

Conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF)

Alain Gorgues* professeur, **Michel Jubault*** professeur, **Patrick Batail**** directeur de recherche CNRS

Summary : *Molecular conductors of the tetrathiafulvalene (TTF) series*

After a short introduction on the organic metals of the TTF series, main research trends aiming at improving their transport properties are presented. In order to enhance their dimensionality, we have mainly focused on *S*-enriched TTF derivatives endowed with a great spatial extension thanks to the substitution of the TTF core with two or four 1,4-dithiafulvene-6-yles side arms. We report on their synthesis, their tremendous π -donor ability, and their electrooxidation in the corresponding electroconductive cation radical salts. The stoichiometry of the salts can be predicted by thin layer cyclic voltammetry, and their solid state structures are studied by X-ray diffraction. Other search trends are also presented aiming at organizing the materials either through weak bonding interactions such as hydrogen bonds, mesogenic, amphiphilic and fluorophilic effects, or by taking advantage of the size difference between both donor and acceptor partners.

Mots clés : *Métaux organiques, tétrathiafulvalène, donneur- π , électrocristallisation.*

Key-words : *Organic metals, tetrathiafulvalene, π -donor, electrocrystallization.*

Le transport du courant électrique a été longtemps considéré comme l'apanage des métaux. La découverte [1] des matériaux organiques conducteurs de l'électricité, il y a plus de vingt ans, a profondément bouleversé cette vision des choses et, depuis, l'élaboration et l'étude des conducteurs organiques ou « métaux organiques » occupent une position importante au sein des sciences moléculaires où l'on voit se croiser des disciplines aussi diverses que la chimie organique, l'électrochimie ou la physique du solide.

Les complexes de transfert de charge et les sels de cations radicaux des dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) constituent historiquement les premiers exemples de conducteurs moléculaires. Ces matériaux cristallins sont constitués de colonnes séparées, d'une part de donneurs- π partiellement oxydés empilés, et d'autre part d'accepteurs d'électrons ou de contre-ions négatifs X^- (figure 1). C'est la migration des électrons le long des colonnes de donneurs dans un état de valence mixte qui confère les propriétés électroconductrices [2].

Depuis leur découverte au début des années 70, ces matériaux ont suscité un intérêt considérable, motivé notamment par les propriétés supraconductrices que présentent certains d'entre eux au dessous d'une certaine température appelée température critique (T_c), éventuellement sous forte pres-

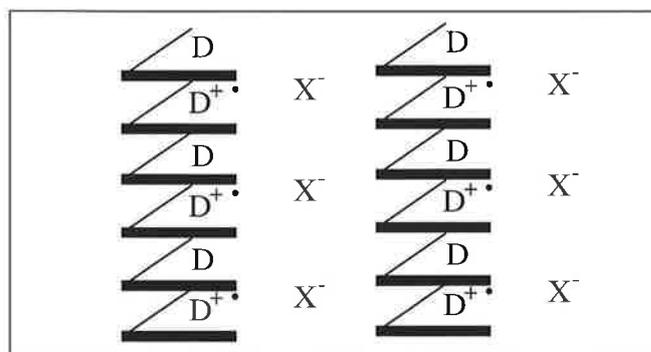


Figure 1.

sion. Depuis, les enjeux théoriques et économiques importants liés à la supraconductivité ont entraîné un intense effort de recherches qui visent à la fois l'amélioration des propriétés de transport de ces matériaux à basse température et une meilleure compréhension des mécanismes qui en sont responsables.

Très tôt, il est apparu qu'une des principales limitations aux propriétés de transport de ces matériaux résidait dans leur caractère unidimensionnel (1D). En effet, la théorie prévoit et l'expérience confirme qu'en dessous d'une certaine

* Université d'Angers, UMR CNRS 6501, 2, bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex.

A. Gorgues. Tél. : 02.41.73.53.76. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : gorgues@univ-angers.fr

M. Jubault. Tél. : 02.41.73.53.78. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : jubault@univ-angers.fr

** UMR CNRS 110, Institut des Matériaux de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 03. Tél. : 02.40.37.39.51. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : batail@CNRS-imn.fr

température (T_{M-I}), de tels matériaux subissent de brutales transitions métal-isolant consécutives à de subtiles transitions cristallines (distorsions de Peierls) dues à des couplages électrons-phonons. En conséquence, le problème rapidement posé a été de savoir comment éviter ces transitions afin de conserver une conductivité de type métallique, et même si possible d'atteindre l'état supraconducteur. Toutes les stratégies visant à le résoudre ont consisté à préparer des matériaux présentant une dimensionalité supérieure à 1.

Pour ce faire, les efforts ont essentiellement porté sur des modifications structurales [3] du donneur- π en partant du motif de base TTF, et ils ont été essentiellement poursuivis dans trois directions (figure 2) :

1 - Remplacement du soufre par des chalcogènes à orbitales plus diffuses (Se, Te) afin d'améliorer les contacts interchaînes entre les donneurs ; ceci s'est soldé par la découverte des premiers supraconducteurs moléculaires, à base de tétraméthyltétrasefénafulvalène, par le groupe franco-danois de Jérôme et Bechgaard au début des années 1980 [4].

