I. Présentation des matériaux organiques conducteurs

I. 1. Notions générales sur la conductivité électrique dans les solides

La conductivité électrique (σ) est une propriété de la matière qui caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. Son unité est le Siemens par centimètre ($S.cm^{-1}$) ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

a) Échelle de conductivité

En fonction de la valeur de la conductivité électrique à température ambiante notée σ_{RT}. Les matériaux solides sont classés en trois catégories **[1]**.

- Les matériaux isolant ($\sigma_{RT} < 10^{-8}$), le cas du soufre, téflon,… etc.
- Les matériaux semi-conducteur ($10^{-8} < \sigma_{RT} < 1$), le cas de silicium, le germanium,…etc.
- Les matériaux conducteur ($1 < \sigma_{RT} < 10^{6}$), le cas des métaux, cuivre (Cu), le mercure(Hg), les métaux précieux,… etc.

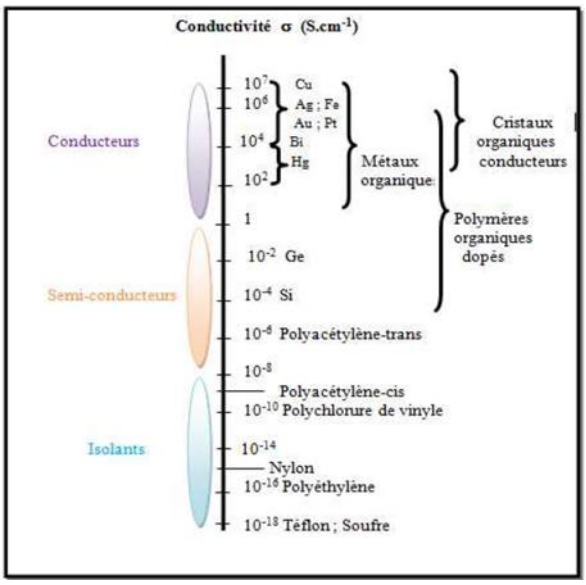


***Figure (I-1)** : Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux* **[2]**

b) Présentation du motif :

Le tétrathiafulvalène, généralement abrégé TTF, est un composé chimique contenant deux hétérocycles 1,3-dithiols de formule brute $C_6H_4S_4$, cette dernière possédant un système

[1] D. O. Cowan, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. News*, **1986, 64, 28**

[2] K. Imaeda, T. Enoki, Z. Shi, P. Wu, N. OKada, H. Yamaouchi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1954,** 27, 22.

soufré non-aromatique à 14 électrons- π qui peut être séquentiellement et réversiblement oxydé en un radical cation puis en un dication.

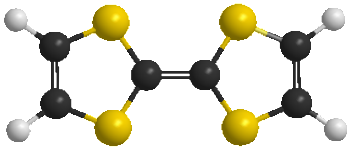


***Figure (I-2)** : structure de l'unité TTF*

L'intérêt porté à ce motif (TTF) s'est largement amplifié depuis le début des années soixante-dix **[3]**. En effet, les premières observations du comportement hautement conducteur d'un sel chloré du TTF **[4]** mais également la conductivité métallique du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ **[5]**. La synthèse de nouveaux dérivés du TTF ainsi que l'obtention de sels de cations radicaux conducteurs ou supraconducteurs **[6]** ont alors représenté un défi de grande envergure.

Le noyau TTF, combine un ensemble de propriétés physico-chimique remarquables **[7]** citons :

- Les espèces oxydées présenté une grande stabilité grâce à la formation des hétérocycles 1.3- dithiolium aromatiques

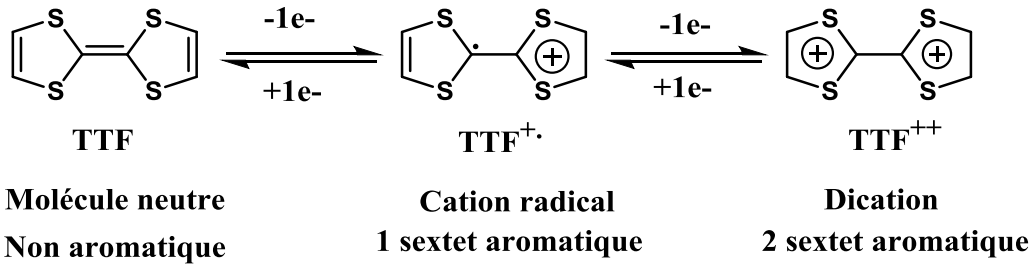


***Schéma (I-1)** : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF*

- Les deux potentiels d'oxydation peuvent être abaissés ou augmentés par l'insertion de substituants respectivement donneurs ou accepteurs sur les positions latérales.
- Cette stabilité est interprétée par la formation de deux vagues en oxydation réversive comme le montre la figure suivante.

