

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
Département des Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique et matériau organique

Thème :

**Aménagement fonctionnel de
l'Ethylénedithiométhyltétrathiafuvalène**

Présenté par :

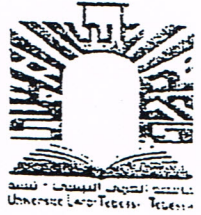
NACER Mohammed

Devant le jury :

ZITOUNI AMEL	M.C.A	Université de Tébessa	Président
GOUASMIA ABD ELKRIM	Prof	Université de Tébessa	Rapporteur
DOUIB HIET	M. A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 23 / 05 / 2017

Note : *A.D.T.W* Mention : *Trés Bien*



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : NACER Mohammed

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

N° de carte d'étudiant : 4022167

Année universitaire : 2019

Domaine : chimie organique et matières organiques

Filière : chimie

Spécialité : chimie organique

Intitulé du mémoire :

Aménagement fonctionnel de l'éthylène diène
methyl tétra thiofulvalène

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 : 12/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes frères et sœurs

A toute ma famille, proche ou éloignée

A tous mes amis

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je remercie ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral, leurs encouragements et leur patience durant les étapes difficiles de ce travail.

Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à Pr. GOUASMIA Abd El Krim d'avoir accepté d'encadrer ma recherche et de sa patience, et de m'avoir guidée dans la conduite de ce travail. Je le remercie pour la confiance qui a eue en moi en acceptant de diriger ce travail avec clairvoyance et humanité.

Je tiens également à remercier mademoiselle ZITOUNI Amel pour l'intérêt qui a accordé à mon travail en acceptant de l'examiner. Je le remercie beaucoup pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être le président de mon jury, je le remercie aussi pour ses remarques judicieuses et sa disponibilité.

Je dois remercier madame DOUIB Hiet d'avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi pour ses conseils et ses orientations tout au long de cette année.

Je remercie aussi Mme BOUGOESSA Sabrina et BOUMEDJOUT Mariem et Mr. BEN AHMAD Marzoug pour son support et son sourire réconfortant et son aide.

Je remercie tous les enseignants au cours de ce parcours sans oublier à remercier nos techniciens des laboratoires pour leurs efforts et leur patience : Mademoiselle hadjer, Wafa,, Hana et Monsieur Abd Elatif, Faouzi et Rafik. et abd elmadjide.

J'adresse un merci tout particulier à mes compagnons de travail - réalisant aussi leurs mémoires - pour l'entraide dans les moments difficiles : houssem boulaares, walid rabe, mohamede , amira , , chaima , , marwa, radia , , djamel , nidhal, wided , warda , , abdelghani seif eddine asma nadjette, sara.

Je remercie tous mes amis que j'aime tant : nasro , boudiaf, wahhab , khaled, moussa , ahmed, azize , oussama , tarek pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Merci à toutes les personnes qui ont accepté de m'aider dans la relecture et la correction de ce mémoire.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenue de près comme de loin, tout au long de cette année, qui se reconnaîtront.

Enfin, merci d'avance à ceux ou celles qui voudront bien me lire ou m'écouter et surtout m'aider à progresser.

الملخص

تحتل كيمياء المواد العضوية المشتقة من جزيئات رباعي الكبريت (TTF) مجالا واسعا و مزدهرا بجزيئاته ذات الهندسة الذكية من اجل اثناء مكتبة (TTF), بجزيئات واعدة فان المختص في الكيمياء العضوية ملزم بإجراء تغييرات هيكلية في هذا المنظور نقترح إجراء تعديلات هيكلية على المركبات الوسطية و الجزيئات النهائية , هذه التغييرات تكون بمثابة أداة فعالة من اجل إدخال وظائف مختلفة يمكنها ان تؤدي إلى صنع جزيئات ذات وظائف متعددة.

من اجل هذا المنهاج تم انتقاء مفاعل ذات ميزة تأكسدية مثل ثنائي أكسيد السيلينيوم , وذلك من اجل إدخال وظائف متعددة منها وظيفة الفورميل القادرة على إحداث بنيات جديدة تم استعمال طرق تصنيع من اجل تحضير هذه الأنظمة المعدلة.

من اجل صحة هذا المنهاج تم استعمال التقنيات الطيفية العادية لتحليل والإثبات.

Résumé

La chimie des matériaux organiques à base de TTFs est vaste et florissante de ses molécules à architecture ingénieuse. Pour enrichir la bibliothèque du TTF de nouvelles structures prometteuses, le chimiste organicien doit procéder à des aménagements structuraux.

Dans cette optique, nous proposons de faire des agencements structuraux sur les adduits et les molécules finales. Ces aménagements seront un outil efficace pour introduire une multitude de fonctions pouvant conduire à des ligands multifonctionnels.

Pour faire valoir cette démarche, nous avons sélectionné un réactif à potentialité oxydante avérée le dioxyde de sélénium (SeO_2) afin de produire la fonction formyle, et autres, susceptible d'engendrer de nouvelles structures. Les voies de synthèses les plus élaborées sont utilisées dans la confection des systèmes aménagés.

Afin de vérifier la validité de cette nouvelle démarche, les techniques spectroscopiques usuelles d'analyses et de caractérisations sont utilisées.

Summary

The chemistry of organic materials based on TTFs is vast and flourishing by its molecules with ingenious architecture. To enrich the TTF library with new promising structures the organic chemist must make structural adjustments.

In this perspective, we propose to make structural arrangements on adducts and final molecules. These arrangements will be an effective tool for introducing a multitude of functions which can lead to multifunctional ligands.

To demonstrate this approach, we have selected a reagent with a proven oxidative potential, selenium dioxide (SeO₂) in order to produce the formyl function, and the like, capable of generating new structures.

The most sophisticated synthesis routes are used in the production of managed systems. In order to verify the validity of this new approach, the usual spectroscopic techniques of analysis and characterization are used

Liste de figure

CHAPITRE I - PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS

Figure-1 : Structure de la molécule du tétrathiafulvalène.....	-01-
Figure -2 : Evolution de la conductivité du complexe TTF – TCNQ en fonction de la température.....	-03-
Figure-3 : Structure du Fullerène C ₆₀	-06-
Figure-4 : TTF « oligosanté ».....	-09-

CHAPITRE II -Synthèse et Caractérisation des molécules cibles

Figure-05 : Spectre IR du sel de phosphonium.....	-18-
Figure-06 : Spectre IR de la 2-sélénone.....	-19-
Figure-07 : Spectre IR de la méthylditholium.....	-24-
Figure-08 : Modifications de T. Higashi sur la phénanthroline.....	-25-
Figure-09 : Spectre IR du sel de 2-pipéridinium.....	-28-
Figure-10 : Spectre IR du produit d'oxydation.....	-29-
Figure-11 : Spectre IR du produit d'oxydation de la thione.....	-30-
Figure-12a : Spectre RMN IR du produit de bromation de la thione.....	-31-
Figure-12b : Spectre IR du produit de bromation de la thione.....	-32-
Figure-13 : Spectre IR de la thione diester.....	-33-
Figure-14 : Spectre IR de la thione monoester.....	-33-
Figure-15 : Spectre IR de la thione formylée.....	-34-
Figure-16 : Spectre IR de la MCES-TTF N1.....	-37-
Figure-17 : Spectre IR de l'EDTM-TTF.....	-38-
Figure-18 : Spectre RNM ¹ H de l'EDTM-TTF	-39-
Figure-19 : spectre IR du TTF final.....	-40-
Figure-20 : spectre RMN du TTF final.....	-41-
Figure -21 : Energies relatives de quelques types de transitions électroniques	-42-
Figure -22 : Spectre UV-Vis des adduits	-43-
Figure-23 : Spectre UV-Vis des TTFs	-44-
Figure -24 : Voltammétrie cyclique du composé MS03.....	-46-
Figure -25 : Voltammétriecyclique des composés MS1et MS2.....	-46-

Liste de tableau

CHAPITRE I - PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS

Tableau 1: Performances électriques des matériaux à base du TTF.....-04-

CHAPITRE II -Synthèse et Caractérisation des molécules cibles

Tableau 2 : Caractéristiques des composés 3, 4 et 5.....-17-

Tableau 3 : Caractéristiques des composés 9, 10 et 11 b-21-

Tableau 4 : Caractéristique du sel 4-5disubstitué-1,3-dithiole-2-thioxonium (ou 2-sélénoxonium).....-22-

Tableau 5 :Caractéristiques des composés de type 15 ,16.....-23-

Tableau 6 : Oxydation du sel d'iminium 2.....-27-

Tableau 7 : Classe de quelques différents solvants en fonction de leur constant diélectrique et de leur moment dipolaire.....-27-

Tableau 8 : Oxydation de la thione.....-29-

Tableau 9 : Bromation de la thione.....-30-

Tableau 11 : Formylation de la thione.....-35-

Tableau 12 : les valeurs des longueurs λ_{\max}-42-

Tableau 13: les potentiels d'oxydant mesurés par voltammétrie cyclique.....-44-

Liste de schéma

CHAPITRE I - PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS

Schéma 1	-01-
Schéma 2 : Structure du pérylène.....	-03-
Schéma 3 : Structure du TTF et du TCNQ.....	-03-
Schéma 4 : Réaction de complication.....	-05-
Schéma 5 : Réaction d'électro-cristallisation.....	-06-
Schéma 6 : Structure du [M (dmit) 2]-n.....	-06-
Schéma 7 : Structures des TXF.....	-07-
Schéma 8 : TTF à structures étendus.....	-08-
Schéma 9 : TTFs ayant subit des aménagements fonctionnels	-08-
Schéma 10 : Structure de la molécule Ethylènedithiométhyltétrathiafulvalène.....	-10-

CHAPITRE II -Synthèse et Caractérisation des molécules cibles

Schéma 11 : condensation de sels de dithiolium.....	-12-
Schéma12 : Condensation selon réaction de Wittig.....	-13-
Schéma 13 : Condensation selon réaction de Wittig-Horner.....	-13-
Schéma 14 : Condensation de chalcogénones.....	-14-
Schéma 15 : Aménagement fonctionnel sur la molécule pré finale.....	-14-
Schéma 16 : Aménagement fonctionnel sur les adduits du départ.....	-15-
Schéma 17 : Les deux stratégies présagées.....	-15-
Schéma 18 : Synthèse multi-étapes.....	-16-
Schéma 19 : Conversion de l'imminium en thione.....	-18-
Schéma 20 : Alkylation de la sélénone.....	-19-
Schéma 21 : Préparation du complexe zincique 9.....	-20-
Schéma 22 : Synthèse des thiones 10 et 11.....	-21-
Schéma 23 : Alkylation de la thione dicyanée et préparation de sel de phosphonium.....	-22-
Schéma 24 : Conversion de la thione en one et thione alkylée.....	-23-
Schéma 25 : Sites d'aménagement.....	-24-
Schéma 26 : Tentatives d'oxydation du méthyle en formyle.....	-26-
Schéma 27 : synthèse du 4-(métoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione	-32-

Schéma 28 : Synthèse du 4-hydroxyl-1,3dithiole-2-thione.....	33-
Schéma 29 : Synthèse du 4-formyl-1,3dithiole-2-thione.....	34-
Schéma 30 : Couplage type Wittig	36-
Schéma 31 : couplage croisé.....	37-
Schéma 32 : Réaction d'oxydation d'EDTM-TTF.....	38-
Schéma 33 : Réaction de déprotection-protection.....	39-

Listes des abréviations

A : Accepteur

BEDT-TTF: Bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

EDTM-TTF: éthylènedithiométhyl-tétrathiafulvalène

EDTF-TTF : éthylènedithioformyl-tétrathiafulvalène

DCNEM-TTF : Dicyanoéthiométhyl-tétrathiafulvalène

TCNE-TTF : tétracyanoéthio-tétrathiafulvalène

CTC : Complexes de transfert de charge

dmit : Dimercapto-1.3-dithiole-2-thione

D : Donneur

DMF : Diméthylformamide

ECS : Electrode au calomel saturé

EDT-TTF : Ethylènedithiotétrthiafulvalène

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

éq : équivalent

HOMO : Plus Haute Orbitale Moléculaire Occupe

Hz : Hertz

J : Constante de couplage

IR : Infra rouge

K : Kelvin

Me : Méthyle

ppm: Partie par million

PF : Point de fusion

Rdt : Rendement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SIR : Sels d'ions radicaux

SM : Spectrométrie de masse

Tc : Température critique

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TMTSF :Tétraméthyltétraselénafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

THF : Tétrahydrofurane

DCM : dichlorométhane

H : hexane

S : Siemens

ρ : Taux de transfert de charge

σ : Conductivité électrique

Ω : Ohm

δ : Déplacement chimique

AIBN : L'azobisisobutyronitrile

LDA : Diisopropylamidure de lithium

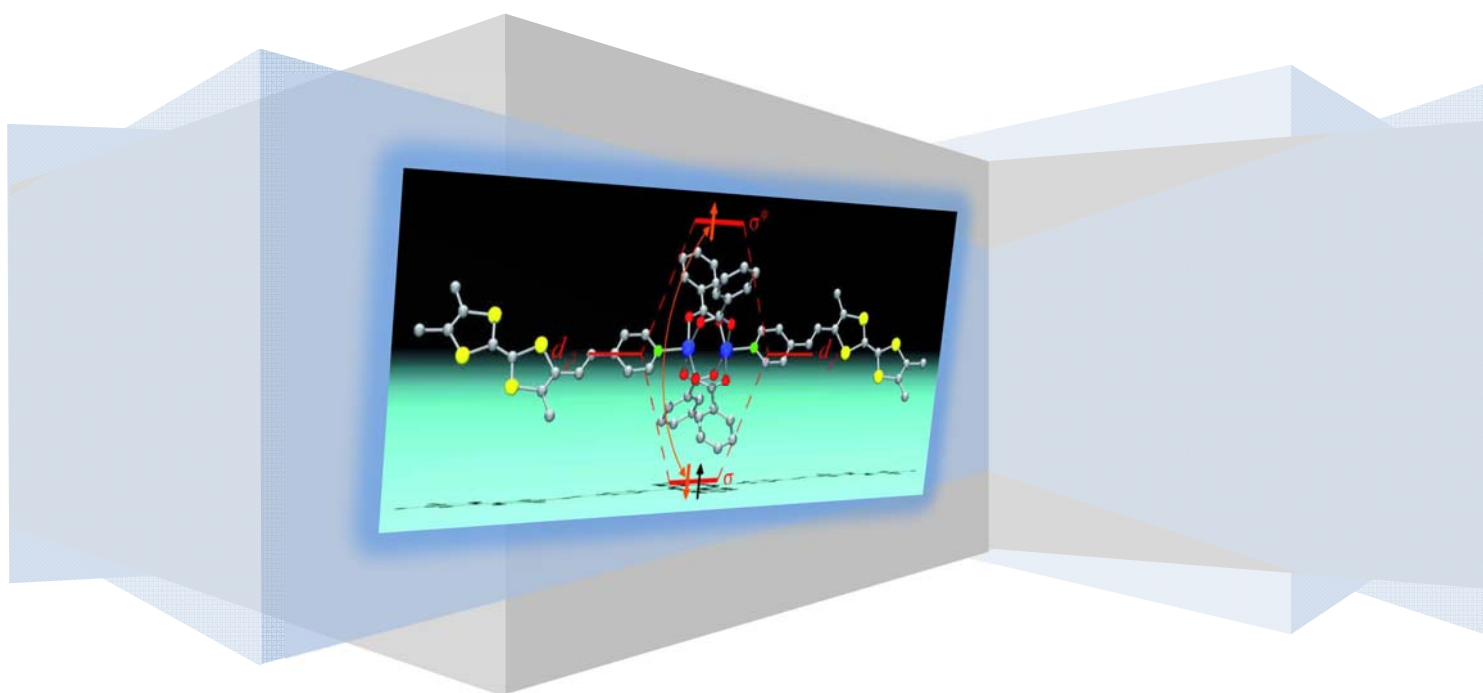
LUMO : Plus Basse Orbitale Moléculaire vacante

Sommaire

	Résumé	
	Liste des figures	
	Liste de schéma	
	Liste des abréviations	
	Introduction général	
I	Le TétraThiaFulvalène.....	02
I-1	Généralités.....	02
I-2	Les applications du motif TTF	03
II	Présentation des Matériaux Organiques Conducteurs.....	03
II-1	Généralité.....	03
II-2	Les matériaux organiques cristallins	04
II-2-a	Les complexes de transfert de charge (C.T.C).....	06
II-2-b	Les sels d'ions radicaux (SIR): $D_n X_m$	06
III	Les Modifications Réalisées Autour du Squelette TTF.....	08
III-1	Introduction d'hétéroatomes à l'intérieur et/ ou à l'extérieur du TTF.....	08
III-2	Fonctionnalisation à la périphérie du TTF.....	09
III-2-a	Introduction d'un système conjugué entre les hétérocycles 1,3- dithiole du TTF.	09
III-2-b	Introduction de groupements fonctionnels sur le noyau TTF.....	09
III-2-c	Les TTF « oligosantés ».....	10
IV	Présentation de nos molécules.....	11
VIII-	Les Différentes Méthodes de Synthèse du Tétrathiafulvalène.....	12
1-	Condensation des Sels de 1,3-dithiolium	12
2-	Réaction de type Wittig.....	12
3-	Réaction de type Wittig-Horner:	13
4-	Méthode de couplage croisé	13
IX-	Etude retro-synthétique	14
1-	Première voie de synthèse	14
2-	Deuxième voie de synthèse	15
X-	Synthèse de Précurseurs.....	16
1-	Synthèse du 2-pipéridino-4-méthyl 1,3-dithiole <u>3</u> , d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium <u>4</u> et de l'hexafluoro phosphate de 2-triphénylphosphonium-4-méthyl-1,3-dithiole <u>5</u>	16
2-	Synthèse de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-thione : <u>6</u>	18
3-	Synthèse de tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-méthylsélénonium <u>8</u>	19
4-	Synthèse de tétraéthylamonium bis (2-thioxo1,3-dithiol-4,5-dithiolate) de zinc <u>9</u>	20
5-	Synthèse de 4,5-éthylène dithio-2-thioxo-1,3-dithiole <u>11</u>	20
6-	Synthèse de tétrafluoroborate 4,5-bis (cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiolium <u>12</u> et l'hexafluorophosphate de 4,5-bis (cyanoéthylthio)-2-triphényl phosphonium <u>14</u>	21
7-	Synthèse de tétrafluoroborate 4,5-éthylènedithio-2-méthylthio-1,3-dithiolium	

	<u>16</u>	22
XI-	Essais d'aménagements fonctionnels des adduits primaires.....	24
1-	Essais d'oxydation du groupe méthyle par l'oxyde de sélénium.....	24
1-A-	Mécanisme d'oxydation d'un méthyle allylique par l'oxyde de sélénium.....	25
1-B-	Oxydation de l'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-ylidènepipéridinium.....	26
1-C-	Caractérisation du produit résultant de l'oxydation par spectroscopie infra rouge.....	28
1-D-	Oxydation de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-thione.....	29
2-	Essais de bromation du groupe méthyle de la thione.....	31
2-A-	Bromation avec le bromosuccinimide sous l'action la lumière.....	31
2-B-	Bromation avec le bromosuccinimide sous l'action l'AIBN.....	31
3-	Essais de formylation du groupe monoester via une fonction alcool.....	32
3-A	-Synthèse du 4-méthoxycarbonyl-1,3-dithiol-2-thione	32
3-B-	Synthèse du 4-hydroxyméthyl-1,3-dithiol-2-thione.....	33
3-C-	Synthèse du 4-formyl-1,3-dithiol-2-thione	34
XII-	Synthèse de tétrathiafulvalènes cibles.....	35
1-	Synthèse de 2-méthyl-6,7-bis (2-cyanoéthylsulfanyl)tétrathiavulalène	35
2-	Synthèse de 4-méthyléthylènedithiotétrathiafulvalène MEDT-TTF	36
Voie 1	Couplage directe.....	36
Voie 2	Déprotection-protection.....	37
XIV	Essais d'aménagements fonctionnels de la molécule pré finale.....	39
XV-	Spectroscopie UV-visible.....	40
1-	Les différents types de transitions électroniques.....	41
2-	Caractérisation spectroscopique Uv-visible de deux adduits différemment substitués.....	41
3-	Caractérisation spectroscopique Uv-visible des trois TTFs.....	43
XVI	Etude électrochimique des donneurs π par voltammétrie cyclique	44
XVII	Partie expérimentale	47

Introduction générale





INTRODUCTION GENERALE

La matière organique est connue comme un isolant électrique à température ambiante ; sa conductivité électrique oscille entre 10^{-9} - 10^{-14} S. Un des domaines de recherche, le plus excitant et stimulant, pour le chimiste organicien est aujourd'hui le développement de nouveaux matériaux organiques ayant des propriétés électriques, magnétiques et / ou optiques intéressantes.

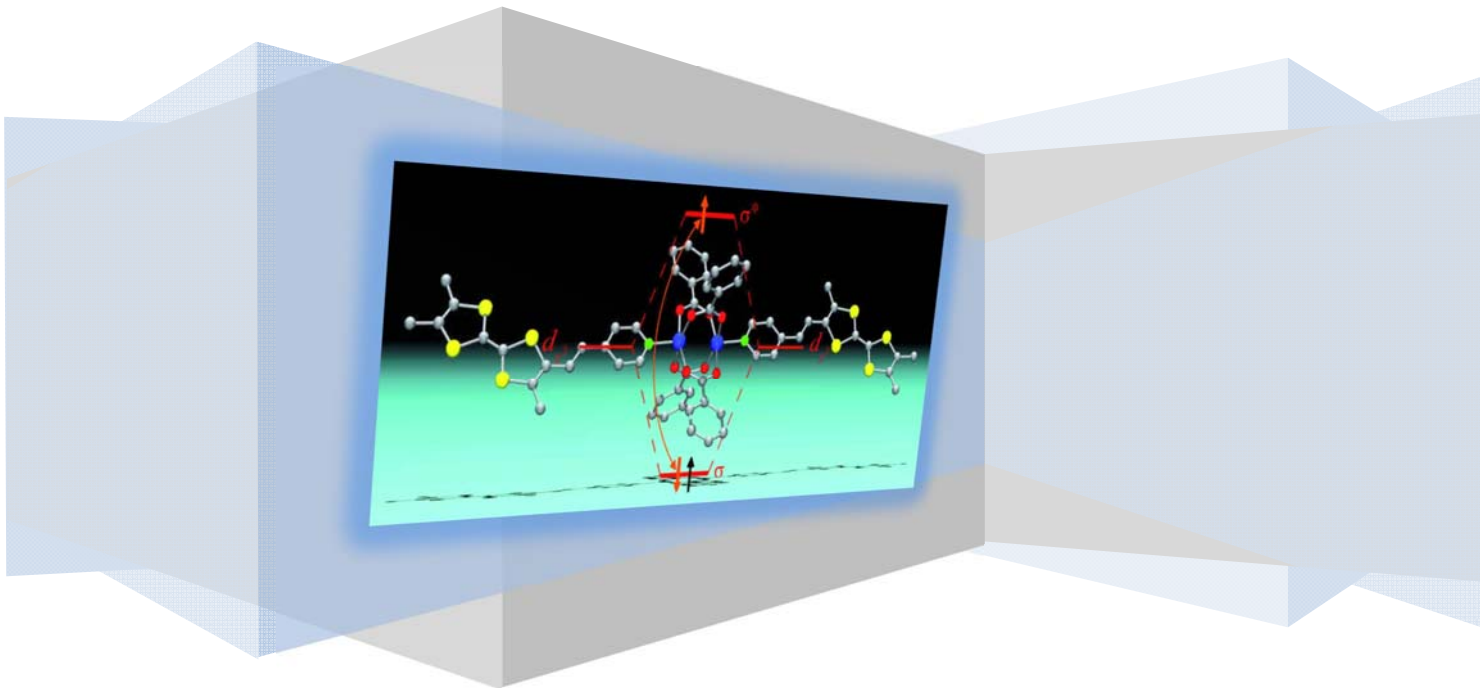
La possibilité que les solides organiques puissent présenter les caractéristiques d'un métal a été suggérée depuis plus d'un siècle, et la recherche au cours des quatre dernières décennies en particulier a donné lieu à quatre classes de «métaux organiques» : les complexes de transferts de charge (CTC), les sels d'ions radicaux (SIR), les espèces organométalliques et les polymères conjugués.

La pierre angulaire de ces métaux organiques est la molécule « *tétrathiafulvalène* ». Ces matériaux organiques à base du TTF se sont développés et ont vu leur importance confirmée par l'attribution en 2000 du prix Nobel de chimie à Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour la découverte et le développement de polymères conducteurs.

La mise en valeur de la molécule mère « *TTF* » a conduit à la recherche de nouveaux donneurs par la synthèse et la fonctionnalisation du cœur TTF. Cela passe inévitablement par son aménagement fonctionnel, ce qui aboutira à l'obtention de nouvelles entités moléculaires caractérisées par une variabilité structurelle infinie.

C'est dans cette perspective que s'inscrivent les travaux réalisés au cours de ce mémoire. La première partie de ce travail a été consacrée à des rappels bibliographiques sur les matériaux organiques pour pouvoir expliquer le choix de nos molécules cibles. La deuxième traite des essais d'aménagements structurels longs et délicats sur les adduits primaires et les molécules finales nécessaires à l'obtention des TTF fonctionnalisés aménagés.

Chapitre I



I-Le TétrathiaFulvalène :

1-Généralités :

La molécule du tétrathiafulvalène (TTF) qui est le socle des matériaux organiques a été synthétisé en 1972. C'est un système plan formé de deux cycles contenant des atomes de soufre et de carbone, lié par une double liaison.