2 - Substitution des 4 atomes d'hydrogène du TTF par des substituants riches en chalcogènes dans le même but, ce qui s'est traduit par l'obtention de sels franchement 2D, notamment ceux dérivant du fameux bis(éthylène-dithio)tétrathiafulvalène [5] (BEDT-TTF) dont l'un détient le record actuel de température critique de supraconductivité dans cette série, $T_c = 12$ K.

3 - Remplacement de la double liaison centrale du TTF par des systèmes conjugués plus étendus. Cette approche, plus récente [6], fait actuellement l'objet d'une intense activité puisque l'extension spatiale des donneurs vise à la fois :

- une meilleure stabilisation des états oxydés,
- une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques,
- une dimensionalité accrue des matériaux par multiplication des interactions liantes π et le renforcement des contacts inter- et intrachaînes par diminution des répulsions coulombiennes grâce à des densités de charge atténuées.

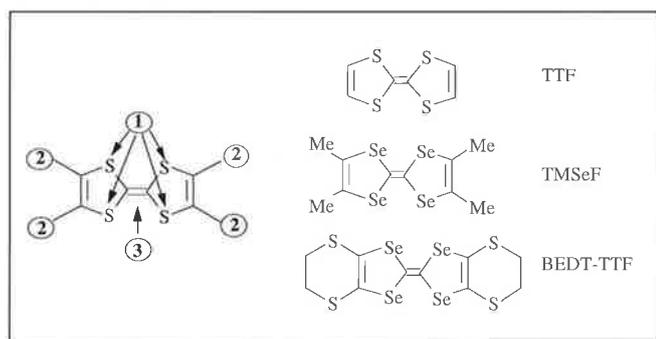


Figure 2 - Les 3 stratégies de modification du TTF.

A côté de ces trois grands axes de recherche, on trouve également quelques autres pistes visant à contrôler l'architecture des matériaux par le biais d'interactions liantes non covalentes de faible énergie : liaisons hydrogène, effets amphiphiles, mésogènes, fluorophiles...

Notre démarche s'inscrit dans ce cadre général, nos efforts s'étant plus particulièrement concentrés sur les maté-

riaux dérivant d'analogues " géants " du TTF (ATTF), c'est-à-dire dotés d'une grande extension spatiale et très enrichis en atomes de soufre.

Le lecteur aura compris qu'une telle recherche ne peut être que pluridisciplinaire puisqu'elle nécessite une collaboration constante entre :

- l'organicien, pour la synthèse des nouveaux donneurs,
- l'électrochimiste, pour l'étude des propriétés rédox des nouvelles molécules,
- le chimiste des matériaux pour leur préparation par électrocristallisation ainsi que l'étude de leur architecture cristalline et de leur structure électronique,
- le spectroscopiste (IR, Raman, UV-visible...),
- le chimiste théoricien de l'état solide, pour les interprétations théoriques,
- les physiciens de la matière condensée, à la fois expérimentateurs et théoriciens, pour la qualification et l'interprétation des diagrammes de phase des matériaux (conductivité électronique, susceptibilité magnétique en fonction de P, T et H).

La brève analyse suivante illustre, à l'aide de quelques exemples, les facettes multiples de ces recherches.

Les TTF angevins (ATTF)

Ces donneurs dotés d'une grande extension spatiale et très enrichis en atomes de soufre se distinguent par la conjugaison, au travers d'un cœur TTF ou ses vinylogues, de plusieurs moitiés de TTF, les portions oxydables-1,3 dithiole-2-ylidènes. Ils peuvent être représentés par la formule générale du schéma 1 dans laquelle le carré hachuré symbolise le cœur TTF ou analogues éthyléniques du TTF autorisant la conjugaison de n (2, 3 ou 4) bras 1,4-dithiafulvène-6-yles.

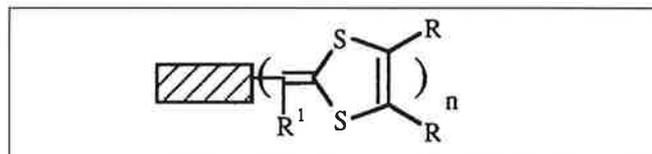


Schéma 1 - ATTF.

Synthèse des ATTF [7]

Elle fait appel, dans une dernière étape, à l'oléfination selon Wittig (Horner) des dérivés polycarbonylés correspondants à l'aide d'ylures de phosphore W ou d'anions phosphonates P (réactifs d'Akiba [8]) véhiculant la portion 1,3-dithiole-2-ylidène convenablement substituée par des groupes R ou R-R très variés, donneurs ou accepteurs, et éventuellement à effet solubilisant : CO_2Me , $(\text{CH}=\text{CH})_2$, SMe , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, H, Me... (schéma 2).

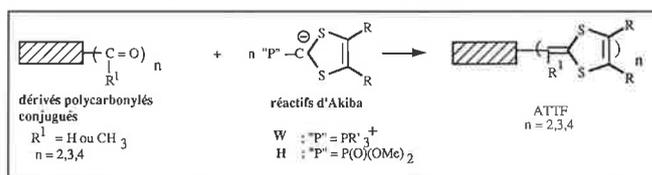


Schéma 2.

