

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI TEBESSI
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE
LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



N° d'ordre :

Série :

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Chimie des matériaux organiques

Par

M^{me} MERIEM BOUMEDJOUT

INTITULÉE

**ÉLABORATION DE NOUVELLES MOLÉCULES
DÉRIVÉES DE TÉTRATHIAFULVALÉNE,
PRÉCURSEURS DE MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES
A PROPRIÉTÉS PHYSIQUES VARIÉES**

Soutenue le : 15 /11 /2018

Devant le jury :

Abdelkrim GOUASMIA	Professeur	U. Tébessa	Président
Lakhemici KABOUB	Professeur	U. Sétif-1	Rapporteur
Noureddine AOUF	Professeur	U. Annaba	Examineur
Merzoug BENAHMED	Professeur	U. Tébessa	Examineur
Amel BENDJEDDOU	Professeur	U. Souk Ahras	Examineur
Sabrina BOUGUESSA	MCA	U. Tébessa	Examineur

Dédicace

Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyée et encouragée à effectuer ce travail de recherche, je dédie cette thèse...

A MES TRÈS CHERS PARENT :

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance.

Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie.

Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir.

En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime.

A MON TRÈS CHER EPOU :

Tu as toujours été présent à mes cotés pour me consoler quand il fallait,

En témoignage de mon amour, de mon admiration et de ma grande affection, je te prie de trouver dans ce travail l'expression de mon estime et mon sincère attachement.

A MES CHERS ET ADORABLE FRÈRES ET SŒURS

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A MES ENFANTS ADORES

Ayemen, Bahaeddine, Aya pour l'espoir que vous gravez de jour en jour dans mon cœur.

Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

À mes chers petits neveux et nièces en particulier Abdelwadoud, Soumaya, Zofir et Hassina

À ma famille et ma belle famille en particulier ma très chère tante Saliha

À mes très chères amies

À tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer.

À tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés principalement au sein du laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie à l'université de Tébessa, dans l'équipe 3 dirigée par le professeur L.Kaboub.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne.

Mes premiers remerciements s'adressent donc à Monsieur le professeur ***Lakhemici Kaboub*** mon directeur de thèse, pour ses encouragements et ses conseils. Je vous remercie d'avoir cru en mes capacités, pour la patience que vous m'avez accordée tout au long de ces années en me fournissant d'excellentes conditions de travail. Je garderai dans mon cœur votre générosité, votre compréhension et votre efficacité. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous remercie très sincèrement.

Double merci à Monsieur le professeurs ***Abdelkrim Gouasmia*** directeur de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie (LMOH) pour m'avoir accueilli au sein du son laboratoire. Je vous remercie fortement d'avoir enrichi ma formation par vos conseils et vos commentaires forts utiles. Je vous remercie également pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant que président.

Je suis très reconnaissante à Monsieur ***Noureddine Aouf***, professeur à l'université d'Annaba, à Monsieur ***Merzoug Benahmed***, professeur à l'université de Tébessa, et à Madame ***Sabrina Bouguessa*** MCA à l'université de Tébessa pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter, chers Messieurs et Madame l'assurance de mon estime et profond respect.

Je voudrais remercier Madame ***Amel Bendjeddou*** professeure à l'université de Souk Ahras pour sa collaboration à rédiger mes publications et pour la réalisation des calculs théoriques. Je vous remercie aussi d'avoir accepté d'examiner mon travail. Veuillez croire à l'expression de ma grande admiration et mon profond respect.

Mes remerciements vont également à Monsieur ***Tahar Abbaz***, MCA à l'université de Souk Ahras pour sa contribution à la rédaction de mes publications et pour l'étude théorique. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance et profonde gratitude.

Je voudrais remercier tous les membres de laboratoire LMOH, en particulier les membres de l'équipe 3 pour leur collaboration à la réalisation de ce travail.

Je remercie très chaleureusement tous mes collègues de département des sciences de la matière, je cite essentiellement *Souheir Elhassassna*, *Sameh Hadjar* et *Haeit Douib* avec lesquelles j'ai passé d'excellents moments. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Au-delà de la science, il y a des personnes qui étaient à mes côtés tout au long de ma thèse. Ma famille d'abord, que je remercie très chaleureusement ici. Evidemment je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, mes frères et sœurs pour leurs soutien et encouragements. J'aimerais également adresser mes remerciements à ma deuxième famille, la famille *Aissaoui* pour leur soutien.

Un grand merci à l'homme qui partage ma vie et à mes très chers enfants, pour tous les moments agréables qu'on a passé ensemble, que dieux vous protège et vous garde pour moi.

Et pour finir, merci à toutes les personnes que j'ai oubliées de citer et qui m'ont permis de mener à bien cette thèse...

Résumé

Le tétrathiafulvalène est une molécule-clef de l'électronique moléculaire. L'intérêt accordé à ce composé, dû à ses propriétés redox remarquables et à son rôle dans l'obtention de matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs, s'est concrétisé dans un effort de recherche important qui, au long des années, s'est divisé dans un grand nombre de sous-domaines. Les résultats de cette thèse s'inscrivent dans deux de ces directions de recherche sur le TTF.

Dans une première partie, nous décrivons la synthèse et la caractérisation de deux séries de molécules dérivées de tétrathiapentalène substituées par différents groupes fonctionnels : amide, carboxyméthyle, hydroxyméthyle, formyle, et pyridyléthényle. Différentes voies et conditions réactionnelles ont été explorées pour former ces composés, tels que l'oxydation, la réduction, le couplage croisé, et la réaction de Wittig. Leurs structures ont été caractérisées par RMN ^1H , MS et analyse élémentaire. Les diagrammes orbitaux moléculaires des HOMO et LUMO de ces nouveaux donneurs ont été calculés avec la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Afin d'avancer vers la synthèse de matériaux multifonctionnels, nous avons choisi de combiner le motif 1,10-phénantroline avec l'unité TTF. Plusieurs stratégies de synthèse ont été utilisées, notons par exemple couplage de Negishi et condensation de Wittig.

Les propriétés électrochimiques de tous les nouveaux composés synthétisés ont été étudiées par voltammétrie cyclique. Cette étude a montré l'excellent caractère donneur de l'ensemble de ces composés.

En fin, plusieurs types de matériaux ont été préparés : complexes de transfert de charge CTC, sels d'ions radicaux SIR et complexes avec les métaux de transition. La mesure de conductivité électrique à température ambiante montre que la majorité des matériaux résultants sont des semi-conducteurs.

Mots clés : Tétrathiafulvalène, l'électronique moléculaire, matériaux multifonctionnels.

Abstract

Tetrathiafulvalene is a key molecule in molecular electronics. The interest given to this compound, due to its remarkable redox properties and its role in obtaining conductive and superconducting organic materials, has been materialized in an important research effort that, over the years, has been divided in a large number of subdomains. The results of this thesis fall into two of these research directions on the TTF.

In a first part, we describe the synthesis and characterization of two series of molecules derived from tetrathiapentalene substituted by different functional groups: amide, carboxymethyl, hydroxymethyl, formyl, and pyridylethenyl. Different pathways and reaction conditions have been explored to form these compounds, such as oxidation, reduction, cross-coupling, and Wittig reaction. Their structures were characterized by ^1H NMR, mass spectroscopy and elemental analysis. The HOMO and LUMO molecular orbital diagrams of these new donors were calculated using the functional density theory (DFT).

In order to advance towards the synthesis of multifunctional materials, we have chosen to combine the 1,10-phenantroline unit with the TTF unit. Several synthetic strategies have been used, for example coupling Negishi and Wittig condensation.

The electrochemical properties of all the new compounds synthesized were studied by cyclic voltammetry. This study showed the excellent donors character of all these compounds.

Finally, several types of materials have been prepared: CTC charge transfer complexes, SIR radical ion salts and complexes with transition metals. The electrical conductivity measurement at room temperature shows that the majority of the resulting materials are semiconductors.

Key words : Tetrathiafulvalene, molecular electronics, multifunctional materials.

ملخص

يعتبر رباعي كبريت الفلفلان جزيء رئيسي في مجال الاكترونيات الجزيئية. لقد تجسد الإهتمام بهذا المركب بسبب خصائصه ودوره في الحصول على المواد العضوية الموصلة والفائقة التوصيل في جهد بحثي كبير تم تقسيمه على مر السنين إلى عدد كبير من المجالات الفرعية. وتدرج نتائج هذه الرسالة في إثنين من هذه المجالات البحثية على هذا الجزيء.

في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا بتخليق مجموعتين من الجزيئات الجديدة المستمدة من رباعي كبريت بنتالين والحاملة لعدة مجموعات وظيفية: مجموعة الأميد، الكحول والإستر. وهذا بإستعمال عدة طرق كالتزواج من نوع فتيق والتزواج المختلط. وقد تم التأكد من بنيتها بعدة طرق للتحليل الطيفي.

فيما يخص الجزء الثاني وبغية الحصول على مواد ذات خصائص مزدوجة كهربائية - مغناطيسية إخترا إدخال وحدة فينانترولين على وحدة رباعي كبريت الفلفلان. وقد إستخدمت العديد من الإستراتيجيات الإصطناعية، على سبيل المثال تزواج نيفيشي و فتيق.

تمت دراسة الخواص الكهروكيميائية لجميع المركبات الجديدة التي تم تخليقها بإستخدام تقنية الفولتامترية الحلقي. أظهرت هذه الدراسة الطبيعة المانحة الممتازة لجميع هذه المركبات.

وأخيرا تم تحويل كل هذه الجزيئات المخلفة إلى مواد عضوية كمعقدات تحويل الشحنة، أملاح أيونية جذرية ومعقدات النحاس.

يظهر قياس الناقلية الكهربائية في درجة الحرارة العادية أن أغلبية المواد الناتجة هي أشباه موصلات.

الكلمات الدالة: رباعي كبريت الفلفلان، الاكترونيات الجزيئية، مواد متعددة الوظائف.

Liste des abréviations et symboles

A A : Accepteur

AIBN : Azobisisobutyronitrile

BEDT-TTF : Bis (éthylénedithio) tétrathiafulvalène

B BDT-TTP: Bis (dithiol) tétrathiapentalène

BTM-TTP: Bis (thiométhyle) tétrathiapentalène

C CTC : Complexe de transfert de charge

CCM : Chromatographie sur couche mince

σ : conductivité électrique

DTEDT : Dithiolethyldiene tétrathiapentalène

DDQ: Dichlorodicyanobenzoquinone

D D : Donneur

DFT : Density functional theory

DIBAL-H : Hydrure de diisobutylaluminium

DMF : Diméthylformamide

E Eox : Potentiel d'oxydation

Ered : Potentiel de réduction

HOMO : Highest occupied molecular orbital

H Hfac: Hexafluoroacetylacétone

Hz : Hertz

I IR : Infra rouge

K K : kelven

L LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital

LDA :Lithium diisopropylamide

N NBS :N-bromosuccinimide

P Ppm : Partie par million
Pent : Pentyl
Pr :Propyl
Pt : Platine

R Rdt : Rendement
RMN : Résonance magnétique nucléaire

S SIR : Sels d'ion radicaux
ST-STP :Diséléna-dithiapentalène
ST-TTP : Séléna-thiatétrathiapentalène
S : Simens

T Tc : Température critique
T_f: Température de fusion
TBABr: Bromure de Tétrabutylamonium
TCNQ :Tétracyanoquinodiméthane
TMTSF :Tétraméthyltétrasélénafulvalène
TTP :Tétrathiapentalène
TTM-TTP :Tétra thiaméthyle tétrathiapentalène
TMEO-ST-TTP : Bis (méthylthioéthyléndioxy) Séléna-thiatétrathiapentalène
TTF :Tétrathiafulvalène
THF :Tétrahydrofurane

U UV : Ultra violet

<i>Liste des figures</i>		
N° Fig	Titre	Page
Chapitre I		
1	Voltammogramme du TTF (10^{-3} M dans CH_3CN , TBAPF_6 (10^{-1} M))	5
2	Structure cristalline de TTF-TCNQ	7
3	Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	7
4	Exemples d'utilisation du motif TTF dans des macromolécules	9
5	Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant	12
6	Formation de complexe TTF-TCNQ	13
7	La transition de Peierls	14
8	Structure cristalline du sel b4 . $(\text{Au}(\text{CN})_2)$	16
9	Structure cristalline du TTM-TTP	22
10	Structure cristalline de $(\text{DTEDT})_3\text{Au}(\text{CN})_2$	23
11		23
Chapitre II		
1	RMN de ^1H de composé M₃	47
2	Spectre de masse de composé M₁	48
3	Spectre IR de composé M₅	48
4	Spectre HSQC de composé M₅	49
5	5a RMN ^{13}C (à gauche), 5b RMN ^1H (à droite)	50
6	Cellule utilisée pour les mesures électrochimique	51
7	Voltammogramme de composé M₂	54
8	voltammogramme de composé M₉	55
9	Les niveaux d'énergies des orbitales HOMO, des composés M₁ , M₂ , et M₃	57
10	Niveaux d'énergie de 8a , M₄ , M₆ , M₉ , M₁₀ et M₁₁	60
Chapitre III		
1	1,10-phénantroline	63
2	Spectre RMN ^1H du composé M₁₃	82
3	Spectre UV de composé M₁₄	83
4	Spectre UV de composé M₁₃	83
5	Voltammogramme de dérivé de phénantroline	83
6	Voltammogramme de composé M₁₃	84
Chapitre IV		
1	Cellule d'électro-cristallisation	94
2	Montage de la mesure à deux contacts de la conductivité d'un sel	101
3	Fréquence d'absorption ν_{CN} du TCNQ en fonction de transfert de charge	102

Liste des Schémas		
N° Schéma	Titre	Page
Chapitre I		
1	Structure du tétrathiafulvalène TTF	4
2	Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF	4
3	Formule développée de BEDT-TTF	8
4	TTF fonctionnalisé par vinylène pyridine	9
5	Domaines d'application du TTF	10
6	Exemples des bi-TTF à lien direct	16
7	Exemple d'un bi-TTF à double lien	17
8	Exemples des bi-TTF à lien conjugué	17
9	Les quatre vagues monoélectroniques de TTP	19
10	Synthèse de TTP à partir de dithiapendione	20
11	Synthèse de TTP selon Misaki	20
12	Synthèse de TTP selon M.Aragaki	21
13	Formules développées des TTP de tableau 3	24
Chapitre II		
1	Molécules de la Série 1	28
2	Molécules de la Série 2	28
3	Formule développée de TTP-diester	29
4	Rétro synthèse des composés 8a et 8b	30
5	Synthèse de composé 1	31
6	Synthèse des thiones 2 , 3a et 3b	32
7	Synthèse de 1,3-dithiol-2-one 4	32
8	Synthèse des composés 5a et 5b	34
9	Synthèse de composé 6	35
10	Synthèse des composés 7a et 7b	36
11	Synthèse des TTP-diester 8a et 8b	38
12	Synthèse de TTP-COCl	39
13	Synthèse des composés M₁ , M₂ , M₃	40
14	Synthèse des composés M₄ , M₅ , M₆ , et M₇	42
15	Synthèse de TTP-diacide	42
16	Synthèse des composés M₉ , M₁₀ et M₁₁	44
Chapitre III		
1	Dérivés de TTF à lien phénanthrolique	64
2	Couplage de Stille	66
3	Rétro synthèse de composé M₁₂	67
4	Synthèse de 5-bromophénantroline	67
5	Synthèse du composé M₁₂	68
6	Rétro synthèse de composé M₁₃	69

7	Synthèse de composé 5b	70
8	Synthèse de composé 5c	70
9	Synthèse de composé c	71
10	Synthèse de composé M₁₃	71
11	Rétro synthèse de composé M₁₄	73
12	Synthèse de triméthyl TTF	74
13	Synthèse de formyle TTF 13	74
14	Synthèse de composé d	75
15	Synthèse de composé M₁₄	76
16	Retro synthèse de formyle TTF 17	77
17	Synthèse de composé 3a	77
18	Synthèse de composé 6a	78
19	Synthèse de composé 14	78
20	Synthèse de composé 15	79
21	Synthèse de formyl TTF 17	79
22	Synthèse de composé M₁₅	81
<i>Chapitre IV</i>		
1	Les états de réduction du TCNQ	88
2	Formule développée de TCNQF₄	91

Liste des Tableaux		
N° Tab	Titre	Page
Chapitre I		
1	Rendement de A et B	21
2	Rendement de A ₁ et B ₂	21
3	Liste des SIR issus des dérivés de TTP	24
Chapitre II		
1	Caractéristiques des composés 2, 3a, 3b et 4	33
2	Caractéristiques des composés 5a et 5b	34
3	Caractéristiques de composé 6	35
4	Caractéristiques des composés 7a et 7b	37
5	Caractéristiques des composés 8a et 8b	38
6	Caractéristiques des composés 9,10 et 11	39
7	Caractéristiques des composés M₁, M₂, M₃	41
8	Caractéristiques des composés M₄, M₅, M₆, M₇, M₈	43
9	Caractéristiques physiques et rendements des composés M₉, M₁₀ et M₁₁	45
10	Potentiels d'oxydation des composés M₁, M₂, M₃	52
11	Potentiels d'oxydation de composés 8a-b, M₄, M₅, M₆, M₇, M₈	53
12	Potentiels d'oxydation de composés M₉, M₁₀, M₁₁	55
13	Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires frontières en (eV)	56
14	Les indices globaux de la réactivité de 8a, 9, 10, 11, M₁, M₂ et M₃	58
15	Energie des orbitales moléculaires frontières en (eV)	59
16	Valeurs de gap énergétique	60
Chapitre III		
1	Caractéristiques physiques et rendement de composé M₁₂	68
2	Caractéristiques physiques et rendement de 5c	70
3	Caractéristiques physiques et rendement du M₁₃	72
4	Caractéristiques des composés 12 et 13	75
5	Caractéristiques des composés 14, 15, 16, et 17	80
6	Caractéristiques des composés M₁₄ et M₁₅	81
7	Potentiel d'oxydation des composés M₁₂, M₁₃, M₁₄ et M₁₅	84
Chapitre IV		
1	CTC obtenus avec le TCNQ	90
2	CTC obtenus avec le TCNQF ₄	92
3	SIR obtenus à partir de 8, 9, 10, M₄, M₅, et M₆	95
4	SIR obtenus à partir de M₁, M₂, et M₃	96
5	Complexes obtenus avec les TTP	98
6	Complexes obtenus avec les TTF-phenantroline	99
7	Conductivité des CTC issus de TCNQ	101
8	Conductivité des CTC issus de TCNQF ₄	102
9	Valeurs de ν_{CN} et ρ des produits de références	103

10	Valeurs de taux de transfert de charge	103
11	Valeurs de conductivité des SIR	104

Tables des matières

Introduction générale	1
I- Présentation générale du motif TTF et de ses applications	
1- Présentation générale du motif TTF	4
1-1- Définition	4
1-2- Propriétés	4
1-3- Historique5
2- Les applications du noyau tétrathiafulvalène	6
2-1- Matériaux conducteurs et supraconducteurs6
2-2- Matériaux hybrides organiques/inorganiques	8
2-3- Nouvelles applications	9
3- Présentation des matériaux moléculaires à base de tétrathiafulvalène	10
3-1- Les complexes de transfert de charge (CTC)	10
3-2- Les sels d'ions radicaux (SIR)	11
4- La conductivité des matériaux moléculaires	11
4-1- La conductivité	11
4-2- Mécanisme de conduction	11
4-3- La transition de Peierls.....	14
5- Les bis-tétrathiafulvalène	15
5-1- Connectivité directe	15
5-2- Ponts aliphatiques	16
5-3- Ponts conjugués	17
5-4- Bi-TTF fusionnés	18
II- Synthèse des bi-TTF de type tétrathiapentalène(TTP), précurseurs des matériaux moléculaires conducteurs	
1- Introduction et objectif.	27
2- Synthèse des molécules de la série 1	29
2-1- Préparation de cœur TTF 5	31
2-2- Synthèse de composé 6.	34
2-3- Synthèse des composés 7a et 7b	35
2-4- Synthèse de précurseurs 8 : TTP-diester	37
2-5- Synthèse de TTP-monochlorocarbonyl : (TTP-COCl)	38

2-6- Synthèse des TTP porteurs de groupement amide	40
2-7- Synthèse de M ₄ , M ₅ , M ₆ , M ₇ et M ₈	41
3- Synthèse des molécules de la série 2 : M₉, M₁₀ et M₁₁	43
4- Caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques des composés de la série 1 et 2 :.....	45
4-1- Caractéristiques spectroscopiques	45
4-2- Caractéristiques électrochimiques	50
5-Etude théorique	56
5-1- Etude théorique des composés 8a, 9, 10, 11, M ₁ , M ₂ et M ₃	56
5-2- Etude théorique des composés M ₄ , M ₆ , M ₉ , M ₁₀ et M ₁₁	59
III-Synthèse des mono-TTF à ligand phénantrolique précurseurs des matériaux moléculaires multifonctionnels	
1- Introduction et objectif.....	63
2- Synthèse de TTF-Phen à lien directe	65
2-1- Choix de la stratégie de synthèse	65
2-2- Synthèse de 5-bromophénantroline b.....	67
2-3- Synthèse de molécule cible : réalisation de couplage de Negishi	68
3-Synthèse de TTF-Phen à lien saturé flexible	69
3-1- Synthèse des précurseurs.....	70
3-2- Synthèse de M ₁₃	71
4-Synthèse de TTF-Phen à lien insaturé.....	72
4-1- Synthèse des précurseurs	74
4-2- Synthèse du M ₁₄	75
4-3- Synthèse de formyle TTF 17.....	76
4-4- Synthèse de composé M ₁₅	80
5- Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des composés M₁₂, M₁₃, M₁₄, et M₁₅	
5-1- Propriétés spectroscopiques.....	82
5-2- Propriétés électrochimiques.....	83
IV- Elaboration et étude préliminaire des matériaux	
1- Introduction	87
2- Préparation et étude de complexes de transfert de charge.....	87
2-1- Présentation du motif TCNQ	87
2-2- Méthode de préparation des CTC.....	88

2-3- Exposition des résultats	89
3- Préparation des sels d'ions radicaux SIR.....	93
3-1- Méthode de préparation	93
3-2- Exposé des résultats.....	95
4- Complexes de coordination avec les métaux de transition.....	97
5- Mesure de conductivité électrique à température ambiante	100
5-1-Méthode de mesure	100
5-2-Conductivité des CTC	101
5-3-Relations conductivité-taux de transfert de charge estimé par spectroscopie IR	102
5-4- Conductivité des SIR	104
Conclusion générale et perspectives.....	106
Partie expérimentale.....	111

Introduction générale

Introduction générale

Nous assistons ces dernières années au développement considérable de l'utilisation des matériaux moléculaires en tant que matériaux fonctionnels pour des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, le magnétisme ou la biologie. C'est un domaine interdisciplinaire qui couvre la chimie, la physique et la science des matériaux.

Depuis sa découverte en 1970¹, le tétrathiafulvalène et ses dérivés occupent une position privilégiée comme précurseurs de matériaux moléculaires grâce à des propriétés électroniques uniques. Ces systèmes ont été largement utilisés comme composants donneurs dans la préparation de conducteurs moléculaires et de supraconducteurs, ainsi que dans les architectures moléculaires et supramoléculaires.

Dans le développement de ces matériaux moléculaires, le bi-TTF fusionné 2,5-bis (1,3-dithiol-2-ylidène)-1,3, 4, 6-tétrathiapentalène (BDT-TTP ou simplement TTP)² et ses dérivés ont joué un rôle important, ils ont effectivement produit un grand nombre de conducteurs moléculaires présentant un comportement métallique jusqu'à basse température. Ceci est dû à des interactions intermoléculaires renforcées par la multiplication du nombre d'atomes de soufre, ainsi qu'à une réduction des répulsions coulombiennes des états polycationiques.

Un grand intérêt est actuellement porté aux recherches sur les matériaux moléculaires pour améliorer leurs propriétés physiques, mais aussi dans le but d'obtenir des matériaux combinant plusieurs de ces propriétés de façon synergique. Ceci est possible grâce à la flexibilité de la chimie de coordination et à la pluridisciplinarité de ce domaine de recherche. Pour obtenir ces matériaux multifonctionnels, l'approche bi-moléculaire a été généralement suivie, cette approche consiste à associer dans un même composé deux briques moléculaire organique et inorganique ayant chacune une propriété physique spécifique, les briques organiques sont à l'origine de la conductivité, due à un transfert de charge ou à une oxydation partielle, les propriétés magnétiques sont apportées par l'autre brique.

Cette thèse de doctorat 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 ses principales caractéristiques et de ses applications en tant que précurseur de matériaux moléculaires à propriétés physique variées.

Le deuxième chapitre est consacré au bis(TTF) de types fusionnés tétrathiapentalène (TTP). Nous discutons dans ce chapitre la synthèse de deux nouvelles familles de tétrathiapentalène fonctionnalisées.

Le troisième chapitre présente la synthèse de nouveaux TTF porteurs le groupe 1,10-phénantroline précurseurs des matériaux moléculaires présentant une synergie entre deux propriétés physiques la conductivité et le magnétisme.

Le dernier chapitre s'intéresse à l'élaboration des matériaux organiques à base des nouvelles molécules synthétisées après une étude détailler de leurs caractère donneurs d'électrons qui a bien montré que ces nouveaux TTF s'oxydent aisément afin de donner des matériaux organiques conducteurs.

Cet ouvrage est complété par une annexe qui contient une description de techniques expérimentales utilisées et de la synthèse des molécules originales.

Chapitre I :

Présentation générale de motif tétrathiafulvalène et de ses applications

I- Présentation générale du motif TTF et de ses applications

1- Présentation générale du motif TTF

1-1- Définition

Le **tétrathiafulvalène**, généralement abrégé en **TTF**, est un composé chimique hétérocyclique non aromatique contenant du soufre de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2\text{C}_2\text{H}_2$. Il possède, grâce aux atomes de soufre, 14 π . Le tétrathiafulvalène est étudié intensivement en électronique moléculaire comme donneur d'électrons (composé de type p), notamment dans le cadre des complexes à transfert de charge qu'il forme avec le TCNQ. Cette molécule représentée sur le Schéma 1 est synthétisée pour la première fois en 1970¹ par Wudl et al.

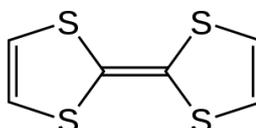


Schéma 1 : Structure du tétrathiafulvalène TTF

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 propriétés³ :

- 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 2)

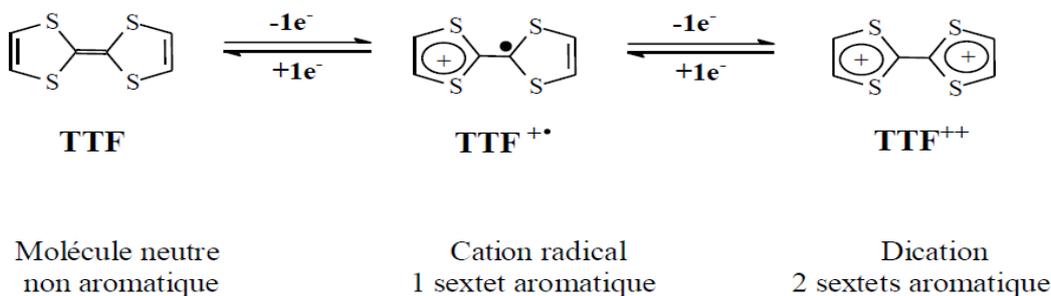


Schéma 2 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

- 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 01).

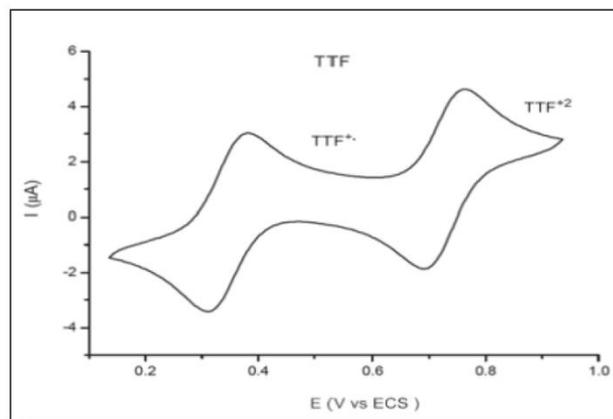


Figure 1 : Voltammogramme du TTF ($10^{-3}M$ dans CH_3CN , $TBAPF_6$ ($10^{-1}M$)).

- 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 $\pi - \pi$ 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.

1-3- Historique

Le tétrathiafulvalène a fait déjà l'objet de plus de 5000 articles de littérature et quelques centaines de brevets⁴. Il y a maintenant 90 ans, la première synthèse d'un dérivé de tétrathiafulvalène TTF était décrite par Hurtley et Smiles⁴.

Cependant, la recherche autour de cette molécule ne connaît un essor spectaculaire qu'au début des années 70, grâce à trois découvertes majeures.

1 - En 1969, Hünig et Coll. montrent que le dibenzotétrathiafulvalène s'oxyde successivement et réversiblement en cation-radical puis dication⁵. Ces oxydations sont en outre réalisées dans une gamme de potentiels aisément accessibles.

2- Peu de temps après la synthèse du tétrathiafulvalène non substitué réalisée par Wudl et al¹ qui décrivent la bonne stabilité des sels de radicaux-cations correspondants (TTF^{•+}, Cl⁻).

3 – Finalement, le premier “métal organique” est obtenu simultanément par deux équipes américaines^{6,7} 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.

2- Les applications du noyau tétrathiafulvalène

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique remarquable de par la simplicité de sa structure et la diversité de ses applications. Depuis près d'une quarantaine d'années, cet excellent donneur d'électrons- π a stimulé la recherche autour de matériaux moléculaires conducteurs voire supraconducteurs et matériaux hybrides organiques/inorganiques à propriétés physiques variées. Ce composé a également trouvé sa place dans d'autres domaines tels que l'électronique, l'optique, et la biologie^{8, 9,10}.

2-1- Matériaux conducteurs et supraconducteurs

L'intérêt porté au TTF a été engendré d'abord par l'observation de la conductivité et du caractère semi-conducteur du sel TTFCl mais particulièrement par la découverte du complexe à transfert de charge tétrathiafulvalène/tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ), considéré comme étant le premier métal organique avec une conductivité électrique $\sigma = 500 \text{ S. cm}^{-1}$ à température ambiante, cette conductivité augmente jusqu'à $\sigma_{\text{max}} > 10^6 \text{ S. cm}^{-1}$ lorsque la température diminue à 58 K.

La structure cristalline de TTF-TCNQ est formée par des piles séparées de donneurs et d'accepteurs (**figure 2**). Dans chaque pile, le recouvrement orbitalaire des molécules donne naissance à des bandes d'énergie. Un transfert d'électrons prend place lors de l'oxydation chimique de TTF par TCNQ mais, dans ce sel à valence mixte, ce transfert ne dépeuple que partiellement. Ainsi, chaque pile, qu'elle soit composée de TTF ou de TCNQ, possède une bande partiellement remplie qui donne naissance à une conductivité de type métallique mais cela seulement dans la direction de l'empilement.

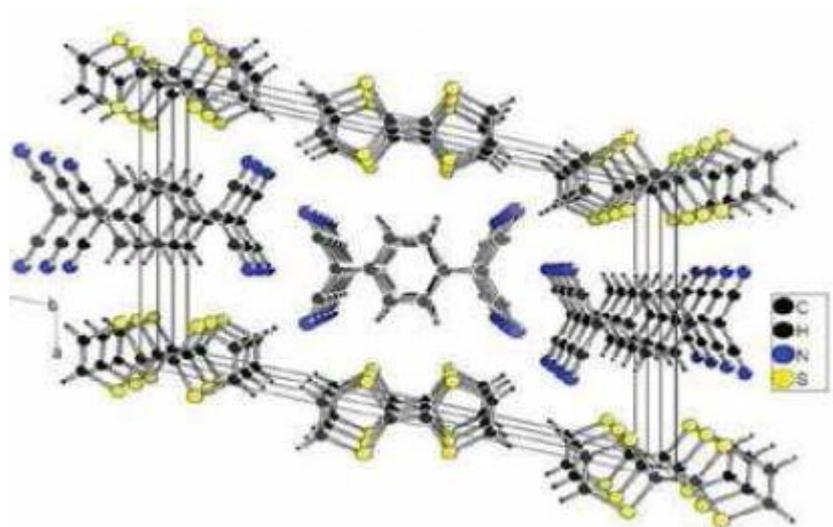


Figure 2 : Structure cristalline de TTF-TCNQ

Puis en 1980, Jérôme et collaborateurs¹¹ découvrirent le premier supraconducteur organique $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ (ditétraméthyltétrasefénafulvalène hexafluorophosphate) à $T_c = 0.9 \text{ K}$ et sous pression de 12 KBar. Ce composé sera appelé sel de Bachgaard, du nom du chimiste danois qu'il l'a synthétisé. Cette découverte fondamentale a été à l'origine du développement de plusieurs centaines de conducteurs organiques.

Les molécules (TMTSF) s'empilent les unes au-dessus des autres telles des assiettes formant des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques $X = \text{Br}^-$, PF_6^- , $\text{ClO}_4^- \dots$. C'est le recouvrement entre nuages électroniques de molécules voisines suivant l'axe d'empilement qui permet la délocalisation des charges et justifie l'appellation de conducteur organique. La structure du sel d'hexafluorophosphate est représentative de l'ensemble des sels de Bechgaard (figure 3), le système obtenu est monodimensionnel grâce à un fort recouvrement orbitalaire intra-chaine via des interactions $\text{Se} \dots \text{Se}$. Les propriétés électriques sont également liées à la taille et à la symétrie des anions.

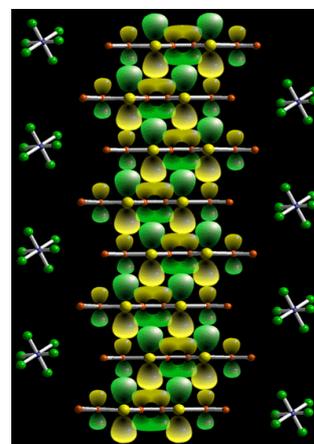
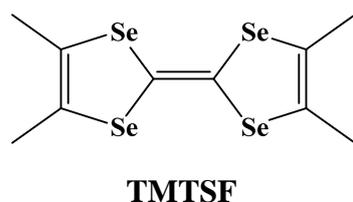


Figure 3 : Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$

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 3

Les sels à base de BEDT-TTF cristallisent sous différentes formes : α , β , κ ..., chaque type correspond à un arrangement structural différent.

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 Kelvin¹².

