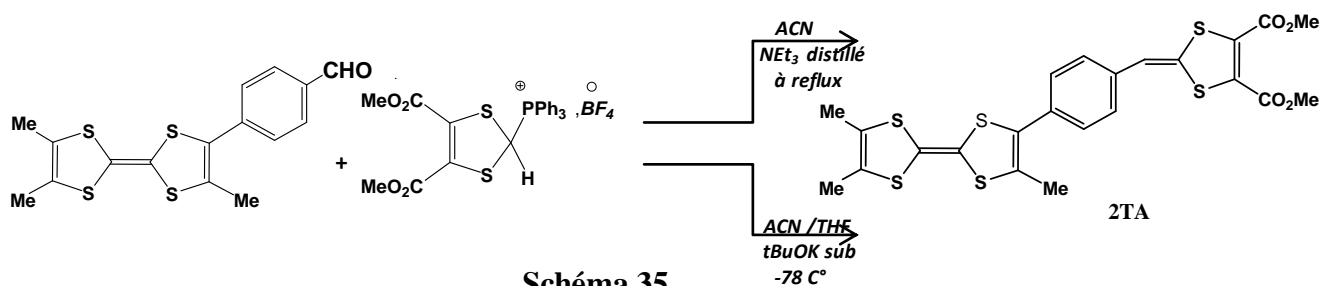
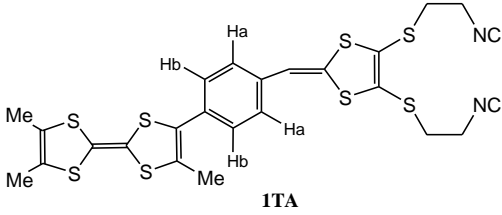


Schéma 35

Des résultats identiques au cas précédent ont été observés avec notamment la présence du produit attendu sur CCM et sa décomposition lors de la chromatographie sur colonne de silice traité ou non par la triéthylamine. On note qu'une quantité très faible du produit souhaité a été isolée.

La caractéristique de nouveau composé synthétisé est regroupée dans le tableau suivant:

Tableau 11: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de molécule de la série A

composé	Rdt%	Aspect	RMN H ¹
 <p style="text-align: center;">1TA</p>	14	Pâte marron	1.28(s, 6H, 2CH ₃); 2.25(s, 3H, CH ₃); 2.75(t, 4H, CH ₂ -CN) 3.1(t, 4H, SCH ₂); 5.73(s, 1H). 7.4 -7.49 (m, 2H _b , Ar); 7.54-7.71 (m, 2H _a , Ar).

Devant ces résultats inattendus, lors des échecs ou des problèmes de séparation sur chromatographie sur colonne de silice, et à cause des quantités très faibles des composés **1TA** et **2TA** obtenus, nous avons abandonné la synthèse de ce type de molécule pour réaliser celle des molécules de la série B.

II.2 Préparation des précurseurs de la série B:

Le Schéma rétrosynthétique ci-après, décrit les principales voies de synthèse envisagées pour obtenir les molécules cibles de la série B.

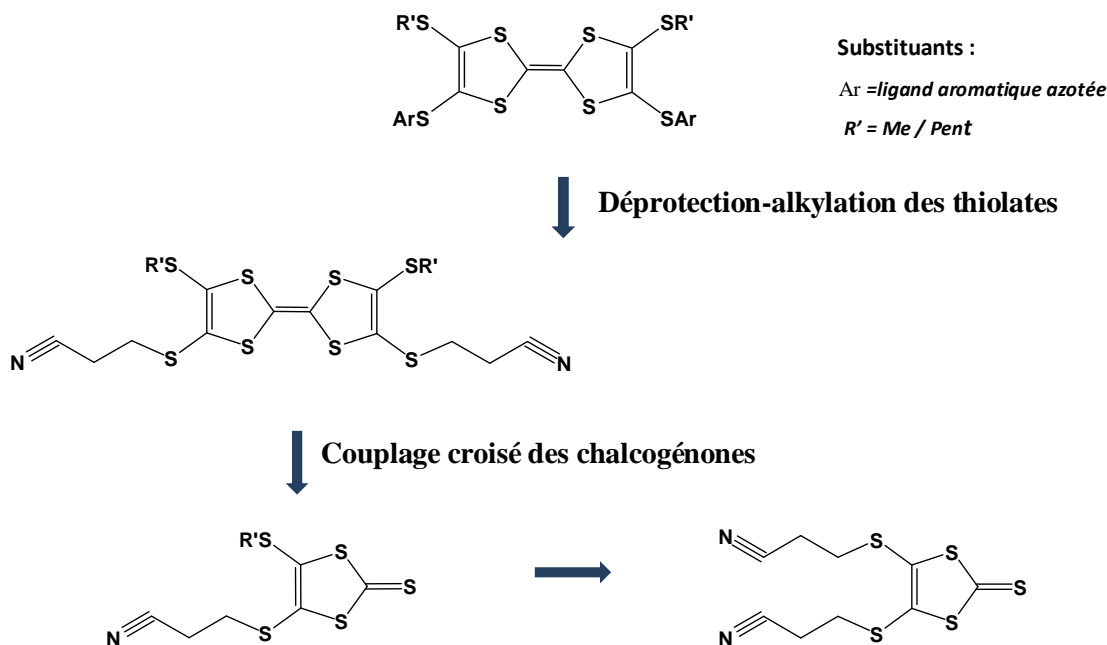


Schéma 36

Comme l'indique le schéma, la préparation de ces molécules, implique l'utilisation à la fois de la stratégie de déprotection-alkylation de thiolates et la réaction de couplage croisé des chalcogénones.

La molécule clé, dont nous avons besoin, est un mono TTF substitué par deux fonctions thiolates protégées par un groupement cyanoéthyle.

Becher et ses collaborateurs^[96 a-g] 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 halogéné.

Pour accéder à ces molécules cibles, il fallait dans un premier temps préparer les précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie.

1) Synthèse de 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione **2f**:

La synthèse de cette thione repose sur l'alkylation du complexe zincique par un dérivé halogéné c'est le 3-bromopropionitrile (schéma 37).

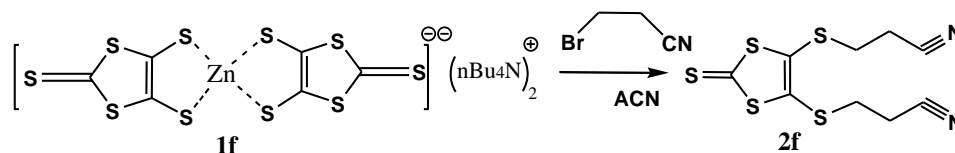


Schéma 37

2) Synthèse de : 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(alkylthio)-1,3-dithiol-2-thione:

La stratégie suivie (Schéma 38), pour accéder à cette thione, débute par la mono déprotection de la thione **2f** dans le DMF anhydre suite à l'addition goutte à goutte d'un équivalent d'hydroxyde de césium mono hydraté placé en solution dans le méthanol. Après 20 minutes d'agitation, la thione mono thiolate résultante, instable à l'air, est directement traité sous azote, par huit équivalent d'agent alkylant halogéné pour conduire sélectivement, après 15 minutes de réaction, aux composés attendus avec des rendements en général quantitatifs.

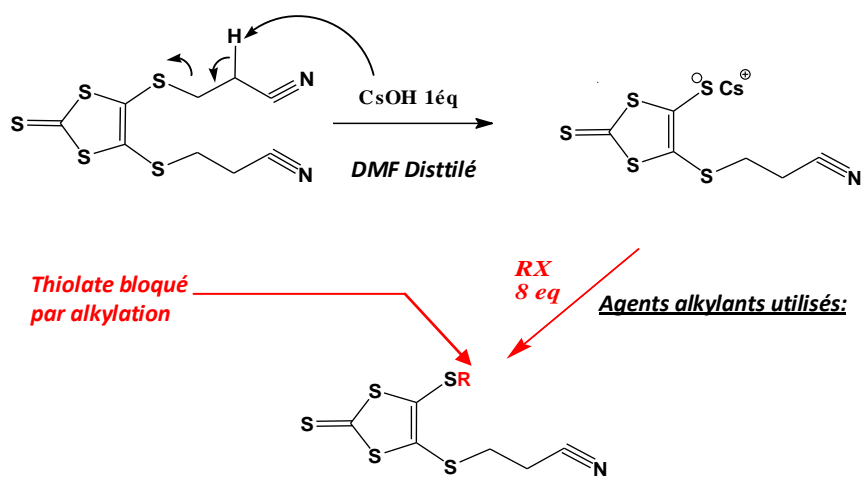
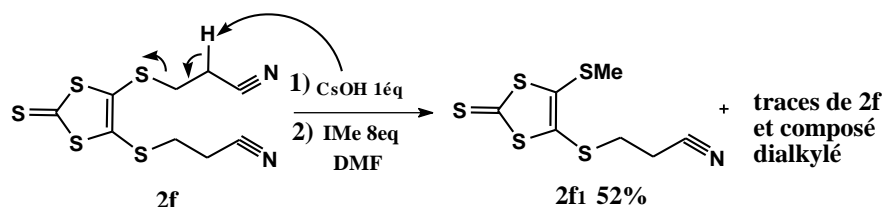


Schéma 38

a) Synthèse de : 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(methylthio)-1,3-dithiol-2-thione **2f₁** :

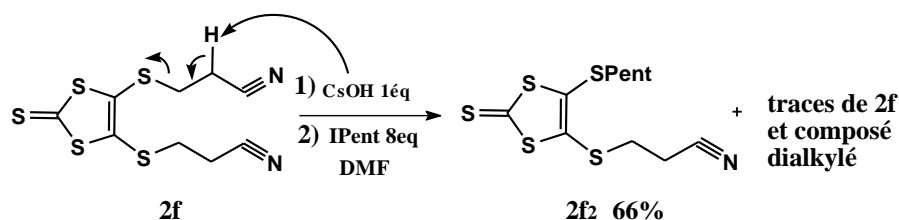
La synthèse de ce précurseur repose sur la mono déprotection, par un équivalent d'hydroxyde de césium, du composé **2f** dans le DMF distillé, suivi par l'action d'un large excès d'iodure de methyl sur le mono thiolate obtenu (Schéma 39).



Dans ces conditions, le produit a été obtenu avec 52% de rendement après élimination des faibles quantités du dérivé dialkylé et du produit de départ par chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH₂Cl₂ : 1/2.

b) Synthèse de : 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(pentylthio)-1,3-dithiol-2-thione **2f₂** :

Ce composé a été obtenu de la même manière que précédemment à partir de 1 équivalent de CsOH et 8 équivalents d'iodure de pentyle comme indiqué sur le Schéma 40.



Dans ce cas le produit désiré a été isolé et purifié par chromatographie sur colonne de silice en éluant au (hexane / CH₂Cl₂ : 1/1) pour donner le produit attendu avec un rendement de 66% et des faibles quantités de produit de départ.

3) Synthèse de : 4-[(2- cyanoéthylthio)]-5-(alkylthio)-1,3-dithiol-2-one :

La conversion des dithiole thione **2f₁**, **2f₂** en dithiolone **2f₁'**, **2f₂'** s'effectue avec des bon rendements par action de l'acétate mercurique ^[97] dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante (Schéma 41).

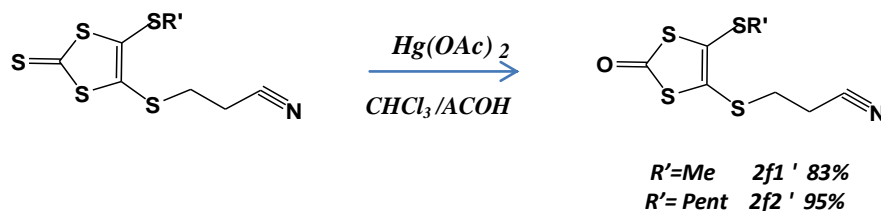


Schéma 41

Tableau12: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **2f₁'** et **2f₂'**

Intermédiaires obtenus	Aspect	Rdt %	Pf C°	RMN H ¹
	Poudre jaune	52	89	2.58(s, 3H, CH ₃); 2.78(t, 2H, CH ₂ CN); 3.11(t, 2H, SCH ₂).
	Huile	66	/	0,89 (t, 3H, J=7,2 Hz, CH ₃ CH ₂); 1,27-1,4(m, 4H, CH ₃ CH ₂ CH ₂); 1,56-1,67 (m, 2H, SCH ₂ CH ₂); 2,8 (t, 4H, J=7,2 Hz, SCH ₂); 3,1(t, J=6.9 Hz, 2H, SCH ₂); 2.77(t, J=6.9Hz, 2H, CH ₂ CN).
	Poudre Beige	83	65	2.55(s, 3H, CH ₃); 2.77(t, 2H, CH ₂ CN); 3.1(t, 2H, SCH ₂).
	Huile jaune	95	/	0,87 (t, 3H, J=7,2 Hz, CH ₃ CH ₂); 1,23-1,2(m, 4H, CH ₃ CH ₂ CH ₂); 1,55-1,66 (m, 2H, SCH ₂ CH ₂); 2,8 (t, 4H, J=7,2 Hz, SCH ₂); 3,11(t, J=6.9, 2H, SCH ₂), 2.76(t, J=6.9, 2H, CH ₂ CN).

4) Couplage croisé de chalcogénones dans le phosphite de triéthyle:

A partir des chalcogénones nécessaires, nous avons synthétisé les TTF symétriques **1s-2s** [98], par une réaction de couplage croisé classique décrite sur le Schéma 42:

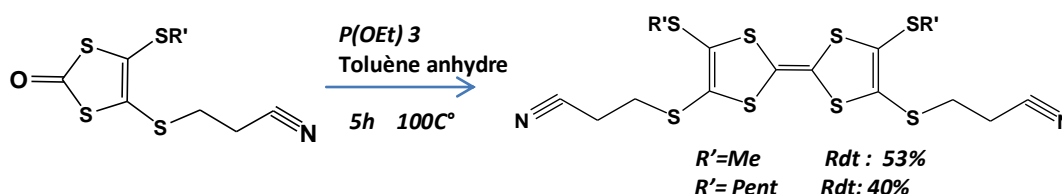


Schéma 42

Les conditions réactionnelles sont identiques à celles employées par Becher [98] a savoir :

- Un couplage réalisé sous azote dans le phosphite de triéthyle fraîchement distillé.
- Un chauffage à 100°C du milieu réactionnel pendant 5h.

Les espèces formées lors du couplage précipitent par refroidissement du milieu réactionnel à 0°C. Le précipité formé est alors filtré et lavé avec du méthanol. Les bis (cyanoalkylthio) TTF sont obtenus avec 40-53% de rendement (Tableau 13).

Tableau 13: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **1s-2s**.

Molécules	Aspect	Rdt	Pf C°	RMN H ¹
<p style="text-align: center;">1s</p>	Poudre orange	53	166	2.48(s, 6H, SCH ₃); 2.68(t, 4H, CH ₂ CN); 3.03(t, 4H, CH ₂ S).
<p style="text-align: center;">2s</p>	Poudre orange	40	115	0.97(d, 6H, CCH ₃); 1.29(m, 4H, CH ₂ C); 1.33(t, 4H, CH ₂ C); 1.96(m, 4H, CCH ₃); 2.87(t, 4H, SCN); 3.08(t, 4H, CH ₂ CN); 3.24(t, 4H, SCH ₂).

II.3 Synthèses des molécules cibles de la série B :

Ces TTF porteurs de deux cycles aromatiques azotés ont été synthétisés selon les indications du schéma suivant: par la di-déprotection suivie de l'alkylation des bis (cyanoéthylthio) tétrathiafulvalène correspondants.

