



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Larbi Tébessi-Tébessa-  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Laboratoire des matériaux organiques et hétéro chimie  
Département science de la matière



## MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème :

*Synthèse et étude électrochimique d'un  
dérivé de TTF, précurseur des matériaux  
moléculaires*

Présenté par :

Asma ZOUAI

Devant le jury :

Mme BOUGUessa Sabrina	M C A	Univ. Tébessa	Présidente
Mme BOUMEDJOUT Meriem	M A A	Univ. Tébessa	Rapporteur
Mme DOUIB Haiet	M A A	Univ. Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 23/05/2017

Note : .... 18,50

Mention : ... Excellent



### Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Zouai Asma*

Régulièrement inscrit(e) en Master au département : *de science de la matière*

N° de carte d'étudiant : *2012 / 520 111/21*

Année universitaire : *2016 / 2017*

Domaine : *Science de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique et matériaux organiques*

Intitulé du mémoire : *Synthèse et étude électrochimique  
d'un dérivé de TTF, précurseur des matériaux  
moléculaires*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

#### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : .....

Signature de l'étudiant(e) :



## ملخص

رباعي الكبريت فلفلان هو مركب عضوي متميز من حيث بساطة بنيته وتطبيقاته المختلفة. منذ قرابة أربعين عاما و هذا المركب المانح لالالكترونون  $\pi$  يحفز البحث حول المواد البلورية الناقلة أو فائقة الناقلة .

و في هذا السياق و من اجل تحسين ناقلية المواد العضوية, قمنا باختيار و تصنيع مجموعة من المركبات الناتجة عن اندماج وحدتين من رباعي الكبريت فلفلان و الحاملة لمجموعات وظيفية من شأنها تشجيع روابط هيدروجينية بين الجزيئات و خلق عدة تبادلات بنيوية بينها مما يؤدي الى تحسين الناقلية الكهربائية .

للحصول على هذه الجزيئات قمنا باستعمال عدة طرق نذكر منها تفاعل التزاوج المختلط، تفاعل الارجاع و التصبن .

بعد دراسة الخاصية المانحة لالالكترونونات لهذه المركبات والتأكد من استقرار حالتها المؤكسدة بواسطة تقنية الفولتا متري الحلقي تم تحويل مركب واحد الى مادة عضوية من نوع أملاح أيونية جذرية.

**الكلمات المفتاحية:** رباعي التيا فلفلان, رباعي التيا بنتلان , ثنائي الأبعاد .

## *Résumé*

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique remarquable de par la simplicité de sa structure et la diversité de ses applications. Depuis près d'une quarantaine d'années, ce donneur d'électrons- $\pi$  a stimulé la recherche autour de matériaux cristallins conducteurs voire supraconducteurs. Dans ce contexte, nous présentons dans ce travail la synthèse d'une série de molécules dérivé de tétrathiapentalène (TTP) fonctionnalisés résultant de la condensation de deux unités de tétrathiafulvalène. Ces molécules, offrent la possibilité de conduire à des solides bidimensionnels au travers de liens hydrogène et de là doivent donner de bons conducteurs électriques.

Pour l'obtention de nos molécules cibles, nous avons employé, selon le cas considéré, les stratégies de synthèse suivantes : couplage croisé, déprotection-alkylation, réaction de réduction et de saponification. Ces nouvelles molécules sont clairement identifiées par les techniques d'analyse usuelles : RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , et IR

Le caractère donneur- $\pi$  de l'ensemble des précurseurs obtenus, ainsi que la stabilité de leurs états oxydés sont déterminés par volatammétrie cyclique.

Enfin, nous avons essayé d'utiliser un de ces donneurs pour préparer un matériau de type sels d'ions radicaux.

**Mots clé :** tétrathiafulvaléne, tétrathiapentaléne, bidimensionnel .

## ***Abstract***

Tetrathiafulvalene (TTF) is rare among organic compounds in that it is characterized by a relatively simple structure yet is associated with a broad range of applications. Most of known properties of TTF, accumulated for the last forty years ago, have been observed in the crystalline state. We present in this work the synthesis of a series of functionalized derivatives of tetrathiapentalene (TTP) resulting from the condensation of two tetrathiafulvalene units. These molecules preserve the possibility of leading, through hydrogen bonds, to bi-dimensional materials expected to exhibit a high electrical conductivity.

For obtaining our targeted molecules, we have used the following strategies of synthesis: Cross-coupling, deprotection-alkylation, reduction and saponification reaction. These new molecules are clearly identified by the usual analysis techniques:  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, and IR

The donor- $\pi$  character of all the precursors obtained, and the stability of their oxidized states, are determined by cyclic voltametry.

Finally, we have tried to use one of these donors to prepare radical ion salt type materials

**Keywords:** tetrathiafulvalene, tetrathiapentalene , bi-dimensional .

## Liste des abréviations

<p>A : Accepteur          BEDT-TTF : Bis (éthyléedithio) tétrathiafulvalène          BDT-TTP: Bis (dithiol) tétrathiapentalène          BDA-TTP: Bis (dithian) tétrathiapentalène          BV: Plus Basse orbitale moléculaire vacante          BTM-TTP: Bis (thiométhyle) tétrathiapentalène          CTC : ComPlexe de transfert de charge          CPEO-TTP : Cyclopropène éthyléendioxy          DTEDT : Dithiolethyldiene dithile tétrathiapentalène          DSEDS : diséléna éthane disélana          D : donneur  <math>E_{ox}</math> : Potentiel d'oxydation  <math>E_{red}</math> : Potentiel de réduction          HO : Plus haute orbitale moléculaire          IR : Infra rouge          Ppm : Partie par million          Pf : Point de fusion          Rdt : Rendement          RMN : Résonnance magnétique nucléaire          SIR : Sels d'ion radicaux          Tc : Température critique          TCNQ : tétracyanoquinodiméthane          TMTSF : Tétraméthyltétrasélénafulvalène          TTP : Tétrathiapentalène          TTM-TTP : Tétra thiaméthyle tétrathiapentalène          TMEO-ST-TTP : Bis (methylthioéthyléendioxy) diséléno dithiol tétrathiapentalène          TTF : tétrathiafulvalène          THF : tétrahydrofurane          S : simens          Pr : propyl          Pt : platine</p>	<p>K : kelven          Hz : Hertz  <math>\square</math> : Déplacement chimique  <math>\sigma</math> : conductivité électrique</p>
--	---

<b>Liste des figures</b>		
<b>N°fig</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>I1</b>	<i>Structure du TTF-TCNQ.</i>	<b>3</b>
<b>I2</b>	<i>Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF</i>	<b>4</b>
<b>I3</b>	<i>les bands d'énergie HO-BV</i>	<b>6</b>
<b>I4</b>	<i>distortion de peierls</i>	<b>7</b>
<b>I5</b>	<i>Structure cristalline de (BDT-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub></i>	<b>8</b>
<b>I6</b>	<i>Structure cristalline du TTM-TTP</i>	<b>10</b>
<b>I7</b>	<i>Structure cristalline de (DTEDT)<sub>3</sub>Au(CN)<sub>2</sub></i>	<b>11</b>
<b>I8</b>	<i>Structure cristalline du sel (DSEDS)<sub>3</sub>TaF<sub>6</sub></i>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>III.1</b>	<i>cellule utilisée pour les mesures électrochimique</i>	<b>33</b>
<b>III.2</b>	<i>Allure générale d'un voltammogramme de TTF</i>	<b>34</b>
<b>III.3</b>	<i>voltamogramme de TTP</i>	<b>35</b>
<b>III.4</b>	<i>voltamogramme de TTP diester</i>	<b>36</b>
<b>III.5</b>	<i>Cellule d'électrosynthèse .</i>	<b>38</b>

<b>Liste des schémas</b>		
<b>shéma ° N</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>I.1</b>	<i>Formule moléculaire de TTF</i>	<b>4</b>
<b>I.2</b>	<i>la structure de BDT-TTP</i>	<b>8</b>
<b>I.3</b>	<i>la structure de TTM-TTP</i>	<b>10</b>
<b>I.4</b>	<i>la structure de (TMEO-ST-TTP)</i>	<b>11</b>
<b>I.5</b>	<i>la structure du DTEDT</i>	<b>11</b>
<b>I.6</b>	<i>structure de DSEDS</i>	<b>12</b>
<b>I.7</b>	<i>molécule de type TTP-fonctionnalisé</i>	<b>12</b>
<b>I.8</b>	<i>formules développées des molécules choisies.</i>	<b>14</b>

	<b>Chapitre II</b>	
<b>II.1</b>	<i>Synthèse de l'unité TTP (méthode 1)</i>	<b>18</b>
<b>II.2</b>	<i>Synthéde de l'unité TTP(méthode 2)</i>	<b>18</b>
<b>II.3</b>	<i>Les différentes étapes de synthèse de TTP choisi</i>	<b>20</b>
<b>II.4</b>	<i>formation du complexe zincique</i>	<b>21</b>
<b>II.5</b>	<i>Synthèse des thiones <u>2</u> et <u>3</u></i>	<b>22</b>
<b>II.6</b>	<i>Synthèse de 1,3-dithiole-2-one <u>4</u></i>	<b>23</b>
<b>II.7</b>	<i>Synthèse de TTF <u>5</u></i>	<b>24</b>
<b>II.8</b>	<i>Synthèse de dithiolethione <u>7</u></i>	<b>25</b>
<b>II.9</b>	<i>Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF</i>	<b>26</b>
<b>II.10</b>	<i>Synthèse de TTP-diester 8</i>	<b>27</b>
<b>II.11</b>	<i>Synthèse de TTP-dialcool</i>	<b>28</b>
<b>II.12</b>	<i>Synthèse de TTP-diacide</i>	<b>29</b>
	<b>Chapitre III</b>	
<b>III.1</b>	<i>Les quatres vagues monooélectroniques</i>	<b>35</b>
<b>Conclusion général</b>		
<b>1</b>	<i>les molécules cibles</i>	<b>40</b>
<b>2</b>	<i>Synthèse des molécules cibles</i>	<b>41</b>



## Liste des tableaux

<b>Tab °N</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
I.1	Caractéristique des entités chimiques D et A	5
I.2	les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type <i>TTP</i> .	9
I.3	les propriétés conductrices des conducteurs de type TTP.	13
<b>Chapitre II</b>		
II.1	Rendement de A et B	19
II.2	Rendement de $A_1$ et $B_1$	19
II.3	<i>Caractéristiques des thiones <u>2</u> et <u>3</u></i>	22
II.4	<i>caractéristiques de composé <u>4</u></i>	23
II.5	<i>caractéristiques de TTF dissymétrique</i>	25
II.6	<i>Caractéristiques de Composé 7</i>	25
II.7	caractéristiques de TTF-one	27
II.8	<i>caractéristiques de TTP-diester 8</i>	30
II.9	<i>caractéristique de TTP-dialcool</i>	30
II.10	<i>caractéristique de TTP-diacide</i>	31
<b>Chapitre III</b>		
III.1	<i>Potentiel d'oxydation des bi-TTF fusionné (TTP) préparés</i>	37
III.II	Résultat de synthèse de SIR	38

# Table des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : RAPPELLE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX ORGANIQUES</b>	
<b>. I. LES CONDUCTEURS ORGANIQUES A BASE DE TETRATHIAFULVALENE :</b>	<b>3</b>
I.1. Historique :	3
I.2. Aptitude des molécules de type tétrathiafulvalène à donner des conducteurs :	4
I.3. les diverses classes de conducteurs organiques à base de TTF	4
I.4. conductivités des matériaux organiques :	6
I.5. Dimensionnalité :	7
<b>II. EXEMPLE DE SYSTEME TETRATHIAPENTALENE :</b>	<b>8</b>
II.1. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur- $\pi$ (TTP) :	10
II.2. Introduction d'une dissymétrie dans le donneur- $\pi$ (TTP) :	11
II.3. Introduction d'un système $\pi$ conjugué entre les hétérocycles 1,3-dithioles du TTP :	11
II.4. Remplacement des atomes de soufre par le sélénium dans le TTP :	12
II.5 : La fonctionnalisation des TTP :	12
II.6 .Utilisation de nouveaux anions:	13
<b>Objectif de présent travail:</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE 2 : SYNTHESE DES TTP FONCTIONNALISES</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	<b>18</b>
<b>I. Stratégies de synthèse de l'unité TTP:</b>	<b>18</b>
<b>II. Synthèse des précurseurs :</b>	<b>21</b>
II.1. Synthèse du bis (tetrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5- dithiolate) de zinc :	21
II.2. synthese de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-thione et 4,5-bis(2 cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione: 2 , 3	21
II.3. Synthèse de 4,5-bis (cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-one : 4	23
II.4. Preparation de 2,3-bis(2-cyanoethylthio) -6,7 di(propylthio) tetrathiafulvalene 5:	23
II.5. Synthèse de 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one :	25
II.6. Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF :	25
II.7. Synthèse des molécules cibles tetrathiapentalene bifonctionnalisés	27
II.7.1. Synthèse de TTP-diester	27
II.7.2. Synthèse de TTP-dialcool :	28
II.7.3. Synthèse de TTP-diacide :	28
<b>III .Caractérisation des molécules cibles :</b>	<b>29</b>

## **CHAPITRE III: ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET PREPARATION DES MATERIAUX**

<b>I- Etude électrochimique :</b>	<b>33</b>
I-1- Généralité sur la méthode :	33
I.2. Comportement électrochimique des TTP :	35
<b>II. Etude du comportement électrochimique des TTP obtenus :</b>	<b>35</b>
II.1. Résultats :	36
<b>III. Essai de préparation d'un SIR :</b>	<b>37</b>
III.1 Résultat obtenu :	38
<b>CONCLUSION GENERAL</b>	<b>40</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>ANNEXE</b>	

# **Introduction générale**

## ***Introduction générale***

Durant les dernières décennies, nous avons assisté à un développement fulgurant des matériaux moléculaires, ces matériaux peuvent présenter des propriétés physiques remarquablement riches, telle la conductivité, la supraconductivité et le magnétisme. Par ses propriétés électroniques remarquables, le tétrathiafulvalène (TTF) a été au centre de ces développements.

C'est en 1970 que Wudl <sup>(1)</sup> a rapporté la synthèse de cet excellent donneur d'électron pour la première fois suivie en 1973, par la découverte du premier « métal organique » tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) <sup>(2),(3)</sup>, ce matériau cristallin est composé de piles séparées de **TTF** et **TCNQ** avec une conductivité de  $500 \text{ SCm}^{-1}$  à température ambiante .

Depuis cette découverte, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de nouveaux systèmes conducteurs impliquant soit des complexes donneur-accepteur, soit des composés à états d'oxydation fractionnaire.

Au cours de ces recherches, la dimensionnalité des matériaux obtenus s'est révélée être un facteur essentiel dans l'apparition de l'état supraconducteur et dans l'élévation de la température critique à partir de laquelle on observe cet état. En effet, on constate que généralement les matériaux monodimensionnels subissent une transition métal-isolant<sup>(4)</sup> qui est supprimée dans les matériaux bidimensionnels, pour donner accès, dans certains cas, à l'état supraconducteur. De plus, les températures critiques d'apparition de la supraconductivité les plus élevées s'observent dans les matériaux à fort caractère bidimensionnel.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux organiques à partir de précurseurs résultant de la condensation de deux unités tétrathiafulvalène. De tels précurseurs paraissent susceptibles, d'induire le caractère bidimensionnel recherché.

En conséquence, ce mémoire consiste à :

- Rappeler, dans le premier chapitre, les données bibliographiques sur les matériaux organiques, ce qui permettra de justifier notre choix de nos nouvelles molécules.
- Le deuxième chapitre discute la synthèse de nos molécules choisies de type tétrathiapentalène (TTP) fonctionnalisés ainsi que leurs précurseurs nécessaires.
- Enfin, la dernière partie (chapitre III) est consacrée à l'étude électrochimique et la préparation des matériaux organiques à partir de donneurs  $\pi$  synthétisés.

### Les références

- (1). Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 21, 1453  
1454.
- (2). Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, J.; Perlstein, J. H. J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 948  
,949.
- (3). Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F.G.; Garito, A. F.; Heeger, A.  
J. Solid State Commun. 1973, 12, 1125-1132
- (4). a) R. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford University Press: London 1955  
b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J.  
Heeger, Solid State Commun. 1973, 12, 1125;  
c) F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 1975, 35, 445.