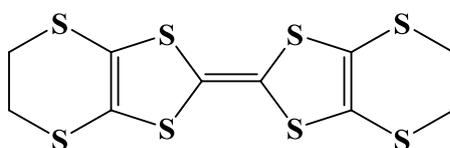


Schéma 3 : Formule développée de BEDT-TTF

2-2- Matériaux hybrides organiques/inorganiques

Depuis quelques années, une classe particulière des matériaux moléculaires est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides organique-inorganiques 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 $(\text{BEDT-TTF})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹³, ensuite ces mêmes auteurs découvraient en 1995 le premier supraconducteur paramagnétique en combinant des entités BEDT-TTF et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ¹⁴. Dès 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^{15,16} (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 trinucéaires associés à un tétrathiafulvalène fonctionnalisé par un groupement vinylène-pyridine¹⁷(schéma 4).

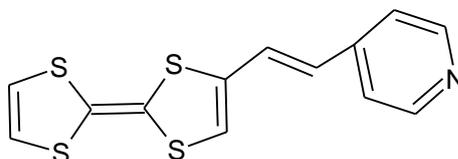


Schéma 4 : TTF fonctionnalisé par vinylène-pyridine

2-3- Nouvelles 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 chiralité¹⁸ peuvent être introduites par modification du donneur ou de l'anion.

Aussi, un fort accent a été mis sur la synthèse organique autour du cœur TTF et sa fonctionnalisation. Le TTF devient alors un prétendant sérieux pour le domaine de l'électronique organique. La stabilité de ses états redox et la facilité pour y accéder font du TTF une unité électroactive très utilisée dans les assemblages supramoléculaires^{19,20,21}. En effet, le TTF est souvent employé comme sonde redox pour des processus de reconnaissance moléculaire **C1**²² ou encore dans des machines moléculaires par répulsion électrostatique **C3**²³

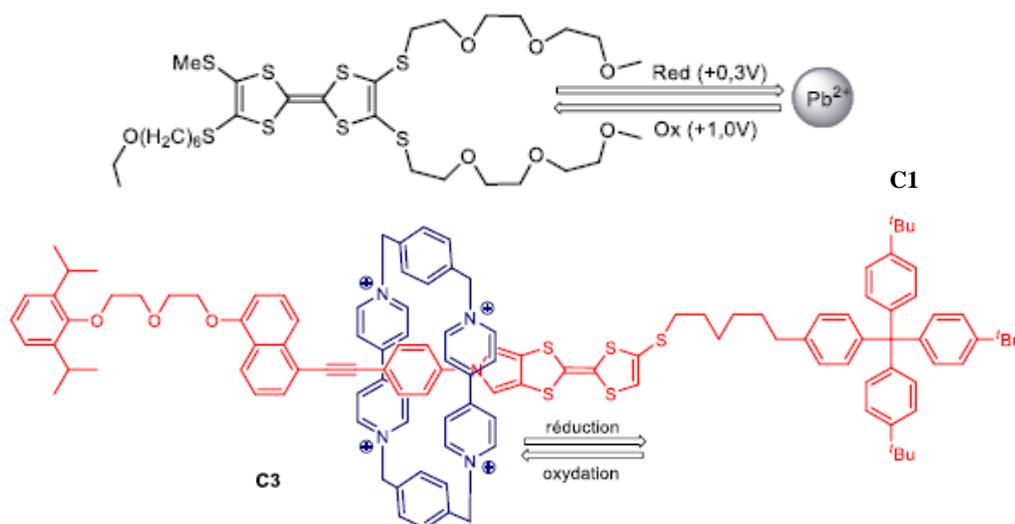


Figure 4 : Exemples d'utilisation du motif TTF dans des macromolécules

Le schéma 5 représente la douzaine de domaines dans lesquels les dérivés du TTF jouent un rôle important.

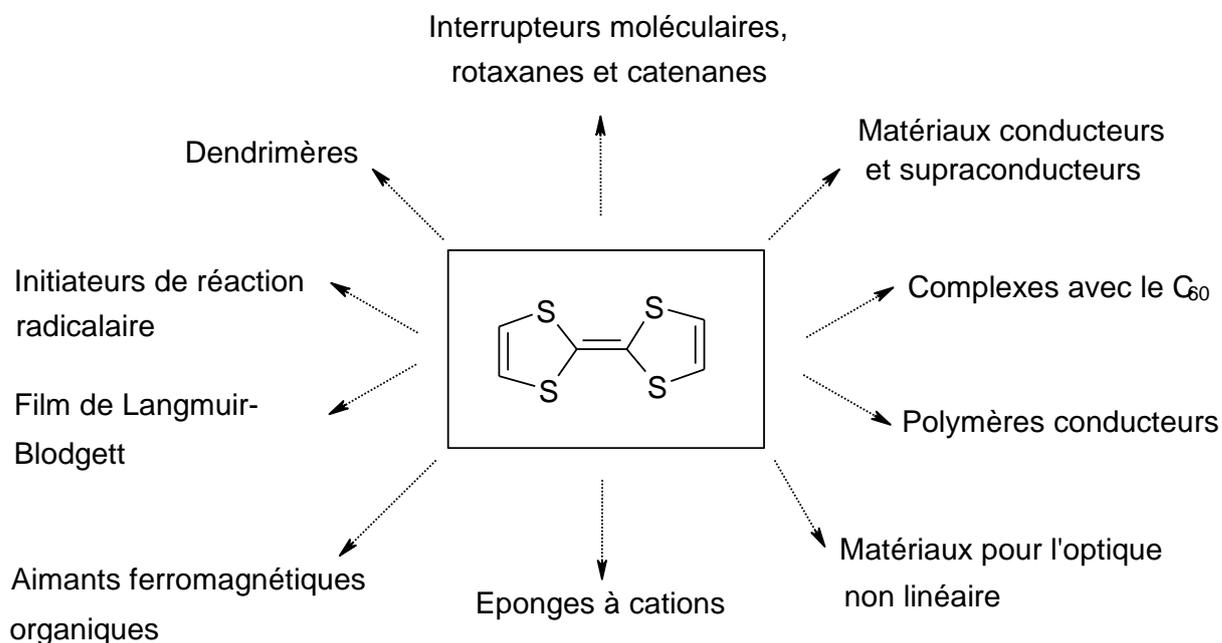


Schéma 5 : Domaines d'application du TTF

3- Présentation des matériaux moléculaires à base de tétrathiafulvalène

Ces dernières années, les travaux des chimistes organiciens se sont notamment orientés vers l'amélioration des propriétés électriques des matériaux basés sur le tétrathiafulvalène et ses dérivés. En effet ceux-ci peuvent présenter des propriétés de semi-conducteurs, conducteurs voir supraconducteurs.

On distingue deux types de matériaux moléculaires à base de TTF : les complexes de transfert de charge (CTC) et sels d'ions radicaux (SIR).

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.

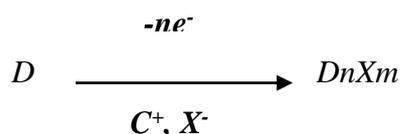
D'une manière générale, on représente la formation du complexe de transfert de charge par l'équation d'oxydo-réduction suivante :



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 cationradical 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)₂PF₆ sel de Bachgaard.

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



4- La conductivité des matériaux moléculaire

4-1- La conductivité

La conductivité électrique mesure la capacité du matériau à conduire un courant électrique. Dans les matériaux organiques, cette conductivité est due à la migration d'électrons libres au sein du réseau moléculaire, elle est généralement exprimée en S.cm⁻¹.

4-2- Mécanisme de conduction

4-2-1- Les bandes d'énergie

a) Dans les solides

La mécanique quantique a montré que les électrons d'un atome ne pouvaient pas prendre n'importe quelle valeur d'énergie et que cette énergie était quantifiée. Il y a donc des niveaux d'énergie fixes que les électrons peuvent occuper et les valeurs situées entre ces niveaux d'énergie ne sont pas autorisées. Lorsque des niveaux d'énergie sont faiblement espacés on peut les regrouper dans ce que l'on appelle des bandes d'énergie. Deux types de bandes sont particulièrement importants lorsque l'on parle de conductivité électrique : la bande de valence et la bande de conduction. Lorsque des électrons sont dans la bande de

conduction, ils peuvent se déplacer librement dans les matériaux en présence d'un champ électrique et assurer le passage d'un courant. Dans les isolants et les semi-conducteurs, il existe une bande de niveaux d'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction que les électrons ne peuvent occuper. Pour qu'un courant circule, une importante quantité d'énergie doit être apportée pour qu'un électron franchisse la bande interdite et atteigne la bande de conduction. Lorsque la bande interdite devient trop large ($>5\text{eV}$), le matériau est considéré comme isolant car le passage des électrons dans la bande de conduction devient difficile même sous l'effet de l'agitation thermique. La Figure 5 schématise la position de la bande de valence, de la bande de conduction et de la bande interdite pour les différentes classes de matériaux²⁴.

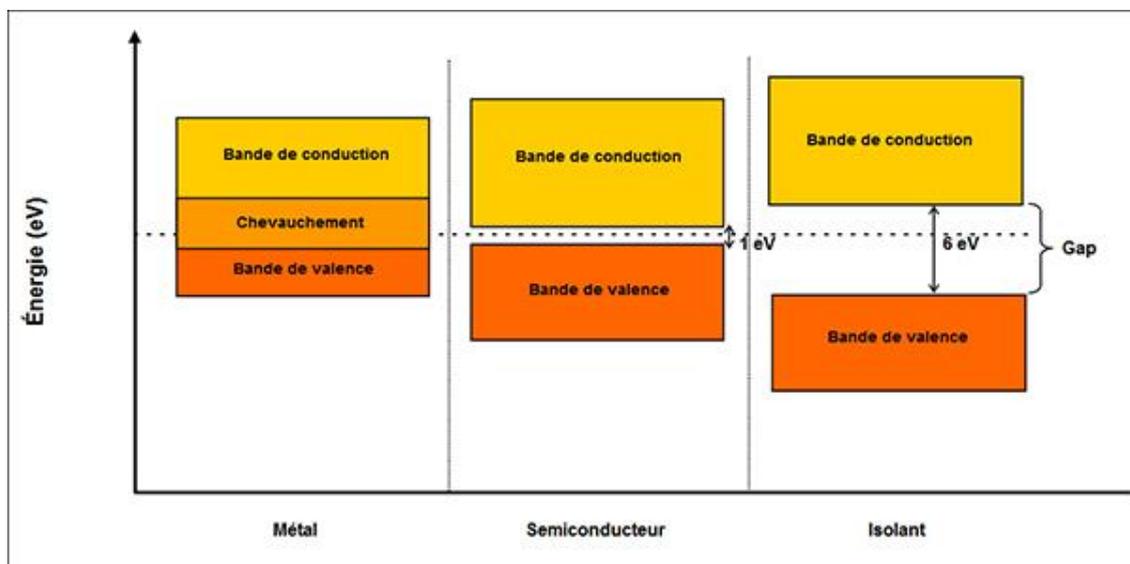


Figure 5 : Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant

b) Dans les matériaux moléculaires : Modèle de TTF/TCNQ

Pour expliquer le mécanisme de conduction électrique des matériaux moléculaires, il est nécessaire d'introduire la notion de bandes d'énergie. Les bandes qui nous intéressent sont au nombre de deux : la plus basse occupée, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ou bande de valence, et celle qui lui est immédiatement supérieure, la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou bande de conduction. La formation d'une bande non totalement remplie est la raison principale d'une conductivité de type métallique, cette bande étant créée soit par une oxydation partielle, soit par un transfert de charge partiel de la bande de valence vers la bande de conduction.

Dans le cas *d'un transfert de charge partiel*, des électrons d'une molécule appelée donneur (TTF) sont transférés vers une autre molécule, l'accepteur (TCNQ). La bande de valence initialement pleine du donneur se vide partiellement au profit de l'accepteur dont la bande de conduction initialement vide se remplit partiellement²⁵.

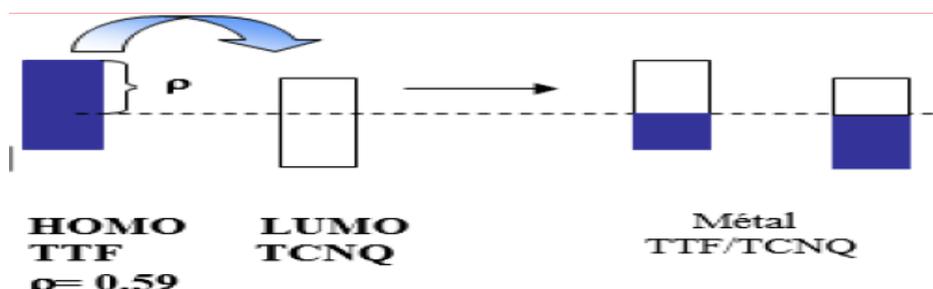


Figure 6 : Formation de complexe TTF-TCNQ

D'après la valeur du taux de transfert de charge, on peut distinguer trois situations électroniques différentes (D désigne le donneur et A l'accepteur) :

- **Transfert de charge nul ($\rho = 0$)** : le complexe moléculaire est non ionisé (D^0A^0).
- **Transfert de charge complet ($\rho = 1$)** : le complexe moléculaire contient deux entités totalement ionisées (D^+A^-). La délocalisation électronique implique le passage par des états doublements chargés défavorables, ces répulsions coulombiennes inhibent ce transfert électronique et génèrent un complexe semi-conducteur ou isolant.
- **Transfert de charge partiel ($0 < \rho < 1$)** : le complexe moléculaire s'écrit $D^{\rho+}A^{\rho-}$. Les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique se fait aisément et, par conséquent, le complexe obtenu est un conducteur si la condition structurale (empilement colonnaire séparé) est respectée.

Le système TTF-TCNQ est un exemple de conducteurs métalliques à transfert de charge, le taux de transfert de charge déterminé par la position de la vibration de valence ν_{CN} du TCNQ, est de 0,59 e/molécule.

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

- Avoir un empilement régulier qui favorise l'apparition de bande d'énergie.
- Avoir des bandes d'énergie les plus large possibles pour réduire l'écart E_g entre les bandes, voir même essayer de les recouvrir ; ceci peut être fait en réduisant le plus possible la distance intermoléculaire.

- Avoir une bande de conduction partiellement remplie. Pour cela deux méthodes sont possibles :
 - a- Soit par oxydation partielle, ce qui vide directement la bande de valence
 - b- Soit par transfert de charge entre deux entités (on vide la bande de valence d'une entité vers la bande de conduction de l'autre entité)

Ceci nous amène à étudier des molécules planes, afin de pouvoir les empiler, disposant de systèmes π délocalisés et susceptibles de donner ou d'accepter partiellement des électrons.

4-3- La transition de Peierls

Le complexe de TTF-TCNQ, est constitué de chaînes faiblement couplées les unes aux autres, ce qui confère à ce composé un caractère monodimensionnel. Ces structures monodimensionnelles sont sujettes à une instabilité qui induit une transition métal-isolant connue sous le nom de distorsion de Peierls^{26, 27} et consiste en une rupture de régularité de l'organisation moléculaire le long de l'axe d'empilement, qui résulte d'un couplage direct de certaines vibrations du réseau avec les électrons de conduction. Ceci implique la formation de deux bandes séparées par un écart énergétique E_g , si ce gap énergétique coïncide avec le niveau de Fermi (état le plus haut occupé de la bande de valence), on passe alors, d'un caractère métallique à un caractère isolant Figure 7

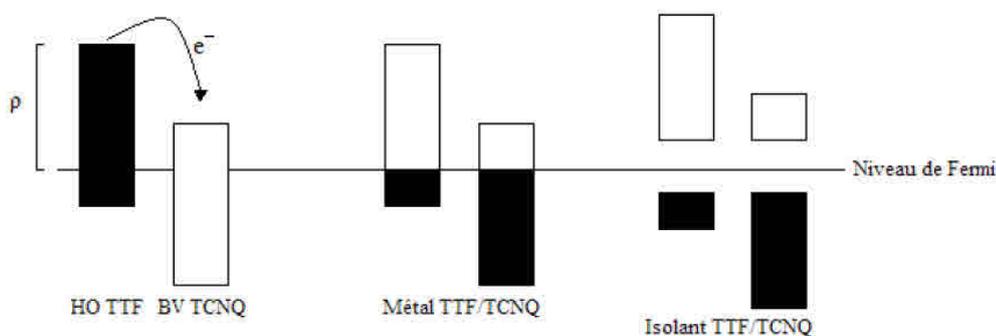


Figure 7 : La transition de Peierls

Pour résoudre ce problème, toutes les stratégies ont consisté à préparer des matériaux présentant une dimensionnalité supérieure à 1. Pour ce faire, les efforts ont essentiellement portés sur des modifications structurales du donneur en partant du motif de base TTF, et ils ont été poursuivis dans les directions :

- a- Remplacement du soufre par des chalcogènes à orbitales plus diffuses (Se, Te) afin d'améliorer les contacts interchaines entre les donneurs, ceci s'est soldé par la découverte des premiers supraconducteurs moléculaires, à base de

tétraméthyltétrasélénafulvalène, par le groupe franco-danois de Jérôme et Bechgaard au début des années 1980¹¹.

- b- Substitution des 4 atomes d'hydrogène du TTF par des substituants riches en chalcogènes dans le même but, ce qui s'est traduit par l'obtention de sels franchement 2D, notamment ceux dérivant du fameux bis (éthylène-dithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF)¹² dont l'un détient le record actuel de température critique de supraconductivité dans cette série, $T_c = 12$ K.
- c- Remplacement de la double liaison centrale du TTF par des systèmes conjugués plus étendus^{28,29}. Cette approche vise à la fois :
 - une meilleure stabilisation des états oxydés,
 - une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques,
 - une dimensionnalité accrue des matériaux par multiplication des interactions inter- et intrachaînes.
- d- 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^{30,31,32}.
- e- Une autre orientation est basée sur la synthèse de bi-TTF, c'est-à-dire des molécules dotées d'une grande extension spatiale et très enrichis en atomes de soufre³³.

5- Les bis-tétrathiafulvalène

Cette orientation, est basée sur l'extension du système π des donneurs, des espaceurs aliphatiques, insaturés ou des hétéroatomes ont été utilisés en tant que pont entre deux unités TTF. Egalement, des bis ou même tris(TTF) fusionnés avec des systèmes π ont été présentés dans la littérature. Généralement, la synthèse de tous ces composés est laborieuse et spécifique à chaque classe, voir chaque produit. Plusieurs travaux plus ou moins approfondis ont, à ce jour, été réalisés dans le domaine des bi-TTF, et voici quelques résultats marquants :

5-1-Connectivité directe

Le plus simple des dimères de TTF, le bi-TTF **1** est un bon candidat pour l'obtention de métaux organiques basés sur un système π élargi. Le composé a été caractérisé par le groupe de Neiland³⁴ en 1989 après une synthèse utilisant le réactif de Grignard d'un dérivé de TTF. Depuis, un grand nombre des dérivés de bi-TTF, symétriques ou non symétriques, ont été décrits, aussi comme des trimères et autres oligomères. Parmi ces dérivés, on peut noter les

tétraalkylthio-bi-TTFs **b2**³⁵ et également les BEDT**b3**³⁶, qui ont donné plusieurs sels conducteurs ou semiconducteurs. Des oligomères linéaires, ou en zig-zag ont été aussi obtenus.

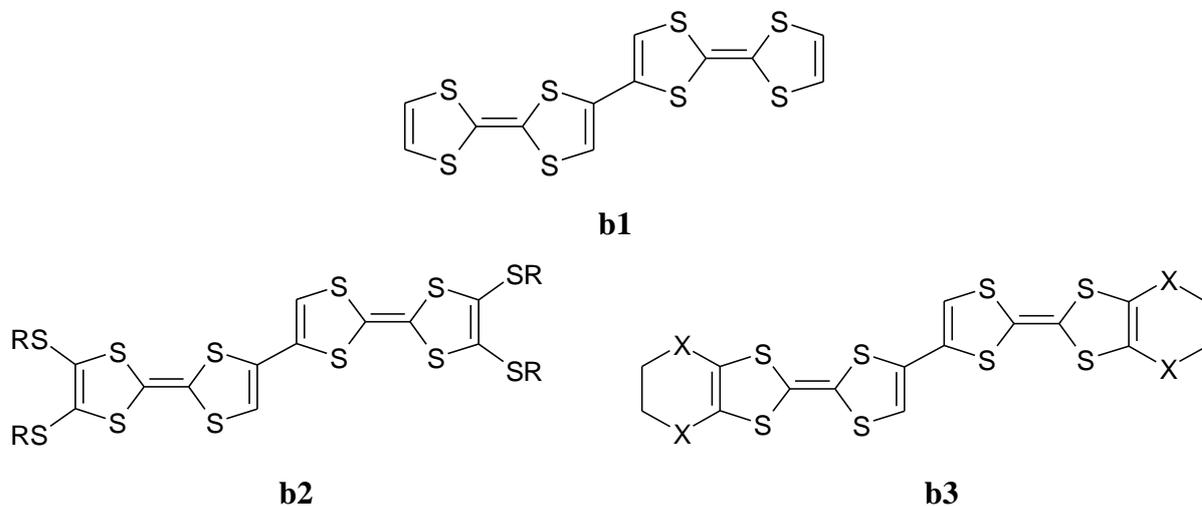
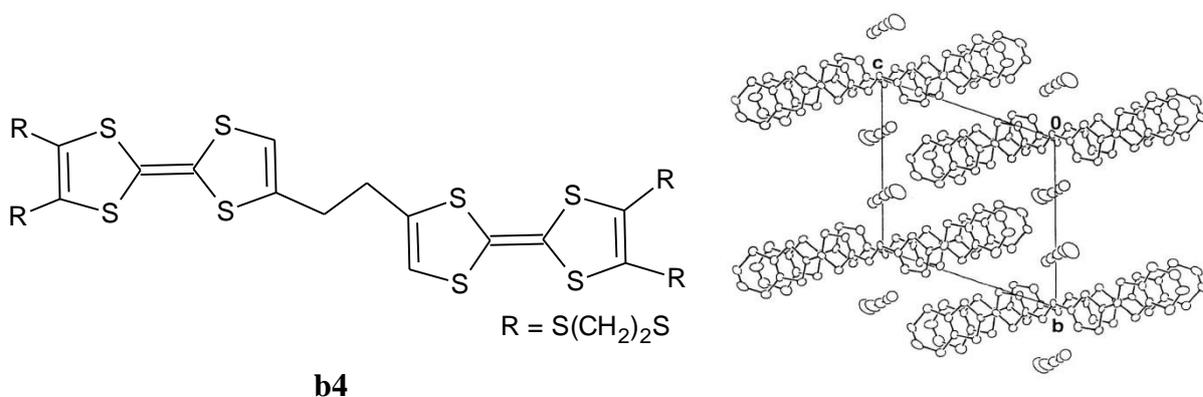


Schéma 6 : Exemples des bi-TTF à lien direct

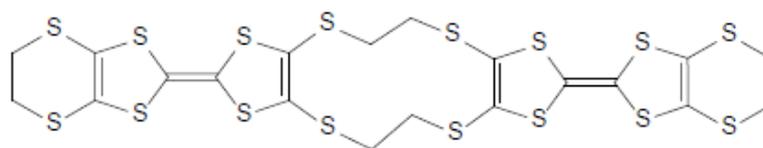
5-2- Ponts aliphatiques

Les dimères de TTF pontés par des chaînes aliphatiques, sont généralement caractérisés par des structures plus flexibles du fait des changements conformationnels des espaceurs et par conséquent ont l'avantage d'être convertibles en conformère le plus favorable dans la réaction de complexation. On note un résultat très intéressant avec la description d'une structure cristalline à caractère 3D pour le cyanoaurate $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ du composé (**b4**)³⁷ trouvé conducteur ($\sigma = 12 \text{ s.cm}^{-1}$).



*Figure 8 : Structure cristalline du sel **b4**. ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$)*

L'enchaînement de deux unités TTF peut se faire avec deux espaceurs, Le macrocycle **b5**, synthétisé par le groupe de Sugawara³⁸ est un exemple représentatif pour ce type d'attache. Ce composé à une conformation en forme de U à l'état neutre et, grâce à la flexibilité de la structure, forme des complexes d'inclusion avec des accepteurs d'une taille aussi diverse que le DDQ et le C60.



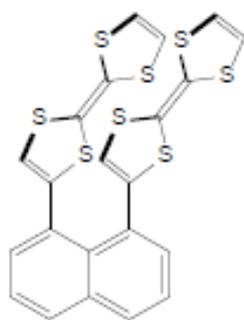
b5

Schéma 7 : Exemple d'un bi-TTF à double lien

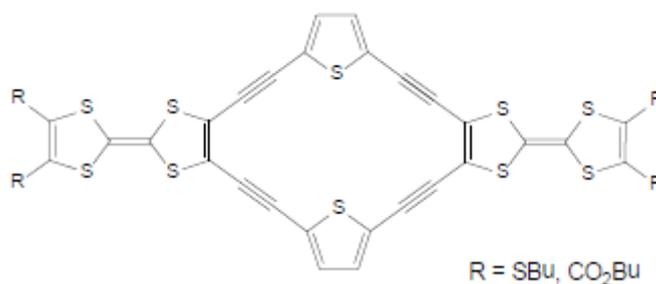
5-3- Ponts conjugués

Les bis-TTF pontés par des systèmes π ont été étudiés extensivement. Les plus simples parmi eux, pontés par des espaceurs éthylène et acétylène ont été décrits par le groupe d'Otsubo³⁹ en 1994, tandis que le p-bis(TTF)-benzène a été synthétisé par Wudl et ses collaborateurs⁴⁰ déjà en 1977.

Des réactions de couplage catalysées par des complexes de palladium ont permis la synthèse d'une large gamme de bis-TTFs pontés par des groupes aromatiques comme dans le composé **b6**⁴¹, ou encore des ponts hétérocycle, tels la pyridine, ou la bipyridine. Des bi-TTF bi-pontés ont été aussi synthétisés pour donner des systèmes plus rigides, comme dans le composé **b7**⁴².



b6



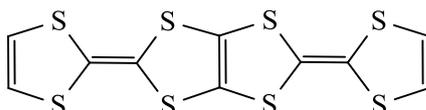
R = SBU, CO₂Bu

b7.

Schéma 8 : Exemples des bi-TTF à lien conjugué

5-4- Bi-TTF fusionnés

Une catégorie spéciale par rapport aux composés présentés plus haut est constituée des dérivés bis(TTF)s fusionnés qui sont habituellement appelés TTP (tétrathiapentalène), développée essentiellement par Misaki et Mori. Le plus simple d'entre eux, le (BDT-TTP) **b8**, formé par deux unités TTF fusionnées, est le prototype d'une famille de composés qui a donné un large nombre de sels conducteurs⁴³, mais ses propriétés sont plus proches du BEDT-TTF que des bis(TTF) habituels.



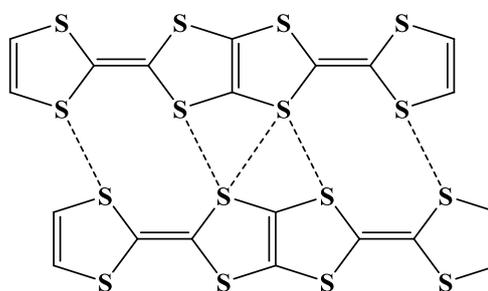
b8

5-4-1- Propriétés des TTP

a) Propriétés structurales

Il est bien connu que le BDT-TTP et ses dérivés ont joué un rôle important dans le développement de métaux moléculaires, ainsi ils ont cédé un certain nombre de sels hautement conducteurs stables à basse température. Cette stabilité est la résultante de combinaison de certaines propriétés⁴⁴ à savoir :

- ✓ La molécule de BDT-TTP est plane, ce qui permet d'avoir un empilement régulier qui favorise l'apparition de bande d'énergie.
- ✓ Les tétrathiapentalène construisent un réseau bidimensionnel grâce à la multiplication des interactions inter et intra chaîne favorisées par le nombre multiple d'atome de soufre



BDT-TTP

- ✓ La stabilité de l'état métallique des sels issus des dérivés de BDT-TTP, provient de leur système de conjugaison largement étendu.

- ✓ une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques, les charges positives se délocalisent sur deux unités TTF.

b) Propriétés redox

Les TTFs monomères présentent deux processus monoélectroniques réversibles dans les mesures de voltammétrie cyclique, correspondant à l'oxydation en monocation radical et dication, respectivement. Il en résulte que dans le cas des dimères dans lesquels il existe une interaction intramoléculaire entre les unités TTF, une séparation complète des quatre oxydations va apparaître.

Dans ce cas, 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

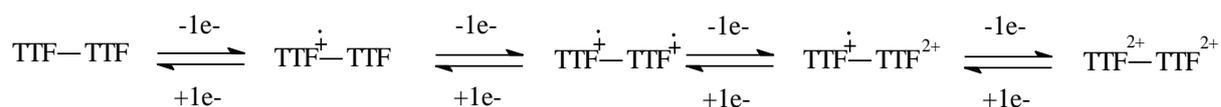


Schéma9 : Les quatres vagues monoélectroniques de TTP

5-4-2- Différentes Stratégies de synthèse de l'unité TTP

a) Synthèse à partir de 1,3,4,6 tétrathiapentalène-2,5-dione

La première synthèse de l'unité TTP, a été décrite par le groupe de Schumaker⁴⁵ en utilisant comme produit de départ le **1,3,4,6 tétrathiapentalène-2,5-dione**, ce dernier est engagé dans une réaction de couplage croisé avec de différents 1,3-dithiol-2-thione porteurs des groupements fortement électro-attracteur tels que le groupe cyano, méthoxycarbonyle ou trifluorométhyle, ceci est illustré dans le schéma10

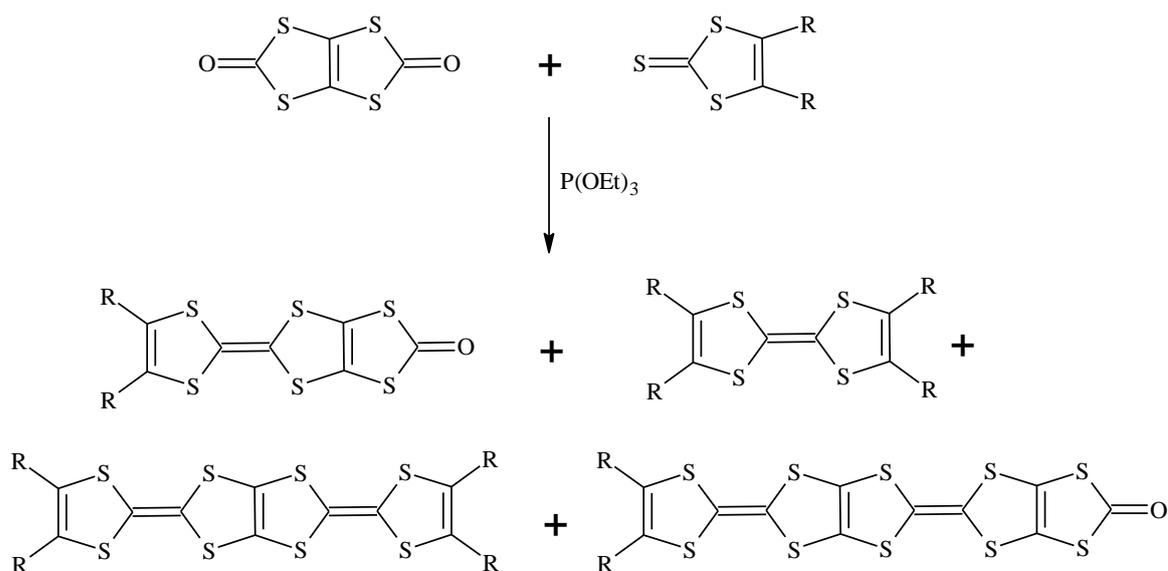


Schéma 10 : Synthèse de TTP à partir de dithiapendione

Cependant, cette méthodologie n'est pas très appliquée pour la synthèse des autres dérivés BDT-TTP, probablement à cause des difficultés rencontrées pour l'optimisation des conditions réactionnelles, aux faibles rendements observés, aux difficultés de purification de la dithiapendione et au caractère irritant du thiapendione.

b) Synthèse à partir d'unité TTF porteur des groupes protecteurs

La synthèse de l'unité TTP a été développée par la suite, par Misaki et col⁴⁶, en utilisant une réaction de déprotection / alkylation à partir d'un TTF porteur le groupe acétoxybenzyle comme groupe protecteur schéma 11.

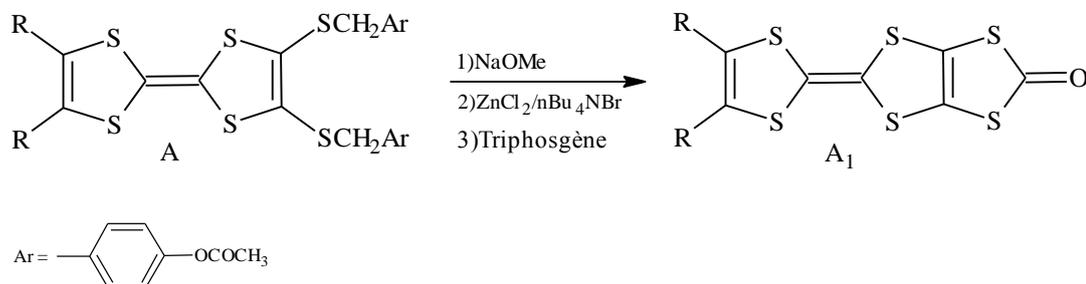


Schéma 11 : Synthèse de TTP selon Misaki

Dans ce cas, le TTF A est traité par un excès de méthanolate de sodium dans un mélange dichlorométhane/ méthanol à température ambiante, suivi d'un traitement avec du

chlorure de zinc et du bromure de tétra-n-butylammonium, puis avec un excès de triphosgène dans du THF à -78 ° C pour fournir le 1,3-dithiol-2-one.

Ensuite cette méthode a été améliorée par M.Aragaki et al⁴⁷ en utilisant le groupe protecteur cyanoéthyle au lieu d'acétoxybenzyle schéma 12.

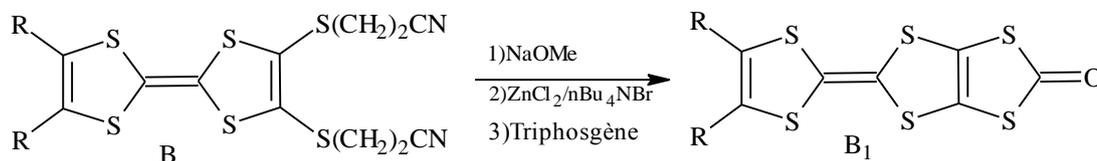


Schéma 12 : Synthèse de TTP selon M.Aragaki

La réaction de couplage croisé avec le composé cyanoéthyle a donné des rendements supérieurs à ceux avec le composé acétoxybenzyle correspondant, en outre, en raison de la plus grande polarité des groupes cyanoéthyle par rapport aux groupes acétoxybenzylque, une bonne séparation chromatographique du mélange réactionnel a été obtenue. Cela est illustré dans le tableau 1.