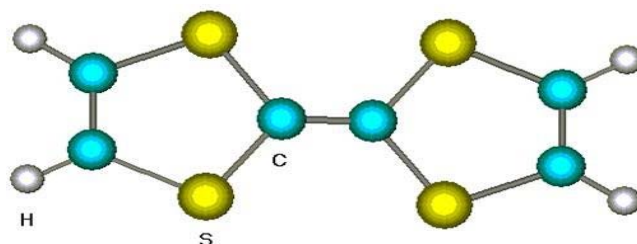


Figure.1 : Structure de la molécule du tétrathiafulvalène

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique de formule brute $C_6H_4S_4$, sa masse moléculaire est de 204,36 g/mol avec un point de fusion de 120-123 °C. Il se présente sous forme de poudre ou de cristaux de couleur orange. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acétonitrile, et autres solvants organiques comme le chloroforme, l'éthanol et le benzène. Il est chimiquement stable, ne réagit pas avec des acides et les bases, mais il réagit avec l'oxygène de l'air.

On peut le nommer différemment comme : 2,2'-bi-1,3-dithiol ; 2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) ou 1,4,5,8- tétrahydro-1,4,5,8-tétrathiafulvalène.

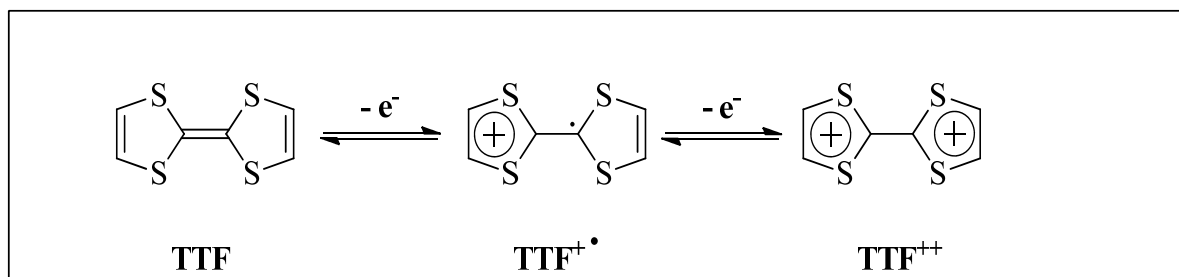
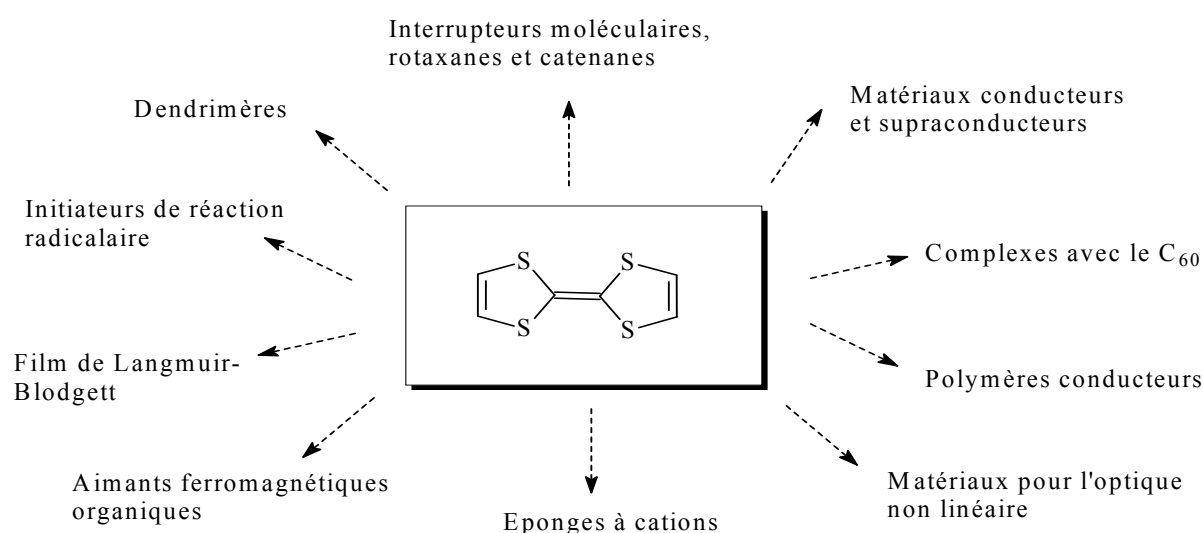


Schéma 01 : oxydation de la molécule de TTF.

2-Les applications du motif TTF :

Le tétrathiafulvalène (TTF) a reçu beaucoup d'intérêt du à sa capacité de céder des électrons, d'où une application très variée en chimie moderne des sciences des matériaux. Il peut être utilisé comme, entre autre, un composant des macrocycles, des métaux moléculaires, des conducteurs organiques, des supraconducteurs à basse température, un catalyseur dans les réactions de polymérisation, des drogues intéressantes potentielles dans la thérapie de cancer,...

En voici quelques unes des applications présentées sur le diagramme suivant ^[2]:



II-Présentation des Matériaux Organiques Conducteurs.

1- Généralité

La découverte étonnante en 1954^[1-3] du caractère conducteur du premier composé organique, le Bromure de pérylène ($\sigma_{RT} = 0,1S.cm^{-1}$), a projeté la chimie organique dans le domaine des sciences des matériaux conducteurs. Depuis, une course s'installa dans le but d'obtenir des résultats plus concurrentiels dans ce domaine.

Après cette découverte, la recherche dans ce domaine se focalise essentiellement sur la synthèse de nouveaux matériaux issus de dérivés de type TTF.

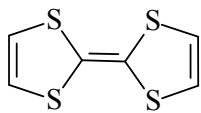
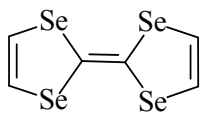
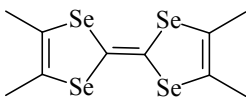
En effet, suite à des aménagements fonctionnels faites sur la molécule mère du TTF, la communauté scientifique avait vu naître en 1980 le premier supraconducteur organique : le sel d'ions radical (TMTSF) PF₆^[12,13] avec une température critique $T_c = 0,9$ K sous une pression de 12 K bar.

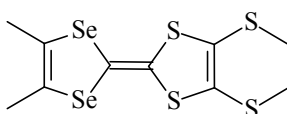
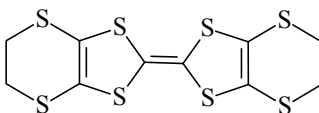
L'incontestable challenge, reste jusqu'à présent l'obtention de nouvelles molécules ayant des températures critiques plus élevées.

2- Les matériaux organiques cristallins :

Un des matériaux les plus exploités dans le domaine des métaux organiques est celui des matériaux organiques cristallins. Ces matériaux ont connu une évolution fulgurante à travers le temps. Nous présentons dans le tableau suivant les principales découvertes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type complexes de transfert de charge et sels d'ions radicaux issus de TTF.

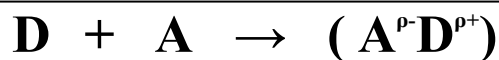
Tableau 1: Performances électriques des matériaux à base du TTF

Donneur- π	Matériaux : CTC ou SIR
	1973 TTF-TCNQ ^[07] Premier métal organique: $\sigma_{RT}=500$ S.cm ⁻¹ ; $T_{M-I}=58$ K
	1974 TSF-TCNQ ^[09] État métallique stabilisé au dessous de 28 K
	1980 (TMTSF) ₂ PF ₆ ^[08] Premier supraconducteur organique sous pression:12kbar; $T_c=0,9$ S.cm ⁻¹
	1981 (TMTSF) ₂ ClO ₄ ^[10]

	Premier supraconducteur organique à pression atmosphérique : Tc = 1,4 K
	1987 (DMET) ₂ AuCl ₂ ^[11] Premier supraconducteur organique obtenu à partir d'un TTF dissymétrique : Tc = 0,83 K
	1983 (BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ ^[12] Premier supraconducteur organique sous pression : 4,5 kbar ; Tc = 2K obtenu à partir d'un BEDTTTF
	1990 (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl ^[13] Record actuel sous pression : 0,3 kbar (Tc =12,8K) (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br ^[14] Record actuel sous pression atmosphérique (Tc =11,6K).

a- Les complexes de transfert de charge (C.T.C) :

Le processus chimique qui consiste à transférer directement les électrons entre un donneur riche en électrons π comme le TTF et un accepteur d'électrons tel que le TCNQ peut conduire à la formation de complexes à transfert de charge stable, suivant la réaction suivante.



CTC

(p est appelé degré de transfert de charge)

Schéma 4 : Réaction de complication

b- Les sels d'ions radicaux (SIR): $D_n X_m$:

Un autre procédé électrochimique, utilisant une réaction d'électrocrystallisation, peut aussi être utilisé pour conduire à de nouvelles entités stables associant un cation radical du motif donneur avec un contre ion, généralement inorganique, pour assurer la neutralité électrique du système, comme le montre l'équation suivante:

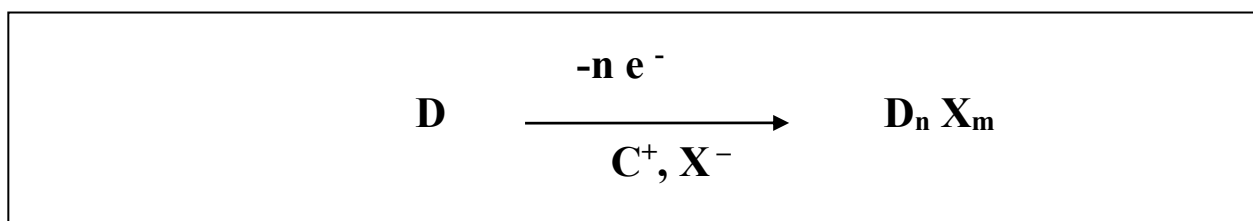


Schéma 5 : Réaction d'électro-cristallisation

En dehors de ces matériaux organiques classique, on trouve dans la littérature d'autres types de matériaux électriques les complexes dithiolènes de métaux de transitions de type $[M(dmit)_2]^{-2}$ (avec $M = Ni, Pd, \dots$), dont plusieurs sels sont supraconducteurs comme $Me_4 N [Ni(dmit)_2]_2$ ^[15] avec $T_c = 5$ K sous 7 K bar et $B-Me_4 N [Pd(dmit)_2]_2$ ^[16] avec $T_c = 6,2$ K sous 6,5 K bar. On peut mentionner aussi, les sels alcalins du fullerène supraconducteurs à des températures amplement plus élevées, comme le sel $Rb_x TL_y C_{60}$ ^[17] supraconducteur des 45 K.

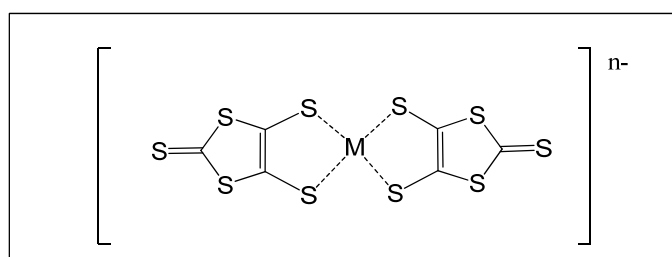


Schéma 6 : structure du $[M(dmit)_2]^{-n}$

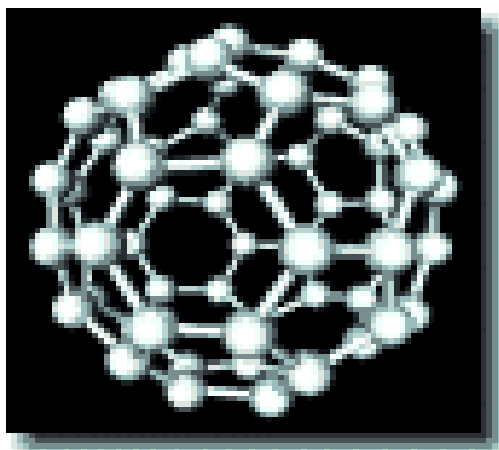


Figure 3: structure du Fullerène C₆₀

III- Les Modifications Réalisées Autour du Squelette TTF.

Pour augmenter les performances de la molécule du TTF, les chimistes organiciens ont procédé à divers aménagement fonctionnel sur la molécule mère. Ces modifications peuvent être opérées à l'intérieur et ou à l'extérieur par introduction de chalcogène et aussi par diverses fonctionnalisation à la périphérie du TTF.

1-Introduction d'hétéroatomes à l'intérieur et/ ou à l'extérieur du TTF.

L'incorporation de chalcogènes à la molécule du TTF est une pratique déjà ancienne est toujours d'actualité. Mais, les systèmes mixtes soufre-sélénium sont toujours développés dans les différents laboratoires de recherche. La présence de chalcogènes peuvent induire des interactions inter et intrachaines. Quelques donneurs- π typiques ^[18-19] sont représentés ci-dessous.

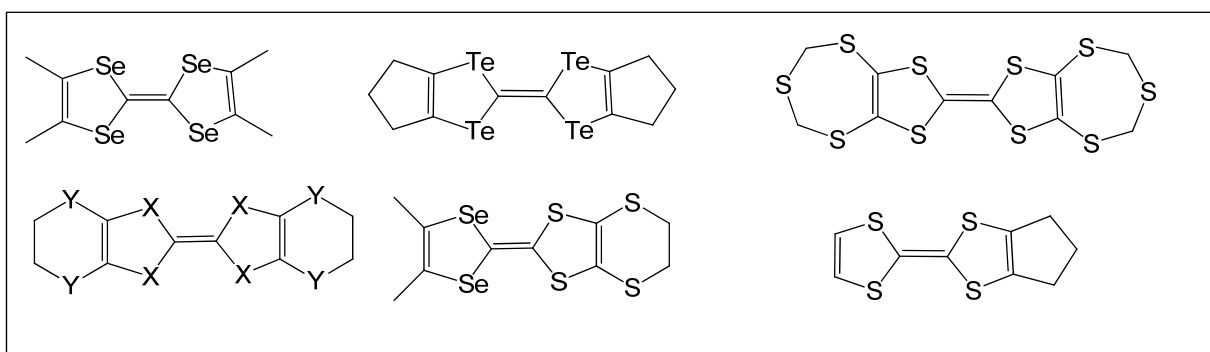


Schéma 7: structures des TXF

2-Fonctionnalisation à la périphérie du TTF

a- Introduction d'un système conjugué entre les hétérocycles 1,3- dithiole du TTF.

Cette récente stratégie qui connaît une activité soutenue, consiste à convertir la double liaison centrale du TTF par des entités conjuguées plus étalées.

Parmi les modifications apportées dans cette direction, on trouve l'insertion, entre les deux unités hétérocycliques du TTF, de système vinylogue^[20-21], de thiénylène vinylène ou d'espaces rigidifiés dérivés du p-quinodiméthane.

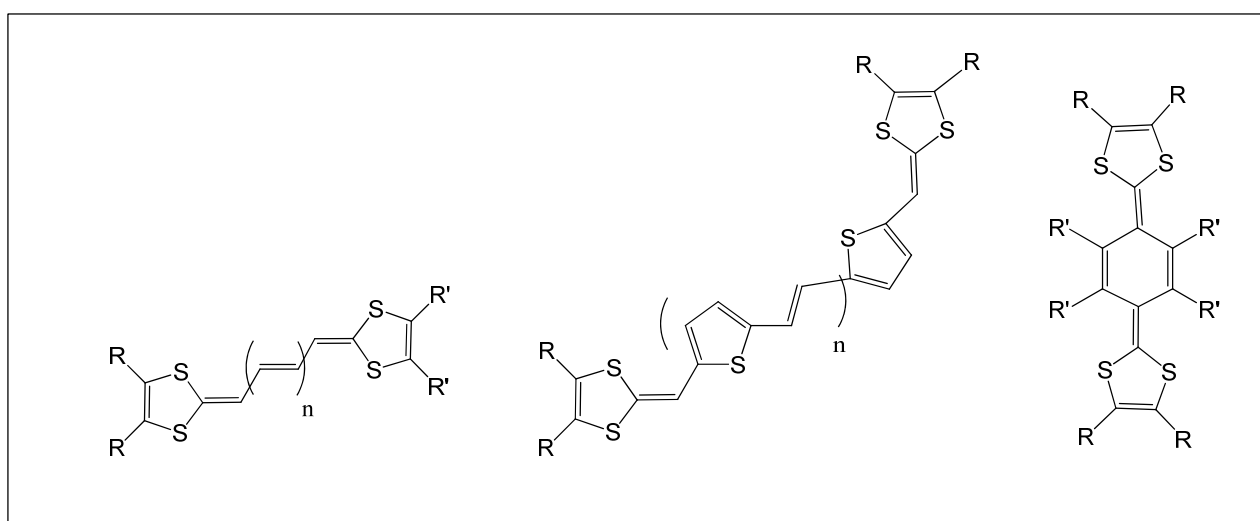


Schéma 8 : TTF à structures étendus

b- Introduction de groupements fonctionnels sur le noyau TTF.

Cette importante démarche vise plus particulièrement à introduire sur le donneur π des groupes fonctionnels susceptibles d'engendrer une extension spatiale de la molécule mère favorisant l'établissement des liaisons hydrogène inter-colonnes aidant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants^[22]. Il s'agit essentiellement de dérivés hydroxylés ou aminés^[23-24], mais également de fonctions amides ou thioamides^[25-26].

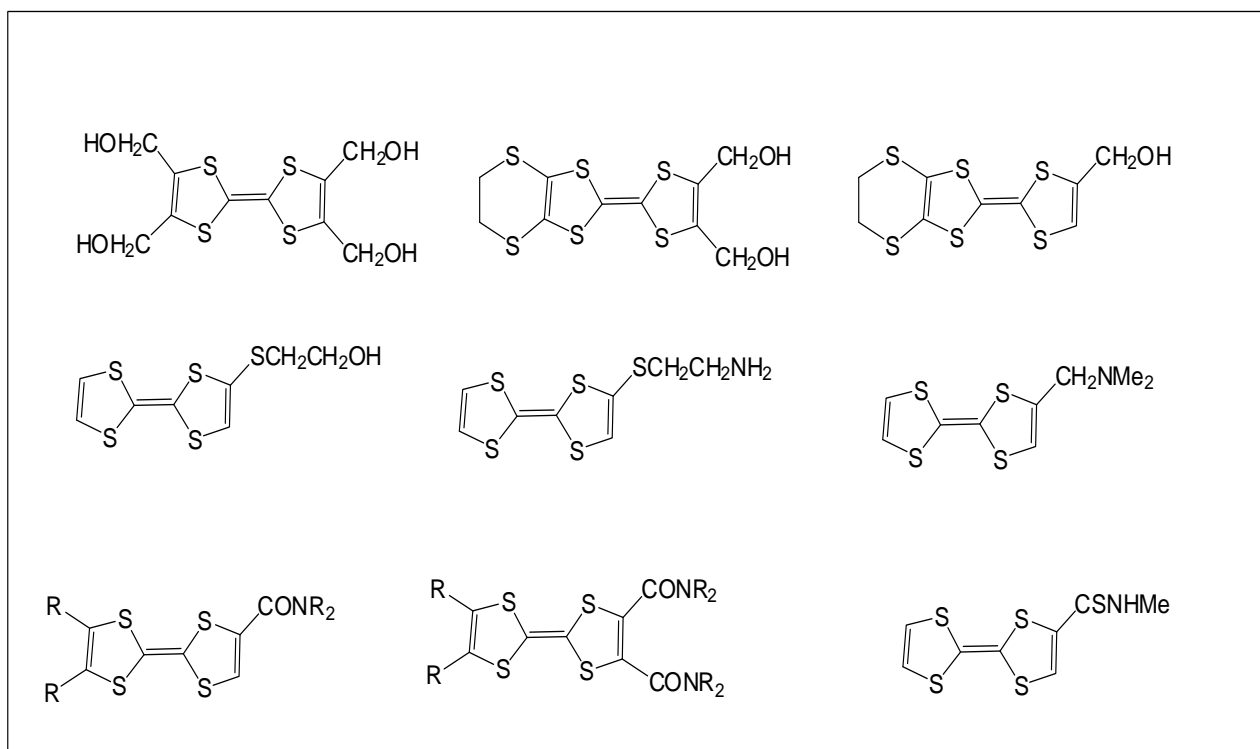


Schéma 9 : TTFs ayant subi des aménagements fonctionnels

c- Les TTF « oligosantés »

Ce sont des systèmes obtenus par condensation d'une ou plusieurs unités TTF. Ils peuvent s'unir par de mono ou polylien saturé ou insaturé pour favoriser la rigidité ou la flexibilité du système. Dans plusieurs cas, ces nouveaux systèmes ont conduit à des matériaux bidimensionnels dont quelques uns sont supraconducteurs.

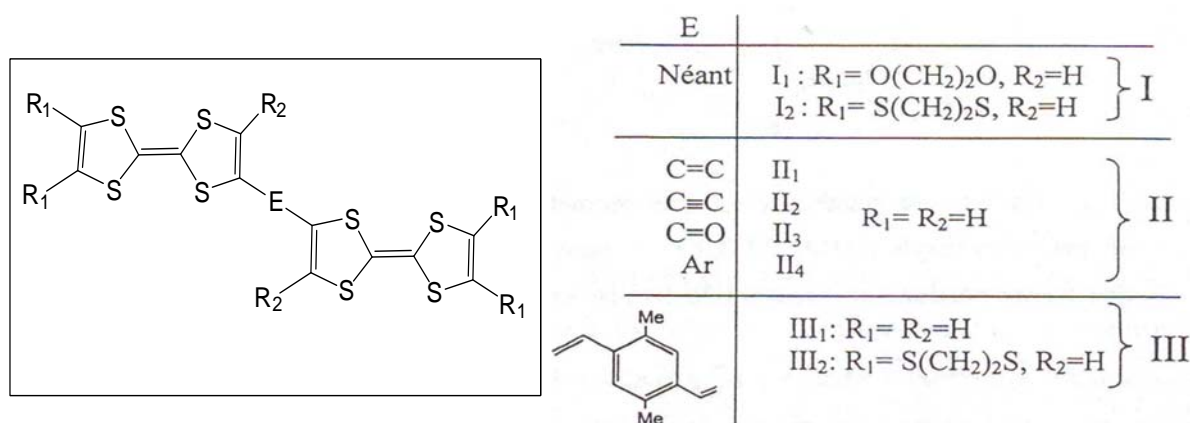


Figure 4: TTF « oligosanté »

IV- Présentation de nos molécules.

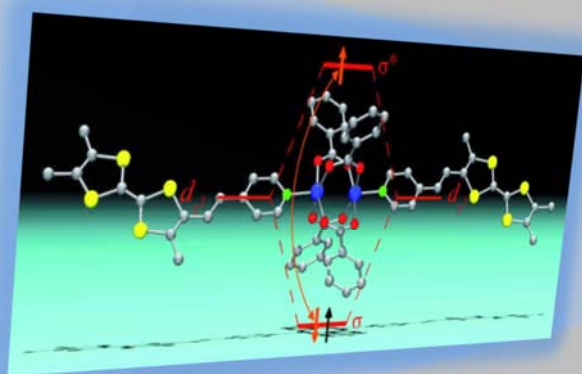
Les propriétés électriques, magnétiques et optiques des matériaux organiques à base du TTF sont conditionnées par la structure chimique de la molécule du TTF. Il en résulte donc que le principal objectif des recherches actuelles dans ce domaine menées par les chimistes organiciens vise à introduire des aménagements fonctionnels sur la structure chimique du TTF.

Dans la continuation des travaux réalisés par l'équipe de notre laboratoire [27], nous nous sommes orientés vers l'aménagement fonctionnel de deux positions « hydrogène » et « méthyl » de la molécule cible : Ethylènedithiométhyltétrathiafulvalène, par introduction de la fonction formyle.



Schéma 10 : structure de la molécule Ethylènedithiométhyltétrathiafulvalène.

Chapitre II



Après avoir abordé dans le premier chapitre l'histoire et les fondements théoriques du tétrathiafulvalène, les matériaux organiques et les molécules retenues, nous allons maintenant développer la synthèse de ces composés sélectionnés.

Une étude bibliographique des différentes méthodes de synthèse des TTF publiées dans la littérature est nécessaire pour choisir la stratégie la plus adéquate selon les réactifs disponibles au laboratoire.

VIII- Les Différentes Méthodes de Synthèse du Tétrathiafulvalène

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

1- Condensation des Sels de 1,3-ditholium :

C'est la première méthode qui a été utilisée pour l'obtention des TTF^[28]. Il s'agit de la condensation de sel de ditholium par l'action d'une base, le plus souvent est la triéthylamine (Et_3N) qui est la plus utilisée. Cette méthode mène généralement à un mélange de TTF, lorsque les deux sels sont différemment substitués.