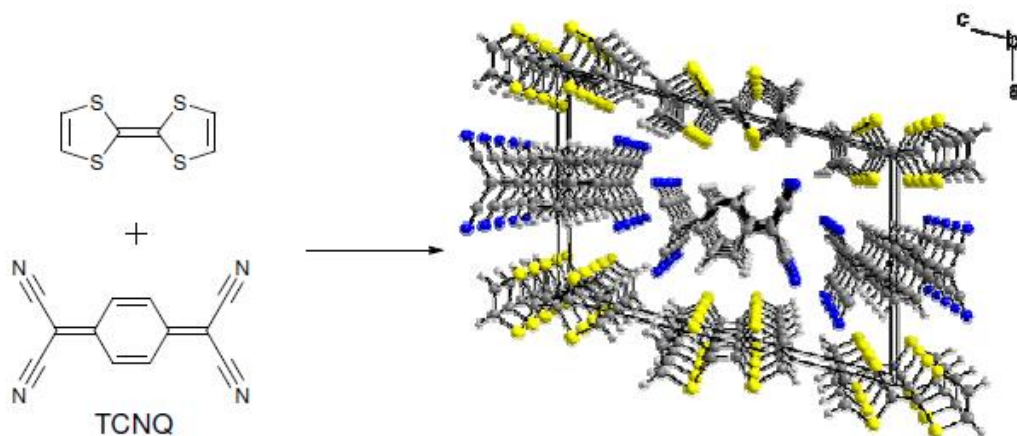
# Chapitre I

## **Rappels bibliographiques et présentation des objectifs**

## I. Les conducteurs organiques à base de tétrathiafulvalène :

### I.1. Historique :

Les propriétés physiques telles que la conductivité, la supraconductivité ou encore le magnétisme ont longtemps été réservées aux composés inorganiques, puisque dans les molécules organiques, les électrons impliqués dans les liaisons confèrent un caractère isolant. Cependant, la théorie et l'expérience ont montré que des molécules organiques spécifiques présentent des propriétés physiques quand elles sont associées à d'autres molécules organiques ou inorganiques. 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. C'est en 1973 Cowan et collaborateurs démontra qu'en associant le motif TTF avec un accepteur le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) on formait un complexe à transfert de charge cristallin présentant un comportement métallique avec une conductivité électrique  $\sigma = 500 \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante <sup>(1),(2)</sup>, cette conductivité augmente jusqu'à  $\sigma_{\text{max}} > 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$  lorsque la température diminue à 58 K, ce qui est comparable à la conductivité du cuivre à température ambiante  $6.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$  <sup>(3)</sup>, ce complexe est considéré comme étant le premier métal organique.



**Figure I.1** : Structure du TTF-TCNQ.<sup>(4)</sup>

Ensuite, les efforts devinrent plus cohérents grâce à certaines modifications apportées à la molécule TTF de base et en décembre 1979, la supraconductivité dans le composé moléculaire  $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$  était découverte par D.Jérome et coll<sup>(5),(6)</sup> avec une température critique de 0,9 Kelven sous une pression de 9,5 K bar, ce composé venait d'être synthétisé par

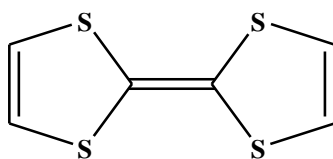


K.Bechgaard, chimiste danois. De nouvelles modifications apportées à la molécule TTF de base vont permettre d'accéder dans les années 80 à de nombreux supraconducteurs organiques à pression ambiante, citons par exemple les matériaux à base de BEDT-TTF<sup>(7)</sup>.

### I.2. Aptitude des molécules de type tétrathiafulvalène à donner des conducteurs :

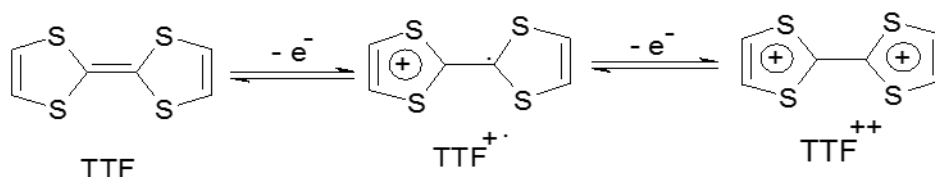
L'intérêt pour l'élaboration de matériaux organiques conducteurs réside dans la combinaison unique des différentes propriétés du noyau TTF<sup>(8)</sup> :

Le tétrathiafulvalène (**Schéma I.1**), abrégé TTF, est un hétérocycle conjugué non-aromatique qui possède, grâce aux atomes de soufre, 14 électrons  $\pi$ .



*Schéma I.1: Formule moléculaire de TTF*

Ce composé est un excellent donneur d'électrons qui s'oxyde réversiblement en monocation radical et en dication (Figure I-1). Le bas potentiel d'oxydation et la stabilité des espèces oxydées s'expliquent par le caractère aromatique des cycles 1,3-ditholium. Egalement, le mono- et le dication sont des molécules parfaitement planes, tandis que le TTF est légèrement courbé dans une forme de bateau.



*Figure I.2 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF*

Le TTF montre une bonne stabilité chimique, à l'exception des milieux fortement acide ou oxydant. Il est maintenant possible de synthétiser cette molécule à l'échelle de plusieurs grammes<sup>(9)</sup> et au cours des années une riche chimie du TTF a été développée.<sup>(10)</sup> Parmi les méthodes variées de synthèse de dérivés de TTF notons le couplage (homocouplage ou couplage croisé) de précurseurs 1,3dithioles-2-thione ou(2 one) fonctionnalisés.<sup>(11)</sup>

### I.3.les diverses classes de conducteurs organiques à base de TTF

On distingue deux types des matériaux conducteurs à base de TTF :

### a) Les complexes de transfert de charge (CTC) :

Ce sont des entités stables obtenus par échange électronique entre un donneur D riche en électron- $\pi$ , tel que le TTF, et un accepteur A pauvre en électron- $\pi$  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 entités chimiques du donneur (D) et accepteur (A) doivent avoir les caractéristiques suivantes : <sup>(12)</sup>

**Tableau I.1:** Caractéristique des entités chimiques D et A

Donneur	<ul style="list-style-type: none"><li>-Molécules riche en électron</li><li>-Potentiel d'ionisation faible</li><li>-Hétérocycle à <math>\pi</math>-excessive</li><li>-plus haut orbitale moléculaire occupé en énergie</li></ul>	-Formation des cations ou des cations radicaux
Accepteur	<ul style="list-style-type: none"><li>-Molécules pauvre en électron</li><li>-affinité électronique élevée</li><li>-Hétérocycle à <math>\pi</math>-déficient</li><li>-plus basse orbitale moléculaire vacante en énergie</li></ul>	-Formation des anions ou des anions radicaux

### b) Les sels de cations radicaux SCR

Ces sels sont également des entités stables à l'état solide, ils résultent de l'association d'un donneur d'électron- $\pi$  tel que le TTF et un contre ion, le plus souvent inorganique qui assure la neutralité électrique du système.

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



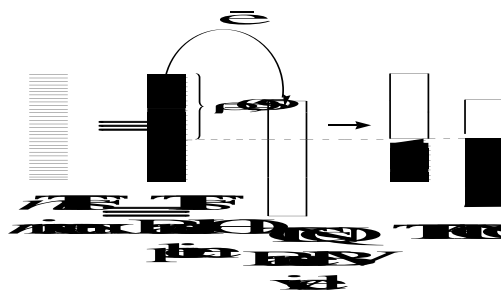
Un grand nombre d'anions, ont été associés aux cations radicaux de type TTF, tels que  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

### I.4. conductivités des matériaux organiques :

La migration d'un électron libre au sein du réseau moléculaire d'un matériau porte le nom de : *conductivité électrique* que l'on exprime en  $\text{S.cm}^{-1}$  ou  $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ( $\text{S} = \text{Siemens}$ ,  $\Omega = \text{Ohm}$ ).<sup>(13)</sup>

Cette conductivité se développe principalement dans l'axe des empilements et pour la rationaliser, il est possible de faire appel aux orbitales frontières hautes occupées (HO) et basses vacantes (BV) des TTFs et des TCNQs respectivement. Le recouvrement de  $n$  orbitales HO de  $n$  TTFs donne naissance à  $n$  niveaux d'énergie, leur proximité les rendant indiscernables, on ne parle plus de niveaux mais de bande d'énergie. Dans le cas du TTF, celle-ci est totalement pleine, de même, le recouvrement de  $n$  orbitales BV de  $n$  TCNQs donne naissance à une bande d'énergie vide (**Figure I.3**).

Un transfert d'électrons prend place lors de l'oxydation chimique de TTF par TCNQ mais, dans ce sel à valence mixte, ce transfert ne dépeuple que partiellement. Ainsi, chaque pile, qu'elle soit composée de TTF ou de TCNQ, possède une bande partiellement remplie et les électrons périphériques peuvent ainsi se délocaliser au sein de cette bande <sup>(14)</sup>



**Figure I.3** : les bands d'énergie HO-BV

Evidemment, il n'est pas obligatoire que dans un matériau les accepteurs forment aussi des piles conductrices, comme les donneurs. En effet, il existe un nombre important de sels de TTF ou de ses dérivés contenant des contre-ions, inorganiques ou organiques, qui ne contribuent pas à la conductivité du matériau mais ils sont généralement utilisés pour organiser les piles de donneurs, grâce par exemple à leur forme <sup>(15)</sup>.

Grâce à ceci, on peut édicter certaines règles dans le but d'obtenir des conducteurs moléculaires :

- ↪ Avoir un empilement régulier qui favorise l'apparition de bande d'énergie.
- ↪ Avoir des bandes d'énergie le plus large possible pour réduire l'écart  $E_g$  entre les bandes, voir même essayer de les recouvrir ; ceci peut être fait en réduisant le plus possible la distance intermoléculaire
- ↪ Avoir une bande de conduction partiellement remplie. Pour cela deux méthodes sont possibles:
  - Soit par oxydation partielle, ce qui vide directement la bande de valence
  - Soit par transfert de charge entre deux entités (on vide la bande de valence d'une entité vers la bande de conduction de l'autre entité) Ceci nous amène à étudier des molécules planes, afin de pouvoir les empiler, disposant de systèmes  $\pi$  délocalisés et susceptibles de donner ou d'accepter partiellement des électrons.

### I.5. Dimensionnalité :

La dimensionnalité jouant un rôle majeur sur les propriétés électriques des matériaux, son augmentation est une des préoccupations essentielles des recherches actuelles sur les métaux organiques.

Certains conducteurs organiques possèdent des empilements colonnaires réguliers mais pour lesquels les interactions interchaînes entre les colonnes sont inexistantes, ce système subira à une basse température une transition métal-isolant à cause de la distorsion de Peierls<sup>(16-a)</sup>, Ce phénomène est caractéristique de systèmes monodimensionnels (**1D**).

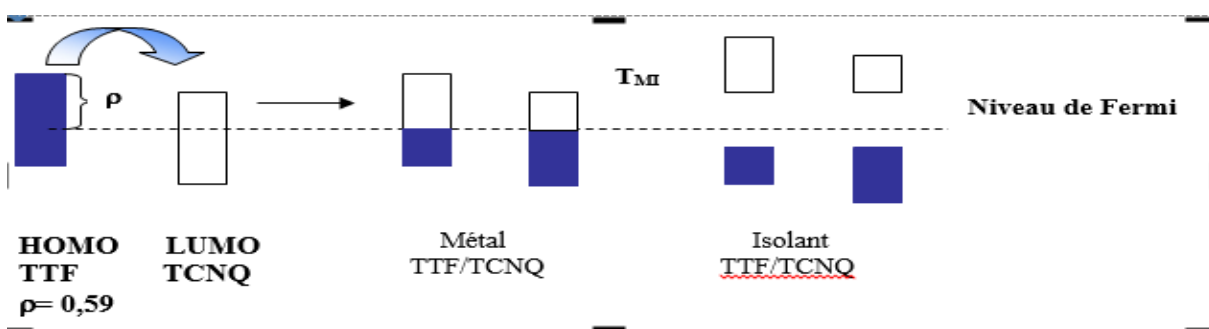


Figure I.4: distorsion de peierls

Pour éviter cette distorsion structurale à basse température, il suffit de faire évoluer ce système vers la pluridimensionnalité<sup>(16-b)</sup>. Pour cela il faudrait intensifier les contacts inter et intrachaînes, ceci peut être réalisé de différentes manières, les efforts ont été essentiellement porté sur des modifications structurales de noyau de TTF.

Ces modifications sont pour l'essentiel :

- la polychalcogénéation du TTF.
- la fonctionnalisation par des groupements générateurs de liens hydrogènes.

- Introduction de deux ou plusieurs unités TTF.
- l'extension de la conjugaison reliant les deux hétérocycles constitutifs du TTF.

### II. Exemple de système tétrathiapentalène :

Les dérivés de TTF bis-fusionnés, qui sont habituellement appelés TTP (tétrathiapentalène), ce sont d'excellents donneurs organiques. Dans ces composés, les noyaux TTF sont directement associés l'un à l'autre par introduction en leur centre d'une unité tétrathiapentalène (TTP).

Ces composés sont à l'origine de SIR stable à basse température présentant des conductivités électriques très élevés. L'arrangement des donneurs conduit à une structure bidimensionnelle de type  $\beta$  avec des empilements presque uniforme, comme c'est le cas du sel  $(BDT - TTP)_2 SbF_6$  ( $\sigma = 48 \text{ SCm}^{-1}$ , métallique jusqu'à 0,6 K).<sup>(17)</sup>

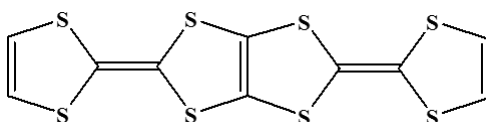


Schéma I.2 : la structure de BDT-TTP

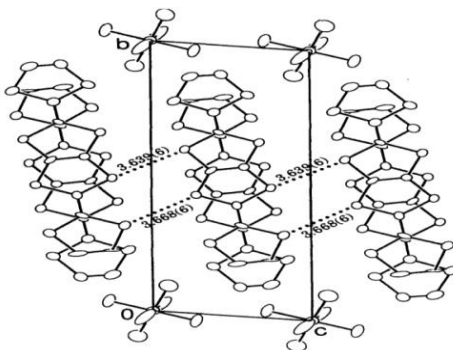
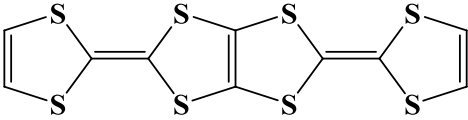
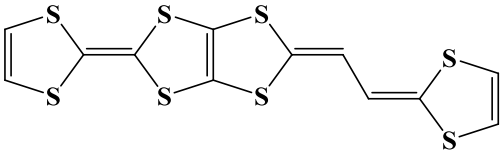
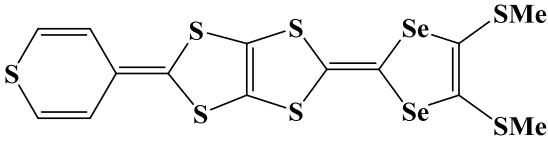
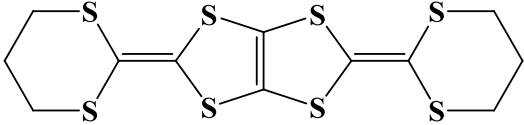
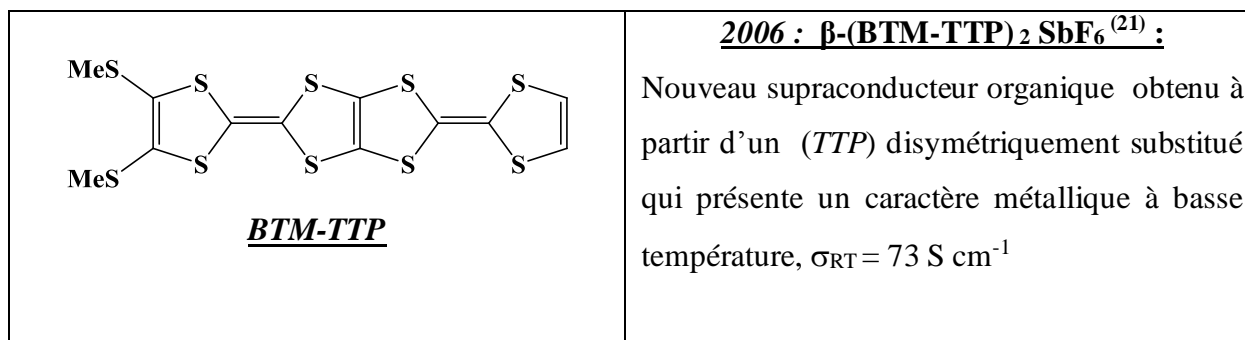


Figure I.5: Structure cristalline de  $(BDT-TTP)_2SbF_6$

Le tableau suivant rappelle les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type **TTP**.