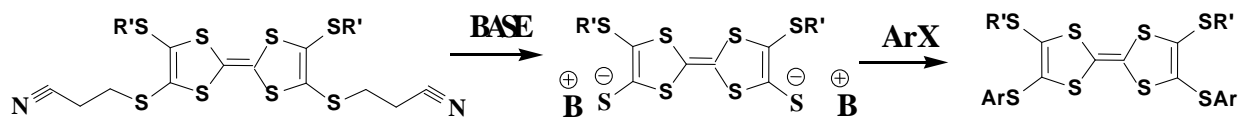


Schéma 43

1)- Synthèse de 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis(3-picolylthio)tétrathiafulvalène 3TA:

Pour mettre en œuvre la stratégie de déprotection- alkylation de dithiolates, nous avons dans un premier temps suivi les conditions proposées dans la littérature [99].

Le TTF **1s** est didéprotégé dans le DCM/EtOH (3/1) anhydre suite à l'addition goutte à goutte de deux équivalents d'hydroxyde de césium mono-hydraté placé en solution dans le EtOH. Après 30 minutes d'agitation, le TTF dithiolate résultant, instable à l'air, est directement traité sous azote, par un large excès d'agent alkylant halogéné après traitement de ce dernier qui est sous forme de chlorhydrate par une solution aqueuse de NaOH. L'agitation est maintenue pendant 16 heures à température ambiante.

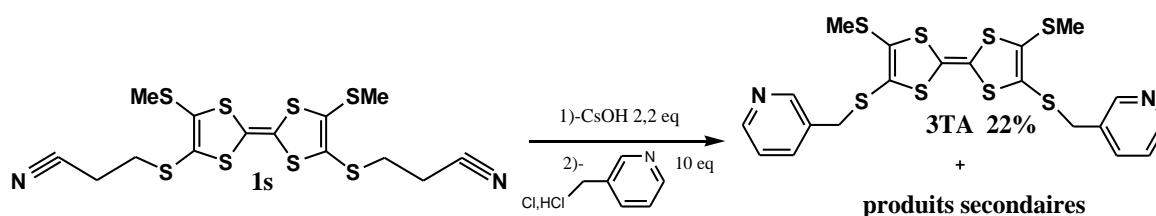


Schéma 44

L'analyse par CCM du brut réactionnel, indique la présence du produit attendu **3TA** accompagné par d'autres produits secondaires. Après une chromatographie sur colonne de silice en éluant avec un mélange (CH₂Cl₂/hexane : 1/1) le produit désirés est récupéré avec un rendement de 22%.

Afin d'améliorer le rendement de la réaction qui est faiblement sélective, nous l'avons reprise en modifiant les conditions opératoires [100] la didéprotection est alors réalisée par l'utilisation de 40 équivalents d'éthanolate de sodium dans l'éthanol à

température ambiante ce qui conduit à un mélange de TTF dithiolate et TTF monothiolate. La proportion du TTF dithiolate par rapport au TTF monothiolate augmente avec le temps de la réaction.

Après 6h, les dithiolates intermédiaires n'étant stables qu'en solution, sont alkylés par action d'un large excès de 3- (chlorométhyl) pyridine hydrochloride. Le mélange est agité pendant une nuit. Seul le produit désiré **3TA** à été obtenu avec un rendement de 36% après chromatographie sur colonne silice en éluant avec un mélange (CH₂Cl₂/hexane : 1/1) sous forme de cristaux orange.

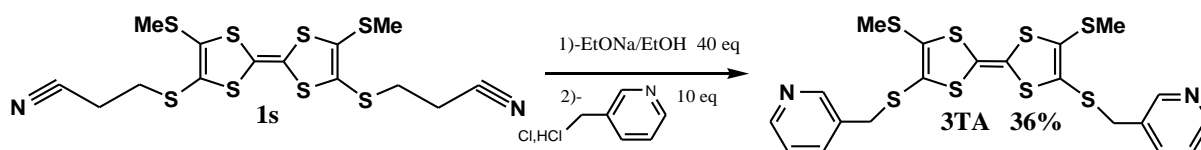


Schéma 45

2)- Synthèse de 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis (4-picolylthio)tétrathiafulvalène 4TA:

A partir du TTF **1s**, la di-déprotection à été, la encore envisagée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en utilisant 40 équivalents d'étalonate de sodium comme base dans le mélange DCM/EtOH : 3/1 et le 4- (chlorométhyl) pyridine hydrochloride comme agent alkylant. Ainsi, le produit attendu **4TA** a été obtenu avec un rendement de 45% après chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH₂Cl₂ (1/1) sous forme de cristaux orange.

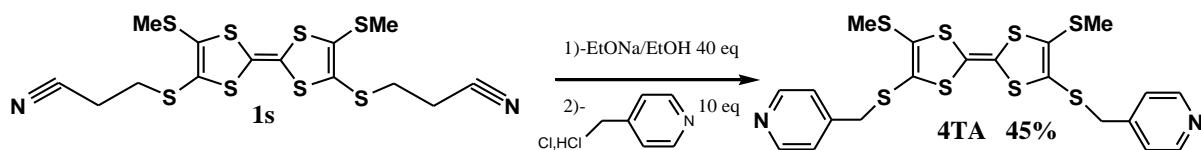


Schéma 46

3)- Synthèse de 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis (2-quinolinethio)TTF 5TA:

En reproduisant le mode opératoire utilisé pour préparer le composé **5TA**, nous avons obtenu par action de 2-(chlorométhyl) quinoline hydrochloride sur le TTF **1s**, le

produit désiré **5TA** avec un rendement de 29% après chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH₂Cl₂ (1/1) sous forme de cristaux orange.



Schéma 47

4)- Synthèse de 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis (2-nitrothio)tétrathiafulvalène **6TA**:

Comme dans le cas précédent, le 2-nitrobenzyl chloride réagit avec le dithiolate issu du TTF **1s** pour conduire au TTF attendu **6TA** avec un rendement de 42% après chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH₂Cl₂ (1/1) sous forme de cristaux orange.

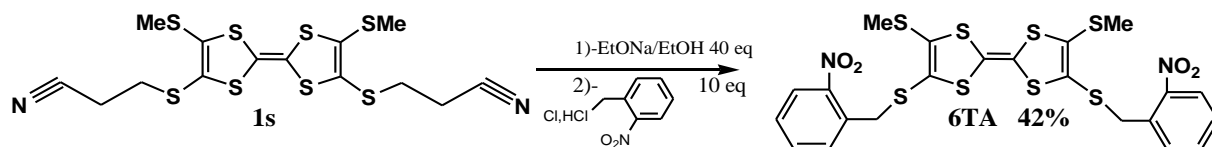


Schéma 48

5)- Synthèse de 5,5'-bis(pentylthio)-4,4'-bis (3-picolythio)tétrathiafulvalène **7TA**:

Nous avons également fait réagir le composé **2s** avec le 4- (chlorométhyl) pyridine hydrochloride comme agent alkylant, le produit cible **7TA** a été obtenu avec un rendement de 45% après chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH₂Cl₂ (1/1) sous forme d'une huile marron.

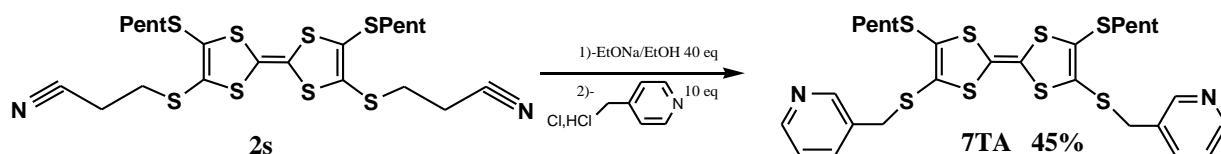


Schéma 49

6)-Synthèse 5,5'-bis(pentylthio)-4,4'-bis (2-nitrobenzenthio)TTF 8TA:

La réaction de diprotéction-alkylation de thiolate a aussi été envisagée à partir du TTF **2s** avec le 2-nitrobenzyl chloride comme agent alkylant. Le TTF **8TA** a été obtenu avec un rendement de 40% après chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH₂Cl₂ (1/1) sous forme d'une huile orange.

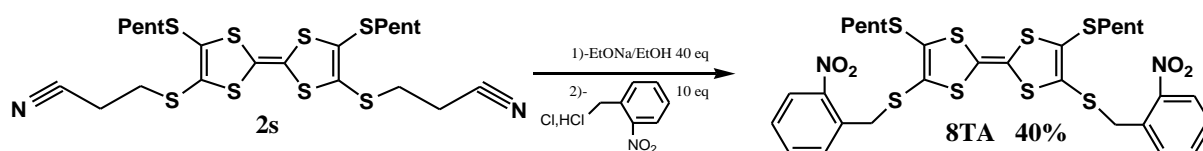
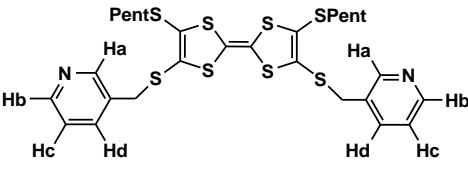
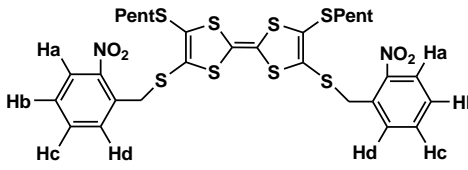


Schéma 50

Tableau 14: Les résultats obtenus au cours de la synthèse des molécules de la série B.

TTF synthétisés	Aspect	Pf °C	Rdt
<p>3TA</p>	Cristaux orange	116	36
<p>4TA</p>	Cristaux orange	109	45
<p>5TA</p>	Cristaux orange	115	29
<p>6TA</p>	Cristaux orange	113	42

 <p style="text-align: center;">7TA</p>	Huile marron	/	45
 <p style="text-align: center;">8TA</p>	Huile orange	/	40

Au cours de ces synthèses, l'analyse par CCM indique la présence d'un mélange cis/trans, ceci est confirmé par la présence de deux taches très proches. Cependant, afin de séparer les deux isomères, plusieurs essais de chromatographie sur colonne de silice ont été réalisés. Malheureusement, à chaque fois, une quantité très faible de l'un des isomères a été séparée et le reste du produit a été récupéré sous forme d'un mélange cis/trans avec de faible rendement.

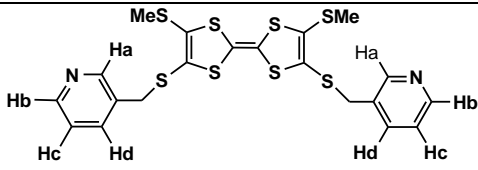
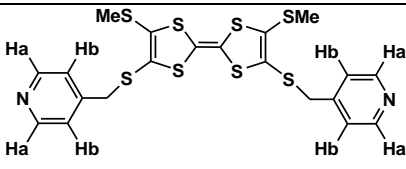
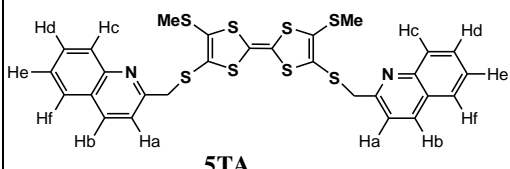
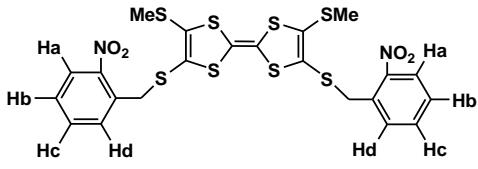
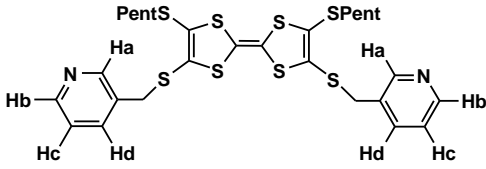
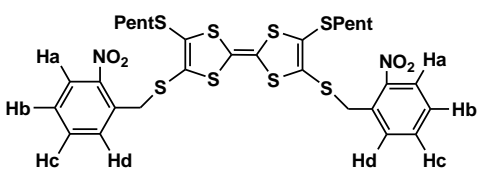
Ces nouvelles molécules sont parfaitement identifiées par les méthodes spectroscopiques usuelles RMN¹H, IR, spectrométrie de masse et la voltammétrie cyclique.

III. L'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE:

III. 1. La résonance magnétique nucléaire RMN ¹H:

L'analyse RMN a également pu être effectuée en ¹H pour tous les nouveaux composés synthétisés, grâce aux spectres nous avons pu attribuer les déplacements chimiques de chaque type de proton. Nous présentons dans le tableau 15 suivant l'attribution H¹ des composés synthétisés (δ (ppm), CDCl₃).

Tableau 15: l'attribution H^1 des composés synthétisés δ (ppm) de la série B.

TTF synthétisés	RMN 1H ($CDCl_3$)
 <p>3TA</p>	2.2 (s, 6H, CH_3); 4.85 (s, 4H, CH_2S); 7.70-7.78 (m, 2H _c pyridine); 8.15-8.19 (m, 2H _d pyridine); 8.66-8.73 (m, 4H _(a-b) pyridine).
 <p>4TA</p>	2.2 (s, 6H, CH_3); 4.82 (s, 4H, CH_2S); 7.84 (d, 4H, $j=6.54$ Hz, 2H _b pyridine); 8.71 (d, 4H, $j=6.54$ Hz, 2H _a pyridine).
 <p>5TA</p>	2.2 (s, 6H, CH_3); 4.27 (s, 4H, CH_2S); 7.55 (t, 1H, 2H _e Ar); 7.7 (, 1H, 2H _d Ar); 7.79 (d, 1H, 2H _f Ar); 8.6 (d, 1H, 2H _b pyridine); 8.8 (d, 1H, 2H _c Ar); 8.95 (d, 1H, 2H _a pyridine).
 <p>6TA</p>	2.49 (s, 6H, SMe); 4.82 (s, 4H, CH_2S); 7,52 (t, 1H, $j=7.36$ Hz, 2H _b pyridine); 7,71 (t, 1H, $j=7.36$ Hz, 2H _c pyridine); 7,85 (d, 1H, $j=7.36$ Hz, 2H _a pyridine); 8,08 (d, 1H, $j=8.31$ Hz, 2H _a pyridine).
 <p>7TA</p>	0.89 (t, 6H, CH_2CH_3); 1.27-1.49 (m, 8H, $CH_2CH_2CH_2$); 1.55-1.87 (m, 4H, SCH_2CH_2); 4,81 (s, 4H, CH_2S); 7.38-7.55 (m, 2H _c pyridine); 7.83-7.95 (m, 2H _d pyridine); 8.57-8.63 (m, 4H _(a-b) pyridine).
 <p>8TA</p>	0.88 (t, 6H, CH_2CH_3); 1.29-1.44 (m, 8H, $CH_2CH_2CH_2$); 1.55-1.69 (m, 4H, SCH_2CH_2); 4,84 (s, 4H, CH_2S); 7.47 (t, 1H, $j=7.23$ Hz, 2H _b pyridine); 7,68 (t, 1H, $j=7.23$ Hz, 2H _c pyridine); 7,92 (d, 1H, $j=8.27$ Hz, 2H _d pyridine); 8,05 (d, 1H, $j=8.04$ Hz, 2H _a pyridine).

III. 2 .Spectrométrie de masse SM:

L'analyse effectuée par impacte électronique a montré l'absence des pics des ions moléculaires, et la présence de quelques pics correspondant au réarrangement des fragments.

Ceci a été signalé par N.BENBELLAT ^[101] sur le même type de molécules. L'absence des pics des ions moléculaires est due probablement à la fragilité de ce type de molécules.

