République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Université de Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Fin d'Études Pour l'Obtention du Diplôme de

Master

Option : Chimie organique

Par

BOUTERFIFE YASMINE

INTITULE

Essai de synthèse des hétérocycles dérivés de tétrathiafulvaléne (TTF) précurseurs des matériaux moléculaires

Devant le jury de soutenance :

BOUGUESSA Sabrina	**M.C.A**	**U. Tébessa**	**présidente**
BOUMEDJOUT Meriem	**M.C.B**	**U. Tébessa**	**Rapporteur**
HOUAM Chahrazed	**M.A.A**	**U. Tébessa**	**Examinatrice**

Date de Soutenance : 25/06/2019

NOTE :…….. ***Mention :……..***

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessa –Tébessa

Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Je soussigné(e).

Nom, prénom: Bouterfife Yasmine

N° de carte d'étudiant: 12/4021740/2012.

Régulièrement inscrit (e) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: chimie organique.

Intitulé du mémoire:

Essai de synthèse des hétérocycles dérivés de tétrathiafulvalène (TTF) précurseurs des matériaux moléculaires

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

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

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

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

Fait à Tébessa, le: 04/07/2019

Signature de l'étudiant (e):

قيسنة في 19-07-04 د.

الطالبة : يوطوفيف يسمين

الموضوع : تعهد بتصحيح أخطاء المذكرة

أتعهد وأقر إلى لجنة المناقشة أنه تم تصحيح الأخطاء الملاحظة من طرفكم لمذكرة تخرج ماستر 2 كيمياء عضوية.

بعنوان Essai de synthèse des hétérocycle dérivés de tetrathiafulvalène (TTF) précurseurs des matriaux moléculaire

ولكم منا فائق التقدير والإحترام

الأستاذ المؤطر
يومجوط مريم

الأستاذ الرئيس
بوقصة صبرينة

الأستاذ الممتحن
هوام شهرازاد

DEDICACE

Je dédie ce travaille

A MON MARJ qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études , Qu'il trouve ici le témoignage de mon estime et mon sincère attachement

A MES PARENT ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail, qui m'ont supporté et encouragé tout au long de mon parcours. En ce jour mémorable, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime.

À ma famille et ma belle famille et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité

A MES AMIES avec lesquelles j'ai passé d'excellents moments. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

A TOUS CEUX QUE J'AIME

"Et grande dédicace pour mon fils"

"AOUDAJ"

REMERCIEMENTS

Premièrement, tout le remerciement à Dieu qui nous a donné la patience, le courage et la force pour réaliser ce travail.

Les travaux présentés dans ce mémoire de master ont été réalisés principalement au sein du laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie, sous la direction de madame BOUMEDJOUT Meriem

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur **Mme BOUMEDJOUT MERIEM** pour avoir dirigé ce travail. Son enthousiasme, sa compétence scientifique et sa bonne humeur ont largement contribué à la réalisation de ce travail. Je lui suis également très reconnaissante pour m'avoir témoignée sa confiance.

C'est avec plaisir que je remercie monsieur le directeur du laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie (LMOH), le professeur **GOUASMIA ABDELKRIM** qui m'a soutenu au cours de la réalisation de ce travail en facilitant mon intégration dans son laboratoire

Je suis très reconnaissante à madame **BOUGUESSA SABRINA** et madame **HAOUAM CHAHRAZED** pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter, chères Mesdames l'assurance de mon estime et profond respect.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants de département Sciences de la matière qui ont contribué à ma formation au cours de mes années universitaires.

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades pour leurs aides et leurs amitiés.

Liste des abréviations et symboles

A A : Accepteur

B BEDT-TTF : Bis (èthylénedithio) tétrathiafulvalene

C
CTC : Complexe de transfert de charge
CCM : Chromatographie sur couche mince

D
D : Donneur
DMF : Diméthylformamide

E
Eox : Potentiel d'oxydation
Ered : Potentiel de réduction

I IR : Infra rouge

p Pr :Propyl

R
Rdt : Rendement
RMN : Résonnance magnétique nucléaire

S SIR : Sels d'ion radicaux

T
T_f: Température de fusion
TBABr: Bromure de Tétrabutylamonium
TCNQ :Tétracyanoquinodiméthane
TMTSF :Tétraméthyltétrasélénafulvaléne
TTP :Tetrathiapentaléne
TTF :Tétrathiafulvaléne
THF :Tétrahydrofurane

U UV : Ultra violet

Liste des schémas

N° Schéma		PAGE
	Chapitre I	
I.1	*Structure du tétrethiafulvalèneTTF*	2
I.2	*Gain d'aromaticité lors de l'oxydation*	3
I.3	*Exemples de tétrachalcogénofulvaléne à base de Se et Te*	5
I.4	*Formule développé de BEDT-TTF*	5
I.5	*Exemples de TTF avec un système étendu*	5
I-6	*Exemple de machine moléculaire F en haut, de sonde redox H en bas et de fil moléculaire pour l'électronique organique G au centre*	6
I.7	*Domaines d'application du TTF*	7
I.8	*TTF fonctionnalisé par vinylénepyridine*	9
I-9	*Les ligands TTF-pyridines.*	9
I-10	*Exemples de ligands TTF-pyridines.*	10
I-11	*Exemples de ligands TTF-pyridines.*	10
I.12	*Exemple de TTF-pyridine à lien flexible*	11
I-13	*Exemple de bi-TTF à lien pyridinique*	11
	Chapitre II	
II.1	*Formule développée de composé 8*	17
II.2	*Rétrosynthèse de composé 8*	18
II.3	*Synthèse de complexe de zinc*	19

II.4	*Synthèse des thiones **2** et**3***	20
II.5	*Synthèse de 1,3-dithiole-2-*one ***4***	20
II.6	*Synthèse de TTF**5***	22
II.7	*Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF*	24
II.8	*Méthode de synthèse de composé 7*	25
II.9	*Synthèse de composé 8*	27
	Chapitre III	

Liste des tableaux

N°TAB		PAGE
	Chapitre II	
II.I	Caractéristiques des composés 2, 3, et 4:	21
II.2	Caractéristiques physiques et rendement de composé 5	23
II.3	Caractéristiques de TTF-one	24
II.4	*Caractéristiques de composé 7*	26
II.5	*Caractéristiques physique et rendement de composé 8*	27
II.6	*Caractéristiques spectroscopique de composé 8*	29
	Chapitre III	
III-1	Potentiel d'oxydation	37
III-2	Complexe obtenu avec le cuivre.	38

Les Figure

N°Figure		PAGE
	Chapitre I	
I-1	Voltammogramme du TTF (10^{-3}M dans CH_3CN, $TBAPF_6$ (10^{-1}M))	3
I-2	Structure cristalline de TTF-TCNQ	4
	Chapitre II	
II-1	*Spectre RMN 1H de composé 8.*	28
	Chapitre III	
III.1	cellule utilisée pour les mesures électrochimique	33
III.2	Allure générale d'un voltammogramme de TTF	34
III.3	voltamogramme de TTP(4)	35
III-4	Voltamogramme de composé 8	36
III-5	Spectre UV de complexe	38
III-6	Spectre UV de compose 8	38

Table de matière

Introduction ……..……1

Chapitre I : Généralités sur les matériaux organiques à base de Tétrathiafulvalène …...2

I-1 Le Tétrathiafulvalène (TTF) ……...……..2

I.1-1-présentation du motif ……2

I.1-2- Propriétés ……..……2

I.1-3-Historique ……..……4

I-2- Applications ……....6

I-3- Matériaux moléculaires à base de Tétrathiafulvalène et de ses dérivés : ……7

a)- Les complexes de transfert de charge (CTC) …….…….…..……..7

b)- Les sels d'ions radicaux (SIR): …….……. ……...……..8

c)-les complexes avec les métaux de transition…….……8

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF ……....17

Introduction et objectifs-……17

I. Synthèse des précurseurs :…….19

II.1.Synthèse de complexe de zinc : composé 1**……...…19**

II.2. Synthèse de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-thione et 4,5-bis(2 cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione: composés 2 et 3…….19

II.3. Synthése de 4,5-bis (cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-one : 4……..20

II.4. Preparation de 2,3-bis(2-cyanoethylthio) -6,7 di(propylthio) tetrathiafulvalene 5:…....21

II.5. Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF :……..23

II.6. Synthese 5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione 7……..25

II.7. Synthèse de composé 8: Composé cible……..26

III- Caractéristique spectroscopique de composé obtenu :……..…27

Chapitre III : Etude électrochimique et élaboration des matériaux ….……33

III-1-Etude électrochimiqu……33

III-1-2-Généralités…….…….…..33

III-1-2- Comportement électrochimique des TTP :……..35

III-1-3- Etude du comportement électrochimique de composé 8 :……...…36

III-2- Préparation de complexe de coordination avec le cuivre……....37

III-1- Etude spectroscopique par UV-visible……38

Conclusion……41

Partie expérimentale……..……44.

ملخص

تتميز المواد الجزيئية من أنواع أخرى من المواد من خلال قدرتها على تقديم العديد من الوظائف في مجال البصريات ، الناقلية أو المغناطيسية. نقدم في هذا العمل تخليق مركب جديد مستمد من رباعي كبريت الفلفالان و الحامل لمجموعة بيريدين المعروفة جيدا بقدرتها على خلق معقدات مع المعادن الانتقالية و هذا باستخدام العديد من الاستراتيجيات الاصطناعية. و قد تم التأكد من بنيته عن طريق الرنين المغناطيسي النووي للبروتون ، ولتحديد الخاصية المانحة للإلكترون ، وكذلك استقرار الحالات المؤكسدة استخدمنا تقنية الفولتامتري الحلقي. بعد هذه الدراسة قمنا بتحضير معقد مع معدن النحاس

الكلمات الدالة : المواد الجزيئية متعددة الوظائف، رباعي كبريت الفلفالان، معقدات المعادن الانتقالية

.

Résumé

Les matériaux moléculaires se démarquent des autres types de matériaux par leur capacité à présenter plusieurs fonctions dans le domaine de l'optique, de la conductivité ou du magnétisme. Nous présentons dans ce travail la synthèse d'un précurseur des matériaux moléculaires, dérivé de tétrathiafulvaléne portant un groupement pyridinique bien connu pour son aptitude de complexer les métaux de transition en utilisant plusieurs stratégies de synthèse. Le nouveau composé synthétisé est identifié par RMN 1H, UV, et pour déterminer son caractère donneur-π, ainsi que la stabilité des états oxydés nous avons utilisé la voltamétrie cyclique. Un essai de complexation avec le cuivre est réalisé, menant à la formation d'un solide noir.

Mots clés : Matériaux moléculaires multifonctionnels, Tétratiafulvaléne, complexe de métaux de transition.

Abstract

Molecular materials are different from others materials in that way they can combine functions in some domains like optic, electronic conductivity or magnetism.

We present in this work the synthesis of a precursor of molecular materials, derived from tetrathiafulvalene carrying a pyridinic group well known for its ability to complex transition metals using several synthetic strategies. The new synthesized compound is identified by 1H NMR, UV, and to determine its donor-π character, as well as the stability of the oxidized states we used cyclic voltammetry. Finally, we used this donor in a complexation reaction with copper, a black solid is obtained.

Keywords : Multifunctional molecular materials, tetrathiafulvalene, transition metal complex

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La chimie des hétérocycles est une source inépuisable de nouveaux composés, compte tenu du nombre quasiment illimité de combinaisons entre carbone, hydrogène et hétéroatome qui confèrent à ces structures des propriétés chimiques, physiques et biologiques diverses. Le tétrathiafulvalène (TTF) est l'un des systèmes hétérocycliques qui font l'objet de nombreuses études en raison de leurs applications dans des domaines variés. Par ses propriétés électroniques remarquables (faible potentiel d'oxydation, états redox stables), le TTF constitue une unité redox clé dans la construction de nouvelles architectures moléculaires.

Ce memoire de master présente des travaux axés sur la chimie des matériaux moléculaires et plus particulièrement dans le domaine de la chimie du tétrathiafulvalène.

* Le premier chapitre de nature bibliographique, est une introduction consacrée au motif TTF avec une brève présentation de ces principales caractéristiques et de ces applications en tant que précurseur de matériaux moléculaires à propriétés physique variées.

*Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la synthèse de composé sélectionné ainsi que les précurseurs nécessaire , enfin, à partir de donneur–π synthétisé, le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique et l'élaboration d'un matériau de type complexes de métaux de transition.

Ce manuscrit est complété par une annexe qui contient une description des techniques expérimentales utilisées et de la synthèse des molécules.

Chapitre I

Rappels bibliographique sur les matériaux organiques.

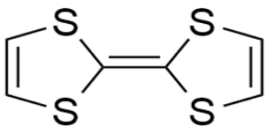
Chapiter1 : rappel bibliographique

Le Tétrathiafulvalène (TTF) et les hétérocycles apparentés ont reçu beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications dans des domaines variés. Nous présentons dans ce chapitre une brève présentation du motif TTF et de ces applications.