Tableau 1 : Rendement de A et B

Groupe protecteur	R	Rendement %
-CH₂-Ar	-S-CH₃	62%
-CH₂-Ar	-S(CH₂)₂S-	44%
-CH₂-CH₂-CN	-S-CH₃	85%
-CH₂-CH₂-CN	-S(CH₂)₂S-	80%

Les groupes cyanoéthyles ont été déprotégés avec des rendements élevés comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 : Rendement **A₁** et **B₁**

Groupe protecteur	R	Rendement %
-CH₂-Ar	-S-CH₃	40%
-CH₂-Ar	-S(CH₂)₂S-	41%
-CH₂-CH₂-CN	-S-CH₃	80%
-CH₂-CH₂-CN	-S(CH₂)₂S-	80%

A ce jour, plus de 80 types de dérivés BDT-TTP et leurs analogues sélénié ont été synthétisés par cette méthode. De nombreuses modifications chimiques ont été apportées au BDT-TTP dans le but de renforcer les interactions au sein des matériaux, et de conserver le caractère métallique jusqu'à basse température dans ces matériaux.

5-4-3- Modifications réalisées autour du squelette TTP

Ces modifications portent essentiellement sur la multiplication du nombre des hétéroatomes, remplacement d'atome de soufre par le sélénium à orbitale plus diffuse, et extension du système π reliant les deux hétérocycles 1,3-dithioles

a) Multiplication des hétéroatomes dans le donneur- π TTP

L'utilisation d'un grand nombre d'hétéroatomes (soufre, sélénium) dans les donneurs π , renforce les interactions inter et intra chaîne. Ainsi les contacts entre les molécules de donneur (**TTM-TTP**)⁴⁸ dans le réseau cristallin étant favorisés par la présence des chalcogènes à orbitales diffuses (12 atomes de soufre), **figure 9**, la structure cristalline de ce composé montre plusieurs contacts S...S. Le **TTM-TTP** fournit un sel avec l'anion (I₃) qui présente une conductivité élevée de $\sigma = 630 \text{ Scm}^{-1}$ et un caractère métallique jusqu'à 230 K.

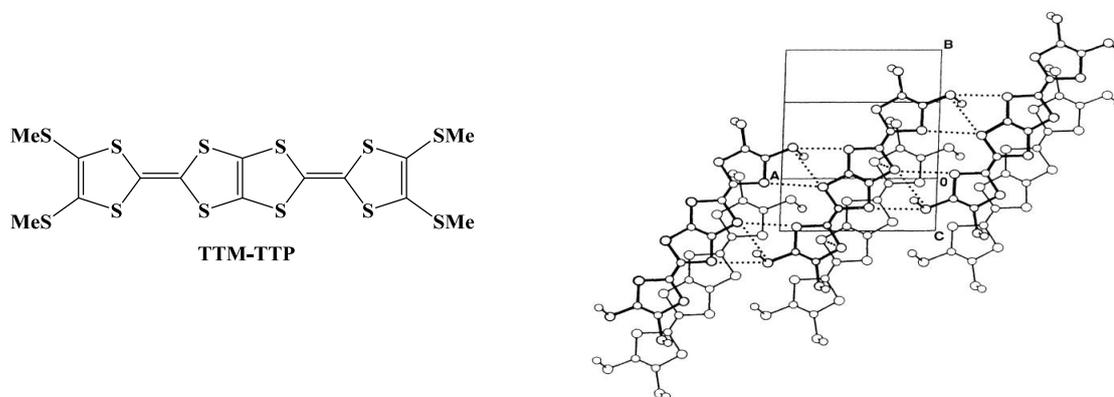


Figure 9 : Structure cristalline du **TTM-TTP**

b) Introduction d'un système π conjugué entre les hétérocycles 1,3-dithioles

Ces donneurs restent intéressants, car, grâce à leur système π étendu, ils permettent de limiter les répulsions coulombiennes défavorables à la délocalisation électronique au sein du matériau. C'est le cas de sel supraconducteur (**DTEDT**)₃Au(CN)₂, qui possède une conductivité de 15 Scm^{-1} avec une température critique de 4 K⁴⁹ (**figure 10**).

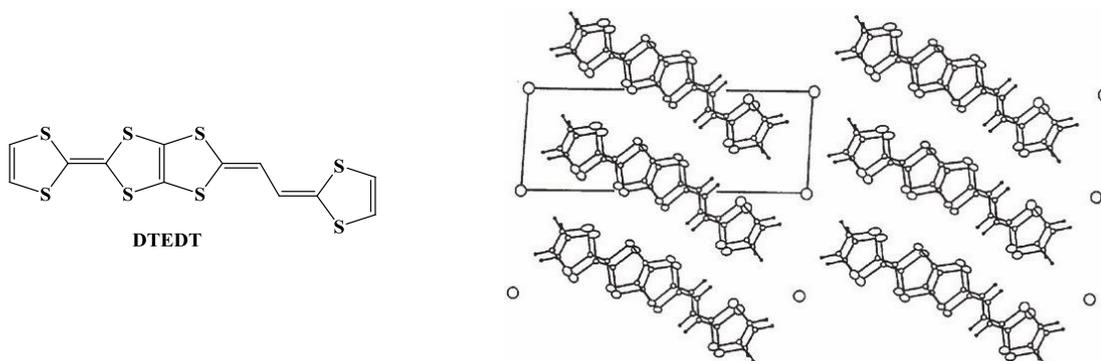


Figure 10 : Structure cristalline de $(DTEDT)_3Au(CN)_2$

c) Remplacement des atomes de soufre par le sélénium

Le remplacement des atomes de soufre du cœur TTP par des chalcogènes tel que le sélénium ou le tellure qui possèdent des orbitales atomiques plus volumineuses et plus diffuses que les atomes de soufre, permet d'améliorer les contacts et les interactions intra et intercolonnes entre donneurs. Cependant les donneurs de TTP avec des atomes de sélénium dans leur centre, sont assez limités en raison de leur difficulté de synthèse.

Un nouveau dérivé de TTP le **(ST-STP)** a été synthétisé par le groupe de Misaki, en remplaçant quatre atomes de soufre d'une unité TTF par le sélénium **figure 11**. L'examen structural du sel **(ST-STP) ReO₄** présente un caractère bidimensionnel grâce aux interactions moléculaires intercolonnes via les atomes de sélénium⁵⁰.

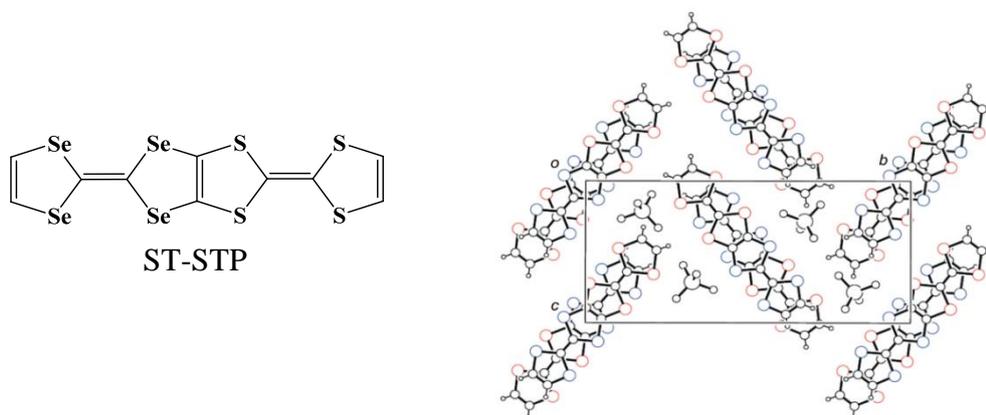


Figure 11 : Structure cristalline du sel $(ST-STP) ReO_4$

d) Choix de la nature de l'anion inorganique

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

Le tableau 3 met en évidence l'existence d'une relation entre la nature du contre ion, la régularité de l'empilement, la conductivité et le comportement de ces matériaux⁵¹ à partir des donneurs TTP représentés dans le schéma suivant :

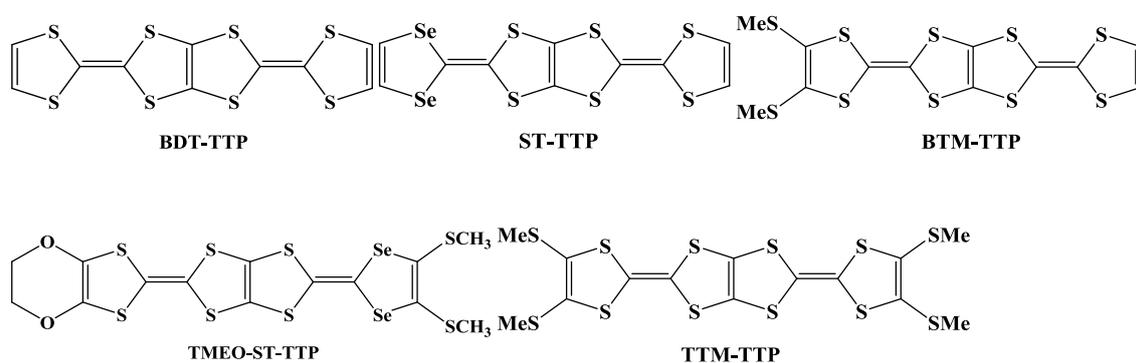


Schéma 13 : Formules développées des TTP de tableau 3

Tableau 3 : liste des SIR issus des dérivés de TTP

Matériaux	Empilement des donneurs	σ_{rt} (Scm ⁻¹)	Comportements
<u>BDT-TTP</u>			
(BDT-TTP) _x ; (A = ClO ₄ , ReO ₄ , BF ₄)	type-β	160–400	M'
(BDT-TTP) ₂ SbF ₆	type-β	48	M
(BDT-TTP) ₆ A(TCE) ₂ ^b ; (A = Mo ₆ Cl ₁₄ , Re ₆ S ₆ Cl ₈)	type-β	83–285	M
(BDT-TTP) ₇ A _{0.5} [Re ₆ S ₆ Cl ₈] _{0.5} (CH ₂ Cl ₂) ₂	type-β	180–800	M
(BDT-TTP) ₈ [Re ₆ S ₇ Cl ₇](TCE) ₄ ^b	type-β	200–1400	M
(BDT-TTP) ₆ [Ce(NO ₃) ₆](C ₂ H ₅ OH) _x (x=3)	type-β	200	M
(BDT-TTP) ₅ [M(NO ₃) ₅]; (M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)	type-β	10–500	M
(BDT-TTP) ₂ I	type-β	206	M
(BDT-TTP) ₃ I		0.4	S

(BDT-TTP) ₃ [MIICl ₄](EtOH) _x ; (<i>M</i> = Co, Mn, Zn, <i>x</i> = 1.0)		5	<i>T</i> _{MI} = 30K
<u>ST-TTP</u>			
(ST-TTP) ₂ AsF ₆	type-β	200	<i>M</i>
(ST-TTP) ₆ Re ₆ S ₆ Cl ₈ (TCE) ₂ ^b	type-β	600	<i>M</i>
<u>BTM-TTP</u>			
(BTM-TTP) ₂ TaF ₆	type-β	73–120	<i>M</i>
(BTM-TTP) ₂ SbF ₆	type-θ	0.8	<i>S</i>
<u>TMEO-ST-TTP</u>			
(TMEO-ST-TTP)Au(CN) ₂	1D	3.8×10 ⁻³	<i>S</i>
(TMEO-ST-TTP) ₂ A; (<i>A</i> = PF ₆ , AsF ₆ , TaF ₆)	type-β	5–75	<i>M</i>
(TMEO-ST-TTP) ₂ ClO ₄ (DCE) ^b	type-β	0.07	<i>S</i>
<u>TTM-TTP</u>			
(TTM-TTP)I ₃	type-β	700	<i>T</i> _{MI} =160K
(TTM-TTP)(I ₃) _{5/3}	1D	200	<i>T</i> _{MI} = 20K
(TTM-TTP)AuX ₂ ; (<i>X</i> = Br, I)	1D	10–40	<i>S</i>
(TTM-TTP)A(PhCl) _{0.5} ; (<i>A</i> = FeCl ₄ , FeBr ₄ , GaCl ₄ , GaBr ₄)	1D	0.01–0.07	<i>S</i>
(TTM-TTP)FeBr _{1.8} Cl _{2.2}	1D	1000	<i>T</i> _{MI} =160K

e) La fonctionnalisation de TTP

A ce jour, une orientation plus récente consiste à introduire sur l'unité TTP des groupements fonctionnels susceptibles d'induire des liaisons hydrogène intercolonnes favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants, mais cette tendance est très limitée, c'est dans ce contexte que s'oriente notre travail vers la synthèse des nouveaux TTP fonctionnalisés.

Nous discutons dans le deuxième chapitre la synthèse de deux nouvelles séries de molécules dérivées de tétrathiapentalène que nous avons sélectionnées, ainsi que leurs précurseurs nécessaires.

Chapitre II

Synthèse des bi-TTF de type tétrathiapentalène (TTP), précurseurs des matériaux moléculaires conducteurs.

1- Introduction et objectif

Dans le développement de matériaux organiques présentant des propriétés électriques telles que la conductivité et supraconductivité, l'augmentation de la dimensionnalité des matériaux a été considérée comme la stratégie la plus prometteuse pour stabiliser l'état métallique à basse température. Plusieurs moyens ont été utilisés pour augmenter la dimensionnalité des matériaux à base de TTF. Il s'agit de promouvoir les interactions latérales entre des molécules appartenant à des piles parallèles, un moyen pour atteindre cet objectif est la synthèse de dimères de dérivés de TTF. Le choix du mode de connexion est très important pour moduler la nature et la force de ces interactions, tout comme la forme de la molécule qui est importante pour l'arrangement des molécules à l'état solide.

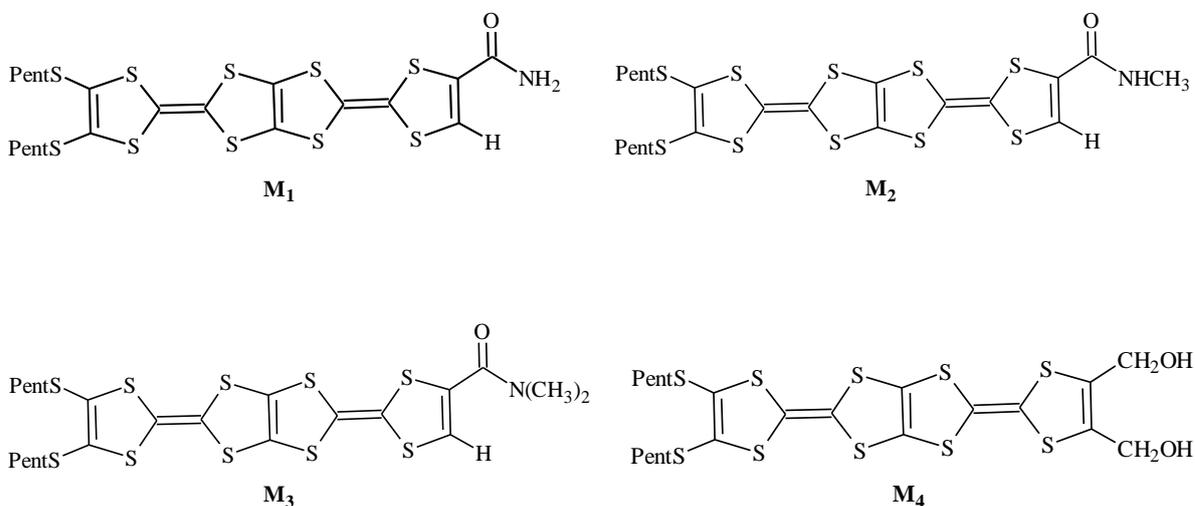
Une catégorie spéciale de ces bi-TTF est constituée des dérivés bis TTF fusionnés, le plus simple d'entre eux le BDT-TTP formé par deux unités TTF fusionnées, ce dernier est à l'origine d'une famille de composés qui a donné un grand nombre de sels conducteurs, à noter que ses propriétés sont plus proches du BEDT-TTF.

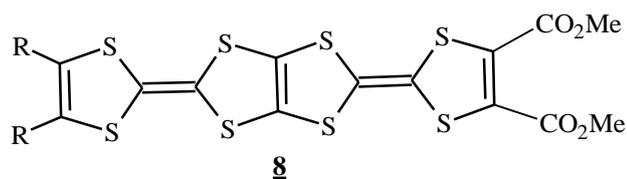
L'introduction des groupements fonctionnels sur l'unité TTP a fait l'objet de peu de publications. Terauchi et colont introduit la fonction acide sur l'unité TTP mais aucune propriété physique n'a été décrite.

Dans ce contexte nous avons développé dans notre groupe deux séries de TTP fonctionnalisées par des groupes amide, alcool, aldéhyde, acide et des groupes pyridiniques.

Présentation des molécules choisies

Les schémas 1 et 2, illustrent les formules développées des molécules choisies





8a R = SPent, **8b**R = SPr

Schéma 3 : Formule développée de TTP-diester

Parmi le grand nombre de publications portant sur la synthèse de l'unité TTP, nous avons choisi la méthode décrite par M.Aragaki⁴⁷ et col, de par sa facilité de mise en œuvre, elle permet l'obtention de TTP-diester de façon aisée et avec un bon rendement. Cette méthode consiste à l'utilisation des groupes cyanoéthyle comme groupes protecteurs au lieu de groupes acétoxybenzyl utilisés auparavant par Misaki et col⁴⁶.

La rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des composés **8a** et **8b**s'appuie sur le schéma rétrosynthétique suivant (Schéma 4). La préparation des intermédiaires **5,6** et **7** est préalablement nécessaire et permettra l'obtention des composés **8a** et **8b**.

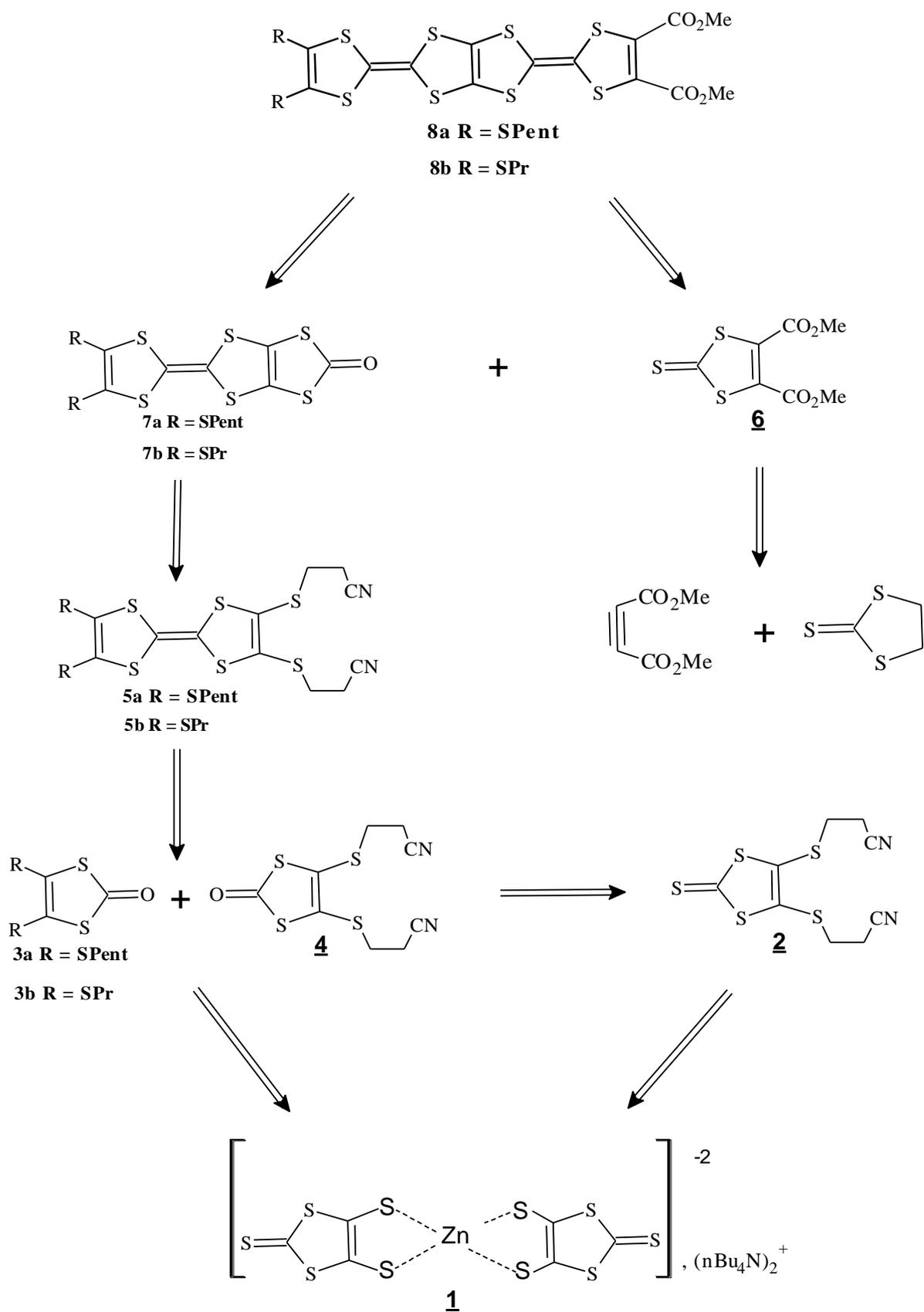


Schéma 4 : Rétro synthèse des composés 8a et 8b

2-1- Préparation de cœur TTF 5 :

La séquence réactionnelle menant aux composés **5a** et **5b** débute avec la synthèse du bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio) zincate de tétrabutylammonium **1**. C'est en 1975 que Steimecke et col⁵² reportent la première synthèse efficace et aisée du complexe de zinc, elle consiste en la réduction du disulfure de carbone par le sodium métallique dans 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 5). 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.

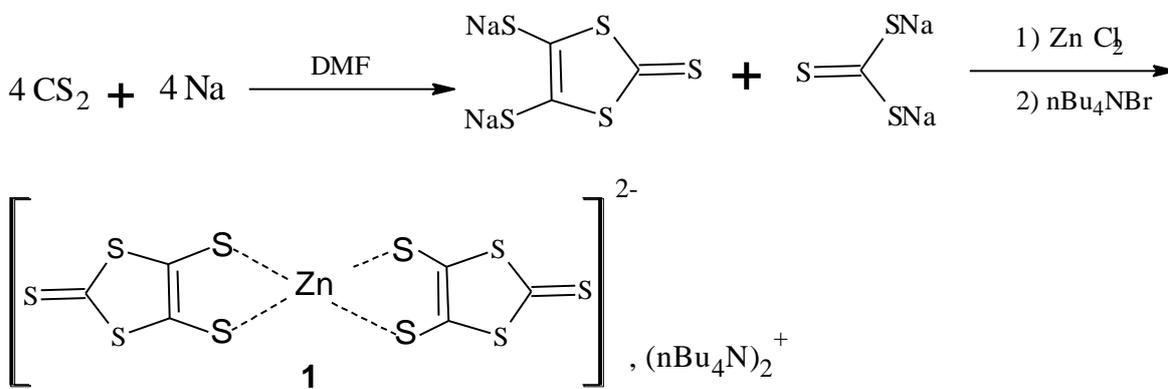


Schéma 5 : Synthèse de composé 1

L'alkylation du composé **1** est ensuite menée en présence de 3-bromopropionitrile, 1-bromopentane et 1-bromopropane et permet d'obtenir les trois 1,3-dithiol-2-thione, composés **2,3a** et **3b** respectivement, avec de bons rendements^{53, 54}. (Schéma 6)

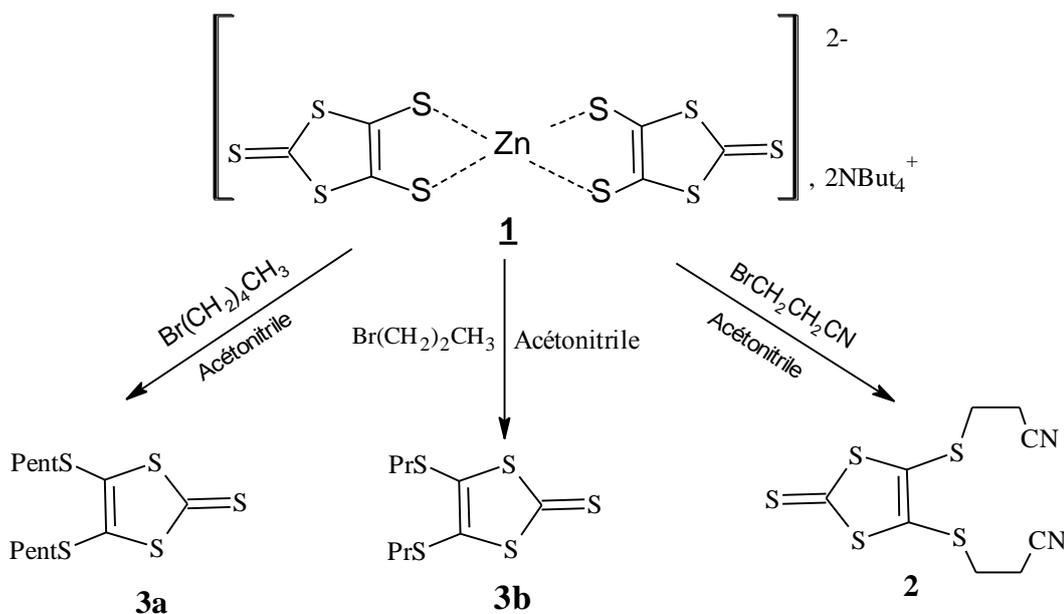


Schéma 6 : Synthèse des thiones 2, 3a et 3b

La conversion du composé **2** en 1,3-dithiolo-2-one **4** (schéma 7) est ensuite réalisée en présence d'acétate mercurique dans un mélange 3 : 1 de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante⁵⁵, le composé **4** est obtenu avec un rendement de 95%. Cette étape de transchalcogénéation est nécessaire et permettra la formation majoritaire du TTF dissymétrique **5** lors de l'étape suivante.

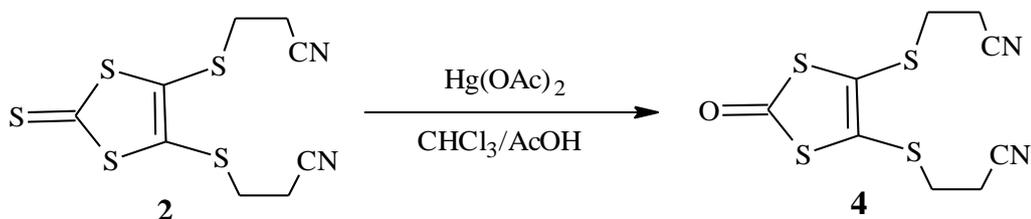
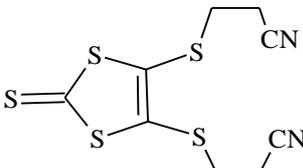
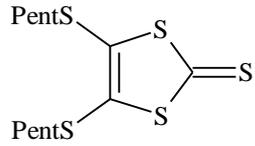
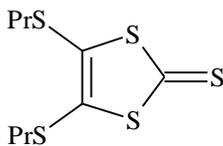
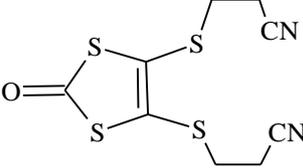


Schéma 7 : Synthèse de 1,3-dithiol-2-one 4

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

Tableau 1 : Caractéristiques des composés 2, 3a, 3b et 4

	Aspect	Rdt (%)	T_f(°C)
 2	Cristaux jaune	85	83
 3a	huile	70	/
 3b	huile	78	/
 4	Cristaux beige	95	85

Enfin, les composés **5a** et **5b** sont obtenus lors d'une réaction de couplage croisé⁵³ des espèces **3** et **4** dans un mélange de triéthylphosphite et de toluène. Après deux heures de chauffage à reflux sous atmosphère inerte, les composés **5a** et **5b**, sont isolés des produits d'homocouplage (espèces symétriques) par chromatographie sur gel de silice.

est réalisée dans le reflux de toluène pendant 4h, le composé est isolé sous forme de cristaux jaunes avec un bon rendement.

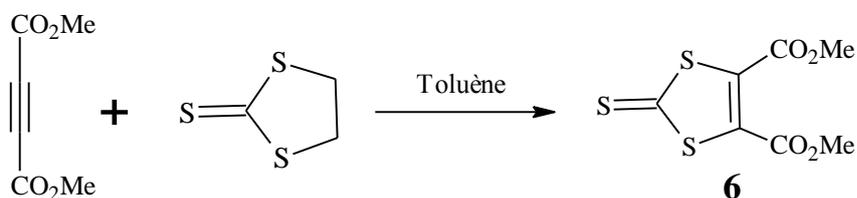


Schéma 9 : Synthèse de composé 6

Le tableau 3, regroupe les caractéristiques de composé 6

Tableau 3 : Caractéristiques de composé 6

	Aspect	Rdt (%)	T_f (°C)
<p>6</p>	Cristaux jaunes	85	86

2-3- Synthèse des composés 7a et 7b

Comme nous l'avons déjà indiqué, la synthèse de l'unité TTP est réalisée suivant la méthode développée par Misaki et col. et améliorée par le groupe de M.Aragaki dont les indications sont reportées dans le schéma 10.

Les deux 1,3-dithiol-2-one **7a** et **7b** sont obtenus selon 2 voies : voie directe par action de triphosgène (**a**) et voie (**b**) par action de N,N-thiocarbonyldiimidazole puis transchalcogénéation par action de l'acétate mercurique, les 2 voies sont bien illustrées dans le schéma ci-dessous.

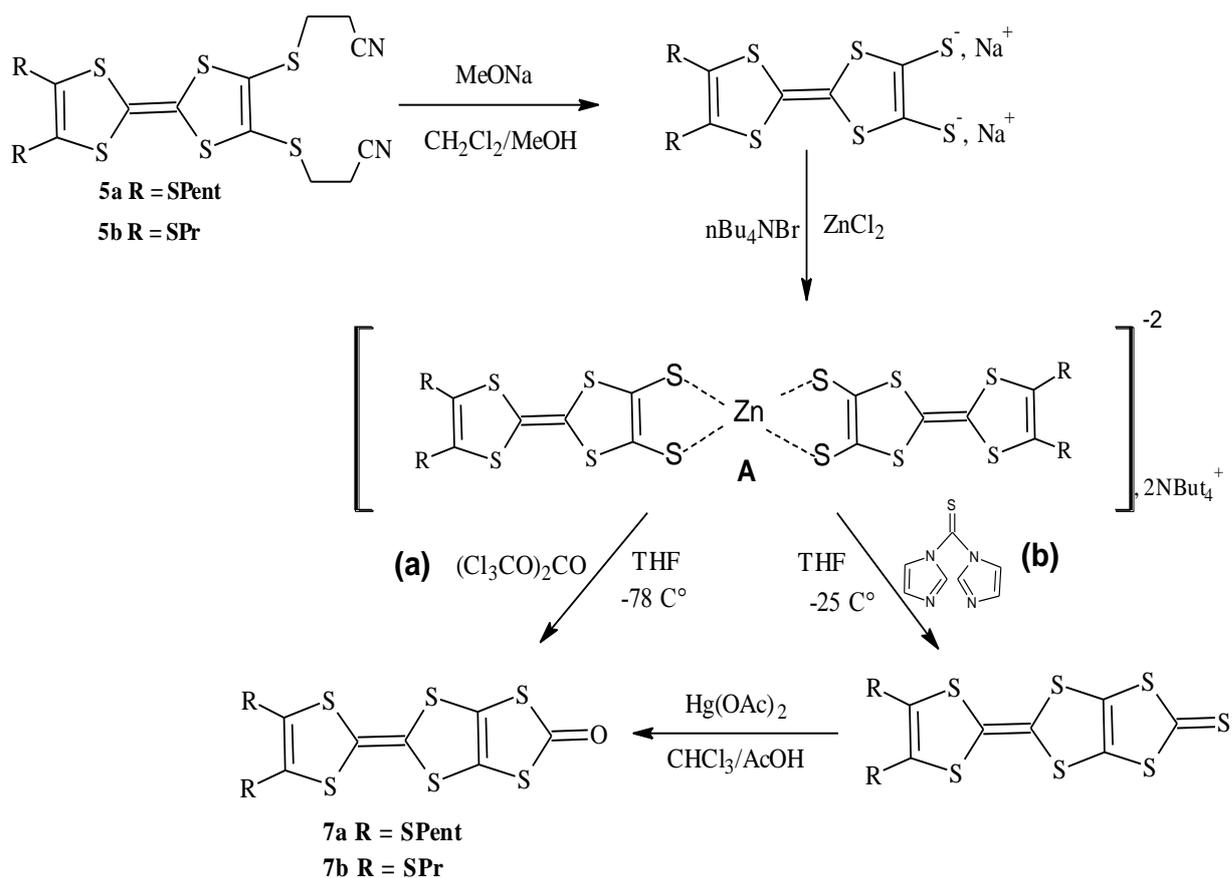


Schéma 10 : Synthèse des composés 7a et 7b

Voie (a) :

Dans un premier temps le composé **5** est laissé réagir avec un excès de méthanoate de sodium dans un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ à température ambiante, ensuite le mélange réactionnel est traité avec du chlorure de zinc et bromure de tétrabutylamonium pour donner le complexe **A**. Ce dernier est mis en suspension dans du THF à -78°C puis traité avec un excès de triphosgène pour fournir enfin et après une nuit d'agitation le 1,3-dithiol-2-one.

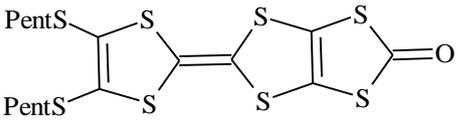
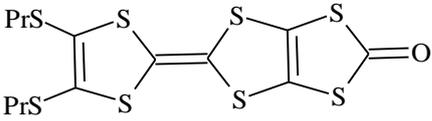
Voie (b)

Le traitement de complexe zincique **A** par l'acide acétique et le N, N-thiocarbonyldiimidazole à -25°C fournit le 1,3-dithiol-2-thione. Ce dernier a été facilement converti en 1,3-dithiol-2-one par action d'acétate mercurique suivant la méthode rapportée par F.Challenget et col. Le composé **7** est obtenu avec un rendement global de l'ordre de 40%.