III. 3 .Spectres infrarouge IR:

L'étude par spectroscopie infrarouge indique la présence des bandes d'absorption caractéristiques des tous les composés synthétisés.

Cependant, les spectres IR des ces molécules présentent :

- Deux pics à **2917** et **2848** cm^{-1} correspondant à la bande de vibration du **C-H**.
- Plusieurs bandes entre **1450-1600** cm^{-1} correspondants à la bande de vibration du **C=C** aromatique.
- Deux pics à **1450** et **1326** cm^{-1} correspondants à la bande de vibration de **NO₂** dans le cas de 6TA et 8TA, et à **1643** cm^{-1} correspondants à la bande de vibration de **C=N** de 3TA, 4TA, 5TA et 7TA.
- Un pic intense à **1225** cm^{-1} correspondant à la bande de vibration de **C-C**.
- Plusieurs bandes entre **900-700** cm^{-1} correspondants à la bande de vibration de **C-H** aromatique.
- Un pic intense à **620** cm^{-1} correspondant à la bande de vibration de **C-S**.

A titre d'exemple, nous présentons le spectre Infrarouge et quelques bandes d'absorption du composé 6TA.

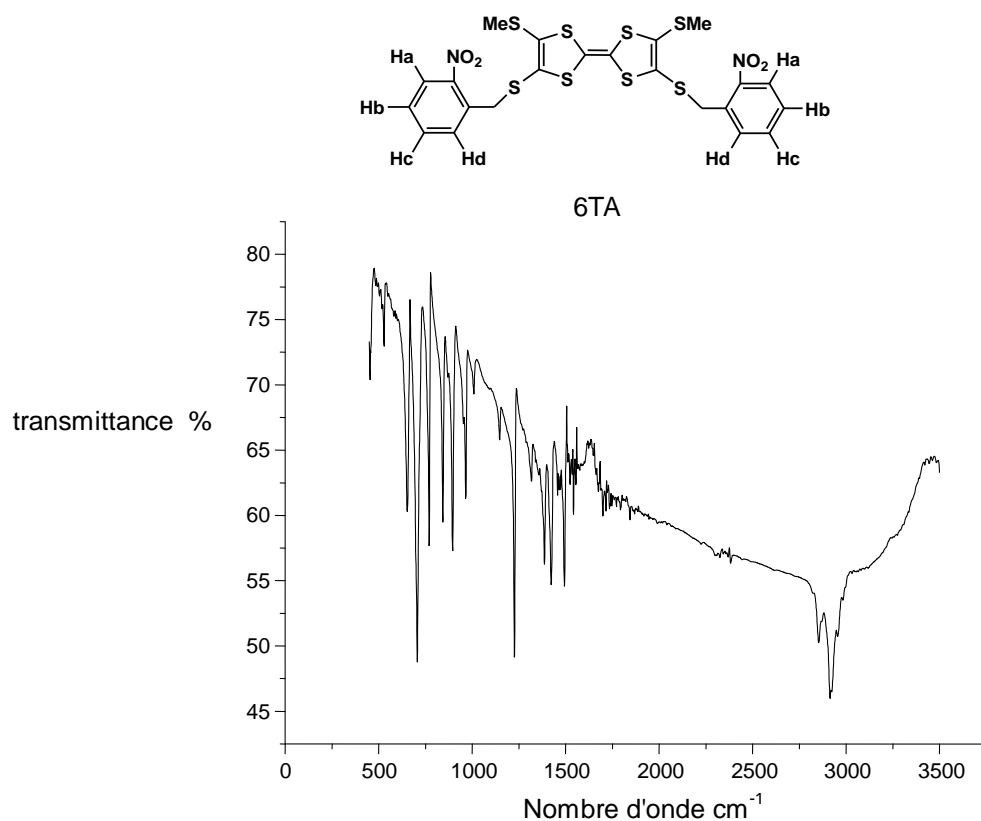
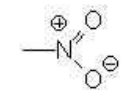


Schéma 52 : Spectre IR de composé synthétisé 6TA pris comme exemple.

Tableau 16: Valeurs de ν max observées pour le composé synthétisé 6TA.

Liaison	ν (cm ⁻¹)	Vibration	Bande
C-H (CH ₃ alcane)	2917	Elongation asymétrique	Forte
	2848	Elongation symétrique	Moyenne
	1387	déformation	Moyenne
C= C aromatique	1450-1600	Elongation	Plusieurs bandes
	1496	Elongation	Faibles
	1315		
C- C	1227	Elongation	Intense
C-H aromatique	900-700	Déformation	Plusieurs bandes
C- S	651	Elongation	Moyenne

I. ETUDE ELECTROCHIMIQUE :

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

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 (Figure 18) :

- 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.

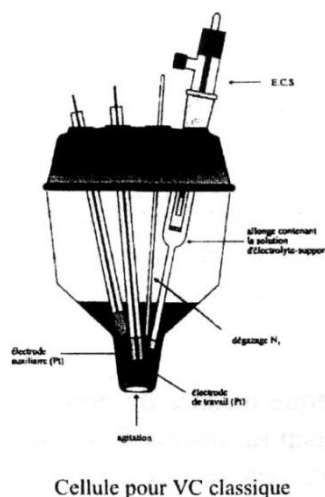


Figure 18 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques.

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié contenant un large excès d'électrolyte support assurant la conductibilité de la solution. Les électrolytes 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'oxydoréductions 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 ($E^1_{\text{ox}}, E^2_{\text{ox}}$) et de réduction (réversibilité : $E^1_{\text{red}}, E^2_{\text{red}}$) à partir desquels les potentiels de demi-vague $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ peuvent être déduits (Schéma53).

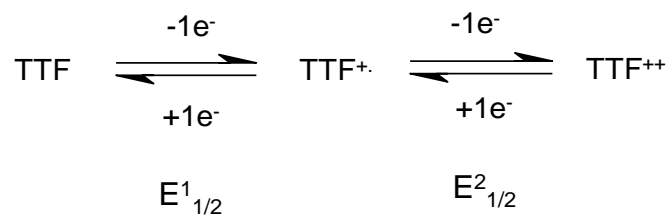


Schéma 53

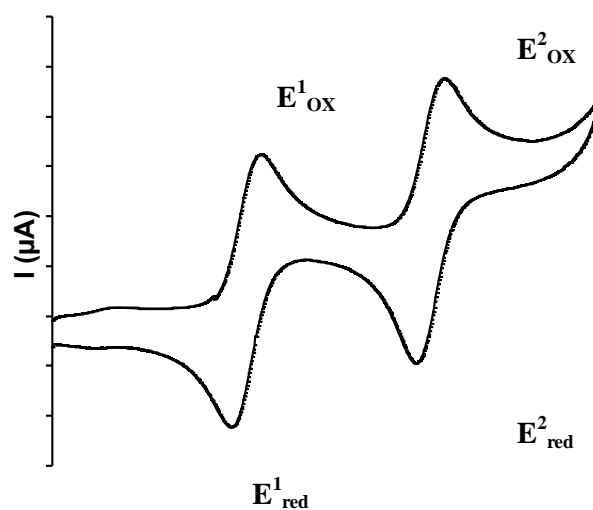


Figure 19: Allure générale d'un voltammogramme de TTF

Les deux vagues I et II (Figure 19) correspondent au passage de l'espèce neutre de type TTF au cation radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ (Vague n° I) puis au dication TTF^{2+} (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.

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 [102] et la nature des électrodes. C'est pourquoi, pour être comparables, toutes les mesures sont réalisées dans des conditions rigoureusement identiques.

2)- Résultats et discussions

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

- ↪ Solvant : CH_2Cl_2 .
- ↪ Electrolyte support : TBAPF_6 (0,1 M).
- ↪ Electrode de travail et contre électrode en platine.
- ↪ Electrode de référence : ECS.
- ↪ Vitesse de balayage : 100 mV s^{-1} .

Pour les composés de la série A, on observé trois vagues d'oxydation (réversibles) à $1e^-$ chacune (figure 20).

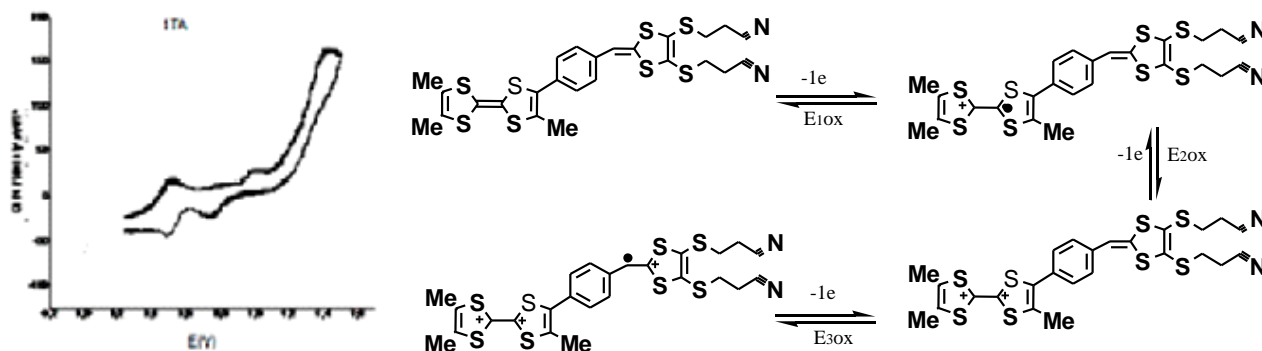
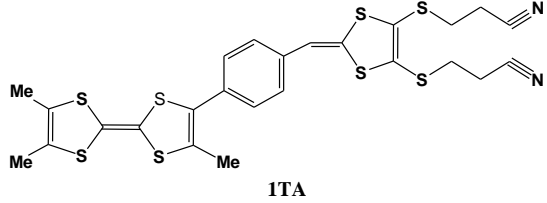
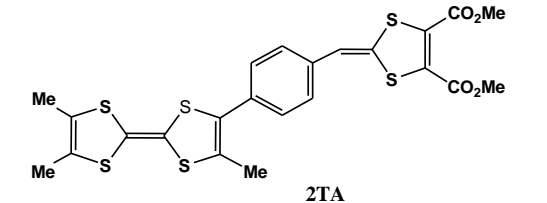
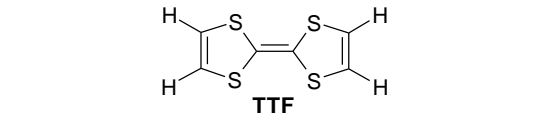


Figure 20 : Voltamogramme de 1TA pris comme exemple de la série A.

La première vague correspond à l'oxydation mono électronique de l'unité TTF du coté substitué par deux groupements (Me), la deuxième à celle de la partie du TTF substitué par un seul groupement méthyl, et la troisième correspond à l'oxydation de l'hétérocycle disubstitué par des groupements électroattracteurs d'électrons (CO₂Me, SCH₂-CH₂-CN).

Tableau 17: Les potentiels d'oxydation mesurés par voltamètre cyclique des molécules de la série A

N°	TTF	E ¹ _{ox} (V)	E ² _{ox} (V)	E ³ _{ox} (V)
01	 1TA	0.52	0.99	1.42
02	 2TA	0.48	0.84	1.23
03	 TTF	0.556	0.982	

Concernant les valeurs des potentiels d'oxydations de ces composés, on note comme attendu, que la nature des substituant influence considérablement le caractère donneur de ces composés. On remarque une diminution des valeurs de E¹_{ox}; (E¹_{ox (TTF)} = + 0.556V, E¹_{ox (1TA)} = + 0.52 V, E¹_{ox (2TA)} = + 0.48V), la présence des groupements (Me) dans ce type de composé entraine un abaissement des premiers potentiels d'oxydation par rapport au TTF nom substitué pris comme référence.

Dans le cas des molécules de la série B, le profil d'oxydo-réduction de ces composés, observé par voltammétrie cyclique, montre deux vagues réversibles. Ces deux pics d'oxydation à 1 électron correspondent aux passages successifs classiques : TTF neutre-mono cation radical (E^1_{ox}) puis cation radical- dication (E^2_{ox}).

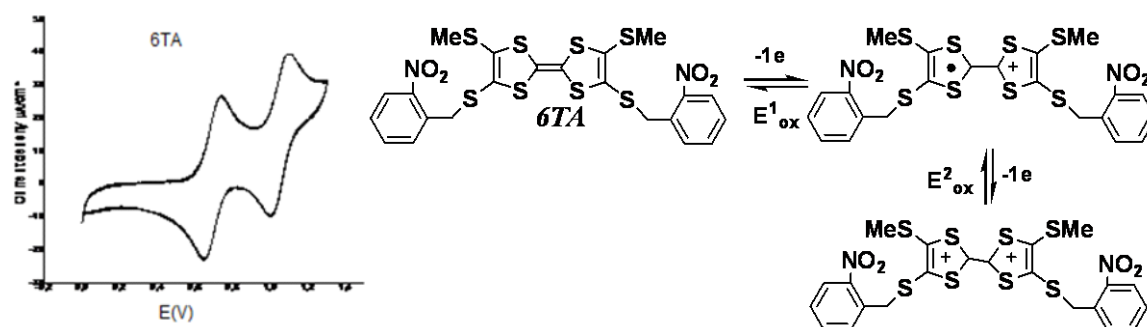
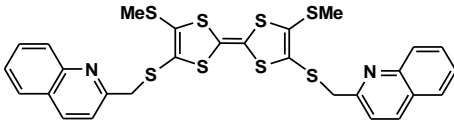
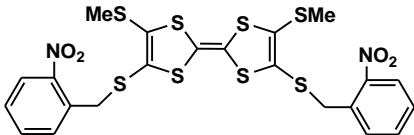
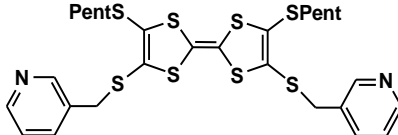
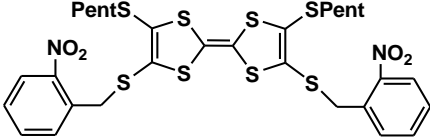
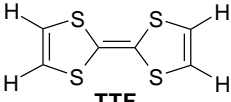


Figure 21: voltammogramme de 6TA pris comme exemples de la série B.

Les valeurs des potentiels d'oxydation de chacun des composés synthétisés avec celles du **BEDT-TTF** et du **TTF** qui servent de références, sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 18: Les potentiels d'oxydation mesurés par voltammétrie cyclique des molécules de la série B.

N°	TTF	E^1_{ox} (V)	E^2_{ox} (V)	ΔE_{ox} (V)
01	 3TA	0.69	1.073	0.383
02	 4TA	0.728	1.087	0.359

03	 <p style="text-align: center;">5TA</p>	0.728	1.092	0.364
04	 <p style="text-align: center;">6TA</p>	0.73	1.097	0.367
05	 <p style="text-align: center;">7TA</p>	0.71	1.040	0.33
06	 <p style="text-align: center;">8TA</p>	0.76	1.083	0.323
07	BEDT-TTF	0.66	1.080	0.414
08	 <p style="text-align: center;">TTF</p>	0.556	0.982	0.426

On note que la nature des substituants présent sur le noyau TTF a une influence sur le caractère réducteur (donneur) de ces molécules, c'est le cas lorsqu'on passe de **TTF** qui n'est pas substitué aux TTF de la série B porteuses de groupements attracteurs (SMe, SPent), on remarque une augmentation des valeurs de E_{ox}^1 ;

($E_{ox}^1(TTF) = + 0.556V$, $E_{ox}^1(3TA) = + 0.69V$, $E_{ox}^1(8TA) = + 0.76V$), ce qui implique une diminution du pouvoir donneur des TTF substitués par des groupements électro-attracteurs. On remarque une augmentation du pouvoir donneur de ces composés par

comparaison avec les molécules de la série A porteuses de groupements (Me) électrodonneurs.