I-1- Le Tétrathiafulvalène (TTF) :

I-1-1-présentation de motif TTF :

Le tétrathiafulvalène généralement abrégé en **TTF,** est un composé constitué de deux hétérocycles 1,3- dithiols. Son intérêt principal réside dans sa faculté à céder un ou deux électrons, et ce, de manière parfaitement réversible. Le tétrathiafulvalène (Schéma I.1) riche en électrons est étudié intensivement en électronique moléculaire comme donneur d'électrons notamment dans le cadre des complexes à transfert de charge qu'il forme avec le TCNQ.



TTF

Schéma I.1 : *Structure du tétrathiafulvalène **TTF***

I-1-2- Propriétés

Les molécules TTF suscitent un intérêt particulier dans le domaine des matériaux organiques et en synthèse organique à cause de leur nombreuses propriétés[1] :

- Le TTF est un excellent donneur d'électrons qui s'oxyde réversiblement en monocation radical et en dication à des potentiels accessibles.
- Les espèces oxydées sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3- dithiolium (schéma I-2)

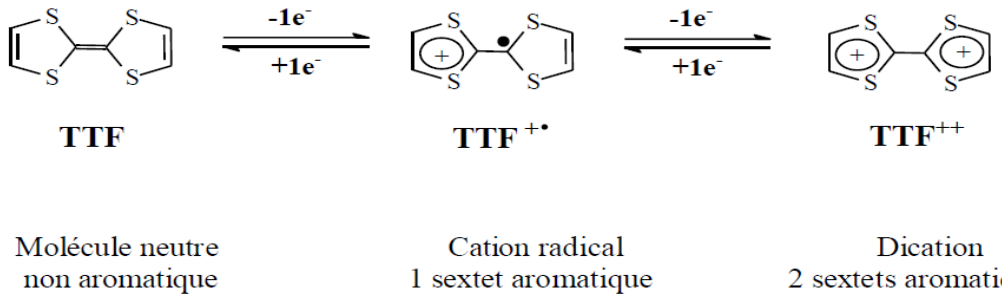


Schéma I.2 : *Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF*

- Les Voltammogrammes réalisés sur les dérivés du TTF illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour (Figure I-1).

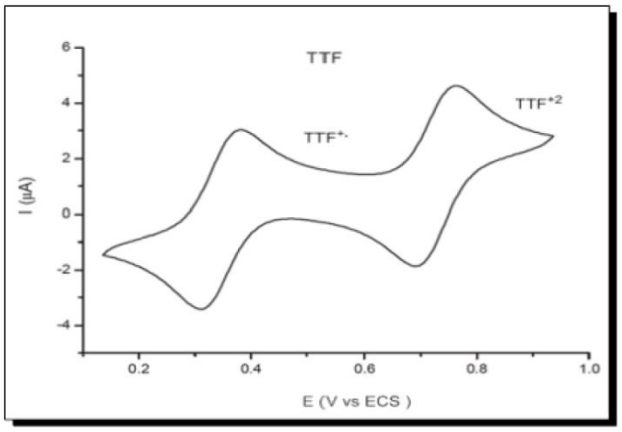


Figure I.1 :*Voltammogramme du TTF (10^{-3}M dans CH_3CN, $TBAPF_6$ (10^{-1}M)).*

- Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.
- Le mono et le dication sont des molécules parfaitement planes, tandis que le TTF est légèrement courbé dans une forme de bateau.
- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions π – π staking et soufre-soufre intermoléculaires.

- Le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, il est maintenant possible de synthétiser cette molécule à l'échelle de plusieurs grammes et au cours des années une riche chimie du TTF a été développée.

I-1-3- Historique des découvertes

Le premier dérivé du TTF a été décrit en 1926 par Hurtley et Smiles[2], cependant ce n'est qu'a partir des années 70 que les recherches sur le TTF se sont accélérées notamment grâce à la découverte de Wudl *et al.*,[3] qui ont synthétisé le sel chlorure de TTF dont les mesures de conductivité ont révélé un comportement semi-conducteur.

En 1973 le premier "métal organique" est obtenu simultanément par deux équipes américaines[4,5,] grâce au complexe de transfert de charge "TTF-TCNQ" (TCNQ :7,7,8,8-TétraCyanoQuinoDiméthane) dont la structure cristalline se caractérise par des empilements en colonnes séparées des motifs TTF et TCNQ (Figure I.2) .

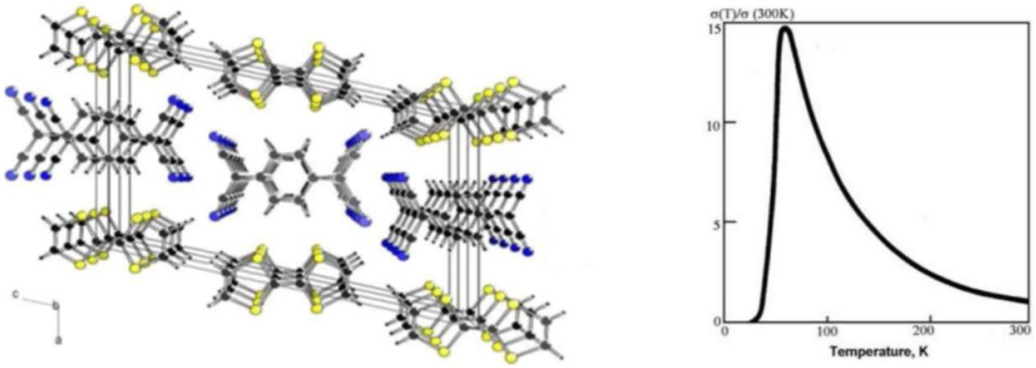


Figure I.2 : Structure cristalline de type séparé de TTF-TCNQ

La structure cristalline du complexe TTF-TCNQ présente des empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. Le recouvrement orbitalaire dans chaque empilement donne lieu à des bandes d'énergie qui sont responsables de la conductivité. Cependant une limitation s'observe car la conductivité se fait seulement dans la direction de l'empilement donc le TTF-TCNQ est un conducteur monodimensionnel et selon le modèle de Peierls ce type de matériau possède des transitions métal-isolant.

La suite des recherches sur le TTF a en grande partie été consacrée à contourner cette limitation en augmentant la dimensionnalité de ces matériaux. Dans ce sens, la synthèse de tétrachalcogénofulvalènes à base de sélénium[6] et tellure[7] a été explorée (Schéma I-3) car ces éléments sont plus volumineux que le soufre, et leurs orbitales, plus diffuses, permettent d'envisager des interactions de Van der Waals plus fortes. Ainsi, Bechgaard et *al.*,[8,9] ont

décrit la synthèse de sels organiques à base du donneur tétraméthyltétrasélénafulvalène qui ont montré un comportement supraconducteur à l'état solide.

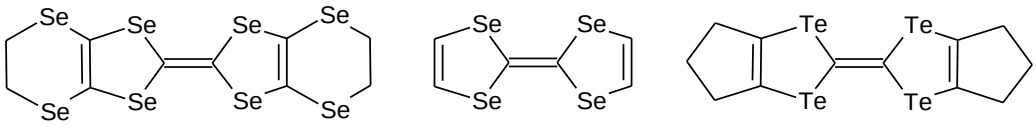


Schéma I-3 : Exemples de tétrachalcogénofulvalènes à base de Se et Te.

Dans la course à l'obtention des nouveaux conducteurs voire supraconducteurs organiques, un nouveau composé a très vite donné un nombre important de matériaux conducteurs. Il s'agit du bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) représenté dans le schéma I-4

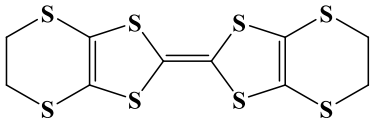


***Schéma I-4** : Formule développée de BEDT-TTF*

Un grand nombre de ces composés présente une transition supraconductrice à basse température, le record mondial est toujours détenu par des composés à base de la molécule de BEDT-TTF et une température critique de l'ordre de 12 Kelvin[10].

Toujours dans la même perspective, les chercheurs ont aussi développé des TTFs en augmentant la taille du système π, soit par extension de la conjugaison du coeur électroactif générant alors des composés appelés TTF étendus tels que **B1**[11] et **B2**[12], ou par formation d'oligomères de TTF **B3**[13] voir de TTFs fusionnés tels que **B4**[14] (Schéma I-5).

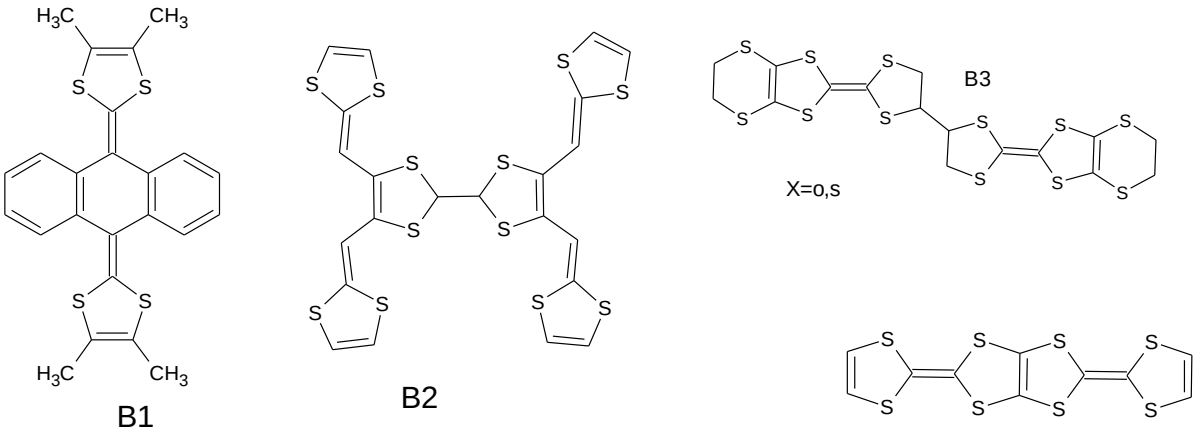


Schéma I-5 : Exemples de TTF avec un système π étendu

Une autre orientation est basée sur l'introduction des groupements fonctionnels visant à contrôler l'architecture des matériaux par le biais d'interactions non covalentes de faible énergie telle la liaison hydrogène[15,16,17]

I-2- Applications

Si les matériaux conducteurs à base de TTF font toujours l'objet d'un intérêt constant depuis les premiers sels conducteurs décrits précédemment, les chimistes ne se sont pas arrêtés à la seule propriété de conductivité que le motif TTF peut apporter. En plus de la conductivité, et le magnétisme des propriétés supplémentaires, comme l'optique ou la chiralité[18] peuvent être introduites par modification du donneur ou de l'anion.

* On trouve de nombreux exemples de matériaux conducteurs qui sont obtenus sous plusieurs formes : les monocristaux conducteurs sont les plus courants, car c'est sous cette forme que les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues, mais on trouve aussi des films de Langmuir-Blodgett électroactifs[19] ou encore des fibres conductrices[20].

*La fonctionnalisation du TTF a permis d'élargir le champ d'action de cette unité électro active menant ainsi à des utilisations variées du TTF en chimie supramoléculaire[21] comme par exemple l'obtention de machines moléculaires F[22] ou encore de sondes redox pour la reconnaissance moléculaire H[23]. Le domaine de l'électronique moléculaire est aussi devenu accessible[24] avec l'élaboration de fils moléculaires commutables G (Figure I.4).

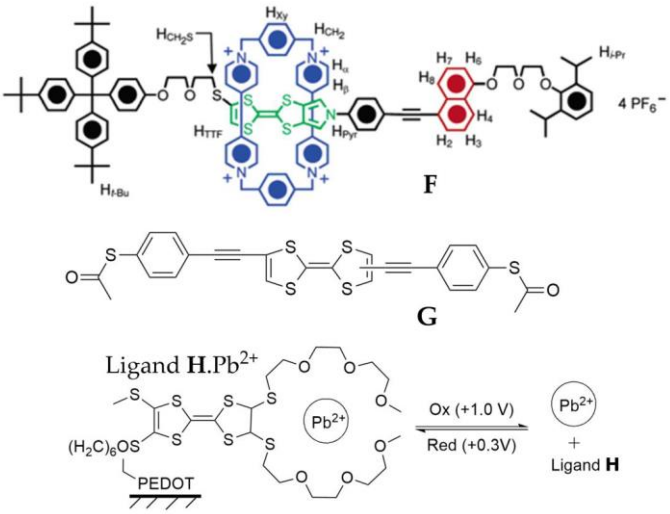


Schéma I.3 : Exemple de machine moléculaire **F** en haut, de sonde redox **H** en bas et de fil moléculaire pour l'électronique organique **G** au centre

Le schéma 6 représente la douzaine de domaines dans lesquels les dérivés du TTF jouent un rôle important.