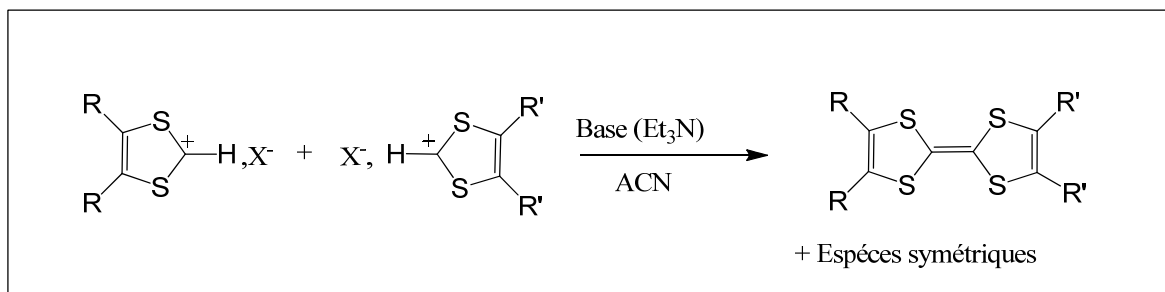


Schéma11 : condensation de sels de ditholium

2- Réaction de type Wittig:

Cette voie consiste à condenser un sel ditholium et un ylure de phosphonium provenant d'un sel de phosphonium^{[29][30][31]}. L'intermédiaire résultant est traité par un agent basique pour conduire au TTF dissymétrique comme le montre le schéma ci-après

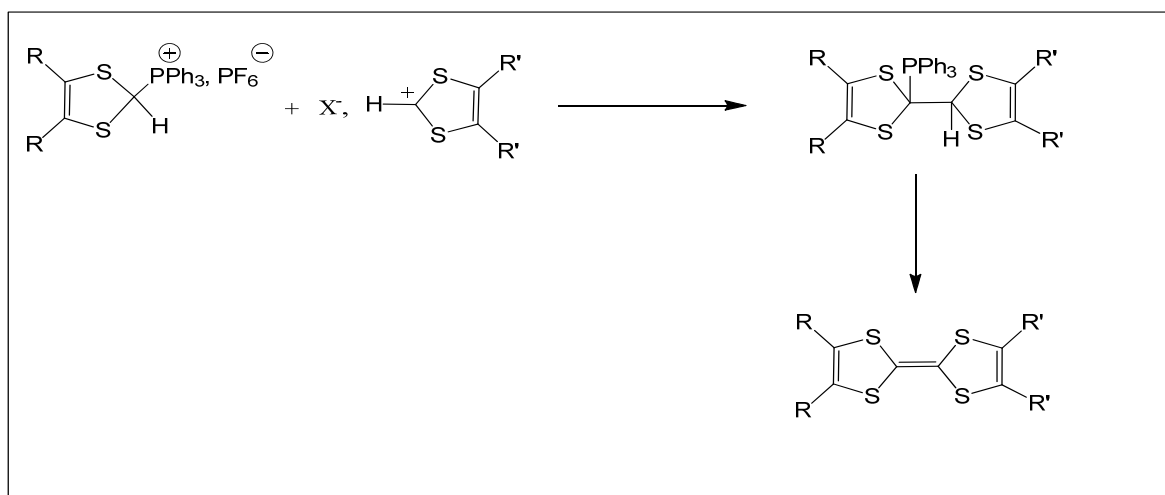


Schéma : 12 Condensation selon réaction de Wittig

3- Réaction de type Wittig-Horner:

Cette méthode elle est plus ou moins sélective, elle permet d'accéder aux composés dissymétriques seuls, en faisant réagir un phosphonate et un sel d'iminium qui conduisent à un intermédiaire neutre^{[32][33]}. Ce dernier régénère la double liaison tétrasulfanylées par acidification, comme l'illustre le schéma ci-dessous :

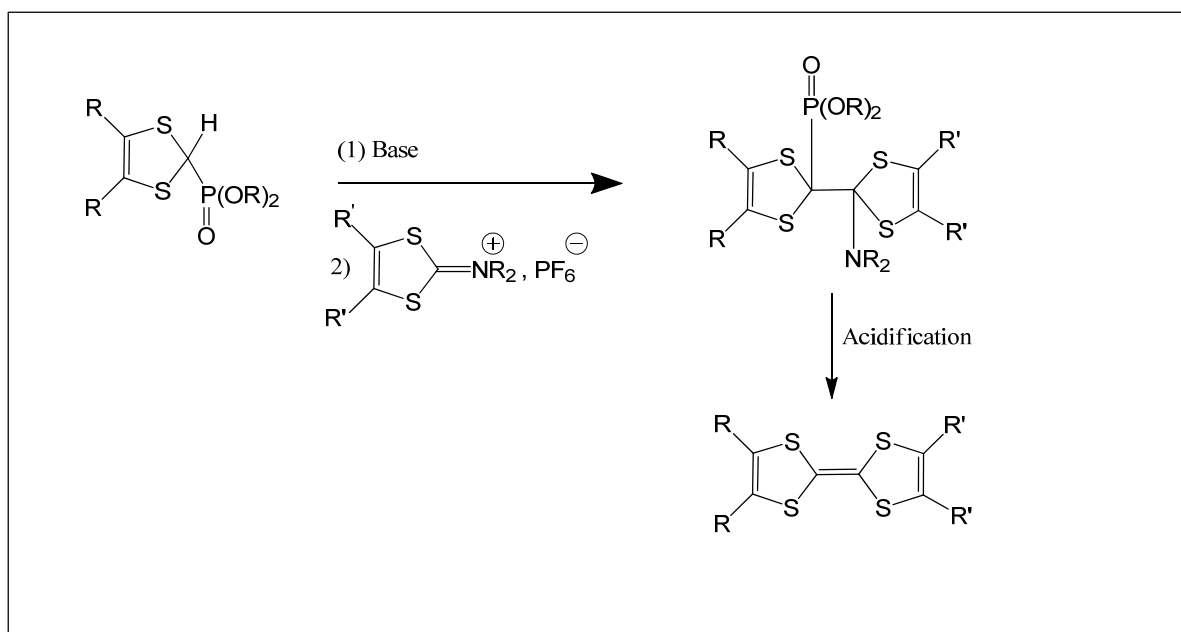


Schéma : 13 Condensation selon réaction de Wittig-Horner

4- Méthode de couplage croisé :

Elle consiste à condenser deux espèces chalcogénées différentes comme la 2-one, la 2-thione ou la 2-sélénone-1,3-dithiole par l'intermédiaire d'un dérivé de phosphore

trivalent tels que le phosphore de triméthyle $P(OMe)_3$ ou la phosphine triphényle PPh_3 , pour conduire avec des rendements variables, aux tétrahétérofulvalènes (TTF) correspondants^[34-40]. On peut la représenter par le schéma suivant :

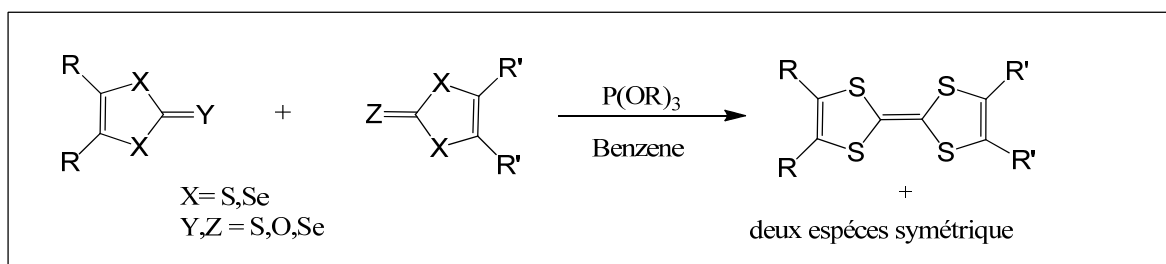


Schéma 14 : Condensation de chalcogénones.

L'incommodité de cette stratégie réside dans son non sélectivité, car elle mène à un mélange de dérivé dissymétrique accompagné de deux composés symétriques ce qui nécessite une séparation pénible. Malgré ça, cette voie permet la synthèse d'une grande variété de TTF dissymétriquement substitués.

IX- Etude retro-synthétique :

L'analyse rétro-synthétique des molécules cibles fait apparaître deux voies de synthèses possibles.

1- Première voie de synthèse :

Elle consiste à faire l'aménagement fonctionnel sur une molécule bien connue, 4-méthyléthylènedithiotétrathiafulvalène, et synthétisée au niveau de notre laboratoire par A. Graïdia^[27] prise comme molécule socle.

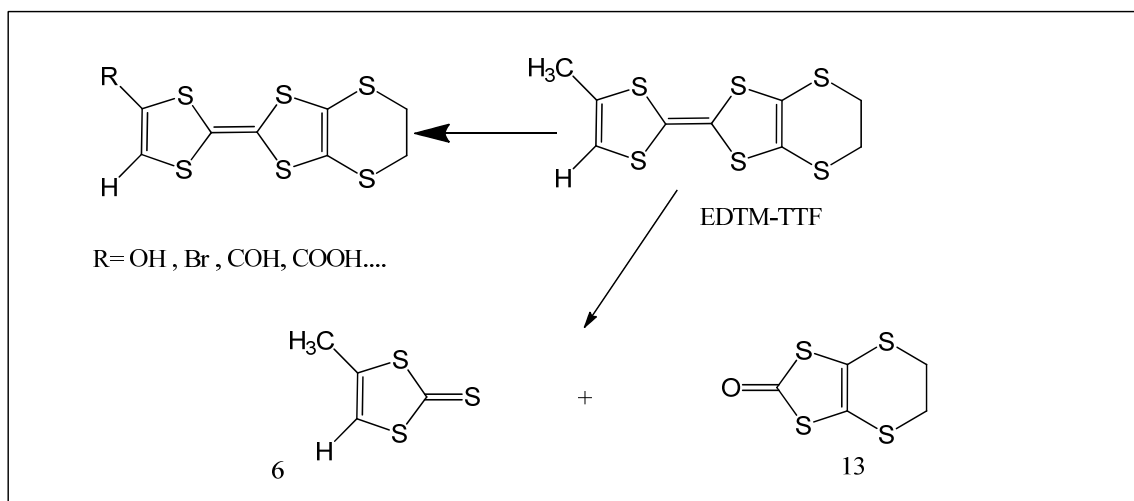


Schéma 15 : Aménagement fonctionnel sur la molécule pré finale

2-Deuxième voie de synthèse : Elle s'agit de procéder à un agencement fonctionnel sur deux principaux adduits de départ, à savoir la thione et le sel d'iminium, comme le montre le schéma synoptique suivant :

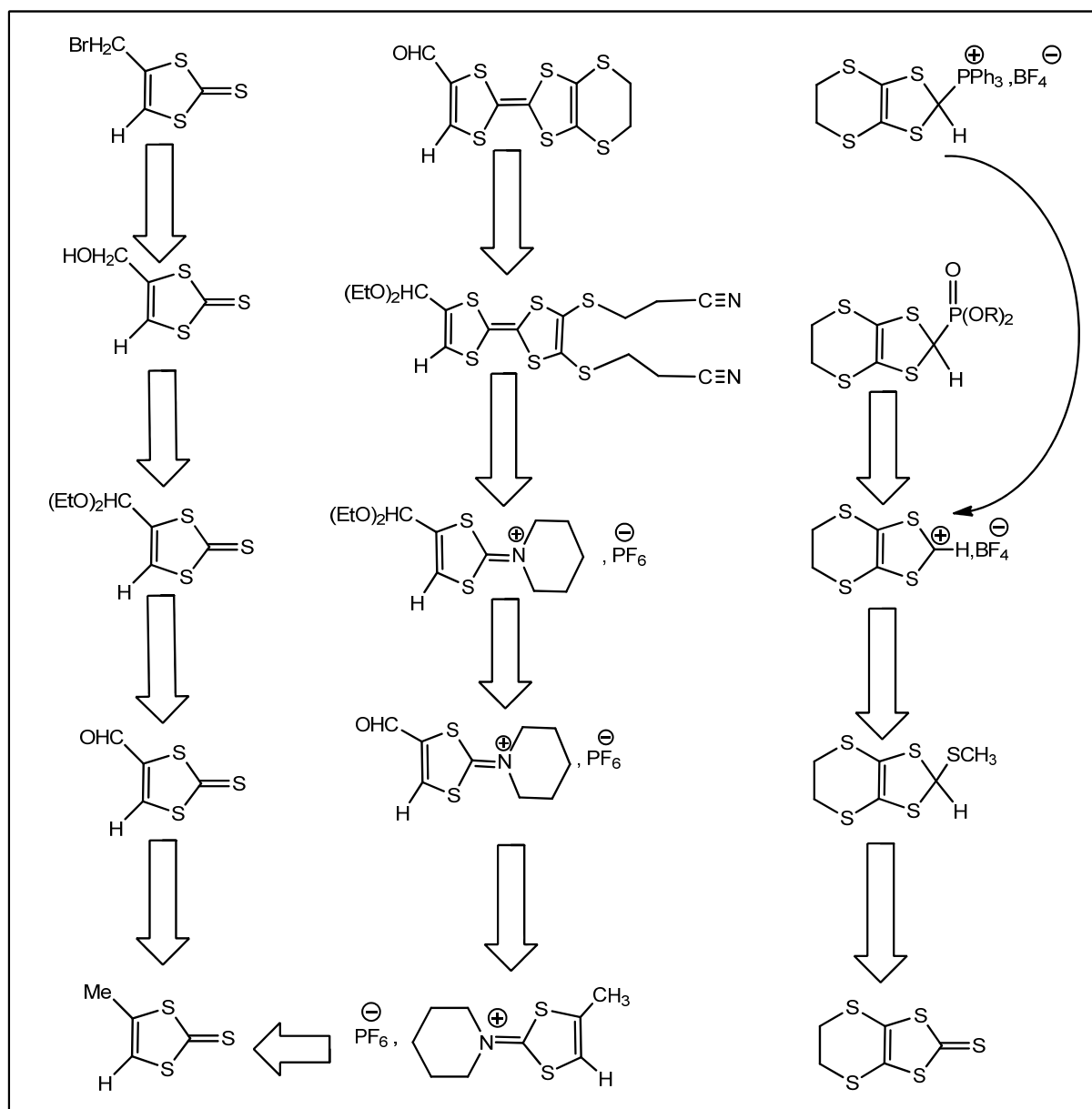


Schéma 16 : Aménagement fonctionnel sur les adduits du départ

Ces différentes condensations peuvent être réalisées selon deux stratégies, à savoir une dimérisation directe (voie A) et un couplage de type Wittig (voie B).

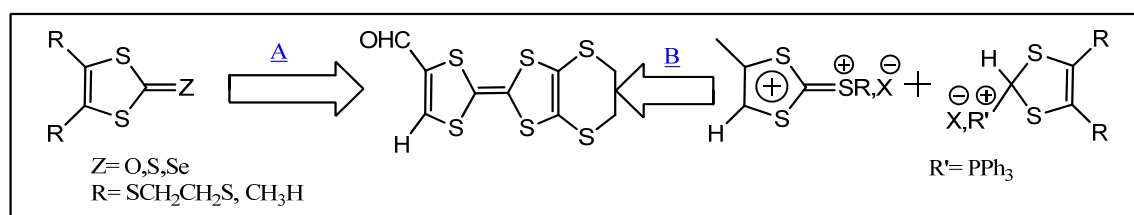


Schéma 17 : Les deux stratégies présagées

L'étude retro synthétique fait ressortir dix principaux précurseurs à préparer.

III- Synthèse de Précurseurs

Il faut savoir que tous les précurseurs, utilisés dans le cadre de la préparation de ce mémoire, sont connus et déjà synthétisés par l'équipe du laboratoire, dont une partie nous a été donnée par les membres du laboratoire que nous remercions infiniment.

1-Synthèse du 2-pipéridino-4-méthyl-1,3-dithiole **3**, d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium **4** et de l'hexafluorophosphate de 2-triphénylphosphonium-4-méthyl-1,3-dithiole **5** :

Dans un souci de clarté et de continuité, nous allons mentionner la méthode de synthèse des différents précurseurs qui précèdent les trois premiers composés que nous avons préparés suivant le schéma ci-dessous.

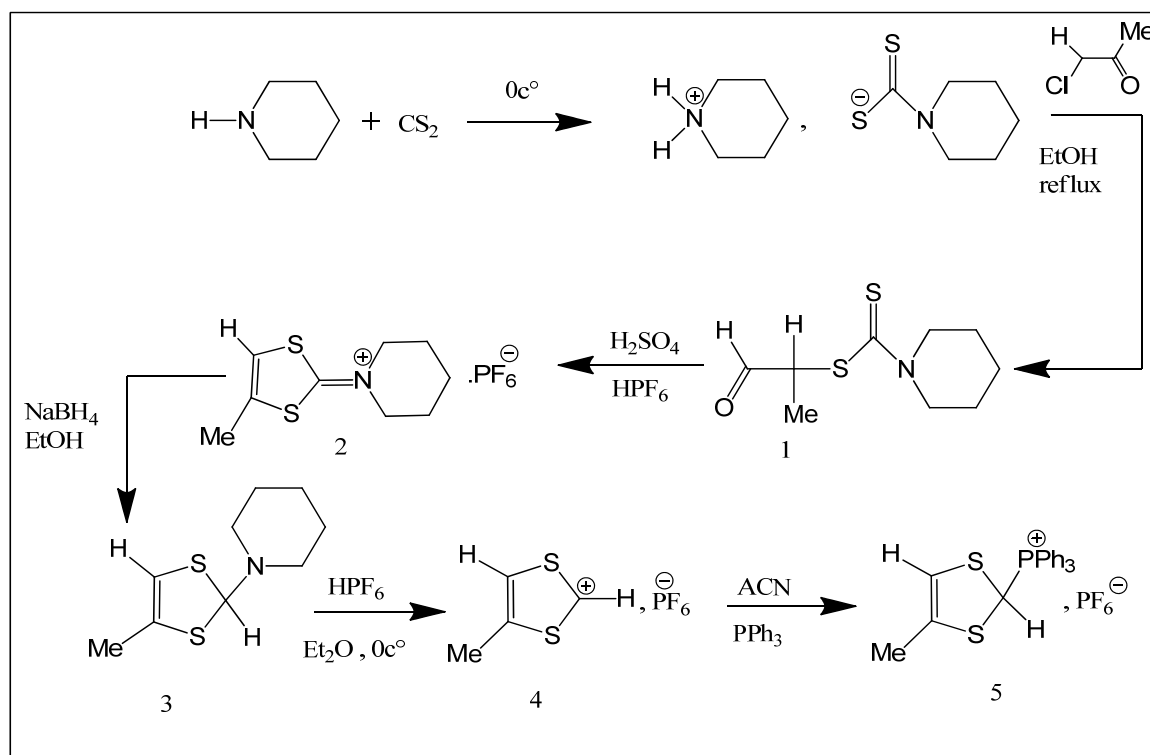


Schéma 18 : synthèse multi-étapes

Comme l'indique le schéma ci-dessus, nous avons obtenu les composés **3**, **4** et **5** en parcourant les cinq étapes suivantes. La première étape consiste à faire réagir une halogénocétone telle que la chloroacétone en milieu éthanolique à 60°C sur le pipéridinocarbodithioate de pipéridinium formé au préalable par action du sulfure de carbone sur la pipéridine. Le produit désiré : l'acétylpipéridinocarbodithioate **1**, est

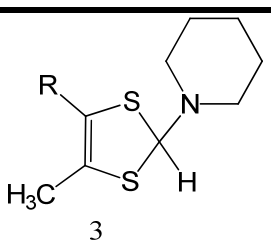
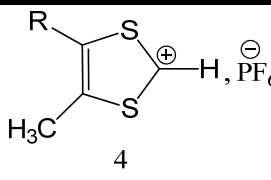
obtenu, d'après les auteurs, avec de bons rendements. Dans la deuxième étape le composé **1** est cyclisé à température ambiante en milieu acide sulfurique concentré. Les hydrogénosulfates obtenus sont transformés en hexafluorophosphates **2** par addition d'acide hexafluorophosphorique dilué.

Dans la troisième étape, nous avons pris le composé **2** qui a été préparé par les membres du laboratoire, et avons réduit à 0°C dans l'éthanol par le borohydrure de sodium. Le 2-pipéridino-4-méthyl 1,3-dithiole **3** est ensuite isolé sous forme d'huile directement utilisée dans l'étape suivante.

Dans la quatrième étape le composé **3**, mis en solution dans l'éther, est traité à 0°C par de l'acide hexafluorophosphorique. Les hexafluorophosphates de 4-méthyl-1,3-dithiolium **4** précipite et est isolé par filtration avec de bons rendements.

Dans la dernière étape, le sel de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium **5** a été préparé, comme indiqué sur le schéma 8, en traitant le sel de 1,3-dithiolium **4** par la triphénylphosphine à température ambiante. Il faut cependant noter que la réaction doit être réalisée en milieu homogène. C'est le cas lorsque l'on opère dans l'acétonitrile qui solubilise tous les produits de la réaction. Dans ce cas le rendement est quasi-quantitatif. Les caractéristiques des composés **2**, **4** et **5** nécessaires à la préparation du dérivé méthyle du TTF ainsi que les rendements obtenus pour l'ensemble des étapes **4** et **5** sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques des composés 3, 4 et 5.

Composé R=H	Rdt(%)	F (°C)
 3	90	huile
 4	83	156



La caractérisation du sel de phosphonium par spectroscopie infrarouge, montre deux bandes de vibration qui correspondent à la liaison P-C à 1110 cm^{-1} et à la liaison P-F à 837 cm^{-1} , en plus des bandes usuelles **3010 ; 2980 ; 1588 ; 1439 ; 1355 ; 550**, comme le montre la figure 05.

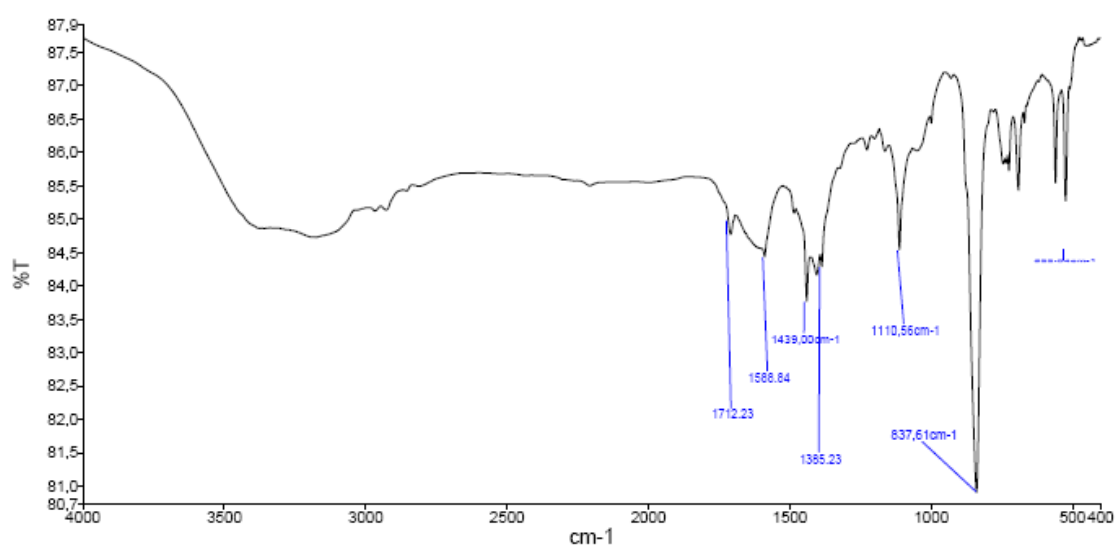


Figure 05 : spectre IR du sel de phosphonium

2-Synthèse de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-thione : **6**

L'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-pipéridinium est agité avec l'hydrogénosulfure de sodium dans un mélange acide acétique/éthanol à température ambiante pendant 20h pour donner la 1,3-dithiole-2-thione **6**, avec un rendement de 64%.

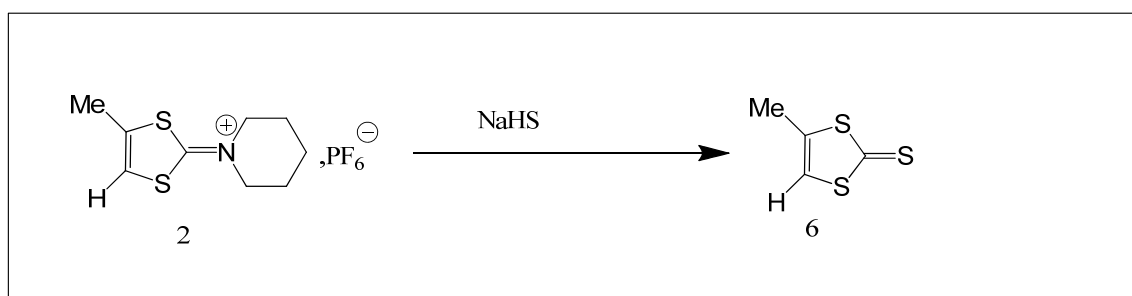


Schéma19 : Conversion de l'imminium en thione

3-Synthèse de tétrafluoroborate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-méthylsélénonium 8

Une quantité de la sélénone 7, disponible au laboratoire, est convertie en sel 1,3-dithiolium à température ambiante par l'agent d'alkylation le trifluorométhanesulfonate de méthyle $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[41] (schéma 20).

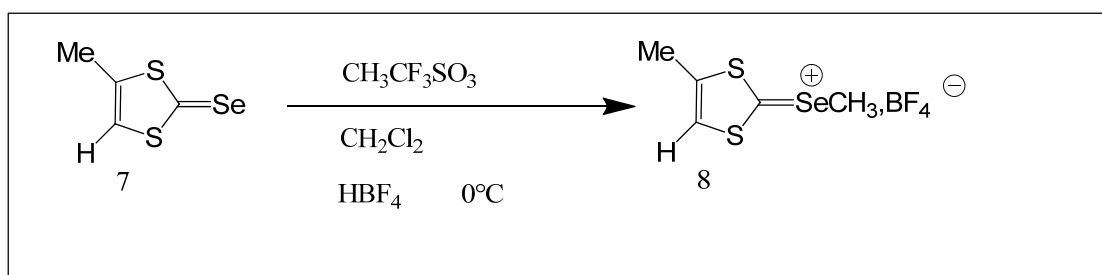


Schéma 20 : Alkylation de la sélénone

Pour s'en assurer de l'identité de la sélénone utilisée, nous avons réalisé un spectre de spectroscopie infra rouge. L'étude des données de ce spectre, nous a permis de confirmer la nature du précurseur 4-méthyl-1,3-dithiole-2-sélénone.

Les principales bandes caractéristiques sont : 3060 cm^{-1} ($\nu=\text{C-H}$ éthyl), 2850 et 2920 cm^{-1} ($\nu-\text{C-H}$ aliph), 1646 et 1540 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1429 cm^{-1} ($\delta\nu-\text{C-H}$ aliph), 1114 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{Se}$), 1429 cm^{-1} ($\delta\nu-\text{C-H}$ aliph), 938 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{Se}$), 780 cm^{-1} ($\delta\nu-\text{C-H}$ éthyltrisub)^[42].