**Tableau.I.2** : les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type *TTP*.

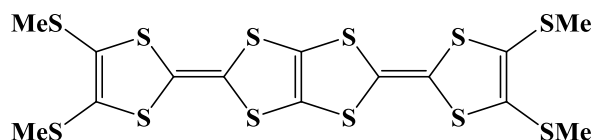
<u>Donneur- <math>\pi</math></u>	<u>Matériaux :CTC ou SIR</u>
 <p style="text-align: center;"><b><u>BDT-TTP</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><b><u>1994 : (BDT-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub><sup>(17)</sup></u></b></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un <i>bi-TTF fusionné</i> (<i>TTP</i>), qui présente un caractère métallique à basse température avec <math>\sigma_{RT} = 48 \text{ Scm}^{-1}</math></p>
 <p style="text-align: center;"><b><u>DTEDT</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><b><u>1995 : <math>\beta</math>-(DTEDT)<sub>3</sub>Au(CN)<sub>2</sub><sup>(18)</sup></u></b></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un donneur d'électron-<math>\pi</math> TTP avec un système <math>\pi</math> entre les deux hétérocycles (1,3-dithiol-2-ylidene), et qui a donné des supraconducteurs, quels que soient les contre-ions: <math>\sigma_{RT} = 15 \text{ Scm}^{-1}</math> avec <math>T_c = 4 \text{ K}</math>.</p>
 <p style="text-align: center;"><b><u>TM-TPDS</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><b><u>2000 : (TM-TPDS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub><sup>(19)</sup></u></b></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un <i>(TM-TPDS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub></i>. <math>\sigma = 240 \text{ Scm}^{-1}</math> à T°C ambiante.</p>
 <p style="text-align: center;"><b><u>BDA-TTP</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><b><u>2001 : <math>\beta</math>-(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>(20)</sup></u></b></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un analogue de TTP le <i>(BDA-TTP)</i>, qui a donné plusieurs supraconducteurs organiques. comme le sel <i>(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub></i>: <math>\sigma_{RT} = 53 \text{ Scm}^{-1}</math> avec <math>T_c = 8 \text{ K}</math>.</p>



Diverses modifications sur BDT-TTP ont été effectuées, à savoir, Multiplication des hétéroatomes dans le donneur- $\pi$  (TTP), l'introduction de substituant dissymétriques, remplacement des atomes de soufre par le sélénium,....ect.

### II.1. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur- $\pi$ (TTP) :

Les contacts entre le donneur (TTM-TTP) dans le réseau cristallin étant favorisé par la présence des chalcogènes à orbitales diffuses (12 atomes de soufre), la structure cristalline de ce composé montre plusieurs contacts S...S plus courte que la somme des rayons de van der waals (**figureI.6**). Le TTM-TTP fournit un sel de type  $\beta$  avec l'anion (I3), ce sel présente un caractère métallique jusqu'à 230 K. <sup>(22)</sup>



**Schéma.I.3:** la structure de TTM-TTP



**FigureI.6:** Structure cristalline du TTM-TTP

### II.2. Introduction d'une dissymétrie dans le donneur- $\pi$ (TTP) :

La structure qu'offrent les dérivés dissymétriquement substitués, est à l'origine de l'augmentation de la dimensionnalité. Ces dérivés forment des dimères centrosymétriques au sein du matériaux, ce qui stabilise leurs état métallique jusqu'aux plus basses températures .comme illustre l'exemple du sel (TMEO-ST-TTP)A , (A=SbF<sub>6</sub>,TaF<sub>6</sub>) , qui présente une stabilisation métallique a basse température avec une conductivité élevé de (5à75) Scm<sup>-1</sup>.<sup>(23),(24)</sup>

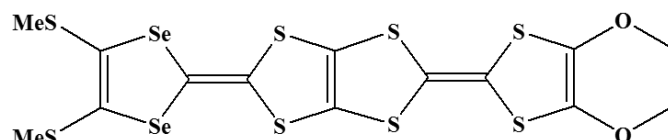


Schéma.I.4: la structure de (TMEO-ST-TTP)

### II.3.Introduction d'un système $\pi$ conjugué entre les hétérocycles 1,3-dithioles du TTP :

L'intérêt de ces donneurs  $\pi$  obtenus par cette stratégie est, grâce à leur système  $\pi$  étendu, de permettre d'augmenté la dimensionnalité des matériaux par multiplication des interactions  $\pi$ -liantes et le renforcement des contacts inter et intrachaînes.

C'est le cas de sel supraconducteur (DTEDT)<sub>3</sub>Au(CN)<sub>2</sub><sup>(18)</sup>, qui possède une conductivité de 15 Scm<sup>-1</sup> avec une température critique de 4 K (fig.25).

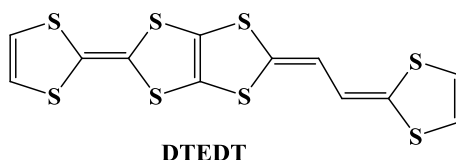


Schéma I.5: la structure du DTEDT

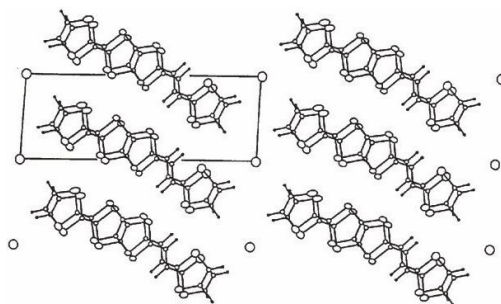


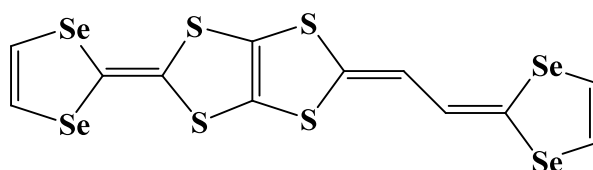
Figure I.7: Structure cristalline de (DTEDT)<sub>3</sub>Au(CN)<sub>2</sub>



**II.4. Remplacement des atomes de soufre par le sélénium dans le TTP :**

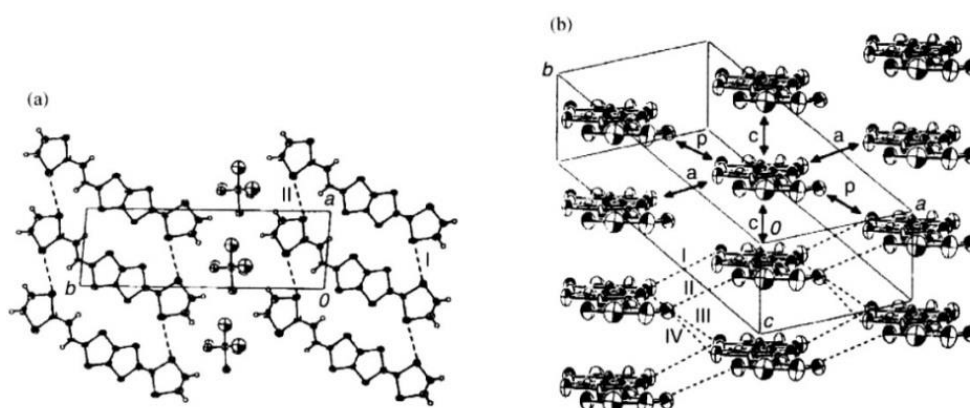
De nos jours, elle porte plus particulièrement sur la synthèse de composés dissymétriquement substitués contenant de préférence du sélénium, l'oxygène ou un grand nombre d'atomes de soufre.

L'examen structural du sel  $(DSEDS)_3TaF_6^{(25)}$ , qui présente un caractère bidimensionnel grâce aux interactions moléculaires intercolonnaires via les atomes de sélénium, comme en témoigne les distances Se...Se trouvées inférieures à la somme des rayons de Van der Waals Se...Se (**figure1.9**)



**DSEDS**

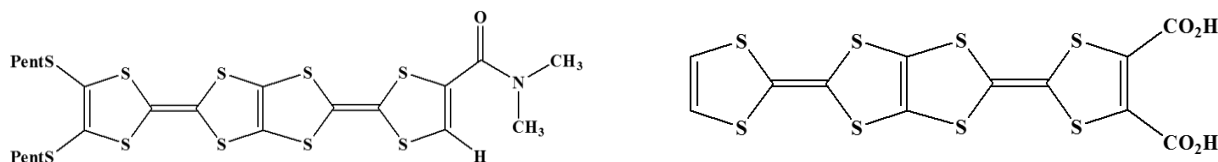
**Schéma I .6 : structure de DSEDS**



**FigureI.8 : Structure cristalline du sel  $(DSEDS)_3TaF_6$**

**II.5 : La fonctionnalisation des TTP :**

A ce jour, une orientation plus récente consiste à introduire sur l'unité TTP des groupements fonctionnels susceptibles d'induire des liaisons hydrogène intercolonnaires favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants.



**Schéma I.7 : molécules de type TTP-fonctionnalisés<sup>(26), (27)</sup>**

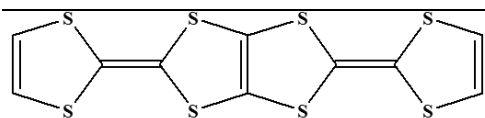
**II.6 .Utilisation de nouveaux anions:**

Le rôle principal de la partie anionique d'un SIR est d'assurer la neutralité électrique du système, les molécules de donneur s'organisent en tenant compte de la géométrie, la taille et la valence de l'anion rencontré pour donner des structures cristallines originales, donc ils jouent un rôle déterminant quant aux propriétés physiques des matériaux

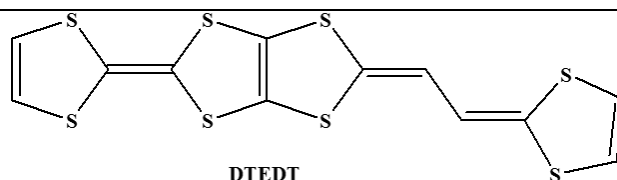
De nombreux conducteurs moléculaires basés sur des donneurs de TTP ont été synthétisés. Le (tableau I.3)<sup>(28)</sup> résume les propriétés conductrices des conducteurs de type TTP.

**Tableau I.3 :** les propriétés conductrices des conducteurs de type TTP.

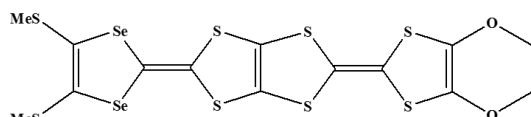
Matériau	empilement des donneurs	$\sigma_{rt}$ S $\text{Cm}^{-1}$	Comportement
<b>(BDT-TTP)</b> A <sub>x</sub> (A=ClO <sub>4</sub> ,ReO <sub>4</sub> ,BF <sub>4</sub> )	Uniform $\beta$ -type	160-400	M'
<b>(BDT-TTP)</b> <sub>5</sub> [M(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] (M =Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	$\beta$ -type	10–500	M
<b>(DTEDT)</b> <sub>3</sub> Au(CN) <sub>2</sub>	Uniform $\beta$ -type	15	SC, T <sub>c</sub> =4
<b>(TMEO-ST-TTP)</b> <sub>2</sub> A (A=PF <sub>6</sub> ,AsF <sub>6</sub> ,TaF <sub>6</sub> )	$\beta$ -type	5–75	M
<b>(MeDH-TTP)</b> <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	$\kappa$ -type		T <sub>MI</sub> =165–205K
<b>(CPEO-TTP)</b> (SbF <sub>6</sub> ) <sub>0.40</sub>	$\kappa$ -type	60	M
<b>(BDH-TTP)</b> Br <sub>0.88</sub>	$\theta$ -type	98	M



BDT-TTP



DTEDT

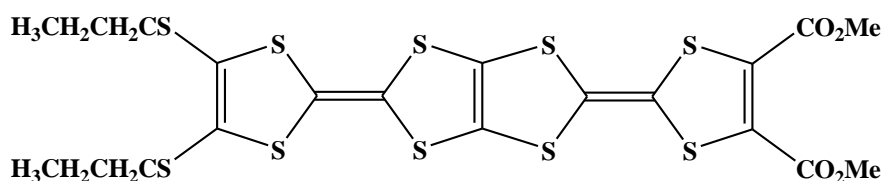


TMEO-ST-TTP

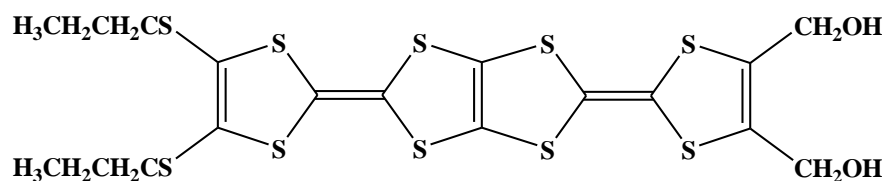
### Objectif de présent travail:

Dans le développement de matériaux organiques présentant des propriétés électriques telles que la conductivité et supraconductivité, l'augmentation de la dimensionnalité des matériaux a été considérée comme la stratégie la plus prometteuse pour stabiliser l'état métallique à basse température.

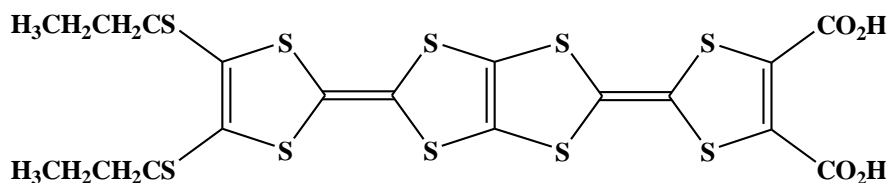
Dans cette optique, nous avons souhaité étendre le système- $\pi$  de noyau de TTF en élaborant des bi-TTF originaux de type tétrathiapentalène (TTP), plus riches en hétéroatomes (soufre et oxygène). Ceci devait permettre un meilleur recouvrement orbitalaire intrachaine et interchaîne de ces précurseurs à l'état solide et conférer aux matériaux correspondants des caractéristiques structurales et électroniques intéressants. Le schéma ci-dessous présente les formules développées de ces molécules de type TTP fonctionnalisées.



**TTP-diester**



**TTP-dialcool**



**TTP-diacide**

*Schéma I.8: formules développées des molécules choisies.*

## **Chapitre I : rappels bibliographiques sur les matériaux organiques**

En effet, nous avons introduit des différentes fonctions (ester, alcool et acide) sur l'unité TTP dans le but de favoriser la formation des liaisons hydrogènes entre donneurs ou donneur et anions dans les matériaux afin, d'augmenter la dimensionnalité. Par ailleurs nous avons pensé à introduire le groupe Spropyl (SPr) pour augmenter la solubilité de ces composés.

La synthèse de ces molécules cibles ainsi que leurs précurseurs nécessaires à partir des stratégies de synthèse bien adaptées fait l'objet du chapitre suivant.

### Les références

- (1). Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, J.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 948, 949.
- (2). Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F.G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Commun.* 1973, 12, 1125-1132
- (3). L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* 1973, 12, 1125.
- (4). T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. ferraris, *J. Chem. Soc., Chem, Comm.*, 1973, 471
- (5). 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
- (6). 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.
- (7). 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
- (8). M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 11.
- (9). A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* 1997, 407.
- (10). a) G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* 1987, 7, 155 ;  
b) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* 1993, 14, 245;  
c) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* 1996, 18, 1;  
d) J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *Chem. Rev.* 2004, 104, 5057
- (11). D. C. Green, *J. Org. Chem.* 1979, 44, 1476 ; c) J. M. Fabre, *Chem. Rev.* 2004, 104, 5133.
- (12). A. OMAR, thèse de doctorat, université de BATNA, 2007.
- (13). J. S. Miller, *Annals New-York Academy of Sciences.* 1987, 313, 25
- (14). Thèse de doctorat par Ion DĂNILĂ 2011
- (15). T. J. Kistenmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1986, 136, 361

## **Chapitre I : rappels bibliographiques sur les matériaux organiques**

- (16). 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
- (17). Y.Misaki, H.Fujiwara, T.yamabe, T.Mori, H.Mori and S.Tanaka. *chem.lett.* 1994, 23, 1653
- (18). 24 Y.Misaki, N. Higuchi, H.Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka , 1995, *Angew. Chem.. Int. Ed. Engl.* 341, 222.
- (19). Y.Misaki, T.Kaibuki, M.Taniguchi, K. Tanaka, T.Kawamoto, T.Mori and T.Nakamura. *chem. Let .*, 2000, 29, 1274.
- (20). J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nkakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto and K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4174-4180
- (21). Noda M, Misaki Y and Tanaka K 2006 *Curr. Appl. Phys.* 6 943
- (22). Mori T, Inokuchi H, Misaki Y, Yamabe T, Mori H and Tanaka S 1994 *Bull. Chem. Soc. Japan* 67 661
- (23). Misaki Y, Taniguchi M, Tanaka K, Takimiya K, Morikami A, Otsubo T and Mori T 2002 *J. Solid State Chem.* 168 608
- (24) Misaki Y, Taniguchi M, Tanaka K, Takimiya K, Morikami A, Otsubo T and Mori T 1999 *Chem. Lett.* 28 859
- (25). Fujiwara H, Misaki Y, Yamabe T, Mori T, Mori H and Tanaka S 2000 *J. Mater. Chem.* 10 1565
- (26). M.Boumedjout, A.Bendjeddou, T.Abbaz, L.Kaboub, A.Gouasmia and D.Villemain, PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON. 2016, VOL. 191, NO. 6, 891-897.
- (27). T. Terauchi, Y. Kobayashi and Y. Misaki, *Tetrahedron. Letters.*, 2012, 53, 3277–3280
- (28). Yohji Misaki *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 024301 (22p)

# Chapitre II

## **Synthèse des TTP fonctionnalisés**

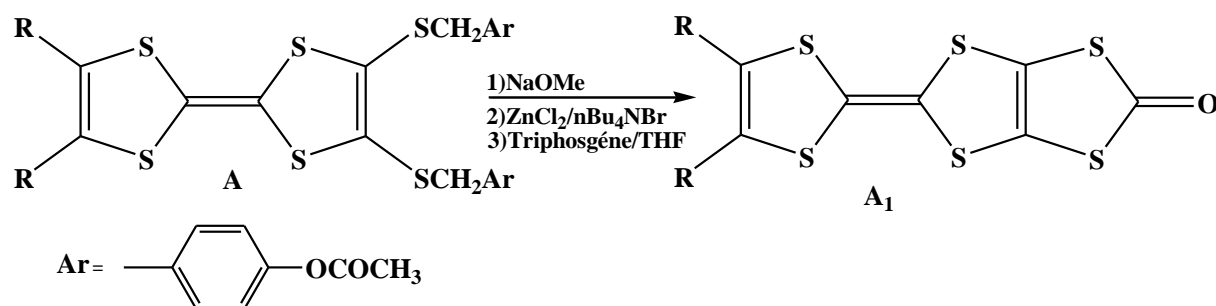
### Introduction

Nous présenterons dans ce 2<sup>ème</sup> chapitre, nos efforts vers le développement d'une nouvelle série des molécules dérivés de tétrathiapentalène.