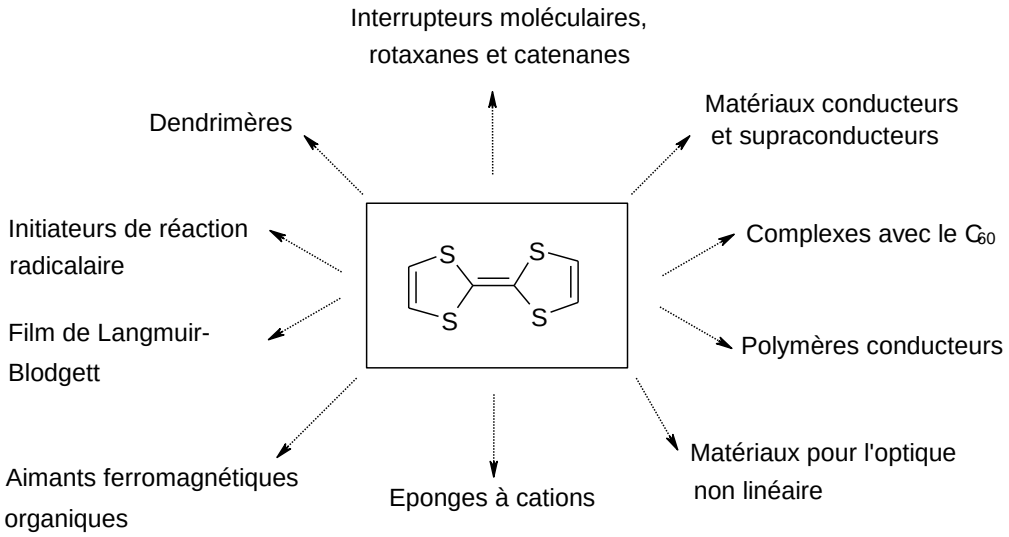


Schéma I-6 : *Domaines d'application du TTF*

I-3- Matériaux moléculaires à base de Tétrathiafulvalène et de ses dérivés :

On distingue trois types de matériaux moléculaires à base de TTF : les complexes de transfert de charge (CTC), les sels d'ions radicaux (SIR), et les complexes avec des métaux de transition

a) Les complexes de transfert de charge (CTC)

Un complexe de transfert de charge (complexe donneur-accepteur) est une entité formée par le transfert partiel ou complet d'un électron d'un donneur D, dans ce cas le tétrathiafulvalène et ses dérivés vers un accepteur A qui est généralement le TCNQ (Tétracyanoquinodiméthane) ou une molécule apparentée. L'exemple typique de ces systèmes est le complexe TTF-TCNQ

D'une manière générale, on représente la formation du complexe de transfert de charge par l'équation d'oxydo-réduction suivante :

$$nD + mA \longrightarrow D_nA_m$$

b) Les sels d'ions radicaux (SIR)

Les sels d'ions radicaux sont des systèmes stables résultant de l'association d'un donneur d'électrons- π oxydé tel que le cation radical d'un TTF et d'un contre-ion, le plus souvent un anion inorganique, qui assure la neutralité électrique du sel. La propriété de conduction dans ces sels est due uniquement aux entités organiques. Un des exemples les plus célèbres des SIR est le sel supraconducteur $(TMTSF)_2PF_6$ sel de Bachgaard.

La réaction menant au sel d'ion radical peut être résumée par l'équation suivante :

$$D \xrightarrow[C^+, X^-]{-ne^-} DnXm$$

c) les complexes avec les métaux de transition

Depuis quelques années, une classe particulière des matériaux moléculaires est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux moléculaires polyfonctionnels présentant une synergie entre deux ou plusieurs propriétés physiques telles que la conductivité et le magnétisme. Ces matériaux résultent de l'assemblage moléculaire de radicaux organiques possédant des électrons-π mobiles sources de conductivité électrique avec des contreparties inorganiques contenant des métaux de transition paramagnétiques à spin localisés générateurs de propriétés magnétiques.

La synergie entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques a été mise en évidence pour la première fois en 1992 par P. Day et ses collaborateurs dans $(BEDT\text{-}TTF)_3CuCl_4.H_2O$[25], ensuite ces mêmes auteurs découvraient en 1995 le premier supraconducteur paramagnétique en combinant des entités BEDT-TTF et $[Fe(C_2O_4)_3]$[26]. Dés lors, différents types de composés apparentés ont été préparés afin d'étudier le phénomène physique nouveau résultant de l'interaction mutuelle entre les électrons de conduction délocalisés et les moments magnétiques localisés[27,28] (interactions π-d). Pour rendre ces interactions plus fortes, de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse de composés organiques présentant un squelette TTF et incorporant des substituants permettant la synthèse de complexes de métaux de transition, la fonctionnalisation du TTF par des groupements pyridines a été utilisées pour l'élaboration de tels complexes. A titre d'exemple, Ouahab et ces collaborateurs ont synthétisé les premiers complexes paramagnétiques trinucléaires associés à un tétrathiafulvalène fonctionnalisé par un groupement vinylènepyridine[29] **(schéma I-7).**

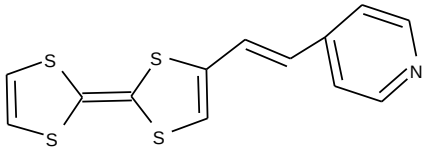


***Schéma I-7** : TTF fonctionnalisé par vinylènepyridine*

La synthèse et la chimie de coordination de ligands électroactifs mono ou polydentates ne cessent de se développer depuis trent ans. Le tétrathiafulvalène est une espèce électroactive particulièrement intéressante dont la combinaison avec des molécules aptes à la coordination, plus particulièrement des dérivés azotés, est prometteuse dans la perspective de préparation de ligands donneurs d'électron pour l'obtention de complexes de métaux de transition.

I-4- Exemple de TTF-pyridines :

Les premiers exemples de ligands TTF-pyridines (Figure I-4) ont été rapportés par Okamoto et *al*[30]. en 1984 qui ont synthétisé **D** par réaction à haute pression du bis-(2- pyridyl) acétylène avec du CS_2. Et en 1992, Iyoda et *al*[31]. ont synthétisé le TTF-pyridine **E** par une réaction de couplage de Stille entre un trialkylstannyl-TTF et la 2-bromopyridine. Cette méthode, utilisant un couplage carbone-carbone catalysé au palladium, a été très utilisée et permis de conduire à une grande variété de ligands TTF-pyridines.

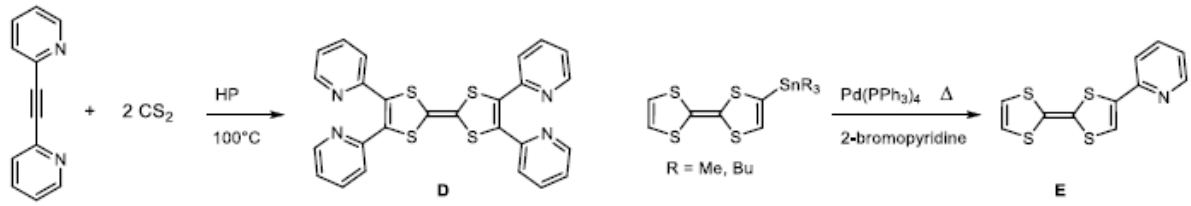


Schéma I-4. Les ligands TTF-pyridines.

Ensuite, de nombreuses autres méthodes ont été développées dans la dernière décennie et permis d'obtenir une grande variété de ligands où l'unité pyridine est conjuguée à l'unité TTF : les dérivés imino-pyridines **F**[32], obtenus par condensation d'un amino-pyridine avec le TTF-aldéhyde, les TTF-pyridines **G** séparés par un pont éthylène[33] obtenus par réaction de Wittig et dont la coordination au plomb Pb2+ a été étudiée, ou encore les dérivés acétylène[34] **H** obtenus par un couplage de Sonogashira et ayant permis d'étudier la communication

électronique entre le TTF et la pyridine en fonction de la coordination (Figure I-5). Toutes ces méthodes de synthèses ont été extrapolées à la 2,2'-bipyridine et permis d'obtenir une autre classe de ligands chélates[35].

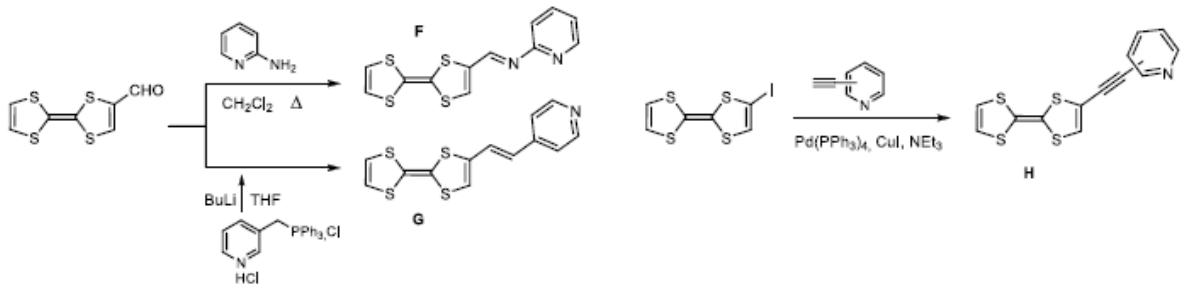


Schéma I-5 : Exemples de ligands TTF-pyridines.

La réaction de Wittig a été, par la suite, très utilisé pour préparer un grand nombre de dérivés TTF-pyridines ou TTF-Phenantroline[36, 37]

Des ligands électroactifs multifonctionnels TTF-triazine-dipyridylamines **I1** et **I2** ont été aussi développés (Figure. I-6), synthétisés par couplage de Stille entre le TTF-$SnMe_3$ et la dichlorotriazine-monodipyridylamine (Cl_2-tz-dpa) ou la chlorotriazine-bis (dipyridylamine) dont les complexes de zinc (II) ont montré d'intéressantes interactions de type anions-π entre le cycle triazine et les anions (chlorure ou perchlorate) [38].

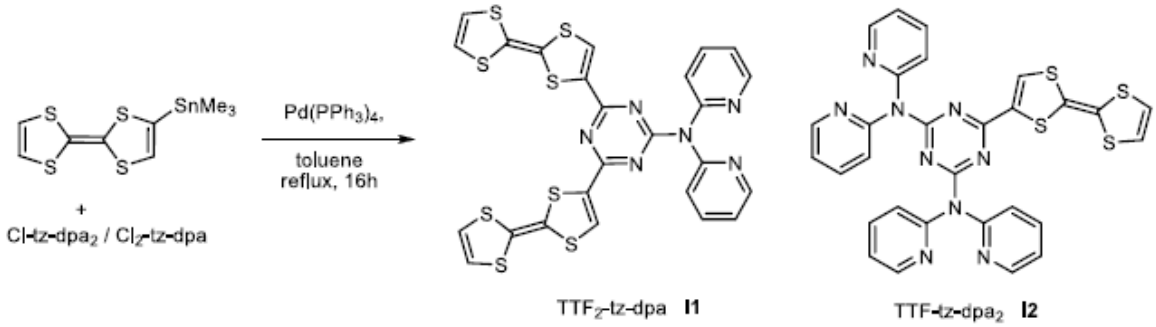


Schéma I-6 : Exemples de ligands TTF-bipyridines

La pyridine a été aussi introduite sur le tétrathiafulvaléne via un enchaînement saturé flexible -X-CH2- (X= S ou Se), en utilisant la stratégie de déprotection-alkylation des fonctions thiolate[39, 40] (schéma I-8)

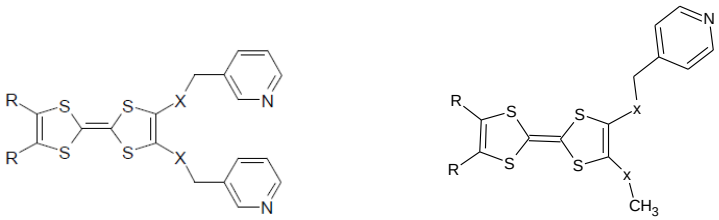


Schéma I-8 : Exemple de TTF-pyridine à lien flexible

La flexibilité des deux extrémités hétérocycles azotés leur permet de s'orienter pour former des complexes avec des métaux de transition paramagnétiques.

Enfin, la réaction de Wittig et la réaction de déprotection-alkylation, ont été utilisés pour synthétiser des bi-TTF à lien pyridinique[41] (Schéma I-9)

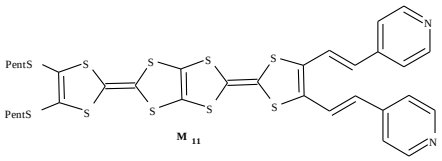


Schéma I-9 : Exemple de bi-TTF à lien pyridinique

Référence de chapitre 1

1- M.R.Bryce, Adv.Mater, **1999**,11,11.