[3] *F.* Wudl, *G.M.* Smith, *E.J. Hufnagel, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1970**, 1453.*
[4] *F.* Wudl, *D. Wobschall, E.J. Hufnagel, J. Am. Chem. Soc.,**1972**, 94, 671.*
[5] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
[6] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors (including fullerenes), Prentice Hall:* Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.
[7] M.R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11.

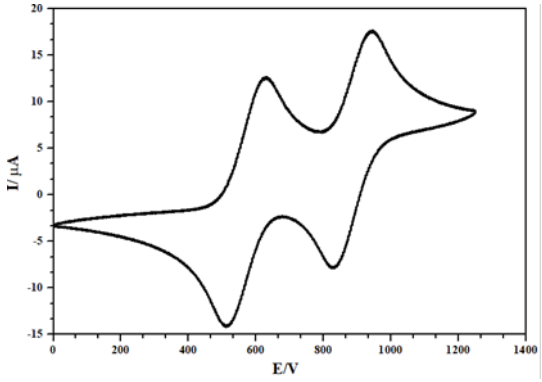


***Figure (I-3)** : voltamogramme du TTF*

- Par ailleurs, les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui stabilisés par des interactions π-π et soufre- soufre intermoléculaires.
- Enfin, le TTF est stable sous de nombreuses conditions synthétiques, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.

I. 2. Les diverses classes de matériaux organique conducteurs

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

I. 2. 1. Les polymères conducteurs

Généralement obtenus par dopage de polymères neutres tels que :

- les polymères conjugués dopés comme le polyacétylène, le polythiophène, le polyp-phénylène et le polypyrrole. **[8]**
- les polymères de type $(SN)_x$. **[9]**
- les polymères organométalliques. **[10]**

I. 2. 2. Les dérivés du fullerène

On peut citer les sels alcalins du fullerène de formule A_3C_{60} (A=K, Rb, Cs, …) à l'origine de conducteurs et supraconducteurs tridimensionnels **[11]**.

[8] F. Garnier, *La Recherche*, **1987**, 28, 513.
[9] M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chemical Reviews*, **1979**, 79, 3.
[10] H. S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem*., **1990**, 4, 91.
[11] Revue sur le fulleréne et ses dérivés : *Acc. Chem. Res*., **1992**, 25(3).

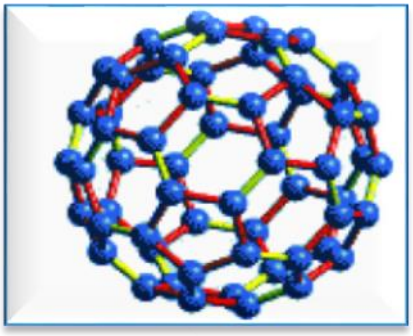


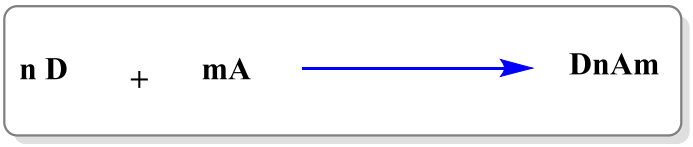
***Figure (I-4)** : la molécule de Fullerène*

I. 2. 3. Les matériaux organiques cristallins

Cette famille est constituée de complexes typiquement cristallins, résulte de l'interaction de formés de deux entités et se présente sous deux formes.

a. Les complexes de transfert de charge (CTC) : D_nA_m

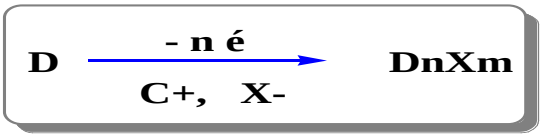
Les complexes de transfert de charge (CTC) sont des composés stables résultant d'un échange d'électron entre une molécule donneur d'électron D (donneur-π) telle que le tétrathiafulvalène (TTF) et une molécule accepteur d'électron A, est généralement le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) ou une molécule apparentée. La réaction d'oxydo-réduction qui génère le complexe peut être résumée par l'équation suivante :



b. Les sels d'ions radicaux (SIR) : D_nX_m

Ces sels, peuvent être obtenus soit par voie chimique par action d'un oxydant (I_2, Br_2, etc.), soit par éléctrocristallisation, le contre-ion, généralement inorganique, assurant alors la neutralité électrique du matériau obtenu. La méthode d'éléctrocristallisation est de loin la plus utilisée **[12]**, car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structures cristalline, conductivité, magnétisme …). La réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical peut être résumée par l'équation suivante :

[12] Abdelkrim GOUASMIA, thèse de doctorat d'état de l'université de Montpellier II, **1988**.



II. Vers une augmentation de la dimensionnalité

Plusieurs matériaux organiques conducteurs de type TTF-TCNQ présentent une conductivité élevée à température ambiante puis subissent à basse température une transition métal-isolant. Celle-ci est liée à une distorsion structurale connue sous le nom de distorsion de Peierls **[13]**.