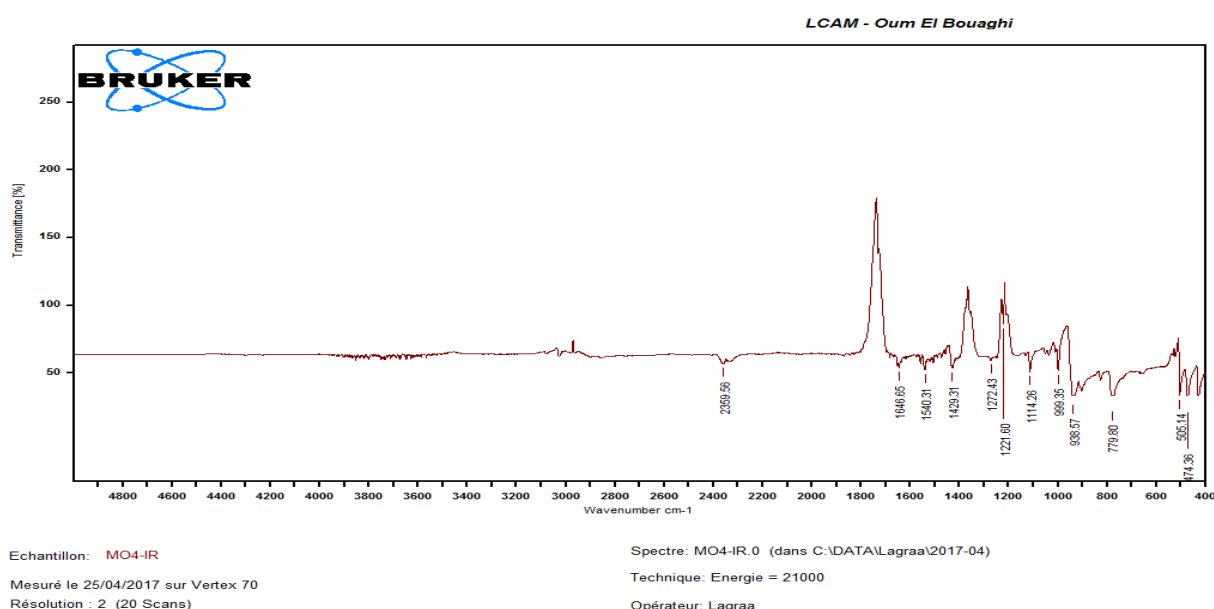


Figure6 : Spectre IR de la 2-sélénone

4-Synthèse de tétraéthylamoniumbis (2-thioxol1,3-dithiol-4,5-dithiolate) de zinc 9

La réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le diméthylformamide (DMF) conduit à un mélange de 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate de sodium et de trithiocarbonate de sodium. La séparation de ces deux composés est difficile. Elle est réalisée *via* la complexation des sels de sodium par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium en composé zincique **9**^[43].

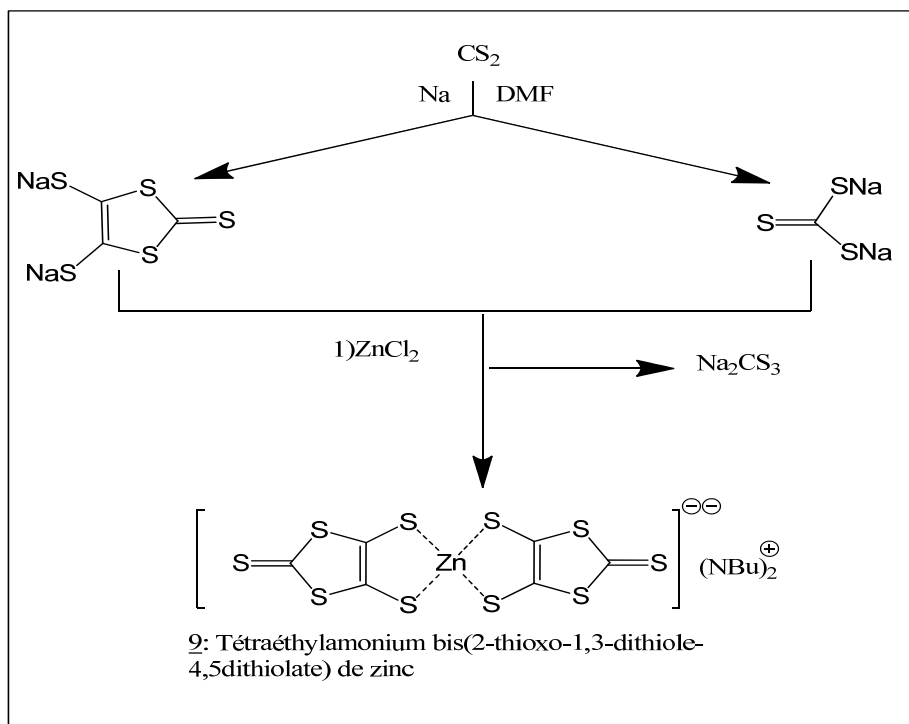


Schéma 21 : Préparation du complexe zincique **9**

5-Synthèse de 4,5-éthylénedithio-2-thioxo-1,3-dithiole **11 :**

Le complexe zincique est traité séparément, dans l'acétonitrile ou l'acétone à reflux, par l'agent d'alkylation : le 1,2-dibromoéthane pour fournir la thione désirée **11**. (Schéma 11). Nous remercions la doctorante H. Douib qui nous a donnée la thione **10** pour réaliser notre étude.

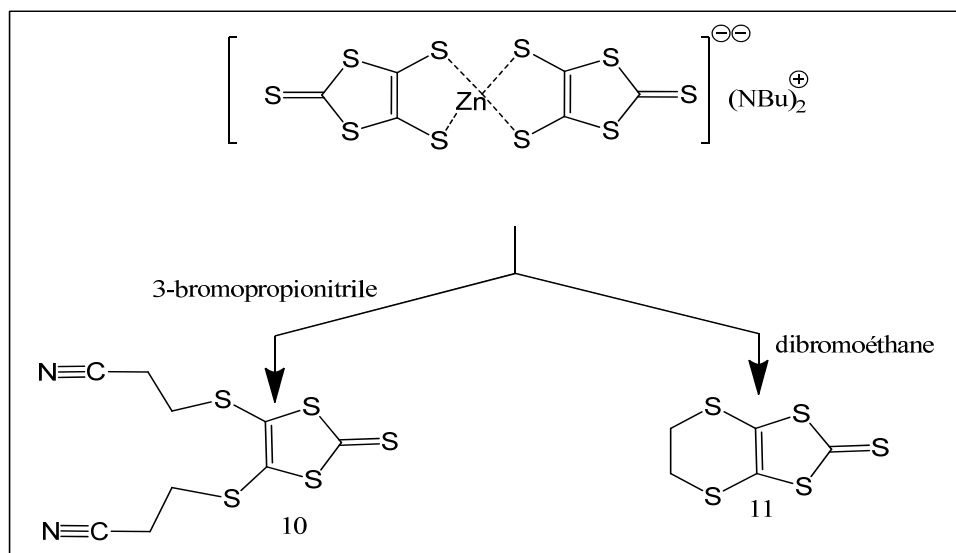
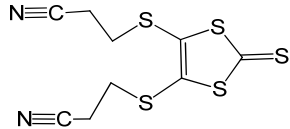
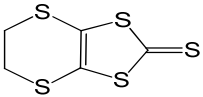


Schéma 22 : synthèse des thiones 10 et 11

Les caractéristiques des deux thiones ainsi que le complexe zincique sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des composés 9, 10 et 11.

Composé	Rdt (%)	PF (°C)
Complexe de Zinc 9	85	200-202
 10	92	83
 11	95	123

6- Synthèse de tétrafluoroborate 4,5-bis (cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiolium 12 et l'hexafluorophosphate de 4,5-bis (cyanoéthylthio)-2-triphényl phosphonium 14.

La thionedicyanée est convertie en sel 1,3-dithiolium à température ambiante par un électrophile très puissant comme le trifluorométhanesulfonate de méthyle $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[41] (schéma 23) avec un rendement quantitatif. Ce dernier est réduit par le

borohydrure de sodium dans un mélange d'acétonitrile et isopropanol, pour conduire au produit thiométhylé 13. L'ajout de la triphénylphosphine donne le sel de phosphonium 14.

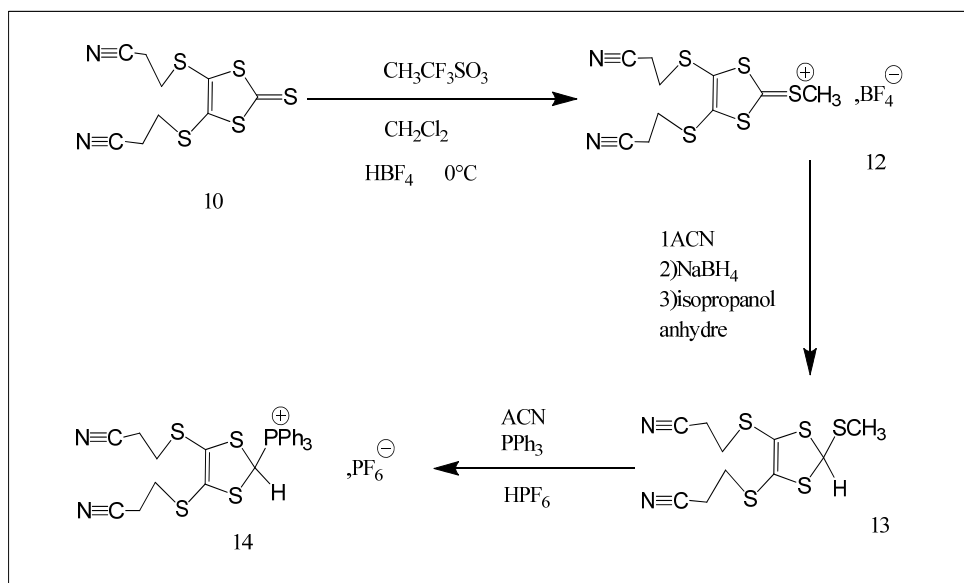
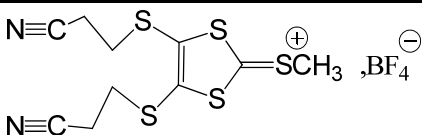
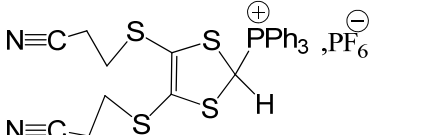


Schéma 23 : Alkylation de la thionedicyanée et préparation de sel de phosphonium

Tableau 4 :Caractéristique de tétrafluoroborate de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-méthylthioxonium et hexafluorophosphate de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl-triphénylphosphonium

composé	Rdt%	Pf°C
 12	90	95
 14	94	130

7- Synthèse de tétrafluoroborate 4,5-éthylènedithio-2-méthylthio-1,3-dithiolium 16

Nous avons procédé à l'alkylation de la thione 11 par l'iodométhane dans le méthanol, ce qui a conduit au thionealkylé 16 sous forme d'une poudre blanche cristalline (schéma 24).

En ce qui concerne, la 1,3-dithiol-2-one, elle a été préparée par l'équipe de notre laboratoire avec de bons rendements, par conversion du groupement thiocarbonyle en

carbonyle par l'action d'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique^[44].

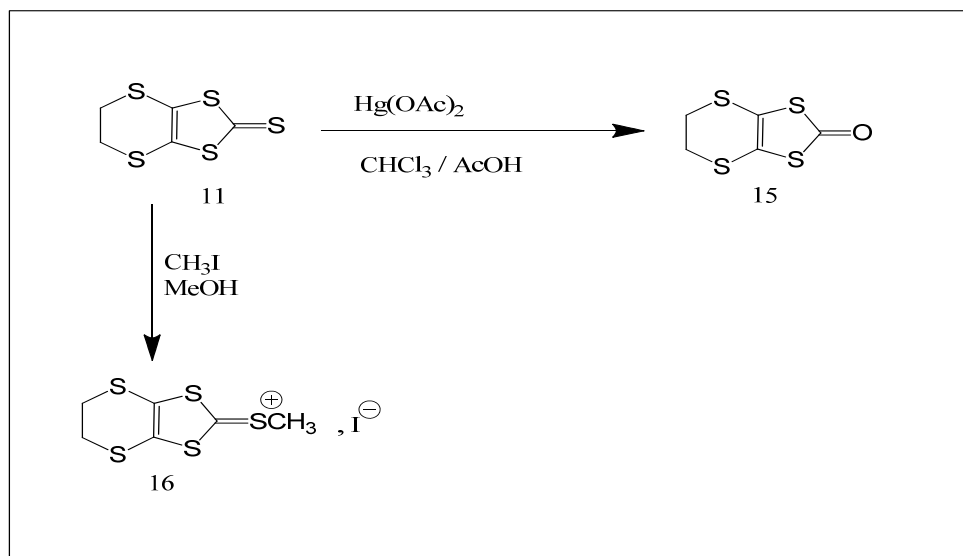
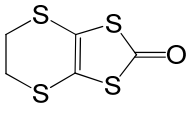
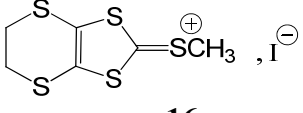


Schéma 24 : Conversion de la thione en one et thionealkylée

Les caractéristiques des composés **15,16** sont rapportées dans le tableau 4.

Tableau 5 : caractéristiques des composés de type 15 et 16

composé	Rdt%	F°C
 15	90	127-129
 16	27	152-153

La caractérisation du sel de méthylditholium 16 par spectroscopie infrarouge, montre une bande de vibration très forte qui correspond à la liaison C=S à 1040 cm⁻¹, en plus des bandes usuelles trouvées précédemment, comme le montre la figure 07.

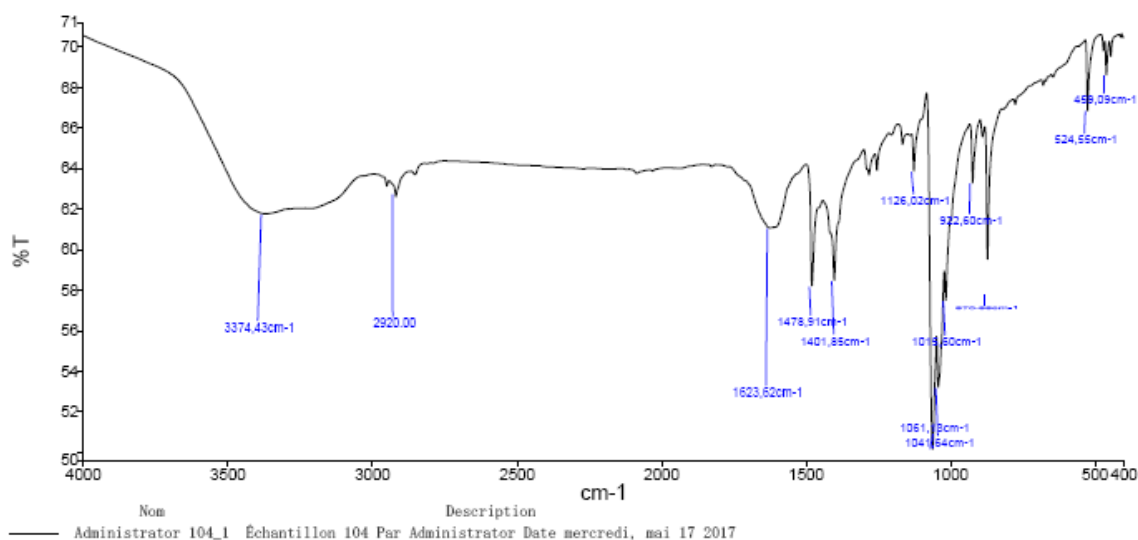


Figure 07: spectre IR de la méthyldithiolium

IV- Essais d'aménagements fonctionnels des adduits primaires

L'approche principale de ce mémoire de master est de réaliser des aménagements fonctionnels sur les adduits primaires, qui sont connus et déjà synthétisés, afin d'introduire des fonctions chimiques ciblées, telles que la fonction formyle, alcool, halogénure et autres,...

Cette démarche vise essentiellement à augmenter les rendements des composés dissymétriques, lors de l'accomplissement des réactions de couplages qui se caractérisent par de faibles rendements en composés dissymétriques.

Pour cela, nous avons choisi deux adduits disponibles et facile à préparer la 1,3-dithiol-2-thione et hexafluorophosphate de 1,3-dithiol-2-ylidène pipéridinium pour tenter de modifier leur groupe méthyle (Schéma 25) par plusieurs réactifs appropriés.

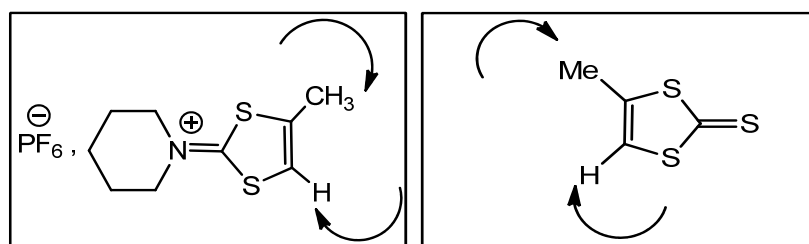


Schéma 25 : Sites d'aménagement

1-Essais d'oxydation du groupe méthyle par l'oxyde de sélénium

Nous avons voulu s'inspirer des travaux de T. Higashi et al^[45], qui ont pu oxyder les deux groupes méthyles greffés sur un carbone sp² de la

néocuproïne commerciale (2.9-diméthyl-1,10-phénanthroline), en la transformant en deux fonctions aldéhydes.

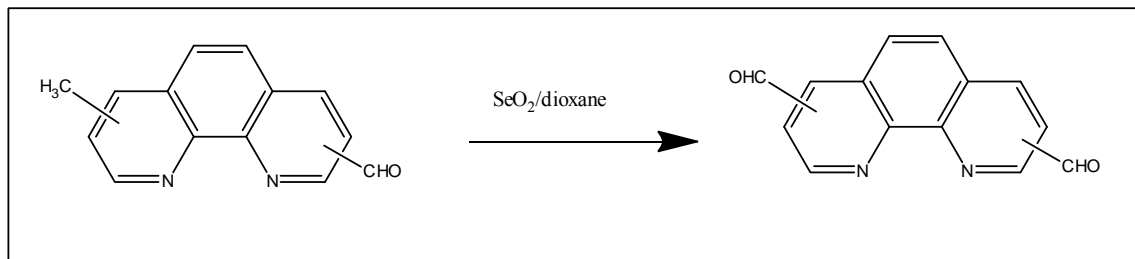


Schéma 26: Modifications de T. Higashi sur la phénanthroline

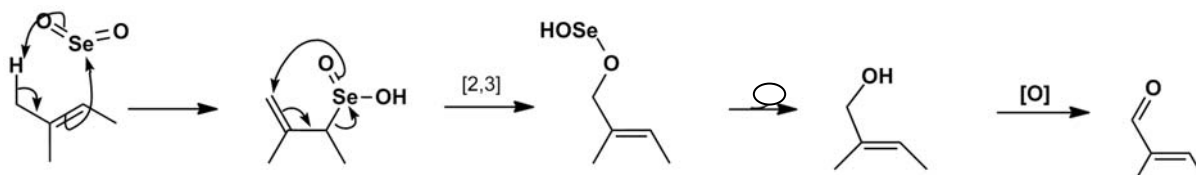
D'ailleurs, cette méthode a été utilisée avec succès par deux doctorantes de notre laboratoire M. boumedjout et A. Zitouni sur des dérivés de la phénanthroline.

Cette approche, à notre modeste connaissance, n'a jamais été appliquée sur les dérivés du TTFméthylés ou ses précurseurs. Pour cela, nous avons voulu la tester sur les adduits primaires et les TTF finaux contenant des groupes méthyles.

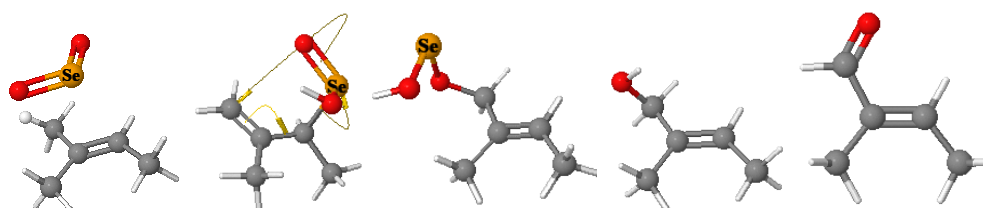
1-A-Mécanisme d'oxydation d'un méthyle allylique par l'oxyde de sélénium

L'oxydation allylique avec le SeO_2 repose sur un mécanisme comprenant quatre étapes essentielles.

La première étape est une cycloaddition semblable à celle de la réaction ènecarbonyle. L'acide séléninique allylique produit dans la première étape subit un réarrangement sigmatropique de type [2, 3] pour rétablir la double liaison dans sa position initiale.



La décomposition rapide de l'intermédiaire de sélénium (II) conduit à un alcool allylique. Ce dernier se réoxyde pour donner un produit carbonylé α , β -insaturé.



Dans la même logique, nous avons pris d'une part, l'hexafluorophosphate de **4-méthyl-1,3-dithiol-2-ylidènepipéridinium** et d'autre part, la **4-méthyl-1,3-dithiol-2-thione** et avons réalisé plusieurs tentatives d'oxydation par l'oxyde de sélénium, comme le montre le schéma 26.

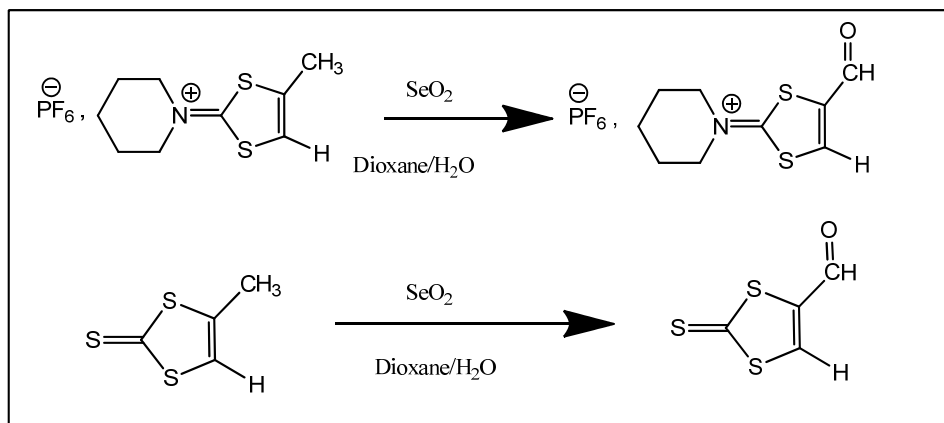


Schéma 26 : tentatives d'oxydation du méthyle en formyle

1-B-Oxydation de l'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-ylidènepipéridinium

Le premier essai d'oxydation par le dioxyde de sélénium a été fait selon les données de la littérature [46]. Pour cela, nous avons appliqué un équivalent de sel de pipéridinium pris comme substrat sur 2.5 éq de dioxyde de sélénium dans un mélange dioxane-eau (96/4) à reflux. Après l'apparition d'un solide noir, le traitement du mélange réactionnel, une huile rouge est obtenue avec un rendement de 19% comme le montre le tableau 6.

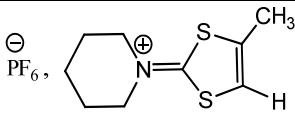
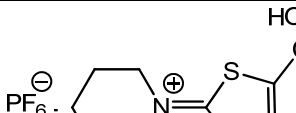
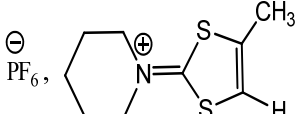
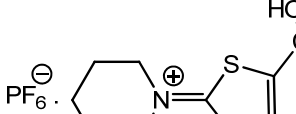
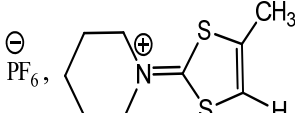
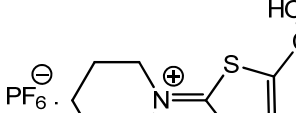
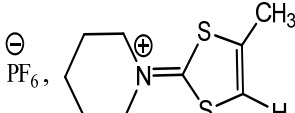
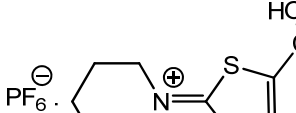
Devant ce modeste résultat et dans le but d'améliorer le rendement, nous avons voulu optimiser cette nouvelle stratégie, en modifiant plusieurs paramètres, notamment le nombre d'équivalents de l'oxydant et la nature du solvant.

Effectivement, l'augmentation du nombre d'équivalent, de trois fois, de l'oxydant améliore légèrement le rendement qui passe à 22%.

Le remplacement du mélange (dioxane/eau) par de l'éthanol, un solvant polaire et protique, fait augmenter le rendement de la réaction de 2.5 fois c'est-à-dire de 19 à 46% en produit escompté. Cela est logique, puisque les solvants polaires et protiques favorisent les additions électrophiles sur une oléfine (étape 1) et représente une source de proton nécessaire pour l'étape 3 : formation de la fonction alcool.

Enfin, l'accomplissement de la réaction d'oxydation avec 2.5 équivalent de SeO₂ et en présence de l'acide acétique comme solvant, améliore nettement le rendement qui atteint 51%, comme le montre le tableau 6.

Tableau 6 : Oxydation du sel d'iminium²

Produit de départ	Nbre éq SeO ₂	Solvant	Produit final	Rdt %	Aspect
	2.5	dioxane/H ₂ O		19	Huile Rouge
	7.5	dioxane/H ₂ O		22	Huile Rouge Brique
	2.5	éthanol		46	huile rouge
	2.5	Acide acétique		51	Huile Rouge brique

Cette performance de l'acide acétique est due à sa faible constante diélectrique (ϵ), qui indique la capacité d'un solvant à séparer les charges, comme le montre le tableau ci-dessous N°7.

Tableau 7 : classe de quelques différents solvants en fonction de leur constant diélectrique et de leur moment dipolaire.

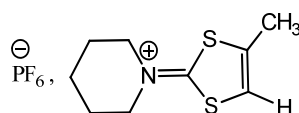
Solvants aprotiques			Solvants protiques		
Solvants aprotiques apolaires			Solvants	ϵ	μ
Solvants	ϵ	μ	<i>Acide acétique</i>	6.15	1.68
n-hexane	1.88	0.00	Pentan-3-ol	13.0	1.65
Cyclohexane	2.02	0.00	Cyclohexanol	15.0	1.86
1,4-dioxane	2.21	-	Propan-2-ol	19.9	1.65
CCl₄	2.24	0.00	Ethanol	24.5	1.74
Benzène	2.28	0.00	Diéthylèneglycol	31.7	2.31

Cl₂C=CCl₂	2.30	0.00	Méthanol	32.7	1.71
Toluène	2.38	0.43	HO-(CH₂)₂-OH	37.7	2.28
CS₂	2.64	0.00	Eau	78.4	1.80

En effet, le mécanisme réactionnel de l'oxydation allylique, ne nécessite pas l'apparition de charges, car c'est un processus qui passe par une addition, un réarrangement et une hydrolyse.