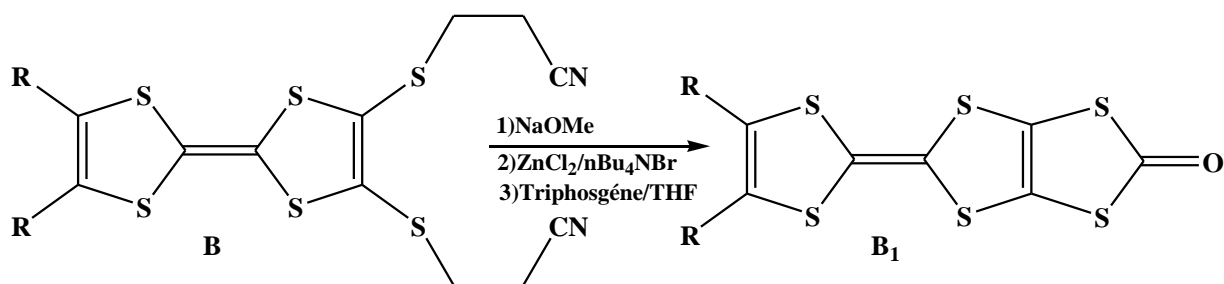
Nous rappellerons tout d'abord la méthode principale de synthèse de l'unité TTP. Nous décrirons ensuite les différentes étapes menant à la préparation des précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse retenue. En fin, à partir de ces précurseurs, nous présenterons la synthèse des molécules cibles choisies.

### I. Stratégies de synthèse de l'unité TTP:

La synthèse de l'unité TTP a été développée par Misaki et col<sup>(1)</sup>, en utilisant le groupe acétoxybenzyle comme groupe protecteur schéma II.1.



Ensuite cette méthode a été améliorée par M.Aragaki et cal<sup>2</sup> en utilisant le groupe protecteur cyanoéthyle au lieu d'acétoxybenzyle schéma II.2.



La réaction de couplage croisé avec le composé cyanoéthyle a donné des rendements supérieurs à ceux avec le composé acétoxybenzyle correspondant, en outre, en raison de la plus grande polarité des groupes cyanoéthyle par rapport aux groupes acétoxybenzylique, une bonne



## Chapitre II : synthèse des TTP fonctionnalisés

séparation chromatographique du mélange réactionnel a été obtenue. Cela est illustré dans le tableau II.1<sup>(2)</sup>.

*Tableau II.1 : rendement de A et B*

Groupe protecteur	R	Rendement %
<b>-CH<sub>2</sub>-Ar</b>	<b>-S-CH<sub>3</sub></b>	<b>62%</b>
<b>-CH<sub>2</sub>-Ar</b>	<b>-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-</b>	<b>44%</b>
<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN</b>	<b>-S-CH<sub>3</sub></b>	<b>85%</b>
<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN</b>	<b>-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-</b>	<b>80%</b>

Les groupes cyanoéthyles ont été déprotégés avec des rendements élevés comme le montre le tableau II.2<sup>(2)</sup>.

*Tableau II.2 : rendement A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>*

Groupe protecteur	R	Rendement %
<b>-CH<sub>2</sub>-Ar</b>	<b>-S-CH<sub>3</sub></b>	<b>40%</b>
<b>-CH<sub>2</sub>-Ar</b>	<b>-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-</b>	<b>41%</b>
<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN</b>	<b>-S-CH<sub>3</sub></b>	<b>80%</b>
<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN</b>	<b>-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-</b>	<b>80%</b>

Nous avons donc utilisé cette méthode de synthèse pour la préparation de nos molécules cibles dérivés de tétrathiapentalène. Les différentes étapes de synthèse de cette nouvelle série de TTP sont présentées dans le schéma ci-dessous :

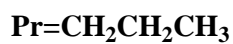
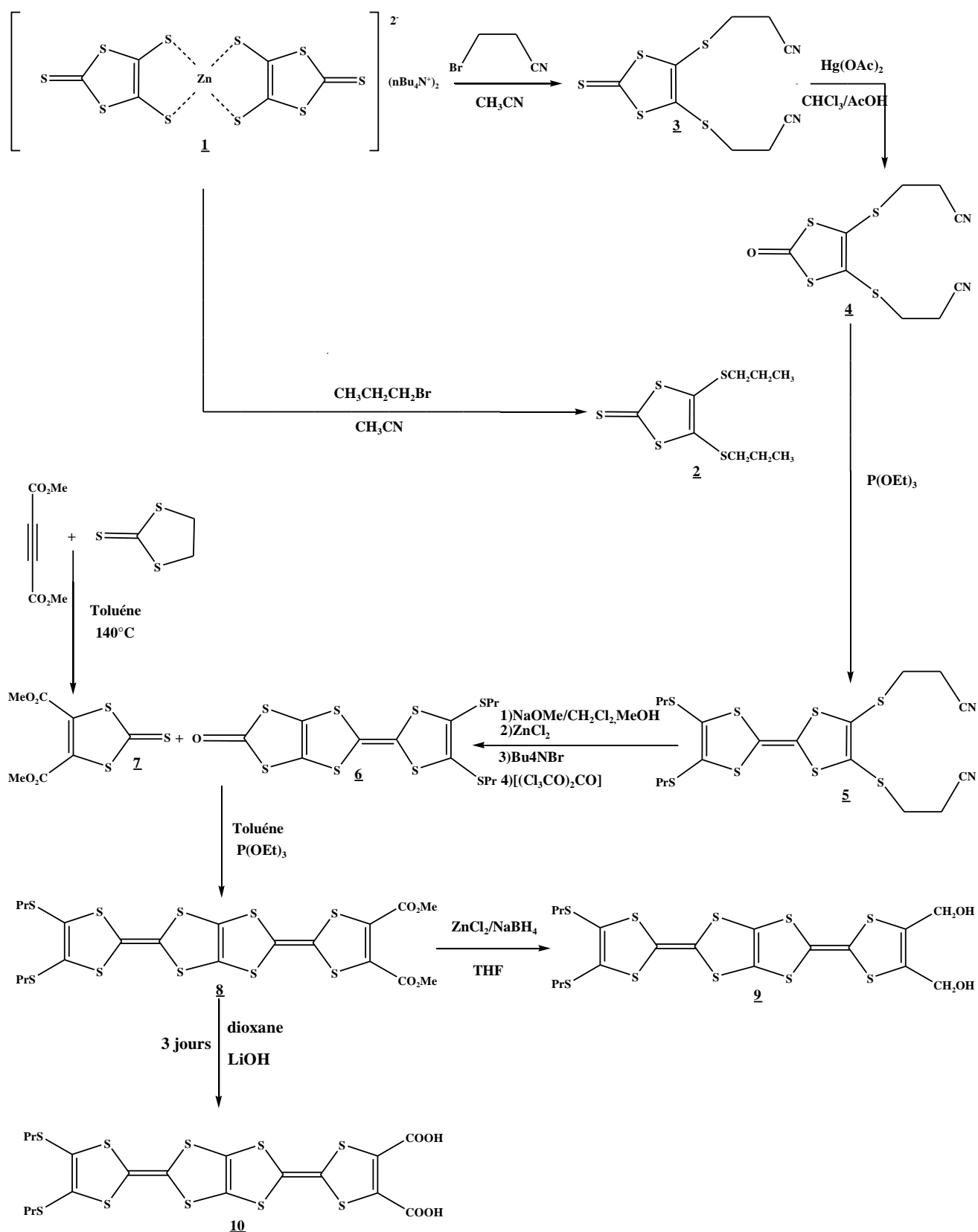


Schéma II.3 : Les différentes étapes de synthèse des TTP choisis

La mise en œuvre de cette stratégie de synthèse nécessite au préalable la synthèse des précurseurs.

### II. Synthèse des précurseurs :

#### II.1. Synthèse du bis (tetrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc :

La première synthèse efficace et aisée du complexe de zinc, a été reportée en 1975 par Steimecke et al<sup>(3)</sup>, elle consiste en la réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le diméthylformamide. Ceci conduit à un mélange équimolaire de 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate de sodium et trithiocarbonate. La séparation des espèces ioniques est réalisée en traitant le mélange successivement par une solution de Zn(II), qui complexe sélectivement le 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate, et de sel d'ammonium qui permet la précipitation du complexe sous forme d'une poudre pourpre avec un rendement de **72%**.

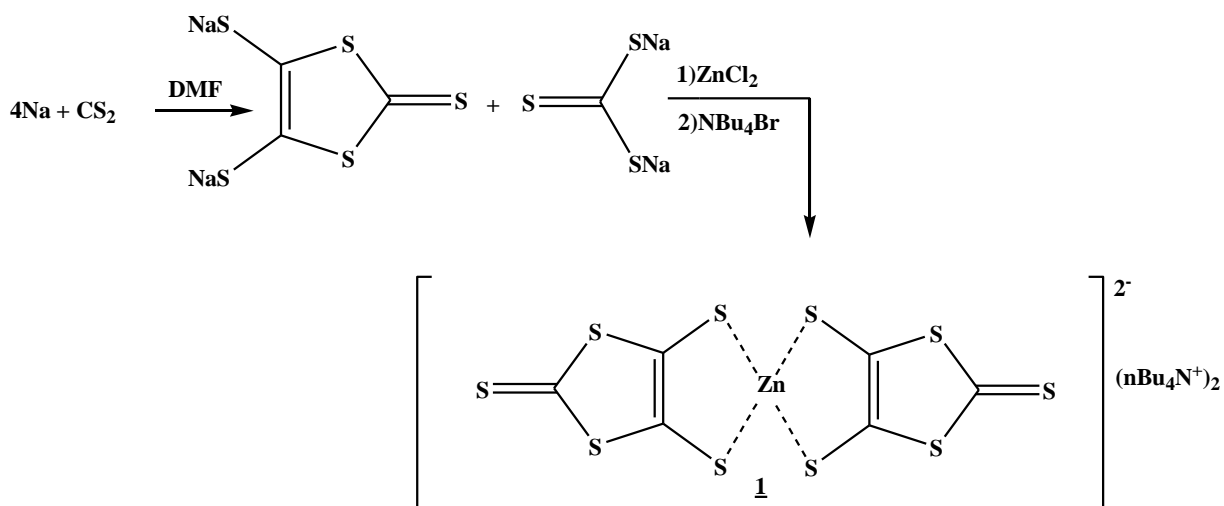


Schéma II.4 : formation du complexe zincique

#### II.2. synthèse de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-thione et 4,5-bis(2 cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione: 2 , 3

L'alkylation du complexe zincique par un dérivé halogéné adéquat :  
Le n-bromopropane et le 3-bromopropionitrile dans l'acétonitrile permet d'isoler respectivement les thiones **2**<sup>4</sup> et **3**<sup>5</sup>, avec des bons rendements. Schéma II.5

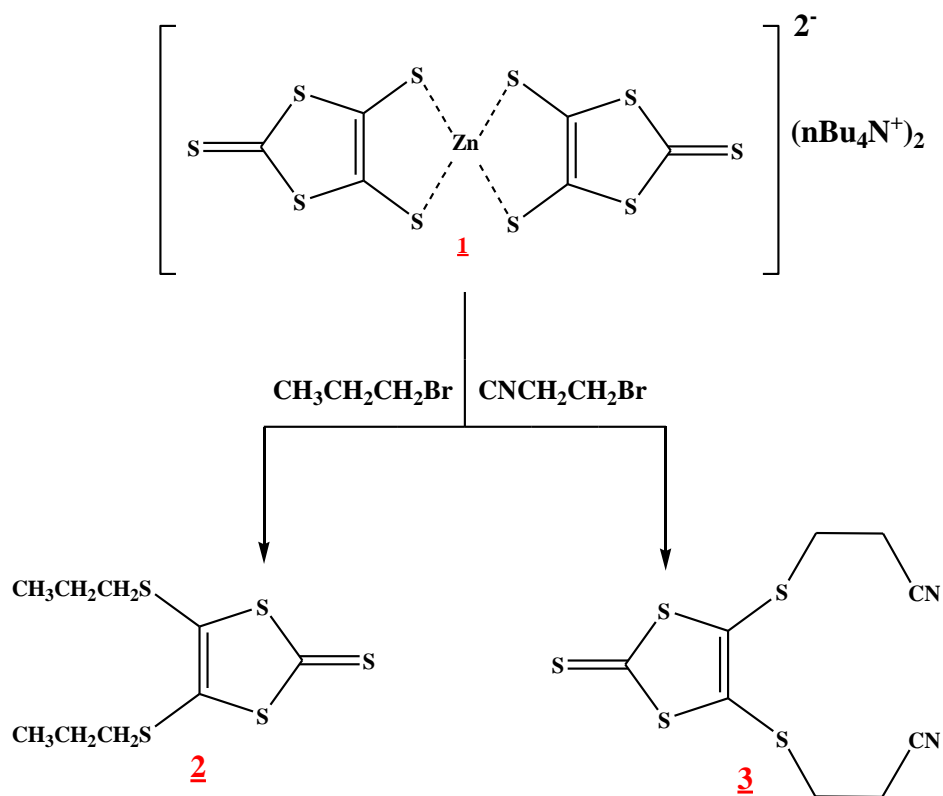


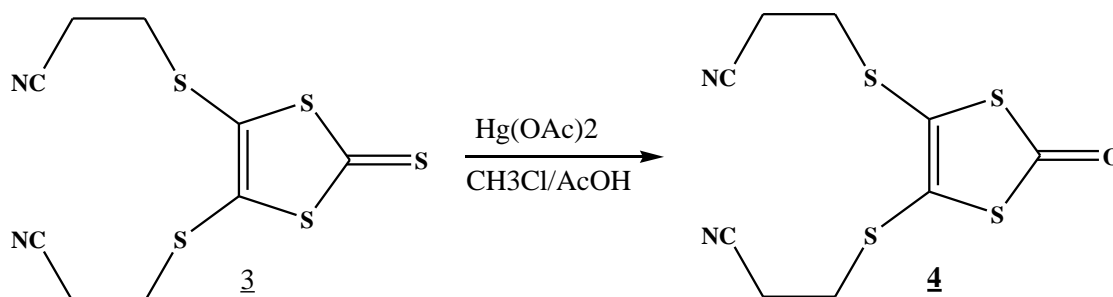
Schéma II.5 : Synthèse des thiones **2** et **3**

Tableau II.3: Caractéristiques des thiones **2** et **3**

Thione	RX (solvant)	Rdt(%)	aspect
<p style="text-align: center;"><b>2</b></p>	1-bromopropane Acétonitrile	<b>92</b>	Huile rouge
<p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	3-bromoproiontril Acétonitrile	<b>72</b>	Aiguille jaune

**II.3.Synthèse de 4,5-bis (cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-one : 4**

Dans le but d'augmenter le rendement en produit dissymétrique lors du couplage croisé en présence de triéthylphosphite, la thione 3 a été convertie en dithiolone 4 par réaction avec l'acétate mercurique<sup>(6)</sup> dans le chloroforme en présence de l'acide acétique à température ambiante (Schéma II.6).