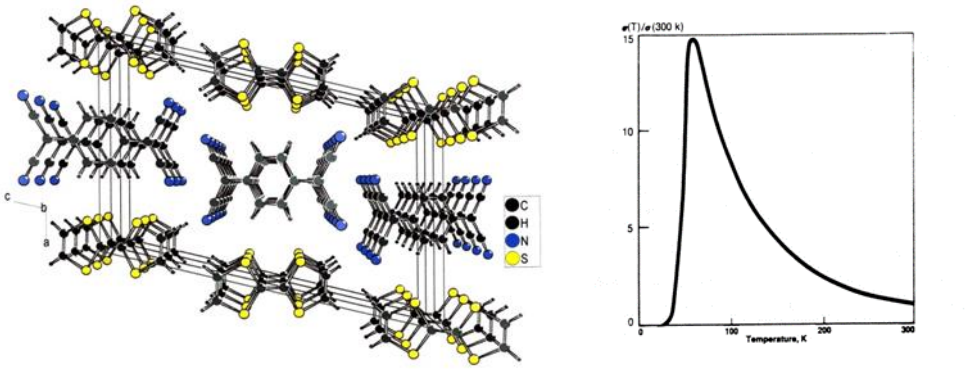


Figure (I-5) : *TTF-TCNQ Système monodimensionnel*

Ce phénomène est observé dans les systèmes unidimensionnels (1D), qui présentent de bons contacts intra-chaines sans contacts inter-chaines.

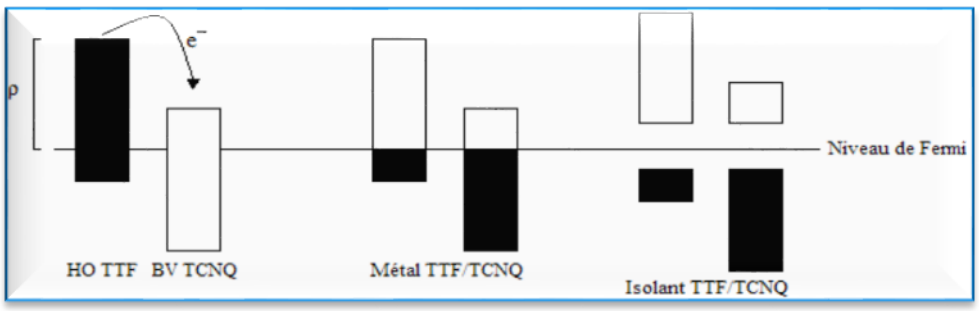


Figure (I-6) **:** *Système monodimensionnel*

Ce phénomène peut être évité en augmentant la dimensionnalité du matériau. Pour cela, deux méthodes sont généralement utilisées : l'une physique et l'autre chimique.

[13] R. E. Peierls, « Quantum theory of solid », Oxford University Press, London, **1955**, 108, S. S. Shaik, H. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1985**, 25, 1201.

II.1 Méthode physique

Cette distorsion structurale peut être supprimée par 1'application de haute pression sur Le matériau. Ainsi, le $(TMTSF)_2 PF_6$**[14]** qui subit une transition métal-isolant vers 12K à la pression atmosphérique, devient supraconducteur sous une pression de 12 Kbar avec une Tc=0.9K. Par contre, dans les systèmes bidimensionnels (2D), où les interactions intra et interchaines existent, cette distorsion est rarement observée et l'état supraconducteur est obtenu uniquement par abaissement de la température.

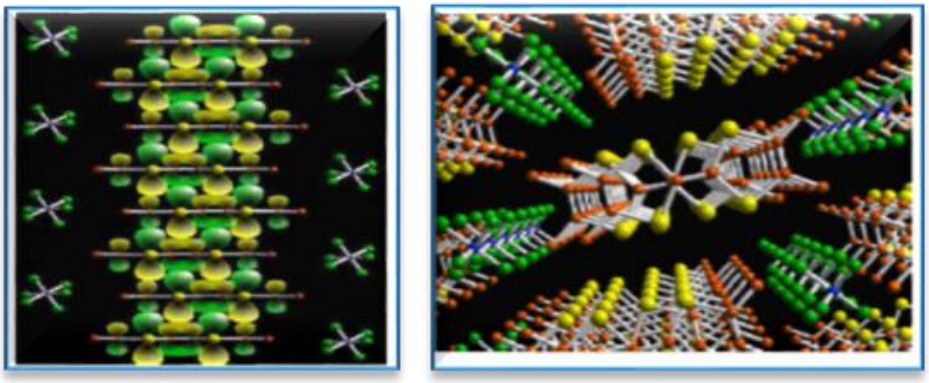


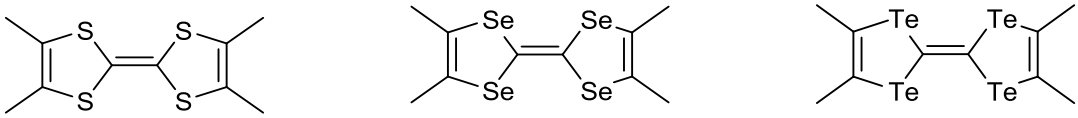
Figure (I-7)** : Recouvrements du SIR $(TMTSF)_2PF_6$[15]**