De ces deux stratégies, la voie (a) est privilégiée, en raison du nombre d'étapes moins élevés, de plus elle permet d'obtenir le composé **7** avec un très bon rendement. Pour la suite

de notre travail, nous avons adopté les deux voies en raison de la quantité très limitée de triphosgène dans notre laboratoire. Les caractéristiques physiques et rendements des composés **7a** et **7b** sont rassemblés dans le tableau 4

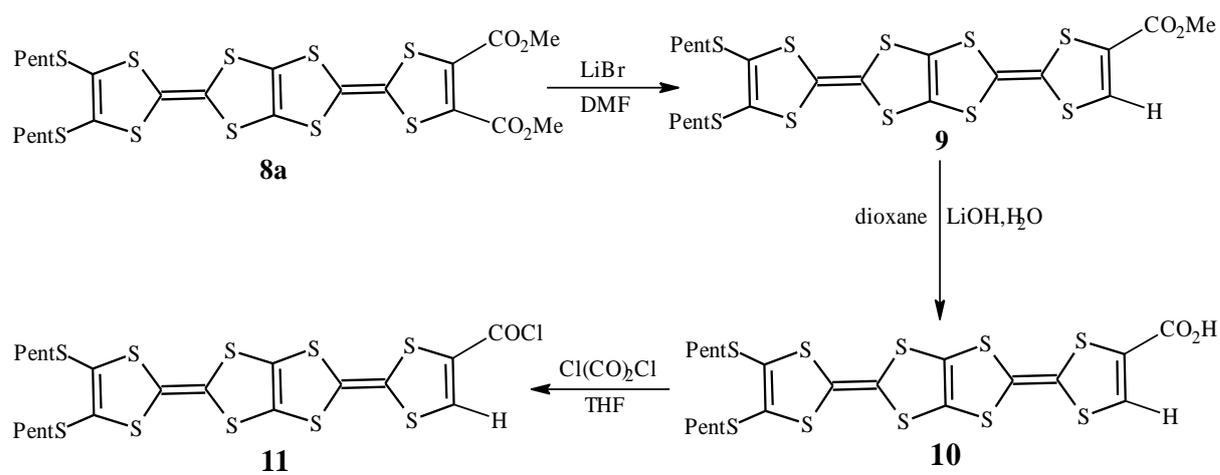
Tableau 4 : Caractéristiques des composés **7a** et **7b**

	Aspect	Rdt (%)	T _f (°C)
 <p style="text-align: center;">7a</p>	Poudre rouge cristalline	80	120
 <p style="text-align: center;">7b</p>	Poudre rouge cristalline	85	122

2-4- Synthèse des précurseurs **8** : TTP-diester

Après avoir synthétisé les chalcogénones nécessaires, nous avons réalisé un couplage croisé en présence de triéthylphosphite dans le toluène⁵⁷, le reflux est maintenu 4h sous azote. Après refroidissement à température ambiante, une grande quantité de méthanol est ajoutée au milieu réactionnel. Le précipité formé est filtré et recristallisé dans un mélange de (THF/MeOH) pour donner les TTP diester sous forme d'une poudre cristalline marron avec des bons rendements.

préparé en trois étapes⁵⁸, le TTP-diester est tout d'abord mono-décarboxyméthylé par action de LiBr dans le DMF sous un contrôle précis de la température. Ensuite, par action de LiOH/H₂O dans le dioxane, le TTP-monoester $\mathbf{9}$ obtenu est réduit en monoacide $\mathbf{10}$, ce dernier est finalement converti en TTP-monochlorocarbonyl ($\mathbf{11}$) en présence de chlorure d'oxalyle /THF et quelques gouttes de pyridine. Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre violette noirâtre. Dès lors, ce motif est facilement fonctionnalisable car très réactif vis-à-vis des fonctions amines. La séquence réactionnelle menant au TTP-COCl est représentée sur le schéma 12 suivant :



Les caractéristiques physiques et rendements des composés $\mathbf{9}$, $\mathbf{10}$ et $\mathbf{11}$ sont rassemblés dans le tableau 6

Tableau 6 : Caractéristiques des composés $\mathbf{9}$, $\mathbf{10}$ et $\mathbf{11}$

	Aspect	Rdt (%)	T _f (°C)
<p style="text-align: center;">9</p>	Poudre rouge orangée	91	198
<p style="text-align: center;">10</p>	Poudre rouge	87	183
<p style="text-align: center;">11</p>	poudre violette noirâtre	56	180

2-6- Synthèse des TTP porteurs de groupement amide M_1 , M_2 , et M_3 :

La stratégie suivie pour préparer les TTP choisis, fonctionnalisés par des groupements amides primaire, secondaire et tertiaires, appuie sur une réaction de condensation des différentes amines (NH_3 , $MeNH_2$, Me_2NH) sur la fonction chlorure d'acide, introduite préalablement sur le noyau du TTP, dans le THF anhydre à température ambiante, comme l'indique le schéma réactionnel suivant :

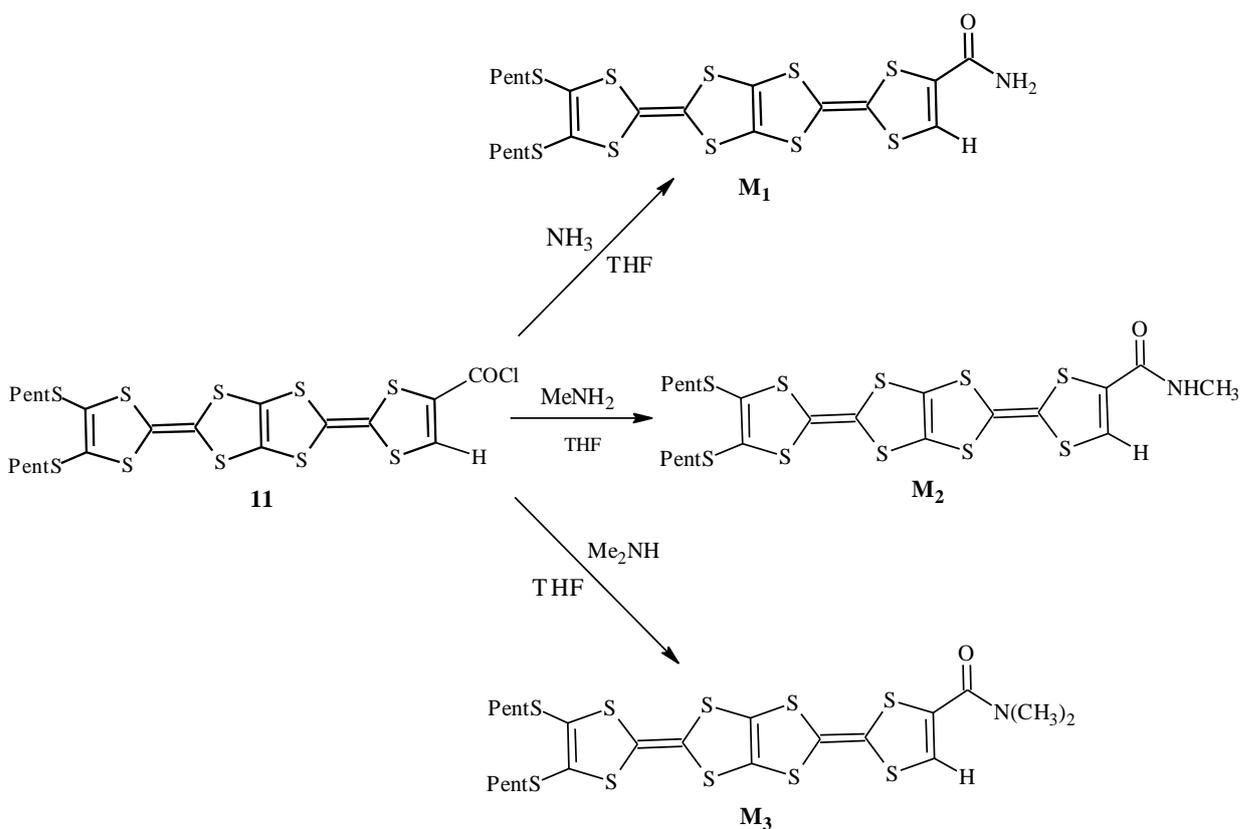
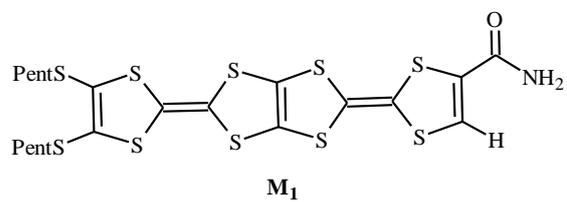
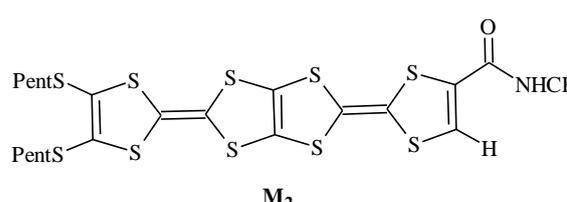
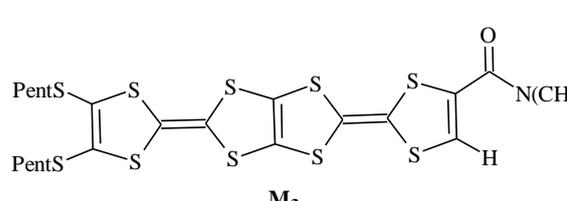


Schéma 13 : Synthèse des composés M_1 , M_2 , M_3

Après une nuit d'agitation le solvant est évaporé, sous pression réduite, à sec, le résidu est chromatographié sur gel de silice avec comme éluant, CH_2Cl_2 / THF dans les proportions (2/1). Les produits désirés sont obtenus après recristallisation plusieurs fois dans un mélange THF / MeOH avec des rendements allant de 34 à 61 %. Le tableau 7 regroupe les caractéristiques physiques et rendements des nouveaux composés synthétisés M_1 , M_2 , et M_3 .

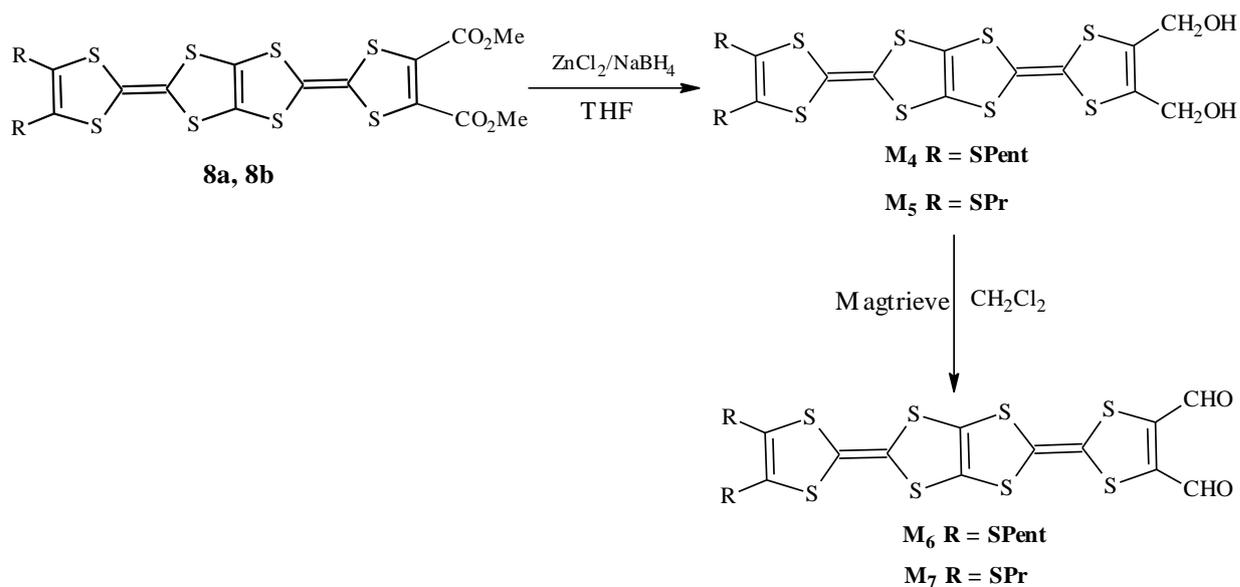
Tableau 7 : Caractéristiques des composés M₁, M₂, M₃

	Aspect	Rdt (%)	T _f (°C)
 M ₁	Poudre rouge	50	164
 M ₂	Poudre rouge	34	178
 M ₃	Poudre beige	61	206

2-7- Synthèse de M₄, M₅, M₆, M₇ et M₈

La fonction diester présente sur le TTP **8a** également été mise à profit avec sa réduction en dialcool selon une méthode développée par P. Blanchard conduisant aux composés **M₄** et **M₅**. Cette réduction nécessite l'utilisation de borohydrure de sodium (NaBH₄) en présence de dichlorure de zinc (ZnCl₂). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3h, après l'hydrolyse et évaporation, une séparation sur colonne s'est avérée nécessaire pour éliminer le produit de départ en éluant avec le dichlorométhane, puis au THF/hexane (1/2) pour obtenir enfin le dialcool sous forme de poudre orangée.

Le passage aux TTP-dialdéhyde **M₆** et **M₇** est réalisé par une réaction d'oxydation des fonctions alcools par action de magtrieve (CrO₂) dans un mélange de CH₂Cl₂/THF. Ces transformations sont illustrées dans le schéma 14.



*Schéma 14 : Synthèse des composés **M₄**, **M₅**, **M₆**, et **M₇**.*

Le composé **8b** est aussi saponifié en **M₈** par l'hydroxyde de lithium pour conduire au TTP-diacide attendu. Cette réaction est très lente, le diacide est obtenu après 3 jours d'agitation à température ambiante et après une hydrolyse acide. Le produit désiré se précipite sous forme d'une poudre noire cristalline avec un rendement de 61%. Les conditions réactionnelles de cette réaction sont illustrées sur le schéma 15

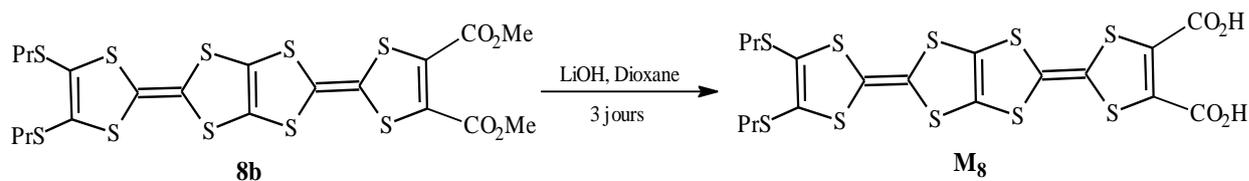
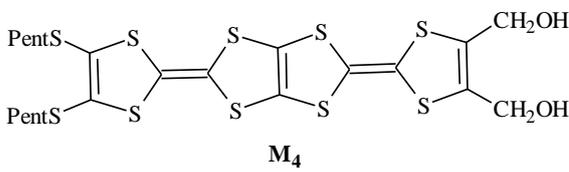
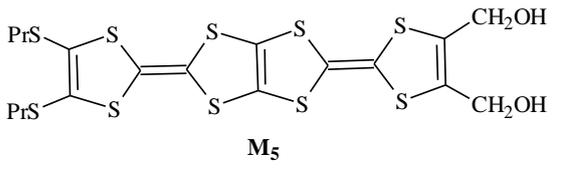
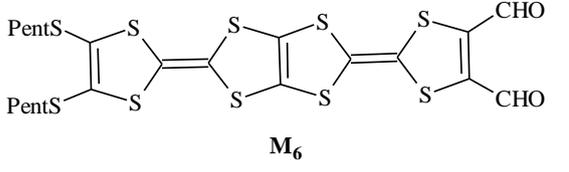
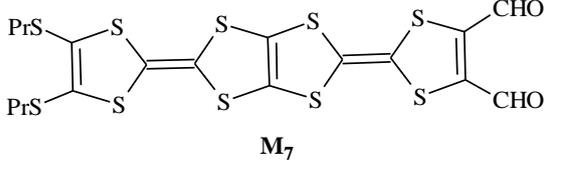
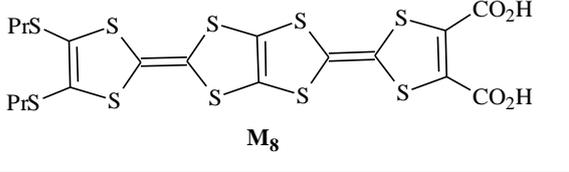


Schéma 15 : Synthèse de TTP-diacide

. Les caractéristiques physiques et rendements de ces nouvelles molécules sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques des composés **M₄**, **M₅**, **M₆**, **M₇**, **M₈**

	Aspect	Rdt (%)	T_f(°C)
 <p style="text-align: center;">M₄</p>	Poudre orange	70	242
 <p style="text-align: center;">M₅</p>	Poudre orange	60	200
 <p style="text-align: center;">M₆</p>	Poudre noire	50	270
 <p style="text-align: center;">M₇</p>	Poudre noire	55	254
 <p style="text-align: center;">M₈</p>	poudre noire cristalline	61	245

5- Synthèse des molécules de la série 2 : **M₉**, **M₁₀** et **M₁₁**

Il nous a semblé intéressant de tirer profit des fonctions aldéhyde présentes sur le composé **M₆** afin de produire des précurseurs pyridinique présentant un système π étendu. Les TTP **M₉**, **M₁₀**, et **M₁₁** ont été synthétisés en utilisant une condensation de type Wittig, impliquant le diformyle-tétrathiapentalène **M₅** et unylure dephosphonium approprié comme l'indique le schéma suivant :

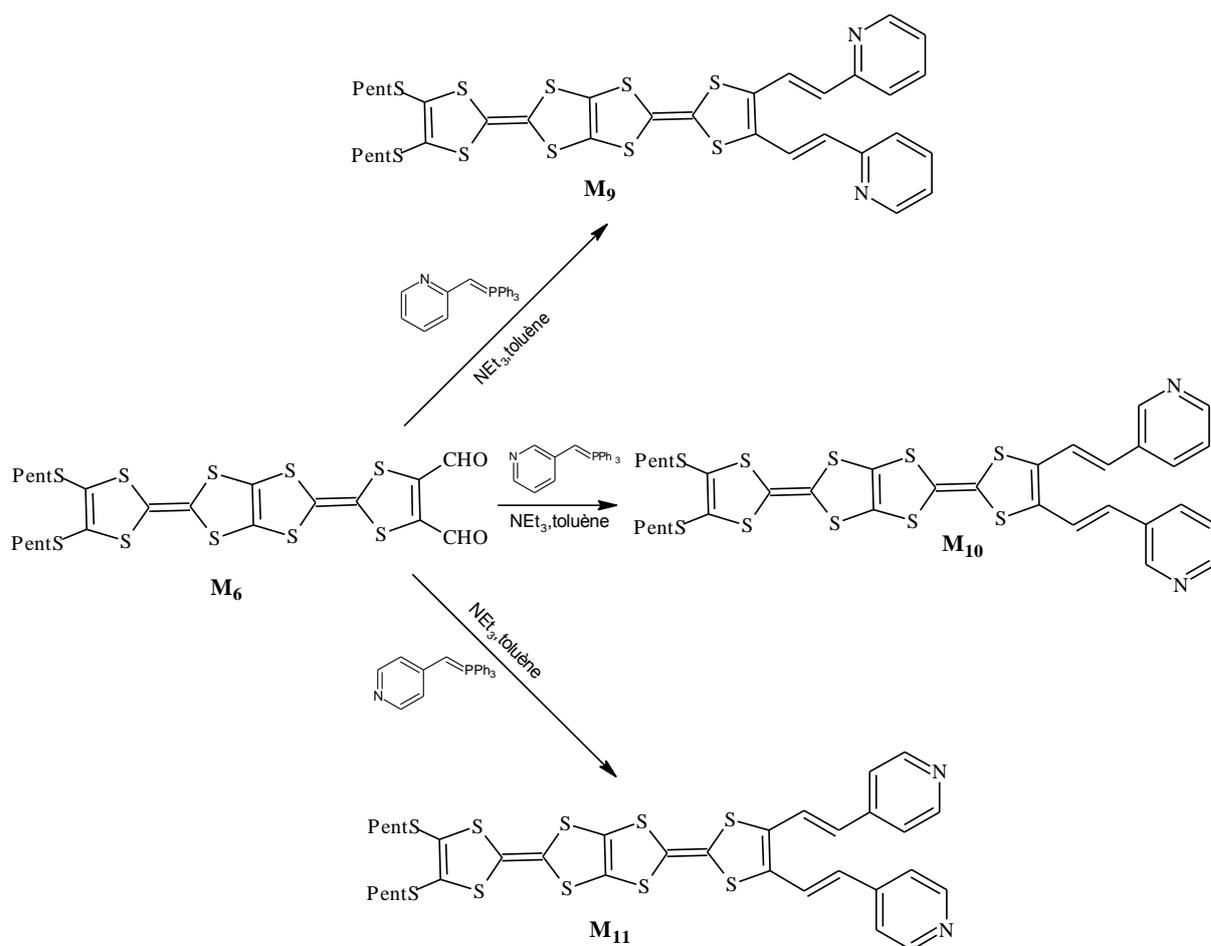
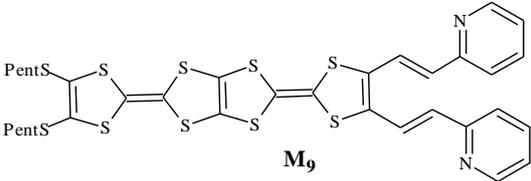
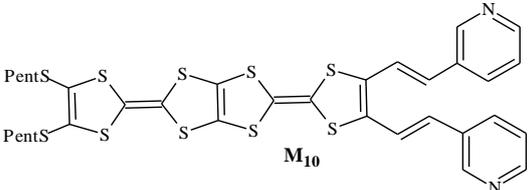
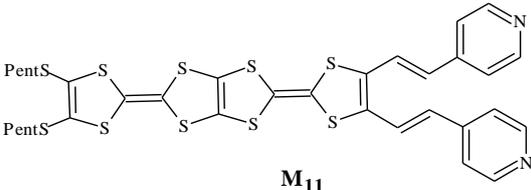


Schéma 16 : Synthèse des composés **M9**, **M10** et **M11**

Ces derniers ont été préparés à reflux dans le toluène en présence d'un excès de triéthylamine et d'ylure de phosphonium correspondant, respectivement : le chlorure de triphényl (2-pyridylméthyl) phosphonium, le chlorure de triphényl (3-pyridylméthyl) phosphonium, et le chlorure de triphényl (4-pyridylméthyl) phosphonium. Les composés **M9**, **M10** et **M11** ont été générés après une chromatographie sur colonne de silice, en éluant tout d'abord au dichlorométhane puis au tétrahydrofurane (THF), suivie d'une recristallisation dans un mélange de THF/MeOH. Les caractéristiques physiques et rendements de ces composés sont rassemblés dans le tableau 9

Tableau 9 : Caractéristiques physiques et rendements des composés **M₉**, **M₁₀** et **M₁₁**

Composés	Aspect	Rdt (%)	T _f (°C)
 <p style="text-align: center;">M₉</p>	Poudre marron	67%	238°C
 <p style="text-align: center;">M₁₀</p>	Poudre marron	63%	247°C
 <p style="text-align: center;">M₁₁</p>	Poudre marron	57%	265°C

6- Caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques des composés de la série 1 et 2 :

Les composés de la série 1 et 2, ont été parfaitement purifiés et caractérisés mais malheureusement aucune structure cristalline n'a été obtenue

6-1- Caractéristiques spectroscopiques

RMN¹H :

Dans les spectres de RMN ¹H des composés TTP-diester **8a-b**, les six protons des groupes méthoxy présentent un singulet à $\delta = 3,87$ ppm. Ainsi, le spectre du composé **9** a montré l'apparition d'un singulet à $\delta = 7,33$ ppm correspondant aux protons de CH = C. Le composé **10** a montré l'absence des signaux protoniques du groupe méthoxy et la présence de protons d'acide carboxylique comme large bande autour de 10,67-10,93 ppm. Enfin le spectre RMN ¹H du composé **11** a révélé l'absence des protons du groupe acide carboxylique.

Les protons du groupe amide de composé **M₁** montrent un singulet à $\delta = 7,35$ ppm et les protons méthylamide de composé **M₂** présentent un doublet à 2,94 ppm. Ainsi, le spectre de composé **M₃** a révélé la présence de protons de diméthyle en tant que singulet à 3.10 ppm.

Une confirmation supplémentaire de la structure des composés **M₁**, **M₂** et **M₃** a été obtenue à partir de leurs données spectrales de masse, qui ont montré des pics d'ions à $[M + H]^+$ 627, $[M + H]^+$ 641 et $[M + H]^+$ 655 respectivement. Ces derniers ont été aussi caractérisés par analyse élémentaire et IR.

Les spectres des composés TTP-dialcool **M₄** et **M₅** ont montré l'absence des signaux protoniques du groupe méthoxy et la présence de protons d'alcool comme large bande autour de 5,32 ppm, et un doublet à 4,23 ppm correspond au groupement CH_2OH . Tandis que les spectres des composés **M₆** et **M₇** ont révélé la présence de protons de groupe aldehyde en tant que singulet à 10,20 ppm.

Le spectre RMN ^1H du TTP-diacide **M₈** a révélé l'absence des protons du groupe méthoxy et l'apparition de protons d'acide carboxylique comme large bande autour de 6,79 ppm, cette valeur inattendue a été aussi trouvée par le groupe Takechi-Terauchi⁵⁹, probablement est due au fort caractère donneur de groupe TTP.

Les spectres des composés **M₉**, **M₁₀** et **M₁₁** ont révélé l'absence de protons de l'aldehyde, et l'apparition des protons éthyléniques comme doublet autour de **6,95** ppm avec une constante de couplage de **15,75** Hz. Ces molécules ont été aussi identifiées par, spectroscopie de masse et IR.

IR :

Le TTP diesters **8a-b** se caractérise par l'apparition de deux bandes fortes d'absorption l'une vers 1726 cm^{-1} qui correspond au groupement fonctionnel du carbonyle C=O et l'autre à 1259 cm^{-1} est due à l'absorption du groupement fonctionnel C-O.

Le spectre des TTP dialcool **M₄** et **M₅** se caractérise par l'apparition d'une bande large vers 3315 cm^{-1} due à l'absorption du groupement fonctionnel OH et l'absence de la bande intense à 1726 cm^{-1} caractéristique du groupement C=O.

Le TTP diacide **M₈** se caractérise par l'apparition d'une bande large vers 2850 cm^{-1} due à l'absorption du groupement fonctionnel OH d'un acide.

Pour M_1 , M_2 et M_3 , le spectre IR présente une bande intense autour de 1675 cm^{-1} correspond à l'absorption du groupement $\text{C}=\text{O}$ et une autre bande vers 3450 cm^{-1} attribuée au groupe NH .

Tous les résultats obtenus de l'analyse spectrale, sont bien détaillés dans la partie expérimentale de ce mémoire de thèse. A titre d'exemple nous présentons dans les figures ci-dessous quelques spectres obtenus.

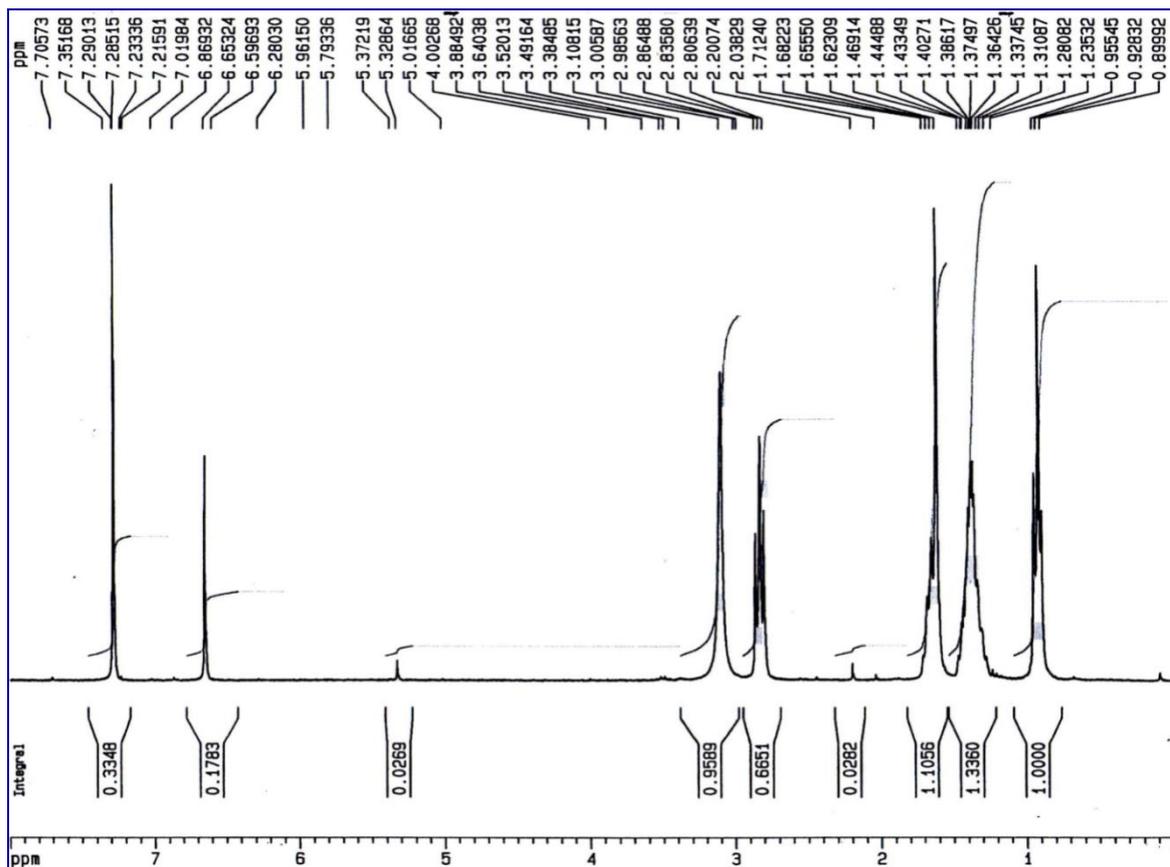


Figure 1 : RMN de ^1H de composé M_3

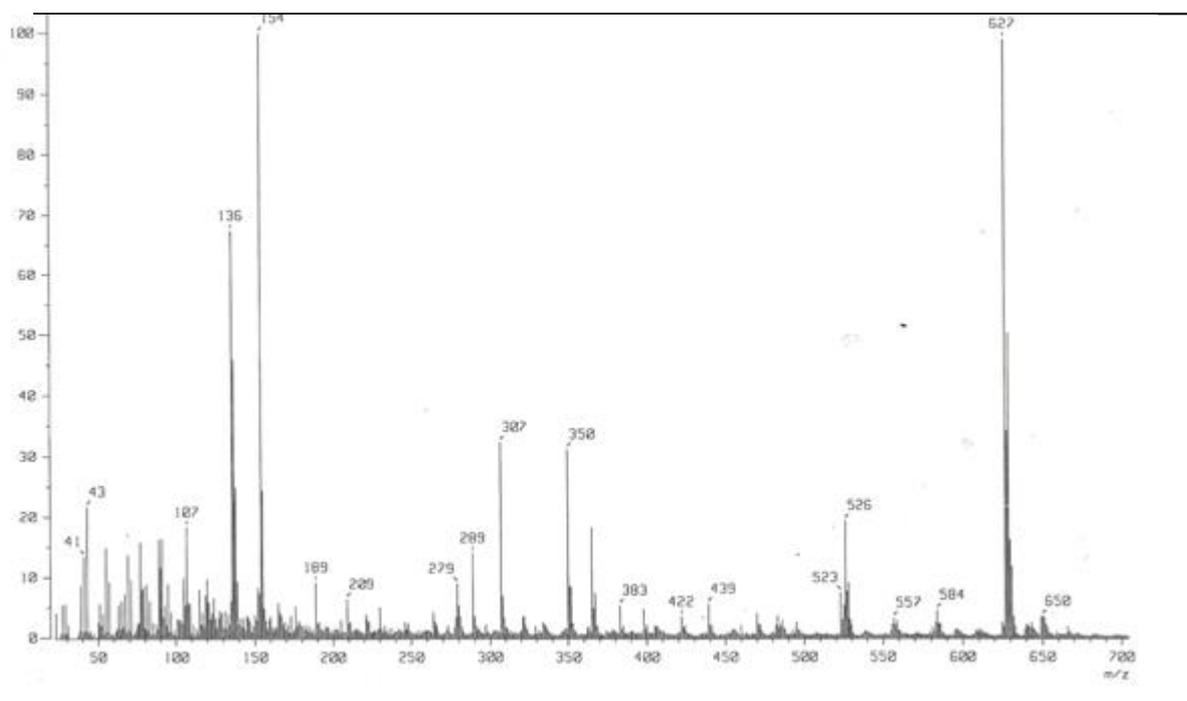


Figure 2 : Spectre de masse de composé M_1

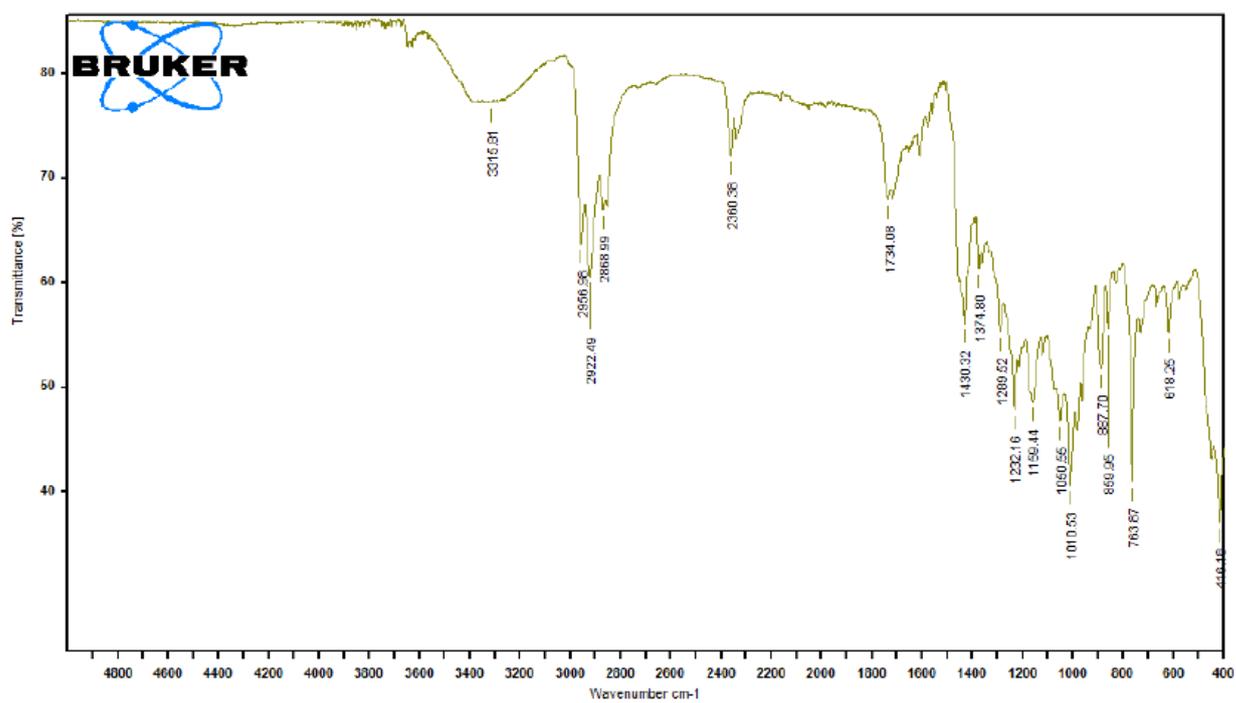


Figure 3 : Spectre IR de composé M_5

6-2- Caractéristiques électrochimiques :

Avant d'utiliser les donneurs synthétisés comme précurseurs de sels de cations radicaux, et complexes de transfert de charge on se doit d'évaluer leurs propriétés rédox par une étude électrochimiques. On s'assure ainsi de l'accessibilité de l'état radical cation et de leurs stabilités en solution. L'étude dupouvoir réducteur en solution a été réalisée par une technique dite la Voltammétrie cyclique. Cette technique doit permettre de contrôler la stabilité des états d'oxydation atteints (réversibilité des systèmes redox et détermination des potentiels d'oxydation).