2- W. R. H. Hurtley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2263.

3- F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453;

4- J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948;

5- L. B.Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 1125.

6- E. M. Engler, V. V. Patel and R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 835.

7- F. Wudl and E. Aharon-Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1154.

8- K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, *33*,

9- 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.

10- 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.

11- M. R. Bryce and A. J. Moore, *Synth. Met.*, **1988**, *25*, 203.

12- M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault and Y. Gouriou, *Synth. Met.*, **1991**, *42*, 2575.

13- M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K.Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *168*, 597;

14- Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 24301.

15- K.Heuzé, M.Fourmigué, P.Batail, C.Coulon, E.Canadell, P.Auban-Senzier, D.Jérome, Chem. Mater. **2000**, 12, 1898.

16- P.Blanchard, G.Duguay, J.Cousseau, M.Sallé, M.Jubault, A.Gorgues, K.Boubekeur, P.Batail, Adv.Mater. **1992**, 4, 579.

17- L.Boudiba, L.Kaboub, A.K.Gouasmia, J.M.Fabre, Synthesis, **2005**, 8, 1291-1296.

18- N. Avarvari, J. D. Wallis, J. Mater. Chem., **2009**, 19, 4061.

19- D. R. Talham *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5479-5501

20- I. Danila, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4495-4504.

21- D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu *Chem. Commun.* **2009**, 2245-2269

22- S. Nygaard, K. Leung, I. Aprahamian, T. Ikeda, S. Saha, B. W. Laursen, S.-Y. Kim, S. W. Hansen, P. C. Stein, A. H. Flood, J. F. Stoddart, J. O. Jeppensen *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 960-970. 31

23- J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12194-12195

24- E. Leary, S. J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R. J. Nichols, S. Nygaard, J. O. Jeppesen, J. Ulstrup *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12204-12205.

25- P.Day, M.Kurmoo, T.Mallah, I.R.Marsden, R.H.Friend, F.L.Pratt, W.Hayes, D.Chasseau, J.Gautier, G.Bravic, L.Ducasse, J.Am. Chem.Soc. **1992**, 114,10722.

26- A.W.Graham, M.Kurmoo, P.Day, J.Chem.Soc. Chem. Commun. **1995**, 2061.

27- E.Ribera, C.Rovira, J.Veciana, J.Tarrés, E.Canadell, R.Rousseau, E.Molins, M.Mas, J.P.Schoeffel, J.P.Pouget, J.Morgado, R.T.Henriques, M.Almeida, Chem.Eur. J.**1999**,5,2025.

28- N.Yoneyama, A.Mizayaki, T.Enoki, G.Saito, Bull.Chem.Soc.Jpn. **1999**, 72, 639.

29- L.Ouahab, F.Iwahori, S.Golhen, R.Carlier, J.P.Sutter, Synth.Met. **2003**, 133-134, 505-507.

30- Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 2035.

31- M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 158.

32- J-Y.Balandier, A. Belyasmine, M. Salle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269

33- R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *3*, 737.

34- Y.-P. Zhao, L.-Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 3632.

35- C. Goze, S.-X. Liu, C. Leiggener, L. Sanguinet, E. Levillain,A. Hauser, S. Decurtins, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 1345.

36- A.Zitouni, A.Hamel. S.Bouguessa, A.Gouasmia, A.El-Ghayoury, P.Frère, M.Sallé, Synthetic Metals, **2015**, 204, 84–89

37- E.Belhaj, A.El-Ghayoury, T.Cauchy, M.Allain, M.Mazari, M.Sallé, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3912–3919

38- D. G. Branzea, A. Fihey, T. Cauchy, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Inorg. Chem,*. **2012**, *51*, 8545.

39- N.Benbellat, Y.Gala, S.Golhen, Abdelkrim Gouasmia, L.Ouahab, *Synthetic Metals* 162, **2012**, 1789– 1797

40- H.Douib, thèse de doctorat de l'université de Tébessa, **2018**

41- M.Boumedjout, thèse de doctorat de l'université de Tébessa, **2018**

Chapitre II

Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Chapitre II

Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Introduction et objectifs

Des efforts considérables sont actuellement concentrés sur les études de matériaux moléculaires polyfonctionnels qui présentent une synergie entre plusieurs propriétés, comme par exemple la conductivité électrique et le magnétisme. La coexistence de ces propriétés pourrait aboutir à de nouvelles applications répondant aux changements de la demande technologique dans le domaine des matériaux.

Comme nous avons déjà montré dans le chapitre 1, la stratégie la plus utilisée pour réaliser ce type de matériaux, est bien la synthèse de complexes de coordination dans lesquels le réseau paramagnétique et le réseau conducteur sont liés de manière covalente. Le tétrathiafulvalène (TTF) constitue une unité clé dans la construction des matériaux moléculaires multifonctionnels, ces dernières années ont vu l'apparition de dérivés qui associent le motif TTF à ligands de type hétérocycles azotés capables de former des complexes de coordination avec des métaux de transition.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'introduire le groupe pyridine sur le tétrathiapentaléne (bis-TTF fusionné) via le groupe éthylène-dithio (EDT), schéma II-1.

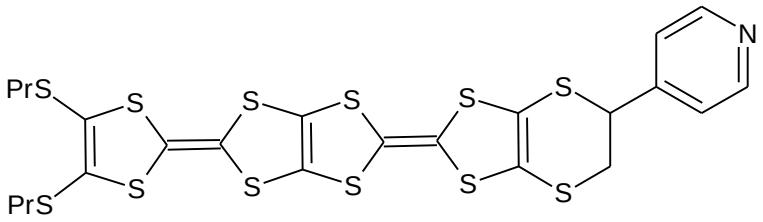


Schéma II-1 : Formule développée de composé **8**

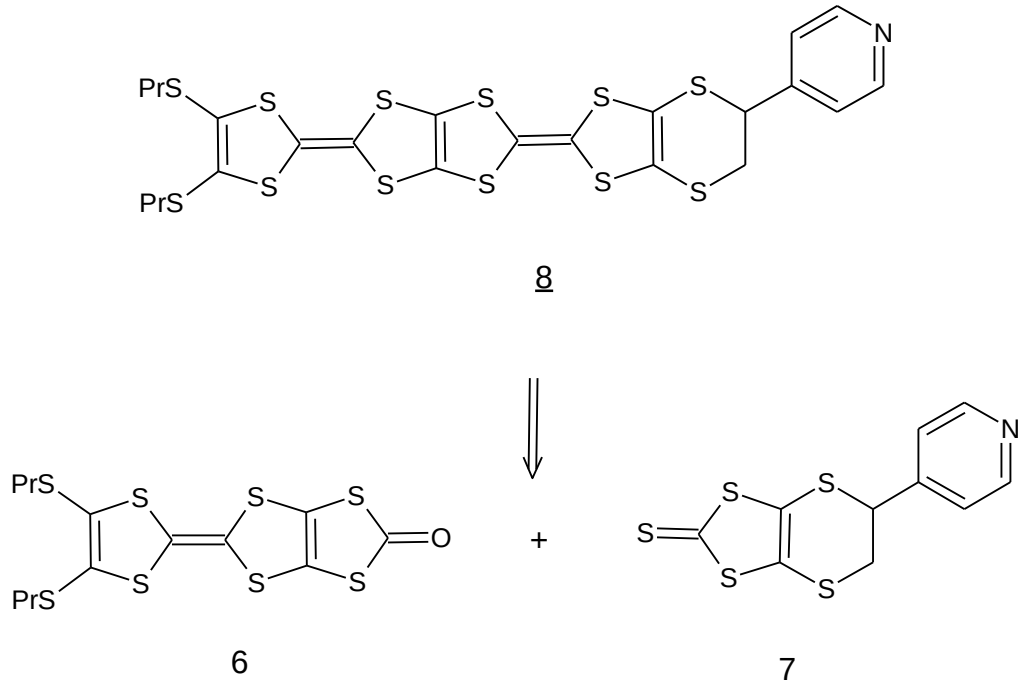
La structure de cette molécule a été conçue pour les raisons suivantes

- La multiplication du nombre d'atomes de soufre, est bien connue pour favoriser des contacts de type S…..S à l'état solide.
- Le groupe pyridine est très connuen chimie de coordination pour son aptitude à complexer des cations de métaux de transitionce qui permet d'introduire les propriétés magnétique et optique dans les solides obtenus.

- L'introduction de groupe thio propyle, pourrait améliorer la solubilité de ce composé.
- On note aussi que la fonctionnalisation du TTF par le groupe éthylène-dithio a permis l'introduction de la chiralité sur le donneur

Donc on peut dire que leprécurseurchoisi est un bon candidat pour l'obtention des matériaux moléculaires multifonctionnels qui présentent une synergie entre les propriétés de conductivité, magnétisme, optique et chiralité.

La rétrosynthèse envisagée pour la synthèse du composé **8**s'appuie sur le schéma rétrosynthétique ci-dessous (Schéma **II-2**).



8

6

7

SchémaII-2 : Rétrosynthèse de composé **8**

La préparation des intermédiaires **6** et**7** est préalablement nécessaire et permettra l'association del'unité TTF et pyridine dans la dernière étape.Nous présentons dans ce qui suit la synthèse de molécule choisie ainsi que les précurseurs nécessaires.

I. Synthèse des précurseurs :

1) Synthèse de complexe de zinc : composé 1

C'est en 1975 que Steimecke et col[1] reportent la première synthèse efficace et aisée du complexe de zinc, ce dernier est obtenu par une réaction de réduction entre le disulfure de carbone et le sodium métaldans le diméthylformamide (DMF)puis, complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium pour mener enfin à la précipitation du composé zincique (Schéma 1)

Le complexe de zinc peut être obtenu à l'échelle de dizaines de grammes.Ce composé est un réactif très versatile, qui réagit avec des iodures ou bromures d'alkyle primaire pour donner les 1,3-dithiol-2-thione correspondants.

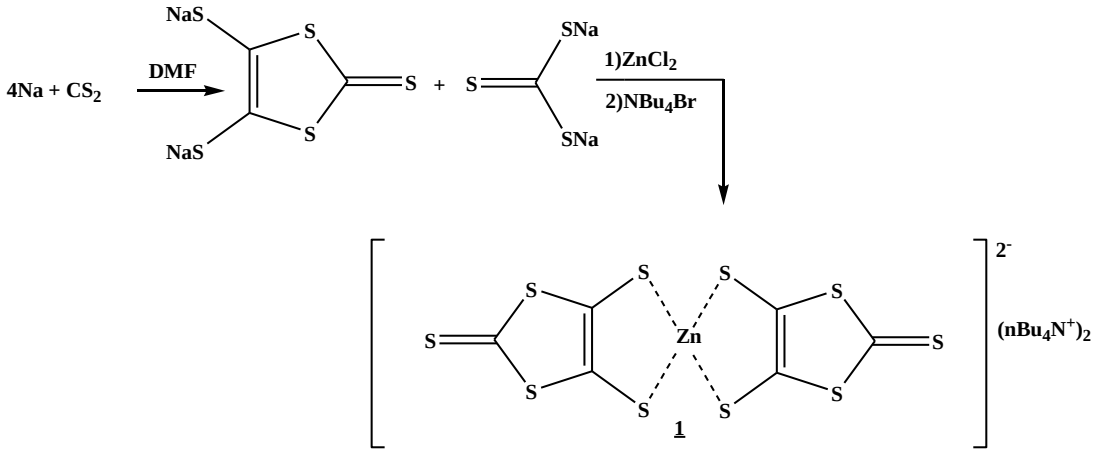


Schéma II.3 : Synthèse de complexe de zinc.