II.2 Méthode chimique :

Les modifications chimiques suivantes du donneur TTF sont à l'origine de l'augmentation de la dimensionnalité du matériau :

II. 2.1 Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogénes

Remplacement des atomes de soufre par d'autre chalcogénes (Se et Te) à orbitales diffuses plus volumineuses, du sélénium ou du tellure, permet d'augmenter les contacts et l'interaction inter et intrachaines au sein des sels obtenus



TMTTF **TMTSF** **TMTTF**

***Schéma (I-2) :** structures de TMTTF, TMTSF et TMTTF*

[14] H. Nishikawa, A. Machida, T. Morimoto, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J. I. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, *Chem. Commun*., **2003**, 494.
[15] D. Jerome, *Chem. Rev*. **2004**, 104, 5565-5592

II. 2.2. 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 flemmer des dimères centosymétriques dans les matériaux correspondants, ce qui été observé dans la sel $(CPDMTSF)_2 PF_6$ qui ne présente pas de transition métal-isolant Figure(I-8)

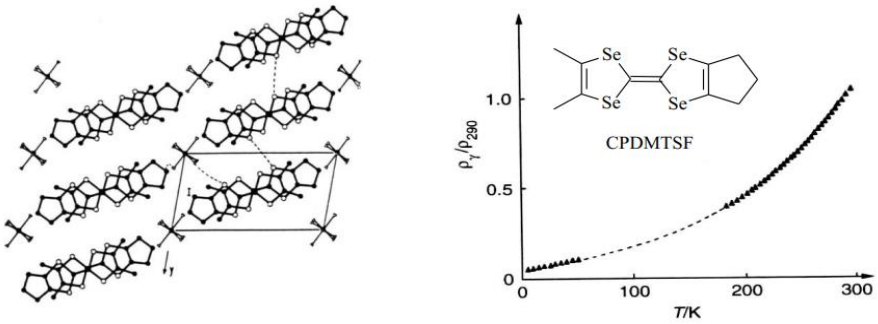


Figure (I-8) **:** *Mode d'empilement et Résistivité électrique en fonction de T du sel* $(CPDMTSF)_2 PF_6$.

Cette stabilisation métallique à basse température a été associée au caractère bidimensionnel de la structure colonnaire de ce sel.

II. 2.3 Multiplication des hétéroatomes dans le donneur :

L'utilisation de donneurs polysoufrés voir polysélénies a été développé pour accroître les contacts intermoléculaires et intrcolonnaires. L'exemple le plus significatif reste celui du biséthylénedithioltétrathiafulvaléne (BEDT-TTF) Schéma (I-3) qui contient huit atome de soufre et qui est à l'origine de nombreux matériaux bidimensionnels conducteurs ou supraconducteurs tel que les sels à phase kappa évoqués, et ceux à structure colonnaire bidimensionnelle comme le $(BEDT\text{-}TTF)_2 BrO_4$**[16]** Figure(I-9)

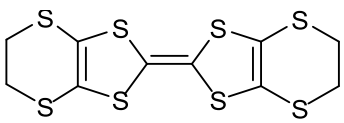


Schéma (I-3) *: structure de* ***BEDT-TTF***

[16] J. M. Williams, K. Carneiro, *Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem.*, **1985**, 29, 249.

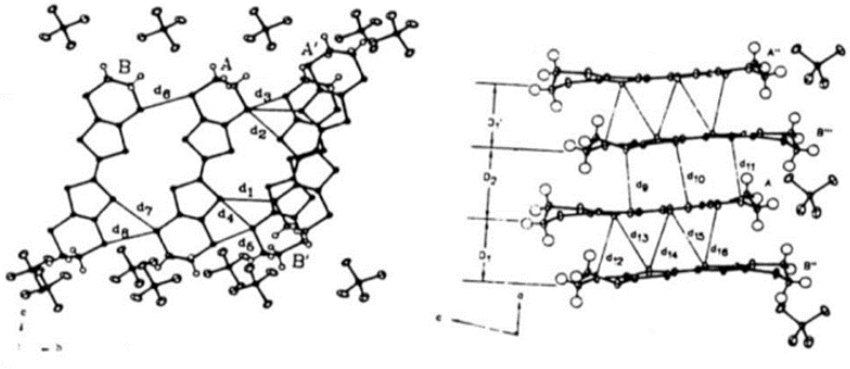


Figure (I-9) *Interactions inter et intracolonnes du sel (BEDT-TTF)$_2$ BrO_4*

II. 2.4 Introduction de groupement fonctionnalisé :

Cette voie de recherche plus récente vise plus particulièrement à introduire sur le donneur π des groupements fonctionnels capables d'induire des liaisons hydrogène inter-colonnaires augmentant ainsi la dimensionnalité des matériaux résultants.

