

Les co-cristaux moléculaires conducteurs métalliques

À l'occasion des noces d'or de TTF et de TCNQ

En 1973 était décrit pour la première fois un composé purement organique avec une conductivité métallique, à savoir TTF•TCNQ (TTF : tétrathiafulvalène ; TCNQ : tétracyanoquinodiméthane), associant les deux molécules en stœchiométrie 1:1 dans un co-cristal (figure 1a-b) [1-2], caractérisé par des colonnes de TTF et de TCNQ ségréguées, à la différence de nombreux systèmes dits donneur-accepteur qui forment des empilements alternés isolants. TTF•TCNQ présente une conductivité à température ambiante de 400 S cm^{-1} qui augmente d'un facteur 20 entre la température ambiante et 60 K, preuve du caractère métallique, même si la conductivité est plus faible que celle par exemple de l'aluminium ($37,7 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$). Isolable sous forme de cristaux, de films minces ou de nanoparticules, TTF•TCNQ a par exemple été utilisé comme absorbeur dans le proche infrarouge (NIR) pour la photothermie [3] ou dans l'élaboration d'électrodes conductrices dans des transistors [4].

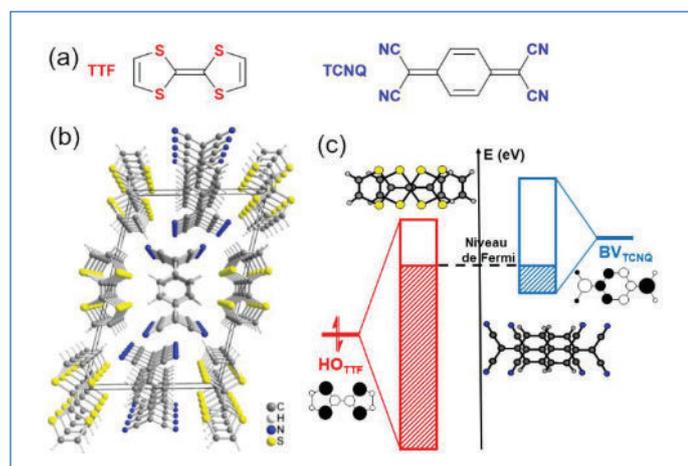


Figure 1 - (a) Structures moléculaires de TTF et TCNQ. (b) Vue selon l'axe d'empilement du TTF•TCNQ. (c) Modes de recouvrement des TTF et des TCNQ dans les empilements, représentations de la HO_{TTF} et de la BV_{TCNO} et bandes d'énergie liées au recouvrement des HO_{TTF} (en rouge) et des BV_{TCNO} (en bleu), dont l'intersection définit le niveau de Fermi dans TTF•TCNQ. Les zones hachurées représentent les niveaux d'énergie occupés.

Le comportement métallique de TTF•TCNQ

Il trouve son origine dans plusieurs caractéristiques fondamentales du système (figure 1c) :

- doté d'une orbitale HO de type π haute en énergie, le TTF est une molécule riche en électrons (dite donneur **D**), capable de s'oxyder réversiblement en radical cation ($E_{ox}^{TTF} = +0,33 \text{ V vs. ECS}$, dans le CH_3CN) ;

- doté d'une orbitale BV de type π basse en énergie, le TCNQ est une molécule pauvre en électrons de type quinone (dite accepteur **A**), capable de se réduire réversiblement en radical anion ($E_{red}^{TCNQ} = +0,17 \text{ V vs. ECS}$, dans le CH_3CN) ;

- le TCNQ n'est, *a priori*, pas assez oxydant (en solution) pour oxyder le TTF ($E_{red}^{TCNQ} = +0,17 \text{ V} < E_{ox}^{TTF} = +0,33 \text{ V}$). Cependant, la différence est faible ($\Delta E_{DA} = -0,16 \text{ V}$) et un transfert de charge est favorisé à l'état solide grâce à l'énergie de Madelung d'espèces chargées ;

- l'empilement compact des molécules permet un recouvrement important des orbitales HO des TTF, des orbitales BV des TCNQ, conduisant à la formation de deux bandes d'énergie de dispersion suffisante et qui se recouvrent partiellement (figure 1c), permettant un transfert d'électrons de la bande HO_{TTF} formellement pleine ($2 e^-$) vers la bande BV_{TCNO} formellement vide, définissant ainsi le niveau de Fermi commun et le degré de transfert de charge dit partiel, ici de

$\pm 0,59$, i.e. $(TTF^{+0,59})(TCNQ^{-0,59})$. Le niveau de Fermi coupe les deux bandes, le composé est un conducteur métallique.