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

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

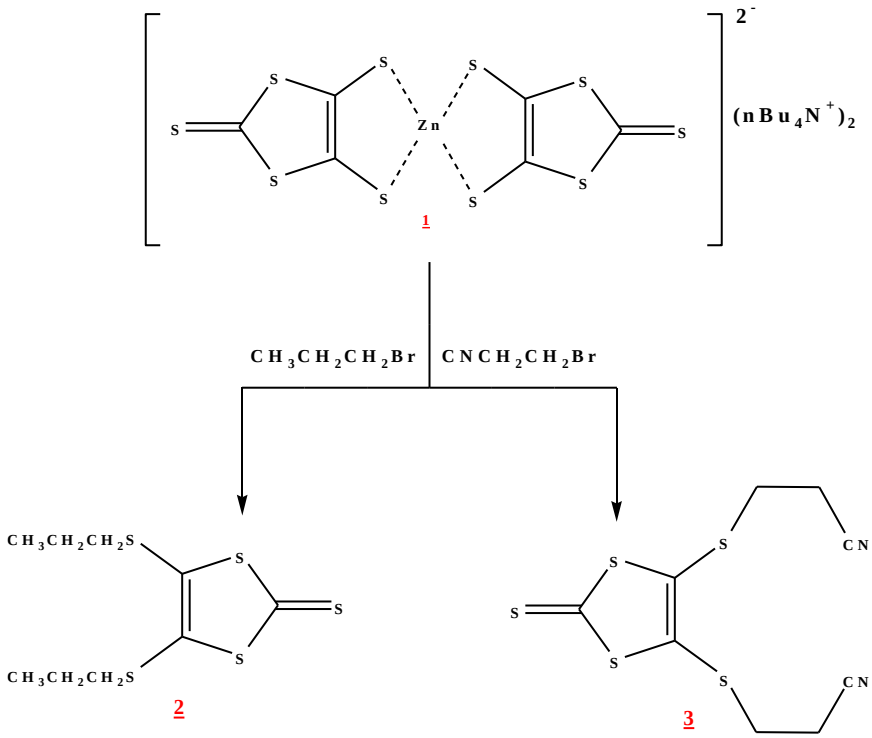


Schéma II.4 : Synthèse des thiones **2** et **3**

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

Dans le but d'augmenter le rendement en produit dissymétrique lors du couplage croisé en présence de triéthylphosphite, la thione **3** a été convertie en dithiolone **4** par action de l'acétate mercurique dans le chloroforme en présence de l'acide acétique à température ambiante[4]

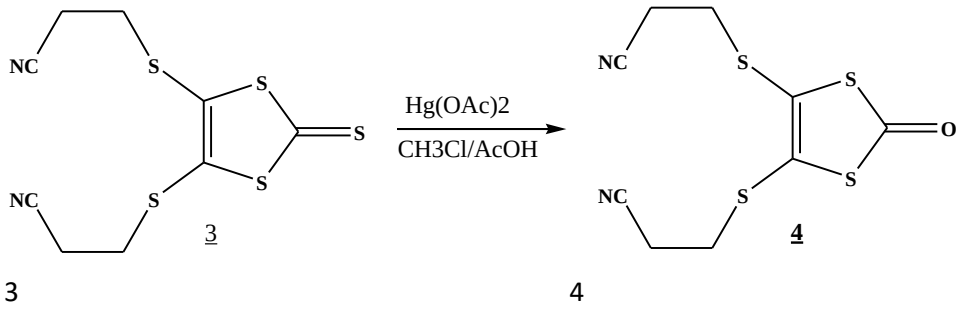
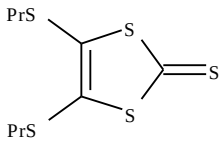
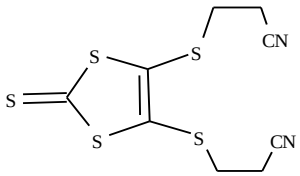
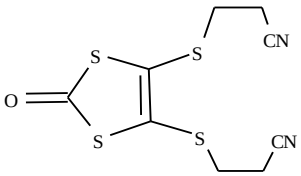


Schéma II.5: Synthèse de 1,3-dithiole-2-one 4

Les caractéristiques physiques et rendements des différents chalcogénones synthétisés sont rassemblés dans le tableau II-1

Tableau II.1 : Caractéristiques des composés**2, 3,** et **4**:

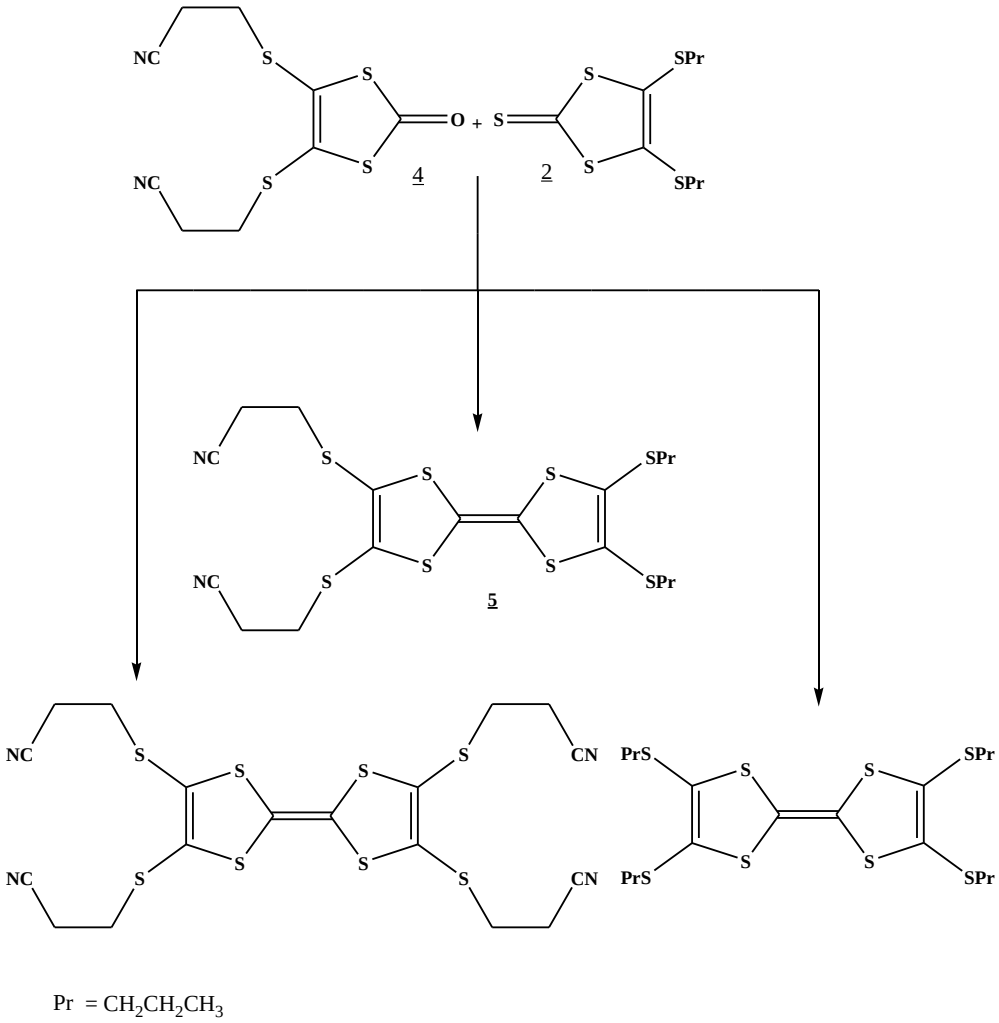
	Aspect	**Rdt (%)**	**T_f (°C)**
 **2**	huile	78	/
 **3**	Cristaux jaune	85	83
 **4**	Cristaux beige	95	85

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

La synthèse de TTF dissymétrique **5** à partir des chalcogénones nécessaires, est réaliséeen suivant les conditions réactionnelles utilisées par Becher et coll[3], avec quelques modifications, à savoir :

- Un couplage réalisé sans azote dans le phosphite de triéthyle.
- Usage de quantités équimolaires des chalcogénones mise en réaction
- Un chauffage entre 80 et 90°C du milieu réactionnel pendant 60 minutes.

Les indications de cette séquence réactionnelle sont reportées dans le schéma II-6 ci-dessous :

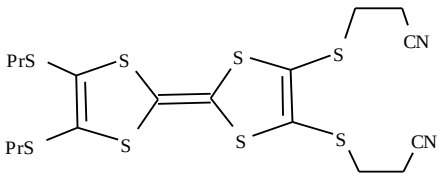


Pr = $CH_2CH_2CH_3$

Schéma II.6 : Synthèse de TTF **5**

Le refroidissement du milieu réactionnel à 0°C en fin de réaction provoque laprécipitation complète des trois espèces symétriques et dissymétrique. Le précipité obtenu estalors filtré et lavé avec du méthanol. Le composé**5**, estisolé des produits d'homocouplage (espèces symétriques) par chromatographie sur gel de siliceen éluant au dichlorométhane. Cette séparation de TTF dissymétrique et les deux espèces symétriques a pu être réalisée aisément grâce à la polarité introduite par le substituant cyanoéthyle en nombre diffèrent sur les trois TTF formés. Les caractéristiques de ce composé sont regroupées dans le tableau II-2

Tableau II.2: Caractéristiques physiques et rendement de composé **5**

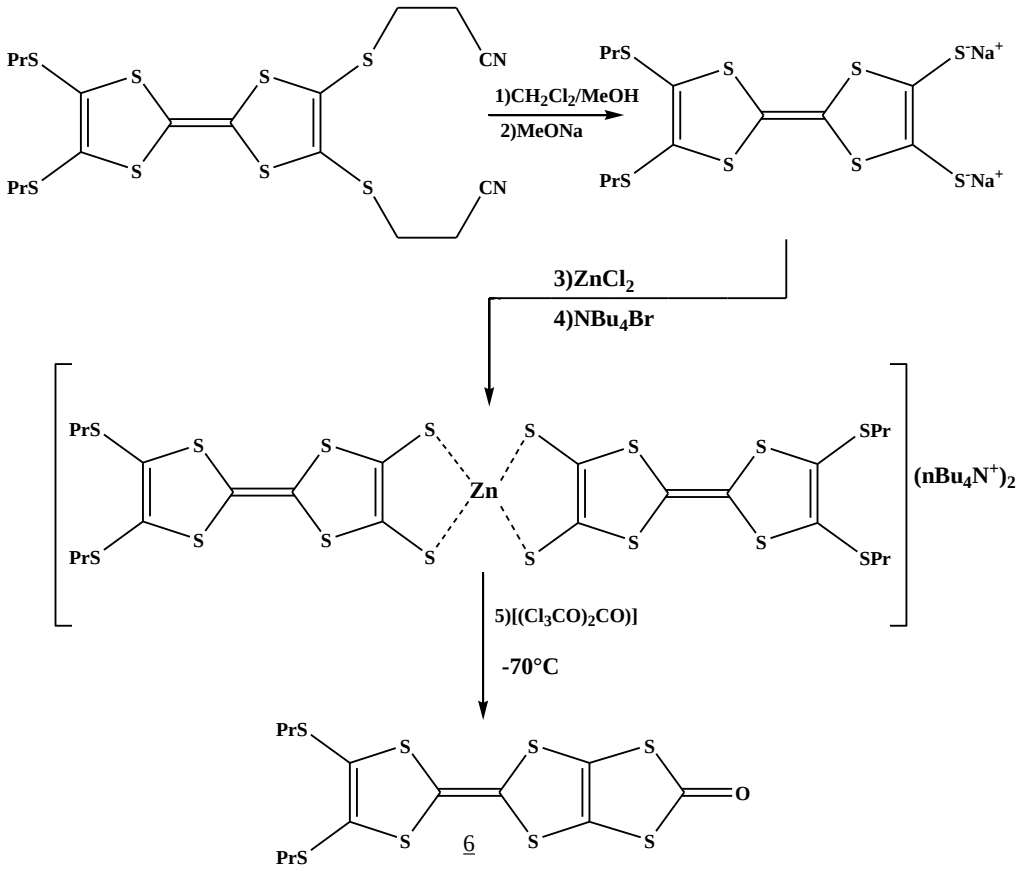
	Aspect	**Rdt (%)**	**T_f (°C)**
 **5**	Poudre orange	52	99

II.5. Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF :

La synthèse de l'unité TTP est réalisée suivant la méthode améliorée par le groupe de M.Aragaki[5] dont les indications sont reportées dans le schéma II.7.

Le TTF dicyanné **5** est traité par méthanolate de sodium dans un mélange de CH_2Cl_2 /MeOH, ce qui conduit après une complexation par le dichlorure de zinc et bromure de tétrabutylamonium au complexe zincique. Une fois que le mélange réactionnel est séché sous vide, le résidu est mis en suspension dans du THF, puis traité avec un excès de triphosgène à -78° C, après une nuit d'agitation le solvant est évaporé, l'ajout d'une quantité importante de méthanol refroidit à 0 ° C permet d'isolé le composé désiré, le TTF-one avec un rendement de 85%.