Il s'agit essentiellement de dérivés hydroxylés, aminés **[17]**, **[18]** mais également des fonctions esters **[19]**, et des groupes silylés **[20]** schéma (I-4)

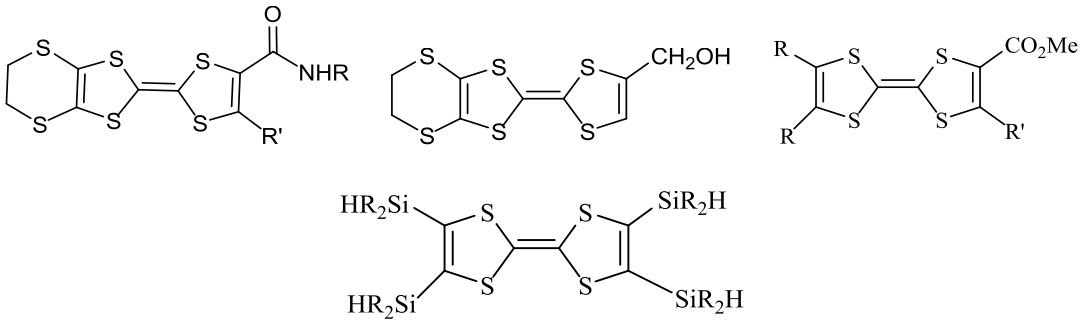


Schéma (I-4) *: quelques TTF fonctionnalisés.*

[17] 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.

[18] L. Giral, J. M. Fabre, A. K. Gouasmia, *Tetrahedron lett.*, **1986**, 27, 36, 43154318.

[19] A. K. Gouasmia, J. M. Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synth. Met.*, 120, **2001**, 809-810.

[20] F. Guyon, M. N. Jayaswal, H. N. Peindy, A. Hameau, M. Knorr, N. Avarvari, *synth. Met*., **2005.**

II. 2.5 Introduction d'un système π entre les deux hétérocycles 1,3dithioles du TTF

Cette approche, consiste 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 inters et intrachaines

Cette stratégie concerne une variété de molécules comme le montrent les exemples présents aux schémas

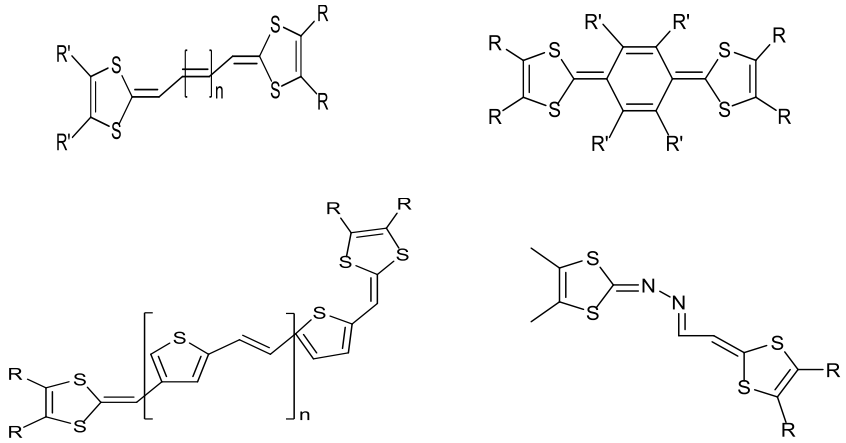


***Schéma (I-5)** : Exemple de molécule avec des conjuguions entre les hétérocycles 1, 3-dithioles* **[21]**

III. Les domaines d'application du TTF :

Le domaine d'investigation du noyau TTF et de ses dérivés est vaste, grâce aux nombreuses propriétés du TTF, notamment sa planéité, sa stabilité ou son caractère redox

[21] (a) N. Martin, I. Perez, L. Sanchez, C. Seoane, *Synth. Met*., **1996**, 76, 137. (b) R. Andreu, J. garin, C. Lopez, J. Orduna, E. Levillain, *Tetrahedron lett*. **2004**, 45, 8211-8214. (c) H. H. Elandaloussi, P. frére, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater*., **1995**, 7, 390. (d) T. T. Nguyen, Y. Gouriou, M. Sallé, P. Frére, M. Jubault, A. Gorgues, L. Toupet, A. Riou, Bull. *Soc. Chim. Fr*., **1996**, 133, 301.

réversible. Il présente un nombre d'applications en chimie des matériaux, ci citons par exemple magnétique, optique, photochromie...

Les propriétés extraordinaires des TTF n'ont cessé de faire rêver. De nombreuses application ont été émergées tel que :

III. 1. Matériaux pour l'optique non linéaire :

Parallèlement aux travaux antérieurs relatifs aux dérivés de TTF en tant que précurseurs de nouveaux matériaux à propriétés conductrices et magnétiques, une autre voie de recherche a été étudier, concernant l'élaboration et développé de nouveaux matériaux à propriétés conductrices et optique **[22]**, **[23]** par exemple des dérivé contenant à la fois une entité TTF et une entité aromatique telle que la N,N diméthylaniline, très utilisée en optique non linéaire (ONI)…etc. schéma (I-6) **[24]**, **[25]**.