Quelques exemples de ATTF sont présentés dans le schéma 3 ; à noter que plusieurs analogues séléniés présentant la partie centrale TSeF ont été également atteints.

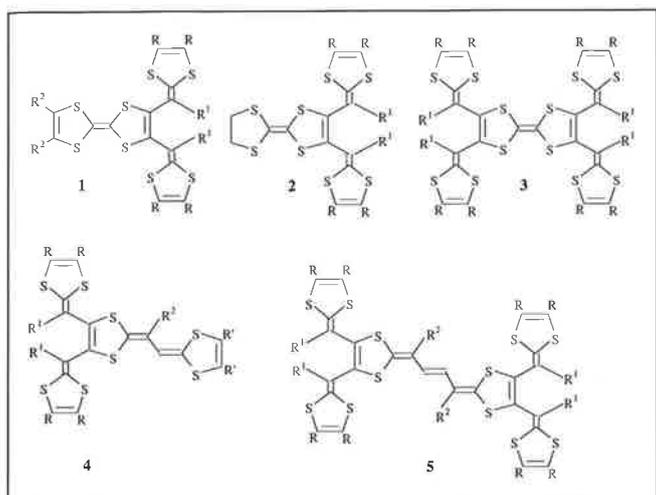


Schéma 3.

La préparation des réactifs phosphorés d'Akiba était bien documentée ; seules quelques précisions supplémentaires sur leur stabilité et leur réactivité à l'égard des aldéhydes et des cétones ont été apportées durant nos travaux. En revanche, nous avons dû mettre au point la synthèse des dérivés polycarbonylés de départ. Pour ce faire, nous avons tiré profit de notre expérience sur les alcynes électrophiles (en particulier acétylènedicarbaldéhyde-ADCA [9] - et dérivés) en opposant de tels réactifs porteurs de une ou deux fonctions carbonylées à divers nucléophiles soufrés (ou séléniés). Ainsi, les séries di- et tétraformyl-TTF (ou TSeF) ont été atteintes au départ de l'éthylène-trithiocarbonate (ou de son analogue sélénié) ce qui permet une introduction de la portion soufrée S-CS-S, avec extrusion d'éthylène, sur le monoacétal de d'ADCA (schéma 4).

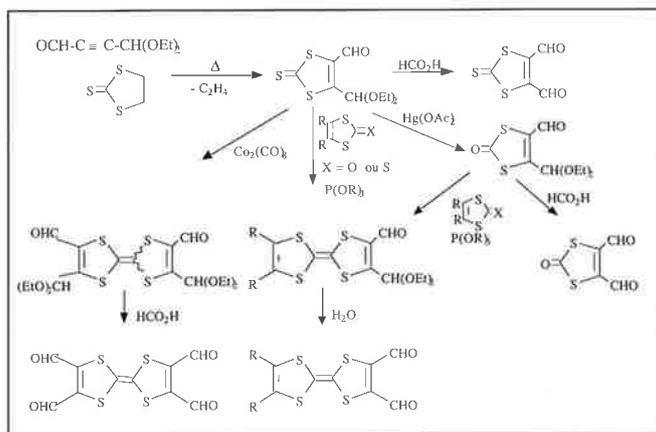


Schéma 4.

La construction du noyau TTF nécessite ensuite un couplage avec perte de deux chalcogènes (X) d'un 2-(thi)oxo-1,3-dithiole soit sur lui-même (couplage symétrique) ou sur un dérivé différemment R-substitué (couplage dissymétrique) à l'aide de phosphites ou de dicobaltoctacarbonyle.

Les autres étapes sont triviales : désacétalisation par formolyse ou hydrolyse à la silice humide, conversion de C=S en C=O par l'acétate mercurique.

Pour atteindre le tétraacétyl-TTF (R = CH₃, R' = CO-CH₃, schéma 5), nous avons mis en œuvre une cycloaddition en série organométallique, entre l'hex-3-yne-2,5-dione, comme alcyne électrophile, et un complexe η(2)-CS₂ du fer. Le TTF est ensuite obtenu par oxydation au diiode du complexe carbénique instantanément formé. Cette méthode est également utilisable pour atteindre divers TTF dialdéhydiques diversement fonctionnalisés : R = H et R' = H, CH(OEt)₂, CO₂Et, CONMe₂, CN.

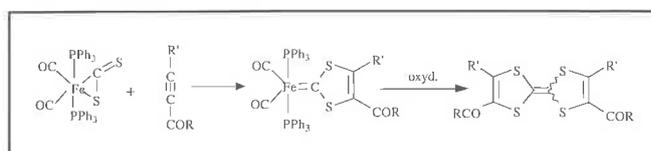
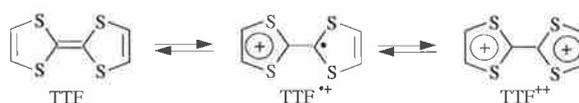


Schéma 5.

Pouvoir donneur des ATTF

De façon classique, il a été évalué par voltammétrie cyclique. Dans le cas du TTF lui-même, deux pics d'oxydation réversibles sont observés à Epa₁ = 0,37 et Epa₂ = 0,77 V.ECS dans l'acétonitrile. Cette réversibilité est symptomatique de la bonne stabilité des espèces TTF⁺ et TTF²⁺ engendrées, stabilité attribuée à la présence de 1 ou 2 sextets aromatiques, au demeurant absents dans le TTF neutre.