Vers de nouveaux co-cristaux moléculaires conducteurs métalliques

C'est à la fois cette adaptation fine des potentiels redox respectifs et cette organisation en empilements ségrégués avec des interactions de recouvrement fortes entre orbitales HO et BV de type π qui permettent de stabiliser cet état métallique. De telles structures sont très rares et ont été étendues dans le passé à des dérivés proches du TTF comme le tétrasélénafulvalène, toujours en association avec TCNQ. Nous avons récemment cherché à remplacer le système TTF très symétrique (D_{2h}) par des molécules substituées moins symétriques (C_{2h} , C_{2v}) (figure 2) et incluant aussi des substituants iodés ou séléniés permettant de tirer parti d'interactions non covalentes comme la liaison halogène [5-6] ou la liaison chalcogène [7-8].

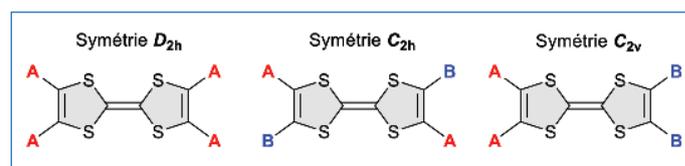


Figure 2 - Symétrie de TTF fonctionnalisés.

Synthèse de TTF substitués

Selon leur symétrie, des approches différentes sont mises en œuvre pour préparer ces TTF modifiés (typiquement au laboratoire entre 0,1 et 1 g). Les TTF de symétrie C_{2h} sont obtenus par couplage croisé de motifs 1,3-dithiole identiques, puis post-fonctionnalisation éventuelle (figure 3). Ces couplages impliquent le couplage sur eux-mêmes, soit de carbènes générés en milieu basique par abstraction de proton d'un cation ditholium, soit de 1,3-dithiol-2-ones en présence de phosphite. Les atomes de soufre exocycliques dans **1** et **2** ont été protégés dans des premières étapes par un groupe $R = (\text{CH}_2)_2\text{CN}$, qui est libéré par action d'une base comme CsOH, avant l'alkylation du thiolate, par exemple ici avec l'iodure de méthyle. La métallation ultérieure du cœur TTF par le diisopropylamide de lithium (LDA), suivie d'une réaction avec le perfluoro-1-iodohexane comme agent d'iodation électrophile conduit au dérivé diiodé **2**.

Les TTF de symétrie C_{2v} sont obtenus par couplage croisé de motifs 1,3-dithiol-2-(thi)one différents en présence de phosphite (figure 4), conduisant à un mélange duquel le TTF dissymétrique (**3, 4**) désiré est isolé par chromatographie. Le substituant éthylènedithio, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$, présent dans **3** et **4** est souvent utilisé pour favoriser les interactions soufre...soufre entre colonnes conductrices.

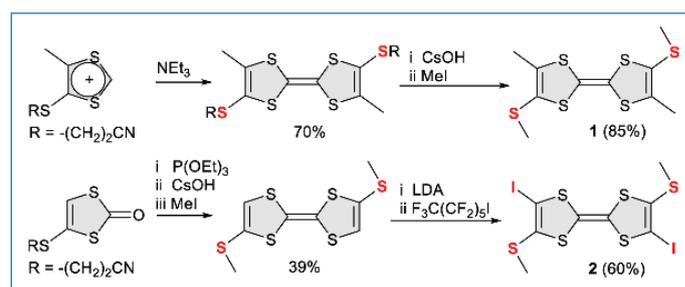


Figure 3 - Voies de synthèse des TTF de symétrie C_{2h} .