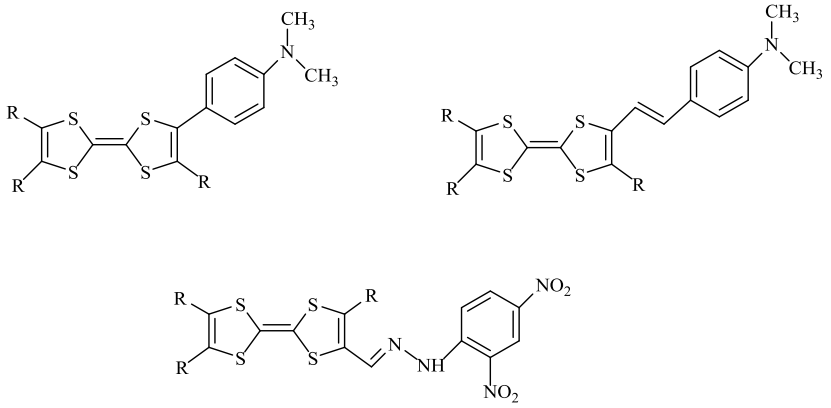


***Schéma (I-6)** : Précurseurs TTF utilisés dans le domaine ONL.*

III. 2.Cellule photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif d'une cellule photovoltaïque organique est identique à celui d'une diode électroluminescente Figure (I-10), La couche active est constituée de molécules organiques respectivement donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons.

[22] Optical Nonlinearity in Chemistry, a spacial issue of *Chem. ReV*. **1994**, 94(Jan).
[23] Molecular Nonlinear optics *: Matrials, physics and De Vice*, Zyss, J., Ed., Academic Press : Boston, **1994**
[24] J. F. Jamére, I. Malfant, A. S. Saquet, P. G. Lacroix, J. M. Fabre, L. Kaboub, T. Abbaz, A. K. Gouasmia, I. Asselbergs, K. Clays. Chem. Master, **2006**.
[25] ZITOUNI Amel, thése de doctorat de l'univercité de feéres mantouri constantine I, **2018**

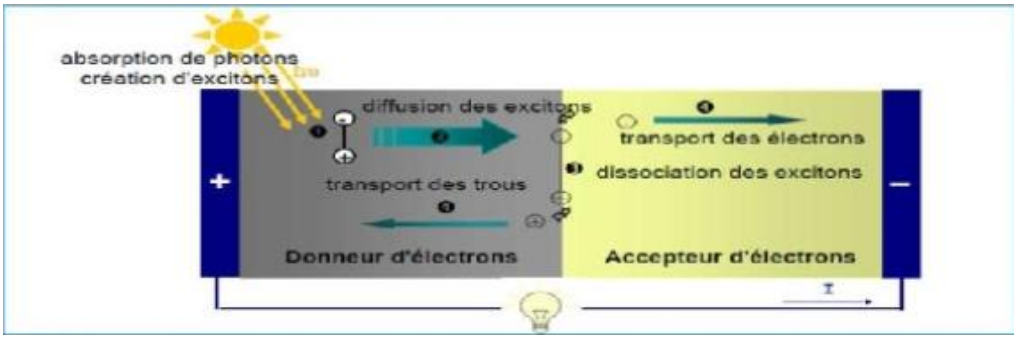


Figure (I-10) **:** *une cellule photovoltaïque organique*

III. 3 .Les interrupteurs moléculaires :

Le principe d'un système supramoléculaire susceptible de reconnaitre et stocker l'information à l'échelle moléculaire a été démontrée, par exemple dans le cas du caténane C1 chimiquement ou électrochimiquement commandable. Ainsi, lorsque l'unité TTF est à l'état neutre, celle-ci se suite entre les noyaux bipyridiniums en raison de l'interaction donneur-accepteur.

L'oxydation en cation radicale ou dication de l'entité TTF entraine la rotation de l'éther-couronne et le remplacement du TTF par le système naphtalénique à la formation de tunnels moléculaires.

Le principe chaine comportant deux sites de reconnaissance du 2-ratoxane (TTF et naphtalène) a permis de créer un système dans lequel le macrocycle se déplace en fonction de l'état d'oxydation du TTF.

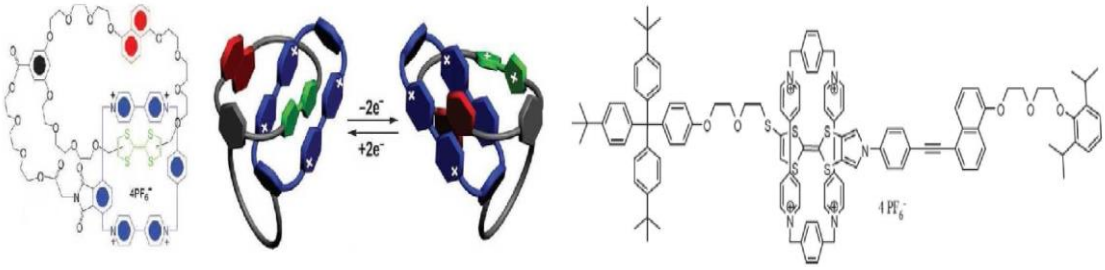


Schéma (I-7) *: utilisation d'un TTF dans les macromolécules (caténane* **[26]** *et rotaxane* **[27]**

[26] Y.-L. Zhao, A. Trabilsi and J. F. Stoddart, *Chem. Commun*., **2009**, 4844.