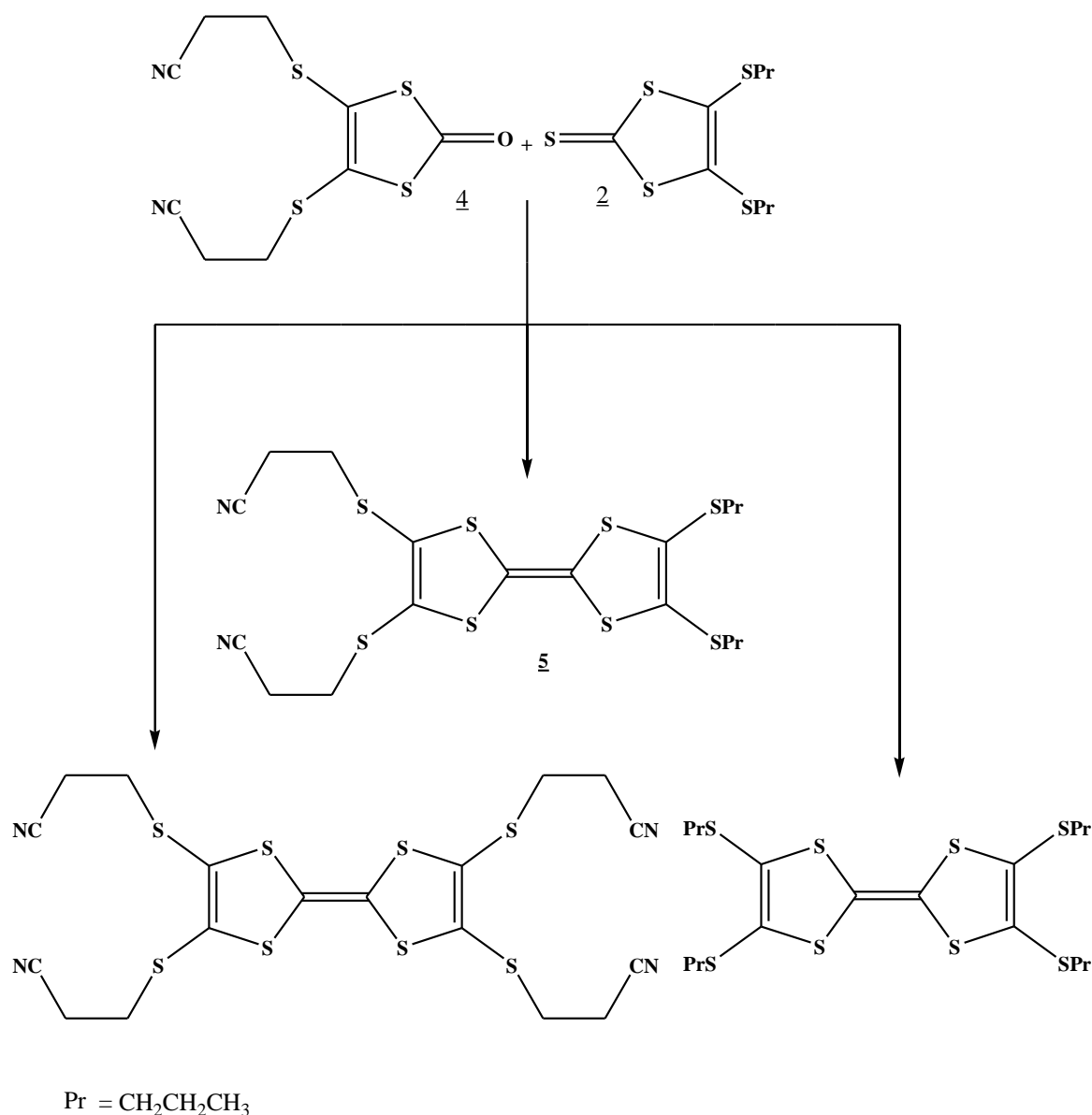
*Schéma II.6: Synthèse de 1,3-dithiole-2-one 4*

*Tableau II.4 : caractéristiques de composé 4*

Composé <u>4</u>	Solvant /réactif	Rdt(%)	Aspect
	CHCl3/AcOH Acétate mercurique	61	Aiguilles blanc

**II.4.Preparation de 2,3-bis(2-cyanoethylthio) -6,7 di(propylthio) tetrathiafulvalene 5:**

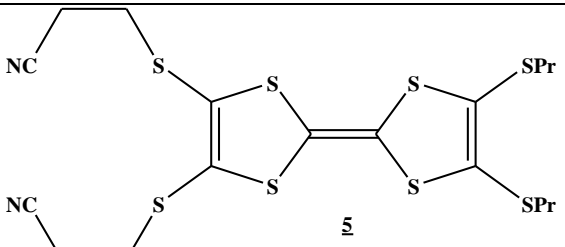
La synthèse du TTF dissymétrique 5 à partir des chalcogénonnes nécessaires, est réalisée dans les mêmes conditions réactionnelles utilisées par Becher et coll<sup>(7)</sup>. La réaction de couplage de la dithiolethione 2 et dithiolone 4 est réalisée en quantités équimolaires à 100°C dans le triéthyle phosphite. **Schéma II.7**



*Schéma II.7 : Synthèse de TTF 5*

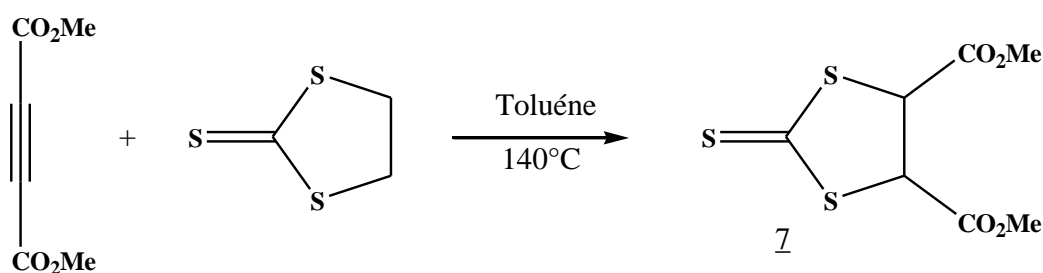
Le refroidissement du milieu réactionnel à 0°C en fin de réaction provoque la précipitation complète des trois espèces symétriques et dissymétrique. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé avec du méthanol. La séparation des espèces symétriques et dissymétrique a pu être réalisée, grâce à la polarité plus importante des substituants cyanoéthyles comparativement à celle des substituants alkyl. Cette séparation a pu être réalisée aisément sur colonne de silice en éluant avec le dichlorométhane, le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre orangé avec un bon rendement (48%).

**Tableau II.5:** caractéristiques de TTF dissymétrique

TTF	Solvant	Rdt(%)	aspect
	Triéthyl phosphite P(OET) <sub>3</sub>	48%	Poudre orangé

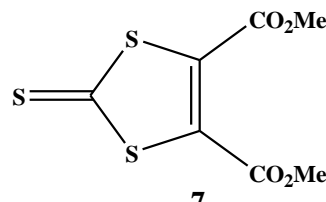
### II.5. Synthèse de 4,5-diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one :

La condensation de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de l'éthylène trithiocarbonate conduit à la dithiolethione 7<sup>8</sup> avec un rendement de 85%. (Schéma II.8).



**Schéma II.8:** Synthèse de dithiolethione 7

**Tableau II.6:** Caractéristiques de Composé 7

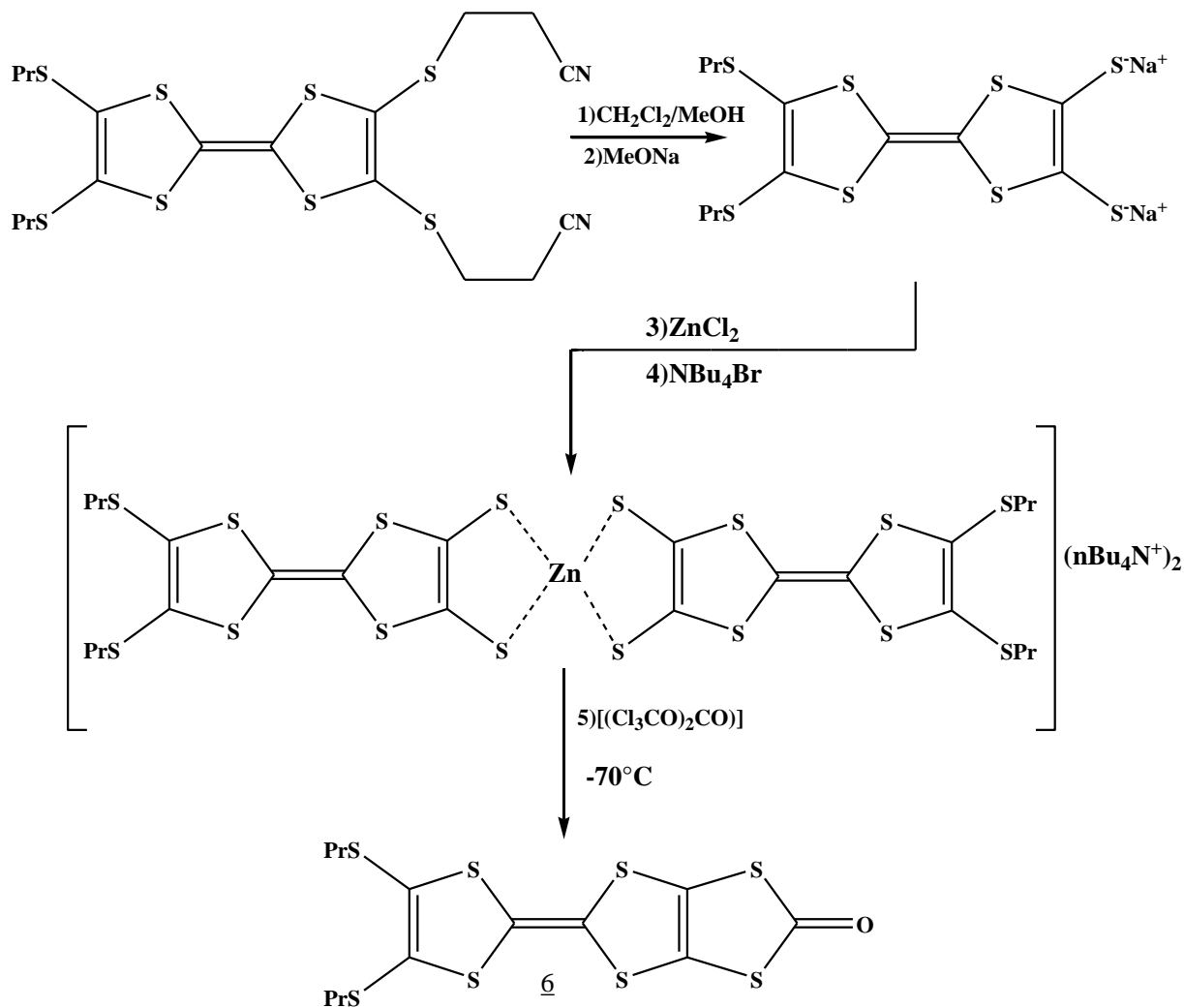
Composé <u>7</u>	Solvant	Rdt%	Aspect
	Toluène	85	Aiguille jaune

### II.6. Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF :

Comme nous l'avons déjà indiqué, la synthèse de l'unité TTF est réalisée suivant la méthode améliorée par le groupe de M.Aragaki<sup>(2)</sup> dont les indications sont reportées dans le schéma II.9.

## Chapitre II : synthèse des TTF fonctionnalisés

Le TTF dicyané **5** est traité par méthanolate de sodium dans un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{MeOH}$ , ce qui conduit après une complexation par le dichlorure de zinc et bromure de tétrabutylammonium au complexe zincique. Une fois que le mélange réactionnel est séché sous vide, le résidu est mis en suspension dans du THF, puis traité avec un excès de triphosgène à  $-78^\circ\text{C}$  pour fournir le TTF-one avec un rendement de 85%.

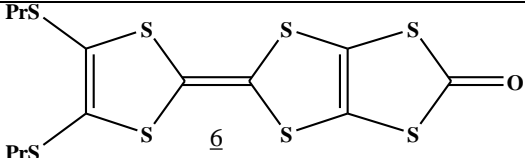


Pr =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

*Schéma II.9 : Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF*



Tableau II.7: caractéristiques de TTF-one

TTF-One	Rdt(%)	Aspect
	85	Poudre rouge

## II.7. Synthèse des molécules cibles tétrathiapentalene bifonctionnalisés

### II.7.1. Synthèse de TTP-diester

Nous avons employé une stratégie (schéma II.10) impliquant une réaction de *couplage croisé*<sup>9</sup> entre le 1,3-dithiole-2-one-TTF **6** et le 4,5-bis (méthyloxy-carbonyl)-1,3-dithiole-2-thione **7**, en présence de phosphite de triéthyle. La réaction est réalisée en 3 heures à 100-110°C sous atmosphère inerte.

Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis une large quantité de Méthanol à 0°C est ajoutée, le précipité formé sous forme d'une poudre cristalline, est filtré et lavé au méthanol. L'analyse par CCM montre la présence d'une seule tâche qui corresponde au produit dissymétrique désiré, le rendement de cette réaction est de **51%**.

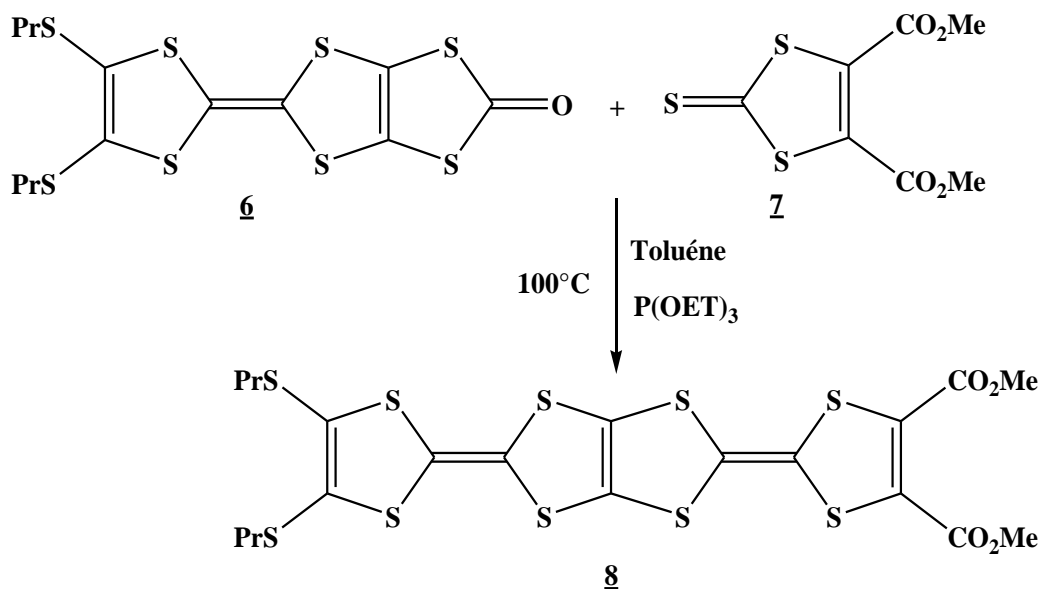
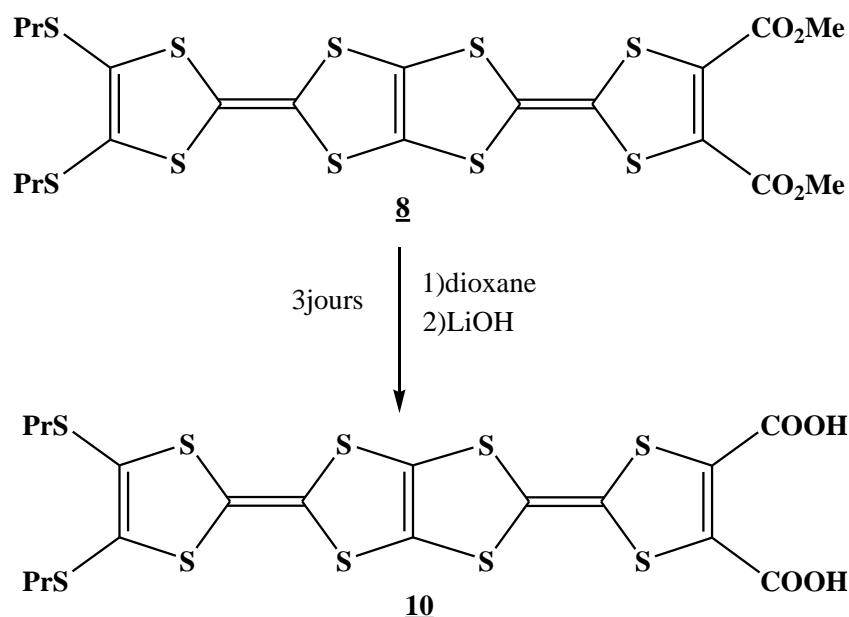


Schéma II.10 : Synthèse de TTP-diester





*Schéma II.12 : synthèse de TTP-diacide*

### III .Caractérisation des molécules cibles :

L'identité de chacun des composés synthétisés est confirmée par RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , et IR

Dans les spectres de RMN  $^1\text{H}$  du composé TTP-diester, les six protons des groupes méthoxy présentent un singulet à  $\delta = 3,79$  ppm. Ainsi, le spectre du composé TTP-dialcool a montré l'absence des signaux protoniques du groupe méthoxy et la présence de protons d'alcool comme large bande autour de 5,5 ppm, et un doublet à 4,24 ppm correspond au groupement  $\text{CH}_2\text{O}$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du TTP-diacide a révélé l'absence des protons du groupe méthoxy et l'apparition de protons d'acide carboxylique comme large bande autour de 6,79 ppm, cette valeur inattendue a été aussi trouvée par le groupe Takechi <sup>(10)</sup>, probablement est due au caractère donneur de groupe TTP.