Les substituants 1,4-dithiafulvène-6-yles étant très électrodonneurs, les ATTF sont des donneurs beaucoup plus puissants que les dérivés dépourvus de tels substituants dont ils dérivent de sorte que leur première oxydation peut se manifester à des valeurs remarquablement basses (près de 0 V.ECS) (tableau I). En outre, de tels substituants étant

Tableau I - Valeurs des potentiels d'oxydation de quelques ATTF mesurés sur électrodes de Pt, par rapport à l'ECS.

Donneur	Milieu	Epa ₁	Epa ₂	Epa ₃	Epa ₄	Epa ₅
TTF	CH ₃ CN Bu ₄ NClO ₄	0,37	0,77			
1 R = R ₁ = R ₂ = H	DMF Bu ₄ NClO ₄	0,22	0,30			
3 R ¹ -R = (CH ₂ -CH ₂) ₂ R ¹ = H	TCE* Bu ₄ NClO ₄	0,08	0,17	0,51		
4 R ¹ -R' = S-(CH ₂) ₂ S R-R = (CH ₂ -CH ₂) ₂ R ² = pMePh	CH ₂ Cl ₂ Bu ₄ NPF ₆	0,06	0,23	0,85	1,26	
5 R = SMe R ² = pMePh	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN Bu ₄ NPF ₆	0,28	0,40	0,81	0,97	1,21

*1,1,2-trichloroéthane

eux-mêmes oxydables, leur conjugaison avec un cœur TTF ou vinylogue de TTF confère aux ATTf un caractère multi-rédox de sorte que l'on peut observer, en plus des 2 stades d'oxydation classiques du cœur TTF, 2 ou 3 stades supplémentaires réversibles eux aussi (tableau 1 et figure 3). Ces états polycationiques stables ne sont évidemment possibles qu'en raison de la grande surface des molécules des donneurs, qui permet de diminuer les densités de charge et par conséquent d'atténuer les répulsions coulombiennes intramoléculaires.

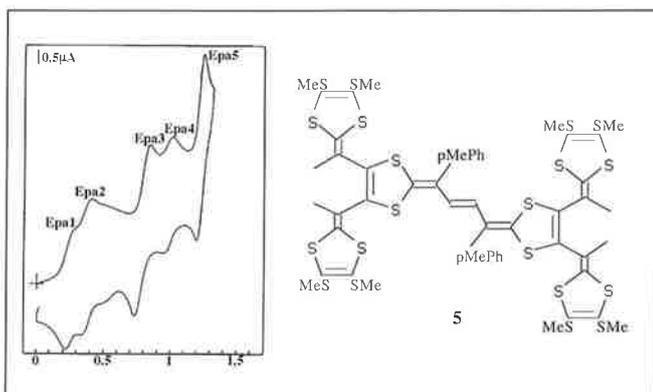


Figure 3 - Voltammogramme du donneur 5 ; électrode de Pt ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$; $\text{Bu}_4\text{N} \text{PF}_6$ 0,1M, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La diminution de ces répulsions au niveau des dications se manifeste aussi par une diminution de la différence $\Delta E_p = E_{pa2} - E_{pa1}$ lorsque l'on passe du TTF aux ATTf (tableau 1).

Le caractère multi-rédox de nos ATTf a posé d'emblée le problème de la détermination du nombre d'électrons échangés à chaque stade d'oxydation observé. La microcoulométrie instantanée utilisant la technique de la voltammétrie cyclique en couche mince [10] (VCCM), mise en œuvre habituellement pour résoudre ce genre de problème, a donné des résultats inespérés puisqu'elle permet de prévoir l'existence ou non de sels à valence mixte et d'en évaluer leur stoechiométrie.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 4 la VCCM du tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTSF) ($2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en présence de DCINQ ($1,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ; électrode de Pt ; CH_2Cl_2 ; Bu_4NPF_6 1M.

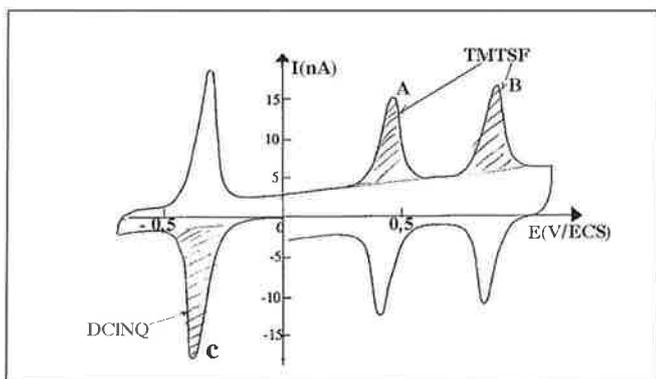
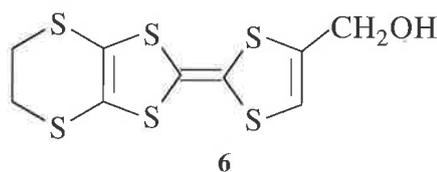