On constate aussi que la présence des cycles aromatiques azotés n'a pas beaucoup d'effet sur les comportements redox de ces molécules, ceci peut être expliqué par la présence de l'épaisseur non conjugué entre l'unité TTF et le cycle aromatique azoté.

En conclusion, la plus parts de ces nouveaux donneurs présentent des valeurs de E_{ox}^1 voisine a celles du **BEDT-TTF** qui est à l'origine de plusieurs sels supraconducteurs, ce qui indique un pouvoir donneur compatible avec la formation des matériaux conducteurs.

II. PREPARATION DES MATERIAUX

1. Préparation des complexes de transfert de charge :

Nous avons choisi d'élaborer des matériaux organiques de type complexes de transfert de charge (CTC) en associant les TTF synthétisés avec le TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) qui est à l'origine du premier métal organique TTF-TCNQ. La molécule de TCNQ possède en effet des caractéristiques structurales et électroniques favorables à la formation des complexes de transfert de charge conducteurs. Il est tout d'abord un accepteur d'électrons π présentant deux systèmes redox réversibles (Schéma 54) :

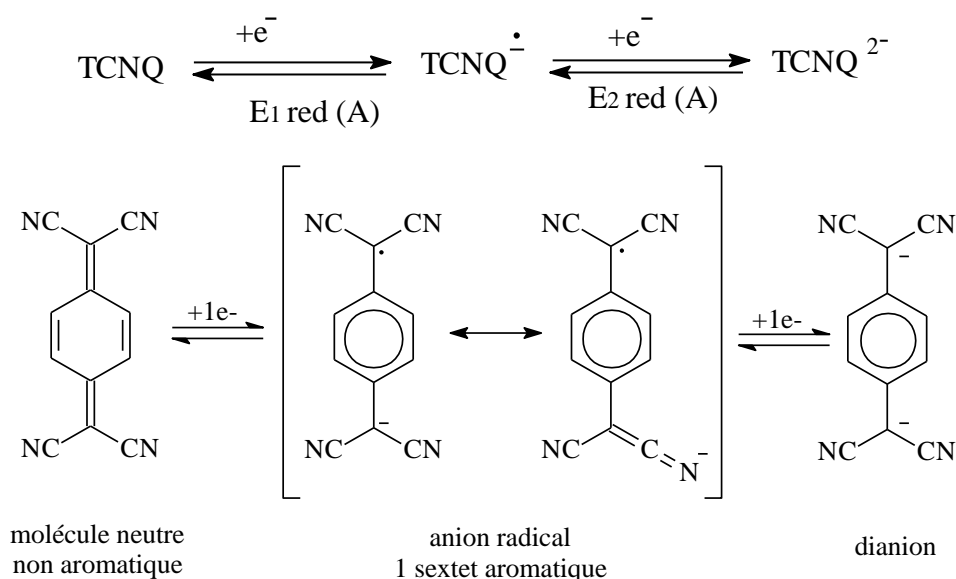


Schéma 54

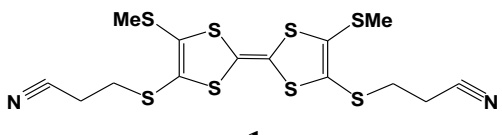
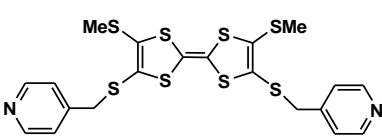
Le caractère oxydant de cette molécule s'explique notamment par une stabilisation mésomère de l'anion radical qui se forme par gain d'un premier électron ce qui confère au noyau une structure aromatique ^[103].

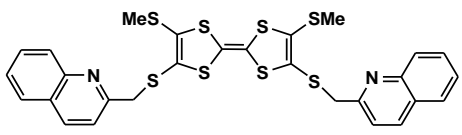
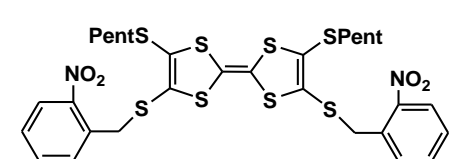
De plus, sur le plan structural, le TCNQ est un composé plan faiblement encombré, ce qui permet la formation d'empilements réguliers plan contre plan des molécules. Ce type d'arrangement facilite les recouvrements intermoléculaires des orbitales ce qui est favorable à la délocalisation électronique responsable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

Pour préparer les CTC à partir des donneurs choisis, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydoréduction en solution. Les deux constituants TTF et TCNQ sont dissous séparément dans une solution à ébullition (TTF dans le CH₂Cl₂ anhydre, TCNQ dans l'acétonitrile anhydre), puis les deux solutions chaudes sont mélangées. Après refroidissement lent de la solution résultante et évaporation lente du solvant. Nous avons pu isoler dans la plus part des cas un solide noire.

Les résultats des quelques essais de formation des CTC réalisés à partir des nouveaux TTF obtenus sont reportés dans le Tableau 19.

Tableau 19: Les résultats des quelques essais de formation des matériaux de type CTC.

<i>Donneur</i>		<i>Accepteur</i>	<i>Résultats</i>
 <p style="text-align: center;">1s</p>	(1éq)	TCNQ (1éq)	TCNQ + 1s
		TCNQ (2éq)	Poudre marron
 <p style="text-align: center;">4TA</p>	(1éq)	TCNQ (1éq)	Poudre noire
		TCNQ (2éq)	Poudre noire

 <p style="text-align: center;">5TA</p>	(1éq)	TCNQ (1éq)	Poudre noire
		TCNQ (2éq)	Poudre noire
 <p style="text-align: center;">8TA</p>	(1éq)	TCNQ (1éq)	Poudre noire
		TCNQ (2éq)	Poudre noire

1.1 Estimation du taux de transfert de charge par spectroscopie IR

Grâce à des méthodes spectroscopiques, plusieurs auteurs ^[104,105] ont réussi de déterminer le degré de transfert de charge de C.T.C en utilisant simplement la spectroscopie IR. Ils ont effet mis en évidence l'existence d'une relation linéaire entre la fréquence d'étirement du groupe C≡N de l'accepteur et son degré d'ionicté, et donc du taux de transfert de charge pdu complexe.

a- Détermination du taux de transfert de charge:

Ainsi, à partir des composés de référence dont on connaît à la fois la fréquence de vibration du groupe C≡N et le taux de transfert de charge par des mesures indépendantes, il est possible de tracer une droite entre la fréquence d'absorption des fonctions nitriles de l'accepteur TCNQ(ν_{CN}) et le degré de transfert de charge ρ .

Les fréquences de vibration ν_{CN} et les taux de transfert de charge ρ des produits de référence sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau 20: ν_{CN} et les taux de transfert de charge ρ des produits de référence

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

Enfin, en portant sur la droite appropriée, la fréquence de vibration ν_{CN} enregistrée entre 2100 et 2250 cm^{-1} (spectre IR) (Figure 22, 23, 24 et 25), nous avons pu dans les cas étudiés, déduire graphiquement la valeur approximative de ρ .

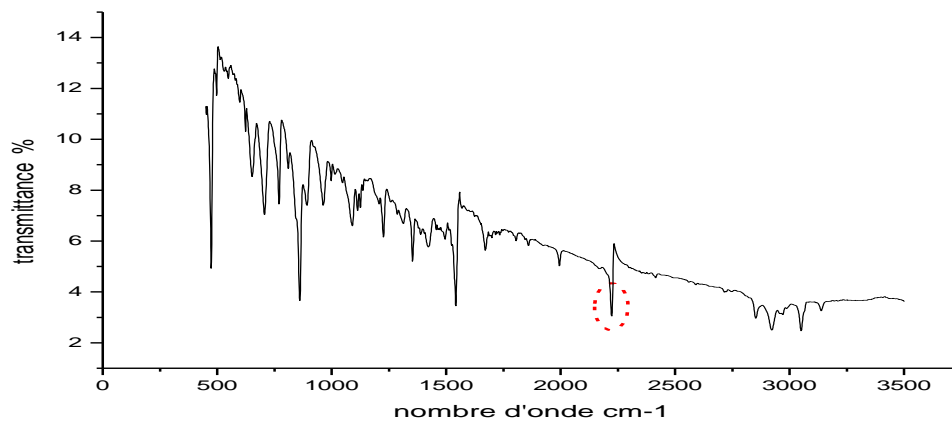


Figure 22 : Spectre IR de 4TA-TCNQ

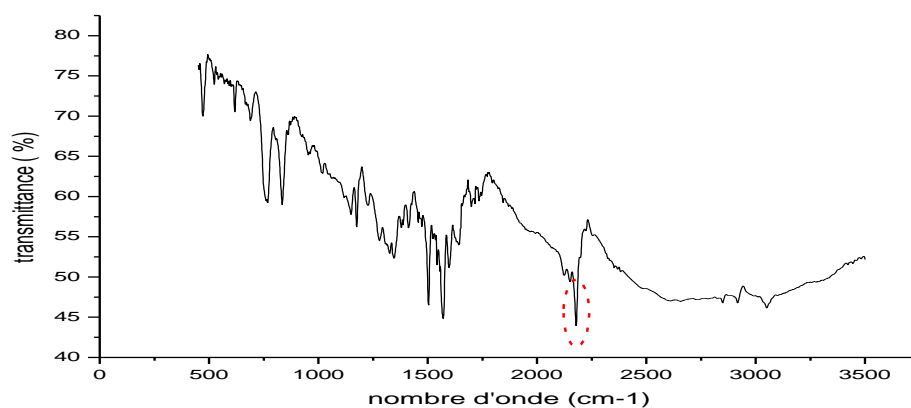


Figure 23 : Spectre IR de 5TA-TCNQ

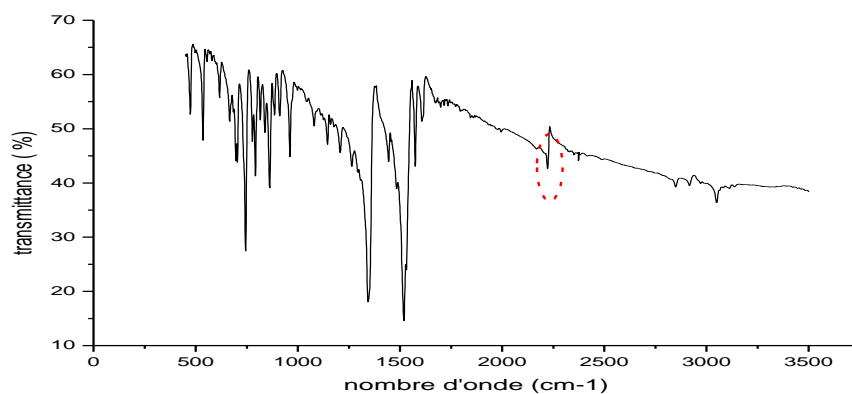


Figure24: Spectre IR de 8TA-TCNQ

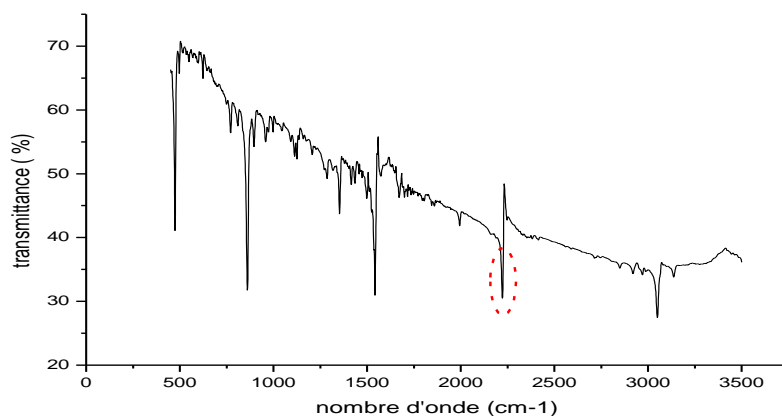


Figure 25 : Spectre IR de 1S-TCNQ

A partir des spectres IR (enregistrés dans le KBr) des différents complexes préparés C.T.C, nous avons pu déterminer les valeurs des fréquences d'allongement des groupements nitriles (ν_{CN}). Ces valeurs, reportées sur la droite tracée précédemment $\nu_{\text{CN}} = f(\rho)$ (Figure 26).

Nous ont alors permis d'attribuer à chaque matériau une valeur, approximative, de taux de transfert de charge (ρ). Ces résultats sont reportés dans le tableau 21 ci après.

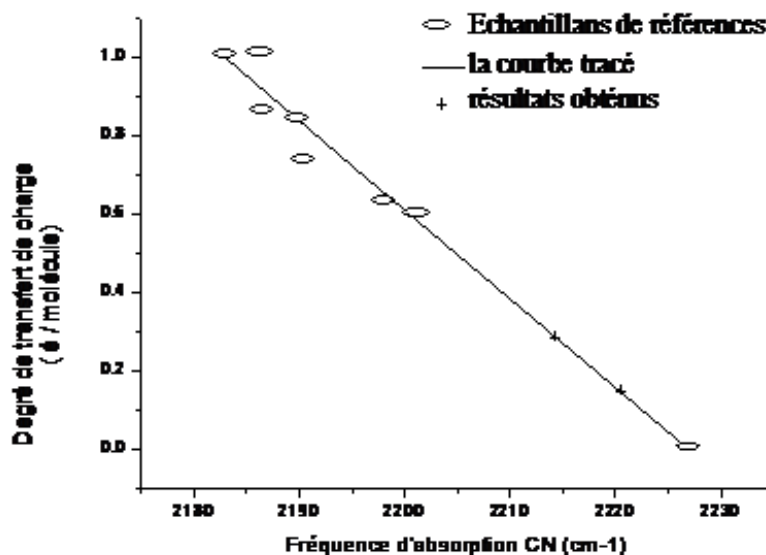


Figure 26: Fréquence d'absorption ν_{CN} (cm^{-1}) du TCNQ en fonction du degré de transfert de charge ρ

Tableau 21 : ν_{CN} et les taux de transfert de charge ρ des produits obtenus.

Complexe	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	ρ (é / molécule)
4TA-TCNQ	2225	00
5TA-TCNQ	2179	1
8TA-TCNQ	2214	0.28
1S-TCNQ	2222	0.15

En ce qui concerne le complexe **4TA-TCNQ**, la valeur estimée du transfert de charge ρ observée est voisine de $\rho=0$, il n'y a pas de transfert de charge, donc pas d'électrons libres pouvant se déplacer. On a alors un complexe moléculaire isolant, quelque soit le type d'empilement.

Pour les complexes **8TA-TCNQ** et **1S-TCNQ**, leurs valeurs de transfert de charge estimées graphiquement sont respectivement **0.28 é / molécule**, **0.15 é / molécule** sont voisine à 0.

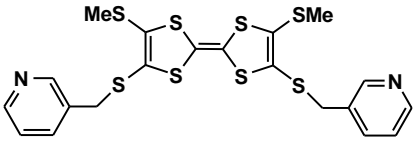
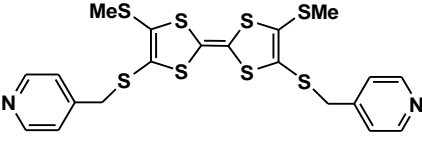
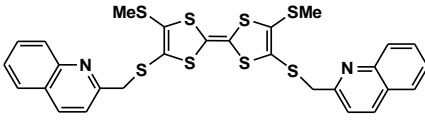
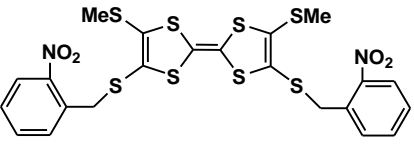
Pour le complexe **5TA-TCNQ** $\rho =1$, le transfert de charge est total, le complexe est donc de type ionique, le matériau est donc isolant ou au mieux semi-conducteur.