L'étude structurale du donneur diesters, dialcool et diacide a été aussi établie par la méthode spectroscopique infrarouge IR

Le TTP diesters se caractérise par l'apparition de deux bandes fortes d'absorption l'une vers  $1726\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au groupement fonctionnel du carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  et l'autre à  $1259\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise l'absorption du groupement fonctionnel  $\text{C}-\text{O}$ .

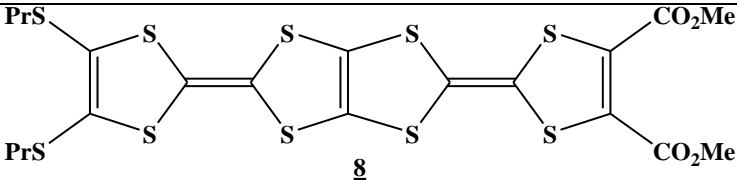
## Chapitre II : synthèse des TTP fonctionnalisés

Le TTP dialcool se caractérise par l'apparition d'une bande large vers 3315  $\text{cm}^{-1}$  due à l'absorption du groupement fonctionnel OH et la disparition de la bande intense 1726  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise la bande du groupement C=O.

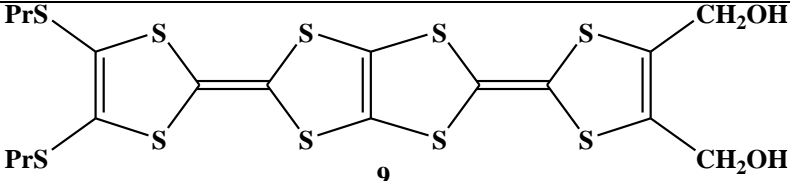
Le TTP diacide se caractérise par l'apparition d'une bande large vers 2850  $\text{cm}^{-1}$  due à l'absorption du groupement fonctionnel OH d'un acide .

Les aspects morphologiques, les rendements, les points de fusion, et les déplacements chimiques des TTP synthétisés sont reportés dans les tableaux suivants :

**Tableau .II.8: caractéristiques de TTP-diester**

 $\text{PrS}$ $\text{PrS}$ $\text{CO}_2\text{Me}$ $\text{CO}_2\text{Me}$ <b>8</b>					
aspect	Rdt(%)	$RMN^1H$	Pf(°C)	IR	Rf(hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
Cristaux marron	51	0,96(t,6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) ; 1,58(m,4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2,83(t,4H, $\text{SCH}_2$ ); 3,79(s,6H, $\text{CH}_3\text{O}$ ).	176	1726(C=O)	0,44

**Tableau .II.9: caractéristiques de TTP-dialcool**

 $\text{PrS}$ $\text{PrS}$ $\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_2\text{OH}$ <b>9</b>						
Aspect	Rdt (%)	$RMN^1H$	Pf (°C)	IR	$RMN^{13}C$	Rf (THF /hexane)
Poudre orangé	50	0,96(t,6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1,60(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ) 2,82(t,4H, $\text{SCH}_2$ ); 4,24(d, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5,5(t,2H,OH) ;	157,4	1430(C-O) 3315(O-H) 1374(C-H)	57 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ )	0,68



### Références

- (1) .Y. Misaki, H. Nisikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, and M. Shiro, *Chem. Lett.*, 1992, 2321.
- (2). M. Aragaki, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka and T. Yamabe, *Synthetic Metals*, 1999, 102, 1601-1602.
- (3). G. Stimecke, H.J. Sieler, R. Kimse, E. Hoyer, *Phosphorus. Sulfur and Silicon.*, 1979, 7, 49
- (4). H.D.Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4379
- (5). R.R.Schumaker, M.Naria, Y.F.Liang, *J. Org. Chem.* 1977, 19, 5521.
- (6). H.D.Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1412
- (7).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.
- (8). D. B. J. Easton, D. Leaver, *Chem. Commun.*, 1965, 22, 585.
- (9). M.Noda, Y. Misaki and K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, 2006, 6, 943.
- (10). Takeshi Terauchi, Yuka Kobayashi, Yohji Misaki, *Tetrahedron Letters* 53 (2012) 3277–3280

# Chapitre III

**Etude électrochimique et  
préparation des matériaux**

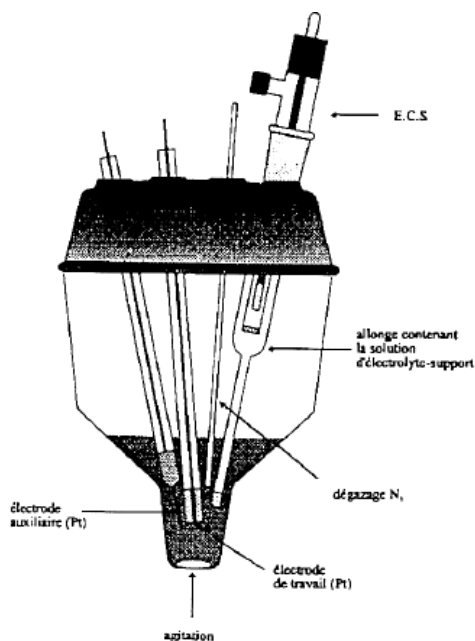
### I- Etude électrochimique :

Afin de vérifier que les nouveaux donneurs préparés était susceptible de s'oxyder aisément pour pouvoir donner des matériaux conducteurs, l'étude de leurs pouvoir réducteur en solution a été réalisée par une technique dite la Voltammétrie cyclique.

#### I-1- Généralité sur la méthode :

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 III.1**) :

- 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 III.1** : cellule utilisée pour les mesures électrochimique

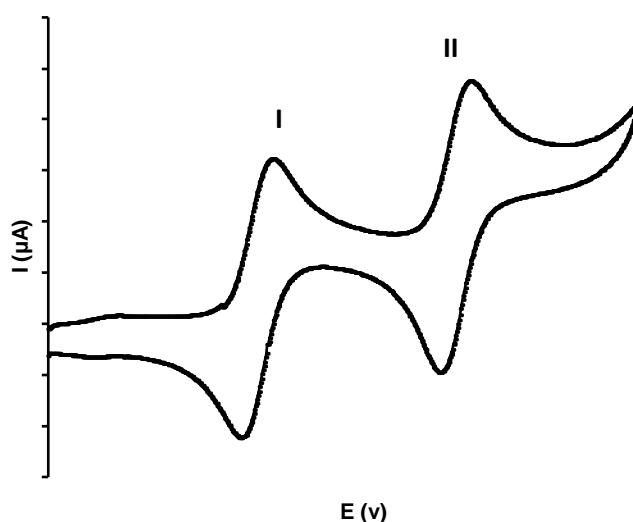
Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , THF,...) contenant un large excès d'électrolyte. Cet électrolyte permet d'assurer la conductibilité de la solution. Il s'agit, en général, d'un sel



d'ammonium quaternaire tel que  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$  [avec  $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$  etc...]. Le solvant utilisé doit à la fois dissoudre l'électrolyte support et le composé étudié.

La technique de Voltammétrie cyclique consiste à balayer linéairement, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTFs) dans l'intervalle de potentiels où le produit s'oxyde et se réduit. On observe alors des pics dus aux différents processus d'oxydoréduction.

Ainsi dans le cas des TTF<sup>(1)</sup>, 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 ( $E^1_{\text{red}}, E^2_{\text{red}}$ ).



**Figure III.2 :** Allure générale d'un voltammogramme de TTF

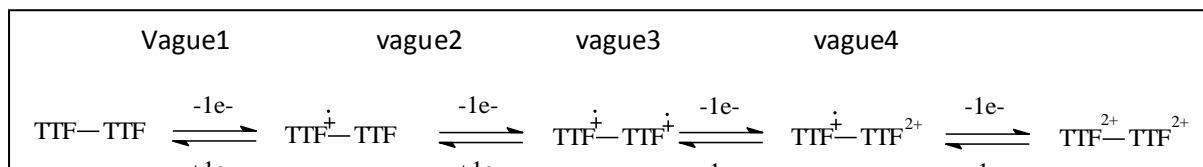
Les deux vagues I et II (**Figure I.2**) correspondent au passage de l'espèce neutre de type TTF au cation radical  $\text{TTF}^{\cdot+}$  (vague n° I) puis au dication  $\text{TTF}^{++}$  (vague n° II) pour le balayage aller (oxydation), et aux passages inverses pour le balayage retour (réduction).

A noter que plus le noyau TTF sera substitué par des groupements donneurs d'électrons, plus ces potentiels (positifs) seront faibles et le donneur TTF facilement oxydable.

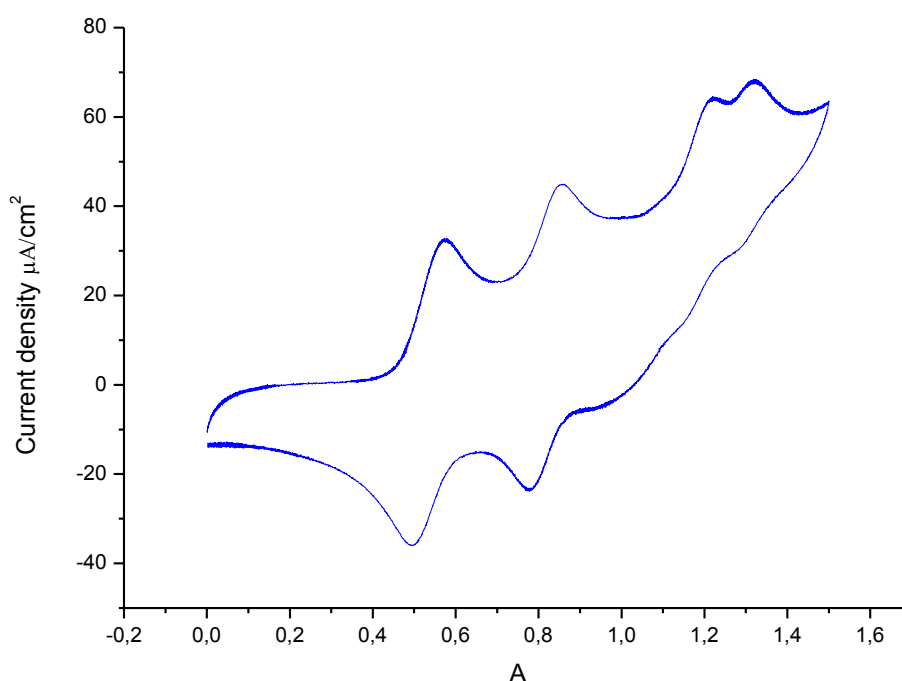
A noter aussi que les mesures des potentiels dépendent des conditions opératoires telles que, la nature du solvant, celle de l'électrolyte support<sup>(2)</sup> et la nature des électrodes. C'est pourquoi, pour être comparables, toutes les mesures sont réalisées dans des conditions identiques.

### I.2. Comportement électrochimique des TTP :

Le tétrathiapentalène résulte de la condensation directe de deux unités TTF, en conséquence, le départ d'un électron du premier centre rédox influence le départ du second électron sur l'autre centre rédox, on observera quatre vagues monoélectroniques sur les voltammogrammes **schéma I.1**<sup>(3)</sup>



**Schéma III.1** : les quatres vagues monoélectroniques



**Figure III.3** : voltamogramme de TTP <sup>(4)</sup>

## II. Etude du comportement électrochimique des TTP obtenus :

Pour enregistrer les voltammogrammes de tous les nouveaux (TTP) par voltammétrie cyclique, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- ☞ Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- ☞ Electrolyte support :  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  (0.1 M)
- ☞ Electrode de travail en platine
- ☞ Electrode Auxiliaire : Pt

✌ Electrode de référence : **argent/chlorure d'argent**

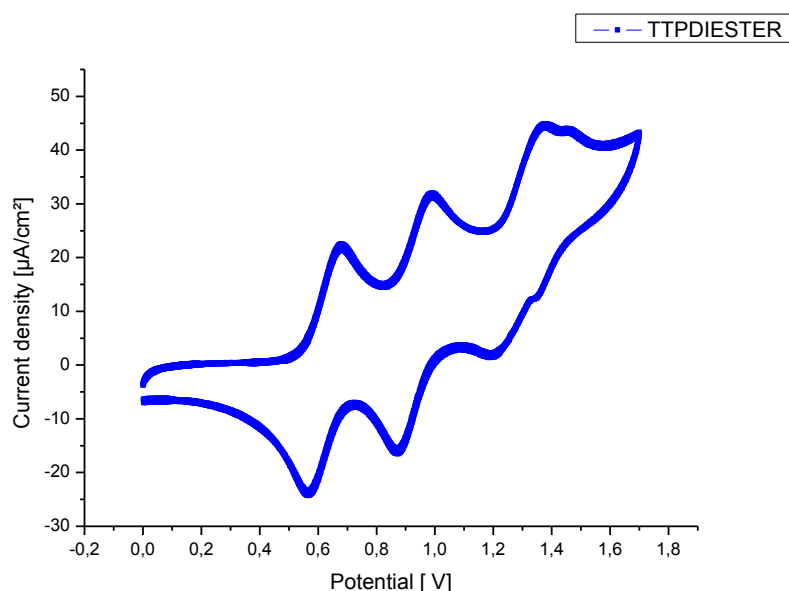
✌ Vitesse de balayage : **100 mVs<sup>-1</sup>**

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié, dans notre cas le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, contenant un excès d'électrolyte support : TBA PF<sub>6</sub> (10<sup>-1</sup> M).

### II.1. Résultats :

Cette étude électrochimique a permis d'enregistrer des voltammogrammes présentant **4** vagues à 1 électron de chacune.

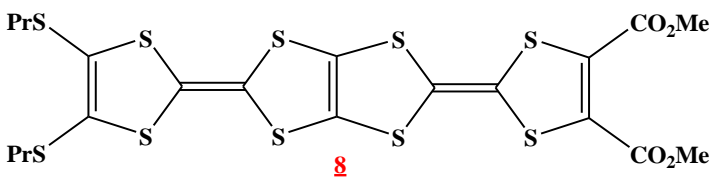
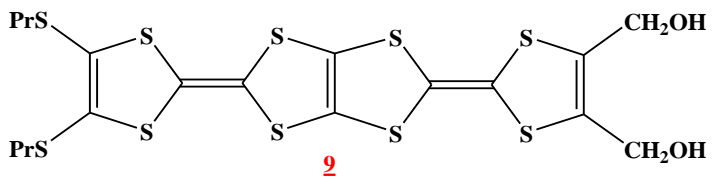
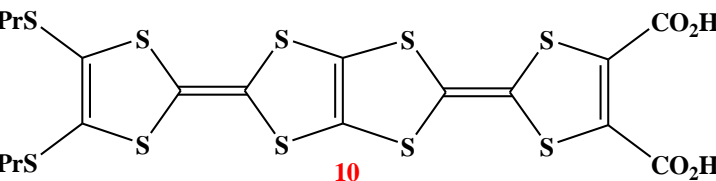
Le voltammogramme de TTP **-diester** est représenté sur la figure ci-dessous.



**Figure III.4 :** voltammogramme de TTP diester

Les valeurs des potentiels d'oxydation  $E^1_{ox}$ ,  $E^2_{ox}$ ,  $E^3_{ox}$  et  $E^4_{ox}$  obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 :** Potentiel d'oxydation des TTP préparés

<i>Bi-TTF fusionné</i>	$E^1_{ox}$ (V)	$E^2_{ox}$ (V)	$E^3_{ox}$ (V)	$E^4_{ox}$ (V)
 <p style="text-align: center;"><b>8</b></p>	0,685	0,991	1,375	1,475
 <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	0,415	0,692	1,02	1,42
 <p style="text-align: center;"><b>10</b></p>	0,517	0,643	0,941	1,197

Comme prévu, le profil d'oxydation de tous les composés, observé par voltammétrie cyclique, montre quatre vagues d'oxydation réversibles à un électron de chacune. Ce type de voltammogramme est caractéristique du groupement TTP.