4-2-1- Généralité sur la méthode

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

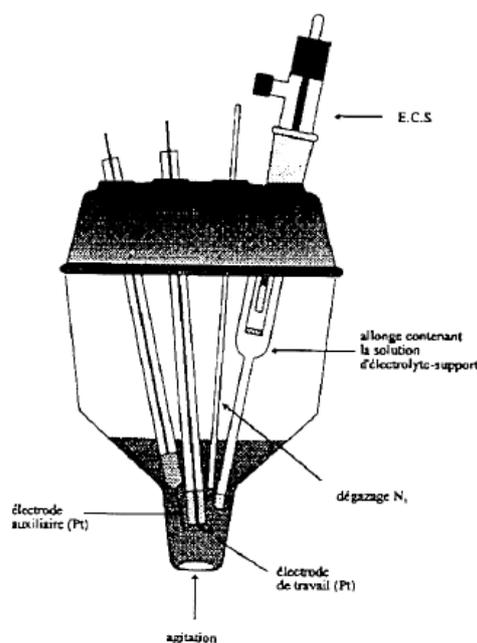


Figure 6 :Cellule utilisée pour les mesures électrochimique

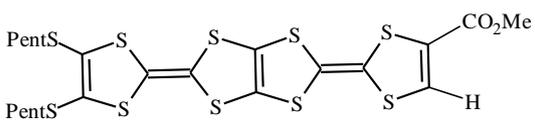
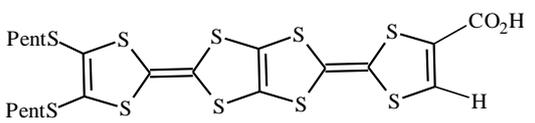
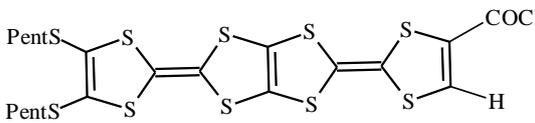
Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié (CH_2Cl_2 , CH_3CN , THF, ...) contenant un large excès d'électrolyte. Cet électrolyte permet d'assurer la conductibilité de la solution. Il s'agit, en général, d'un sel d'ammonium quaternaire tel que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ [avec $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$ etc....]. Le solvant utilisé doit à la fois dissoudre l'électrolyte support et le composé étudié. La technique de Voltammétrie cyclique consiste à balayer linéairement, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTFs) dans l'intervalle de potentiels où le produit s'oxyde et se réduit. On observe alors des pics dus aux différents processus d'oxydoréduction. Si l'espèce formée à l'électrode est stable durant l'intervalle de temps d'analyse permettant le balayage aller-retour en tension, le système est réversible. Le cas de BDT-TTP et ses dérivés est décrit dans le chapitre I de ce mémoire de thèse.

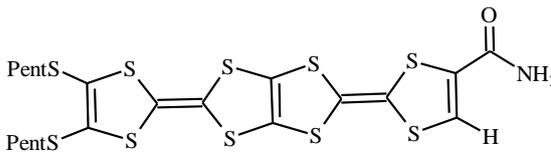
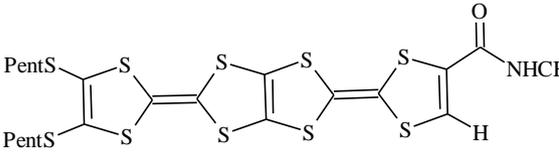
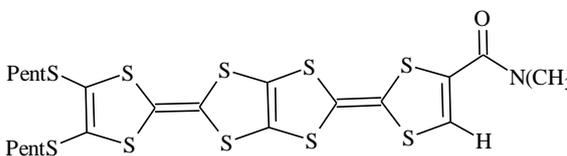
4-2-2- Résultats et discussion

Molécules de la série 1

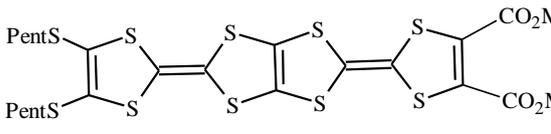
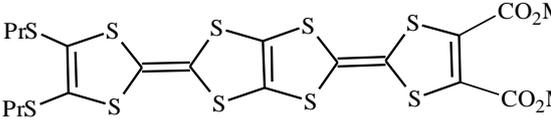
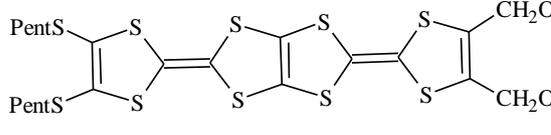
Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile avec le $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ (0,1 mol.L⁻¹) comme sel defond. Les résultats sont reportés dans lestableaux 10 et 11 suivants :

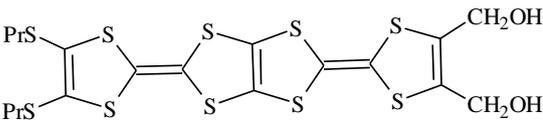
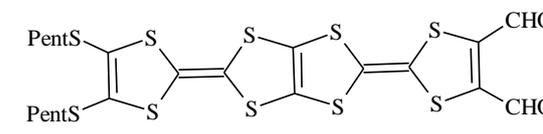
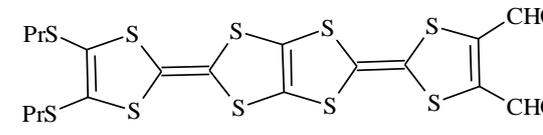
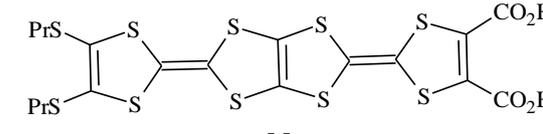
Tableau 10 : Potentiels d'oxydation des composés **M₁**, **M₂**, **M₃**

Composés	E ^{1ox} (V)	E ^{2ox} (V)	E ^{3ox} (V)	E ^{4ox} (V)
 <p style="text-align: center;">9</p>	0,65	0,96	1,18	1,45
 <p style="text-align: center;">10</p>	0,64	0,98	1,19	1,47
 <p style="text-align: center;">11</p>	0,70	1,04	1,23	1,51

 <p style="text-align: center;">M₁</p>	0,64	0,95	1,33	1,43
 <p style="text-align: center;">M₂</p>	0,60	0,89	1,22	1,37
 <p style="text-align: center;">M₃</p>	0,54	0,81	1,14	1,27

Tableaux 11 : Potentiels d'oxydation de composés **8a-b**, **M₄**, **M₅**, **M₆**, **M₇**, **M₈**

Molécules cibles	E ^{1ox} (V)	E ^{2ox} (V)	E ^{3ox} (V)	E ^{4ox} (V)
 <p style="text-align: center;">8a</p>	0,69	0,98	1,48	1,59
 <p style="text-align: center;">8b</p>	0,68	0,99	1,37	1,47
 <p style="text-align: center;">M₄</p>	0,61	0,88	1,16	1,29

 <p style="text-align: center;">M₅</p>	0,42	0,69	1,02	1,42
 <p style="text-align: center;">M₆</p>	0,83	1,21	1,70	1,82
 <p style="text-align: center;">M₇</p>	0,79	1,35	1,78	1,84
 <p style="text-align: center;">M₈</p>	0,51	0,64	0,94	1,19

Comme prévu, le profil d'oxydation de tous les composés, observé par voltammétrie cyclique, montre quatre vagues d'oxydation réversibles à un électron de chacune. Ce type de voltammogramme est caractéristique du groupement TTP. A titre d'exemple le voltammogramme de composé **M₂** est reporté dans la figure 7.

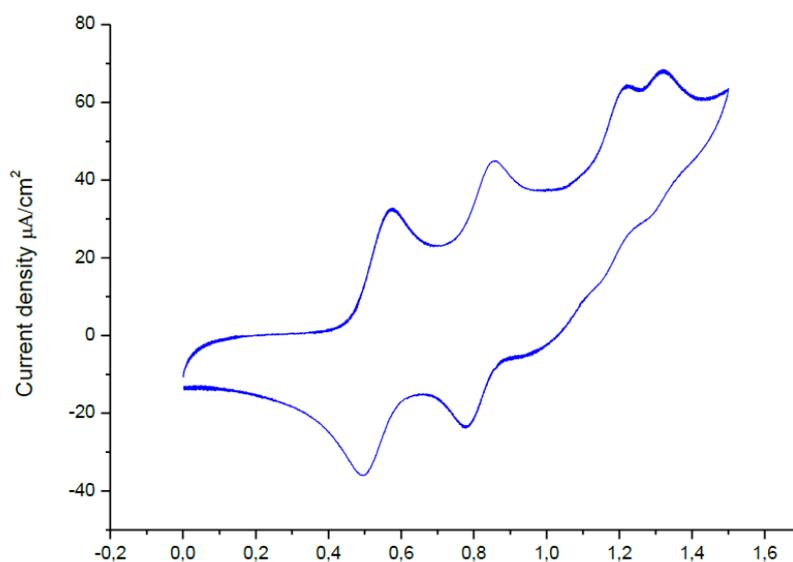


Figure 7 : Voltammogramme de composé **M₂**

Les donneurs s'oxydent à des potentiels classiques pour des dérivés TTF et TTP. L'état radical cation est tout à fait accessible en potentiel. Les voltammogrammes ont été réalisés à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ et ont montré une parfaite réversibilité des quatre vagues d'oxydation. La stabilité des espèces oxydées est donc confirmée.

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

De même pour les composés **M₁**, **M₂** et **M₃**, la présence de groupe Méthyle fait abaisser les potentiels d'oxydation, cela est dû à son effet électro donneur.

Molécules de la série 2

Les mesures ont été effectuées à température ambiante, en utilisant les mêmes conditions que précédemment. Comme prévu, le profil d'oxydation de ces nouveaux composés, observé par voltammétrie cyclique, montre quatre vagues d'oxydation réversibles à un électron de chacune, la figure 8 présente le voltammogramme de composé **M₉**. Les valeurs des potentiels d'oxydation correspondants E_{ox} sont rassemblées dans le tableau 12

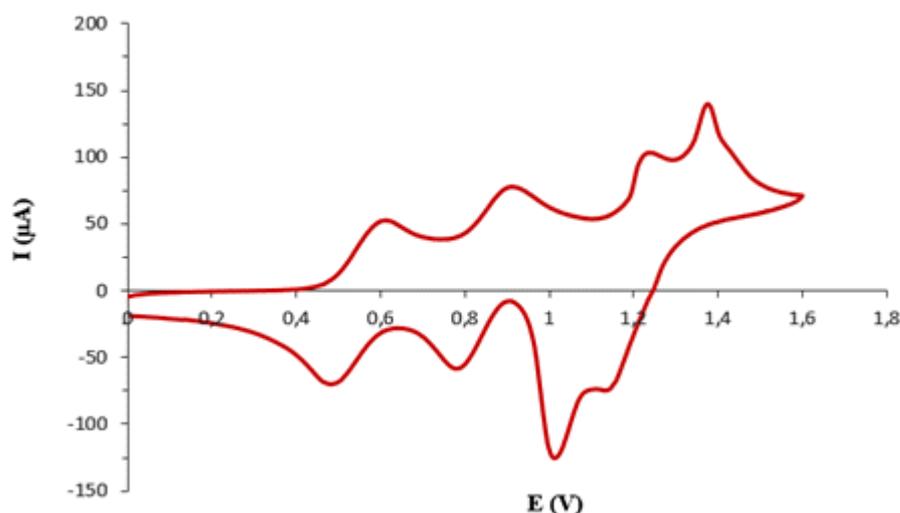
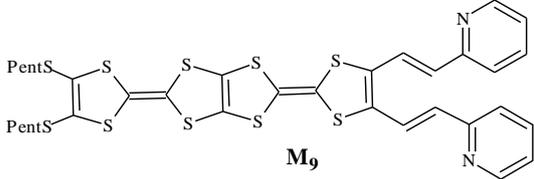
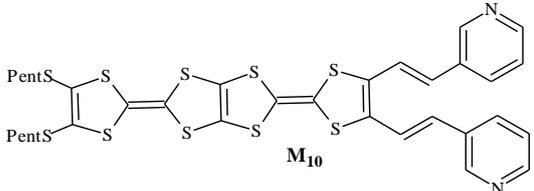
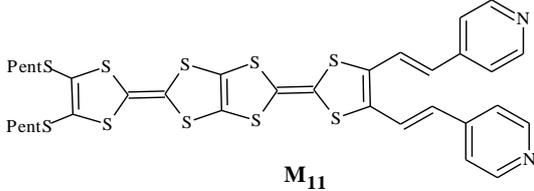


Figure 8 : voltammogramme de composé M₉

Tableau 12 : Potentiels d'oxydation de composés **M₉**, **M₁₀**, **M₁₁**.

Molécules cibles	E ^{1ox} (V)	E ^{2ox} (V)	E ^{3ox} (V)	E ^{4ox} (V)
 <p style="text-align: center;">M₉</p>	0,63	0,92	1,25	1,37
 <p style="text-align: center;">M₁₀</p>	0,72	1,15	1,54	1,63
 <p style="text-align: center;">M₁₁</p>	0,78	1,16	1,63	1,75

Les voltammogrammes enregistrés, ont montré une bonne réversibilité des quatre vagues d'oxydations, ce qui confirme la stabilité des espèces oxydées. Les valeurs des potentiels d'oxydations élevés sont en corrélation avec la nature électroattracteur de groupe pyridine.

7- Etude théorique

7-1- Etude théorique des composés **8a**, **9**, **10**, **11**, **M₁**, **M₂** et **M₃**

Les études spectroscopiques et électrochimiques ont été complétées par des calculs théoriques en collaboration avec l'équipe du Professeur **HANNACHI Douniazed** de l'université de Sétif. Ces calculs basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont été réalisés avec le programme Gaussien 09. La fonction standard appelée B3LYP et l'ensemble de base 6-31G (d,p) ont été utilisés.

L'énergie des orbitales frontières des différents tétrathiapentalènes **8a**, **9**, **10**, **11**, **M₁**, **M₂** et **M₃** a été calculée, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires frontières en (eV)

Composé	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
8a	-6.195	-5.309	-4.789	-2.445	-1.328	-1.160
9	-6.209	-5.300	-4.815	-1.659	-1.349	-1.184
10	-6.230	-5.338	-4.843	-1.786	-1.401	-1.224
11	-6.401	-5.541	-5.015	-2.520	-1.658	-1.341
M₁	-6.182	-5.284	-4.797	-1.539	-1.298	-1.175
M₂	-6.171	-5.264	-4.782	-1.426	-1.250	-1.143
M₃	-6.142	-5.241	-4.759	-1.227	-1.195	-1.099

D'après les niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus élevée occupée (HOMO), les composés **M₂** et **M₃** (-4.782 eV, -4.759 eV) ont été identifiés comme étant les meilleures molécules donneuses pour la formation de CTC (TTF-TCNQ).

Selon les potentiels d'oxydation (Tableau 9) et les énergies d'HOMO (tableau 11), on peut classer les tétrathiapentalènes synthétisés selon la facilité d'oxydation dans l'ordre suivant : TTP amide (**M₃**, **M₂** et **M₁**) TTP-diester **8a**, TTP-monoester **9**, TTP-monoacide **10**, et finalement le TTP-chlorure de carbonyle **11**, respectivement.

La figure 9 montre que la nature des groupes N-alkyle a peu d'influence sur le niveau HOMO des amides et, par conséquent, sur le potentiel d'oxydation (voir également le tableau 9).

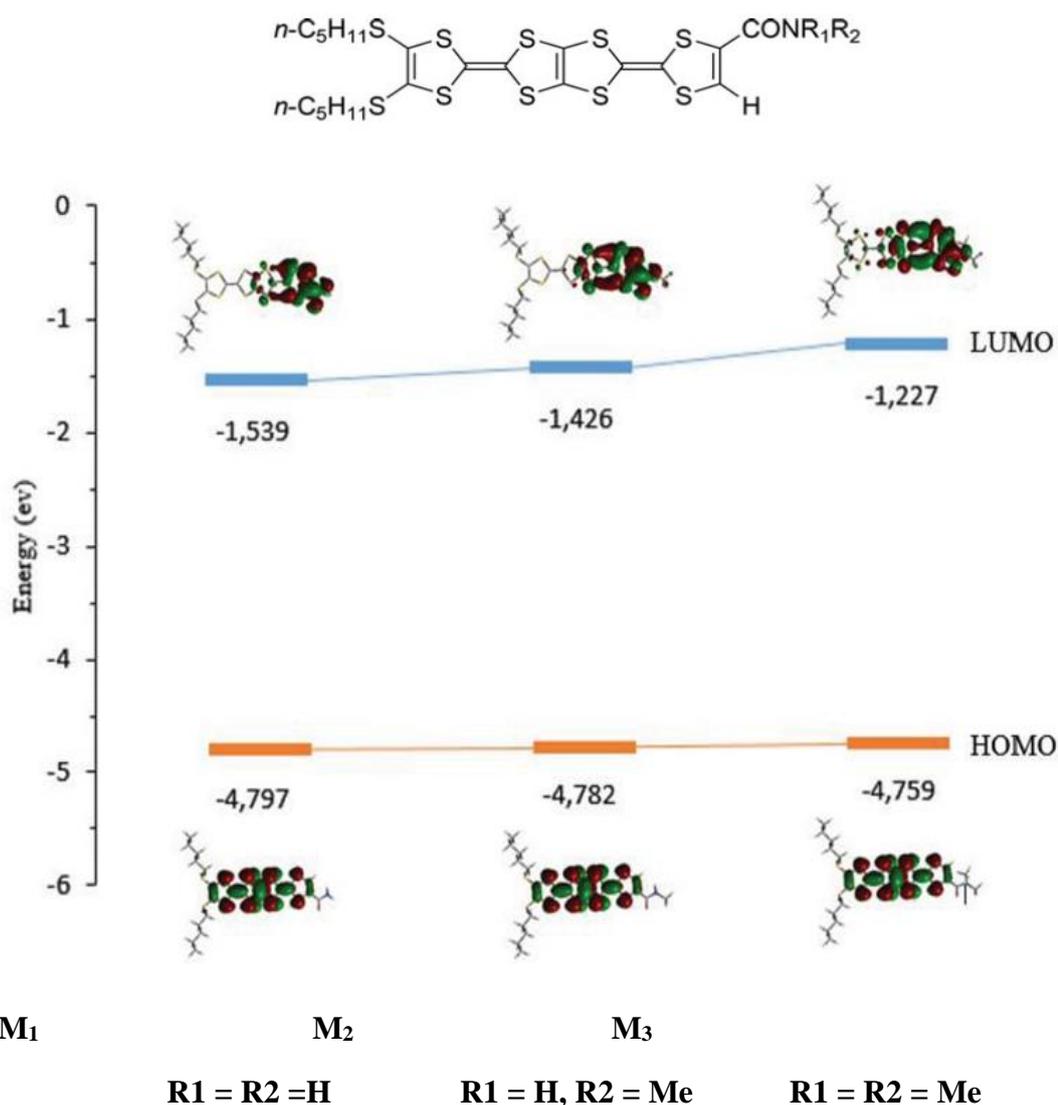


Figure 9 : Les niveaux d'énergies des orbitales HOMO, des composés **M₁**, **M₂**, et **M₃**

Toutes les structures ont été caractérisées par une analyse vibratoire dans l'approximation harmonique, sans fréquence imaginaire. Cette analyse nous a permis de calculer les indices globaux de réactivité tels que le potentiel chimique électronique (μ), la dureté chimique (η), l'indice global d'électrophilicité (ω), les niveaux d'énergie (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO}) et le gap énergétique des nouveaux composés synthétisés (**8a**, **9**, **10**, **11**, **M₁**, **M₂** et **M₃**). Le tableau 14 rassemble les différents résultats obtenus :

Tableau 14 : Les indices globaux de la réactivité de **8a**, **9**, **10**, **11**, **M₁**, **M₂** et **M₃**

Composé	LUMO	HOMO	gap	μ	η	ω
8a	-2.445	-4.789	2.344	-3.617	2.344	2.790
9	-1.659	-4.815	3.156	-3.237	3.156	1.660

10	-1.786	-4.843	3.057	-3.314	3.057	1.796
11	-2.520	-5.015	2.495	-3.767	2.495	2.844
M1	-1.539	-4.797	3.258	-3.168	3.258	1.540
M2	-1.426	-4.782	3.356	-3.104	3.356	1.435
M3	-1.227	-4.759	3.532	-2.993	3.532	1.268

Plus l'intervalle d'énergie HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est plus dure et plus stable ou moins réactive^{60, 61, 62}.

L'indice global d'électrophilie ω est une grandeur qui nous renseigne sur le pouvoir électrophile. Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile. Nous remarquons que la molécule **11** est la plus électrophile dans tous les composés étudiés ($\omega = 2.844$). Cependant, la molécule **M3** est la moins électrophile ($\omega = 1.268$).

On peut être justifier la différence observée concernant le pouvoir électrophile de différents composés par la nature de substituants attachés au groupement carbonylés. Les substituants attracteurs d'électrons augmentent le pouvoir électrophile de nos composés (le cas de composé **11**), alors que les substituant donneurs d'électrons diminuent le pouvoir électrophile de ces derniers (le cas du composé **M3**).

Le potentiel chimique électronique (μ), est une propriété qui mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. C'est une constante caractéristique de la molécule alors que la dureté chimique (η), exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons, Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité d'une molécule. Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et à une faible dureté chimique.

Nous pouvons conclure que le potentiel chimique électronique calculé du composé **M3** ($\mu = -2.993$ eV) est supérieur à celui de **M2**, **M1**, **9**, **10**, **8a** et **11**, respectivement. Les valeurs d'électrophilie des composés cités dans le tableau 12 montrent que le composé **11** présente une capacité plus élevée pour attirer des électrons de **8a**, **10**, **9**, **M1**, **M2** et **M3**, respectivement. Ce résultat est également confirmé par les valeurs de η et μ . Les potentiels redox déterminés expérimentalement des tétrathiapentalènes (tableau 9) concordent bien avec cette classification.

Cette étude théorique, nous a renseignés sur la réactivité des fonctions ester vis-à-vis des amines. Généralement les fonctions esters se condensent facilement sur les amines. Mais dans

le cas d'un ester introduit sur le noyau tétrathiafulvalène cette condensation est très difficile voire impossible, ceci est due probablement au fort caractère donneur de TTF qui fait diminuer l'électrophilie du groupe carbonyle c'est le cas de TTP **9** (TTP mono ester) qui présente un indice d'électrophilie ω plus faible ($\omega = 1.660$). L'introduction d'un groupe attracteur (Cl par exemple) rend le groupe carbonyle plus réactif, c'est le cas de TTP **11** qui présente un indice d'électrophilie (ω) le plus élevé ($\omega = 2.844$).

Il est à noter que, dans l'objectif de réduire les étapes de synthèse, nous avons tenté d'obtenir les TTP porteurs de groupements amides à partir du composé TTP-monoester **9**, néanmoins tous les essais ont échoués.

7-2- Etude théorique des composés **M₄**, **M₆**, **M₉**, **M₁₀** et **M₁₁** :

Les calculs théoriques ont été effectués avec le programme Gaussian 09W en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G*. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 15 et la figure 10. Nous avons également calculé le gap d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO, les valeurs sont reportées dans le tableau 16.

Tableau 15 : Energie des orbitales moléculaires frontières en (eV)

Composé	LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO	HOMO-1	HOMO-2
8a	-1.160	-1.328	-2.445	-4.789	-5.309	-6.195
M₄	-0.800	-1.023	-1.149	-4.624	-5.086	-5.990
M₆	-1.326	-1.611	-3.312	-4.979	-5.539	-6.380
M₉	-1.330	-1.255	-2.275	-4.741	-5.088	-5.679
M₁₀	-1.271	-1.397	-2.407	-4.829	-5.192	-5.816
M₁₁	-1.402	-1.483	-2.675	-4.944	-5.334	-6.014

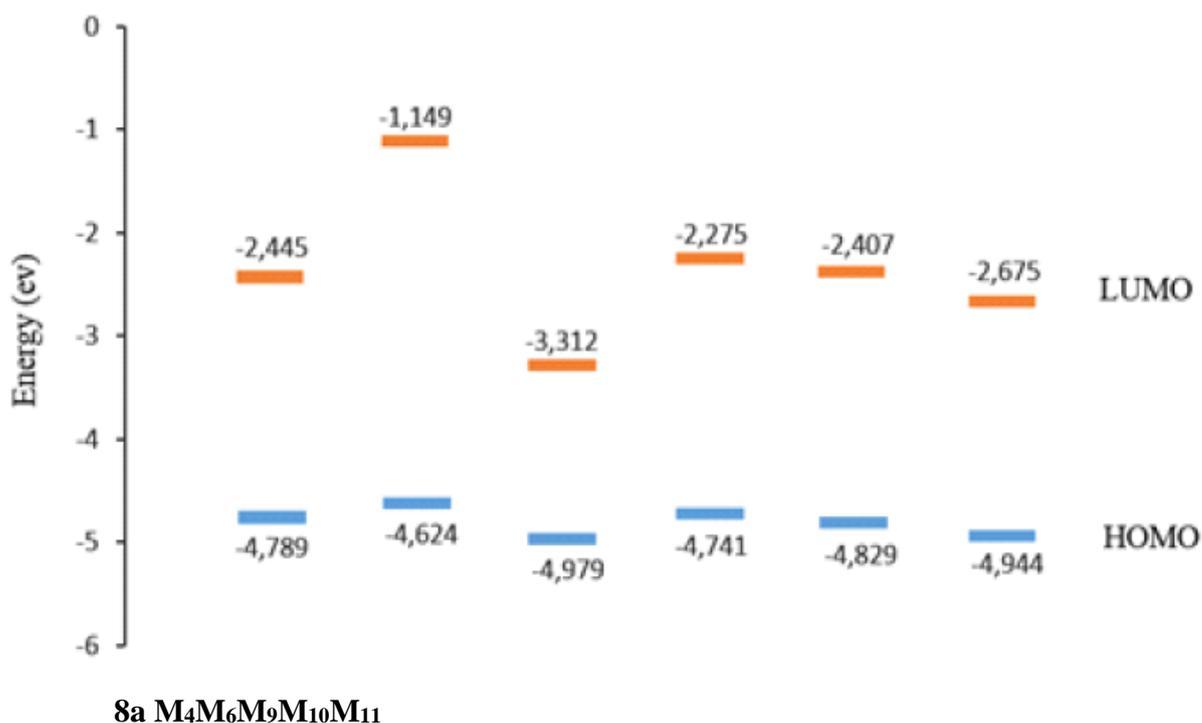


Figure 10 :Niveaux d'énergie de 8a, M4, M6, M9, M10 et M11

Tableau 16 : Valeurs de gap énergétique

Composé	LUMO	HOMO	gap
8a	-2.445	-4.789	2.344
M4	-1.149	-4.624	3.475
M6	-3.312	-4.979	1.667
M9	-2.275	-4.741	2.466
M10	-2.407	-4.829	2.422
M11	-2.675	-4.944	2.269

On rappelle que plus l'intervalle d'énergie HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est plus dure et plus stable ou moins réactive. Selon les énergies des orbitales frontières, les composés M4 et M9 ont été identifiés comme les meilleurs donneurs pour la formation des complexes de transfert de charge CTC.

Les valeurs des gaps énergétiques montrent que la position de l'atome d'azote (ortho, méta et para), peut influencer sur le caractère donneur de l'unité TTP. Ces derniers sont classés selon la facilité d'oxydation dans l'ordre suivant : M9, M10 et M11 avec des valeurs de

gap de 2.466, 2.422, et 2.269 respectivement. Ce classement est confirmé par les valeurs des potentiels d'oxydation (tableau 14), le TTP **M₁₁** présente la valeur la plus élevée de potentiel d'oxydation (0,78 V), ce qui signifie que la pyridine en position para exerce son effet attracteur de façon plus importante que les positions méta et orto.

Chapitre III

Synthèse des mono-TTF à ligand phenantrolique précurseurs des matériaux moléculaires multifonctionnels

1- Introduction et objectif

Des efforts considérables sont actuellement concentrés sur les études de matériaux moléculaires polyfonctionnels qui présentent une coexistence ou, mieux encore, 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. L'objectif est d'établir un couplage entre les électrons conducteurs (électrons mobiles π) et les électrons localisés (électrons d), appelé interaction π - d .

Plusieurs stratégies sont utilisées pour réaliser ce type de matériaux, comme par exemple la synthèse de complexes de coordination dans lesquels le réseau paramagnétique et le réseau conducteur sont liés de manière covalente. Par ses propriétés électroniques remarquables, le tétrathiafulvalène (TTF) constitue une unité clé dans la construction des matériaux hybride organique/inorganique, 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 paramagnétiques.

Dans ce contexte, nous avons développé dans notre groupe, une nouvelle série de molécules dans laquelle le dérivé de tétrathiafulvalène est lié à la **1,10-phénantroline** via de différents types d'espaceurs.

La **1,10-phénantroline** ou **orthophénantroline** est un composé organique de formule brute $C_{12}H_8N_2$, formé de trois cycles aromatiques adoptant la disposition du phénanthrène. Les deux cycles opposés contiennent chacun un atome d'azote se faisant face. Elle fait partie des ligands bidentates⁶³ figure 1.

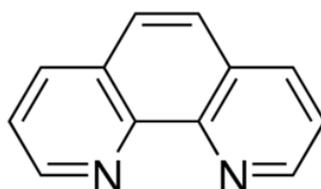


Figure 1 : 1,10-phénantroline

La phénanthroline (phen) est un ligand bien connu en chimie de coordination pour son aptitude à complexer des cations de métaux de transition. Cependant, très peu de travaux font aujourd'hui état de leur association covalente à l'unité TTF. Il nous a semblé donc intéressant

de coupler ce fameux hétérocycle à l'unité TTF, via un lien direct, un lien conjugué et un lien flexible **schéma 1**.

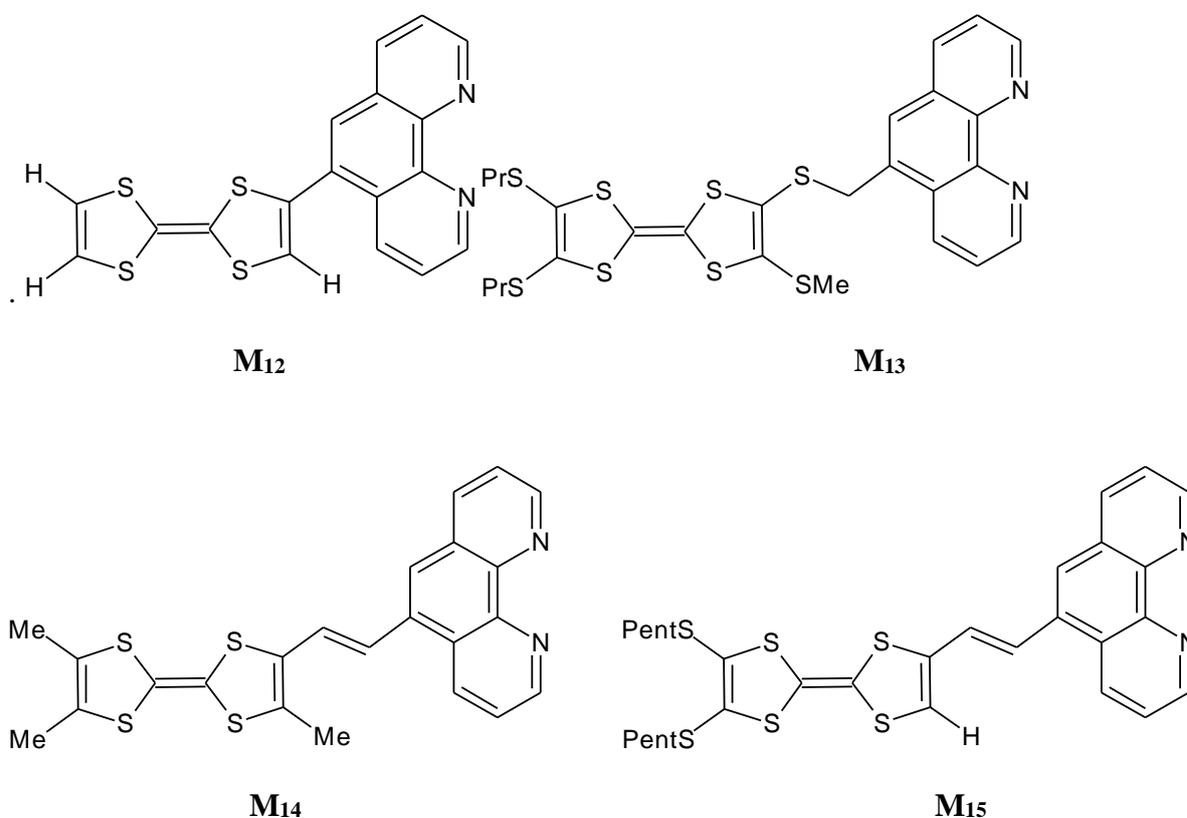


Schéma 1 : Dérivés de TTF à lien phénanthrolique

Pour les composés **M₁₂** le ligand phénanthrolique est lié par covalence à l'unité TTF ce qui donne une certaine rigidité à la molécule et ainsi limiter le désordre possible dans les matériaux résultants. Concernant la molécule **M₁₃** le ligand aromatique est greffé au motif TTF via un espaceur saturé flexible, cette flexibilité confère à ce ligand la capacité de coordonner plus facilement les métaux de transition paramagnétiques. Enfin, nous avons voulu introduire la phénanthroline sur l'unité TTF via un espaceur insaturé ceci permettait d'avoir une certaine flexibilité tout en gardant l'interaction π -d dans les matériaux correspondants.