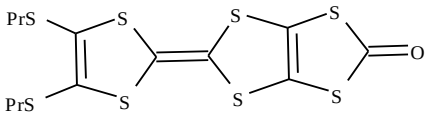
Les caractéristiques physiques et rendements de composé **6** sont rassemblés dans le tableau **II-3**



Pr = $CH_2CH_2CH_3$

Schéma II.7 : Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF

Tableau II.3:Caractéristiques de TTF-one

	Aspect	**Rdt (%)**	**T_f (°C)**
 **6**	Poudre rouge cristalline	85	122

II-6-Synthèse5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione 7

D'après la littérature, la thione pyridiné (composé **7)** peut être synthétisé selon deux méthode bien distincte comme le montre le schéma suivant :

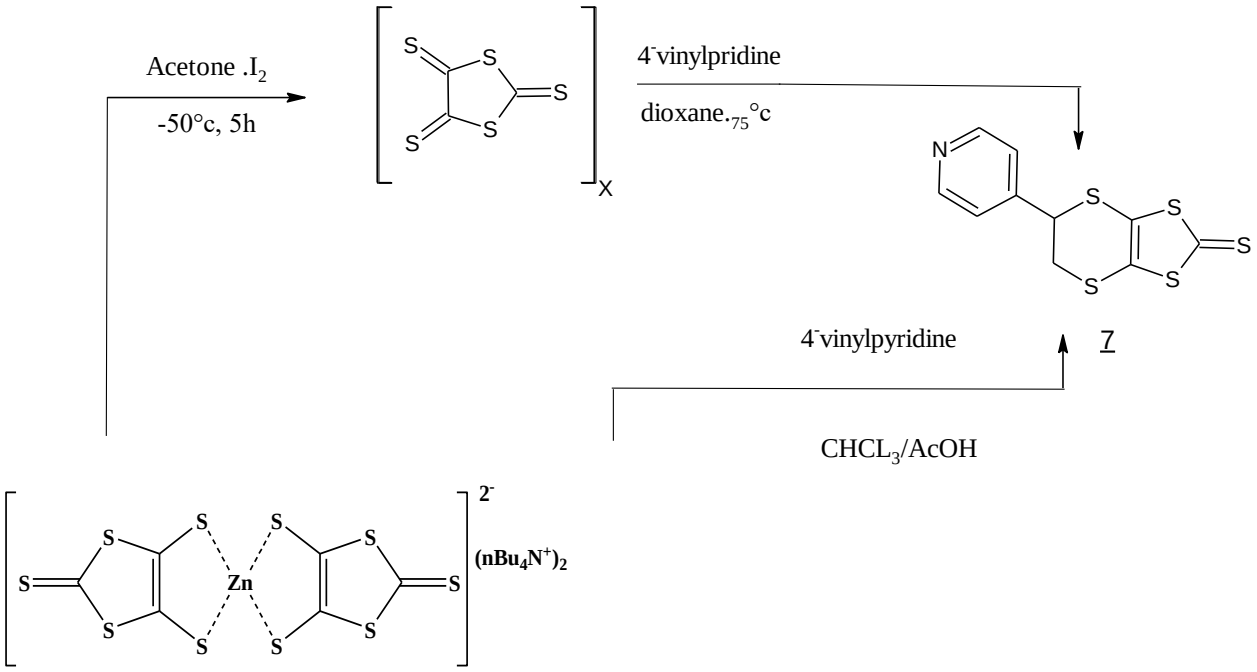


Schéma II-8 : Méthode de synthèse de composé **7**

Méthode 1:

La première méthode débute par l'oxydation de complexe de zinc (composé **1**) par le diiode[6], pour fournir l'oligomère trithione, cedernier sedépolymérisethermiquement en chaufant dans le dioxane pour donner un monomère instable qui réagit sur le 4-vinyl pyridine[7] pour conduire à la formation immédiate de la thione **7** avec un rendement de 15%.

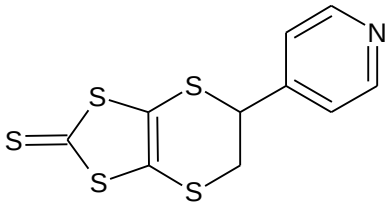
Méthode 2:

La deuxième méthode consiste à faire réagir directement le 4-vinyl pyridine sur le complexe zincique **1** dans un mélange d'acide acétique/chloroforme[7]. Le milieu réactionnel est chauffé pendant une nuit, le composé 7 est obtenu après purification sur colonne en éluant à l'acétate mercurique avec un rendement de 50%.

De ces deux stratégies, la deuxième méthodeest privilégiée, en raison du nombre d'étapes moins élevés, de plus elle permet d'obtenir le composé **7** avec un bon rendement.

Les caractéristiques physiques et rendements de composé **7** sont rassemblés dans le tableau II-4

Tableau II.4: Caractéristiques de composé **7**

Thion pyridine	**Aspect**	**Rdt (%)**	**T_f (°C)**
	cristaux jaunes	50%	130

II-6- Synthèse de composé 8: Composé cible

Le couplage dissymétrique, est réalisé dans le phosphite de triéthyle à chaud d'après les indications de schéma **II.9**

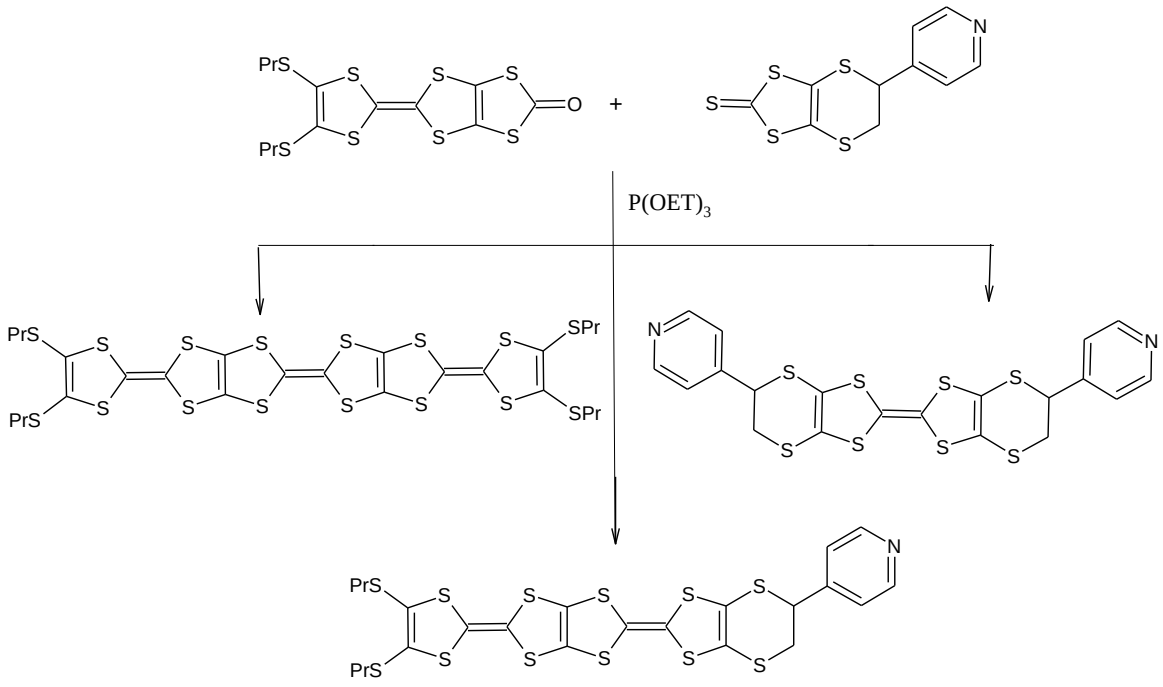
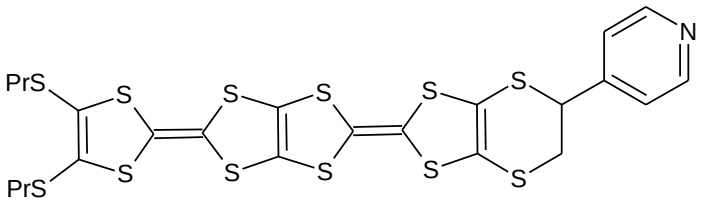


Schéma II.9:Synthèse de composé **8**

Nous avons utilisé les mêmes conditions que pour le composé **5**, cette réaction a conduit aux trois produits de couplage dont celui d'hétérocouplage qui nous intéresse, le composé **8**, ce dernier est obtenu après une séparation par chromatographie sur gel de silice en éluant au dichlorométhane avec un rendement de 35%. Ce rendement est raisonnable pour un couplage dissymétrique si l'on considère qu'il est en compétition avec les couplages symétrique des réactifs de départ sur eux-mêmes. le tableau II-5 regroupe les caractéristiques physique et rendement de composé **8**

Tableau II-5 : Caractéristiques physique et rendement de composé **8**

Composé 8	**Aspect**	**Rd%**	**T_f (°C)**	**Rf (CH_2Cl_2)**
 8	Poudre marron	35	148,5	0,4

III-Caractéristique spectroscopique de composé obtenu :

Le nouveau composé synthétisé est clairement identifié par RMN 1H et UV.

RMN 1H

Le spectre RMN 1H, a été enregistré sur un spectromètre Bruker (400 MHz). Le solvant utilisé dans l'analyse est le chloroforme ($CDCl_3$).

Dans le spectre RMN ^1H de composé **8**, les six protons de groupeCH_3 présentent un triplé à δ = 1,22 ppm, les quatre protons de groupes CH_2 présentent un multiplié à 1,49 ppm et les quatre protons de groupe SCH_2 présentent un triplé à 2,74 ppm.

Les trois protons de groupes éthylène dithio présentent chacun un doublet dédoublé entre 4,15 et 4,55 ppm. Les quatre protons de la pyridine présentent des doublets entre 7,20 ppm et 8,55 ppm. Le spectre obtenu est représenté dans la figure II-1.

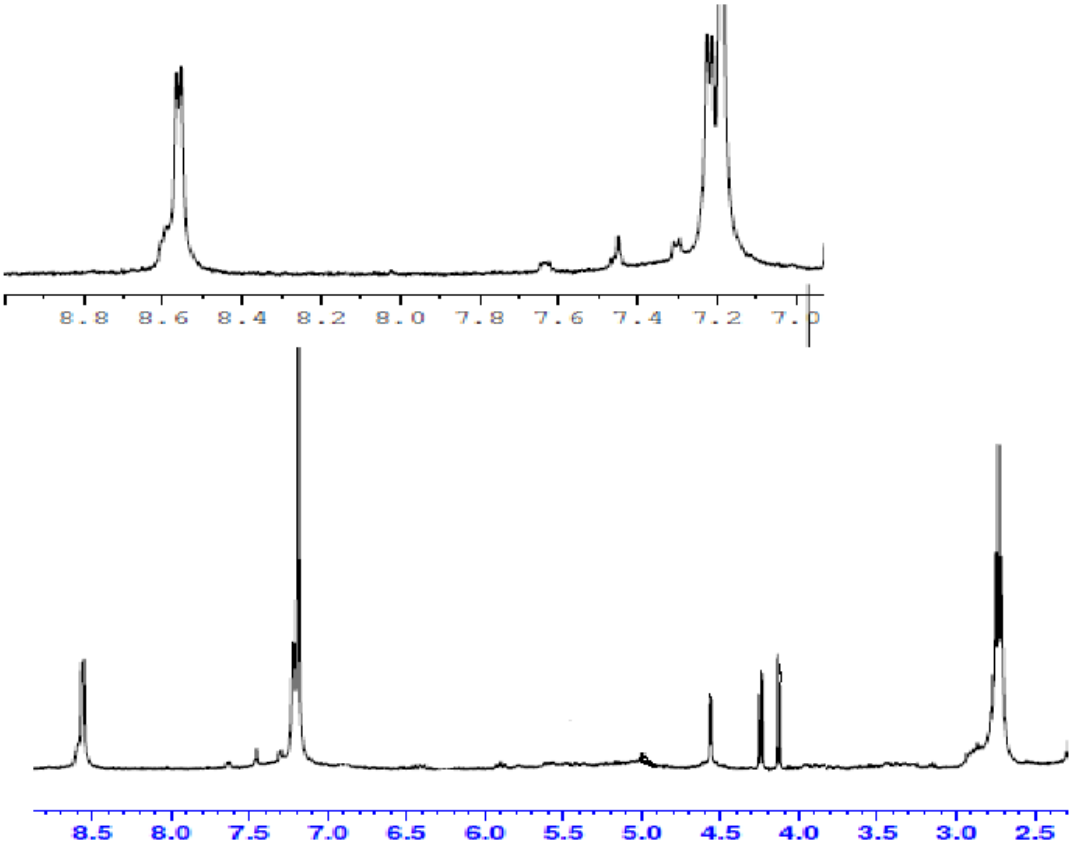
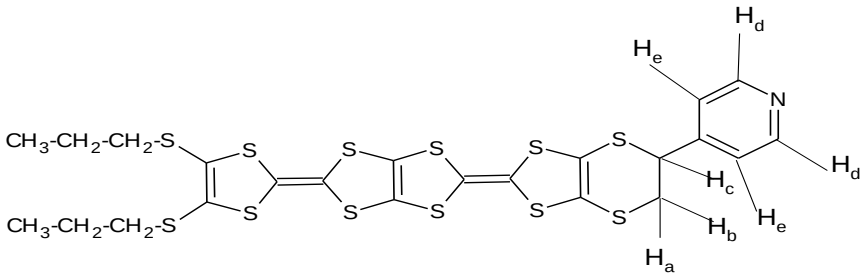


Figure II-1 : Spectre RMN 1H de composé **8**.