Figure 4 - Voltammétrie cyclique en couche mince (VCCM) de TMTSF ($2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en présence de DCINQ ($1,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ; électrode de Pt ; CH_2Cl_2 ; Bu_4NPF_6 1M.

métrie 2:1, à savoir $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$. La technique consiste à enregistrer le voltammogramme du donneur (ici TMTSF, pics A et B), en présence d'un étalon coulométrique interne (ici la 2,3-dichloronaphtoquinone DCINQ) dont la réduction (pic C) à 1 mole d'électron par mole, dans les conditions de l'expérience, est parfaitement établie. Il suffit alors de calculer les rapports (aire du pic A ou B/aire du pic C) pour en déduire le nombre d'électrons échangés à chaque étape d'oxydation du donneur. Le résultat obtenu dans le cas du TMTSF, est $n = 0,5$ mole d'électron par mole de donneur pour le pic A comme pour le pic B. Au 1er stade (pic A), une molécule sur deux est donc oxydée conduisant ainsi au sel à valence mixte 2:1 effectivement isolé par électrocrystallisation.

La fiabilité de la méthode a été testée sur plusieurs donneurs dérivés du TTF pour lesquels la stoechiométrie des sels à valence mixte, formés par électrocrystallisation, était bien connue [11].

L'application de la méthode à de nouveaux donneurs dérivés du TTF, en particulier au dérivé hydroxyméthylé 6 suivant :



a permis de prévoir une stoechiométrie 2:1 pour le sel à valence mixte formé au premier stade d'oxydation. Le sel effectivement isolé après oxydation anodique de 6 à intensité imposée (électrocrystallisation, voir plus loin) présente bien la stoechiométrie prévue.

Signalons enfin que la méthode permet aussi de prévoir l'existence de valences mixtes correspondant à des états d'oxydation plus élevés des donneurs. Un exemple en est fourni avec le donneur D suivant, pour lequel on observe (figure 5), en présence de Bu_4NPF_6 , deux pics d'oxydation

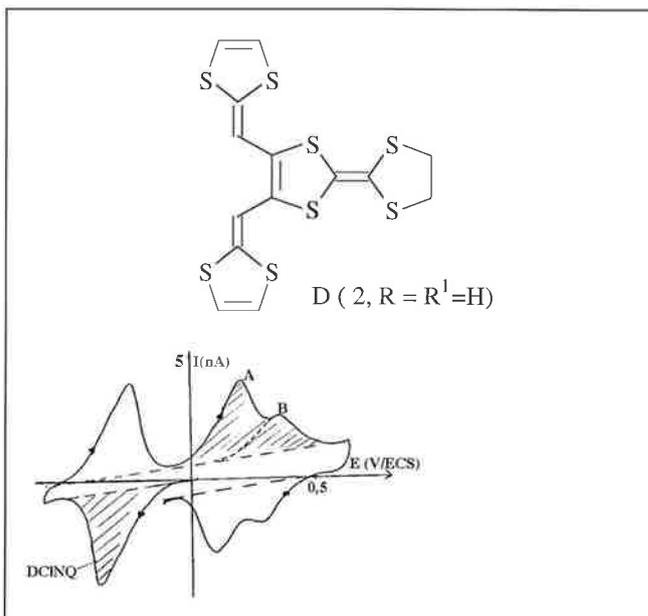


Figure 5 - VCCM de D ($0,07 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en présence de DCINQ ($0,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 1,1,2-trichloroéthane (TCE) Bu_4NPF_6 1M.

A et B très proches et dont la somme des surfaces sous pic correspond à l'échange de 1,5 mole d'électron par mole de D [6b]. L'obtention d'un sel à valence mixte de stoechiométrie D_2X_3 est alors attendue par oxydation anodique de D à un potentiel (contrôlé) correspondant au second pic B (études en cours).

Synthèse des matériaux - électrocrystallisation [13]

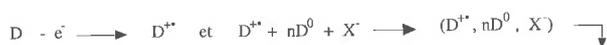
Le terme d'électrocrystallisation recouvre le concept de croissance cristalline sur l'électrode d'entités générées électrochimiquement, par oxydation ou réduction d'un précurseur soluble dans la solution d'électrolyte. C'est une méthode de choix pour l'élaboration de monocristaux de sels d'ions radicaux de grande pureté car tous les composants intervenant dans une cellule d'électrolyse (donneurs, électrolyte, solvants) peuvent être parfaitement purifiés avant d'y être engagés. En effet, le caractère de basse dimensionnalité de ces matériaux (1D, 2D) les rend beaucoup plus sensibles à la présence d'impuretés (un seul défaut dans une chaîne interrompt cette dernière alors qu'un conducteur tridimensionnel permettrait de la contourner !).

En pratique, l'application d'un courant faible entre les deux électrodes conduit à l'oxydation du donneur dissous dans le compartiment anodique. L'association du radical cation (ou d'un agrégat de radicaux cations ainsi formés) à un anion apporté par l'électrolyte peut conduire à la formation d'un sel insoluble dans des conditions expérimentales de concentration, de solvant et de température requises. L'utilisation d'une source de courant continu et constant permet ainsi de contrôler très précisément la quantité de courant fournie à l'électrode, donc la concentration locale à son voisinage en espèces oxydées et par conséquent la vitesse de croissance des cristaux. C'est la combinaison de ces paramètres qui conditionne le succès d'une électrocrystallisation, les conditions préalables étant la stabilité des radicaux cations formés et la grande pureté des produits engagés.