Nous présentons dans ce qui suit la synthèse de chaque type de molécules ainsi que leurs précurseurs nécessaires.

1- Synthèse de TTF-Phen à lien directe :

2-1- Choix de la stratégie de synthèse :

La synthèse de dérivé de TTF lié directement à un hétérocycle via une liaison covalente C-C, implique généralement soit, un couplage croisé des chalcogénones, dans ce cas l'hétérocycle est introduit avant la formation de l'unité TTF soit, des réactions de couplage catalysées par des complexes de palladium.

Le couplage croisé des chalcogénones, a permis de synthétiser un certain nombre de TTF lié directement à un hétérocycle mais avec des rendements allant de 15% à 22%. Ces faibles rendements justifiaient l'usage d'une autre stratégie de synthèse.

Ces dernières années de nombreuses réactions catalysées par des composés palladiés ont été utilisées dans la chimie du TTF pour la création de liaisons carbone-carbone entre deux composés insaturés. Notons par exemple la réaction de Stille et le couplage de Negishi entre une unité TTF et un hétérocycle aromatique halogéné.

a) Réaction de Stille

La **réaction de Stille** ou **couplage de Stille** est une réaction chimique entre un composé organostannique et un dérivé halogéné avec un catalyseur au palladium, cette réaction a été découverte en 1977 par John Kenneth Stille, un chimiste américain⁶⁴. La réaction est généralement réalisée sous atmosphère inerte et dans les solvants dégazés. En effet, le dioxygène provoque l'oxydation du catalyseur au palladium et favorise le couplage entre les dérivés stanniques. Ces réactions secondaires abaissent le rendement de la réaction.

Yioda et ses collaborateurs⁶⁵ ont été les premiers à utiliser cette réaction pour introduire, avec succès, des dérivés aromatiques sur des tétrathiafulvalènes. Ces auteurs utilisent pour cela des trialkylstannyltétrathiafulvalènes comme produits de départ puis réalisent la condensation sur l'halogénoaromatique en présence d'un catalyseur palladié (Schéma 2). Les rendements obtenus varient entre 33 et 98% selon notamment la nature de l'aromatique halogéné employé.

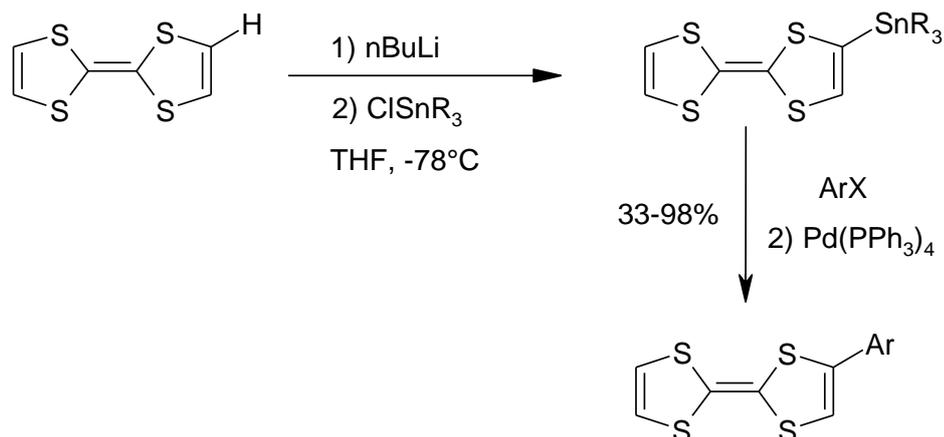


Schéma 2 : Couplage de Stille

On note ici que Bouguessa et col⁶⁶, ont essayé d'introduire le groupe phénantroline sur l'unité TTF, en utilisant ce couplage de Stille, mais la réaction s'est soldée par un échec conduisant seulement au TTF déstannylé

b) Couplage de Negishi

Le **couplage de Negishi** est une réaction chimique de couplage carbone-carbone, d'un dérivé halogéné sur un composé organozincique R-Zn-X . Elle est généralement catalysée par un complexe de palladium de degré d'oxydation nul, elle doit son nom à son inventeur, le chimiste japonais, prix Nobel de chimie 2010, Ei-ichi Negishi de l'Université Purdue⁶⁷.

Dans notre groupe nous avons opté pour l'utilisation du couplage de Negishi (schéma 3), a fin de greffer le ligand phénanthroline sur le noyau TTF selon la stratégie retrosynthétique suivante

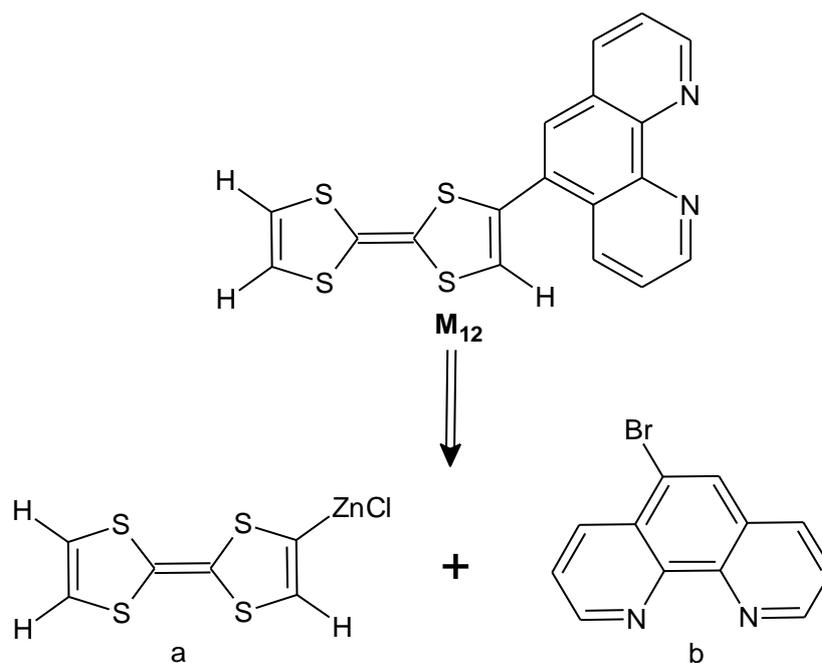


Schéma 3 : Rétro synthèse de composé M_{12}

Nous abordons à présent la préparation des précurseurs indispensables à ce couplage de Negishi.

2-2- Synthèse de 5-bromophénantroline **b**

Nous avons suivi la méthode décrite dans la littérature⁶⁸ pour la synthèse du précurseur 5-bromophénantroline et représentée dans le schéma 4

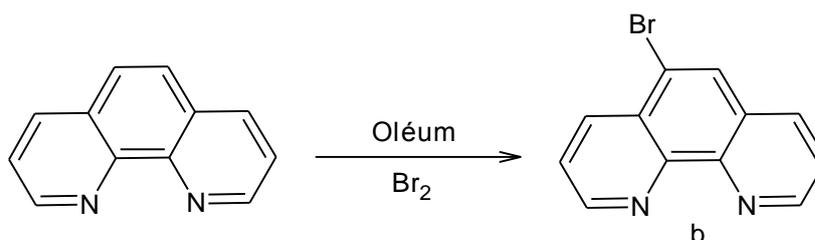


Schéma 4 : Synthèse de 5-bromophénantroline

Dans ce cas, la phénantroline a été mise à réagir avec le dibrome (Br_2) en présence d'oléum pendant 23h à $135^\circ C$, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, après filtration et recristallisation dans l'éther diéthylique chaud avec un minimum de CH_2Cl_2 , le produit bromé est obtenu avec un rendement de 80%.

2-3- Synthèse de molécule cible : réalisation de couplage de Negishi

L'action de 1,2 éq de n-Butyl lithium sur le TTF à -78°C permet de conduire au produit lithié (**schéma 5**) qui est ensuite traité par le chlorure de zinc pour donner le TTF zincique, ce dernier est traité in situ par la phénantroline bromée **b** pour aboutir au produit désiré avec un rendement de 40%.

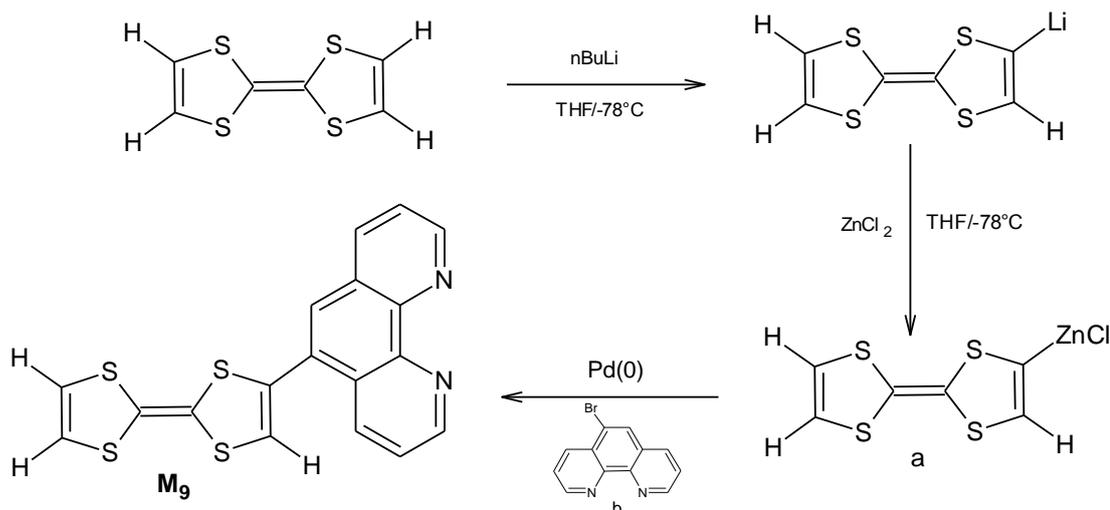


Schéma 5 : Synthèse du composé M_{12}

Il est important de souligner que ce composé est insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. En conséquence, ce TTF-Phen n'est pu être caractérisé que par spectrométrie de masse et spectroscopie IR. Les caractéristiques physiques et rendement sont regroupés dans le tableau 1

Tableau 1 : Caractéristiques physiques et rendement de composé M_{12}

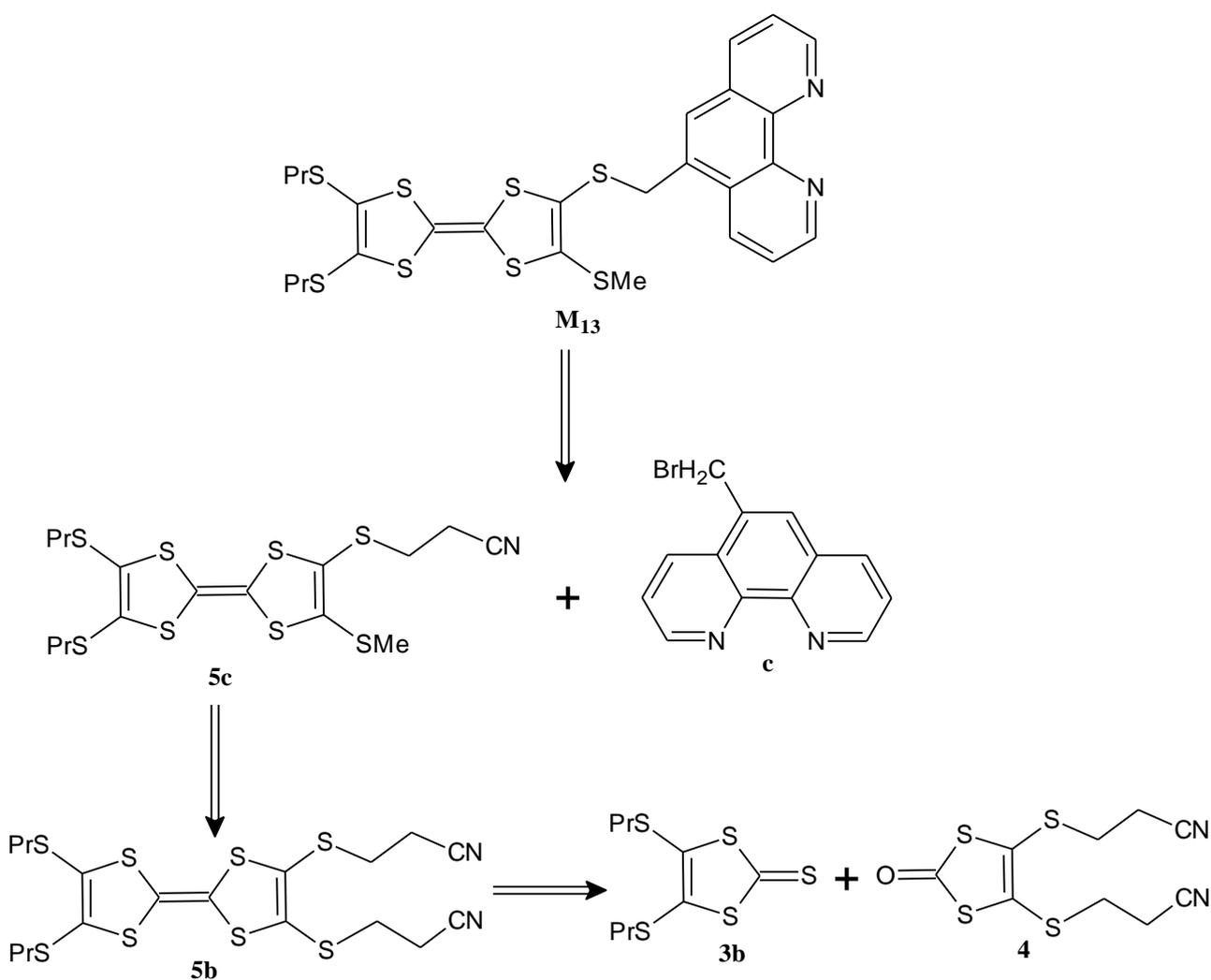
	Aspect	Rdt(%)	T _f (°C)
 M₁₂	Poudre marron	40%	230

2- Synthèse de TTF-Phen à lien saturé flexible

L'introduction d'un lien saturé entre le TTF et la phenantroline a été réalisée en utilisant la stratégie de protection-déprotection⁶⁹ des fonctions thiolates qui comprend les trois phases successives suivantes :

- La protection des fonctions chalcogénolates d'un TTF par des groupes cyanoéthyles,
- L'élimination du groupe protecteur en milieu basique,
- La réalkylation des chalcogénolates par un agent d'alkylation approprié, dans ce cas, nous avons utilisé un dérivé de phenantroline halogéné.

La rétro synthèse de **M13**, est illustré dans le schéma 6



*Schéma 6 : Rétro synthèse de composé **M13***

c) Synthèse de 5-bromométhyl-1,10-phenantroline

Le 5-bromométhyl-1,10-phenantroline a été synthétisé par une réaction radicalaire de Wohl-Ziegler de 5-méthyl-1,10-phénantroline en présence d'AIBN/NBS (Azobisisobutyronitrile/N-bromosuccinimide) dans le CCl_4 (Schéma 9).

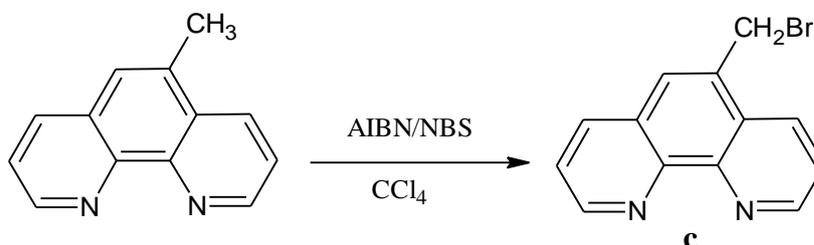


Schéma 9 : Synthèse de composé c

Nous avons dans ce cas reproduit les mêmes conditions réactionnelles utilisées par Toshinori Higashi et ses collaborateurs⁷⁰. Le 5-méthyl-1,10-phenantroline est mis en solution dans le tétrachlorométhane en présence de AIBN/NBS. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 10 mn (comme prévu la réaction débute par une ébullition plus vigoureuse, obligeant parfois à arrêter le chauffage) puis laissé revenir à température ambiante. Après évaporation de solvant on obtient une poudre orange. L'analyse par CCM montre la présence de 2 taches, le produit de départ et celle de 5-bromométhyl-1,10-phenantroline. La séparation de ces deux composés semble être très difficile à cause de la polarité de 1,10-phenantroline ce qui nous a obligé d'utiliser ce mélange sans purification dans l'étape suivante.

3-2- Synthèse de M₁₃

Pour accéder à notre molécule cible, nous avons utilisé la même stratégie de synthèse pour préparer le précurseur **5c**, la réaction est décrite sur le schéma 10.

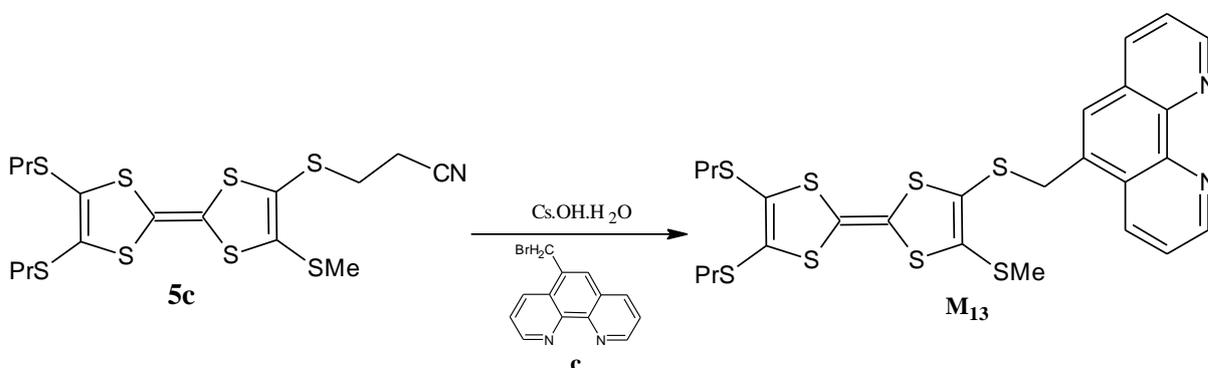
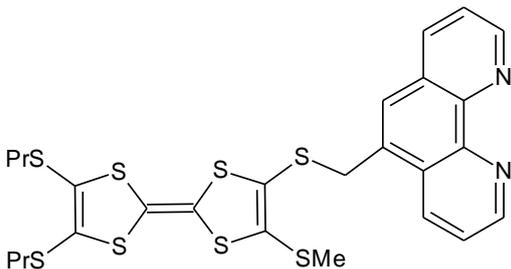


Schéma 10 : Synthèse de composé M₁₃

Cette méthodologie de simple déprotection /alkylation du composé **5c** est réalisée en présence de l'hydroxyde de césium à température ambiante. Comme nous avons déjà mentionné, le 5-bromométhyl-1,10-phenantroline est utilisé en mélange avec le 5-méthyle-1,10-phenantroline, donc nous l'avons utilisé en excès. Après l'ajout de phenantroline bromé, le mélange réactionnel de couleur orange devient noir et un précipité est formé après une nuit d'agitation à température ambiante. L'analyse par CCM indique la présence de produit désiré accompagner par le produit de départ. La séparation est réalisée à l'aide d'une courte colonne, en éluant tout d'abord au dichlorométhane pour éliminer le composé **5c** (produit de départ), ensuite nous avons utilisé un mélange de CH₂Cl₂/MeOH(2/1), le composé cible est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un faible rendement. Le tableau 3 récapitule les caractéristiques de **M₁₃**

Tableau 3 : Caractéristiques physiques et rendement du **M₁₃**

	Aspect	Rdt(%)	T_f(°C)
 <p>M₁₃</p>	Poudre marron	30%	123

3- Synthèse de TTF-Phen à lien insaturé :

L'analyse rétrosynthétique (schéma 11) de ces molécules cibles, fait apparaître comme voie de synthèse possible une réaction classique de Wittig, une telle réaction peut être réalisée entre le sel de phosphonium du ligand aromatique azoté et la fonction aldéhyde introduite sur l'unité TTF.

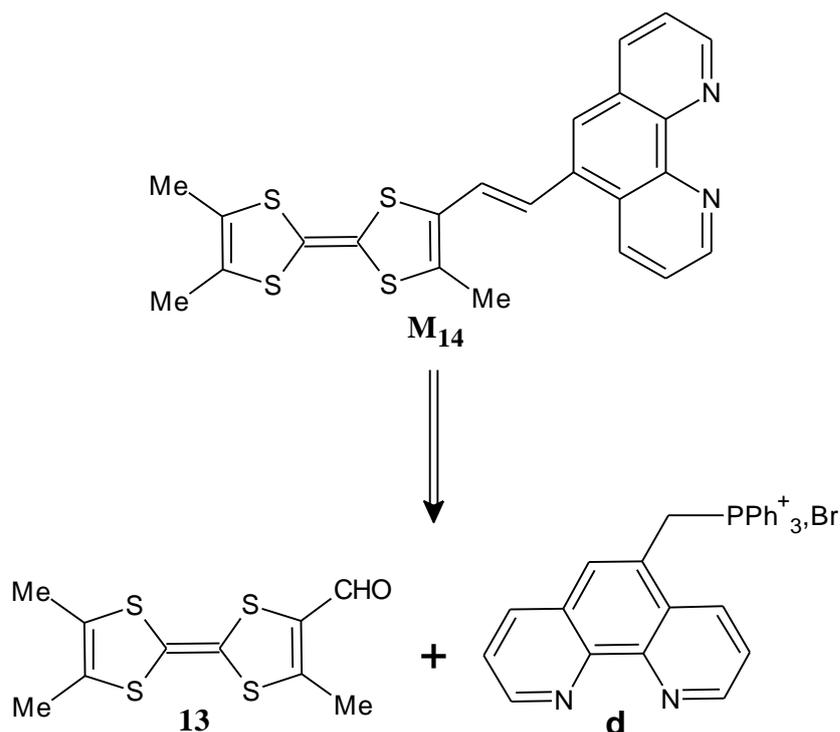
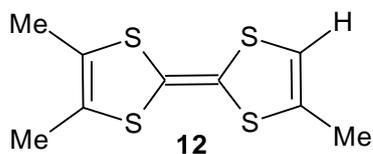


Schéma 11 : Rétro synthèse de composé M_{14}

4-1- Synthèse des précurseurs

4-1-1 Synthèse de TTFformyl13 :

Le dérivé **13** (TTFporteur de fonction aldéhyde) est préparé par une stratégie très connue dans la littérature, et qui repose sur la formylation de Triméthyl-TTF**12**, en utilisant LDA et le N-methylformanilide.



a) Synthèse du triméthyl TTF composé **12** :

Disposant du sel d'iminium (**e**) d'une part et du phosphonate (**f**) d'autre part, la réaction du Wittig-Horner a été réalisée (Schéma 12).

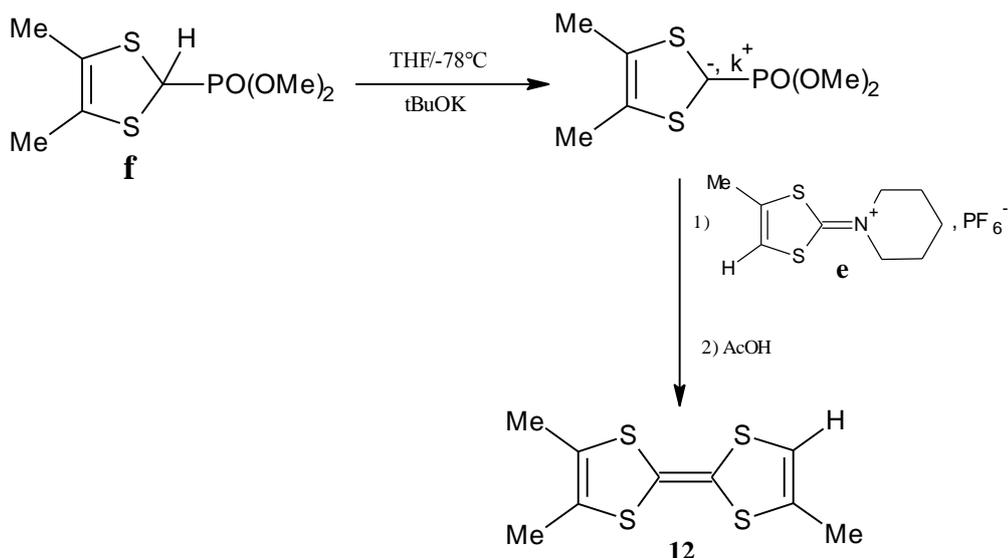


Schéma 12 : Synthèse de triméthyl TTF

La déprotonation du phosphonate (**f**) est effectuée à -78°C avec le tert-butoxide de potassium qui génère un carbanion stabilisé, celui-ci réagit sur le sel d'imminium (**e**) pour donner le TriMeTTF après acidification⁷¹. La purification effectuée par chromatographie sur colonne de silice suivie d'une recristallisation dans l'acétonitrile, conduit au TriMeTTF pur avec un rendement de 60%.

b) Formylation de triméthyl TTF

Suivant la méthodologie développée par Garin et al⁷², le composé **13**, précurseur de **M14**, est préparé par formylation du Triméthyltétrathiafulvalène (schéma 13).

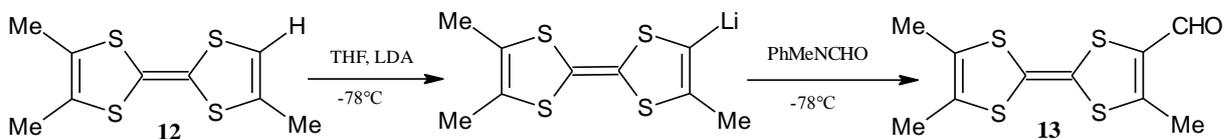
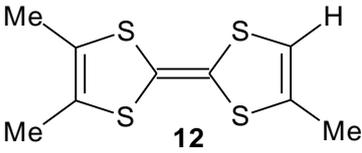
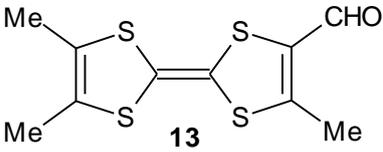


Schéma 13 : Synthèse de formyle TTF **13**

Cette stratégie débute par la lithiation de TriMeTTF **12** à l'aide du LDA à -78°C . Le composé lithié obtenu est directement converti au formyl-triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF-CHO) par action de N-méthyl-N-phénylformamide suivi d'une acidification par l'acide chlorhydrique dilué, conduit après purification et élimination des produits de départ par chromatographie sur colonne de silice, au composé monoformylé avec un rendement de 47%.

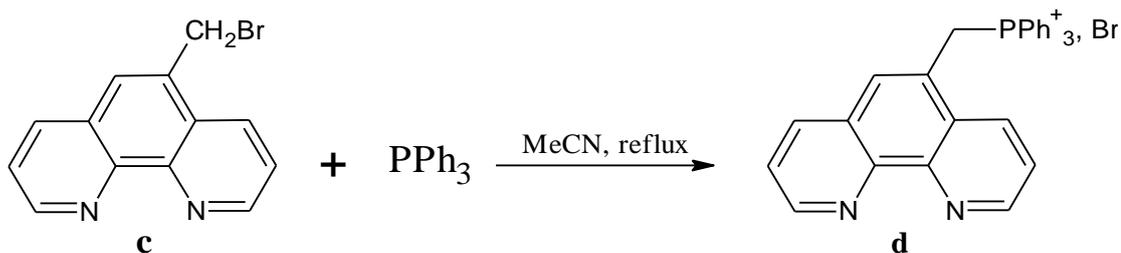
Les caractéristiques physiques et rendements des composés **12** et **13** sont rassemblés dans le tableau 4

Tableau 4 : Caractéristiques des composés **12** et **13**

	Aspect	Rdt(%)	T _f (°C)
 <p style="text-align: center;">12</p>	Aiguilles orange	60%	103
 <p style="text-align: center;">13</p>	Poudre rouge foncée	47%	217

4-1-2- Synthèse de sel de phosphonium du ligandphenantrolique **d** :

Le sel de phosphonium de 1,10-phenantroline est obtenu par action de triphénylphosphine sur le composé (**c**) dans l'acétonitrile porté à reflux pendant 24h. Le sel est ensuite précipité par addition d'éther puis isolé par filtration avec un rendement de 82%. Schéma 14



*Schéma 14 : Synthèse de composé **d***

4-2- Synthèse du **M₁₄**

Le nouveau composé **M₁₄** est obtenu comme il est montré dans le Schéma 15, en réalisant une réaction de Wittig entre le sel de phosphonium de 1,10-phenantroline et le formyl-triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF-CHO) **13**.

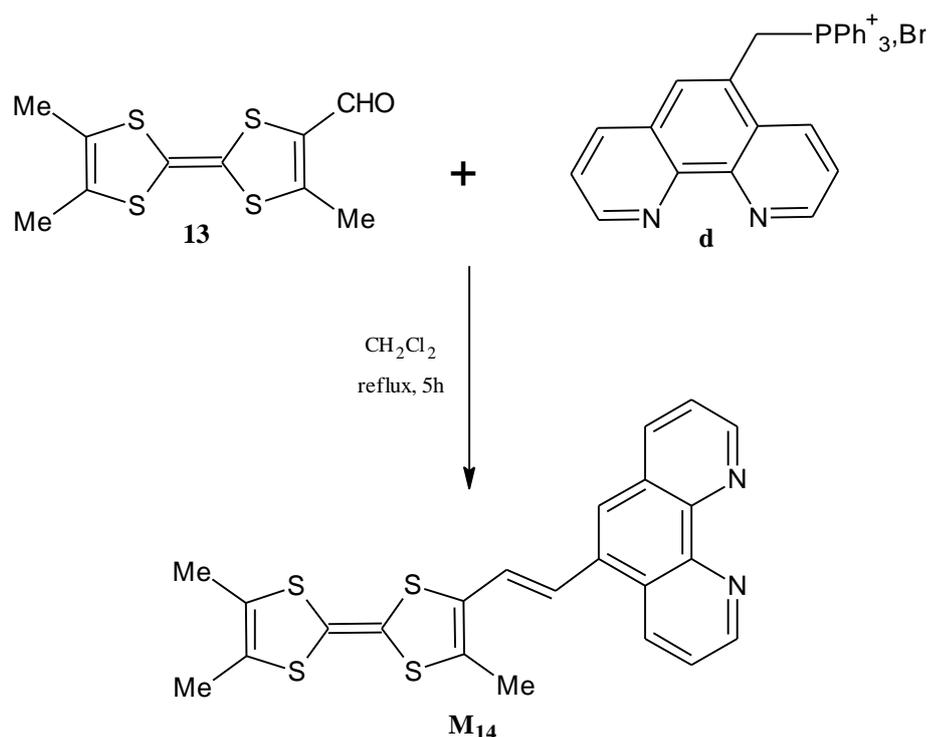


Schéma15 : Synthèse de composé **M₁₄**

La réaction est effectuée en présence de triéthylamine, le dérivé TTF désiré se précipite dans le milieu réactionnel après 5h d'agitation à reflux. Le précipité est ensuite filtré sous vide et séché, le composé désiré est obtenu sous forme d'une poudre orange foncée, avec un rendement de 47%.

Là encore, nous nous sommes heurtés au même problème que pour le composé **M₁₂**, l'insolubilité de ce composé dans la plupart des solvants usuels a restreint notre étude. Pour contourner ce problème, nous avons envisagé d'introduire une autre substitution sur l'unité TTF afin d'améliorer sa solubilité. Les groupes alkyles à chaîne longue permettent une meilleure solubilité, nous avons donc choisi d'insérer le fragment (-SPent), ce qui nécessite plusieurs étapes de synthèse.