1-C-Caractérisation du produit résultant de l'oxydation par spectroscopie infra rouge

Pour pouvoir caractériser le produit final d'oxydation, on doit comparer son spectre IR à celui du produit de départ.



Le spectre infrarouge du substrat du départ (fig. 09) se caractérise par la présence de :

D'une bande de vibration de la liaison =C-H éthylénique à 3080 cm⁻¹, une bande de vibration de la liaison -C-H aliphatique à 2943 cm⁻¹, deux bandes de vibration pour les doubles liaisons C=C et C=N ; une bande de déformation du -C-H aliphatique à 1447 cm⁻¹, une bande de vibration de la liaison C=C-S à 1109 cm⁻¹, une bande de vibration de P-F à 838 cm⁻¹ et enfin, une bande de vibration de la liaison C-S à 557 cm⁻¹.

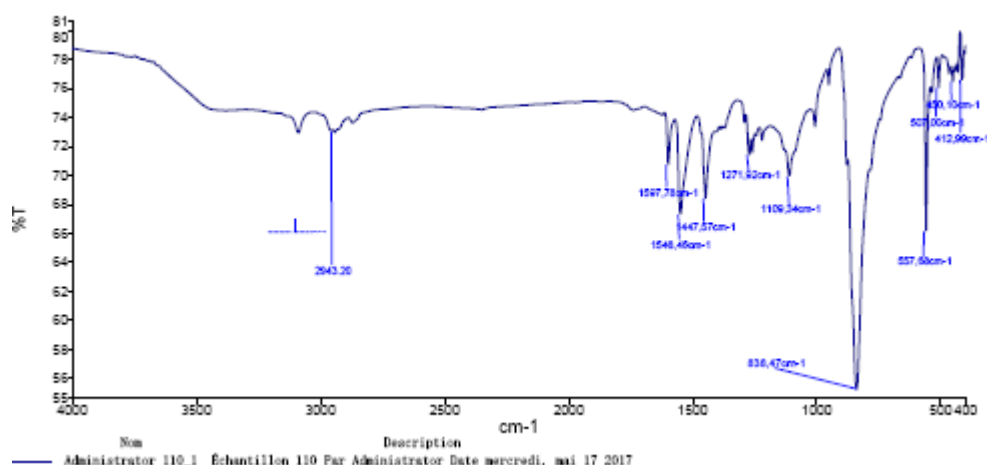
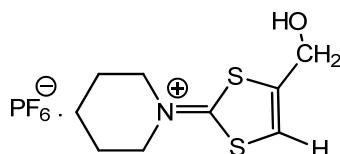


Figure 09 : Spectre IR du sel de 2-pipéridinium



Sur le spectre infrarouge (fig.10) du produit de l'oxydation on trouve, en plus des bandes caractéristiques du produit de départ, les bandes caractéristiques d'un alcool : Une bande de vibration large de la liaison O-H à 3385 cm^{-1} , une bande de vibration forte de la liaison C-O à 1099 cm^{-1} . Ces deux bandes de vibration montrent bien que le sel de pipéridinium a été oxydé par le SeO_2 en alcool et non en aldéhyde.

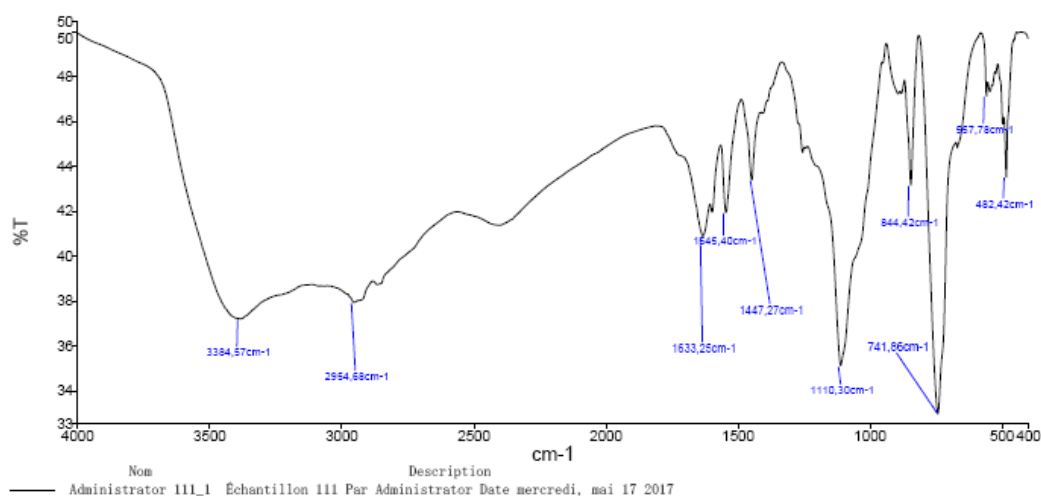
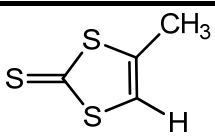
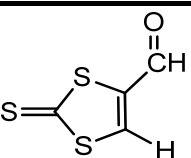


Figure 10: Spectre IR du produit d'oxydation

1-D-Oxydation de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-thione

L'utilisation des mêmes conditions opératoire indiquées par la littérature lors de l'oxydation de la thione, mène à un solide rouge brique avec un $T_f = 116^\circ\text{C}$ et un rendement de 10%, comme indiquée au tableau 8.

Tableau 8 : Oxydation de la thione

Produit de départ	Nbre éq SeO_2 + solvant	Produit final	Rdt%	PF $^\circ\text{C}$	Aspect
	1- SeO_2 (2.5 éq) 2-dioxane		10	116	Poudre Rouge brique

L'analyse du produit d'oxydation, montre une bande très large entre 2500 et 3600 cm^{-1} avec une bande à 1743 cm^{-1} , ce qui laisse penser, à ce stade, la formation de la fonction acide, comme le montre la (figure 11). Cette réaction doit être optimisée pour en connaître la nature de la fonction formée réellement.

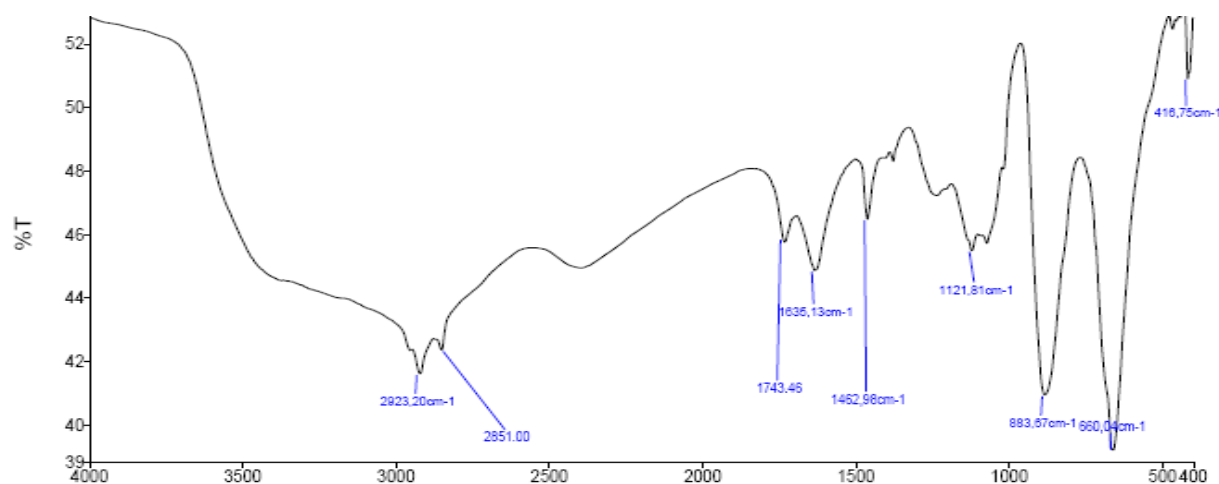


Figure 11: Spectre IR du produit d'oxydation de la thione

2-Essais de bromation du groupe méthyle de la thione

La bromation a été réalisée avec deux réactifs différents.

2-A-Bromation avec le bromosuccinimide sous l'action la lumière

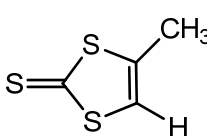
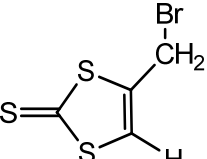
La première bromation de la thione a été faite avec le N-bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone sous l'action de la lumière d'une lampe à 200W à 75°C, pour donner une poudre beige avec un rendement de 50% et un Tf = 114.5°C.

2-B-Bromation avec le bromosuccinimide sous l'action l'AIBN

Dans la deuxième bromation, on a utilisé avec le N-bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone sous l'action d'un amorceur de type 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN). Le produit obtenu est une poudre beige avec rdt = 40%.

On constate que les deux réactifs de bromation mènent au même produit final avec la même température de fusion et presque le même rendement, comme indiqué au tableau 9.

Tableau 9 :Bromation de la thione

Produit de départ	réactif	Produit final	Rdt%	Pf°C	Aspect
	1-NBS 2- CCL ₄ 3-AIBN		42	114.5	Poudre beige

CHAPITRE II : Synthèse et Caractérisation des molécules cibles.



	1-NBS 2- CCL ₄ 3-Lampe (200W)		50	114.5	Poudre beige
--	---	--	----	-------	-----------------

Le produit de bromation de la thione a été analysé par spectroscopie RMN du proton et infrarouge.

Le spectre RMN réalisé dans le CD₂Cl₂ a donné deux pics sous forme de singulets et qui peuvent être attribués au CH₂Br à 3.9 ppm et C=C-H à 6.2 ppm. Par contre, le spectre IR donne la bande caractéristique de vibration de la liaison C-Br à 667 cm⁻¹, comme le montre la figure 12, a et b.

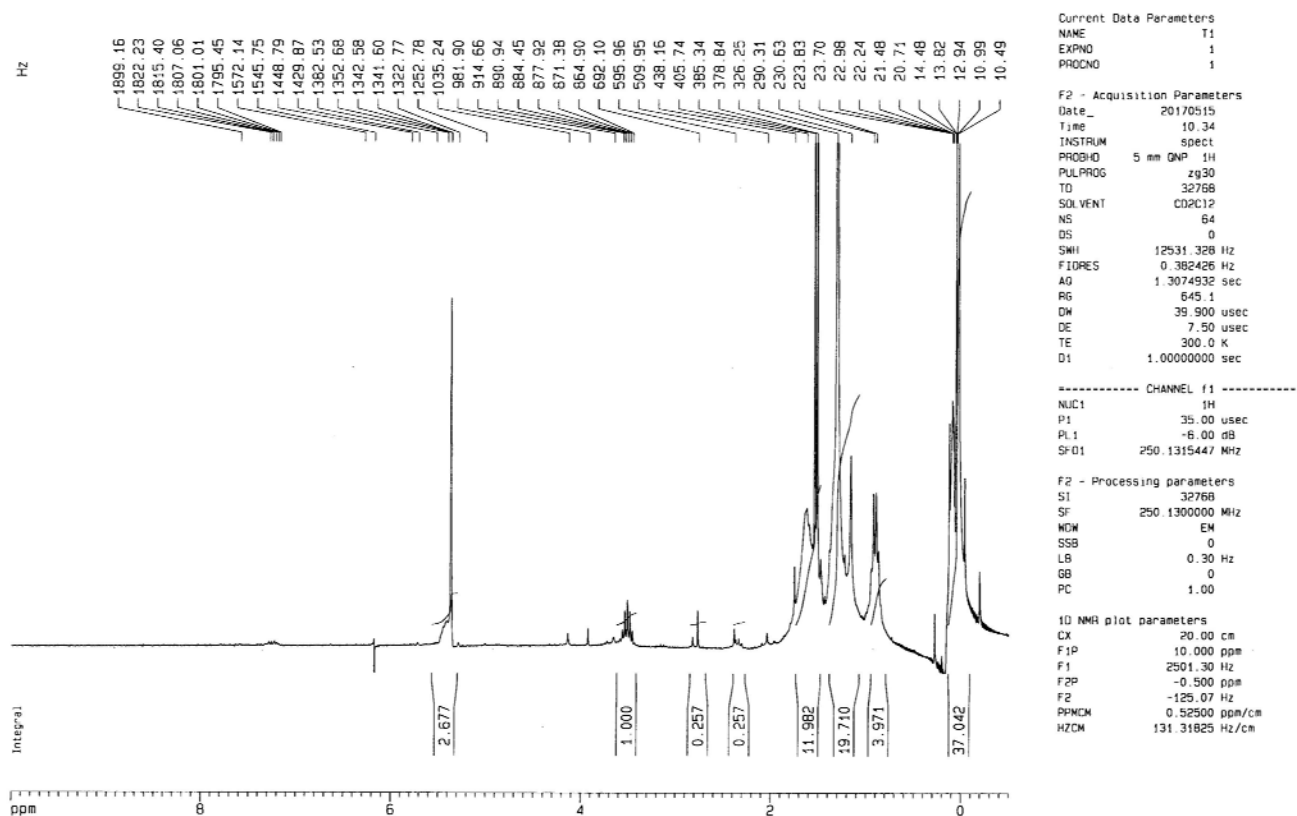


Figure 12a : Spectre RMN ¹H du produit de bromation de la thione .

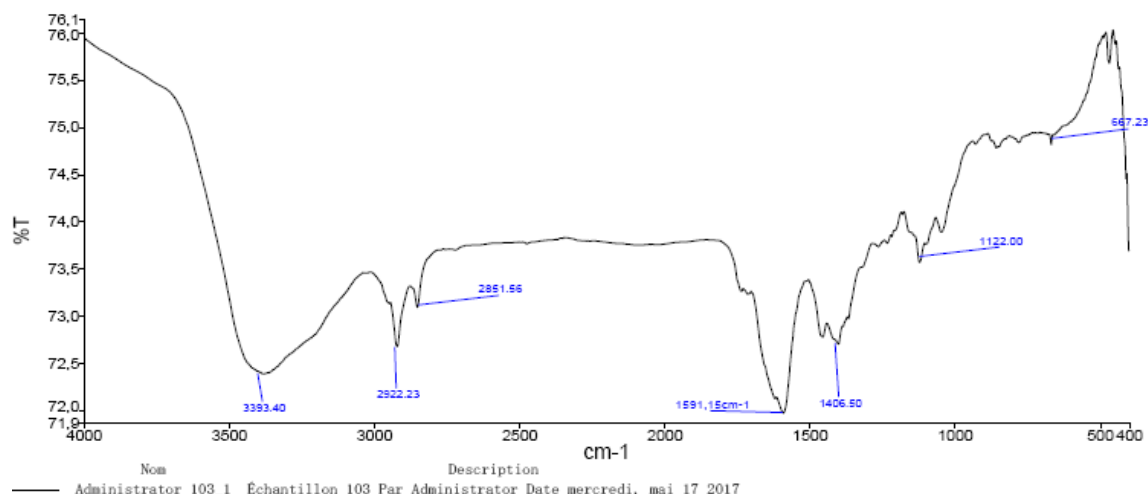


Figure 12 b : Spectre IR du produit de bromation de la thione

3-Essais de formylation du groupe monoester via une fonction alcool

Pour en arriver à la formylation de la thione, on doit préparer les intermédiaires suivants (tableau 11):

3-A-Synthèse du 4-méthoxycarbonyl-1,3-dithiol-2-thione :

La thione diester préparée par l'équipe du laboratoire est transformée en thionemonoester par action du LiBr dans le DMF à une température 90 °C pendant 20 min, un temps très court pour éviter la di-élimination (schéma 27).

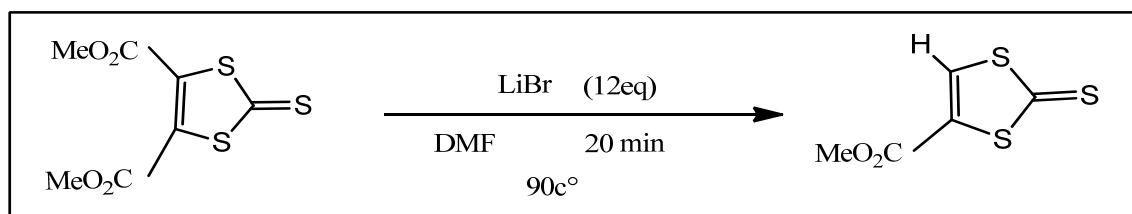


Schéma 27 :synthèse du 4-(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione

Le spectre IR de la thione diester se caractérise par la présence de deux bandes d'absorption en IR de la fonction carbonyle à 1745 et 1720 cm^{-1} et de deux bandes d'élongation pour la liaison C-O à 1087 et à 1243 cm^{-1} . Par contre, dans le spectre de la thionemonoester, on trouve uniquement une seule bande pour une seule fonction ester à 1713 cm^{-1} avec l'apparition d'une nouvelle bande d'un hydrogène éthylénique à 3059 et 3022 cm^{-1} , comme le montre les deux spectres (fig. 13 et 14).

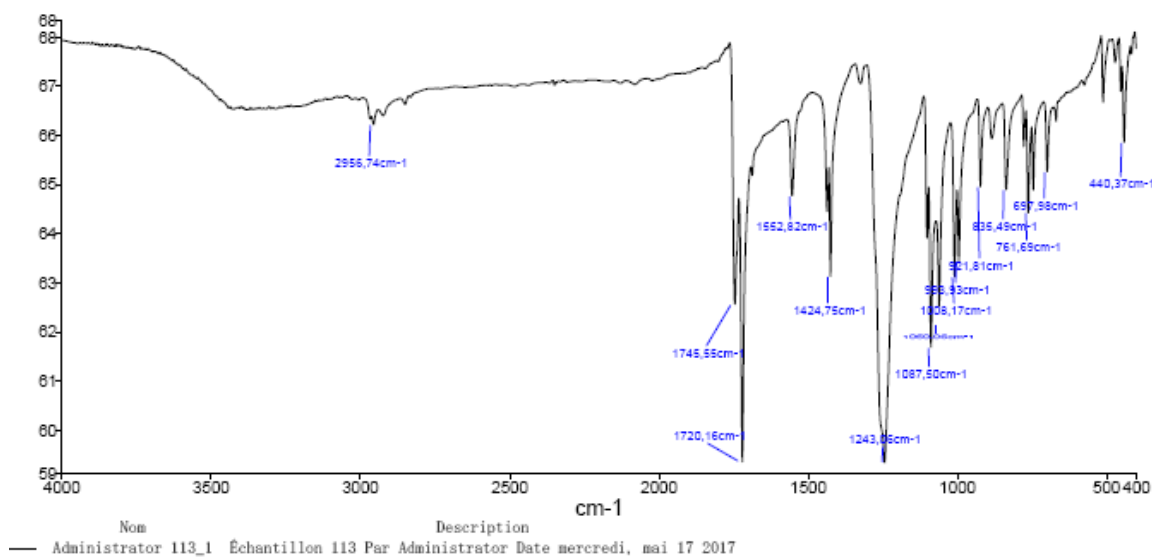


Figure 13: spectre IR de la thione diester

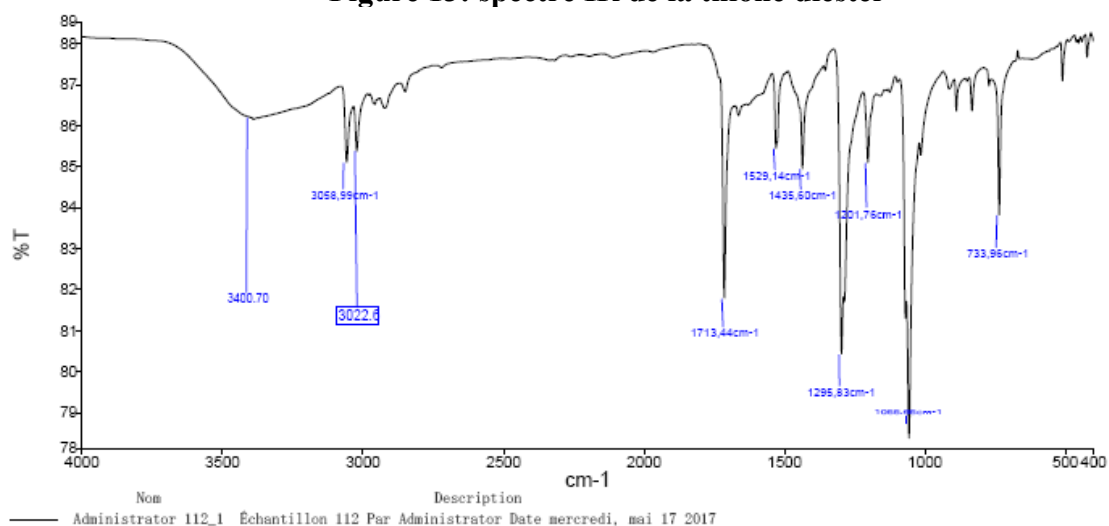


Figure 14 : spectre IR de la thionemonoester

3-B-Synthèse du 4-hydroxyméthyl-1,3-dithiol-2-thione :

Dans une deuxième étape, et sous l'action d'un agent de réduction comme le NaBH_4 et le chlorure de zinc anhydre dans du THF, le monoestera été réduit en monoalcoolsous forme de cristaux jaune.

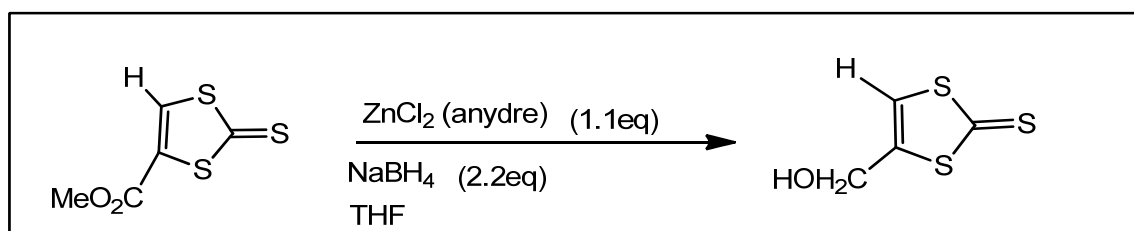


Schéma 28: Synthèse du 4-hydroxyl-1,3dithiole-2-thione

3-C-Synthèse du 4-formyl-1,3-dithiol-2-thione :

La dernière étape (schéma 29) consiste à utiliser le Magtreive (CrO_2), dans le dichlorométhane anhydre, comme agent d'oxydation [35], pour convertir l'alcool en aldéhyde. Pour notre cas, l'efficacité de cette réaction n'est pas totale, puisque on a trouvé un mélange de deux produits. Et, la non disponibilité de la matière première, nous a contraint de refaire ce type de réactions afin d'optimiser cet aménagement.

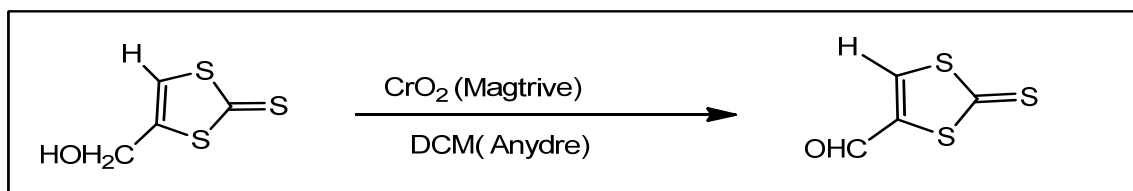


Schéma 29 : Synthèse du 4-formyl-1,3dithiole-2-thione

Cette dernière étape a été un succès, comme le montre le spectre infrarouge, présenté ci-dessous. La fonction aldéhyde s'identifie par l'apparition d'une bande à 1851 de la liaison C-H aldéhydique et la double liaison C=O à 1712 cm^{-1} .

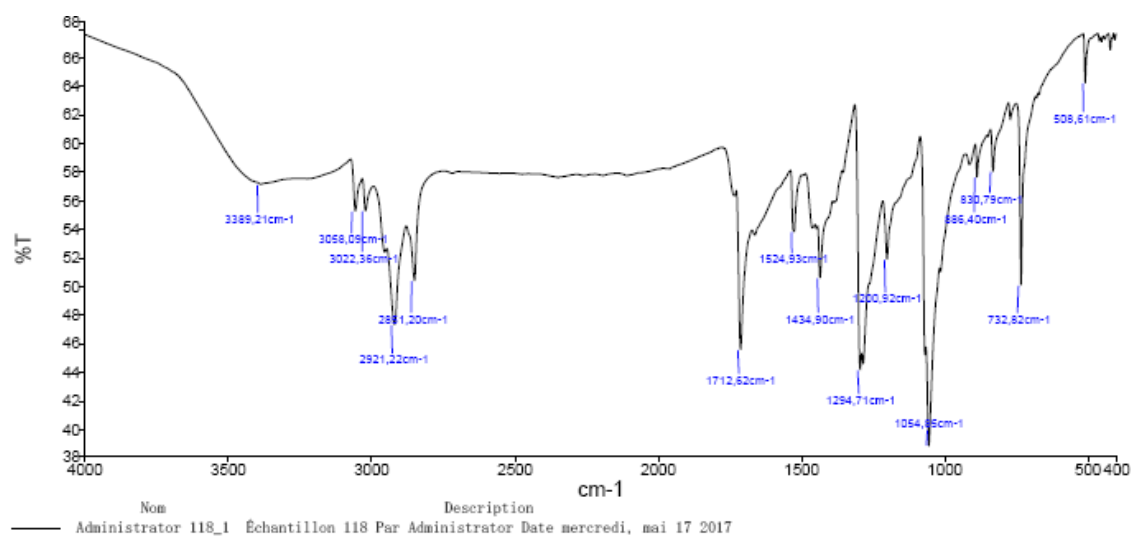
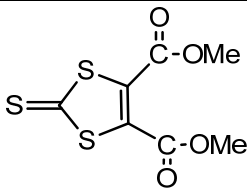
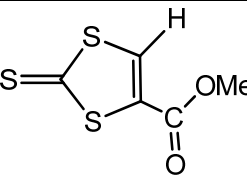
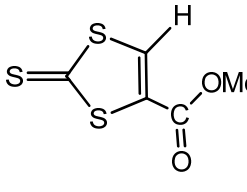
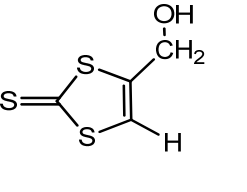
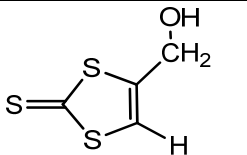
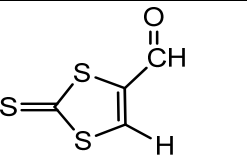


Figure 15: spectre IR de la thioneformylée

L'ensemble des caractéristiques de tous les intermédiaires menant à la thioneformylée sont rapportées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Formylation de la thione

Produit de départ	réactif	Produit final	Rdt%	Pf°C	Colore et forme
	1-LiBr 2-DMF 20 minutes		80	107-108	Cristaux jaunes
	1-ZnCl ₂ 2-NaBH ₄ 3-THF		11.5	95 .5	Poudre jaune
	CrO ₂ CH ₂ Cl ₂		41	huile	Jaune

XII- Synthèse de tétrathiafulvalènes cibles

Le manque de réactifs et produits de départ ainsi que l'indisponibilité des moyens de caractérisation adéquats, nous ont contraints de ne pas suivre le chemin de l'aménagement des adduits de départ. Pour cela, nous nous sommes orientés vers la deuxième issue qui consiste à préparer la molécule socle : 4-méthyléthylènedithiotétrathiafulvalène et procéder à son aménagement.