[27] (a) S. Nygaard, K. C. F. Leung, Aprahamian, T.Ikeda, S. Saha, B. W. Laursen, S. Y. Kim, S. W. Hansen, P. C. Stein, A. H. Flood, J. F. Stoddart, Jeppesen, J. *Am. Chem. Soc*., **2007**, 129, 960. (b) I. Aprahamian W. R. Dichtel, T. Ikedaj. R. Heath, J. F. Stoddart, *Org. Lett*., 2**007**, 9, 1287.

IV. Présentation des dérives TTF à système-π étendu (Ex-TTF)

La découverte des propriétés conductrices des sels de cations-radicaux du **TTF** dans les années 70-80 a engendré des recherches conséquentes visant à en améliorer les propriétés. Les efforts ont notamment porté sur la fonctionnalisation du cœur TTF, sur la nature des chalcogénes (S, Se, Te), ou encore sur l'accroissement de la taille du système-π en introduisant un lien conjuguant dans la partie médiane du donneur, tels les composés basés sur le motif *p*-quinodométhane schéma (I-8)

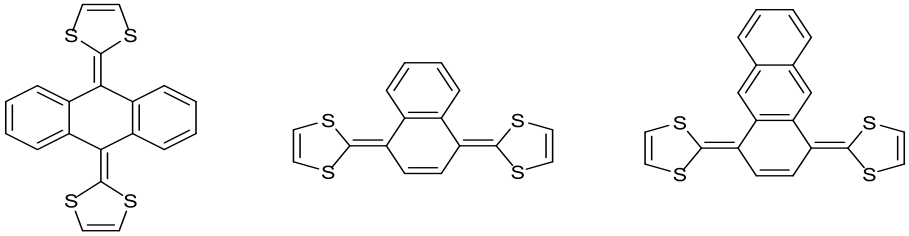
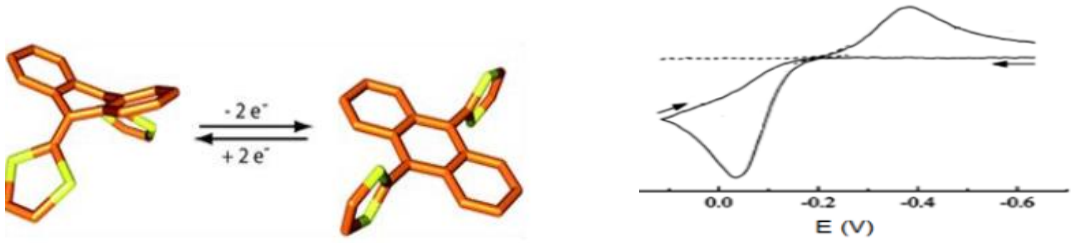


***Schéma (I-8)** : quelques exemples de TTF étendus basés sur le motif quinodométhane* **[28], [29]**

La molécule Ex-TTF présenté une structure en forme de « papillon » à l'état neutre, induite par la gêne stérique entre les hydrogènes périplanaires de l'anthracène et les atomes de soufre des hétérocycles 1,3-dithiole. Une telle extension du système-π entraine évidement des modifications électronique. La voltammètrie cyclique montre que ce composé présente une seule vague d'oxydation à pseudo-réversible à deux électrons correspondant à la formation du composé dicationique en une étape.



(a) **(b)**

Figure (I-11) : *a)Modélisation de la géométrie de l'**Ex-TTF** neutre (papillon) et oxydé en dication* **[30]** *b) Voltamogramme de **Ex-TTF** (C = 7,9 x 10-4 M dans l'acétonitrile, 0,1M NBu_4PF_6, Carbone vitreux, 2 $V.s^{-1}$, Vvs Fc/Fc^+)* **[31]**

[28] N. Martin, L. Sanchez, C. Seoane and C. Fernandez, *Synthetic Metals*, **1996**, 78, 137-141.
[29] Y. Yamashita, Y. Kobayashi and T. Miyashi, *Angewandte Chemie*, **1989**, 101, 1090-1091
[30] F. G. Brunetti, J. L. Lopez, C. Atienza and N. Martin, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 4188-4205
[31] N. E. Gruhn, N. A. Macias-Ruvalcaba and D. H. Evans, *Langmuir*, **2006**, 22, 10683-10688

V. Les applications des dérivés des Ex-TTF

Le groupe madrilène de N. Martín a récemment préparé plusieurs macrocycles incorporant ce motif, capables de complexer le fullerène C60 dans leur cavité, tel que le macrocycle (**Cs) [32]**