4-3- Synthèse de formyle TTF **17**

L'obtention de formyl TTF substitué par les groupes thiopentyles, est réalisée par une stratégie de synthèse bien distincte de la précédente, le schéma rétrosynthétique présenté ci-dessus illustre bien cette stratégie

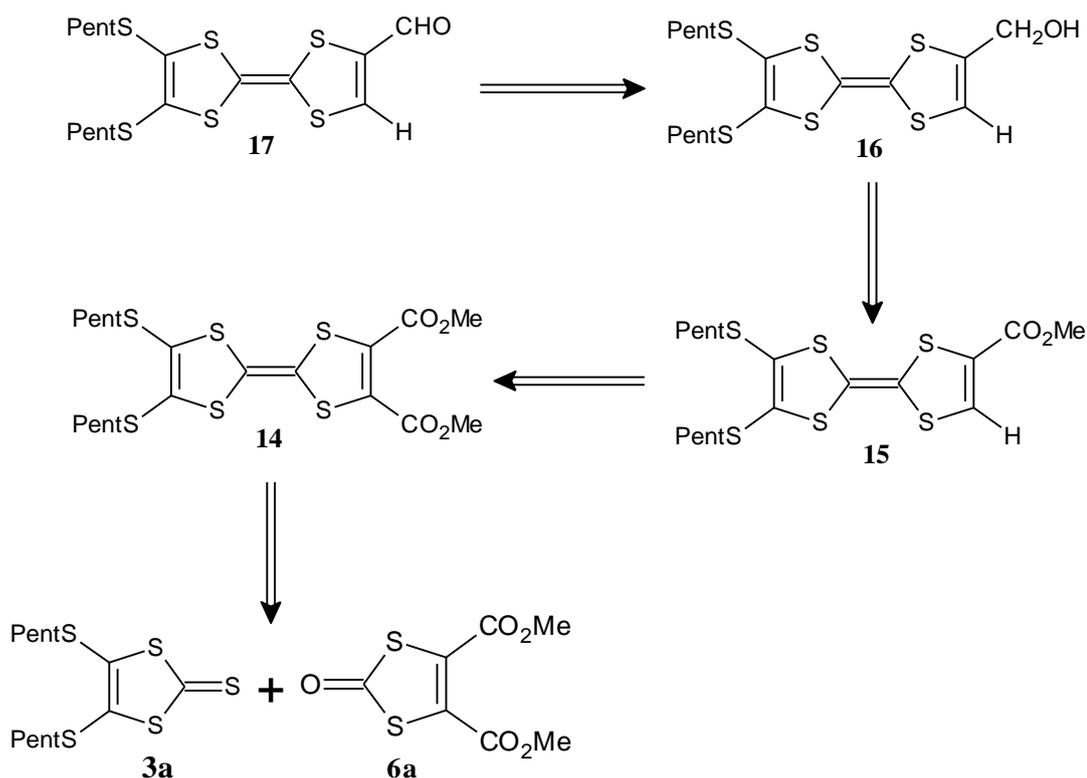


Schéma 16 : Retro synthèse de formyle TTF 17

4-3-1- Synthèse des précurseurs

a) Synthèse de composé 3a

La synthèse de **3a** nécessite la préparation préalable du bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio) zincate de tétrabutylammonium **1** (la synthèse de ce complexe de zinc est décrite précédemment dans le chapitre 2). La thione **3a** est alors préparée en une étape par alkylation du zincate par un excès d'iodopentane dans l'acétonitrile. **Schéma 17**

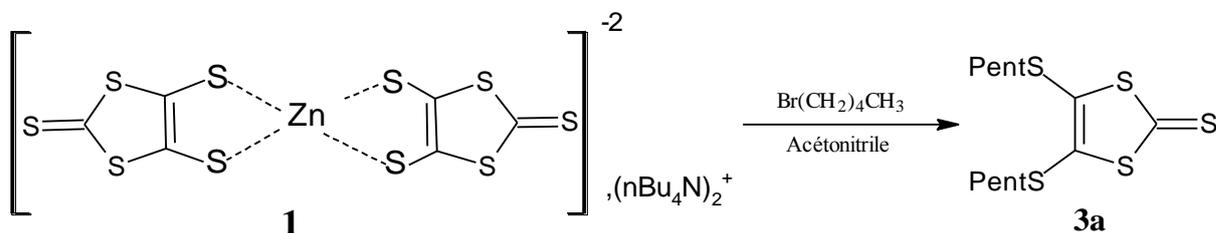


Schéma 17 : Synthèse de composé 3a

b) Synthèse de composé **6a** :

Le composé **6** est transformé en son analogue oxygéné **6a**, suivant une réaction de transchalcogénéation par action d'acétate mercurique dans un mélange dichlorométhane/acide acétique. **Schéma 18**

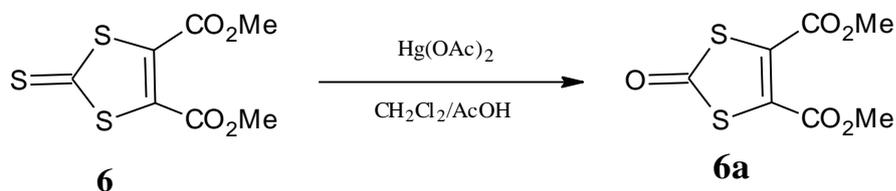


Schéma 18 : Synthèse de composé **6a**

c) Synthèse de TTF-diester

La stratégie envisagée pour atteindre le TTF-diester, repose sur une réaction decouplage dissymétrique entre le composé **6a** portant le groupe ester, et la 4,5-dipentylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione **3a**. **Schéma 19**

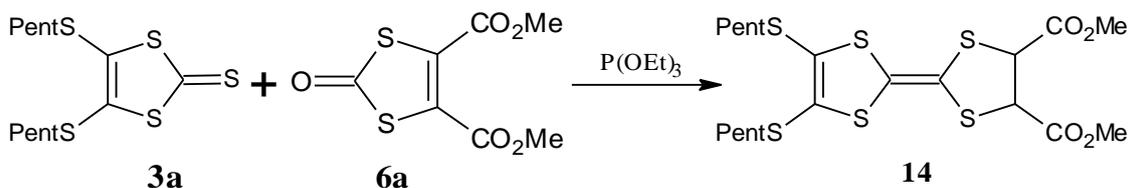


Schéma 19 : Synthèse de composé **14**

Le couplage dissymétrique, est réalisé dans le phosphite de triéthyle à chaud et, a conduit aux trois produits de couplage dont celui d'hétérocouplage qui nous intéresse le composé **14** (TTF-diester), ce dernier est obtenu après une séparation par chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 53%. Ce rendement s'avère raisonnable et très bon pour un couplage dissymétrique si l'on considère qu'il est en compétition avec les couplages symétriques des réactifs de départ sur eux-mêmes.

4-3-2- Transformations fonctionnelles et l'obtention de formyl TTF **17**

La monodécarboxyméthylation sélective du TTF diester est réalisée par un contrôle précis de la température en présence de LiBr, le TTF mono ester est obtenu avec un rendement de 92%. Le schéma 20 illustre cette stratégie de synthèse.

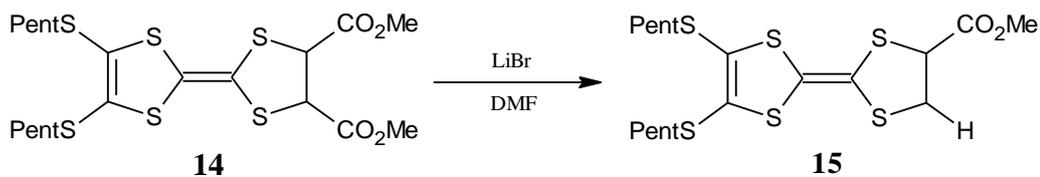


Schéma 20 : Synthèse de composé 15

Le monoester **15** est alors engagé dans différentes réactions de transformation fonctionnelle comme il est montré dans le schéma 21.

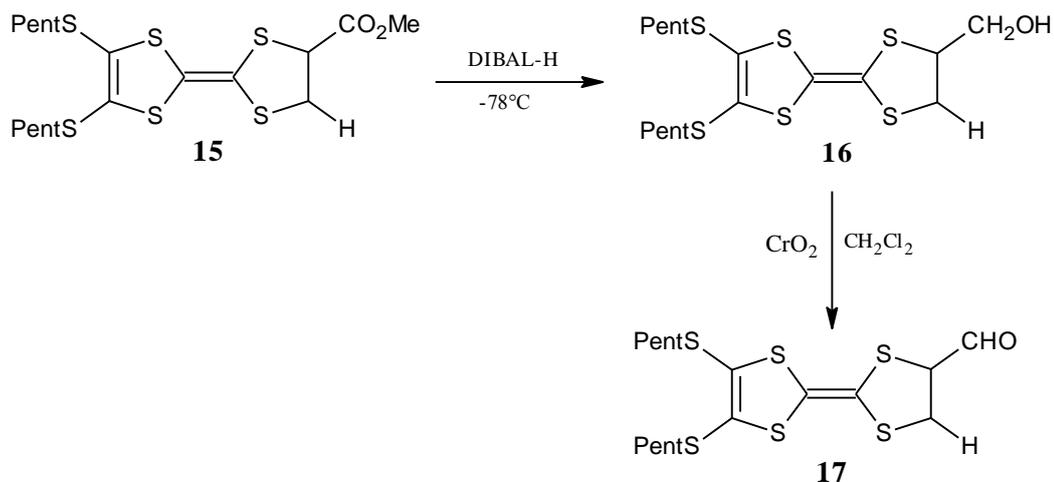
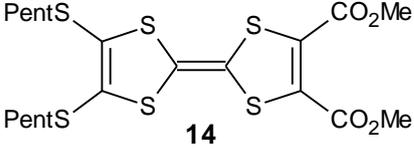
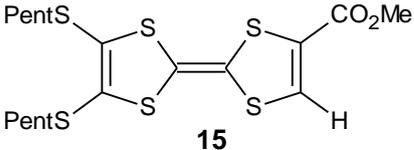
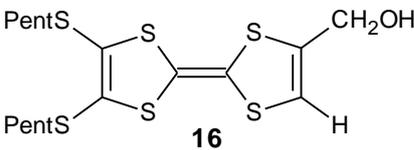
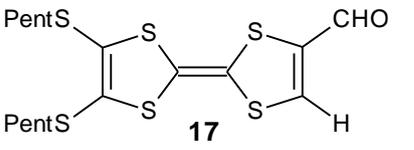


Schéma 21 : Synthèse de formyl TTF 17

La réduction en alcool **16** est réalisée avec un meilleur rendement (78%) par action de DIBAL-H à -78°C . Le composé aldéhyde **17** est également accessible avec un rendement de 63% tout à fait satisfaisant par oxydation du monoalcool **16** en utilisant le Magtrieve (CrO_2) comme réactif d'oxydation⁷³. Cette réaction appliquée en série TTF est particulièrement efficace en raison d'une purification aisée du TTF-monoaldéhyde. Le tableau 5, rassemble les caractéristiques des précurseurs **14**, **15**, **16**, et **17**.

Tableau 5 : Caractéristiques des composés **14**, **15**, **16**, et **17**

composés	Aspect	Rdt(%)	T _f (°C)
 <p>14</p>	Huile rouge foncée	53%	/
 <p>15</p>	Huile rouge	92%	/
 <p>16</p>	Cristaux orange	78%	32
 <p>17</p>	Poudre rouge foncée	63%	44

4-4- Synthèse de composé **M15**

Toujours en partant du sel de phosphonium de 1,10-phenantroline **d**, nous avons pu réaliser une réaction de Wittig avec l'aldéhyde **17**, celle-ci est présentée dans le schéma 22.

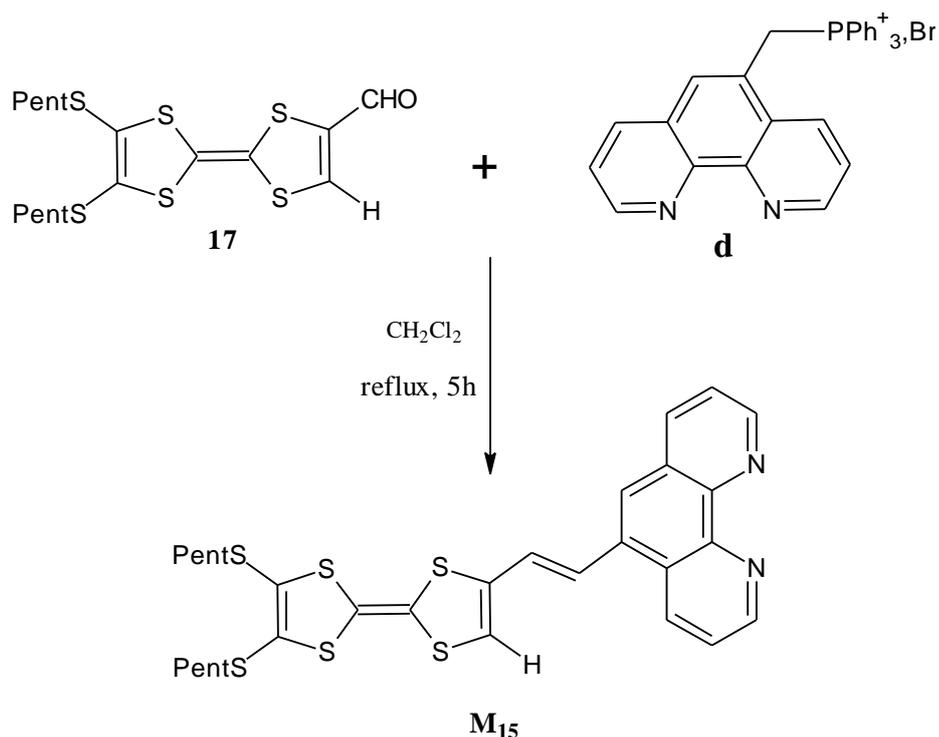


Schéma 22 : Synthèse de composé **M₁₅**

La réaction est maintenue à reflux pendant 5 heures en présence de triéthylamine. Le TTF désiré se précipite dans le milieu réactionnel. Le précipité est ensuite filtré sous vide et séché, le composé **M₁₂** est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 40%. Les caractéristiques physiques des composés **M₁₄** et **M₁₅** sont rassemblées dans le tableau 6

Tableau 6 : Caractéristiques des composés **M₁₄** et **M₁₅**

	Aspect	Rdt(%)	T _f (°C)
<p style="text-align: center;">M₁₄</p>	Poudre marron	30%	220
<p style="text-align: center;">M₁₅</p>	Poudre orange	40%	222

5- Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des composés **M₁₂**, **M₁₃**, **M₁₄**, et **M₁₅**

5-1- Propriétés spectroscopiques

RMN ¹H

Les spectres RMN ¹H des composés **M₁₃** et **M₁₅**, ont montré la présence des protons correspondant au groupement phénantroline entre 7 et 9 ppm, la figure 2 montre une partie de spectre RMN ¹H du composé **M₁₃**, enregistré dans le CDCl₃.

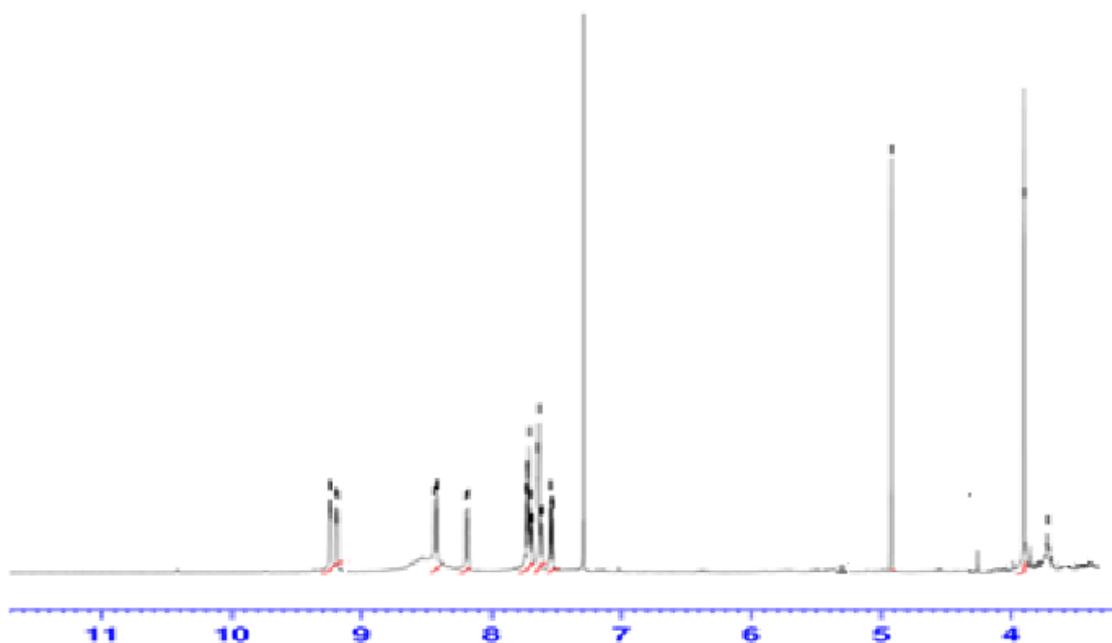


Figure 2 : Spectre RMN ¹H du composé **M₁₃**

UV-Visible :

Les propriétés spectroscopiques des composés **M₁₂**, **M₁₃**, **M₁₄**, et **M₁₅** ont été évaluées par spectroscopie UV Visible dans le dichlorométhane, pour chacune des molécules le spectre d'absorption UV-Visible présente une bande d'absorption intense dans l'UV associée probablement aux transitions $\pi-\pi^*$. De plus, une bande moins intense dans la région du visible a été observée et correspond à un transfert de charge intramoléculaire ITC de l'unité TTF vers la phénantroline qui agit comme accepteur (figure 3 et 4). A noter que cette bande de transfert de charge est absente dans le spectre de composé **M₁₃** cela est dû à la présence du groupement thiométhylène (-S-CH₂-) qui empêche le transfert électronique.

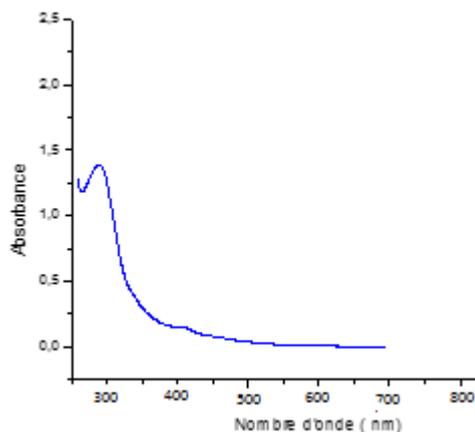
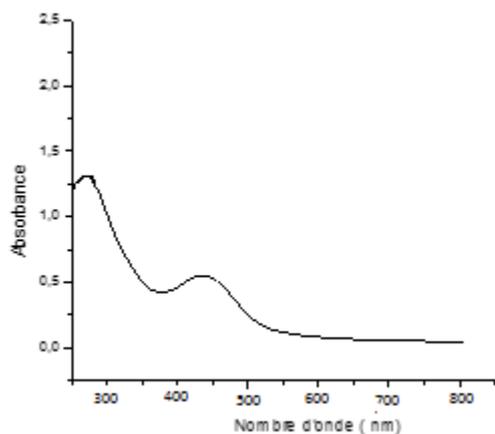


Figure 3: Spectre UV de composé **M₁₄** **Figure 4:** Spectre UV de composé **M₁₃**

5-2- Propriétés électrochimiques

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées en utilisant les conditions suivantes :

- **Solvant :** CH₂Cl₂.
- **Electrolyte support:** nBu₄PF₆ (0,1M).
- **Electrode de travail et contre électrode :** en platine.
- **Electrode de référence :** ECS.
- **Vitesse de balayage :** 100 mVs⁻¹.

Nous avons tous d'abord enregistré le voltammogramme de dérivé phénantroline, ce dernier présente une vague d'oxydation non réversible à 0,784 V (figure 5).

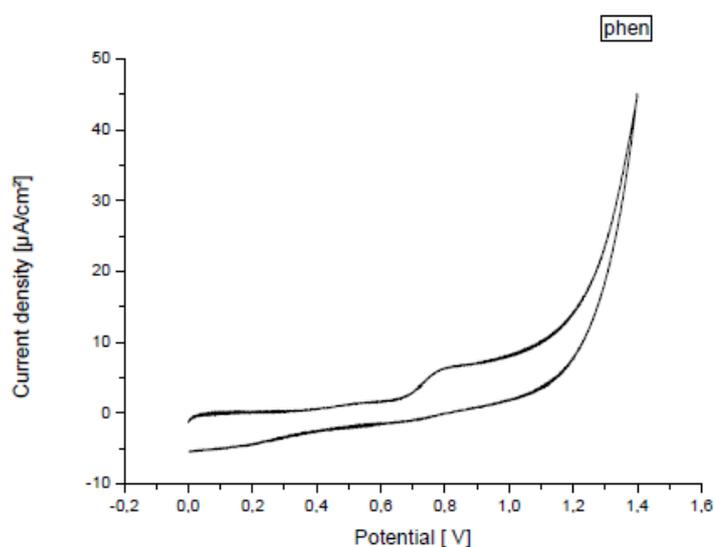


Figure 5 : Voltammogramme de dérivé de phénantroline

Ensuite, nous avons réalisé l'enregistrement des voltammogrammes de différents composés synthétisés **M12**, **M13**, **M14** et **M15** en utilisant toujours les mêmes conditions. De titre d'exemple le voltammogramme de composé **M13** est représenté dans la figure 6.

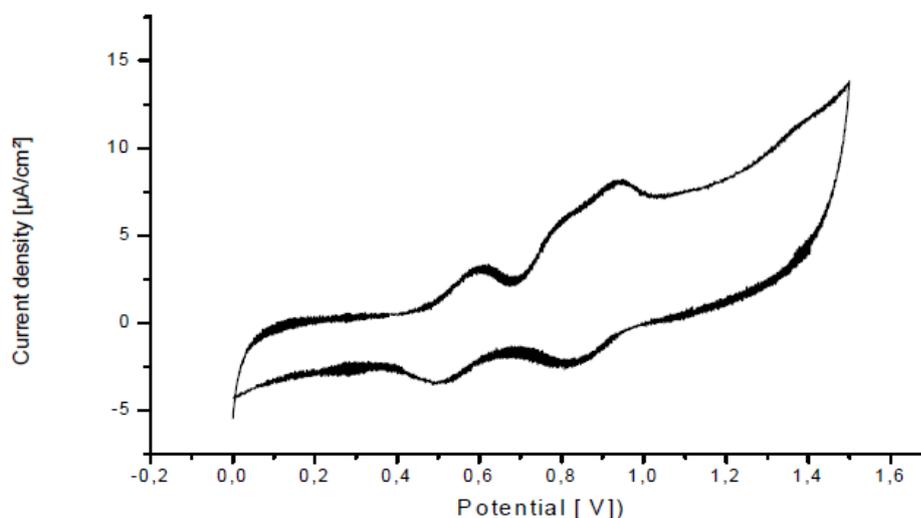
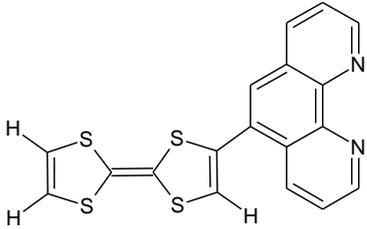
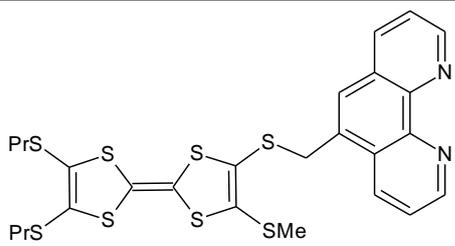
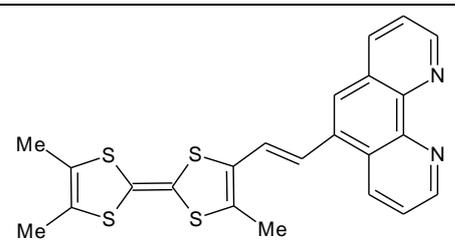
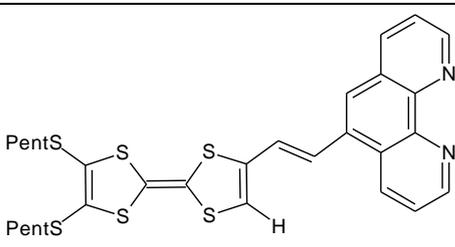
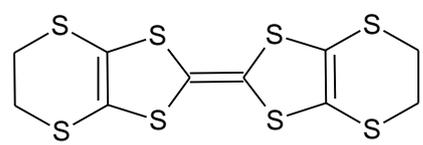


Figure 6 : Voltammogramme de composé **M13**

Le voltammogramme présente deux vagues d'oxydations réversibles caractéristiques du groupement TTF à 0.601 et 0.928 V. Une troisième vague d'oxydation ($E = 0.793$ V) non réversible est attribuée à l'oxydation de groupe phenantroline en radical-cation. Les potentiels correspondants de tous les composés sont reportés dans le tableau 7. A titre de comparaison sont également indiquées les valeurs des potentiels du BEDT-TTF déterminées dans les mêmes conditions expérimentales.

Tableau 7 : Potentiel d'oxydation des composés **M12**, **M13**, **M14** et **M15**

Composé	E ₁ (V)	E ₂ (V)	E ₃ (V)
 <p>M12</p>	0,473	0,780	0,889

 <p style="text-align: center;">M13</p>	0,601	0,793	0,928
 <p style="text-align: center;">M14</p>	0,590	0,800	0,940
 <p style="text-align: center;">M15</p>	0,575	0,798	0,813
 <p style="text-align: center;">BEDT-TTF</p>	0,618	1,004	/

Ces résultats électrochimiques confirment bien que, ces nouveaux composés synthétisés sont des dérivés de TTF lié au groupement phenantrolique. En conclusion, les valeurs des potentiels de nos molécules sont comparables avec celles du BEDT-TTF à l'origine de très nombreux sels conducteurs et supraconducteurs.

Chapitre IV

Elaboration et étude préliminaire des matériaux

1- Introduction

Les complexes de transfert de charge et les sels de cations radicaux des dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) constituent historiquement les premiers exemples de conducteurs moléculaires. Ces matériaux cristallins sont constitués de colonnes séparées, d'une part de donneurs- π partiellement oxydés empilés, et d'autre part d'accepteurs d'électrons ou de contre-ions négatifs X^- . C'est la migration des électrons le long des colonnes de donneurs dans un état de valence mixte qui confère les propriétés électroconductrices.

Depuis leur découverte au début des années 70, ces matériaux ont suscité un intérêt considérable, motivé notamment par les propriétés supraconductrices que présentent certains d'entre eux au-dessous d'une certaine température appelée température critique (T_c).

Dans ce chapitre consacré aux matériaux solides, nous décrivons la synthèse de complexes de transfert de charge et celles de sels d'ions radicaux obtenus à partir des précurseurs que nous avons évoqués dans les chapitres précédents. Nous présentons également les résultats préliminaires acquis dans les réactions de complexation des TTF à ligands aromatiques azotés par les sels de cuivre II.

2- Préparation et étude de complexes de transfert de charge

Les remarquables propriétés rédox du TTF sont dues, à la grande stabilité des espèces obtenues par oxydation. La grande facilité de ce synthon à céder un ou deux électrons lui vaut fréquemment l'appellation de « donneur » ; par opposition aux « accepteurs », molécules électrodéficientes qui peuvent aisément se réduire. L'accepteur qui historiquement a montré la meilleure compatibilité avec les propriétés rédox du TTF est sans conteste le TCNQ. Le transfert de charge est favorisé par la grande stabilité des formes chargées des deux espèces (caractère aromatique).

Nous avons choisi d'élaborer des complexes de transfert de charge (CTC) en associant nos donneurs- π avec l'accepteur TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) qui est à l'origine du premier métal organique **TTF-TCNQ**

2-1- Présentation du motif TCNQ

Le 7, 7, 8, 8-tétracyano-p-quinodiméthane ou plus simplement tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) est un bon accepteur d'électrons, par suite de la présence de groupements cyanure, et la possibilité de conjugaison des électrons du système π . Il se réduit facilement en radical anion

(TCNQ^{•-}) puis endianion (TCNQ²⁻). L'anion radical qui se forme par gain d'un premier électron stabilisé par résonance confère au noyau une structure aromatique⁷⁴(Schéma 1).

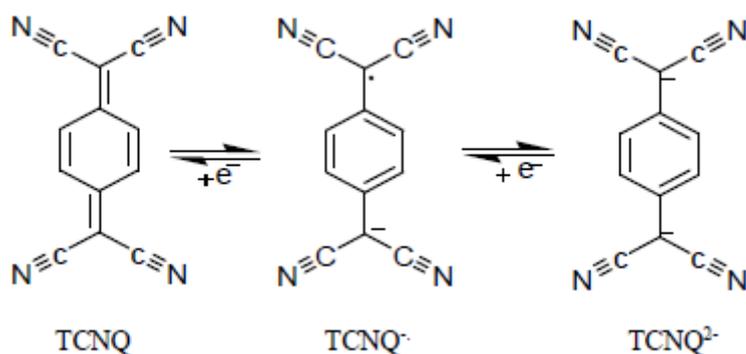


Schéma 1 : Les états de réduction du TCNQ

De plus, sur le plan structural, le TCNQ est un composé plan faiblement encombré, ce qui permet la formation d'empilements réguliers plan contre plan des molécules. Ce type d'arrangement facilite les recouvrements intermoléculaires des orbitales ce qui est favorable à la délocalisation électronique responsable de la conductivité des solides de type TTF-TCNQ résultants.

2-2- Méthode de préparation des CTC

La réaction de transfert de charge entre un donneur et un accepteur d'électrons a fait l'objet de plusieurs études expérimentales, plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées pour former des matériaux de type CTC, une telle réaction peut avoir lieu par la méthode directe d'oxydoréduction, la double décomposition, ou bien par broyage mécanique des deux réactants à l'état solide.

a) Synthèse directe

Cette première méthode, qui est la plus directe, est basée sur une réaction d'oxydoréduction, en solution, entre le donneur (réducteur) et l'accepteur (oxydant).



Les deux constituants en quantité équimoléculaire sont dissous séparément dans un même solvant porté à ébullition. Les deux solutions chaudes sont alors rapidement mélangées. Après refroidissement, le complexe formé apparaît sous forme de poudre ou plus rarement de

monocristaux. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'acétonitrile, le dichlorométhane, l'hexane, ou encore le diméthylformamide.

b) Double décomposition

Cette deuxième méthode repose sur le principe de double décomposition développé par Wudl⁷⁵ pour ce type de composé. Elle consiste à mettre en présence deux sels, l'un donneur, l'autre de l'accepteur. Ces deux espèces réagissent alors pour former deux nouvelles entités salines, plus stables que les premières, et dont l'une est précisément le complexe de transfert de charge désiré.



c) Réaction à l'état solide

On peut également, et notamment lorsque des problèmes sérieux de solubilité des espèces réagissantes apparaissent, réaliser la synthèse des complexes par broyage des deux constituants du système réunis dans un même mortier^{76, 77, 78}.

d) Cristallogenèse

Afin d'accroître les chances d'isoler les complexes sous forme de monocristaux, préférables aux poudres tant pour les mesures intrinsèques de conductivité que pour les études cristallographiques, on peut réaliser la cristallogenèse de ces complexes selon diverses techniques.

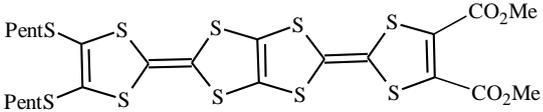
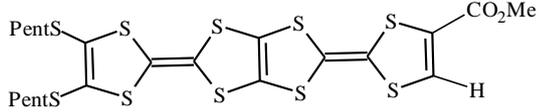
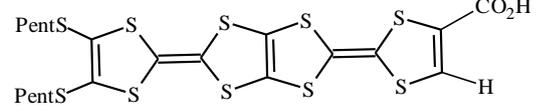
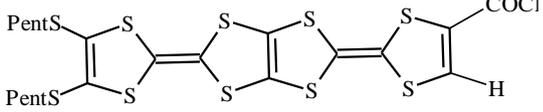
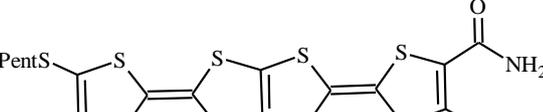
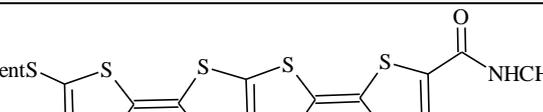
La méthode de diffusion lente du donneur en solution vers l'accepteur peut être mise en oeuvre à l'aide, par exemple, d'une cellule à trois compartiments horizontaux de mêmes volumes séparés par des verres frittés. Les solutions séparées du donneur d'une part, et de l'accepteur d'autre part, sont placées dans les compartiments latéraux de la cellule, la partie centrale de la cellule conduit, dans certains cas, à la formation d'échantillons monocristallins. D'autres techniques de cristallogenèse telle que l'évaporation lente d'une solution du complexe ou de son refroidissement contrôlé en étuve thermostatique peuvent également être envisagées.

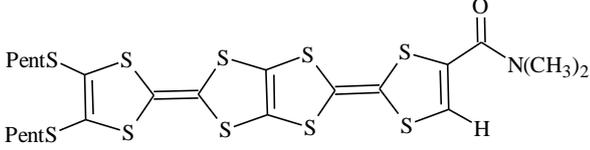
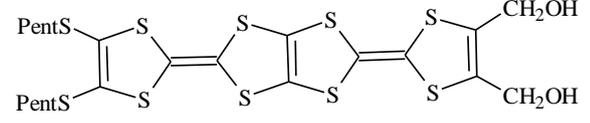
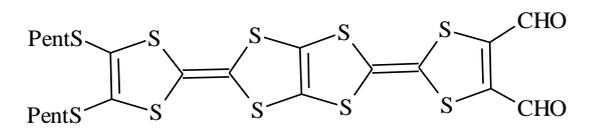
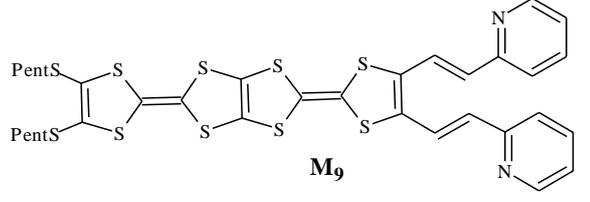
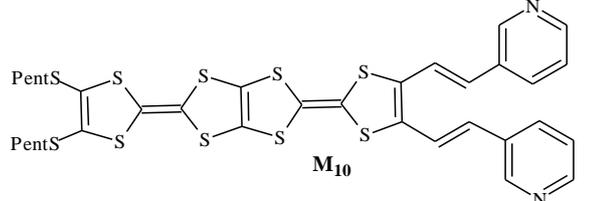
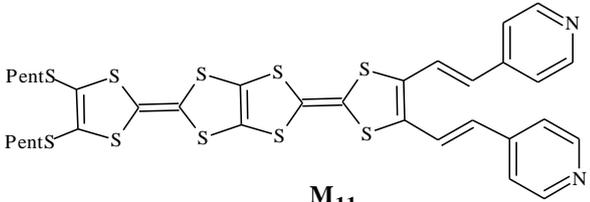
Nous avons choisi d'utiliser la méthode directe^{79, 80, 81} qui est basée sur une réaction d'oxydoréduction en solution entre le donneur (réducteur) et l'accepteur (oxydant). Dans ce cas, les deux constituants TTF et TCNQ en quantité équimoléculaire sont dissous séparément dans une solution à ébullition, puis les deux solutions chaudes sont alors rapidement mélangées.