1-Synthèse de 2-méthyl-6,7-bis (2-cyanoéthylsulfanyl)tétrathiavulalène :

Le MS2 Ce TTF dissymétrique est obtenu, comme l'indique le (schéma 30), par couplage de type Wittig

entre l'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium-2-triphénylphosphonium **5** et le tétrafluoro borate 4,5-bis(cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiolium **12** en présence de triéthylamine dans l'acétonitrile à température ambiante.

Comme nous le présentons d'après les données de la littérature concernant ce type de réaction, nous avons obtenu un mélange de trois TTF. Une séparation sur colonne de silice (60g) avec le dichlorométhane suivi du méthanol comme éluant ont donné 25% de TTF dissymétrique : le méthyle Bis-cyanoéthylthiométhyltétrathiavulalène (DCNEDTM-TTF), 6% du TTF symétrique : tétracyanoéthylthiotétrathiavulalène

(TCNT-TTF), et 4% du deuxième TTF symétrique : diméthyltétrathiafulvalène (DM-TTF).

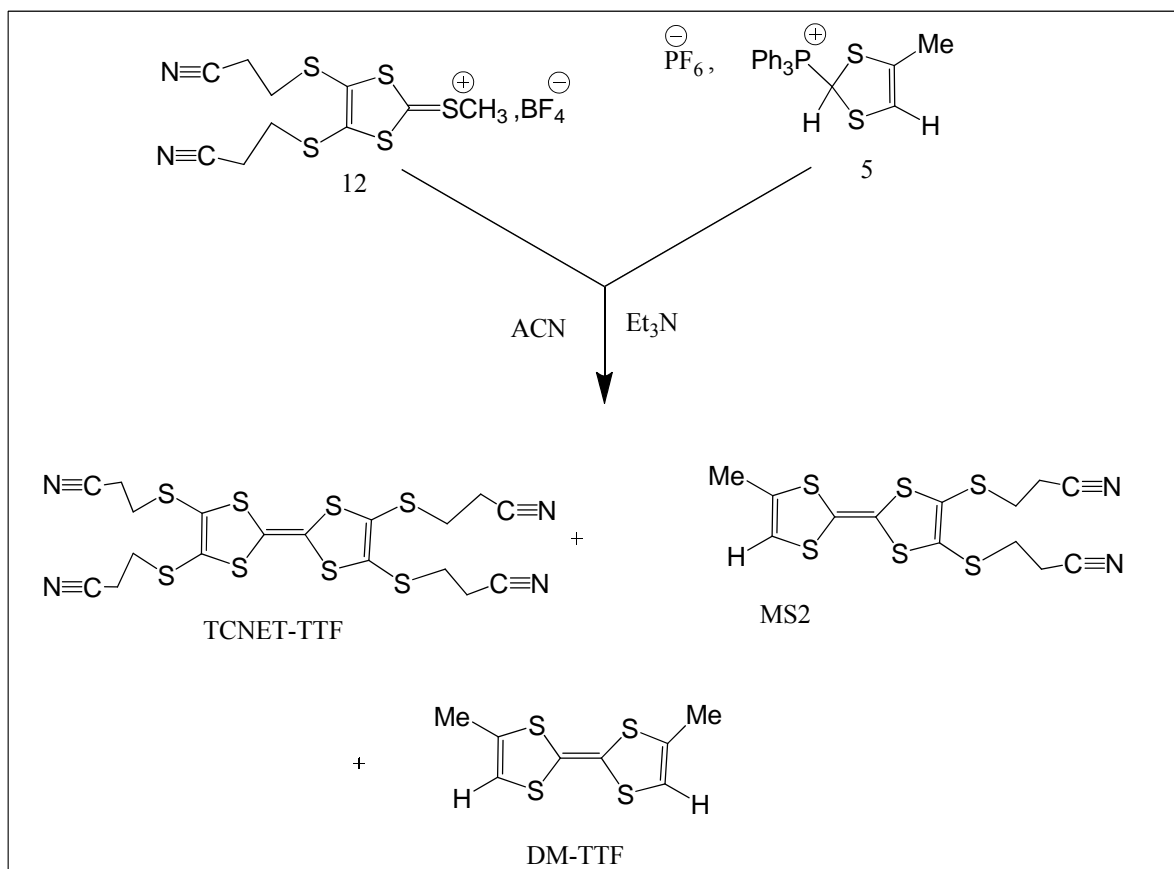


Schéma 30 : Couplage type Wittig

L'analyse du spectre infra rouge de ce TTF (fig. 16), montre la présence des principales fonctions et fragments chimiques de ce donneur. Il se caractérise par la présence de d'une bande de vibration de la liaison =C-H éthylénique à 3080 cm^{-1} , une bande de vibration de la liaison -C-H aliphatique à 2920 et 2850 cm^{-1} , une bande de vibration pour la liaison nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2250 cm^{-1} , les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ sortent à 1653 et 1623 cm^{-1} , une bande de déformation des -C-H aliphatique à 1414 cm^{-1} , une bande de vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}-\text{S}$ à 1109 cm^{-1} et enfin, une bande de vibration de la liaison $\text{C}-\text{S}$ à 714 cm^{-1} .

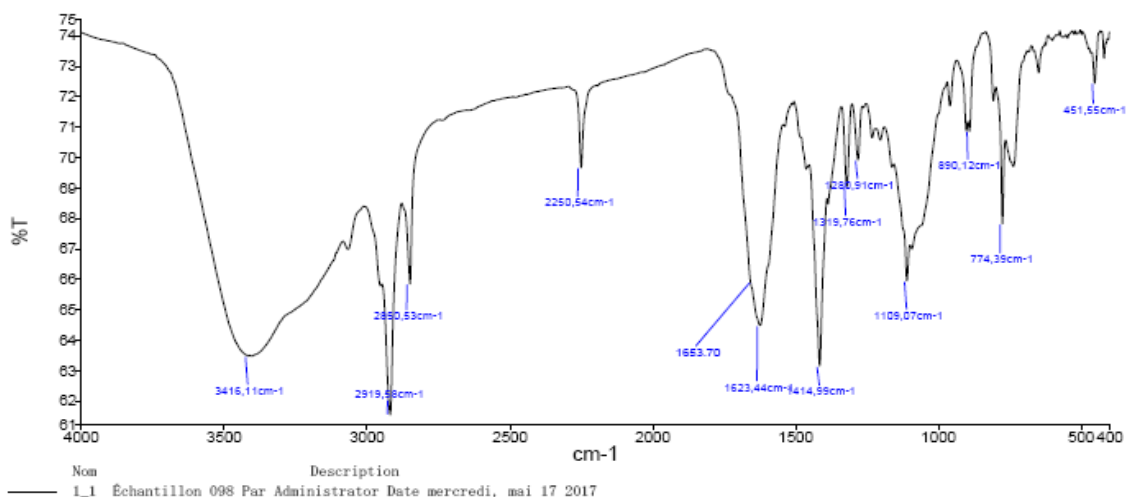


Figure 16 : spectre IR de la MCES-TTF N1

2-Synthèse de 4-méthyléthylènedithiotétrathiafulvalène MEDT-TTF

Dans un souci d'apprentissage et de maîtrise des différentes voies de synthèse, nous avons appliqué deux stratégies de synthèse pour cette molécule socle :

Voie 1 : Couplage directe

L'action de la triméthylphosphite $P(OMe)_3$, dans le toluène à 80°C (schéma 31), sur la 2-oxo-4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole **11** et la 4-méthyl-1,3-dithiole-2-sélénone **7** pendant toute une nuit donne un mélange de trois TTF. Le mélange obtenu a été séparé sur une colonne de silice, en utilisant un mélange de dichlorométhane/hexane (1.1) comme éluant, pour donner 8% du TTF dissymétrique : l'éthylènedithiométhyltétrathiafulvalène (EDT M-TTF). 2% du premier TTF symétrique : le bis-éthylènedithiotétrathiafulvalène (BEDT-TTF), et 5% pour le deuxième TTF symétrique : le diméthyltétrathiafulvalène (DMTTF-TTF). Le TTF dissymétrique a été purifié par cristallisation dans l'hexane.

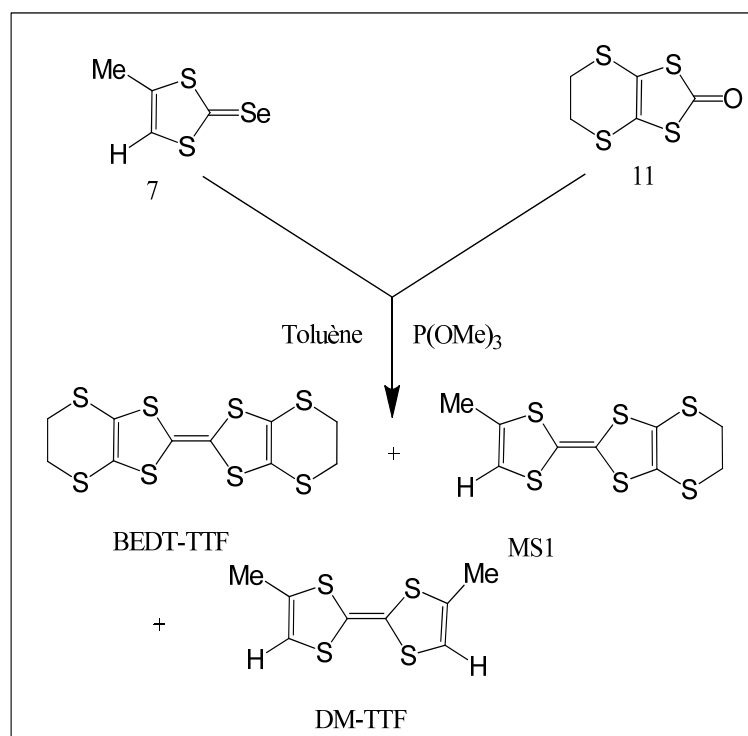


Schéma 31: couplage croisé

Voie 2 : Déprotection-protection

L'accès au TTF cible se fait, cette fois-ci, grâce à la mise en œuvre d'une démarche d'une stratégie de protection-déprotection des fonctions thiolates qui comprend deux phases successives : une élimination du groupe protecteur cyanoéthyles. En milieu basique (éthanolate de sodium) et la réalkylation des chalcogénolates par un agent d'alkylation dihalogéné comme le dibromoéthane pour conduire au TTF cible avec un rendement de 67%.

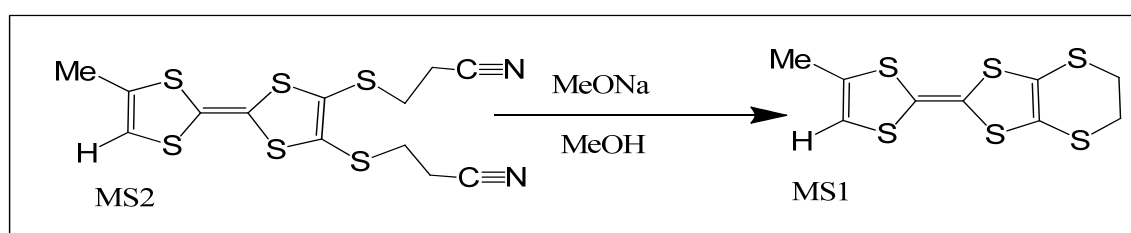


Schéma 32: Réaction de déprotection-protection

L'analyse du spectre IR du TTF déprotégé (fig. 17), montre la disparition de la bande nitrile ($C\equiv N$) et l'augmentation de l'intensité de la bande $-C-H$ aliphatique.

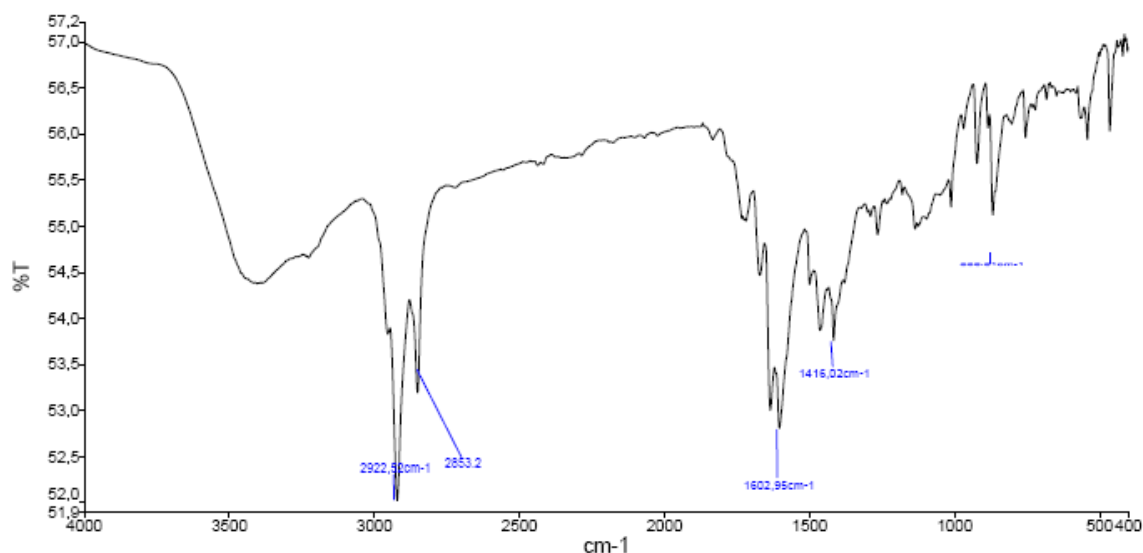


Figure 17 : spectre IR de l'EDTM-TTF

Par contre l'analyse du spectre RMN du proton (fig 18) a révélé les pics suivants : un singulet large à 2.8 ppm attribuable au CH₃, un triplet à 3.2 ppm qui correspond au CH₂S avec une constante de couplage ³J= 7 Hz, et enfin un singulet à 6.2 ppm pour le proton éthylénique.

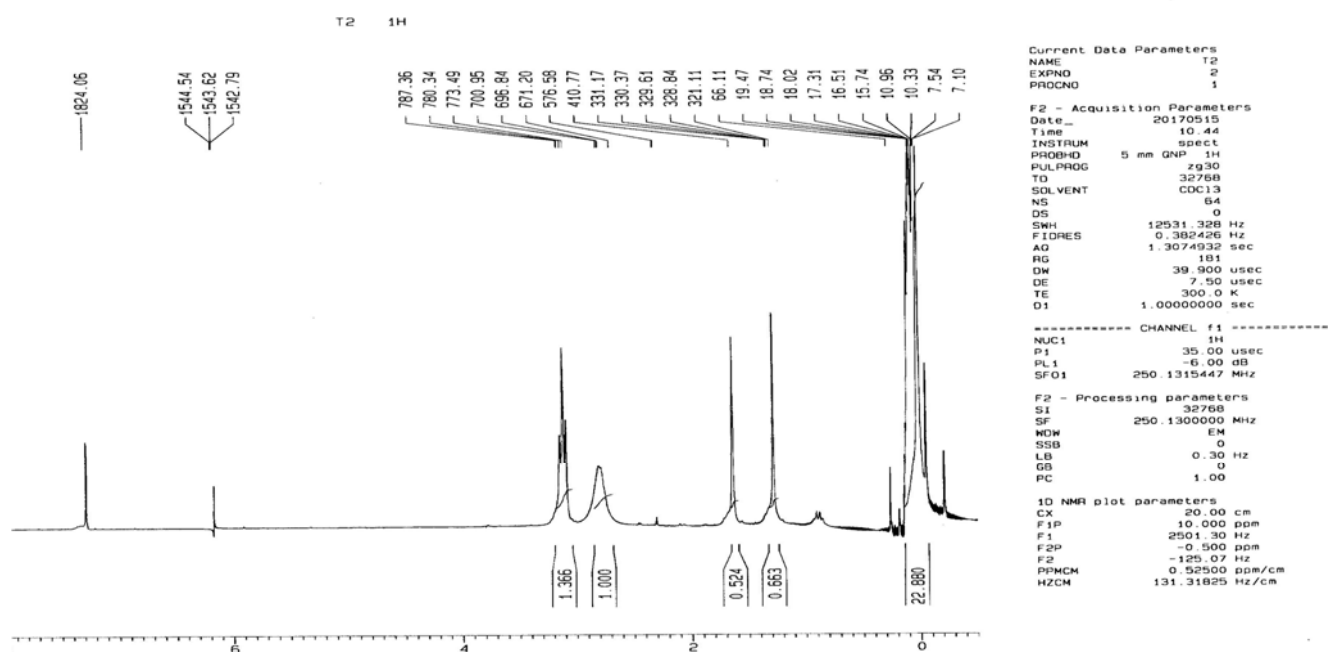


Figure 18 : spectre RMN de l'EDTM-TTF

XIV- Essais d'aménagements fonctionnels de la molécule pré finale

Dans cette réaction on a essayé d'oxyder le groupe méthyle du 4-méthyl-éthylènedithio-tétrathiavulalène (MEDT-TTF) par l'oxyde de sélénium (SeO₂).

Le 4-méthyl-éthylènedithio-tétrathiavulalène est dissout dans un mélange dioxane/eau (4/1) est ajouté goutte à goutte pendant une heure à une solution de dioxyde de sélénium dans le dioxane/eau. Le mélange réactionnel est mis au reflux pendant toute une nuit. Le lendemain le mélange est filtré sur celite, le solvant évaporé et le solide orangé obtenu est cristallisé dans l'héxane.

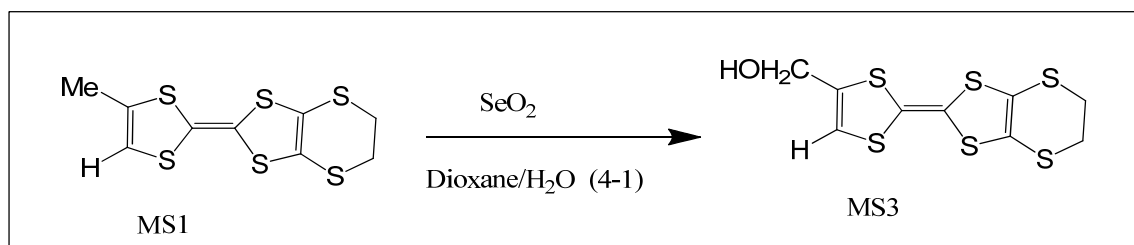


Schéma 33 : Réaction d'oxydation d'EDTM-TTF.

L'analyse du spectre infra rouge (fig. 19), montre la présence d'une bande très large centrée à 3346 cm^{-1} , qu'on peut l'attribuer à la fonction hydroxyle (-OH). Reste à prouver, si cette bande est attribuable à l'eau entachant le TTF ou effectivement à la fonction alcool produite suite à l'oxydation de la fonction méthyle.

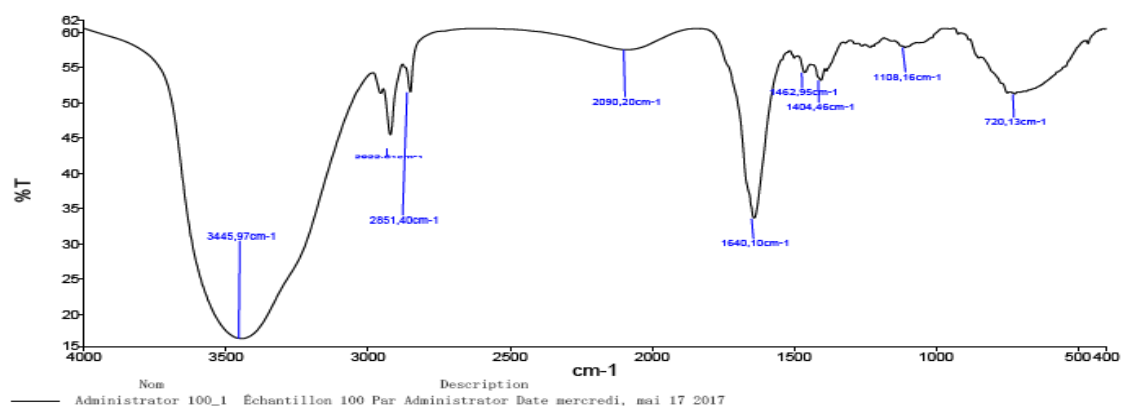


Figure 19 : spectre IR du TTF final.

Malheureusement, le spectre RMN du proton, du produit final, n'a pas porté un grand secours, puisque les pics que l'on peut attribuer aux Héthylènedithio à 3,5ppm, Héthylénique à 6,2 ppm CH₂alcool à 4ppm et Hhydroxyle à 4,2ppm existent bien aux déplacements chimiques appropriés, mais sont d'une intensité très faible, comme le montre la figure 20.

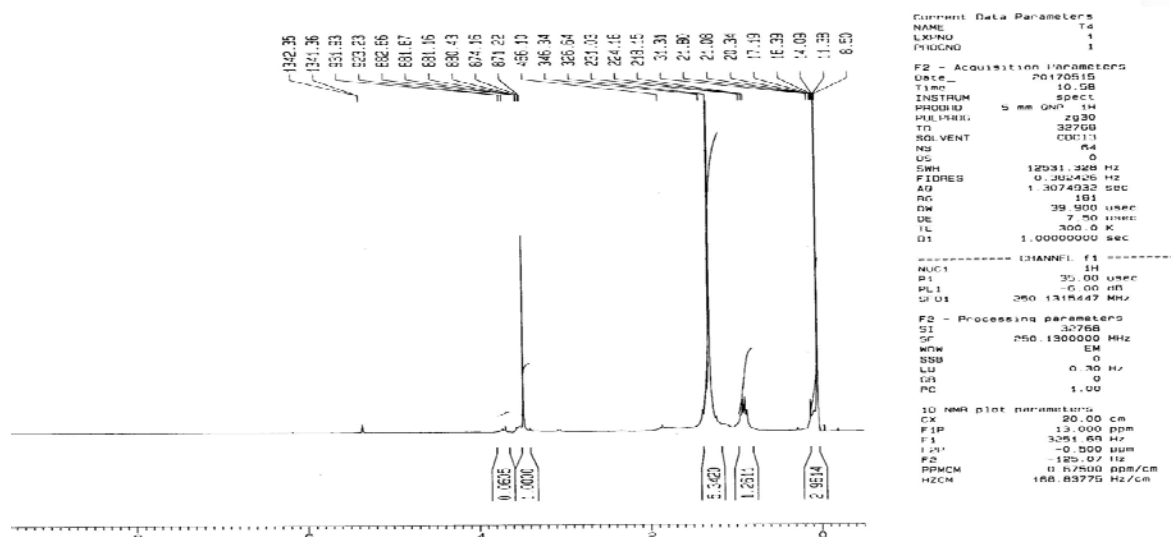


Figure 20 : spectre RMN du TTF final.

Mais le résultat prometteur de la voltammétrie cyclique discutés au chapitre II titre N° : XII, laisse présager que le produit obtenu est bien différent du produit de départ.

XV-SpectroscopieUV-visible:

L'étude spectroscopique Ultraviolet-visible des TTF et dérivés est un moyen d'investigation pour s'enquérir de l'état électronique de la molécule à l'état initial et l'état excité après une absorption d'une quantité d'énergie quantifiée provoquant des transitions différentes.

1- Les différents types de transitions électroniques:

On a quatre types de transition électronique possible. La plus importante est la transition $\pi-\pi^*$ qui met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée π^* . Les autres transitions probables dépendant de la structure de la molécule sont les $\sigma-\sigma^*$, $n-\sigma^*$, $n-\pi^*$.

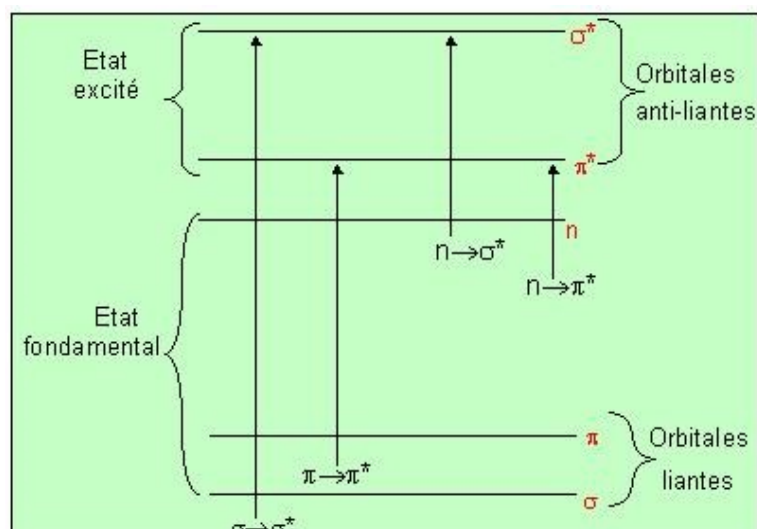


Figure 21 : Energies relatives de quelques types de transitions électroniques [56].