Le tableau **II-6** regroupe les différents déplacements chimiques présentés par le composé **8**

Tableau II-6 : Caractéristiques spectroscopique de composé **8**



RMN 1H
t, δ = 2,74 ppm(CH_3-CH_2-$\underline{CH_2}$-S)
m, δ = 1,49 ppm (CH_3-$\underline{CH_2}$-CH_2-S)
t, δ = 1,22 ppm ($\underline{CH_3}$-CH_2-CH_2-S)
dd, δ = 4,15 ppm(H_a)
dd, δ = 4,25 ppm (H_b)
dd, δ = 4,55 ppm (H_c)
d, δ = 8,55 ppm (H_d)
d, δ = 7,20 ppm (H_d)

Références de chapitre 2

1- G. Steimecke, R. Kirmse, E. Hoyer, Z. Chem., **1975**, 15, 28.

2- N.Svenstrup, K.M.Rasmussen, T.K.Hansen, J.Becher, Synthesis, **1994**, 809.

3- J.Becher, J.Lau, P.Leriche, P.Mork, N.Svenstrup, J.Chem. Soc. Chem. Commum, **1994**, 2715.

4- F.Challenger, E.A.Mason, E.C.Holdsworth, R.Emmot, J.Chem.Soc, **1953**,292.

5- M. Aragaki, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka and T. Yamabe, SyntheticMetals, **1999**, 102, 1601-1602.

6- L.M.Goldenberg, J. Y. Becker, O. P. Levi, V. Y. Khodorkovsky, L. M. Shapiro, M. R. Bryce, J. P. Cresswell and M. C. Petty, J. Mater. Chem., **1997**, 7, 901.

7- H.Douib, thèse de doctorat de l'université de Tébessa, **2018**

Chapitre III

Etude électrochimique et préparation d'un complexe avec le cuivre

Chapitre III

Etude électrochimique et préparation d'un complexe avec le cuivre

III-1- Etude électrochimique :

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

III-1-1- Généralité sur la méthode :

La Voltammètrie cyclique consiste à enregistrer les courbes ***i = f (E)*** *donnant l'intensité du courant en fonction d'un potentiel appliqué* ***(E)*** *sur une électrode fixe. Pour les mesures, on utilise une cellule électrochimique à trois électrodes* ***(figurIII.1):***

* *Une électrode de travail* ***(en platine)*** *sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.*

* *Une électrode de référence, en général au calomel saturé* ***(ECS)*** *par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail.*

* *Une électrode auxiliaire* ***(en platine)*** *qui permet de fermer le circuit d'électrolyse.*

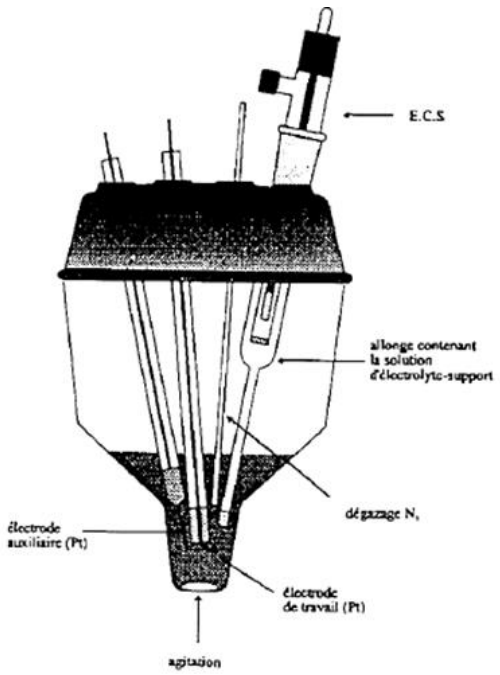


Figure III.1 *: cellule utilisée pour les mesures électrochimique*

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié (CH_2Cl_2, CH_3CN, THF,…) contenant un large excès d'électrolyte. Cet électrolyte permet d'assurer la conductibilité de la solution. Il s'agit, en général, d'un sel d'ammonium quaternaire tel que Bu4N+X- [avec X= ClO_4, PF_6, BF_4 etc.…]. Le solvant utilisé doit à la fois dissoudre l'électrolyte support et le composé étudié.

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

Ainsi dans le cas des TTF(1), on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation (E_1ox, E_2ox) et de réduction (E_1red, E_2re) :

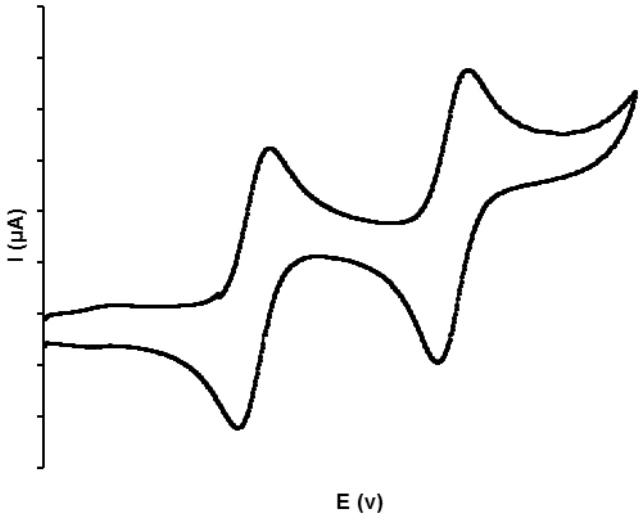


***Figure III.2** : Allure générale d'un voltammogramme de TTF*

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

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

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

III-1-2- Comportement électrochimique des TTP :

Le tétrathiapentalène résulte de la condensation directe de deux unités TTF, en conséquence, le départ d'un électron du premier centre rédox influence le départ du second électron sur l'autre centre rédox, on observera quatre vagues monoélectroniques sur les voltammogrammes ***Schéma III .1***[3]

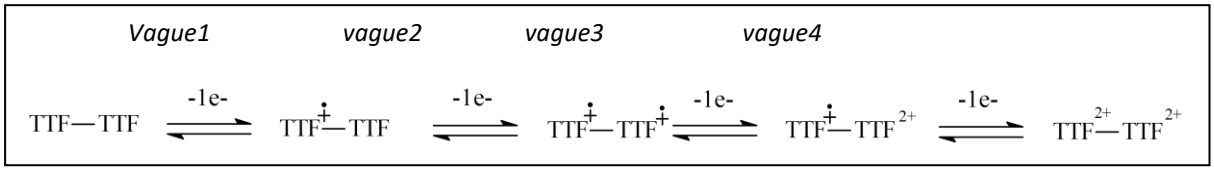


Schéma III.1 *: Les quatres vagues monooélectronique*

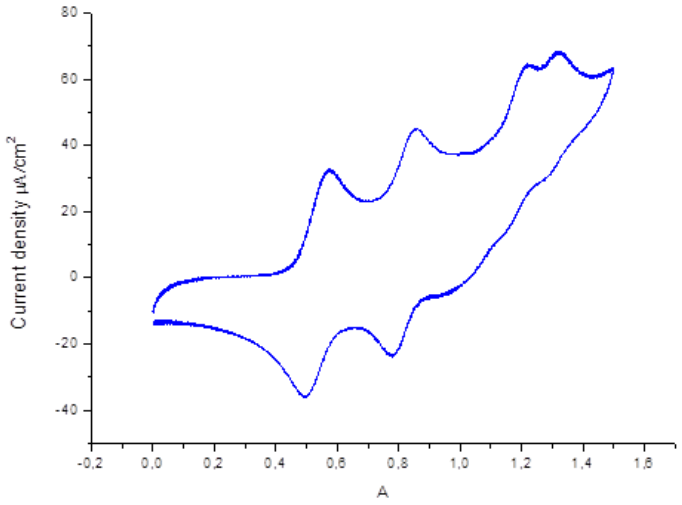


Figure III.3 *: voltamogramme de TTP*[4]

III-1-3- Etude du comportement électrochimique de composé 8 :

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

* *Solvant : CH_2Cl_2*
* *Electrolyte support: $Bu_4N^+BF_4^-$ (0.1 M)*
* *Electrode de travail en platine*
* *Electrode Auxiliaire : Pt*
* *Electrode de référence : argent/chlorure d'argent*
* *Vitesse de balayage : 100 mVs-1*

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprie, dans notre cas le CH_2Cl_2, contenant un excès d'électrolyte support : $Bu_4N^+BF_4^-$ (0.1 M)

Résultat et discution :

Cette étude électrochimique a permis d'enregistrer un voltammogramme présentant quatre vagues à 1 électron de chacune. Figure ***III-4***

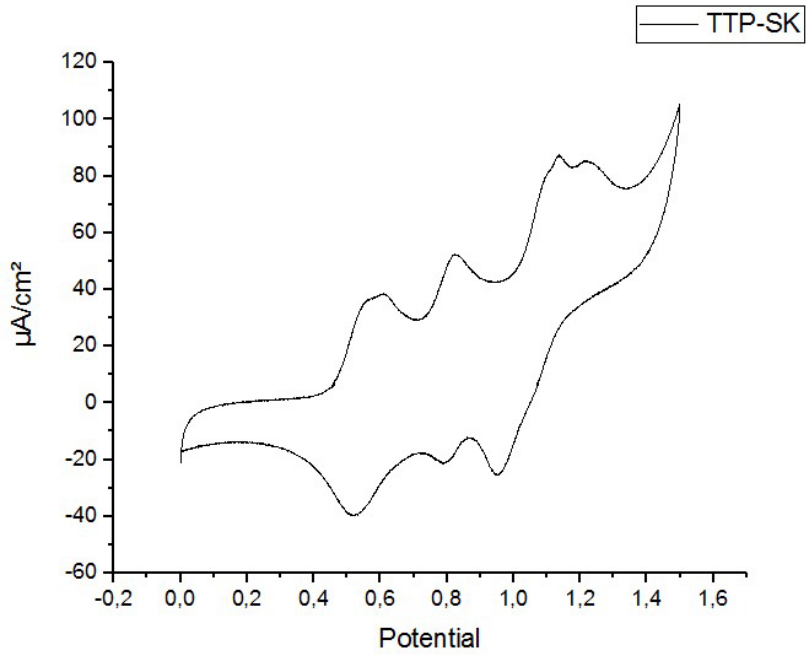
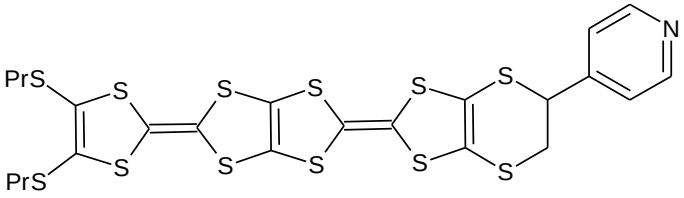
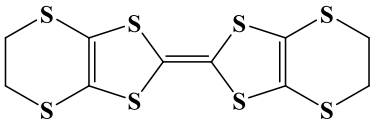


Figure III-4 : *Voltamogramme de composé* ***8***

Les valeurs des potentiels d'oxydation E^1_{ox}, E^2_{ox}, E^3_{ox} *et* E^4_{ox} *obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau* ***III-1****. A titre de comparaison sont également indiquées les valeurs des potentiels du BEDT-TTF déterminées dans les mêmes conditions expérimentales.*

	E^1_{ox} (V)	E^2_{ox} (V)	E^3_{ox} (V)	E^4_{ox} (V)
				
	*0,618*	*1,004*		

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

La comparaison des valeurs des potentiels de notre molécule cible avec celles de BEDT-TTF à l'origine de très nombreux sels conducteurs et supraconducteurs, ne montre pas de différence notable. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différentes substituant introduits sur l'unité TTP (SPr et SCH_2CH_2S*).*

III-2- Préparation de complexe de coordination avec le cuivre

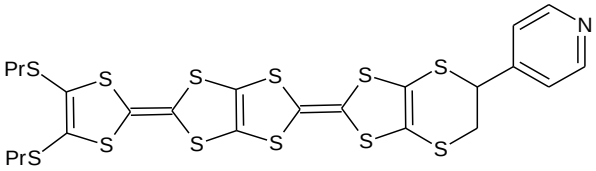
En raison de faute de temps et compte tenu de faible quantité obtenu de composé **8**, nous avons engagé ce dernier dans une seule tentative de complexation avec un métal de transition. Pour cela, nous avons utilisé comme sel de cuivre le $CuCl_2.2H_2O$ disponible dans notre laboratoire en plus ce sel avait été employé dans la littérature dans des réactions d'oxydation et de complexation.

Pour préparer le complexe à partir de donneur choisi, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe de complexation en solution. Les deux constituants composé 8 et $CuCl_2.2H_2O$ sont dissous séparément dans une solution à ébullition (TTF dans le CH_2Cl_2,

$CuCl_2.2H_2O$ dans l'acétonitrile), puis les deux solutions chaudes sont mélangées. La solution est devenue noire et un précipité est immédiatement formé.