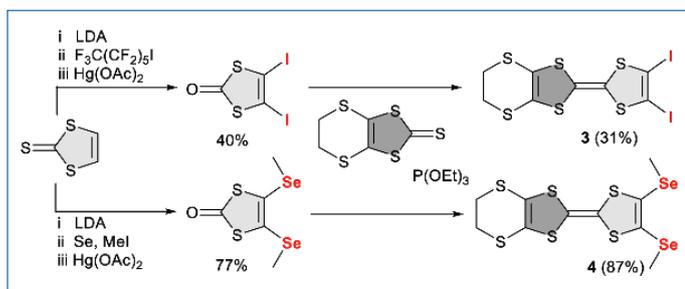


Figure 4 - Voies de synthèse des TTF de symétrie C_{2v} .

Adaptation des potentiels redox et co-cristallisations

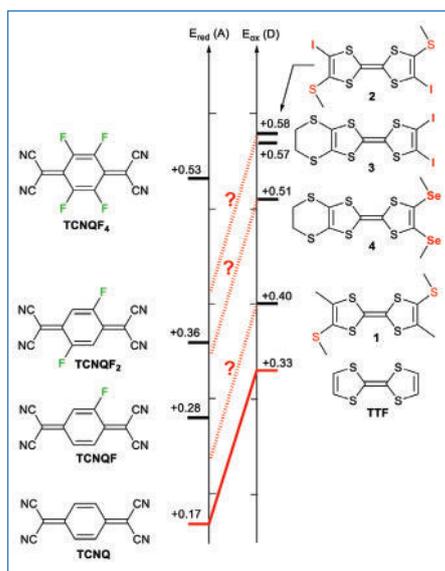


Figure 5 - Comparaison des potentiels redox des donneurs et accepteurs.

sont reportés *figure 5* ainsi que ceux de différents TCNQ (commerciaux), dans lesquels ont été introduits des atomes de fluor. Ces $TCNQF_n$ voient leur caractère oxydant (et leur potentiel de réduction) augmenter avec le nombre d'atomes de fluor. Sur la base du couple gagnant TTF•TCNQ, la recherche du meilleur accepteur pour un TTF donné montre que le TTF **1** pourrait conduire à un sel à valence mixte avec TCNQ ou TCNQF, tandis que le TTF **4** paraît parfaitement adapté au $TCNQF_2$.

Ces expériences de co-cristallisation sont mises en œuvre de plusieurs façons :

- mélange des solutions 10^{-3} - 10^{-4} M de **D** et **A** et refroidissement lent,
- diffusion lente par superposition dans un tube vertical de solutions 10^{-3} - 10^{-4} M de **D** et **A** dans deux solvants différents (CH_3CN , CH_2Cl_2),
- co-sublimation du donneur (≈ 10 mg) et de l'accepteur (≈ 10 mg) dans un four avec deux zones de chauffage distinctes à chaque extrémité d'un tube sous vide, le co-cristal se formant au milieu du tube, dans la zone plus froide [9].

Propriétés des nouveaux co-cristaux conducteurs métalliques

Le composé **1**•TCNQ [10] a été ainsi obtenu par co-sublimation tandis que **4**• $TCNQF_2$ [11] est isolé par diffusion lente. Comme présenté *figure 6*, la structure en empilements ségrégués et réguliers est bien présente dans **1**•TCNQ. De plus, les colonnes du TTF **1** s'organisent de façon à favoriser les contacts courts $S \cdots S$ entre colonnes, à la

différence de ce qui était observé dans le composé prototype TTF•TCNQ (*figure 1*). Ce composé original présente un transfert de charge partiel ($\pm 0,52$), et une conductivité métallique à température ambiante ($\sigma_{TA} = 120 \text{ S cm}^{-1}$) pour atteindre 450 S cm^{-1} à 60 K.

La situation est plus complexe dans **4**• $TCNQF_2$, dont la structure est représentée *figure 7a*. La symétrie C_{2v} du TTF **4** conduit à des empilements où les donneurs alternent maintenant tête-bêche, tandis que les interactions entre empilements de TTF **4** et de $TCNQF_2$ sont ici contrôlées par des contacts très courts $Se \cdots N \equiv C$ (*figure 7b*) que l'on décrit comme une liaison chalcogène (ChB). En effet, la distance $Se \cdots N$ (3,248 Å) vaut 94 % seulement de la somme des rayons de van der Waals (3,45 Å) des deux atomes et l'interaction est très directionnelle avec un angle $C_{TTF}-Se \cdots N$ de 178° . Ce composé présente un transfert de charge partiel plus élevé ($\pm 0,80$) et une conductivité métallique à température ambiante ($\sigma_{TA} = 50 \text{ S cm}^{-1}$).