Le sel généré à l'électrode peut y précipiter ou y cristalliser, sous forme d'un matériau de stoechiométrie 1:1 :



Cependant, il arrive fréquemment, en particulier avec des molécules organiques planes possédant un nuage d'électrons π , que le radical cation formé à l'électrode s'associe à une (ou plusieurs) molécule(s) de donneur neutre (se trouvant sans doute déjà en solution sous forme associée(s) préalablement au processus de cristallisation) pour conduire alors à des matériaux de stoechiométrie 1:2, 2:3, etc. :



Le processus d'électrocrystallisation est particulièrement favorisé dans ces derniers cas. En effet, les sels à valence mixte ainsi formés sont souvent eux-même conducteurs et peuvent alors aussi jouer le rôle d'électrode, le cristal continuant dans ces conditions à « pousser » sur lui-même.

Un exemple de matériau [6b]

Ainsi, l'électrocrystallisation du donneur 2 ($R = R^1 = H$) en présence de $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ dans un mélange de 1,1,2-trichloroéthane et d'éthanol conduit-elle à la formation sur l'anode d'aiguilles noires dont la résolution structurale aux rayons X montre qu'il s'agit d'un sel de stoechiométrie 1:1, c'est à dire $2^{+\bullet} \text{ClO}_4^-$. Ce matériau présente une structure très originale résultant de la forme particulière du donneur 2. Comme la plupart de ces sels de radicaux cations, les espèces $2^{+\bullet}$, s'empilent les unes sur les autres, en se mettant ici tête-bêche (figure 6 dans laquelle 1 donneur sur 2 a été volontairement omis aux 4 coins). On a donc un recouvrement important entre nuages π dans cette direction d'empilement.

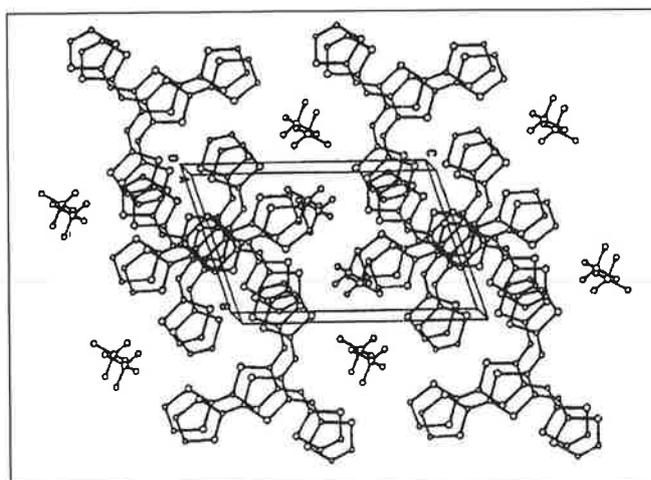


Figure 6 - Structure cristalline de $2^{+\bullet} \text{ClO}_4^-$.

D'autre part, les deux entités 1,3-dithiol-2-ylidène, fortement conjuguées avec le cœur de la molécule, forment une espèce d'empilement secondaire dans la direction transverse, conduisant ainsi à relier entre elles les colonnes identifiées plus haut. Cette structure donne au matériau un caractère bidimensionnel (2D) puisque la délocalisation électronique est désormais possible dans deux directions privilégiées, le long des colonnes d'une part et entre les colonnes d'autre part, grâce aux entités latérales 1,3-dithiol-2-ylidène.

L'obtention d'un matériau conducteur est subordonnée à deux exigences primordiales, (a) un recouvrement important entre nuages π dans au moins une direction, (b) une stoechiométrie, avec un nombre d'électrons de conduction permettant d'avoir une bande de conduction *partiellement* remplie. Dans le cas présent, l'arrangement en colonnes dans lesquelles les molécules tête-bêche sont faiblement dimérisées, conduit à la formation dans le solide de *deux* bandes d'énergie pouvant accommoder les électrons des entités $2^{+\bullet}$. La stoechiométrie 1:1 permet de remplir la première bande d'énergie la plus basse, tout en laissant la seconde vide, avec un gap de 0,35 eV entre les deux. Le matériau sera alors un semiconducteur. Malgré cela, le sel que nous avons décrit ici, qui est bien un semi-conducteur, présente une conductivité élevée à température ambiante ($0,4 \text{ S cm}^{-1}$) probablement due à cette structure cristalline bidimensionnelle très originale.

Autres pistes de recherche

A côté de ces recherches sur les ATTF qui constituent l'axe majeur commun de nos équipes respectives, nous avons également tenté d'ordonner les donneurs, dans les matériaux, grâce à des interactions liantes de faible énergie.

Organisations par liaisons hydrogène [12]

Une première tentative, assez réussie, et qui a été activement poursuivie à Orsay et Nantes, réside dans l'utilisation de l'effet directeur des liaisons hydrogène. Après avoir mis au point la préparation de l'alcool **6**, nous avons obtenu, par oxydation anodique, deux sels bien cristallisés de stoechiométrie $(6)_2\text{ClO}_4$ et $(6)_2\text{ReO}_4$.