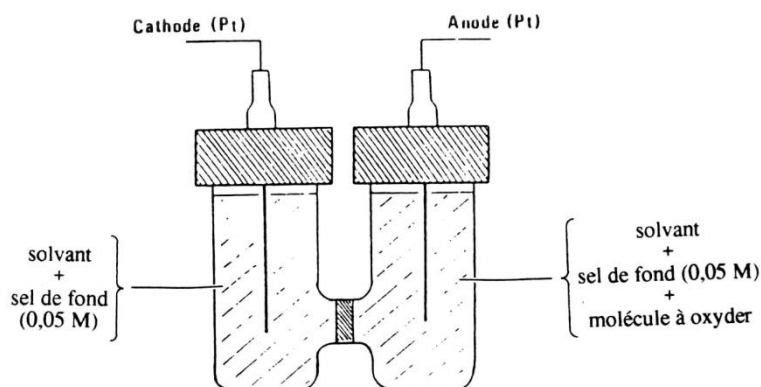
Concernant la valeur des potentiels redox, il faut noter ici l'influence de la nature des groupements fonctionnelles introduites sur l'unité TTP, ainsi dans cette série de bi-TTF, la présence du fonction ester et acide dans la molécule fait augmenter les premiers potentiels d'oxydation de plus de 100 mv par rapport à la molécule qui porte la fonction alcool. Ce résultat est cohérent avec la nature électrodonneur du groupement OH et celle électroattracteur des groupements acide et ester.

### III. Essai de préparation d'un SIR :

Le bas potentiel d'oxydation de donneur TTP-dialcool (**0,415 v**), nous a encouragés de préparer un matériau de type SIR à base de ce donneur.

Pour cela, nous avons utilisé la voie électrochimique à courant constant reconnue plus favorable à la formation de monocristaux indispensables pour une étude structurale et des mesures intrinsèques de conductivité.

Dans ce cas le donneur  $\pi$  est oxydé en solution sur une électrode fixe en présence d'un sel d'ammonium quaternaire qui fournit l'anion nécessaire en utilisant une cellule en forme de U dont les deux compartiments sont séparés par un verre fritté et équipés, chacun, d'une électrode en platine (**Figure III.5**).



**Figure III.5:** Cellule d'électrosynthèse .

L'électrosynthèse de notre sel a été réalisée, à température ambiante, en utilisant 15 mg de donneur TTP di-alcool dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**III.1 .Résultat obtenu :**

**Tableau III.II:** le SIR obtenu à partir de donneur TTP-dialcool

Donneur	Anion	Solvant	Résultats
<p style="text-align: center;"><b><u>TTP-dialcool</u></b></p>	PF <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Poudre verte

Le matériau obtenu comme un dépôt sur l'électrode sous forme d'une poudre verte des tentatives de recristallisation et des études spectroscopiques de ce matériau seront réalisé ultérieurement.

**Les références**

- (1). V. Khodorkovsky, O. Neilands, Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés, *J. Mol. Electron.*, 1989, 5, 33
- (2). D.L.Lichtenberg, R.J. Johnston, K. Hinkelmann, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3302
- (3). J.Y. Becher, J. Bernstein, A. Allern, H. Gershtenman, H. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.*, 1955, 5, 1557
- (4).Thèse magister T.Siham .2013

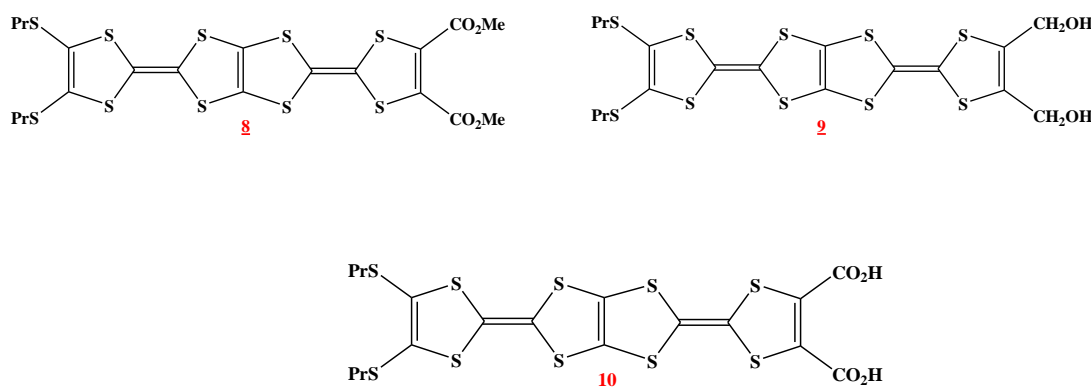
# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Ce travail de mémoire de master s'est développé sur la thématique de l'équipe 3 de laboratoire des matériaux organique et hétérochimie et qui porte essentiellement sur le développement des molécules dérivées de tétrathiapentalène (TTP).

Après une étude bibliographique des critères électroniques et structuraux favorables à la formation de matériaux à propriétés électrique ; nous avons sélectionné puis synthétisé une série des précurseurs dérivés de TTP dont les caractéristiques semblaient pouvoir permettre l'accès aux propriétés physiques visées dans les solides résultants :

↳ La série concerne des nouveaux donneurs de TTP à ligand fonctionnalisé de type bi-ester, bi-alcool et bi-acide, susceptibles de favoriser des interactions et des assemblages bidimensionnels dans les matériaux résultants **schéma 1**



**Schéma 1** : moléculs cibles

Pour accéder à ces moléculs cibles, nous décrivons dans le chapitre II, la synthèse des précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie en utilisant les réactions de couplage croisé et déprotection-alkylation. Ces précurseurs sont obtenus avec de très bons rendements.

Nous présentons ensuite, la synthèse de nos nouvelles moléculs selon la séquence réactionnelle décrite sur le schéma ci-dessous :



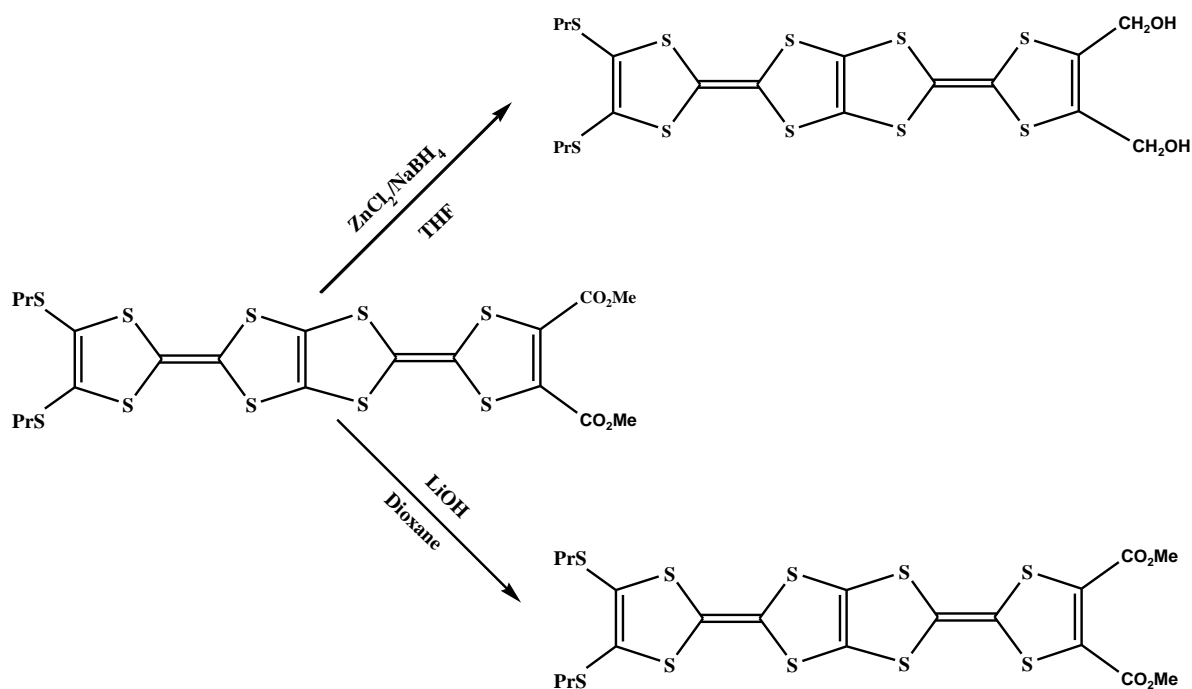


Schéma 2 : synthèse des molécules cibles

Ces TTP obtenus avec des rendements allant de 50 à 61%, sont clairement identifiés par les techniques d'analyses usuelles : RMN<sup>1</sup>H, de RMN <sup>13</sup>C et IR.

Le chapitre III, présente tout d'abord, une étude détaillée du caractère donneur de ces nouvelles molécules. Cette étude nous a indiqué que les nouveaux composés synthétisés sont bien des dérivés de tétrathiapentalène par la présence de quatre vagues d'oxydation réversibles typique de groupement TTP. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature (électro attracteurs et électro donneur) des différentes fonctions introduites sur l'unité TTP.

Un essai de préparation d'un SIR, est mené et a conduit à la formation d'un dépôt sur l'électrode sous forme d'une poudre verte.

Enfin, les perspectives qui dérivent de ce travail visent essentiellement à élargir le nombre des matériaux synthétisés d'une part et portent d'autre part sur la recherche d'autres conditions de synthèse de ces matériaux pour permettre l'accès à de monocristaux de qualité.

# **Partie expérimentale**

## *Techniques d'analyse*

### Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker (400 MHz).

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré: DMSO. Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, qt : quintuplet, m : multiplet. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz.

### Spectrométrie infra-rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Spectrum à l'université d'OUM Elbouaghi.

### Chromatographies

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice 60 A C-C 70-200 $\mu\text{m}$ .

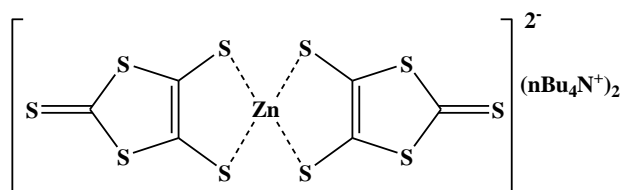
Points de fusion : Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

### Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostat PGZ MODEL 301.

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

**1**

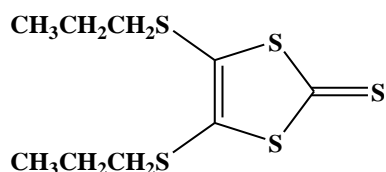


Poudre bordeaux  
MM = 942,4 g/mol  
Pf = 173° C

A 200 ml de CS<sub>2</sub> sont ajoutés sous atmosphère d'azote, 23 g (1mole) de sodium coupé en petits morceaux suivis de 200 ml de DMF au goutte à goutte lent 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 600 ml de méthanol et 300 ml d'eau. Ensuite, 26 g de ZnCl<sub>2</sub> dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque 28% et 450 ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin, l'addition d'une solution de 53 g de nBu<sub>4</sub>NBr dans 250 ml d'eau, selon une goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc **I**. Après filtration et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol et l'éther, le composé **I** est obtenu sous forme de poudre pourpre avec 72% de rendement (84,84 g).

***4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione***

**2**

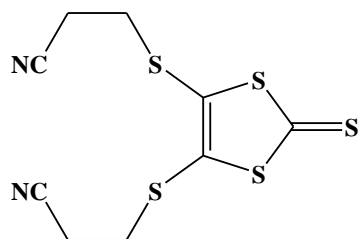


*Huile rouge*  
C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>S<sub>5</sub>

A une solution de complexe de zinc 9,44 g (10,01mmol) dans 150 ml d'acétonitrile est ajouté 10 ml de bromopropane. Le mélange est porté à reflux dans un bain d'huile pendant **4** heures puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur frité. Le filtrat vert, extrait avec le dichlorométhane. Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane comme éluant, le composé **3** est obtenu sous forme d'une huile verdâtre avec rendement 92% (5,23 g)

**4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione**

**3**



*Aiguilles jaunes*

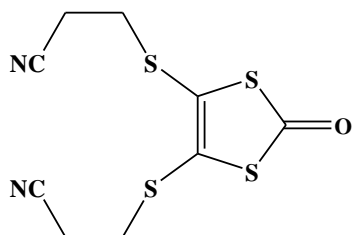
$C_9H_8N_2S_5$

*Pf* : 83°C

A une solution de 28,41 g (30,15mmole) de complexe zincique **1** dans 362 ml d'acétonitrile est ajouté 10 ml (12 mmole) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est alors porté à reflux pendant 1 heure puis ensuite, après le retour à température ambiante, filtré sur fritté. Le filtrat brun-jaune est alors concentré et le produit résultant, solubilisé dans  $CH_2Cl_2$ , est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur  $MgSO_4$ . Après évaporation de la moitié du solvant, l'ajout d'hexane permet d'obtenir le composé **3** sous forme d'aiguilles jaunes avec % de rendement (g).

**4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one**

**4**



*Cristaux beiges*

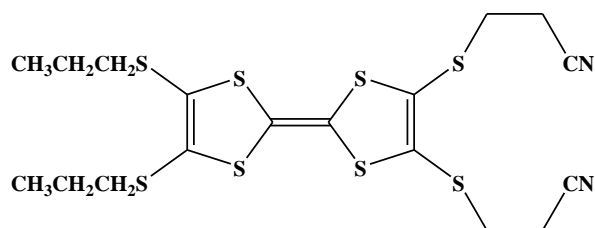
$C_9H_8ON_2S_4$

*Pf* : 84-85°C

Un mélange de 16,5 g (54,20 mmole) de thione **2** et de 44,83 g (140,7mmole) d'acétate mercurique dans  $CHCl_3/AcOH$  (3/1 : 440 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 **4** à 61% (9,6 g) sous forme de cristaux beiges.

**2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(propylthio) tétrathiafulvalène**

**5**



*Poudre orangée*

$C_{18}H_{22}S_8N_2$

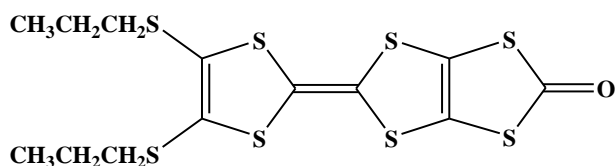
*Pf* : 99°C

Une solution de 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione **4** 1g (4,05mmole) et de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 1g (3,46 mmole) dans 6 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 100°C pendant 90 minutes sous atmosphère d'azote.

Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le brut obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour conduire, après recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane, au produit désiré qui est sous forme d'une poudre orangée avec un rendement de 47% (2,74g).

### 4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiole-2-one tétrthiafulvalène

6

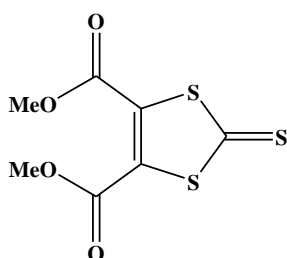


Poudre rouge foncée  
cristalline  
C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>8</sub>  
Pf: 122°C

A une solution de 0,73 g (1,40 mmole) de **5** dans 22,92 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1/3), on additionne sous atmosphère d'azote goutte à goutte 8 éq de MeONa, après 2h on ajoute g (1,39 mmole, 1,02 éq) de ZnCl<sub>2</sub>. Après 20 min on ajoute 0,54g (1,67 mmole, 1,2 éq) de nBu<sub>4</sub>NBr, l'agitation est maintenue pendant une heure à température ambiante. Après évaporation de solvant, le résidu est repris dans 38 ml de THF anhydre, le mélange est porté à -70°C avant d'ajouter 1,12 g (2,7 éq) de triphosgène, Le mélange est laissé revenir à température ambiante puis maintenu sous agitation pendant une nuit. Le mélange est concentré à 1/2, une grande quantité de MeOH est ajouté. Le précipité formé est filtré puis recristallisé dans (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) pour donner de poudre rouge foncée cristalline avec un rendement 85%.

### 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-thione

7

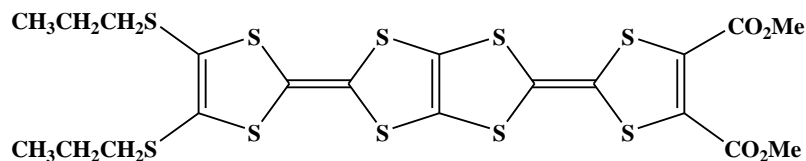


Cristaux jaunes  
C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
Pf: 86-88°C

On porte à reflux pendant 4h30, sous N<sub>2</sub>, un mélange de 15 g (0,11 mmole, 1éq.) d'éthylène trithiocarbonate, de 17,17 ml (0,12 mmole, 1,09 éq.) d'acétylènedicarboxylate de diméthyle et 10 ml de toluène. Après retour à température ambiante, le solide cristallisé est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane : 1/4) puis recristallisé dans l'éther pour fournir 24,68 g (Rdt = 85%) de cristaux jaunes.