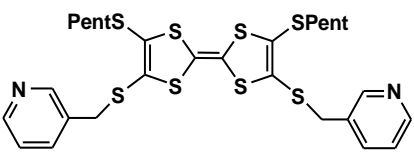
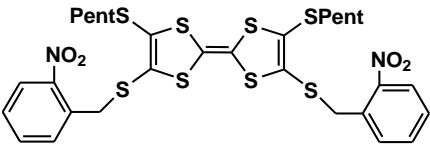
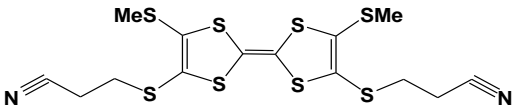
2. Préparation de complexes a base de métaux de transition

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

Pour réaliser ces réactions, nous avons utilisé comme sel de cuivre, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ces sels ont été employés dans la littérature dans des réactions d'oxydation et de complexation [106,108].

Tableau 22: Les résultats des quelques essais de formation de matériaux conducteurs avec des précurseurs TTF synthétisés

TTF à Ligand aromatique azoté		Sel de cuivre	Solvant	Résultats
 <p style="text-align: center;">3TA</p>	5 éq	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	Poudre marron
	1.2 éq	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	CuNO_3 + 3TA
 <p style="text-align: center;">4TA</p>	5 éq	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	Poudre noire
	1.2 éq	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	CuNO_3 + 4TA
 <p style="text-align: center;">5TA</p>	5 éq	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	Poudre noire
	1.2 éq	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	Poudre noire
 <p style="text-align: center;">6TA</p>	5 éq	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	Poudre noire
	1.2 éq	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 éq	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$ anhydre	Poudre noire

 <p style="text-align: center;">7TA</p>	5 éq	CuCl₂.2H₂O 1 éq	CH ₂ Cl ₂ /ACN anhydre	CuCl₂ + 7TA
 <p style="text-align: center;">8TA</p>	5 éq	CuCl₂.2H₂O 1 éq	CH ₂ Cl ₂ /ACN anhydre	Poudre marron
	1.2 éq	CuNO₃.H₂O 1 éq	CH ₂ Cl ₂ /ACN anhydre	Poudre Noire
 <p style="text-align: center;">1s</p>	1.2 éq	CuNO₃.H₂O 1 éq	CH ₂ Cl ₂ /ACN anhydre	CuCl₂ + 1s
	5 éq	CuCl₂.H₂O 1 éq	CH ₂ Cl ₂ /ACN anhydre	Poudre Noire

Les mesures de la conductivité électrique sur les matériaux isolés, n'ont pas pu être réalisées à cause des quantités faibles de poudres obtenues.

3- Préparation et étude des sels d'ions radicaux :

Les sels d'ions radicaux de dérivés de type TTF sont des entités stables. La synthèse de ces sels peut être obtenue par oxydation chimique directe où électrochimique du donneur. La voie électrochimique (électrocristallisation) à courant constant semble favorable à la formation de mono cristaux. Dans ce cas le donneur $-\pi$ est oxydé sur une électrode fixe en présence d'un sel d'ammonium quaternaire comme sel de fond qui fournit l'anion (X^-) du sel attendu.

La pureté des produits de départ, la nature de l'anion (X^-), la nature du solvant, l'intensité de courant imposé et la température sont des facteurs décisifs qui influencent la qualité des cristaux obtenus.

On a utilisé une cellule standard en forme de U à deux compartiments séparés par un verre fritté et équipés chacun d'une électrode de platine (figure-27-).

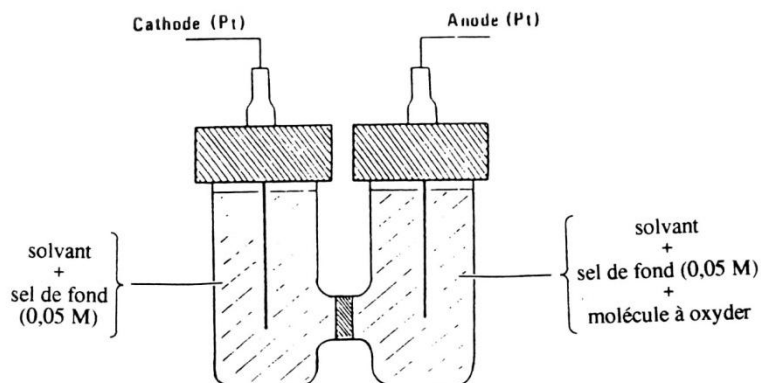


Figure-27: Cellule d'électrocrystallisation utilisée

Un courant de faible intensité (microcourant) est utilisé pour permettre une croissance cristalline régulière. Le temps d'oxydation de l'électrocrystallisation dépend de l'intensité de courant imposé et de la quantité de donneur impliqué. Il est calculé en supposant l'obtention d'un sel de valence mixte de stoechiométrie D_2X .

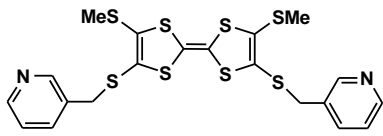
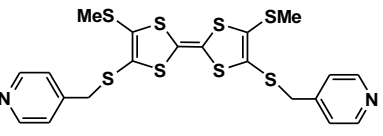
$$t = 1/2 \cdot 96500/I \quad \text{avec } t = \text{temps d'oxydation (s)}$$

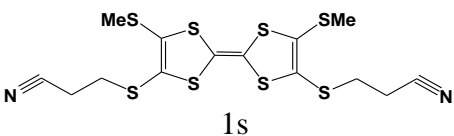
$$n = \text{nombre de moles de donneur}$$

$$I = \text{intensité de courant (A)}$$

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

Tableau23: Les différents résultats obtenus lors d'électrosynthèses de quelques molécules.

TTF à Ligand aromatique azoté	Sel	Solvant	Résultats	
 <p>3TA</p>	1eq	PF_6^-	DCM	Pas de dépôt
 <p>4TA</p>	1eq	PF_6^-	DCM	Pas de dépôt

 1s	1eq	PF_6^-	DCM	Pas de dépôt
---	-----	-----------------	-----	--------------

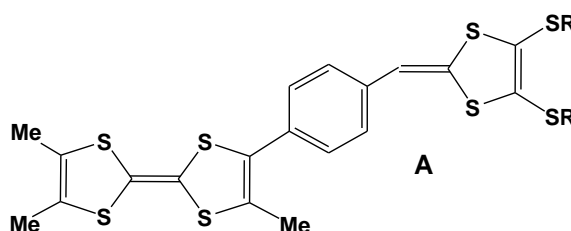
Malheureusement aucun essai n'a conduit à la formation d'un dépôt solide dans ces conditions.

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

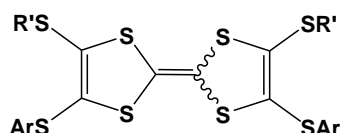
Le choix de ces molécules a été effectué après une étude bibliographique sur les matériaux organiques dérivés du tétrathiafulvalène (chapitre I) mettant en évidence les critères d'ordre structural et électronique qui peuvent favoriser la conception de matériaux organiques hautement conducteurs.

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

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



- ✓ Une deuxième série de molécules plus particulièrement intéressantes pour la préparation des matériaux associant des propriétés électriques et magnétiques, concerne des donneurs de type TTF liés directement avec deux cycles aromatiques azotés connus pour leur aptitude à complexer des métaux de transition.



B

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

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

- ✓ La synthèse de la première série (**A**) à système- π étendu, repose sur l'emploi de la réaction de Wittig entre deux entités : un sel de phosphonium et une fonction aldéhyde introduite sur une unité TTF. Beaucoup d'échecs et des problèmes de séparation sur chromatographie sur colonne de silice, ont été rencontrés à cause de la décomposition de ce type de composé lors de la chromatographie sur colonne, ce qui a permis l'obtention de deux nouvelles molécules 1TA et 2TA avec de faibles rendements.
- ✓ La synthèse des molécules de la deuxième série (**B**) a été réalisée en utilisant à la fois une réaction de couplage croisé des chalcogénones et le processus de déprotection-alkylation de thiolates ce qui a permis l'accès à une grande diversité de molécules avec des meilleurs rendements.
- ✓ L'étude du caractère donneur des nouvelles molécules ainsi obtenues, présente un processus d'oxydo-réduction réversible détecté par voltammétrie cyclique. Par comparaison avec le TTF et le BEDT-TTF, les valeurs des potentiels d'oxydation trouvées indiquent que ces composés sont de bons candidats pour pouvoir donner des matériaux conducteurs.
- ✓ Pour préparer les complexes de transfert de charge (CTC) à partir des donneurs organiques synthétisés et du TCNQ choisi comme accepteur, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydo-réduction en solution, malheureusement, la plupart des échantillons ont été obtenus sous forme de poudre.
- ✓ A partir des spectres IR des CTC obtenus, une estimation de la valeur du taux de transfert de charge a été réalisée.
- ✓ Les mesures de conductivité électrique sur les matériaux isolés, n'ont pas pu être réalisées à cause des quantités faibles de poudres obtenues.
- ✓ A côté de cette étude, nous avons réalisé, avec les TTF à ligand aromatiques azotés, des essais de complexations avec des sels de cuivre. Malgré plusieurs tentatives de

cristallisation, les échantillons ont été, là encore, obtenus sous forme de poudre annihilant toute possibilité de résolution structurale.

✓ A partir de quelques molécules synthétisées, nous avons réalisé par électrocristallisation à courant constante quelques essais de formation de sels d'ions radicaux. Malheureusement aucun essai n'a conduit à la formation d'un dépôt.

✓ Soulignons enfin que le futur objectif sera donc de poursuivre la préparation et la caractérisation des matériaux avec d'autres métaux de transition et surtout d'insister sur l'obtention de cristaux de qualité permettant une étude structurale par RX.

✓ La caractérisation des poudres isolées doit se poursuivre notamment par les mesures de susceptibilités magnétiques.

Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 250 (250.13 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré Chloroforme (CDCl_3).

Point de fusion

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

voltamétrie cyclique

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

Chromatographie

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 sur colonne de gel de silice 60 A C-C 70-200 μm .

Spectrométrie infra-rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SPECTRUM ONE PERKIN ELMER FT-IR.

Obtention des solvants anhydres

THF : distillation sur Na/benzophénone

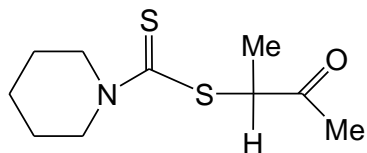
CH_2Cl_2 : distillation sur MgSO_4

Acétonitrile : distillation sur P_2O_5

DMF : distillation sur MgSO_4

Toluène : distillation sur Na/benzophénone

Et_3N : distillation sur KOH

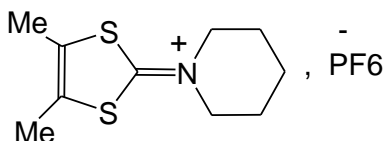
Synthèse d' acétonyl pipéridinocarbodithioate 1a :

Dans un bicol de 2 litres, muni d'un réfrigérant coiffé d'une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, et renfermant 79 ml (0.8 mole) de pipéridine refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte sous agitation 24 ml (0.4mole) de sulfure de carbone. Le précipité blanc de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium apparaît. Ce composé est alors dissous dans 600 ml d'éthanol à reflux, puis on ajoute goutte à goutte (0.4 mole) de 3-chlorobutan-2-one. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à reflux pendant 5 heures. Après évaporation de l'éthanol sous pression réduite, le solide obtenu est extrait au dichlorométhane. puis séché sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant le composé obtenu 1-méthyl-2-méthanoyl pipéridino carbodithioate est recristallisé dans l'éthanol, on récupère le produit sous forme de poudre beige.

1a RMN¹H (CDCl₃) (δppm) : 1.75(m, 6H, CH₂ pipéridine); 1.4(d, 3H), 2.2(s, 3H); 4.10(m, 4H, CH₂ pipéridine); 4.95(q, 1H).

- **C₁₀H₁₇NOS₂.**
- Poudre beige.
- Point de fusion : 50 °C
- Rendement : 89 %.

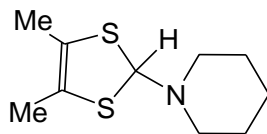
Synthèse de l'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 2a :



Dans un ballon de 500 ml contenant 90 ml d'acide sulfurique concentré et refroidi par un bain de glace, on ajoute par petites portions et sous agitation (0.12 mol) d'acétyl-pipéridinocarbodithioate **1a**. A la fin de l'addition on laisse le mélange réactionnel se réchauffer à température ambiante et l'on maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une huile homogène. Cette huile est diluée avec 300 ml d'eau glacée puis filtrée. Le filtrat est refroidi à 0°C, on ajoute 15.6 ml (0.123 mol) de HPF₆ 65%. Le produit désiré précipite immédiatement. On laisse revenir à température ambiante et on extrait avec CH₂Cl₂. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, on obtient une poudre beige qui est solubilisée dans le dichlorométhane et précipitée dans l'éther à 0°C.

2a RMN¹H (CDCl₃) (δppm) : 1.85(m, 6H, CH₂ pipéridine); 2.35(s, 6H); 3.85(m, 4H, CH₂ pipéridine).

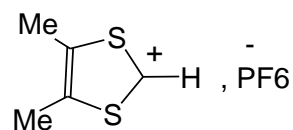
- **C₁₀H₁₆NS₂.**
- **Poudre beige.**
- Point de fusion : 178 °C
- Rendement : 85 %.

Synthèse de 2-pipéridino-4,5-diméthyl-1,3-dithiole 3a :

Dans un ballon de 1L, on ajoute sous agitation à 0°C, du NaBH₄ 3g (0.08 mol) à une suspension de 0.012mol de 4,5-diméthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 4.33g de **2a** dans 80 ml d'EtOH. A la fin d'addition, on maintient l'agitation pendant 1 h en laissant remonter à température ambiante. L'EtOH est ensuite évaporé sous pression réduite, le résidu obtenu est ainsi extrait à l'éther, puis séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, on obtient une huile jaune qui est directement converti en sel de dithiolium **4a**.

3a RMN¹H (CDCl₃) (δppm) : 1.50(m, 6H, CH₂ pipéridine); 1.90(s, 6H); 2.50(m, 4H); 5.50(s, 1H).

- C₁₀H₁₇NS₂
- Huile
- Rendement : 90%

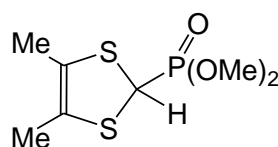
Synthèse de l'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium 4a:

Dans un ballon de 250 ml, l'huile obtenue **3a** précédemment est diluée dans 100ml d'Et₂O à 0°C, puis, on ajoute goutte à goutte 0.013 mol (4.3 ml) de HPF₆ à 65%. Un précipité se forme immédiatement. On maintient le mélange réactionnel sous agitation à 0°C pendant 30 min, puis on le laisse se réchauffer jusqu'à température ambiante. Le sel de dithiolium est isolé par filtration, lavé à l'éther puis purifié par dissolution dans l'acétonitrile et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'éther à 0°C.

4a : RMN¹H (CD₃CN) (δppm): 2.75(m , 6H); 10.70(s ,1H).

- **C₅H₇S₂PF₆.**
- **Poudre Blanche.**
- Point de fusion : 165°C
- Rendement : 98 %.