Les liaisons σ étant en général très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très élevée. Si la molécule possède un électron appartenant à un doublet libre (électron non liant) d'un atome d'azote, d'un oxygène, d'un soufre ou d'un halogène, par exemple, il peut passer sur une orbitale moléculaire anti-liante σ^* et la transition sera de type $n \rightarrow \sigma^*$. Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec ce système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire, c'est la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* anti-liante.

2- Caractérisation spectroscopique UV-visible de deux adduits différemment substitués

Afin d'apprécier l'effet électronique des différents chromophores sur le déplacement des bandes d'absorption, nous avons choisi d'une façon délibérée deux adduits structurellement diversifiés. Le premier adduit comporte deux groupements attracteurs ($-C \equiv N$) et une fonction déficitaire ($C=S^+-CH_3$), le deuxième composé contient un groupe donneur ($-CH_3$) et un chalcogène volumineux et diffus. Pour les TTFs préparés, nous les avons tous analysés pour pouvoir réaliser une étude comparative.

En analysant les spectres UV-visible de ces composés (tableau 12), on note certaines similitudes notamment la présence d'une bande intense dans le domaine de l'ultraviolet et deux à trois dans le domaine du visible. Les bandes intenses peuvent être

attribuées à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein des composés. Par contre, les plus faibles peuvent être de type $n \rightarrow \pi^*$.

Tableau 7 : les valeurs des longueurs λ_{\max}

λ_{\max}	composés					
	MS01	MS02	MS03	MS04	MS05	MS06
	323.311	350.545	345.098	361.431	380.987	420.008
		400.875	403.653	462.678	450.091	474.331
		460.578				500.711

Pour les adduits (fig.22), on constate que la première structure (MS05) qui est électroniquement déficitaire absorbe dans les deux domaines UV et Vis respectivement à $\lambda = 381\text{nm}$ et à 450 nm . Par contre, le deuxième produit (MS06) qui est plus riche en électron absorbe à $\lambda = 420\text{ nm}$ et à 474 nm , provoquant un déplacement bathochromique de $\Delta\lambda = 40$ et 34 nm .

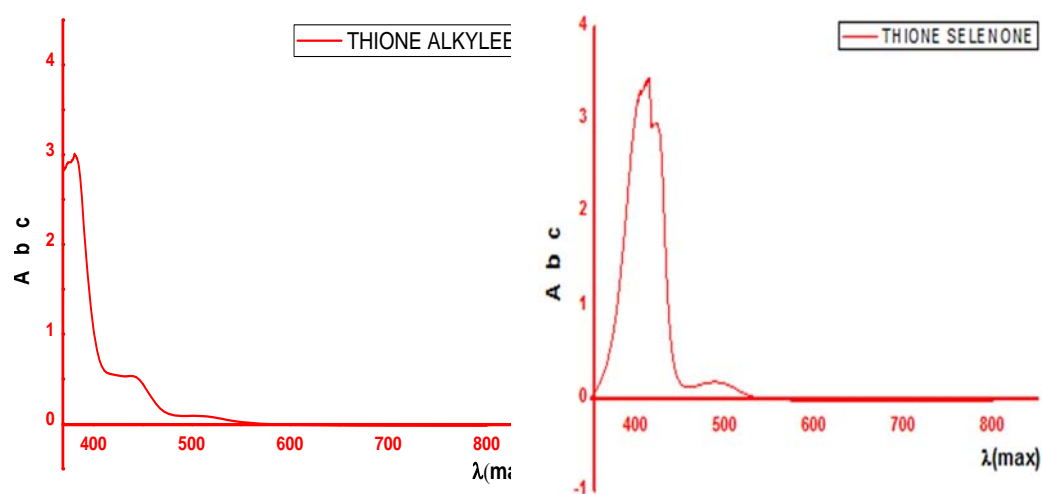


Figure 22 : Spectre UV-Vis des adduits

3-Caractérisation spectroscopique UV-visible des trois TTFs

En ce qui concerne les TTFs (fig. 23), ils sont amplement diversifiés par rapport au TTF parent le BEDT-TTF, pris comme référence, qui présente deux bandes à 361.5 et à 462.5 nm. Ces valeurs montrent que les deux fragments éthylène dithio sont des groupements donneurs puisqu'ils « schifent » les valeurs d'absorption vers le rouge. Pour les TTFs MS01 (323.3 nm) et MS02 (350.5, 401, 460.5 nm) qui sont à moitié égale, le premier présente un effet hypsochromique à cause de la présence du groupement méthyle donneur d'électron. Par contre, le MS03 (345, 403.5) qui contient un auxochrome (-OH) provoque un déplacement bathochromique de l'ordre de $\Delta\lambda = 40$ nm par rapport au MS01.

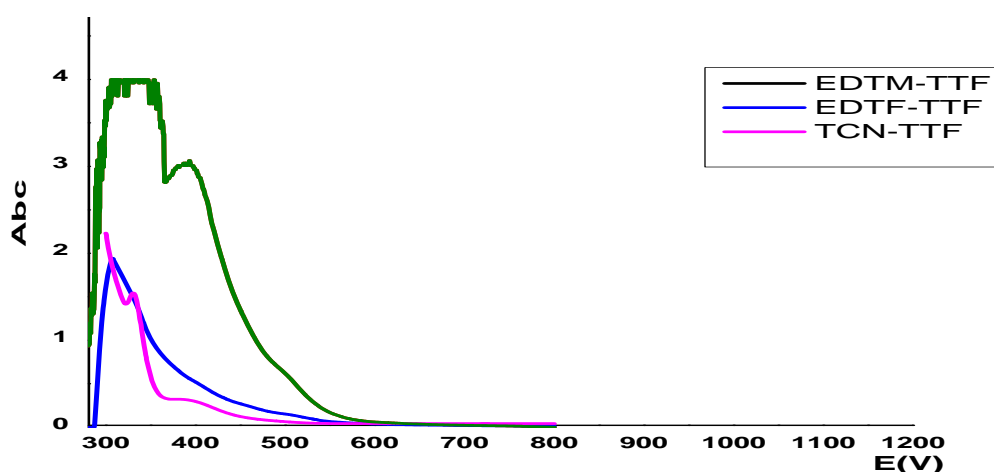


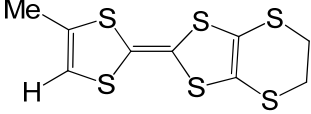
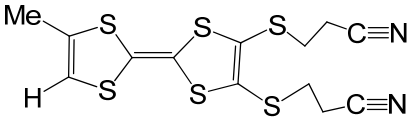
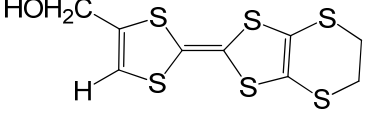
Figure 23 : Spectre UV-Vis des TTFs

VIII-Etude électrochimique des donneurs $-\pi$ par voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes des TTF préparés ont été enregistrés dans les conditions suivantes : solvant : CH_2Cl_2 ; électrolyte support : Bu_4PF_6 (0,1M); $[\text{TTF}] = 10^{-3}\text{M}$; électrode de travail et contre-électrode en platine ; électrode de référence: ECS; vitesse de balayage : 100 mVs^{-1} . Les potentiels d'oxydation E^1_{ox} et E^2_{ox} obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau 13: les potentiels d'oxydant mesurés par voltammétrie cyclique

--	--	--	--	--

Donneurs-J1	TTF	E ¹ _{ox} (mV)	E ² _{ox} (mV)	ΔE _{ox} (mv)
	MS1	640	1037	397
	MS2	790	1201	411
	MS3	550	1067	461
BEDT-TTF	MS4	660	1080	420

D'après les résultats rapportés dans ce tableau, on constate que le TTF aménagé MS3 est caractérisé par deux vagues d'oxydations réversibles à un électron chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical à E¹_{ox} et d'un dication à E²_{ox}. (fig. 22). Par ces valeurs, il est considéré comme le plus donneur (E¹_{ox} = 550 mV) de cette série, même meilleur donneur que le BEDT-TTF; cela est dû probablement à l'effet donneur par mésomérie de la fonction hydroxyle (-OH) qui enrichit le cœur TTF.

On note par ailleurs que ce TTF possède une valeur élevée de ΔE_{ox} = 461 mV par rapport aux autres TTFs (fig. 23). Ce résultat indique une augmentation des répulsions coulombiennes intra-moléculaires probablement liée au fait que les charges positives dans cette espèce dicationique de ce composé ne sont pas suffisamment délocalisées sur le noyau TTF.

Enfin, nous pensons qu'avec ce nouveau TTF aménagé : 4-hydroxyméthyléthylènedithiotétrafulvalène, sera un bon candidat pour de futurs matériaux organiques.

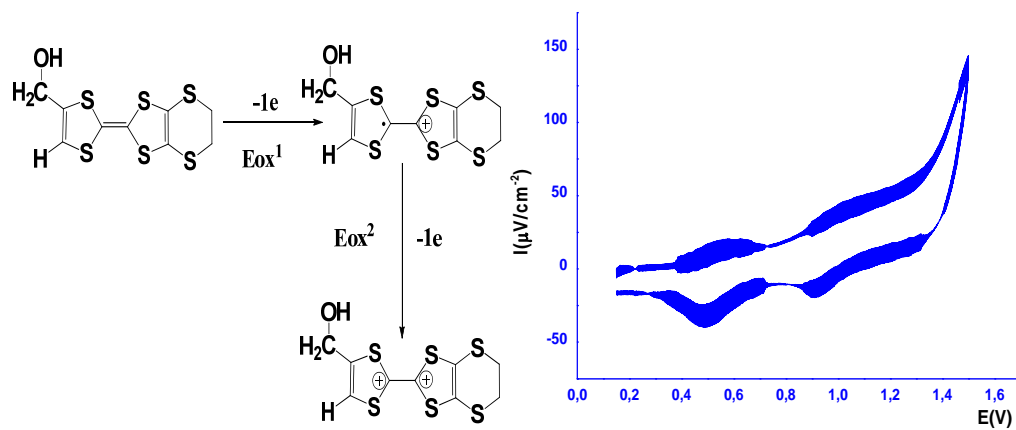


Figure 24 : Voltammétrie cyclique du composé MS03.

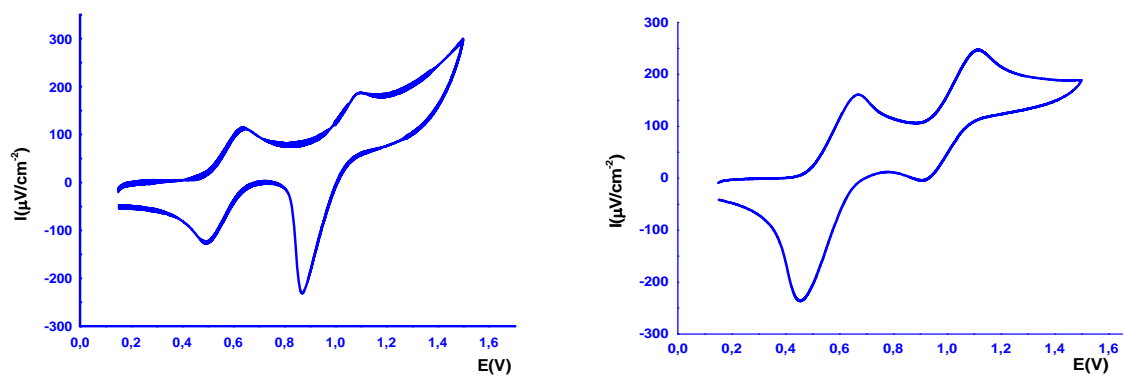
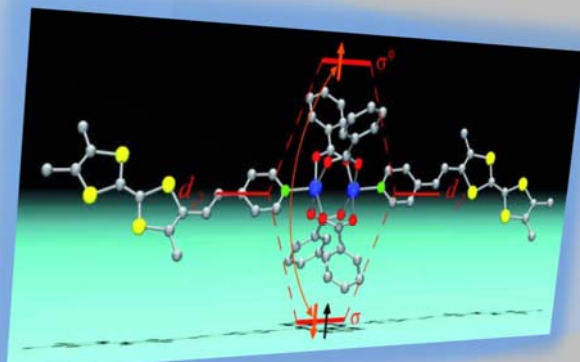


Figure 25: Voltammétrie cyclique des composés MS1 et MS2.

Partie expérimentale



INDICATIONS GENERALES

Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance 250 (250MHz) à université constantine. température ambiante. Les déplacements chimiques δ sont référencés par rapport au TMS et sont exprimés en ppm, le solvant deutéré (CDCl_3 et CD_2Cl_2) est indiqué entre parenthèse.

Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés : s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), qt (quintuplet), m (multiplet). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz.

Spectrométrie infrarouge (IR):

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre vertex 70 marque Bruker MIR-ATER. université Badji Mokhtar, Annaba.

Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV):

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-160 IPC spectrophotométrie SHIMADZUIR. Au laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie, Université de Tébessa.

Les points de fusion :

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

Chromatographies :

Le suivi des réactions a été fait par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 en aluminium. La purification des produits synthétisés a été faite sur colonne de silice 60 A C-C 70-200 μm .

Voltammétrie cyclique et coulométrie :

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostat galvanostat PGZ301. L'électrode de travail et la contre électrode sont des



fils de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé. Les potentiels d'oxydation sont exprimés en Volt (V).

Déshydratation des solvants utilisés :

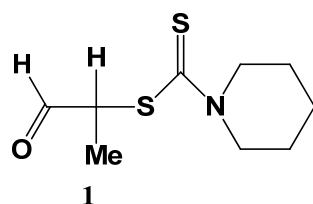
THF : distillation sur sodium / benzophénone.

Réactions :

Les réactions chimiques ont été conduites sous gaz inerte.

I-Synthèse de Précurseurs

1-méthyl-2-méthanoyl piperidinocarbodithioate(1)



Poudre beige
Rdt: 80%
Pf: 50°C
Rf:0.7
(DCM)

Dans un

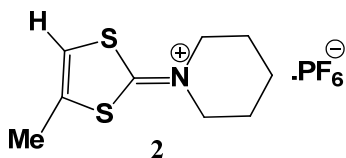
erlenmeyer rodé de 1L, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et renferment 79 ml (0.8 mole) de pipéridine refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte sous agitation 24 ml (0.4mole) de sulfure de carbone. On observe immédiatement la formation de fumées puis d'un précipité blanchâtre de pipéridinocarbodithioate de pipéridinium.

Ce composé est alors dissout dans 600 ml d'éthanol à reflux^[49]. Puis, à la solution ainsi obtenue, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 0.4 mole de chloroacétone (40 ml de 3-chlorobutan-2-one). Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C pendant 5h environ.

L'éthanol est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide orangé ainsi obtenu est repris avec 300 ml de CH₂Cl₂. Cette phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre avant d'être évaporé pour conduire en 1-oxoéthan-2-ylpiperidinecarbodithiolate.

Après recristallisation dans l'éthanol, le composé est isolé sous forme d'un solide beige, Tf= 50°C, 83%. .

Hexafluorophosphate de 4-méthyl-1.3-dithiole-2-ylidène pipéridinium(2)



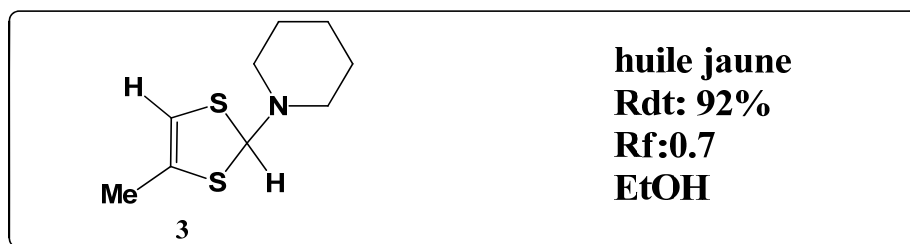
Poudre beige clair
Rdt: 80%
Pf: 131°C

Dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 90 ml d'acide sulfurique et refroidi à 0°C par un bain de glace, on ajoute par fractions et sous agitation 0.12 mole de 1-oxoéthan-2-ylpiperidinecarbodithiolate(1)(27.8g). A la fin de l'ajout, on laisse le mélange

réactionnel se réchauffer, jusqu'à la température ambiante et l'on maintient l'agitation environ deux heures de façon à obtenir une huile homogène. Cette huile est ensuite diluée avec 300 ml d'eau glacée puis filtrée. Au filtrat ainsi recueilli et refroidi à 0°C par un bain de glace on ajoute sous agitation 22 ml (0.2 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75%, le sel ainsi formé précipite instantanément. La suspension étant revenue à T ambiante, on ajoute du CH₂Cl₂ jusqu'à dissolution totale du précipité. La phase organique est alors séparée puis lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage retrouve un pH voisin de 7. La solution est séchée sur sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite pour isoler le produit attendu.

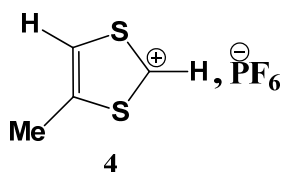
Le produit brut obtenu peut être purifié par dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'éther refroidi à 0°C pour donner une poudre....Tf= 131°C,%78^{[50][51]}.

2-pipéridino-4-méthyl-1,3-dithiole (3)



A une suspension de sel **(2)** (7.2 g, 0.02 mole) dans 125 ml d'éthanol refroidi à 0°C on ajoute par petite portions et sous agitation 4 g (0.10 mole) de borohydrure de sodium. Une fois l'addition achevée, la solution est agitée 1h à T ambiante puis l'éthanol est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est alors repris dans de l'éther diéthylique (Et₂O) et lavé à l'eau. Après séchage sur MgSO₄, la phase organique est évaporée pour conduire au composé sous forme d'une huile jaune directement utilisée dans l'étape suivante.

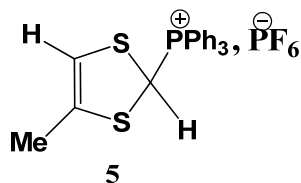
Hexafluorophosphate de 4-méthyl-1.3-dithiolium (4):



Poudre blanche
Rdt: 89%
Pf: 172°C
Rf:0.5(EtOH)

Dans un erlenmeyer de 250 ml, le composé **(3)** (4.0g, 0.019 mole) en solution dans 100 ml d'éther est placé sous agitation et refroidi à 0°C. L'addition goutte à goutte de 2.5 ml (0.022 mole) d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75% entraîne la formation immédiate d'un précipité. Le mélange réactionnel, maintenu sous agitation à 0°C pendant 30 minutes, est ensuite filtré et le solide est lavé avec Et₂O. Celui-ci est purifié par dissolution dans le minimum de l'acétonitrile est précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité de Et₂O à 0°C, conduisant au sel de dithiolium sous forme de poudre blanche, Tf= 173 °C, 89%^[52].

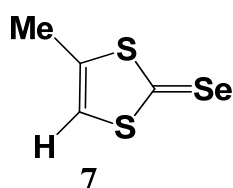
Hexafluorophosphate de 4-méthyl-1.3-dithiol-2-yl-triphényl phosphonium : 5



Poudre blanche
Rdt: 76%
Pf: 156°C
Rf:0.3 DCM

Le solide **4** précédemment dissout dans 40 ml de mélange d'acétonitrile et dégazé pendant 10 min, est traitée par 1.2 g (4.5mmole) de triphénylphosphine. Après une nuit d'agitation à température ambiante, on concentre le solvant et on précipite par addition goutte à goutte dans une large quantité d'Et₂O à 0°C. On obtient le composé désiré sous forme d'une poudre blanche Tf= 156 °C, 79%..

4-méthyl-1,3-dithiole-2-sélénone(7) :



poudre rouge foncé

Rdt: 70%

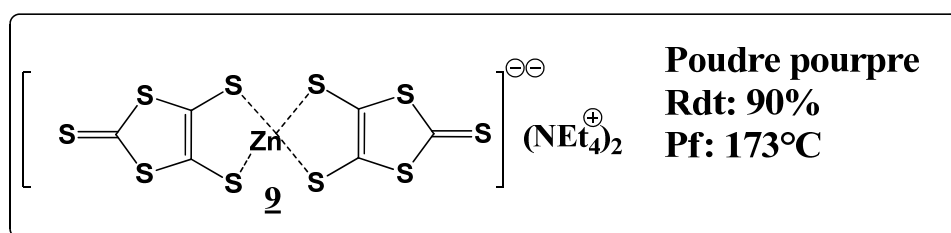
Pf: 63°C

Rf: 0.75 DCM

A une solution bien agitée composée de 3.95g (5mmol) de sélénium métallique dans 80ml d'eau, on ajoute goutte à goutte pendant 40 mn sous agitation une solution de 4g (10.5mmole) de borohydrure de sodium dans 60ml d'eau. On continue l'agitation jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Une solution composée de 3 ml d'acide acétique et 15.3g (4.3mmole) de sel d'iminium(2) dans 50 ml de benzène est ajouté à la solution incolore précédente. Après 2h, la phase benzénique est séparée, lavée à l'eau, séchée puis filtrée à travers une colonne d'alumine (Al_2O_3), et en suite évaporée pour conduire à un solide rouge, une fois recristallisé dans l'hexane, 70%^[53].

Complexe zincique :

Bis(tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat de zinc₂):



Poudre pourpre

Rdt: 90%

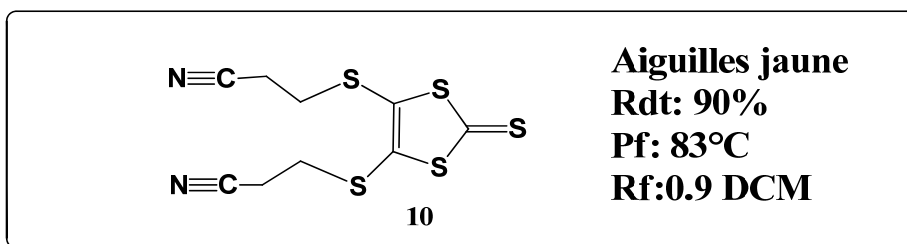
Pf: 173°C

A 130.5 ml de CS_2 sont ajoutés sous azote 15g (1.0 mole) de sodium (Na) coupé en petits morceaux, on ajoute alors 130 ml de DMF goutte à goutte en 1h (refroidir à l'aide d'un bain de glace si l'ébullition devient trop importante). Le mélange est agité pendant 16h à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6h, on refroidit ensuite à l'aide d'un bain de glace et on ajoute prudemment 400 ml de méthanol, puis 200 ml de H_2O ensuite, 13.04 g de $ZnCl_2$ dans 360 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28%) et 300 ml de MeOH. En fin, une solution de 33.26 g de nBu_4NBr dans 160 ml de H_2O est additionnée goutte à goutte d'une façon assez rapide sur le mélange précédent pour conduire après une nuit d'agitation à la précipitation du

complexe de zinc. Après filtration et lavage à l'eau, l'isopropanol, puis l'éther éthylique, on obtient le complexe sous forme de poudre pourpre, Tf= 173 °C, 90%^[43].

(Ce mode opératoire est donné à titre informatif)

4.5-bis (2-cyanoéthylthio)-1.3 dithiole-2-thione(10) :



A une solution de 18.8g (0.02 mole) de complexe zincique⁹ dans 240 ml d'acétonitrile sous atmosphère d'azote sont ajoutées 8.27 ml (0.1 mole) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté à reflux pendant 1h. Après filtration, le filtrat obtenu est concentré sous vide puis repris dans le CH₂Cl₂ et lavé à l'eau plusieurs fois. Après séchage sur MgSO₄, filtration et concentration, le solide obtenu est recristallisé dans un mélange de CH₂Cl₂/ Hexane pour conduire à des aiguilles jaunes, Tf= 83 °C, 90%^[54].

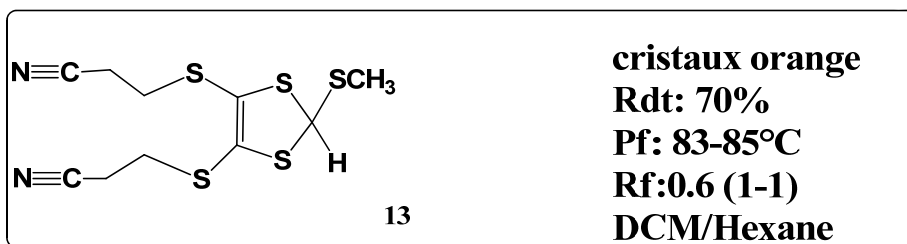
Tétrafluoroborate de 4.5 bis (2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1.3-dithiolium (12) :



A une solution de la thione(11) (1g, 3mmole) dans 10 ml de CH₂Cl₂ anhydre on ajoute 0.8g (5mmole, 1.5éq) de triflate de méthyle et on laisse le mélange en agitation sous azote pendant 4h à température ambiante. Ensuite, on additionne 0.8 ml d'une solution d'acide tétrafluoroborique à 54% dans de l'éther diéthylique (Et₂O) puis après 15 minute d'agitation, on ajoute 150 ml de Et₂O à 0°C. On observe, alors, la

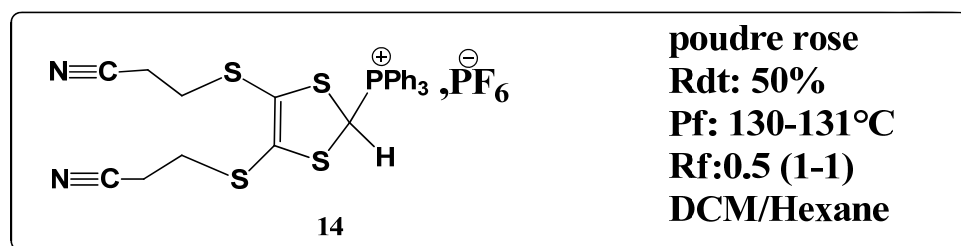
formation d'une huile qui se transforme en solide pendant l'agitation qui dure 30 minutes. Le précipité est alors filtré et lavé avec Et₂O, pour conduire à un solide Tf= 95°C 30 %^[55].