Ces différents exemples démontrent que l'adaptation relative des potentiels redox du donneur et de l'accepteur, combinée à une ingénierie cristalline permettant d'exacerber des interactions intermoléculaires précises, conduit effectivement à l'élaboration raisonnée de nouveaux conducteurs organiques à transfert de charge partiel avec un caractère métallique. Ces composés sont envisagés aujourd'hui, comme TTF•TCNQ, comme matériaux d'électrode dans des batteries organiques [12], comme alternative aux électrodes inorganiques à base de cobalt et nickel.

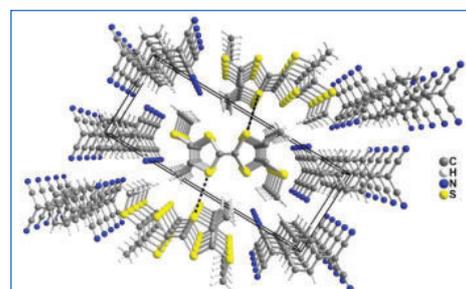


Figure 6 - Vue des empilements uniformes et ségrégués dans **1**•TCNQ.

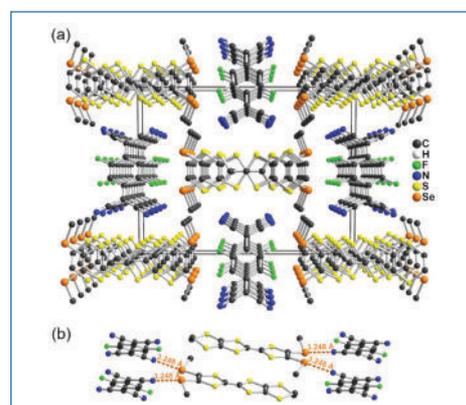


Figure 7 - (a) Vue des empilements tête-bêche et ségrégués dans **4**• $TCNQF_2$. (b) Détail de l'interaction $Se \cdots N \equiv C$ par liaison chalcogène.

- [1] J. Ferraris *et al.*, Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 948-949.
- [2] D. Jérôme, Organic conductors: from charge density wave TTF-TCNQ to superconducting $(TMTSF)_2PF_6$, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 5565-91.
- [3] Y.-T. Chen *et al.*, Organic photothermal cocrystals: rational design, controlled synthesis, and advanced application, *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2206830.
- [4] D. de Caro *et al.*, Nanoparticles of organic conductors: synthesis and application as electrode material in organic field effect transistors, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 1315-19.
- [5] M. Fourmigué, La liaison halogène, *L'Act. Chim.*, **2018**, *426*, p. 11-18.
- [6] M. Fourmigué, P. Batail, Activation of hydrogen- and halogen-bonding interactions in tetrathiafulvalene-based crystalline molecular conductors, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 5379-5418.
- [7] P. Scilabra *et al.*, The chalcogen bond in crystalline solids: a world parallel to halogen bond, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, p. 1313-24.
- [8] M. Beau *et al.*, Oxidation-induced activation of chalcogen bonding in redox-active bis(selenomethyl) tetrathiafulvalene derivatives, *CrystEngComm*, **2022**, *24*, p. 7535-39.
- [9] P.M.J. Szell *et al.*, Cosublimation: a rapid route toward otherwise inaccessible halogen-bonded architectures, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, p. 6227-38.
- [10] Y. Kiyota *et al.*, Electronic engineering of a tetrathiafulvalene charge-transfer salt via reduced symmetry induced by combined substituents, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, p. 22639-646.
- [11] M. Beau *et al.*, Chalcogen bonding and variable charge transfer degree in two polymorphs of 1:1 conducting salts with segregated stacks, *CrystEngComm*, **2023**, *25*, p. 3189-97.
- [12] Y. Fujihara *et al.*, Electrical conductivity-relay between organic charge-transfer and radical salts toward conductive additive-free rechargeable battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 25748-755.

Cette fiche a été préparée par **Marc FOURMIGUÉ**, directeur de recherche au CNRS, Institut des sciences chimiques de Rennes (marc.fourmigue@univ-rennes.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.