Synthèse du 4,5-diméthyl 2-diméthoxyphosphoryl -2-yl-1,3-dithiole 5a:

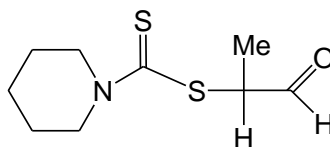


Une solution de sel de dithiolium **4a** (13g, 0.047 mol) dans 200ml d'acétonitrile distillé est traitée successivement par addition de 8,91 ml (0.052 mol, 1.1-éq.) de P(OMe)₃ et 7.76g (0.052 mol, 1.1éq.) de NaI. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation du solvant et extraction à l'éther, la phase étherée est séchée sur MgSO₄ pendant une nuit. Le lendemain, on évapore le solvant et on laisse sous vide pendant 30 min, on obtient une huile jaune.

5a RMN¹H (CDCl₃) (δppm) : 1.95(s, 6H, CH₃); 3.88 (d, 6H, OCH₃); 4.73 (1H,d, J = 5.6Hz, CH).

- **C₇H₁₃O₃ PS₂.**
- Huile jaune.
- Rendement : 83 %.

Synthèse de 2-méthyl pipéridinocarbodithioate 1b :

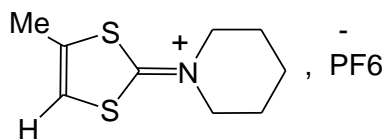


Mode opératoire identique à celui du composé **1a** réalisé à partir de (0.4 mole) de chloropropanone. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à reflux pendant 5 heures. Après évaporation de l'éthanol sous pression réduite, le solide obtenu est extrait au dichlorométhane, puis séché sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant le composé obtenu **1b** est recristallisé dans l'éthanol, on récupère le produit sous forme de poudre beige.

1b RMN¹H (CDCl₃) (δppm) : 1.75(m, 6H, CH₂ pipéridine); 2.38(s, 3H, CH₃); 4.12(m, 4H, CH₂ pipéridine); 4.28(s, 2H, CH₂).

- C₉H₁₅NOS₂
- Poudre beige
- Rendement : 95%
- Point de fusion : 68°C

Synthèse de l' hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 2b:

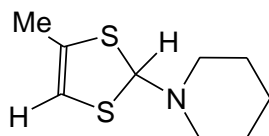


Même mode opératoire que pour **2a**, à partir de **1b** traité par (15.6 ml, 0.123 mol) de HPF₆ 65%. Le produit désiré précipite immédiatement. On laisse revenir à température ambiante et on extrait avec CH₂Cl₂. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, puis séchée avec MgSO₄. Après évaporation du solvant, on obtient une poudre beige qui est solubilisée dans le dichlorométhane et précipitée dans l'éther à 0°C.

2b RMN¹H (CDCl₃) (δppm) : 1.75(m, 6H, CH₂ pipéridine); 2.40(s, 3H, CH₃); 3.82(m, 4H, CH₂pipéridine); 7.32(s, 1H, =CH).

- $C_9H_{14}NS_2$.
- Poudre beige.
- Rendement : 76%
- Point de fusion : $131^\circ C$

Synthèse de 2-pipéridino-4-méthyl-1,3-dithiole 3b :

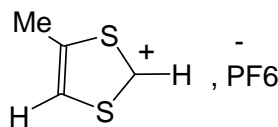


Dans un ballon de 1 L, on ajoute sous agitation à $0^\circ C$, du $NaBH_4$ 3g (0.08 mol) à une suspension de 0.012mol de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium 4.14g de **2b**, dans 80 ml d'EtOH. A la fin d'addition, on maintient l'agitation pendant 1 h en laissons remonté à température ambiante. L'EtOH est ensuite évaporé sous pression réduite, le résidu obtenu est extrait à l'éther, puis séché avec $MgSO_4$ après évaporation du solvant, on obtient une huile beige **3b** qui est directement converti en sel de ditholium.

3b RMN¹H ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1.50(m, 6H, CH_2 pipéridine), 2.05(s, 3H), 2.55(m, 4H), 5.75(s,1H), 6.25(s,1H)

- $C_9H_{15}NS_2$
- Huile beige.
- Rendement : 90%

Synthèse de l' hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-ditholium 4b :



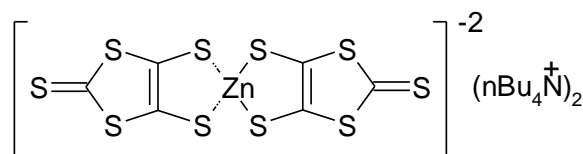
On suit le même mode opératoire que pour le composé **4a**. L'huile obtenue **3b** précédemment est diluée dans 100ml d'Et₂O à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte 0.013 mol (4.3 ml) de HPF₆ à 65%. On obtient le composé sous forme d'une poudre blanche.

4b RMN¹H (CD₃CN) (δppm): 2.95(s, 3H); 8.70 (s, 1H), 10.90 (d, 1H).

- C₄H₅S₂PF₆.
- Poudre Blanche.
- Rendement : 65%.
- Point de fusion : 160°C

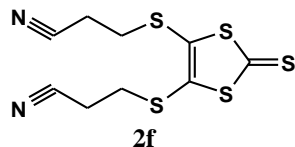
Synthèse du bis(tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc

1f:



A 200ml de CS₂ sont ajoutés sous atmosphère d'azote, 23g (1mol.) de sodium coupé en petits morceaux suivis de 200ml de DMF à la goutte à goutte lente sur une période de 2 heures. Le mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, on ajoute prudemment 600ml de méthanol et 300ml d'eau. Ensuite, 20g de ZnCl₂ dans 500ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque 28% et 450ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin, l'addition d'une solution de 60,5g nBu₄NI dans 250-300ml d'eau, selon un goutte à goutte assez rapide, conduit après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc. Après filtration et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol et l'éther,

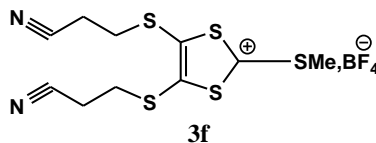
- Cristaux bordeaux.
- Rendement : 79%.
- Point de fusion : 172-173°C

Synthèse 4,5-(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione 2f:

A une solution de complexe de zinc **1f** 9,4g (0.02 mol) dans 120 ml d'acétonitrile est ajouté 6,7 (0.1mol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté à reflux pendant une heure puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur frité. Le filtrat brun-jaune est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/hexane comme éluant, le composé **2f** est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) : 2.80 (t, 4H, ³J = 6.8Hz, SCH₂); 3.16 (t, 4H, ³J = 6.8Hz, CH₂CN).

- C₄H₅S₂PF₆.
- Aiguilles jaunes.
- Rendement : 89%
- Point de fusion : 83°C

Synthèse du tétrafluoroborate de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiolium 3f :

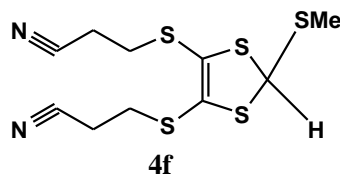
A une solution de thione **2f** 7.57g (25 mmol) dans 130 ml de CH₂Cl₂ anhydre sont ajoutés 3.5 ml (22.43 mmol, 1.3 éq.) de triflate de méthyle. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4h sous azote, on additionne ensuite 3,8 ml d'une solution d'acide

tétrafluoroborique 54% dans l'éther. Puis, après 30 min d'agitation, on ajoute 400 ml d'éther. On observe la formation d'une huile qui se transforme en solide après 6 h d'agitation. Le précipité formé est filtré sur fritté et lavé avec Et₂O pour donner le composé sous forme d'une poudre jaune marron.

3f RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) : 2.92 (t, 4H, ³J = 6.7Hz , SCH₂); 3.18(s, 3H, CH₃); 3.43(t, 4H, ³J = 6.7Hz , CH₂CN).

- C₁₀H₁₁ N₂ BF₄S₅.
- poudre jaune marron.
- Rendement : 98%.
- Point de fusion : 94-95°C

Synthèse de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiole 4f :

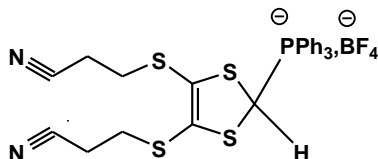


Une solution de sel **3f** 1.79g (4.42 mmol) dans 35 ml d'acétonitrile est ajoutée lentement sous azote à une suspension de borohydrure de sodium 0.1978g (5.23 mmol) dans l'isopropanol anhydre (2 ml). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante puis versé dans 80 ml d'eau. Le précipité formé est filtré sur fritté, lavé à l'eau, séché sous vide. Après recristallisation dans un mélange toluène/éther de pétrole, on obtient le composé **4f** sous forme de cristaux orange pâle.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) : 2.80 (m, 4H, SCH₂); 2.90 (s, 3H, CH₃); 3.20(m, 4H, CH₂CN); 5.72 (s, 1H, CH).

- C₁₀H₁₂ N₂ S₅.
- cristaux orange pâle.
- Rendement : 75%.
- Point de fusion : 83-84°C

Synthèse du tétrafluoroborate de [4,5-bis(2-cyanoéthylthio) -1,3-dithiol-2-yl]triphénylphosphonium 5f:

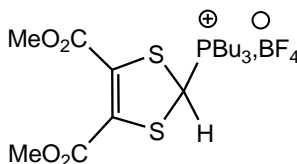


Une solution du composé **4f** 3.5g (10.85 mmol) dans 140 ml d'acétonitrile dégazé pendant 30 min. est traitée par la triphénylphosphine (3.15g, 11.9 mmol). Après une nuit d'agitation à température ambiante, on ajoute 1.75 ml de HBF₄ 54% dans l'Et₂O, puis après 30 min, on ajoute 500 ml d'Et₂O. Le sel de phosphonium précipite immédiatement. Après 15min, on filtre, on lave avec l'Et₂O et on obtient le sel de phosphonium attendu sous forme d'une poudre rose pâle.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) : 2.60 (m, 4H, SCH₂); 2.85(m, 4H, CH₂CN; 7.00(d, 1H, J = 4.1 Hz, CH); 7.80-8.00(m, 15H, H aromatiques).

- **C₂₇H₂₄ BF₄ N₂ PS₄.**
- cristaux rose pâle.
- Rendement : 94%.
- Point de fusion :130-131°C.

Synthèse du tétrafluoroborate de[4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole2yl] tributylphosphonium g:

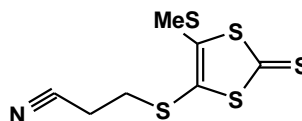


Une solution du tributylphosphine (10ml, 40.1 mmol) et de CS₂ (2.4 ml 39.9 mmol) dans 100ml d'éther est refroidie à -65°C avant d'ajouter goutte à goutte d'un mélange de 5ml (40.8 mmol) d'acétylènedicarboxylate de méthyl et 7.5ml (50.9mmol) d'HBF₄ ET₂O 85%. Le sel précipite immédiatement puis est essoré à température ambiante. La pâte jaune obtenue est dans 50ml de CH₃CN en chauffant légèrement. Cette solution est versée sur 250ml d'ET₂O sec sous agitation. Celle-ci est maintenue toute une nuit. Après essorage et rinçage par de l'ET₂O. On récupère 12.4 g (Rdt 61%) de solide jaune pâle.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) : 0.69(t, 9H, CH₃ Butyl), 1.33-1.86(m, 12H, CH₂CH₂ Butyl), 2.13-2.71(m, 6H, CH₂P), 3.84(s, 6H, CO₂CH₃), 6.16(s, 1H, PCH).

- **C₁₉H₃₄F₄B₂O₄PS₂.**
- solide jaune pâle.
- Rendement : 61%.
- Point de fusion : 120-121°C

Synthèse de 4-(2-cvanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-thione 2f₁:

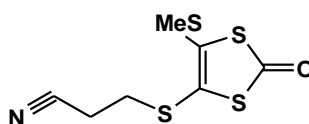


A une solution de 2,15 g (0,013 mmol.) de CsOH.H₂O dissout dans 10 ml de MeOH est ajouté au 3,6 g (0,012mol.) de thione **2f** dans 50 ml de DMF distillé, goutte à goutte lent, sous courant d'azote. Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min, 3 ml (0,096 mol, 8 éq) d'iodométhane sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après 15 min d'agitation, Le mélange est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant sous vide le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂/ hexane: 2/1) pour conduire à une poudre jaune.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm) : 2.58(s, 3H, CH_3); 2.78(t, 2H, CH_2CN); 3.11(t, 2H, SCH_2).

- $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}_5$.
- Poudre jaune.
- Rendement : 52%.
- Point de fusion : 88-89°C

Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-one 2f₁'



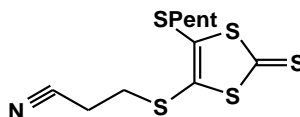
Un mélange de 4,6 g (15 mmole) de thione **2f₁** et de 12,5 g (40 mmole) d'acétate mercurique dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (3/1 : 120 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec CHCl_3 . Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO_4 . Après concentration sous vide, on obtient la thiolone **2f₁'** sous forme de poudre beige.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm) : 2.55(s, 3H, CH_3); 2.77(t, 2H, CH_2CN); 3.1(t, 2H, SCH_2).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO S}_4$.

- Poudre beige.
- Rendement : 83%.
- Point de fusion : 64-65°C

Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-pentylthio-1,3-dithiole-2-thione 2f₂

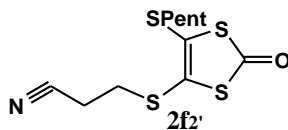


A une solution de CsOH.H₂O (0,146 mmol) dans 5 ml de MeOH est ajouté au 0,5 g de thione **2f** dans 25 ml de DMF distillé, goutte à goutte lent, sous courant d'azote. Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min, 0.86 ml (1,312 mmol, 8 éq) d'iodopentane sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après 15 min d'agitation, Le mélange est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant sous vide le résidu obtenu est chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂/ hexane: 2/1) pour conduire à une huile marron.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm): 0,89 (t, 3H, J=7,2 Hz, CH₃CH₂); 1,27-1,4(m, 4H, CH₃CH₂CH₂); 1,56-1,67 (m, 2H, SCH₂CH₂); 2,8 (t, 4H, J=7,2 Hz, SCH₂); 3,1(t, J=6.9 Hz, 2H, SCH₂); 2.77(t, J=6.9Hz, 2H, CH₂CN).

- C₁₁H₁₅ N S₅.
- Huile marron.
- Rendement : 66%.

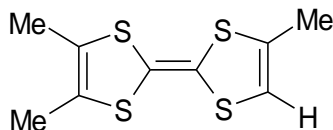
Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-pentylthio-1,3-dithiole-2-one 2f₂':



Un mélange de 0,9 g (28 mmole) de thione **2f₂** et de 1,78 g (56 mmole) d'acétate mercurique dans CHCl₃/AcOH (3/1 : 40 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec CHCl₃. Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO₃ et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO₄. Après concentration sous vide, on obtient la thiolone **2f₂'** sous forme d'une huile jaune.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm): 0,87 (t, 3H, $J=7,2$ Hz, CH_3CH_2); 1,23-1,2(m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,55-1,66 (m, 2H, SCH_2CH_2); 2,8 (t, 4H, $J=7,2$ Hz, SCH_2); 3,11(t, $J=6.9$, 2H, SCH_2), 2.76(t, $J=6.9$, 2H, CH_2CN).