Leur structure, déterminée par diffraction des rayons X, a révélé deux phases isostructurales κ , franchement 2D, constituées par l'empilement de dimères orthogonaux entre eux, ces dimères résultant du recouvrement de deux donneurs parallèles en état de valence mixte 1/2 (figure 7).

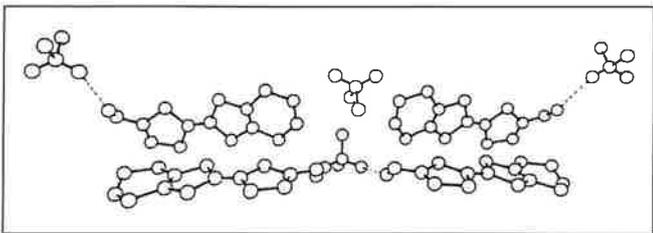
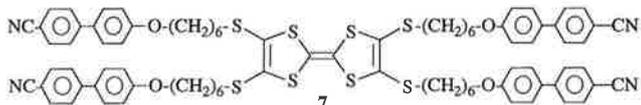


Figure 7 - Structure cristalline de $(6)_2\text{ClO}_4$ montrant l'orientation des donneurs par l'anion tétraédrique grâce aux liaisons hydrogène.

Comme dans les phases κ de nombreux sels supraconducteurs issus de BEDT-TTF, ces matériaux sont constitués de véritables murs de donneurs (agencés en dimères orthogonaux) séparés par des couches d'anions. En outre, on remarque que l'agencement orthogonal des donneurs semble être guidé par les liaisons hydrogène reliant les OH alcooliques et les atomes d'oxygène des anions tétraédriques perchlorate ou perrhéate. En dépit de leur stoechiométrie propice et de leur structure cristalline adéquate pour que ces matériaux présentent les propriétés de conduction de type métallique (leur structure électronique de bande est très comparable à celle du supraconducteur κ -(MD) $_2$ AuI $_2$), ces deux sels ne sont que semiconducteurs.

Organisations en cristaux liquides

Nous avons également tenté d'organiser le donneur TTF en cristaux liquides en substituant ses atomes d'hydrogène par des groupements à effet mésogène. Ainsi, nous avons récemment abouti, avec le composé **7**, à des phases présentant bien des propriétés cristaux liquides.

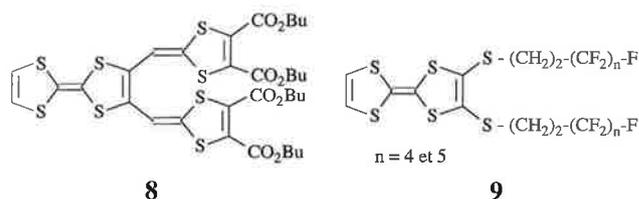


Par oxydation à l'iode, un complexe de transfert de charge solide, de stoechiométrie $7:\text{I}_{10}$, a été obtenu. Par

chauffage, il se transforme avec perte partielle d'iode en liquide isotrope qui, par refroidissement, donne de nouveaux cristaux liquides (phase nématique) de composition $7:\text{I}_5$ et dont les propriétés sont en cours d'étude.

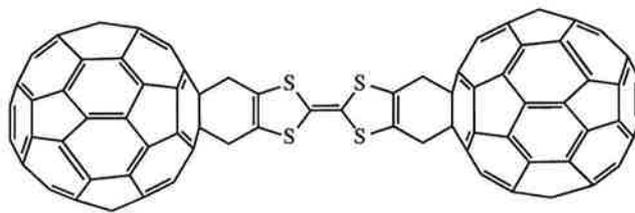
Organisations en couches de Langmuir-Blodgett

Ces couches ont pu être atteintes en introduisant sur le noyau TTF des groupements à effet amphiphile et/ou fluorophile (cf. les dérivés **8** et **9**), et certaines d'entre elles ont pu être dopées à l'iode, avec accès à des matériaux électroconducteurs.

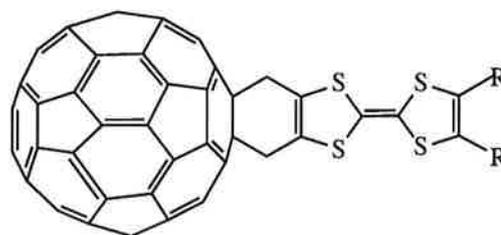


Donneurs hybrides TTF-C60

Pour en terminer avec nos tentatives de contrôle de l'architecture des métaux organiques de cette famille, nous voudrions indiquer nos travaux actuels sur la synthèse et l'étude de dérivés donneur- σ -accepteur tels que **10** ou **11**, constitués des portions C_{60} (l'accepteur) doublement liées au cœur TTF (le donneur). On peut raisonnablement espérer que de tels systèmes présenteront d'intéressantes propriétés électroniques et une dimensionalité supérieure à 1.