2-[4,5-bis(méthoxy-carbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène

8



Poudre marron cristallin

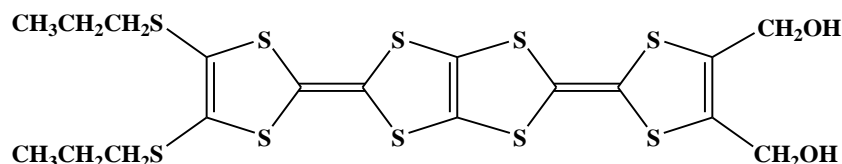
$C_{20}H_{20}O_4S_{10}$   
Pf : 176°C

Une suspension de 0,8 g (1,81 mmole) de dithiolone -TTF **6** et 0,8 g (2 éq, 3,2mmole) de dithiolethione **7** dans 6 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 100°C pendant 3 heures sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, une grande quantité de MeOH froide est ajoutée, le précipité formé est filtré, recristallisé dans THF / MeOH. Le composé dissymétrique est isolé sous forme de poudre marron cristallin avec un rendement de 51%.

$RMN^1H$  ( $CD_3SOCD_3$ ) ( $\delta$  ppm): 0,96(t,6H,CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) ;1,58(m,4H,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>);  
2,83(t,4H,SCH<sub>2</sub>);3,79(S,6H,CH<sub>3</sub>O).

2-[4,5-bis(hydroxyméthyl)-1,3-dithiole-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiole-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène

9



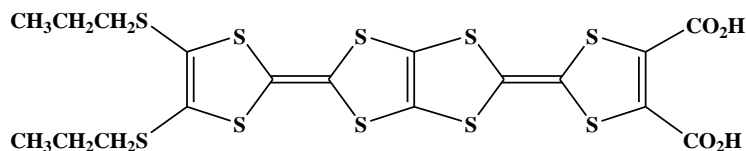
Poudre orange

$C_{20}H_{20}O_4S_{10}$   
Pf : 157 °C

Une solution de 0,3g (0,46mmole) de TTP- diester **8** dans 6 ml de THF anhydre est chauffée à reflux pendant 2h 30 sous atmosphère d'azote en présence de 0,14 g (2,2 éq ) de ZnCl<sub>2</sub> anhydre et 0,077 g (4,4 éq) de NaBH<sub>4</sub>. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C avant d'ajouter 9,77 ml d'AcOEt. Le milieu réactionnel est hydrolysé à l'aide de 12,21 ml d'une solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Après dilution par 2 ml de THF et 32,57 ml d'AcOEt, la phase aqueuse est séparée par décantation. Celle-ci est extraite par de l'AcOEt. Après acidification par une solution aqueuse d'HCl (1N). Les phases organiques sont rassemblées, lavées trois fois par une solution aqueuse diluée de NH<sub>4</sub>Cl, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et concentrées sous pression réduite. Après évaporation partielle des solvants, la solution est filtrée sur une colonne (éluant: AcOEt). Le dialcool est isolé sous forme d'une poudre orange (Rdt 50%).

***RMN<sup>1</sup>H*** (*CD*<sub>3</sub>*SOCD*<sub>3</sub>) (*δ ppm*): 0,96(t,6H,CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>);1,60(m,SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)  
2,82(t,4H,SCH<sub>2</sub>);4,24(d,CH<sub>2</sub>O), 5,5(t,2H,OH) ;

**2-[4,5-(hydroxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentane** **10:**



*Poudre marron foncé*

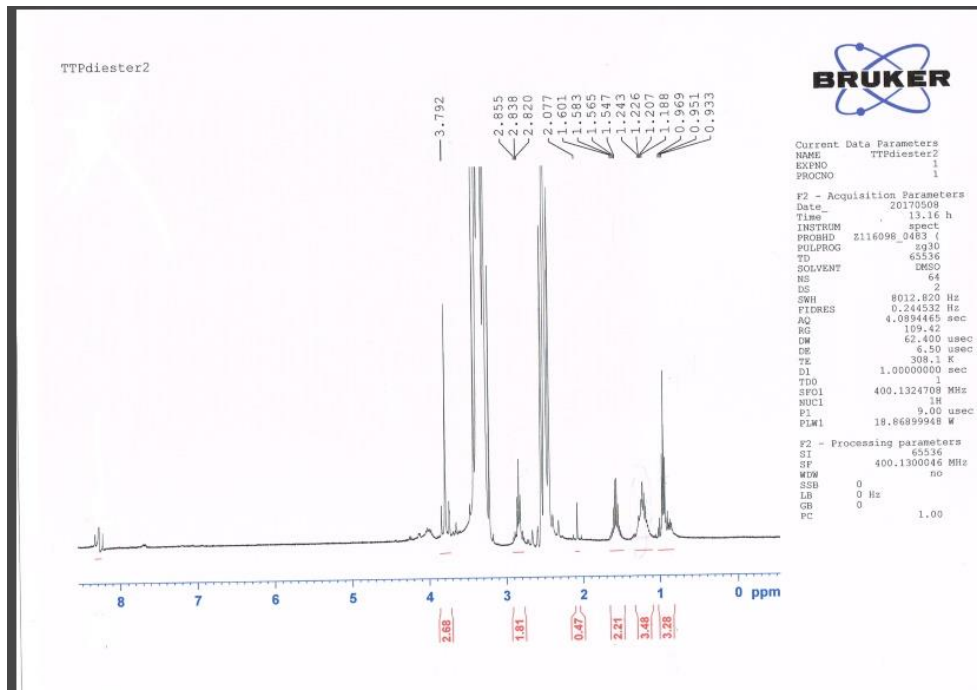
*C*<sub>20</sub>*H*<sub>20</sub>*O*<sub>4</sub>*S*<sub>10</sub>  
*Pf* : 245°C

A une solution de 0,1g (0,15 mmole, 1éq) de TTP-diester **8** dans 15,39 ml de 1,4-dioxane anhydre, et sous atmosphère d'azote est ajoutée au goutte à goutte une solution de 0,14 g ( mmole, 5 éq) de LiOH.H<sub>2</sub>O dans 3,1 ml d'eau. L'agitation est maintenu pendant 15h sous atmosphère d'azote à température ambiante, 20 ml d'HCl (2N) est ajoutée à la solution obtenu, le précipité formé est filtré et lavé à l'eau puis au MeOH et l'hexane pour fournir le TTP-diacide désiré avec un rendement de 62%.

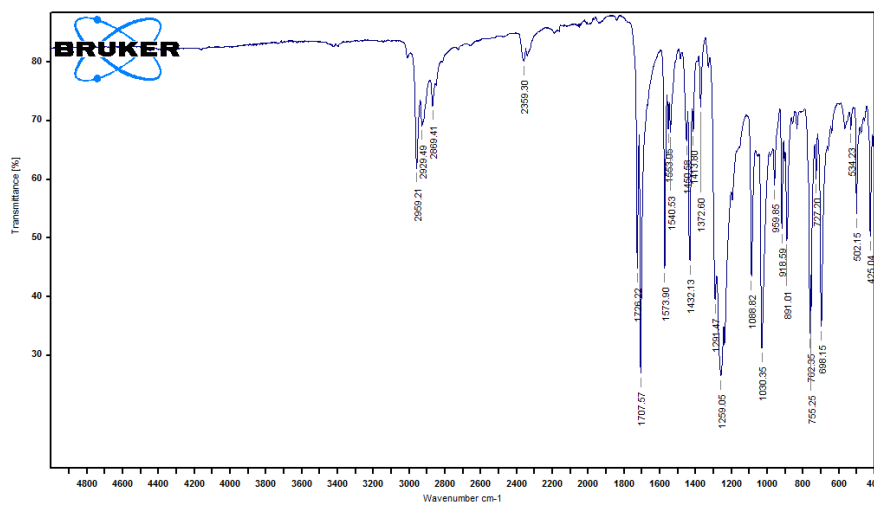
***RMN<sup>1</sup>H*** (*CD*<sub>3</sub>*SOCD*<sub>3</sub>) (*δ ppm*): 0,96(t,6H,CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) ;1,59(m,SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)  
2,84(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ,6,79(S,2H)



# **Annex**



Spectre RMN 1 H de TTP diester



Echantillon: TTP-IR

Spectre: TTP-IR.0 (dans C:\DATA\lhem\2017-05)

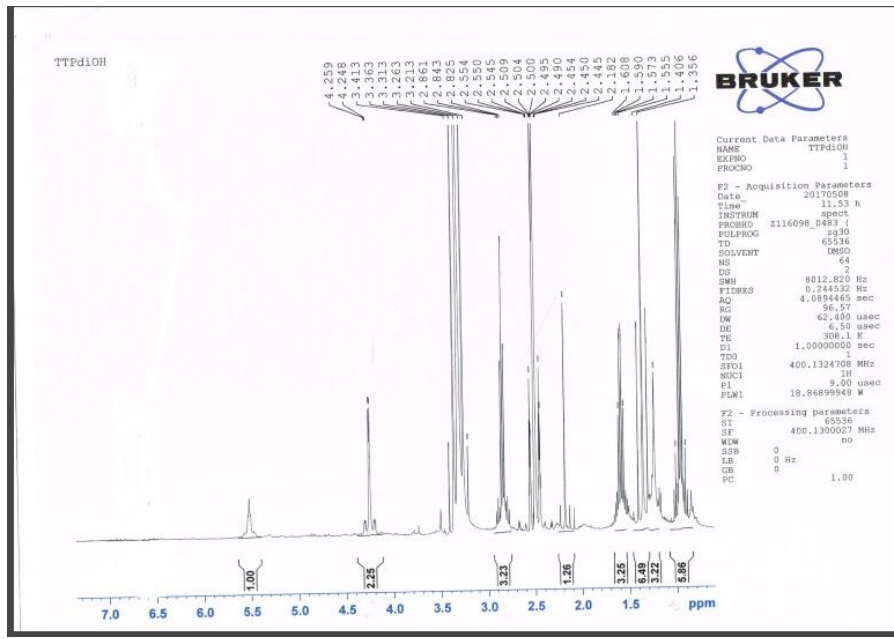
Mesuré le 07/05/2017 sur Vertex 70

Technique: Energie = 21000

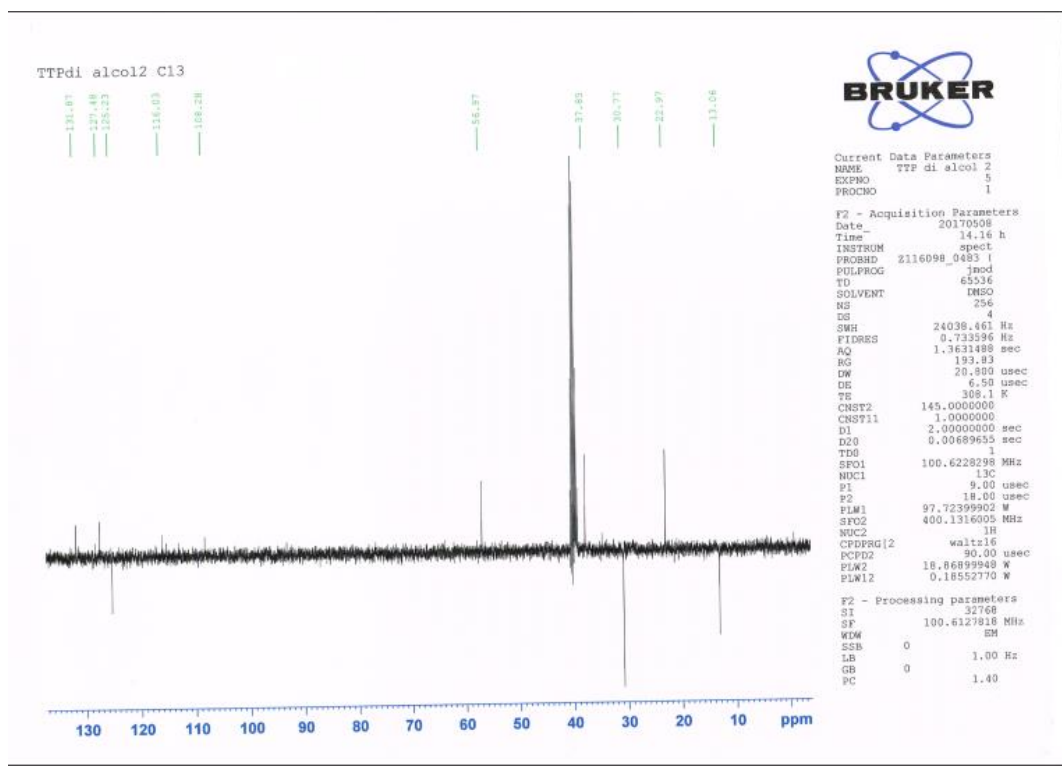
Résolution : 2 (20 Scans)

Opérateur:

Spectre IR de TTP-diester

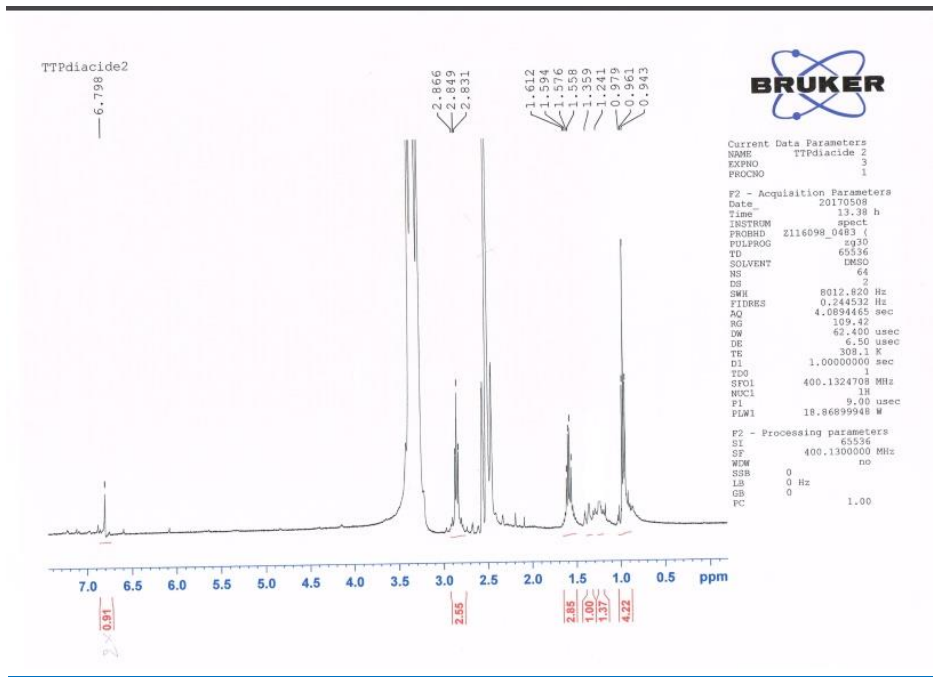


Spectre RMN1H DE TTP-dialcool

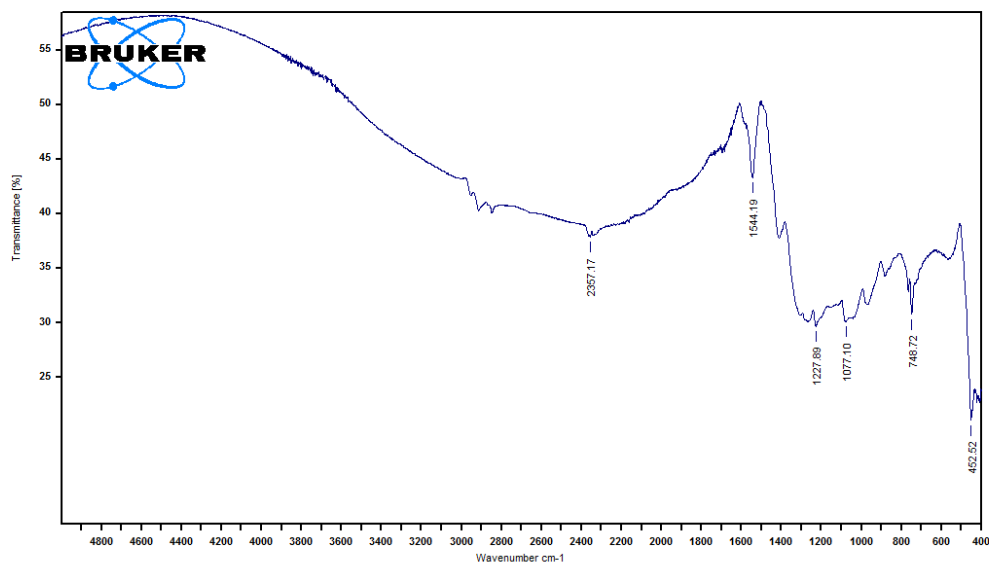


Spectre RMN 13C de TTP-dialcool





Spectre RMN<sup>1</sup>H de TTP-diacide



Echantillon: TTP 2-IR  
 Mesuré le 07/05/2017 sur Vertex 70  
 Résolution : 2 (20 Scans)

Spectre: TTP 2-IR.0 (dans C:\DATA\lhem\2017-05)  
 Technique: Energie = 21000  
 Opérateur

Spectre IR de TTP-diacide