4.5-bis (2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1.3-dithiole(13) :



Une solution de sel **(12)** (1.5g, 3.7 mmole) dans 30 ml d'acétonitrile est ajoutée lentement sous azote à une suspension de borohydrure de sodium (0.17g, 4.4 mole) dans l'isopropanol anhydre (1.5 ml). Le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante puis versé dans 70 ml d'eau. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide. Après recristallisation dans un mélange toluène / éther de pétrole, on obtient le composé sous forme de cristaux orange pâle, Tf=84°C, 70%.

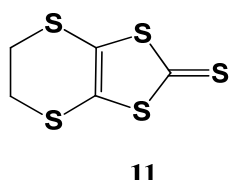
Hexafluorophosphate de [4.5-bis (2-cyanoéthylthio)-1.3-dithiole-2 yl] triphénylphosphonium(14) :



Une solution de composé **(13)** (1.0g, 3.1 mmole) dans 40 ml d'acétonitrile dégazée pendant 10 minutes est traitée par 0.90 g (3.4 mmole) de triphénylphosphine. Après une nuit d'agitation à température ambiante, on ajoute 0.5 ml d'une solution d'acide hexafluorophosphorique à 75% dans de Et₂O puis, après 15 minute d'agitation, on additionne 150 ml d'Et₂O froid. Des cristaux commencent à précipiter au bout de 5 minutes. Ceux-ci sont filtrés, lavés avec Et₂O et purifiés par dissolution dans le

minimum d'acétonitrile et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'Et₂O à 0°C, pour conduire à un solide rose Tf= 50°C, 131%^[55].

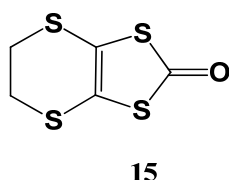
4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-thione (**11**) :



poudre dorée
Rdt: 70%
Pf: 123°C
Rf:0.8 (DCM)

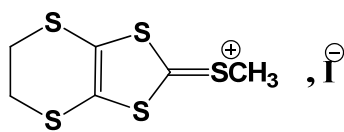
A une solution de 12.5g (13.2 mmole) de complexe zincique dans 425 ml d'acétone séché sur tamis moléculaire (4A°) sous atmosphère d'azote sont ajoutés 4 ml (45 mmole) de 1.3-dibromomethane, puis la solution est chauffée à reflux pendant 4h. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, et le précipité formé est filtré et lavé au méthanol froid (-20°C) pour conduire à une poudre dorée avec un rendement de 70%, Tf= 123°C.

4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-one (**15**) :



poudre dorée
Rdt: 70%
Pf: 122°C
Rf:0.4 (DCM)

Un mélange de la thione(**11**) 9.2g (30 mmole) et d'acétate mercurique 25 g (80 mmole) dans un mélange CHCl₃ / AcOH (3:1, 240 ml) est agité sous azote à température ambiante pendant 16h. Le précipité formé est filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. le filtrat est ensuite lavé à l'eau, puis par une solution aqueuse à 10% de NaHCO₃, et à nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO₄, puis concentré sous pression réduite. Le produit est isolé sous forme de cristaux beiges après une recristallisation dans un mélange de CH₂Cl₂ / Hexane, Tf= 122 °C, 70%^[44].

Iodure de 4.5-éthylènedithio-2-méthylthio-1.3-dithiolium(16) :


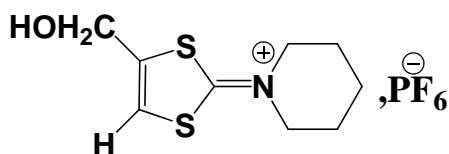
16

poudre marron**Rdt: 40%****Pf: 153°C****Rf:0.7 (DCM)**

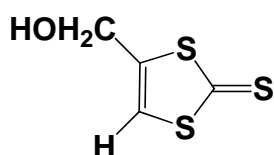
A une solution de 200 ml de méthanol contenant 0.224g (1mmole) de **11**, on ajoute goutte à goutte 0.7ml de l'iodure de méthane (1mmole). La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation on obtient 0.1g de solide jaune brun, Tf= 153°C, 40%.

II-Aménagements fonctionnels

A-Essais d'oxydation

**Huile rouge****Rdt: 50%****Rf:0.76****(3-7) DCM/MeOH**

Sel de pipéridinium : A une solution contenant 399mg (36mmol, 2.5 éq) de dioxyde de sélénium dans 13mL d'acide acétique portée au reflux, on ajoute goutte à goutte, pendant une heure, 50 mg (1.44mmol) de l'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-ylidènepipéridinium dissout dans 13mL d'acide acétique. Le mélange est laissé en agitation et au reflux pendant 48h. Après apparition d'un solide noir, le mélange est filtré à chaud sur célite. Ensuite, le solvant est évaporé pour conduire à une huile rouge brique, 52%^[45].

Thione:

poudre jaune
Rdt: 50%
Pf:116°C
Rf:0.76
(3-7) DCM/MeOH

A une solution contenant 74mg (6.74mmol, 2.5 éq) de dioxyde de sélénium dans 2mL d'un mélange de dioxane/eau (96/4%) porté au reflux, on ajoute goutte à goutte, pendant une heure, 05mg (0.3mmol) de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-thione dissout dans 3mL de dioxane/eau. Le mélange est laissé en agitation et au reflux pendant 24h. Après apparition d'un solide noir, le mélange est filtré à chaud sur Célite. Ensuite, le solvant est évaporé pour conduire à un solide rouge brique, Tf= 116°C, 10%.

B-Essais de bromation

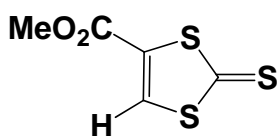
poudre jaune
Rdt: 50%
Pf:114°C
Rf:0.58
(1-1) DCM/Hexane

Voie 1 : Une solution de 20mg (1.35mmole, 1éq) de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-thione et de 24mg (1.35mmole, 1éq) de N-bromosuccinimide dans 9ml tétrachlorure de carbone est portée à reflux pendant 4h sous irradiation UV (lampe à 200W). L'ensemble est ensuite refroidi à 0°C pour précipiter le composé bromé et le succinimide. Le précipité est chromatographié sur une colonne de silice (éluant CH₂Cl₂) pour fournir une poudre beige avec un rendement de 50% et un Tf = 114.5°C.

Voie 2 : Une solution composé de 40mg (2.7mmole, 1éq) de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-thione, de 73mg (4.12mmole, 3éq) de N-bromosuccinimide et 0.8mg (1.3mmole, 0.5éq) 2,2'-azobis(isobutyronitrile) dans 30mL de tétrachlorométhane est portée à reflux pendant ...mn. L'ensemble est ensuite refroidi à 0°C et le solvant est évaporé. Le précipité est chromatographié sur une colonne de silice (éluant CH₂Cl₂) pour fournir une poudre beige avec un rendement de 40% et un Tf = 114.5°C.

C-Essais de formylation

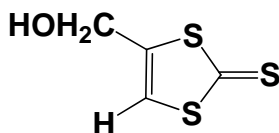
- 4-méthoxycarbonyl-1,3-dithiol-2-thione :



poudre marron
Rdt: 11.5%
Pf:95.5
Rf:0.58
(1-1) DCM/Hexane

Une solution de 50mg (2mmol.) de thione diesteret 208mg(24mmol., 12éq) de LiBr dans 15 ml de DMF est chauffée à 90°C pendant 20-30 minutes. L'avancement de la réaction est contrôlé par CCM. Après retour à température ambiante, et dilution avec l'acétate d'éthyle, la solution est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur MgSO₄ et concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : toluène) pour donner le produit attendu sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 80% et un Tf = 107-108.

- 4-hydroxyméthyl-1,3-dithiol-2-thione :



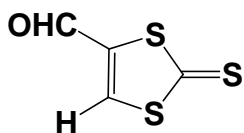
poudre marron
Rdt: 11.%
Pf:95.5
Rf:0.58
(1-1) DCM/Hexane

A une suspension de monoesterthione 130mg (6.77mmole, 1éq.) dans 15ml de THF anhydre sous azote est refroidie à 0°C, on additionne par petites fractions 56 mg (2.2 éq.) de NaBH₄ et 101 mg (1.1 éq) de ZnCl₂ anhydre. Après 4h d'agitation à température ambiante, on refroidi la solution à 0°C et on ajoute 8 ml d'acétate d'éthyle (AcOEt). Le milieu réactionnel est hydrolysé à l'aide de 9 ml d'une solution aqueuse saturée de NH₄Cl.

Après dilution par 3 ml de THF et 60 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 (1 N). Les phases organiques sont rassemblées, lavées trois fois par une solution aqueuse diluée de NH₄Cl, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors chromatographié sur colonne de silice

(CH₂Cl₂) pour aboutir à une poudre jaune avec un faible rendement de 11.5% et une Tf = 95.5°C.

- 4-formyl-1,3-dithiol-2-thione :

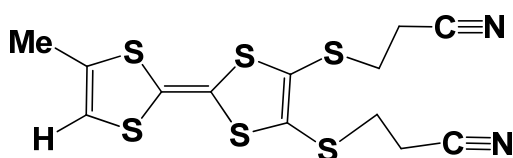


poudre jaune
Rdt: 41%
Rf:0.7
(3-1) DCM/Pintane

A une solution de 40m g (2.44mmole) de thione alcool dans 20 ml de CH₂Cl₂ anhydre, on additionne sous atmosphère d'azote, 62 mg (7.4mmole, 6éq) de magtrieve (CrO₂). Le mélange est alors porté à reflux pendant 12h. On laisse revenir à température ambiante avant d'éliminer le reste du magtrieve par filtration sur fritté et le laver abondamment avec CH₂Cl₂. Le filtrat recueilli est concentré sous vide, puis chromatographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/hexane : 2/1) pour donner une huile jaune (Rdt = 41%).

III-Synthèse de TTF cibles

A-2.3-bis(2-cyanoéthylthio)-6-méthyltétrathiafulvalène :N1



MS2

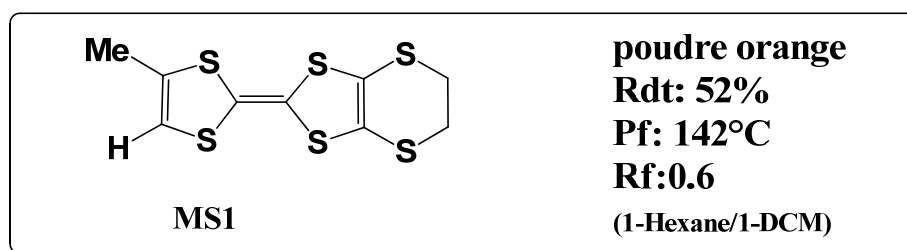
poudre orange
Rdt: 15%
Pf: 216°C
Rf:0.6
(1 H/1DCM)

Voie A :

Dans un ballon de 100ml on met un mélange de 0.68g (1mmole) de sel de phosphonium(hexafluorophosphate de [4.5-bis (2-cyanoéthylthio)-1.3-dithiole-2 yl] triphénylphosphonium(**14**) et de 0.262g (1mmole) de sel dithiolium(hexafluorophosphate de 4-méthyl-1.3-dithiolium(**4**) dans 20 ml de d'acétonitrile (ACN), puis on ajoute un excès de triéthylamine. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 4h à température ambiante, en suite le mélange évaporé sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant: CH₂Cl₂) pour conduire au produit désiré qui est sous forme d'une poudre rouge orangé, 6% et Tf =216°C .

Voie B :

Dans un ballon de 100ml on met un mélange de 1.68g (3.2mmole) de sel d'hexafluorophosphate de 2-méthyl-1,3-dithiole-2 yl] triphénylphosphonium(5) et de 1.45g (3.2mmole) de sel de tétrafluoroborate de 4.5 bis (2-cyanoéthylthio)-2-méthylthio-1,3-dithiolium (12) dans 20 ml de ACN, puis on ajoute un excès de triéthylamine. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 4h à température ambiante, en suite le mélange évaporé sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant: CH₂Cl₂) pour conduire au produit désiré qui est sous forme d'une poudre rouge orangé, 30% et Tf = 216°C.

2.3-(Ethylènedithio)-6-méthyltétrathiafulvalène : N2**Voie A :**

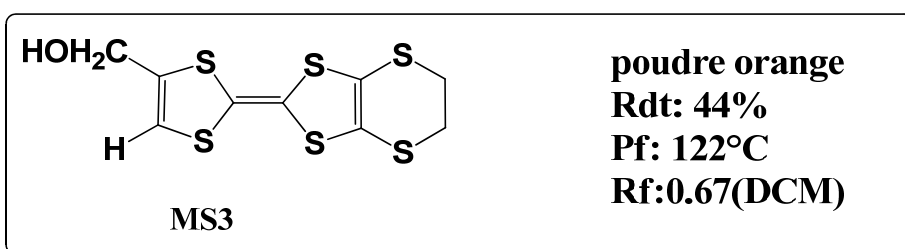
On traite un mélange composé de 0.131g (1mmole) de 4.5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-one (**11**) et 0.211g (1mmole) de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-sélénone(**7**) dans du toluène avec 0.4ml de triéthylphosphite. La réaction est maintenue à reflux (80°C) pendant 4h, puis le milieu réactionnel est laissé se refroidir lentement jusqu'à la l'ambiante. Le lendemain on ajoute à la solution deux à trois spatules de silice, le solide obtenu après évaporation est chromatographie sur une colonne de silice en utilisant le disulfure de carbone comme solvant d'éluion. Après séparation, on récupère intégralement le produit de départ (**11**)(0.1g), d'une façon quantitative, avec des traces enproduit symétrique (DM-TTF) et dissymétrique (EDTM-TTF).

Voie B :

Le TTF 20mg, 0.07mmole) est mis en solution sous azote dans 10 ml de mélange THF/méthanol anhydre (3/1) et une solution de sodium (1 mg, 4mmole) dans

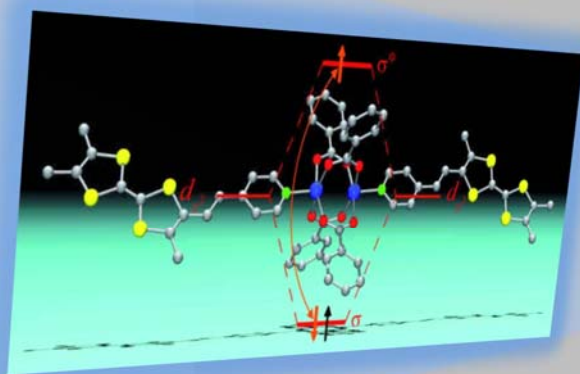
5ml de MeOH est ajouté à la seringue goutte à goutte. Après 4h d'agitation à température ambiante, 0.4mg (1mmole) de 1,2-dibromoéthane sont additionnés à la solution. On laisse alors agiter pendant 16h puis on ajoute 10ml d'eau. On extrait alors plusieurs fois au CH₂Cl₂, les différentes phases organiques regroupées sont alors lavées à l'eau, séchées et concentrées sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour donner le composé sous forme de poudre Avec un rendement de 23% et Tf = 142°C.

2.3-(Ethylènedithio)-6-hydroxytétrathiafulvalène : N3



Une solution de 0.03 g (0.09mmole, 1éq.) d'EDTM-TTF. Dans 4 ml d'un mélange de solvant Dioxane/eau est ajoutée par goutte à goutte lent à une solution de 0.02g (0.19mmole, 2.5éq.) de dioxyde de sélénium dans un mélange de solvant Dioxane/eau 1ml, chauffée à 90°C. Le mélange est laissé sous agitation au reflux pendant plusieurs heures jusqu'à l'apparition d'un précipité noir. On laisse le mélange remonter à température ambiante, puis on ajoute de l'eau et le mélange réactionnel est extrait plusieurs fois par du dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Une chromatographie sur colonne de silice (60g) permet d'isoler le composé hydroxylé sous forme de cristaux orangés avec un rendement de 44% et une température de fusion 122°C.

Conclusion Général

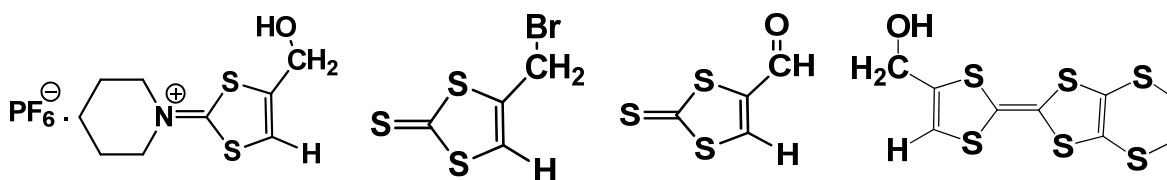


Conclusion Générale

L'observation des propriétés électriques, magnétiques et optiques dans les composés organiques a poussé les chimistes organiciens à rechercher de nouveaux précurseurs pour synthétiser des matériaux possédant ces propriétés ingénieuses.

Dans ce but, nous avons entamé une nouvelle démarche qui consiste à faire des aménagements structurels sur les adduits primaires et les molécules finales de TTFs ; afin d'introduire des fonctionnalités susceptibles d'engendrer de nouvelles architectures.

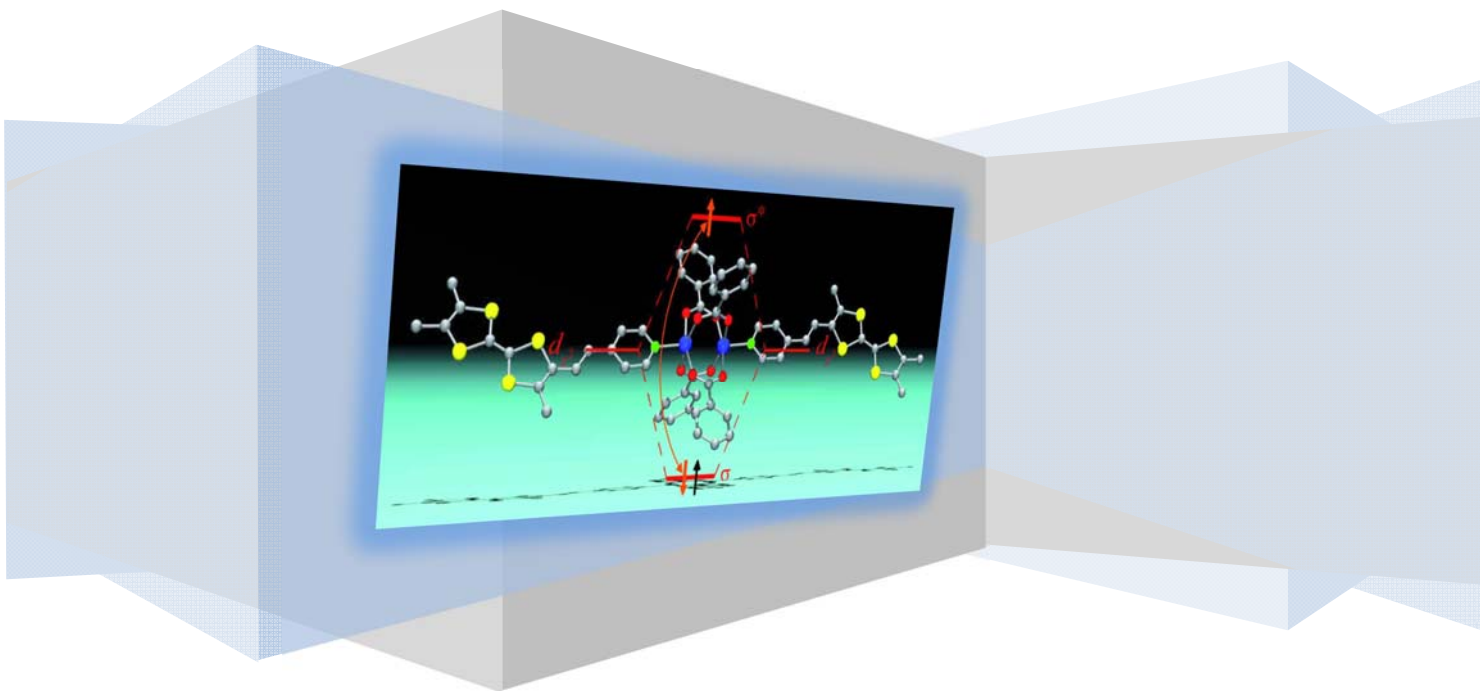
Afin de fructifier cette démarche, un certain nombre de molécules aménagées à été développé.



Le réactif de choix utilisé été celui qui possède une propriété oxydante avérée : le dioxyde de sélénium (SeO_2) qui peut aménager le groupe méthyle en formyle et autres. Pour produire la molécule socle à aménager, deux voies de synthèses ont été utilisées.

Les produits aménagés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles. La voltammétrie cyclique nous a été de grande utilité pour confirmer la singularité du TTF aménagé et son pouvoir donneur meilleur que le BEDT-TTF indiquant que ce composé peut être un bon candidat pour pouvoir donner des matériaux conducteurs.

Bibliographie



BIBLIOGRAPHIE

- [01]- H. Akamutu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Nature*, 1954, 173, 168.
- [02]- C. Carcel, Thèse de doctorat, Univ. Montpellier II, 2001, page5
- [03]- H. Inokuchi, H. Akamutu, Academic press, Solid state phys, 1961, 12, 93.
- [04]- J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95,
- [05]- E. Klingberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5290.
- [06]- H. Prinzbach, H. Berger, A. Luttringhans, *Angew. Chem*, 1965, 77, 453.
- [07]- R. C. Wheland, E. L. Martin, *J. Org. Chem*, 1962, 40, 3101.
- [08]- D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1980, t 290, B-27.
- [09]- E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7376.
- [10]- 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.
- [11]- 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.
- [12]- K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.
- [13]- J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3272.
- [14]- A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2555.
- [15]- A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1987**, 931.
- [16]- A. Kobayashi, H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, R.A. Clark, A.E. Underhill, *Chem. Lett.*, **1991**, 2163.
- [17]- Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N.S. Murthy, H.J. Bornemann, D.E. Morris, *Science*, **1991**, 254, 826.
- [18]- K. Bechgaard, D.O. Cowan, A.N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 937.
- [19]- G.C. Papavassiliou, *Synth. Met.*, **1991**, 42, 2535.

- [20]- Z.I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3469.
- [21]- T.T. Nguyen, Y. Gouriou, M. Sailé, P. Frère, M. Jubault, A. Gorgues, L. Toupet, A. Riou. *Buil. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 301
- [22]- S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 651.
- [23]- J.M. Fabre, J. Garin, S. Uriel, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 3983.
- [24]- K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadefi, P. Auban-Sanzier, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2971.
- [25]- G. Cooke, V.M. Rotello, A. Radhi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8611.
- [26]- D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1273
- [27]- J.M. Fabre, L.Giral, A.K. Gouasmia, H. J. Cristaux, Y. Rébeill, *Bull. Soc.,Chem. Fr.*, 5,823, 1987.
- [28]- F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R. S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 768.
- [29]- C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* , 1978, **43**, 369.
- [30]- J. M. Fabre, L. Giral, A. K. Gouasmia, H. J. Cristau, Y. Ribeill , *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1987, **5**, 823-826.
- [31]- L. Kaboub, J. P. Legros, B. Donnadiou, A. K. Gouasmia, L. Boudiba, J. M. Fabre, *J. Mater. Chem.*, 2004, **13**, 1-6.
- [32]- K. Lerstrup, I. Johannsem, M. Jorgensen, *Synth. Metals.*, **1988**, 27, B9.
- [33]- G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neiland sand, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1355.
- [34]- R. R. Schumaker, V. Y. Lee, E. M. Engler, *J. Phys. Collog.* , 1983, **44**, C₃ 1139.
- [35]- R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Amer. Chem. Soc.* , 1977, **19**, 5521.
- [36]- C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.* , 1976, **41**,2855.
- [37]- H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* , 1973, **95**, 4379.
- [38].- H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* , 1970, **92**, 1412.
- [39]- B. H. Perlstein, *Angew. , Chem. , Int. Ed. Engl.* , 1977, **16**, 519.
- [40]- P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amieil, G. Kerver, E. Torreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsen, K.Bechgaard, *J. Phys. Lett*, 1997, **38**, 1233.
- [41]-B. Vessal, J .G.Miller,*J.Phys.Lett.*,86,26, 2695-2696, **1982**.
- [42]-B. A. Gingrxs, T. Suprunchuk, and C. H. Bayley, *Canadian Journal of Chemistry*. Vol. 43. 1965.

- [43]- T.K.Hansan, J.Becher, T.Jorgensen,K.S.Varma,R.Khedekar, M.P.Cava, Org.Synt,In Perss, **1969**.
- [44]-A.J.Moore et M.R.Bryce, Synthesis., 26-28, **1991**
- [45] T.Higashi, M. Sakamoto, and M. Mochizuki, *Heterocycles*, 75(8), 1943 (2008)
- [46]- Toshinori Higashi, Keiko Inami and Masataka Mochizuki ; *J. Heterocyclic Chem.*, **45**, 1889 (2008).
- [47] Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés : V. Khodorkovsky, O. Neilands, J. Mol. Electron., **1989**, 5, 33.
- [48] D. L. Lichtenberg, R. J. Johnston, K. Hinkelmann, F. Wudl, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 3302.
- [49]-H.D. Hartzel, J.Amer. Chem. Soc., 95,4379, **1973**
- [50]-A. Doblelq, M. Fourmigué, P. Batail, Chem. Matre., 6,1413, **1994**
- [51]-K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, Tetrahedron Lett., 41,3695, **1976**
- [52]- H.D. Hartzel, J.Amer. Chem. Soc., 92,4379, **1970**
- [53]- V. Y. Khoderkovsky, Y. N . kreicberia, K.A. Balodis, O. Y .Neilands, I. Akad., Nauk, Latv. Ssr. Ser.Kim., 1,120, **1998**.
- [54]-N. Sevenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, synthesis , 809, **1994**.
- [55]- K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, Tetrahedron Lett., 42,3695, **1976**
- [56]- [Gabrielli, Technique de l'Ingénieur P2210 p1-18(4-1994) Méthodes Electrochimiques– Méthodes d'impédances