10



11

Conclusion

L'extension spatiale et l'enrichissement en soufre des nouveaux donneurs- π de la famille du TTF permettent donc, à la fois d'augmenter la dimensionalité des sels de cations radicaux et d'en améliorer la conductibilité électrique. L'excellent pouvoir donneur- π et la bonne réversibilité des différents stades d'oxydation observés en voltammétrie cyclique montrent que ces nouvelles molécules constituent des candidats potentiels de choix pour la préparation des sels

correspondants. De plus, la voltammétrie cyclique en couche mince indique d'emblée que certains de ces sels doivent présenter des valences mixtes inédites. L'utilisation de la technique d'électrolyse à potentiel contrôlé doit alors permettre l'accès sélectif à de nouveaux matériaux construits à partir d'espèces polycationiques.

Enfin, l'introduction d'interactions liantes de faible énergie, propices à une meilleure organisation des matériaux, semble être un voie très prometteuse compte tenu des immenses possibilités de synthèse offertes par la chimie organique.

Remerciements

Cet article résume brièvement les résultats de nombreuses thèses. Nous tenons ici à remercier très vivement nos jeunes thésards pour leurs travaux, en particulier MM Khanous, Belyasmine, Sallé, Frère, Morisson, Blanchard, Nozdryn, Nguyen, Leriche, Benhamed-Gasmi, Andreu, Bouille, Durand.

Nous remercions aussi toutes les personnes qui ont participé à ces recherches, en particulier les Dr Fourmigué, Boubekeur, Auban et, enfin, le Dr Jérôme et le Pr Bechgaard pour leurs encouragements au tout début de cette entreprise.

Références

- [1] a) Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlstein J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p. 458.
b) Coleman L. B., Cohen M. J., Sandman D. J., Yamagishi F. G., Garito A. F., Heeger A.J., *Solid State Commun*, **1973**, 12, p. 1125.
[2] *Organic Conductors, Fundamental and Application*, édité par J.P. Farges, M. Dekker Inc., New York, **1994**.
- [3] a) Garin J., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1995**, 62, p. 249.
b) Schukat G., Fanghanel E., *Sulfur Rep.*, **1993**, 14, p. 245.
c) Schukat G., Richtert A. M., Fanghanel E., *Sulphur Rep.*, **1987**, 7, p. 155 et réf. citées.
- [4] Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.
- [5] Williams J. M., Ferraro J. R., Thorn R. J., Carlson K. D., Geiser U., Wang H.H., Kini A. M., Wangbo M.M., *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Simon-Shuster, Englewood Cliffs, N.J. **1992**.
- [6] a) Yoshida Z.I., Sugimoto T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 27, p. 1573.
b) Sallé M., Gorgues A., Jubault M., Boubekeur K., Batail P., Carlier R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, p. 417.
- [7] Gorgues A., Jubault M., Belyasmine A., Sallé M., Frère P., Morisson V. et Gouriou Y., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1994**, 95-96, p. 235.
- [8] a) Ishikawa K., Akiba K., Inamoto N., *Tetrahedron Lett.*, **1976**, p. 3695.
b) idem, *Synthesis*, **1977**, p. 861.
c) idem, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, p. 2676.
- [9] a) Gorgues A., Simon A., Le Coq A., Hercouet A. et Corre F., *Tetrahedron*, **1986**, 42, p. 351.
b) Gorgues A., *Janssen Chim. Acta*, **1986**, 4, p. 21. Le monoacétal de l'ADCA est commercialisé par ACROS.
- [10] Carlier R. et Simonet J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, p. 831.
- [11] a) Carlier R., Frère P., Sallé M., Roncali J., Jubault M., Tallec A. et Gorgues A., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, p. 445.
b) Frère P., Carlier R., Boubekeur K., Gorgues A., Roncali J., Tallec A., Jubault M. et Batail P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 271.
- [12] Blanchard P., Boubekeur K., Sallé M., Duguay G., Jubault M., Gorgues A., Martin J. D., Canadell E., Auban-Senzier P., Jérôme D., Batail P., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, p. 579.
- [13] Un article de revue, préparé pour le récent Galerne 96, est disponible auprès des auteurs : K. Boubekeur, M. Fourmigué et P. Batail, Institut des matériaux de Nantes.



INDUSTRIES UTILISATRICES

Secteur Aéronautique et Spatial,
Chimie, Pharmacie,
Parachimie, Sidérurgie,
Agro-alimentaire et Biologie.

POUR VOUS SERVIR, EN FRANCE

550 personnes.
18 centres de production et de distribution.

1^{er} PRODUCTEUR FRANÇAIS DE CO₂

Siège Social : Tour Ariane - 92088 PARIS LA DEFENSE - Cedex 22 - Tél. : 01. 42. 91. 70. 88 - Téléc. : 613 211 - Fax : 01. 49. 01. 07. 31

ACTIVITÉS

Production et Distribution de

- GAZ CARBONIQUE (CO₂)
- GLACE CARBONIQUE
- GAZ INDUSTRIELS
- GAZ DE LABORATOIRE
- GAZ MEDICAUX

Vente et Intallation des
MATERIELS DE MISE EN ŒUVRE.

→ Consultez l'Annuaire Electronique



Nom : **CARBOXYQUE**
Loc. : **La Défense**
Dépt. : **92**