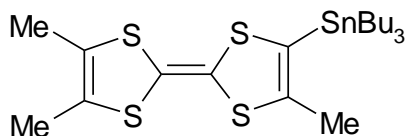
- **$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO S}_4$.**
- Huile jaune.
- Rendement : 95%

4,4',5-Triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF) C :

A une solution du phosphonate ester **5a** 10g (0.0417 mmol) dans 170 ml de THF anhydre à -78°C sous azote, est ajouté du tBuOK 4.67g (0.0417mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant une heure. On ajoute ensuite le sel d'imminium **2b** 14.37g (0.0417 mmol) et on continue l'agitation sous azote à -78°C pendant une heure, puis on laisse revenir à température ambiante pendant la nuit. Le mélange est dilué avec de l' Et_2O (170 ml), agité pendant une heure, filtré sur celite, concentré jusqu'à 35 ml, puis dilué avec du toluène (170 ml). De l'acide acétique concentré (10ml environ) est ajouté goutte à goutte sous agitation jusqu'à ce que la solution devienne rouge, puis on poursuit l'agitation pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5 * 50ml), séchée sur MgSO_4 puis concentrée à 35ml et filtrée sur silice en éluant au toluène. Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'acétonitrile, on recueille 5g de TriMeTTF avec un rendement 66%.

RMN ^1H (CD_3Cl_3 δppm) : 6.16(s, 1H), 2.07(s, 3H, CH_3), 1.94(s, 6H, 2 CH_3).

- **$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_4$.**
- Cristaux rouge orange.
- Rendement : 66%.
- Point de fusion : $103\text{-}104^{\circ}\text{C}$

4, 4', 5-triméthyl-5'-(tributylstannyl) tetrathiafulvalène d:

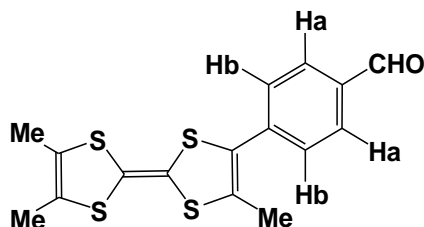
A une solution de 1g (4,85 mmol.) de TMTTF **c** dans 60 ml de THF anhydre, refroidi à -78°C et placée sous atmosphère d'azote, est ajouté par un goutte à goutte lent (5,87 mmol.) de diisopropylamide de lithium commercial. On maintient l'agitation pendant 1.5h à -78°C après quoi est ajouté 1,75g (5,38mmol.) de chlorure de tributyl étain. Le mélange est agité à -78°C pendant encore 1h puis laissé revenir à température ambiante toute 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/ CH_2Cl_2 (9,5 : 0,5). Le produit désiré est obtenu avec un rendement de 70% sous forme d'une huile jaune-orangée et des traces du produit de départ.

RMN¹H (CDCl_3) (δ ppm) : 0,89 (t, 9H, CH_3); 1,07 (t, 6H, CH_2); 1,29 (m, 6H, CH_2); 1,48 (m, 6H, CH_2); 1,91 (s, 6H, CH_3); 2,03 (s, 3H, CH_3)

- **$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{S}_4\text{Sn}$.**
- Huile orange.
- Rendement : 70%.

Tétrakistriphénylphosphine de palladium zéro

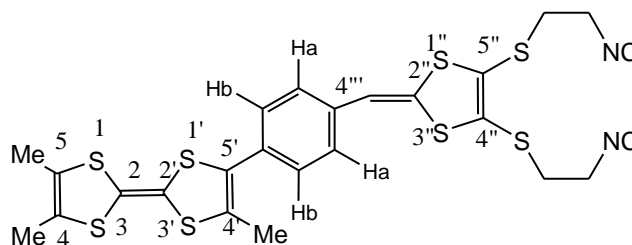
Introduire dans un schlenck du chlorure du palladium (1éq), de la tetrakistriphénylphosphine de palladium (5éq) et du dimethylsulfoxyde sous azote. Porter à 120°C pendant 2h. Laisser revenir à température ambiante sous azote puis refroidir à 19°C . Par ailleurs, de l'hydrate d'hydrazine (4éq) et du DMSO 1M sont agités et refroidir à 19°C . Cannuler rapidement la solution d'hydrazine sur le chlorure de palladium II tetrakistriphénylphosphine. Le milieu passe de jaune clair à jaune citron. Filtrer sous atmosphère inerte, laver le gâteau avec de l'éthanol absolu puis rincer à l'éther. Sécher sous pression réduite plusieurs heures en protégeant de la lumière.

4, 4', 5-triméthyl-5'-(4-benzaldehyde)tetrathiafulvalène e:

A une solution de 575mg (1,07mmol.) de tributylstannyltetrathiafulvalène **d** dans 30ml de toluène anhydre sont ajoutés sous atmosphère d'azote 199mg (1,07mmol.) de 4-bromobenzaldéhyde. Au mélange dégazé par un courant d'azote, sont ajoutés 62mg (0,053mmol) de tetrakistriphénylphosphine de palladium puis le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 24h. La solution initialement jaune-orangée est devenue brune. Le solvant est ensuite concentré sous vide et le résidu est repris dans 100ml de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau plusieurs fois, séchée sur MgSO₄, puis concentrée sous pression réduite. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice en éluant au début au CH₂Cl₂, puis à l'acétate d'éthyle. Le produit désiré **e** est isolé sous forme de poudre violette avec un rendement de 41%.

RMN¹H (CDCl₃) (δ ppm): 1, 94 (s, 6H, CH₃); 2, 06 (s, 3H, CH₃); 7, 51 (d, 2H, J= 8.1 Hz, H_b Ar); 7,87 (d, 2H, J= 8,1 Hz, H_a Ar); 10 (s, 1H,H aldehyde)

- C₁₆H₁₄OS₄.
- Poudre violette.
- Rendement : 41%.
- Point de fusion : 149-151°C

4,4',5-triméthyl -5'-[4'''-(4'',5''-dicyanoéthylthio-1'',3''-dithiole-2''-ylidène) benzen] TTF**1TA:****Méthode 01:**

A une suspension de 107mg (0,17 mmol, 3 éq) de tétrafluoroborate de [4,5-bis(2-cyanoéthylthio) -1,3-dithiol-2-yl]triphényl-phosphonium **5f** dans 15 ml d'acétonitrile anhydre est ajouté, sous atmosphère d'azote, 0,095ml (0,68 mmol., 12 éq) de triéthylamine distillée sur KOH. Après 15 min d'agitation, 50 mg (1 éq) de TTF **e** sont ajoutés et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 h. Après retour à température ambiante et concentration sous pression réduite le résidu résultant est chromatographié sur gel de silice en éluant au début au dichlorométhane pour récupérer des traces de TTF formylé qui n'a pas réagi, puis à l'acétate d'éthyle. Le composé désiré est récupéré avec un rendement de 14%.

Méthode 02:

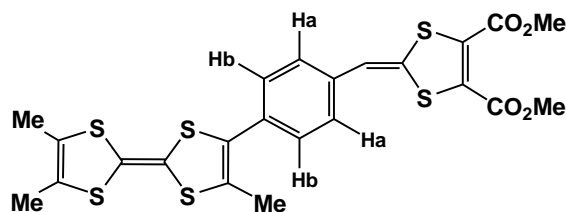
Le sel de phosphonium tétrafluoroborate de [4,5-Bis (2-cyanoéthylthio) -1,3-dithiol-2-yl] (0,101g, 0,056mmol, 3.5eq) est dissout dans (5 ml d'ACN anhydre+ 10 ml THF anhydre), puis maintient sous azote et refroidi à -78°C, 45mg (0,04mmol, 3eq) de tBuOK sublimé est ajouté à cette température. Après 30 min d'agitation on ajout le formyl TTF **e** (57mg, 0,016mmol, dissout dans 10ml de THF anhydre) on laisse remonté à température ambiante pendant une nuit, après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice

en éluant au début au dichlorométhane pour récupérer des traces de TTF formylé qui n'a pas réagi, puis à l'acétate d'éthyle. On a récupéré le composé 1TA avec un rendement de 10%.

RMN¹H (*CDCl₃*) (*δ ppm*): 1.28(s, 6H, 2CH₃); 2.25(s, 3H, CH₃); 2.75(t, 4H, CH₂-CN) 3.1(t, 4H, SCH₂); 5.73(s, 1H). 7.4 -7.49 (m, 2H_b Ar); 7.54-7.71 (m, 2H_a Ar).

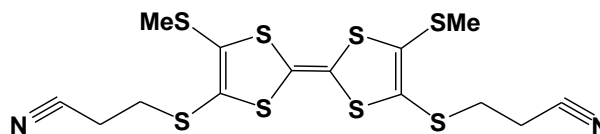
- **C₂₅H₂₂N₂S₈.**
- Poudre violette.
- Point de fusion : 167°C
- Rendement : 10% à 14%

4,4',5-triméthyl -5'-[4''-(4'',5''- diméthoxycarbonyl -1'',3''-dithiole-2''-ylidène) benzen]
TTF 2TA:



A une suspension de 174 mg (0,342mmol) de 4,5 -diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole2yl] triphényl phosphonium g dans 15 ml d'acétonitrile anhydre est ajouté, sous atmosphère d'azote, 0,143ml (0,103mmol, 12 éq) de triéthylamine distillée sur KOH. Après 15 minutes d'agitation, 30mg (0,085mmol, 1 éq) de TTF sont ajoutés et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 h. Après retour à température ambiante et concentration sous pression réduite le résidu résultant est chromatographié sur gel de silice en éluant au début au dichlorométhane pour récupérer des traces de TTF formylé qui n'a pas réagi pour conduire au produit désiré sous forme d'une huile jaune.

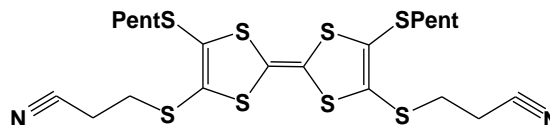
- **C₂₃H₂₀O₄S₈.**
- Huil jaune.
- Rendement : Trace

5,5'-bis(méthylthio)- 4, 4'-bis(cyanoéthylthio) TTF 1s:

Une suspension de **2f₁'** 1g (0,004 mol, 1éq) dans 15 ml de toluène et 6 ml (0.032mol) de phosphite de triéthyle est agitée et chauffée à reflux pendant 6h sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré sur Buchner, rincé au méthanol froid. Le brut obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour conduire au produit désiré sous forme d'une poudre orange avec un rendement de (Rdt 53%).

RMN¹H (CDCl₃) (δ ppm): 2.48 (s, 6H, SCH₃); 2.68(t, 4H, CH₂CN); 3.03(t, 4H, CH₂S).

- C₁₄H₁₄S₈N₂.
- Poudre orange vive.
- Rendement : 53%.
- Point de fusion : 166°C

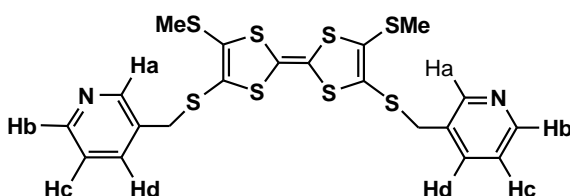
5,5'-bis(pentylthio)- 4, 4'-bis(cyanoéthylthio) TTF 2s:

Même mode d'opérateur que pour le composé **1s** réalisé avec 0.5g (0,163 mmol) de dithiolone **2f₂'** dans 15ml de toluène et 2ml de phosphite de triéthyle. On obtient le composé **2s** sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 40%.

RMN¹H (*CDCl₃*) (δ ppm): 0.97(d, 6H, CCH₃); 1.29(m, 4H, CH₂C); 1.33(t, 4H, CH₂C); 1.96(m, 4H, CCH₃); 2.87(t, 4H, SCN); 3.08(t, 4H, CH₂CN); 3.24(t, 4H, SCH₂).

- C₂₂H₃₀S₈N₂.
- Poudre orange vive.
- Rendement : 40%.
- Point de fusion : 115°C

5,5'-bis(methyldithio)-4,4'-bis(3-picolythio)tétrathiafulvalène 3TA:

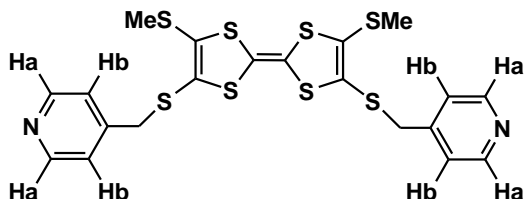


A une solution de 5,5'-bis (méthylthio)- 4, 4'-bis (cyanoéthylthio) TTF **1s** (50mg, 0.012mmol) dans 20ml de solvant anhydre (CH₂Cl₂/EtOH : 3/1) sous azote, est ajoutée au goutte à goutte une solution d'éthoxyde de sodium préparé à partir de (40 eq de Na dans 6ml d'EtOH anhydre). La couleur orange de la réaction change au marron. Après 6h d'agitation à température ambiante, (0.176g) de 3-(chlorométhyl) pyridine hydrochloride est ajouté sous atmosphère d'azote, la couleur devient orange, et le mélange est agité pendant une nuit. Le lendemain, on ajoute de l'eau et on extrait avec CH₂Cl₂. Les phases organiques combinées sont séchées sur MgSO₄, filtrées, et concentrées sous vide. Le résidu jaune orangé obtenu est purifié par colonne de chromatographie sur silice, en éluant avec un mélange (CH₂Cl₂/hexane: 2/1). L'évaporation du solvant sous vide conduit au composé désiré **3TA** avec un rendement Rdt = 36%.

RMN¹H (δ ppm, 2.2 (s, 6H, CH₃); 2.85 (s, 4H, CH₂S); 7.70-7.78 (m, 2H_c pyridine); 8.15-8.19 (m, 2H_d pyridine); 8.66-8.73 (m, 4H_(a-b) pyridine).

- $C_{20}H_{18}S_8N_2$.
- Cristaux orange.
- Rendement : 36%.
- Point de fusion : 116°C

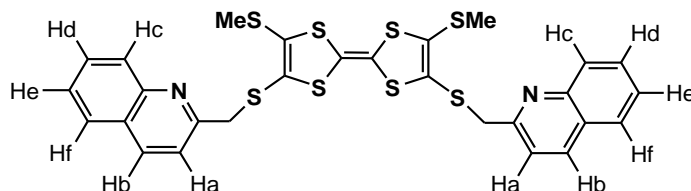
5,5'-bis(methyldithio)-4,4'-bis(4-picolylthio)tétrathiafulvalène 4TA:



Même mode opératoire que pour la synthèse du composé **4TA** avec 5,5'-bis (méthylthio)-4, 4'-bis (cyanoéthylthio) TTF **1s** (0.21 mmol) et 4-(chlorométhyl) pyridine hydrochloride (21 mmol). Le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice, en éluant avec un mélange (CH_2Cl_2 /hexane:2/1). Le 5,5'-bis (methyldithio)-4,4'-bis (4-picolylthio) tétrathiafulvalène **4TA**: est obtenu sous forme de cristaux orange avec un rendement Rdt = 45%.

RMN 1H (δ ppm, $CDCl_3$): 2.2 (s, 6H, CH_3); 4.82 (s, 4H, CH_2S); 7.84 (d, 4H, $j=6.54$ Hz, $2H_b$ pyridine); 8.71 (d, 4H, $j=6.54$ Hz, $2H_a$ pyridine).

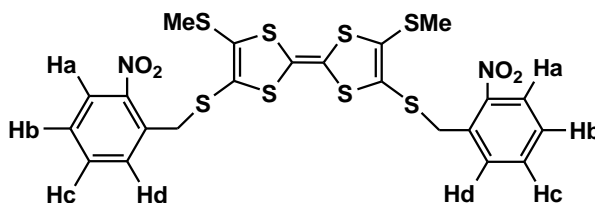
- $C_{20}H_{18}S_8N_2$.
- Cristaux orange.
- Rendement : 45%.
- Point de fusion : 109°C

5,5'-bis(methyldithio)-4,4'-bis(2-quinolinethio)tétrathiafulvalène 5TA:

Même mode opératoire que pour le composé **3TA** réalisé avec 0.1 g (0.21 mmol, 1éq) de **1s** et 0.449 g (10 eq) de 2-(chlorométhyl) quinoline hydrochloride. Le produit désiré est isolé sous forme des cristaux orangés avec un rendement de 29%.