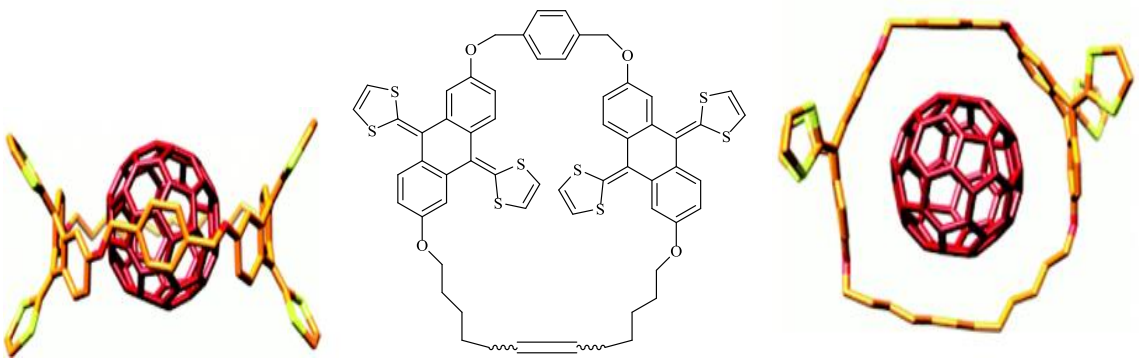
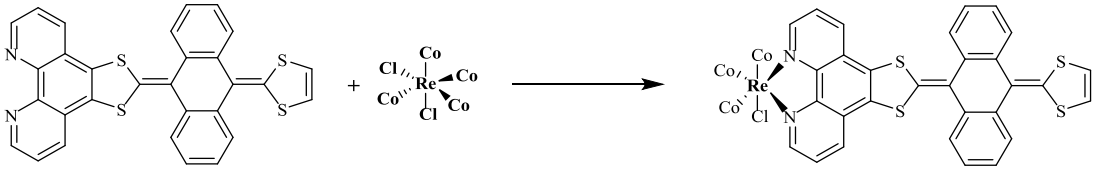


***Figure (I-12)** : piégeage du C_{60} dans un macrocycle basé sur Ex-TTF.*

A ce jour, il n'existe que peu d'exemple de ligands azotés construits autour de motif ex-TTF. Le site complexant est greffé soit sur le motif dithiolylidène soit sur les positions-2,3 de l'unité anthracène. Un exemple est le composé **Phen-exTTF** très récemment décrit, pour lequel une phénanthroline est fusionnée au système **[33]**.

La présence du groupement coordinant électro-déficient déplace le potentiel d'oxydation du composé vers les plus hauts potentiels par rapport à **Ex-TTF** (+120 mV environ). Cet effet est amplifié par la coordination d'un complexe de rhénium.



phen-exTTF

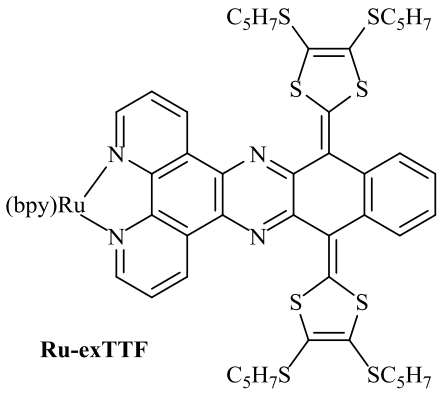
***Schéma (I-9)** : ligand Phen-exTTF et un complexe métallique*

Un autre exemple du ligand **Phen-exTTF** décrit récemment par P. Hudhomme *et al.* une phénanthroline est fusionnée à une dipyridoquinoxaline. Ce ligand, très proche structuralement de **Ex-TTF**, permet de détecter la complexation de différents cations

[32] (a) D. Canevet, E. M. Perez and N. Martin, *Angewandte chemie-International Edition*., **2011**, 50, 9248-9259. (b) D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E. M. Perez and N. Martin, *Journal of the American Chemical Society*., **2011**, 133, 3184-3190. (c) E. Huerta, H. Isla, E. M. Perez, C. Bo, N. Martin and J. de Mendoza, *Journal of the American Chemical Society*., **2010**, 132, 5351-5353.

[33] D. C. Magri, *New Journal of Chemistry*., **2009**, 33, 457-461.

métalliques, à la fois par voie optique (changement de couleur lors de la complexation) et par voie électrochimique (déplacement du potentiel d'oxydation du ligand) **[34]**.



Ru-exTTF

Schéma (I-10) *: dérivé dipyridoquinoxaline-exTTF complexé à un ruthénium*

[34] a) B. Chesneau, M. Hardouin-Lerouge and P. Hudhomme, *Organic Letters*., **2010**, 12, 4868-4871. (b) M. Hardouin-Lerouge, B. Chesneau, M. Main and P. Hudhomme, *Journal of Organic Chemistry*., **2012**, 77, 2441-2445.