*Le tableau **III-2** résume les résultats obtenus*

***Tableau III-2** : Complexe obtenu avec le cuivre.*

Composé 8	**Sel de cuivre**	***solvant***	**Résultat**
	$CuCl_2.2H_2O$	CH_2Cl_2/MeCN	*Solide noir*

III-2-1-Etude spectroscopique par UV-visible :

*Les propriétés spectroscopiques de composé **8** et le complexe ont été évaluées par spectroscopie UV Visible dans le dichlorométhane et a permis d'enregistrer les spectres suivants figure **III-5***

Pour chacun des composés le spectre d'absorption présente une bande d'absorption intense dans l'UV associée aux transitions π-π et n-π*. De plus une bande moins intense dans la région de visible a été observée et correspond à un déplacement électronique intermoléculaire de fragment pyridine*

Une bande supplémentaire dans la région de visible est observée dans le spectre de complexe de cuivre. Cette dernière peut être attribuée à un transfert de charge de l'unité TTP vers le métal de transition, le cuivre.

Référence de chapitre 3:

1- *Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés : V. Khodorkovsky,O. Neilands,J. Mol. Electron.,* ***1989****, 5, 33.*

2- *D. L. Lichtenberg, R. J. Johnston, K. Hinkelmann, F. Wudl, J. Am. Chem. Soc.,* ***1990****,112, 3302.*

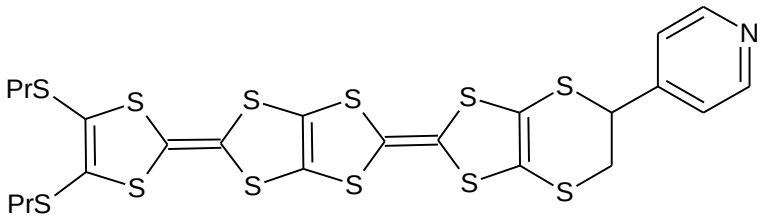
3- *J. Y. Becher, J. Bernstein, A. Allern, H. Gershtenman, H. Khodorkovsky, J. Mater. Chem ,****1955****, 5,1957.*

4- *M.Boumedjout, thèse de doctorat de l'université de Tébessa,* ***2018***

Conclusion

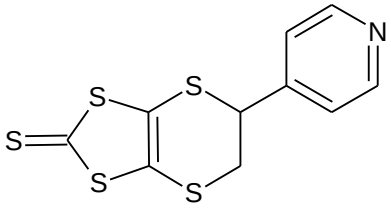
Conclusion générale

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, notre objectif était de synthétiser un nouveau donneur dérivé de tétrathiafulvalène, précurseur des matériaux moléculaire multifonctionnels qui présentent une synergie entre plusieurs propriétés physiquecomme par exemple la conductivité électrique et le magnétisme. Pour atteindre notre objectif, nous avons choisis d'introduire l'hétérocycle pyridine sur un bis-TTF fusionné.

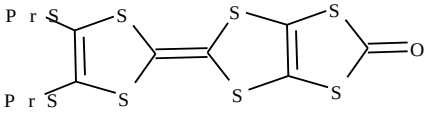


8

Pour accéder à cette nouvelle molécule, nous décrivons dans le deuxième chapitre, la synthèse des précurseurs nécessaires pour la mise en œuvre de la stratégie choisie, les molécules clefs sont présentées ci-dessous :



, **composé 7**



composé 6

Tous les précurseurs sont obtenus avec un bon rendement, la synthèse de composé 8, est réalisé en utilisant la stratégie de couplage croisé dans le triéthyle phosphite. Après une séparation sur colonne, nous avons pu isoler le produit désiré sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 35%. L'identification de ce nouveau composé est réalisée par RMN1H.

Le chapitre III, présente tout d'abord, une étude détaillée du caractère donneur de cette nouvelle molécule. Cette étude nous a indiqué que le nouveau composé synthétisé est bien un dérivé de tétrathiapentalène par la présence de quatre vagues d'oxydation réversibles typique de groupement TTP. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différentes substituant introduits sur l'unité TTP (SPr et SCH_2CH_2S).

Un essai de préparation d'un complexe avec le cuivre, est mené et a conduit à la formation d'un solide noir. Une étude par spectroscopie UV-visible est réalisée sur le donneur composé **8**, et le complexe de cuivre, le spectre de complexe présente une bande d'absorption dans la région de visible qui correspond à un transfert de charge entre le donneur et le cuivre.

Evidement ce travail ne constitue qu'un début dans le domaine des matériaux moléculaires. Des efforts de synthèse seront menées afin d'améliorer les rendements et d'obtenir d'autres molécules apparentées. Les perspectives visent aussi à élargir le nombre des matériaux synthétisés.

Techniques d'analyse

Résonance magnétique nucléaire

Le spectre RMN ^{1}H ,a été enregistré sur un spectromètre Bruker (400 MHz).
Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré: $CDCl_3$. Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés : d : doublet, t : triplet, m : multiplet, dd : doublé dédoublé

Spectrométrie UV-visible

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZUZ 1601 PC à transformée de fourrier.

Chromatographies

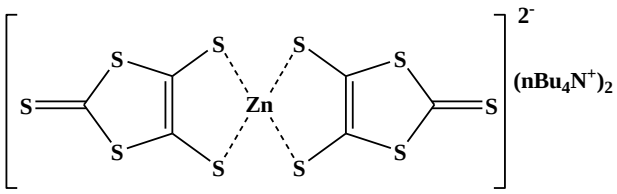
Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice 60 A C-C 70-200µm.

Voltammétrie cyclique

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

SYNTHESE DES PRECURSEURS

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

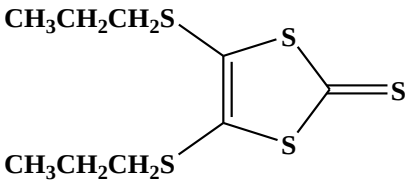


Poudre bordeaux

T_f (°C) =173° C

- A 200 ml de CS2 sont ajoutés, 23 g (1mole) de sodium coupé en petits morceaux suivis de 200 ml de DMF à la goutte à goutte lent sur une période de 2 heures.
- Le mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6 heures.
- Après refroidissement par un bain de glace, on ajoute prudemment 600 ml de méthanol et 300 ml d'eau.
- Ensuite, 26 g de ZnCl2 dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque28% et 450ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange.
- Enfin, l'addition d'une solution de 53 g de nBu4NBr dans 250 ml d'eau, selon une goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc.
- Après filtration et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol et l'éther, le composé est obtenu sous forme de poudre pourpre avec 72% de rendement (84,84 g).

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



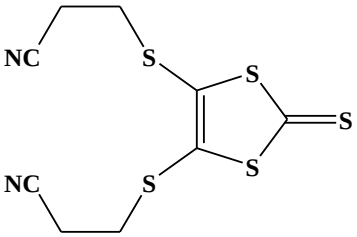
Huile rouge

$C_9H_{14}S_5$

- A une solution de complexe de zinc 9,44 g (10,01mmol) dans 150 ml d'acétonitrile est ajouté 10 ml de bromopropane.

- Le mélange est porté à reflux dans un bain d'huile pendant 4 heures puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur frité.
- Le filtrat vert, extrait avec le dichlorométhane.
- Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec CH_2Cl_2/hexane comme éluant, le composé est obtenu sous forme d'une huile rouge avec un rendement 78%.

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



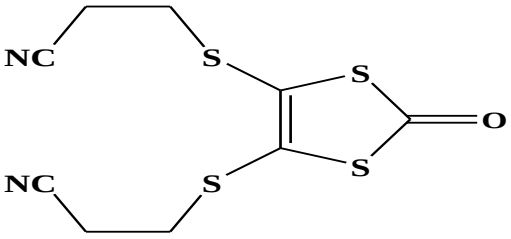
Aiguilles jaunes

$C_9H_8N_2S_5$

T_f (°C) : 83°C

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

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



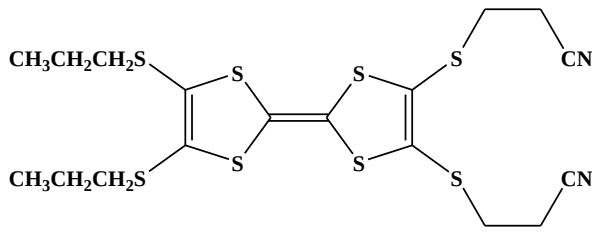
Cristaux beiges

$C_9H_8ON_2S_4$

T_f (°C): 84-85°C

- Un mélange de 16,5 g (54,20 mmole) de thione et de 44,83 g (140,7mmole) d'acétate mercurique dans $CHCl_3$/AcOH (3/1 : 440 ml) est agité à température ambiante pendant 16 heures.
- Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec $CHCl_3$.
- Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de $NaHCO_3$ et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur $MgSO_4$.
- Après concentration sous vide, on obtient la thiolone à 95% sous forme de cristaux beiges.

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



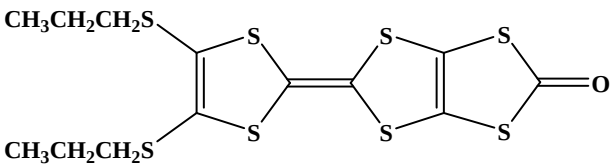
Poudre orangée

$C_{18}H_{22}S_8N_2$

T_f (°C): 99°C

- Une solution de 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione 1g (4,05mmole) et de 4,5-bi(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 1g (3,46 mmole) dans 6 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 85°C pendant 60 minutes sous atmosphère d'azote.
- Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide.
- Le brut obtenu est chromatographie sur colonne de silice (CH_2Cl_2) pour conduire, après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/Hexane, au produit désiré qui est sous forme d'une poudre orangée avec un rendement de 52%.

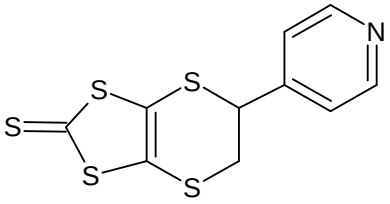
4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiole-2-onetétrthiafulvalène :



Poudre rouge cristalline
$C_{13}H_{14}OS_8$
T_f (°C): 122°C

A une solution de 0,73 g (1,40 mmole) de **5** dans 22,92 ml de CH_2Cl_2/MeOH (1/3), on additionne sous atmosphère d'azote goutte à goutte 8 éq de MeONa, après 2h on ajoute 0,46 g (1,39 mmole, 1,02 éq) de $ZnCl_2$. Après 20 min on ajoute 0,54g (1,67 mmole, 1,2 éq) de nBu_4NBr, l'agitation est maintenue pendant une heure à température ambiante. Après évaporation de solvant, le résidu est repris dans 38 ml de THF anhydre, le mélange est porté à -78°C avant d'ajouter 1,12g(2,7 éq) de triphosgène, Le mélange est laissé revenir à température ambiante puis maintenu sous agitation pendant une nuit. Le solvant est concentré à ½, une grande quantité de MeOH est ajouté. Le précipité formé est filtré puis recristallisé dans (CH_2Cl_2/MeOH) pour donner une poudre rouge foncée cristalline avec un rendement de 85%.

5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione

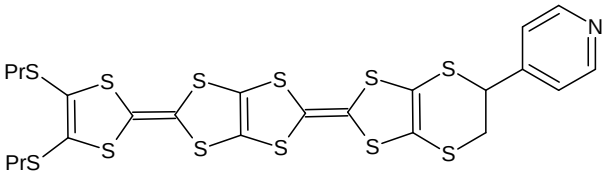


Cristaux jaunes
$C_{10}H_7NS_5$
T_f (°C): 130°C

A une solution de complexe zincique (10g, 11.26 mmol) dans un mélange $CHCl_3$/AcOH (3 :1,200 ml) on ajoute (7.35ml, 68.25mmol) de 4-vinyl pyridine. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur papier filtre. le filtrat

marron es alors lavé à l'eau (2*150ml), puis par une solution aqueuse à 10 % de $NaHCO_3$ (2*150ml),et à nouveau à l'eau (2*150ml) après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide on obtient un solide marron .le solide obtenu est lavé par l'acétone et ensuit chromatographie sur colonne de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant , le composé désiré est obtenu sous forme des cristaux jaunes avec un rendement de 50%

Synthèse de composé 8



8

Poudre marron
$C_{23}H_{21}S_{12}N$
T_f (°C): 148,5°C

- Une suspension de 0,1 g de dithiolone -TTF **6** et 0,1g **4, 5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione** 6 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 90°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote.
- Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, une grande quantité de MeOH froide est ajouté, le précipité formé est filtré, recristallisé dans THF / MeOH.
- Le composé dissymétrique **11** est isolé sous forme de poudre orange avec un rendement de 35%.