***RMN¹H* (CDCl₃) (δ ppm)** : 2.2 (s, 6H, CH₃); 4.27 (s, 4H, CH₂S); 7.55(t, 1H, 2H_e Ar); 7.7 (t, 1H, 2H_d Ar); 7.79 (d, 1H, 2H_f Ar); 8.6 (d, 1H, 2H_b pyridine); 8.8 (d, 1H, 2H_c Ar); 8.95 (d, 1H, 2H_a pyridine).

- **C₂₈H₂₂S₈N₂**.
- Cristaux orange.
- Rendement : 29%.
- Point de fusion : 115°C

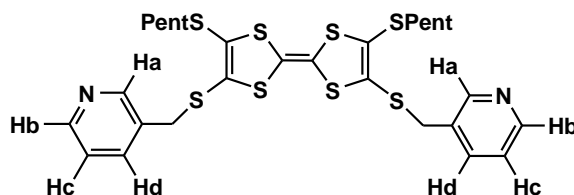
5,5'-bis(methyldithio)-4,4'-bis(2-nitrobenzylthio)tétrathiafulvalène 6TA:

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé **3TA** : avec 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis(cyanoéthylthio) TTF **1s** (100mg, 1eq) et réagit avec le 2-nitrobenzyl chloride (0.368g, 10 eq). Le produit désiré **6TA** est obtenu sous forme de cristaux orangés : Rdt = 42%.

RMN^1H ($CDCl_3$) (δ ppm) : 2.49 (s, 6H, SMe); 4.82 (s, 4H, CH_2S); 7.52 (t, 1H, $j=7.36$ Hz, $2H_b$ pyridine); 7.71 (t, 1H, $j=7.36$ Hz, $2H_c$ pyridine); 7.85 (d, 1H, $j=7.36$ Hz, $2H_d$ pyridine); 8.08 (d, 1H, $j=8.31$ Hz, $2H_a$ pyridine).

- $C_{22}H_{18}S_8N_2O_4$.
- Cristaux orange.
- Rendement : 42%.
- Point de fusion : 113°C

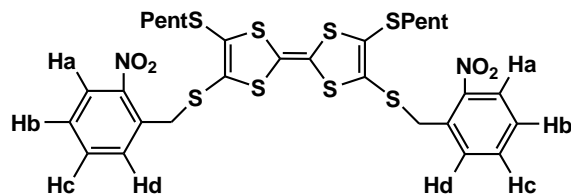
5,5'-bis(penthyldithio)-4,4'-bis(3-picolythio)tétrathiafulvalène 7 TA:



Même mode opératoire que pour le composé **3TA** réalisé avec 0.1 g (0.173 mmol, 1éq) de **2s** et 0.283 g (10 eq) de 3-(chlorométhyl) pyridine hydrochloride. Le produit désiré est isolé sous forme d'une huile marron avec un rendement de 45%.

RMN^1H ($CDCl_3$) (δ ppm) : 0.89 (t, 6H, CH_2CH_3); 1.27-1.49 (m, 8H, $CH_2CH_2CH_2$); 1.55-1.87 (m, 4H, SCH_2CH_2); 4.81 (s, 4H, CH_2S); 7.38-7.55 (m, $2H_c$ pyridine); 7.83-7.95 (m, $2H_d$ pyridine); 8.57-8.63 (m, 4H_(a-b) pyridine).

- $C_{22}H_{18}S_8N_2O_4$.
- Huile marron.
- Rendement : 45%.

5,5'-bis(penthyldithio)-4,4'-bis(2-nitrobenzylthio)tétrathiafulvalène 8TA:

Même mode opératoire que pour la synthèse du composé **3TA** : 5,5'-bis (pentylthio)- 4, 4'-bis (cyanoéthylthio) TTF **2s** (100mg, 1eq) réagit avec le 2-nitrobenzyl chloride (10eq). Le 5,5'-bis (penthyldithio)-4,4'-bis (2-nitrobenzylthio) tétrathiafulvalène **8TA**: est obtenu sous forme d'une huile orange : Rdt = 40%.

RMN¹H (*CDCl₃*) (*δppm*): 0.88 (t, 6H, CH₂CH₃); 1.29-1.44 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂); 1.55-1.69 (m, 4H, SCH₂CH₂); 4,84 (s, 4H, CH₂S); 7.47 (t, 1H, j=7.23 Hz, 2H_b pyridine); 7,68 (t, 1H, j=7.23 Hz, 2H_c pyridine); 7,92 (d, 1H, j=8.27 Hz, 2H_d pyridine); 8,05 (d, 1H, j=8.04 Hz, 2H_a pyridine).

- **C₂₂H₁₈S₈N₂O₄**.
- Huile orange.
- Rendement : 40%.

1. Ferraris, J. P. Cowan, D. O, Walatka, V. Perlstein, J. H; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 498.
2. Bechgaard, K. ; Carneiro, K. ; Rasmussen, F. B. ; Olsen, M. ; Rindorf, G. ; Jacobsen, C. S. ; Pedersen, H. J. ; Scott, J. C ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440 et references citées.
3. 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.
4. 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.
5. E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3948.
6. H. Nishikawa, A. Machida, T. Morimoto, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J. I. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, *Chem. Commun.*, **2003**, 494.
7. A. Alberola, E. Cornado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, J. C. Gomez-Garcia., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10774.
8. L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier, J-P. Sutter, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 505-507.
9. F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1970**, 1453.
10. F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670.
11. A. F. Garito, A. Heger, *J. Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 232
12. R. Williams, C. Lowe Ma, S. Samson, S.K. Khanna, R.B. Somoano, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 3781
13. D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 6408.
14. L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3374.
15. T.J. Kistenmacher, T.E. Philips, D.O. Cowan, *Acta Cryst. B.*, **1974**, 30, 763.
16. a) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris.*, **1980**, t 290, B-27.
b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.
17. E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7376.

18. K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.
19. 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.
20. 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.
21. A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1987**, 931.
22. A. Kobayashi, H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, R.A. Clark, A.E. Underhill, *Chem. Lett.*, **1991**, 2163.
23. Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N.S. Murthy, H.J. Bornemann, D.E. Morris, *Science.*, **1991**, 254, 826.
24. D.O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chem. Eng. News.* **1986**, 64, 28.
25. J.S. Miller, *Annals New-York Academy of Sciences*, **1978**, 313, 25.
26. F. Garnier, *La Recherche*, **1987**, 28, 513.
27. M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, *Chemical Reviews*, **1979**, 79, 3.
28. H.S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, **1990**, 4, 91.
29. Revue sur le fullerène et ses dérivés : *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25(3).
30. H. Akamatu, H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 810.
31. c) H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *science*, **2001**, 219, 285.
32. D. Chasseau, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *Acta Crysta.*, **1982**, B38, 1632.
33. K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwazawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 2159.
34. T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1973**, 471.
35. J. M. Gallas, A. K. Gouasmia, L. Kaboub, L. Ouahab, S. Golhen; *Synthetic Metals.*, **2003**, 86, 1811.
36. J. M. Fabre, A. K. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2185.
37. a) R.E. Peierls, « Quantum theory of Solid », Oxford University Press, London, 1955, 108. S.S. Shaik, H.H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1201.

- b) L. Kaboub, J-P. Legros, B. Donnadieu, A-K. Gouasmia, L. Boudiba and J-M.Fabre *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 351-356.
- 38.** a) L. KABOUB, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, **1998**.
b) D.Bouchouk, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, **1998**.
c) T. Abbaz, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, **1998**.
- 39.** C. Coulon P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J.M. Fabre, *J. Phys.*, **1982**, 43, 1059.
- 40.** S. Flandrois, C. Coulon, P. Delhaès, D. Chasseau, C. Hauw, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *MOL. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, 79, 307.
- 41.** J.M. Williams, K. Carneiro, *Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem.*, **1985**, 29, 249.
- 42.** D. Chasseau, K. Prout, J. Gaultier, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Materials Sciences*, **1981**, 1, 14.
- 43.** a) K. Bechgaard, D.O. Cowan, A.N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1974**, 937.
b) A. Moradpour, V. Peyrusson, I. Johansen, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 388.
c) F. Wuld, E. Aharon-Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1154.
d) H. Müllen, Y. Ueba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1773.
- 44.** a) J. Larsen, C. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 134.
b) K.S. Varma, A. Burny, N.J. Harris, A.E. Underhill, *Synthesis*, **1987**, 837.
c) M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, 18.
d) M. Sorm, S. Nespurek, O. Ryba, V. Kabunek, *J. Chem. Comm., Chem. Comm.*, **1987**, 696.
- 45.** a) Y. Yamashita, M. Tomura, S. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 12, 3358.
b) J.P. Morand, L. Brzezinski, C. Manigand, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, 1050.
- 46.** A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synth. Met.*, 120, **2001**, 809-810.
- 47.** A-E. Navaro, F. Moggia, C. Moustrou, A. Heynderickx, F. Fages, P. Leriche, H. Brisset, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 423, 428.

48. H. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 390.
49. R. Andreu, J. garin, C. Lopez, J. Orduna, E. Levillain, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 8211- 8214.
50. K. Qvortrup, A. S. Andersson, J-P. Mayer, A. S.Jepsen, M. B. Nielsen, *Synlett.*, **2004**, 15, 18-2820.
51. M.R. Bryce, *J. Mat. Chem.*, **1995**, 5, 1481.
52. a) S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 651.
b) C. Rovira, N. Santalo, J. Veciana, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 7249.
c) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2685.
d) A.J. Moore, M.R. Bryce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1638.
e) A.J. Moore, M.R. Bryce, G. Cooke, G.J. Marshallsay, P.J. Skabara, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, S.T.A.K. Daley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1, 1403.
f) J.M. Fabre, J. Garin, S. Uriel, *Tetrahedron.*, **1992**, 48, 3983.
53. L. Giral, J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, *Tetrahedron lett.*, **1986**, 27, 36, 43154318.
54. a) K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Sanzier, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2971.
b) K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 2373.
c) K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1898.
d) A.S. Batsanov, M.R. Bryce, J.N. Heaton, A.J. Moore, P.J. Skabara, A.K. Howard, E. Orti, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Mat. Chem.*, **1995**, 5, 1689.
e) A.J. Moore, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.C. Cole, J.A.K. Howard, *Synthesis*, **1995**, 675.
f) G. Cooke, V.M. Rotello, A. Radhi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8611.
55. F. Guyon, M.N. Jayaswal, H.N. Peindy, A. Hameau, M. Knorr, N. Avarvari, *Synth. Met.*, **2005**.
56. M. Alonso, E. J. Finn. *Physique générale tome II*, Univ. Georgetown. InterEditions, Paris, p: 61.
57. O'Connor, C. J., *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 30, 203-283
58. Bernier, J. C.Poix, P. L'actualité chimique, **1978**, 7-18.

59. Herpin, A.. Theorie du magnétisme, INSTN-PUF, Paris, **1968**, 121-124.
60. Carlin, R. L. Agnetochemistry, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
61. Kittel, C. Physique de l'état solide, traduit par Poumellec, M.; Mégy, R.; Dupas, C. 5^{ème} édition, Bordas, Paris, **1983**.
62. P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I. R. Marsden, R. H. Friend, F. L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gautier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10722.
63. A. W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2061.
64. T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 334, 257.
65. A. Alberola, E. Cornado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, J. C. Gomez- Garcia., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10774.
66. A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, F. M. Romero, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 509-513.
67. F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, O. Hernandez, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, H. Nishikawa, A. Lapinski, R. Swietlik, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3761-3768.
68. F. Setifi, L. Ouahab, A. Miyazaki, T. Enoki, J. Yamada, *Synth. Met.* **2003**, 137, 1177-1179.
69. M. Almeida, R. Henrique, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer, Vol.1, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley, New York., **1997**, 87-149.
70. L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier, J-P. Sutter, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 505-507.
71. F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J. P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6541-6542.
72. N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. B. Gouasmia, L. Ouahab, J. M. Fabre, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4237-4241.
73. S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab, J.M. Fabre, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 560-564.
74. W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245-1249.
75. M. Kinoshita, *Struct. Bond.* **2001**, 100, 1.
76. a) J. Nakazaki, M. M. Matsushita, A. Izuooka, T. Sugawara, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5027.
b) H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **1999**, 2417.
77. C. Gonnella and M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 369.

78. L. Kaboub, J-P. Legros, B. Donnadieu, A-K.Gouasmia, L. Boudiba and J-M.Fabre *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 351-356.
79. M. Fourmigué, F.C. Krebs, J. Larsen, *Synthesis.*, **1993**, 509.
80. H. Mora, J. M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, *Bulletin de la Société Chimique de Belgique*, **1992**, 101, 137.
81. N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis.*, **1994**, 809.
82. A. Dolbelq, M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1413.
83. a) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 41, 3695.
b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 2674.
c) A.J. Moore, M.R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1991**, 157.
84. a) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 41, 3695.
b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 2674.
c) A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1991**, 157.
d) J.M. Fabre, D. Serhani, K. Saoud, A. K. Gouasmia, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **1993**, 102, 9, 615-622.
85. M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis*, **1976**, 489.
86. A. Khanous, Thèse d'Université, Université d'Angers, **1990**.
87. K. Akiba, K. Ishikawa, and N. Inamoto, *Bull; Chem. Soc. of Jpn*, **1978**, 51, 2674.
88. Adrian J. Moore, Martin R. Byce, Andrei S. Batsanov, Jason C. Cole, Judith A. K. Howard, *Synthesis.*, **1995**, 675-681.
89. S. Bouguessa, A.K Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J.M. Fabre, *Tetrahedron Letters.*, **2003**, 44, 9275.
90. a) N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis.*, **1994**, 809.
b) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2715.
91. a) K. Ishikowa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 41, 3695.
b) J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino, *Chem. Lett.*, **1975**, 1099.
92. M.Sato, N.C. Gonnella et M.P.Cava, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 930.
93. M.Otero et al, *tetrahedron* 58, **2002**, 7463-7475.
94. A. Zitouni, A. Gouasmia, S. Bouguessa, L. Kaboub, L. Boudiba. (Phosphorus, Sulfur, and Silicon and Related Elements). **2011**, 186, 1744-1754.

- 95.** 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.
- 96.** a) J. Lau, J. Becher, *Synthesis.*, **1997**, 1015
b) J. Lau, O. Simonsen, J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 521.
c) C. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2000**, 331.
d) K. B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*, **1997**, 1399.
e) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1743.
f) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1996**, 615.
g) J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4936.
- 97.** F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth, R. Emmot, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 292.
- 98.** N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis.*, **1994**, 809.
- 99.** L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1*, **1996**, 783.
- 100.** N. Benbellat, Mémoire de doctorat, Université de Tébessa, **2008**.
- 101.** N. Benbellat, Mémoire de doctorat, Université de Tébessa, **2008**.
- 102.** D. L. Lichtenberg, R. J. Johnston, K. Hinkelmann, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3302.
- 103.** J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 519.
- 104.** J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2442.
- 105.** J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, M. Galtier, *New J. Chem.*, **1988**, 18, 2185-2188.
- 106.** W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem*, **1999**, 9, 1245.
- 107.** Y. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.*, **1997**, 75, 1336.
- 108.** Shi-Xia Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem*, **2003**, 42, 4801-4803.