2-3- Exposition des résultats

Après refroidissement lent de la solution résultante et évaporation lente du solvant, nous avons obtenu les résultats suivants

Tableau 1 : CTC obtenus avec le TCNQ

Donneur (TTP)	Aspect	T _f (°C)
 <p style="text-align: center;">8a</p>	Poudre noire	217
 <p style="text-align: center;">9</p>	Poudre verte	224
 <p style="text-align: center;">10</p>	Poudre orange	210
 <p style="text-align: center;">11</p>	Poudre rouge	238
 <p style="text-align: center;">M₁</p>	Poudre verte foncée	195
 <p style="text-align: center;">M₂</p>	Poudre noire	200

 <p style="text-align: center;">M₃</p>	<p style="text-align: center;">Poudre noire</p>	<p style="text-align: center;">219</p>
 <p style="text-align: center;">M₄</p>	<p style="text-align: center;">TTP-M₄ + TCNQ</p>	<p style="text-align: center;">/</p>
 <p style="text-align: center;">M₆</p>	<p style="text-align: center;">TTP-M₆ + TCNQ</p>	<p style="text-align: center;">/</p>
 <p style="text-align: center;">M₉</p>	<p style="text-align: center;">TTP-M₉ + TCNQ</p>	<p style="text-align: center;">/</p>
 <p style="text-align: center;">M₁₀</p>	<p style="text-align: center;">TTP-M₁₀ + TCNQ</p>	<p style="text-align: center;">/</p>
 <p style="text-align: center;">M₁₁</p>	<p style="text-align: center;">TTP-M₁₁ + TCNQ</p>	<p style="text-align: center;">/</p>

Nous avons dans certains cas, pu isoler un solide caractéristique de la formation du complexe attendu. On observe malheureusement, que les donneurs **M₄**, **M₆**, **M₉**, **M₁₀** et **M₁₁**

n'ont pas donné des résultats escomptés. Le TCNQ et le donneur sont, dans ces cas, chaque fois retrouvés intacts. Suite à cet échec, l'utilisation d'un oxydant plus fort que le TCNQ, pourrait donner des résultats plus meilleurs. Nous avons dans ce cas utilisé le 2, 3, 5,6-tetrafluoro-7, 7, 8,8-tetracyanoquinodimethane ou tout simplement **TCNQF₄** représenté dans le schéma 2

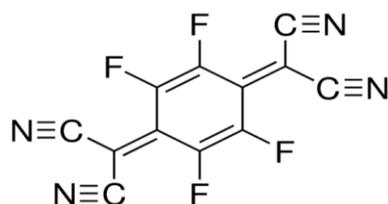


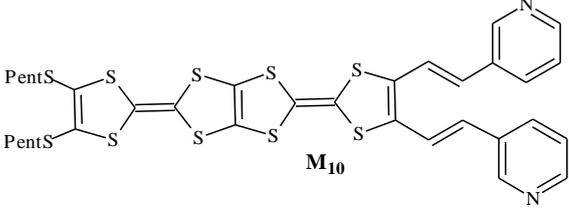
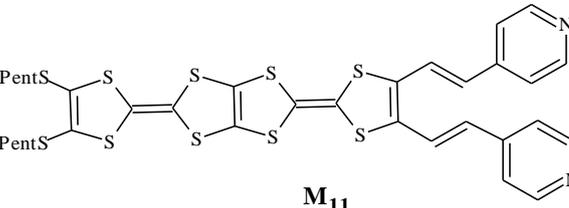
Schéma 2 : Formule développée de **TCNQF₄**

La molécule **TCNQF₄** est l'un des oxydants les plus utilisés et les plus efficaces en raison de sa forte capacité d'acceptation des électrons, ceci est grâce à la présence de quatre atomes de fluors qui exercent un fort effet électro attracteur.

Nous avons utilisé la même méthode que précédemment, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : CTC obtenus avec le **TCNQF₄**

Donneur (TTP)	Aspect	T_f (°C)
<p>M₄</p>	Poudre noire	215
<p>M₆</p>	Poudre orange	226
<p>M₉</p>	Poudre noire	234

 <p style="text-align: center;">M₁₀</p>	Poudre verte foncée	239
 <p style="text-align: center;">M₁₁</p>	Poudre verte	243

Dans ce cas, les TTP testés ont bien conduit aux complexes visés. On note malheureusement que tous les solides isolés sont sous forme des poudres, annihilant toute possibilité de résolution structurale.

3- Préparation des sels d'ions radicaux SIR

3-1- Méthode de préparation

Deux méthodes peuvent essentiellement être envisagées pour réaliser la synthèse des sels d'ions radicaux : la voie chimique et la voie électrochimique

a) Voie chimique

➤ Méthode directe

Elle a été utilisée pour synthétiser le sel conducteur (TMTTF)₂BF₄⁷⁵. Dans ce cas l'oxydation du donneur π est réalisée par l'eau oxygénée dans l'acétonitrile en présence d'acide tétrafluoroborique. La lente évaporation de la solution permet d'isoler le sel d'ion radical sous forme de cristaux. Cette technique mise au point par Wudl, a permis, d'élaborer par la suite toute une série des sels dérivés du TTF. En particulier, les perchlorates et nitrate qui peuvent être préparés en remplaçant l'acide tétrafluoroborique par l'acide perchlorique ou l'acide nitrique. L'inconvénient majeur que présente cette méthode directe est la limitation de la variété d'anions. De plus, les cristaux isolés ne sont pas toujours d'excellente qualité.

➤ Double-échange

A partir d'un sel présynthétisé par la méthode précédente, on peut réaliser dans l'acétonitrile bouillant une réaction de double-échange avec un sel d'ammonium quaternaire approprié comme l'illustre l'exemple reporté ci-dessous :



On peut ainsi accéder à une plus grande diversité de sels parmi lesquels on peut citer les bromures, hexafluorophosphate, iodure, thiocyanate, etc.

b) Voie électrochimique

C'est la méthode qui est maintenant la plus utilisée dans la mesure où elle permet d'obtenir plus souvent des cristaux d'excellente qualité⁸². Elle consiste à réaliser l'oxydation électrochimique du donneur π sur une électrode fixe (anode) en présence d'un sel d'ammonium quaternaire (électrolyte) qui fournit l'anion nécessaire.

Le montage comporte deux électrodes en platine qui sont placées dans une cellule électrochimique en forme de U dont les deux compartiments sont séparés par un verre fritté. Le courant qui traverse le circuit est de l'ordre de 1 à 10 microampères (Figure 1).

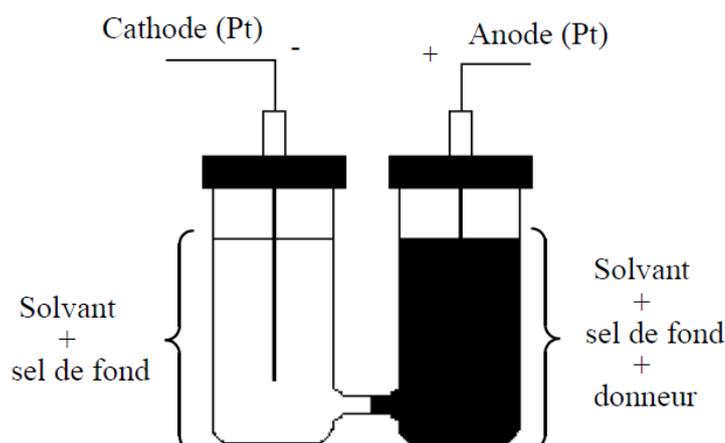


Figure 1 : Cellule d'électro-cristallisation.

Le temps d'oxydation de l'électrosynthèse dépend de l'intensité du courant imposé et de la quantité de donneur traité. Il est calculé en supposant l'obtention d'un sel de valence mixte de stœchiométrie D_2X .

$$t = \frac{1}{2} \cdot \frac{96500}{I} n \quad \text{avec} \quad \begin{cases} t = \text{temps d'oxydation (S)} \\ n = \text{nombre de moles de donneur} \\ I = \text{intensité du courant (A)} \end{cases}$$

Outre la pureté des produits engagés, plusieurs facteurs interviennent sur la qualité des cristaux obtenus : la nature de l'anion X^- , la nature du solvant, l'intensité de courant imposé et la température.

Pour la synthèse des sels d'ions radicaux de dérivés de TTP. Nous avons choisi la voie électrochimique à courant constant reconnue plus favorable à la formation de monocristaux indispensables pour une étude structurale et des mesures intrinsèques de conductivité.

Dans ce cas le donneur π est oxydé en solution sur une électrode fixe en présence d'un sel d'ammonium quaternaire qui fournit l'anion nécessaire

De légères modifications des conditions opératoires génèrent en général des sels de structure et de stœchiométries différentes présentant des propriétés physiques distinctes. Or il est pratiquement impossible de prévoir l'influence de ces paramètres sur la qualité des cristaux obtenus lors de l'électrocristallisation. En définitive seule l'expérience compte.

C'est pourquoi nous avons engagé les divers donneurs synthétisés dans de nombreux essais d'électrosynthèse en faisant varier les différents facteurs susceptibles d'influer sur la structure du matériau et de là sur ses propriétés.

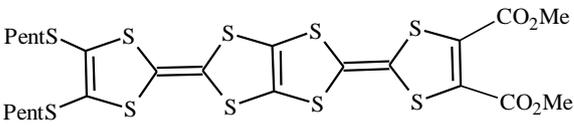
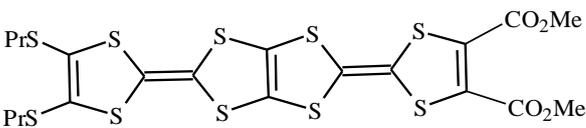
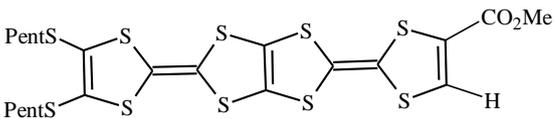
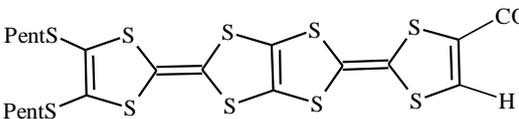
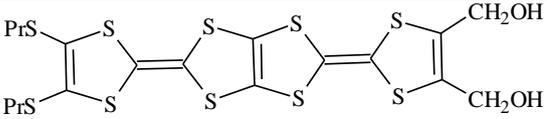
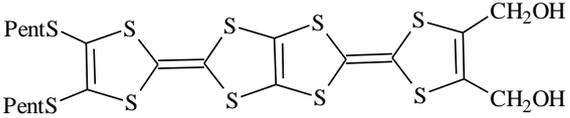
L'électrosynthèse des différents sels a été réalisée, à température ambiante, en utilisant 5 à 10 mg de donneur dans chaque expérience et en faisant varier :

- la nature du contre ions (géométrie et taille)
- la nature du solvant
- l'intensité de courant.

3-2- Exposé des résultats

Les différents résultats obtenus lors de la synthèse des sels d'ions radicaux à partir de nos donneurs TTP sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : SIR obtenus à partir de 8, 9, 10, M₄, M₅, et M₆

Donneurs	Anion	solvant	Résultats
 <p style="text-align: center;">8a</p>	PF ₆	THF	Pas de solide
	ClO ₄	THF	Poudre verte cristalline
 <p style="text-align: center;">8b</p>	PF ₆	THF	Pas de solide
	ClO ₄	THF	Poudre verte
 <p style="text-align: center;">9</p>	PF ₆	THF	Pas de solide
 <p style="text-align: center;">10</p>	PF ₆	THF	Pas de solide
 <p style="text-align: center;">M₅</p>	PF ₆	THF	Poudre verte cristalline
 <p style="text-align: center;">M₄</p>	AsF ₆	THF	Poudre verte
	PF ₆	THF	Poudre verte
	ClO ₄	THF	Poudre verte
	ReO ₄	THF	Poudre verte
	I ₃	THF	Pas de solide

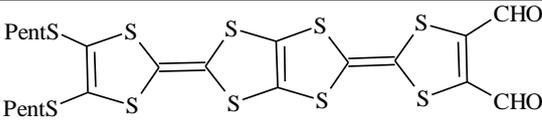
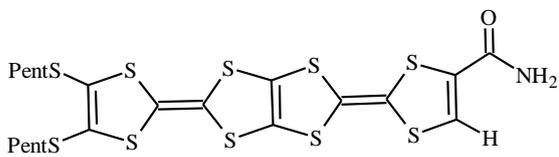
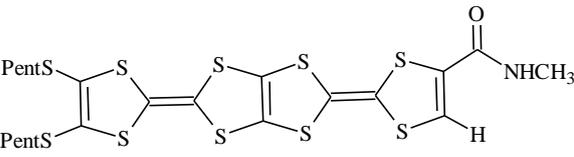
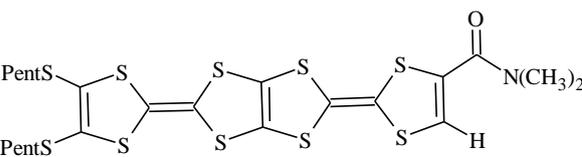
 <p>M_6</p>	PF_6	THF	Pas de solide
---	--------	-----	---------------

Tableau 4 : SIR obtenus à partir de M_1 , M_2 , et M_3

<i>Donneur</i>	<i>Anion</i>	<i>Solvant</i>	<i>Résultat</i>
 <p>M_1</p>	PF_6	THF	Poudre Verte
	ClO_4	THF	Poudre Verte
	AsF_6	THF	Poudre Verte
	ReO_4	THF	Poudre Verte
 <p>M_2</p>	PF_6	CH_2Cl_2	Faible dépôt autour du Pt
	ClO_4	THF	Faible dépôt autour du Pt
	AsF_6	THF	Poudre marron
	ReO_4	THF	Poudre marron
 <p>M_3</p>	PF_6	THF	Poudre noire
	ClO_4	THF	Poudre noire
	AsF_6	THF	Poudre noire
	ReO_4	THF	Poudre noire

Comme on le constate, la majorité des tentatives d'oxydation de ces donneurs a mené à la formation de sels sous forme de poudres et lorsque des cristaux ont pu être isolés leur qualité s'est révélée insuffisante pour permettre une étude cristallographique.

L'examen des résultats obtenus montre clairement l'influence des divers paramètres cités plus haut sur la formation du sel et la qualité de l'échantillon isolé.

En effet on note :

- ☞ Que la nature de l'anion joue un rôle puisque les sels ReO_4 , AsF_6 , PF_6 , ClO_4 avec M_4 sont bien isolés alors que dans l'anion I_3 ne l'est pas.

- ☞ Que la nature du solvant joue aussi un rôle, puisque ces donneurs sont bien solubles dans THF par contre avec d'autres solvants on a constaté une mauvaise solubilité.
- ☞ Les échecs observés avec quelques anions sont dus probablement à la géométrie de donneur et l'anion.

4-Complexes de coordination avec les métaux de transition

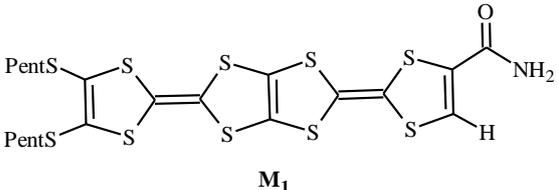
Comme indiqué en introduction de ce manuscrit, l'association de groupement azoté et d'unité tétrathiafulvalène est une stratégie prometteuse pour la conception de systèmes moléculaires multifonctionnels. Ces derniers se démarquent des autres types de matériaux par leur capacité d'associer plusieurs propriétés physiques notons par exemple la conductivité et le magnétisme.

Avec l'utilisation de nos donneurs synthétisés dérivés de tétrathiafulvalène et tétrathiapentalène, nous avons voulu élaborer de nouveaux matériaux associant plusieurs propriétés physiques. Dans ce cas, nous avons sélectionné les dérivés de TTF et TTP porteurs des groupements azoté (amide, pyridine et phenantroline). Ceci à cause de la capacité des unités TTF à donner des sels conducteurs et à celle des ligands azotés de se coordiner avec les métaux de transition paramagnétiques.

Pour réaliser ces réactions d'oxydation-complexation à partir de nos donneurs, nous avons utilisé comme sels de cuivre, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ces sels avaient été employés dans la littérature dans des réactions d'oxydation et de complexation.

La synthèse de ces complexes, est réalisée en milieu acétonitrile et dichlorométhane. Les différents résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 5 et 6

Tableau 5 : Complexes obtenus avec les TTP

TTP synthétisés	Sel de cuivre hydraté	Solvant	Résultats
 <p style="text-align: center;">M_1</p>	$\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron noirâtre

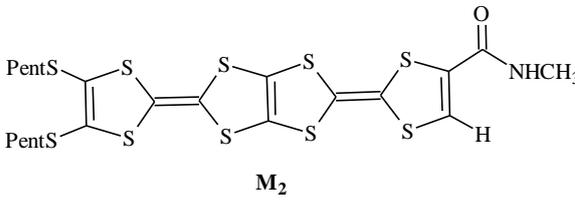
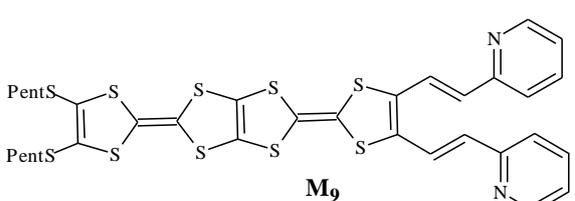
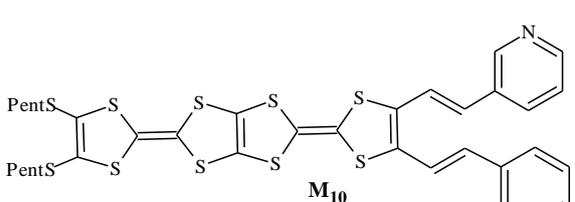
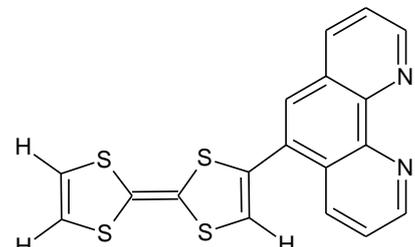
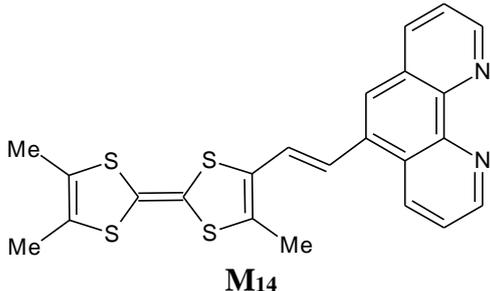
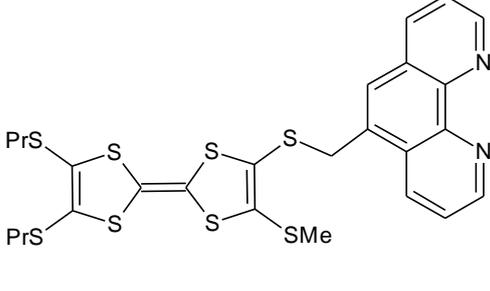
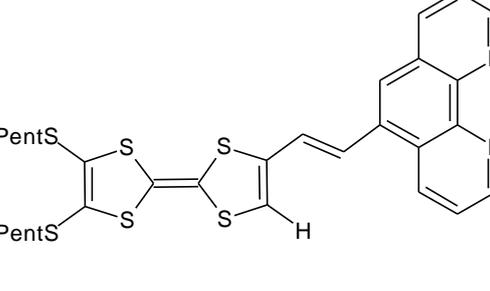
 <p style="text-align: center;">M₂</p>	$\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron noirâtre
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CHCl_3 MeCN	Poudre marron
	$\text{CuNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron foncé
	$\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	M ₂ ⁺ $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 <p style="text-align: center;">M₉</p>	$\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron
 <p style="text-align: center;">M₁₀</p>	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron
	$\text{CuNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre Verte
	$\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron

Tableau 6 : Complexes obtenus avec les TTF-phenantroline

TTF-phenantroline	Sel de cuivre hydraté	Solvant	Résultats
 <p style="text-align: center;">M₁₂</p>	$\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre noire
	$\text{CuNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 éq	CH_2Cl_2 MeCN	Poudre marron foncée

 <p style="text-align: center;">M14</p>	Cu(hfac) ₂ .2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ MeCN	Aiguilles noires
	CuCl ₂ .2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ MeCN	Poudre noire
 <p style="text-align: center;">M13</p>	CuCl ₂ . 2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ MeCN	Poudre noire
	Cu(hfac) ₂ .2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ MeCN	Poudre noire
 <p style="text-align: center;">M15</p>	CuCl ₂ . 2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ MeCN	Poudre noire
	Cu(hfac) ₂ .2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ MeCN	Pas de précipité

De l'ensemble de ces résultats, il apparait clairement que, la majorité de nos molécules ont conduit à des sels à différentes morphologies. Nous avons souhaité d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour permettre une étude cristallographique, mais toutes les tentatives de recristallisations ont échoué.

5-Mesure de conductivité électrique à température ambiante

5-1-Méthode de mesure

La conductivité électrique σ d'un matériau peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{S.cm}^{-1} \text{ ou } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$$

Avec :

- ρ : résistivité en ($\Omega.\text{cm}$).

- **R** : résistance du matériau en (Ω)
- **L** : longueur de l'échantillon en (cm).
- **S** : aire de la section de l'échantillon en (cm^2).
- **I** : intensité de courant traversant l'échantillon en Ampère (A).
- **V** : tension mesurée aux bornes de l'échantillon en Volt (V).

Les meilleures conditions de mesure de la conductivité d'un matériau sont obtenues à partir d'échantillons monocristallins. Dans ce cas, la conductivité dépend de la direction du champ électrique par rapport aux axes du cristal. Généralement, l'axe de croissance du cristal, qui correspond à l'axe d'empilement des molécules, est celui de plus grande conductivité. Cependant, en absence d'échantillons monocristallins, les mesures sont effectuées sur des barreaux de poudre comprimée. On détermine alors une valeur moyenne de la conductivité du matériau. On note qu'un barreau de poudre compactée est généralement dix fois moins conducteur qu'un monocristal du même sel.

La mesure de la conductivité sur poudre compactée est réalisée à l'aide du montage schématisé sur la Figure 2 suivante :

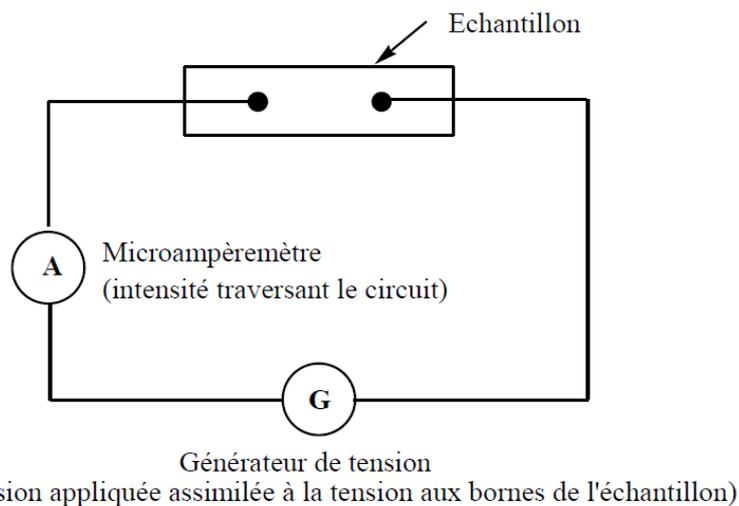


Figure 2 : Montage de la mesure à deux contacts de la conductivité d'un sel.

La valeur de la résistance de la pastille est obtenue à l'aide d'un appareil de mesure type multimètre. Les mesures sont effectuées pour des pressions de plus en plus importantes exercées sur la pastille de 1 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur. Le principe de cette technique est d'envoyer un courant I (de l'ordre de 10 mA) dans l'échantillon et de mesurer la différence de potentiel V entre les pointes. Le rapport V/I donne la résistance R de la poudre. La valeur de la résistance obtenue n'est qu'approximative car elle résulte de plusieurs contributions inter et intra granulaires. Toutefois, cette technique nous permet d'obtenir des

renseignements préliminaires et rapides sur l'ordre de grandeur de la conductivité du composé.

5-2-Conductivité des CTC

Les différents résultats de conductivités des CTC issus de TTP fonctionnalisés sont rassemblés dans les tableaux 7 et 8 ci-dessous :

Tableau 7 : Conductivité des CTC issus de TCNQ

Matériaux	Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)
8a-TCNQ	$0,46 \times 10^{-2}$
9-TCNQ	$0,76 \times 10^{-3}$
10-TCNQ	$0,27 \times 10^{-5}$
11-TCNQ	$0,57 \times 10^{-5}$
M ₁ -TCNQ	$0,37 \times 10^{-3}$
M ₂ -TCNQ	$0,10 \times 10^{-1}$
M ₃ -TCNQ	$0,42 \times 10^{-1}$

Tableau 8 : Conductivité des CTC issus de TCNQF₄

Matériaux	Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)
M ₄ -TCNQ	$0,57 \times 10^{-1}$
M ₆ -TCNQ	$0,62 \times 10^{-4}$
M ₉ -TCNQ	$0,13 \times 10^{-1}$
M ₁₀ -TCNQ	$0,24 \times 10^{-2}$
M ₁₁ -TCNQ	$0,76 \times 10^{-3}$

On constate que les CTC possèdent des valeurs de conductivité comprise entre 10^{-1} et 10^{-5} S.cm⁻¹, ce qui permet de les classer dans le domaine des semi-conducteurs. Un désordre structural ou une structure alternée est donc envisageable pour expliquer la faible conductivité de ces complexes.

5-3-Relations conductivité-taux de transfert de charge estimé par spectroscopie IR

C'est en comparant un grand nombre de sels par transfert de charge impliquant le TCNQ qu'on a pu mettre en évidence une relation linéaire entre la fréquence d'absorption des fonctions nitriles de l'accepteur TCNQ et le degré de transfert de charge ρ (charge portée par l'accepteur ou le donneur) figure 3.

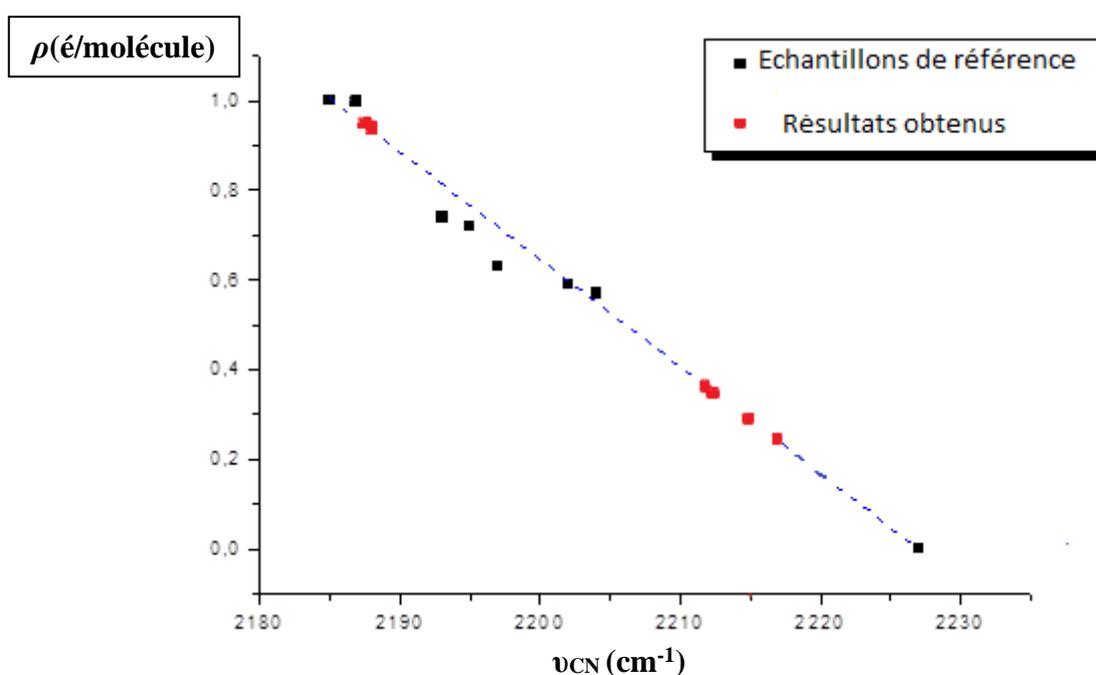


Figure 3 : Fréquence d'absorption ν_{CN} du TCNQ en fonction de transfert de charge

Les fréquences de vibration ν_{CN} et les taux de transfert de charge ρ des produits de références sont regroupés dans le tableau 9 ci-dessous

Tableau 9 : Valeurs de ν_{CN} et ρ des produits de références

composé	ν_{CN} (cm^{-1})	ρ (é/molécule)
TCNQ	2227	0
TMTSF-TCNQ	2204	0,57
TTF-TCNQ	2202	0,59
TSF-TCNQ	2197	0,63
HMTTF-TCNQ	2195	0,72
HMTSF-TCNQ	2193	0,74
TCNQ ⁻ , Na ⁺	2187	1,00
TCNQ ⁻ , K ⁺	2183	1,00

A partir des spectres IR des différents complexes préparés (CTC), nous avons pu déterminer les valeurs des fréquences d'allongement des groupements nitriles (ν_{CN}). Ces valeurs, reportées sur la droite tracée précédemment $\nu_{\text{CN}} = f(\rho)$, nous avons alors attribué à chaque matériau une valeur, approximative de taux de transfert de charge (ρ). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 10 ci-après :

Tableau 10 : Valeurs de taux de transfert de charge

complexe	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	ρ (é/molécule)
8a-TCNQ	2213	0,32
9-TCNQ	2215	0,27
10-TCNQ	2186	0,93
11-TCNQ	2185	0,95
M ₁ -TCNQ	2216	0,25
M ₂ -TCNQ	2212	0,34
M ₃ -TCNQ	2213	0,32

Les valeurs du degré de transfert de charge pour les matériaux [8a, 9 et M₁- M₃] - TCNQ sont de 0,25 à 0,34 e⁻ / molécule. Ces valeurs sont dans une gamme qui favoriserait un comportement métallique pour ces sels. Cependant, les valeurs de conductivité électriques, montrent que ces matériaux sont non-conducteurs. Un désordre structural ou à une structure alterné est donc envisageable pour expliquer la faible conductivité de ces complexes.

En ce qui concerne les matériaux 10-TCNQ et le 11-TCNQ ne présentent pas un degré de transfert de charge partielle. Ces valeurs ($\rho = 0,93-0,95$) sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celle du complexe isolant TCNQ⁻K⁺ ($\rho = 1$), les deux matériaux présentent les valeurs de conductivités les plus faibles parmi les CTC synthétisés $0,27 \times 10^{-5}$ et $0,57 \times 10^{-5}$ respectivement.

5-4-Conductivité des SIR

Les différentes valeurs de conductivités de quelques SIR, sont rassemblées dans le tableau 11 suivant :

Tableau 11 : Valeurs de conductivité des SIR

Matériaux (SIR)	Conductivité électrique σ (S.cm ⁻¹)
M ₁ -PF ₆	0,47.10 ⁻²
M ₁ -AsF ₆	0,466
M ₁ -ClO ₄	0,26.10 ⁻²
M ₂ -AsF ₆	0,622
M ₂ -ReO ₄	0,58.10 ⁻²
M ₃ -PF ₆	1,2.10 ⁻²
M ₃ -AsF ₆	0,30.10 ⁻²
M ₃ -ClO ₄	0,64.10 ⁻²
M ₃ -ReO ₄	0,27.10 ⁻²
M ₄ - AsF ₆	1,57.10 ⁻²
M ₄ -PF ₆	2,95.10 ⁻²
M ₄ -ClO ₄	0,29.10 ⁻²
M ₄ -ReO ₄	0,45.10 ⁻²

Les mesures de conductivité des échantillons ont été réalisées sur des poudres compactées. On constate que seuls les SIR **M₁-AsF₆** et **M₂-AsF₆** possèdent des conductivités de 0,46 et 0,62 S.cm⁻¹ respectivement, ce qui permet de les classer dans le domaine des conducteurs, les autres SIR sont à classer dans la catégorie des matériaux semi-conducteurs avec de conductivité de l'ordre de 10⁻²S.cm⁻¹.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspective

Ce travail de thèse de doctorat s'est développé sur la thématique de l'équipe 3 de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie et qui porte essentiellement sur le développement des molécules dérivées de tétrathiapentalène (TTP) précurseurs des matériaux moléculaires multifonctionnels.

L'objectif principal de ce travail résidait d'une part dans la synthèse des nouvelles molécules dérivées de tétrathiafulvalène (TTF) et tétrathiapentalène (TTP) fonctionnalisées, précurseurs des matériaux moléculaires, et d'autre part dans la conception de nouveaux matériaux à base des donneurs synthétisés.

Pour tenter d'atteindre ces objectifs, nous avons sélectionné puis synthétisé trois séries de molécules, dont les caractéristiques semblaient pouvoir permettre l'accès aux propriétés physiques visées dans les solides résultants.

Nous avons présenté dans le deuxième chapitre, la synthèse d'une série de dérivés de tétrathiapentalène contenant de différents groupes fonctionnels (acide, alcool, aldéhyde et amide) et riche en hétéroatome (S, O et N) schéma 1.

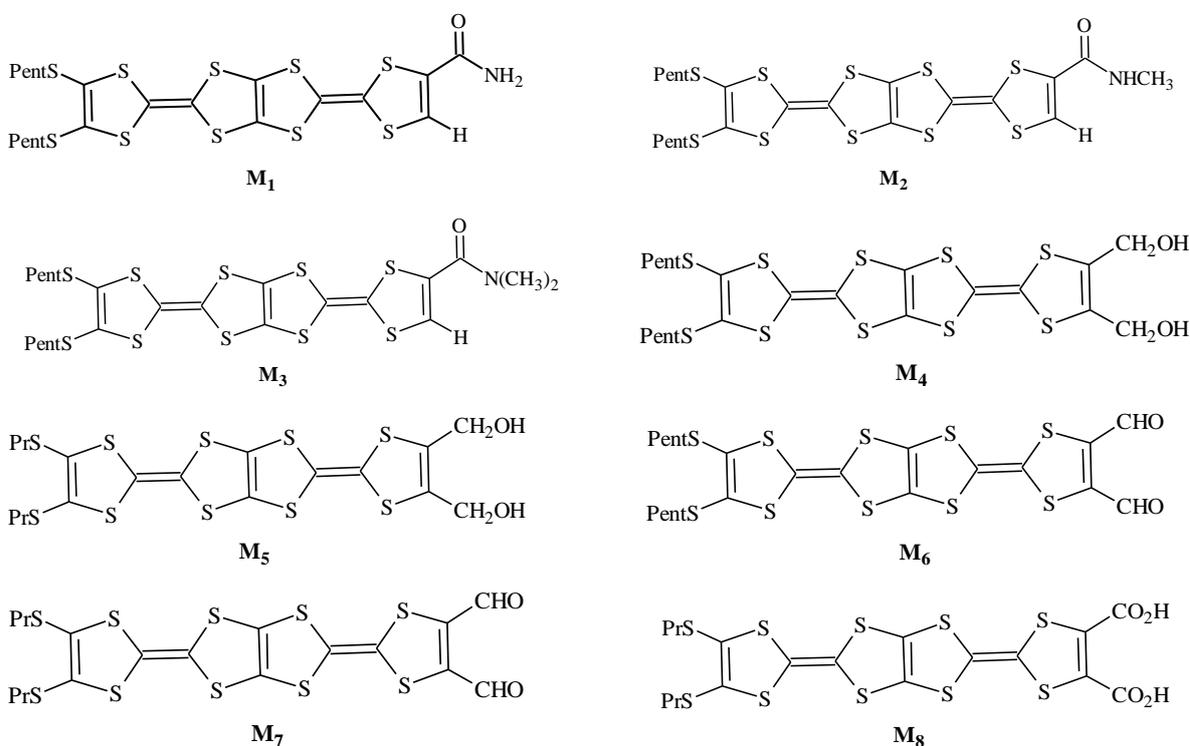


Schéma 1 : Molécules de Série 1

L'idée reposait sur la potentialité de ces molécules étendues à rigidifier le système conjugué à travers la multiplication des interactions s...s et le recouvrement orbitaire π -stacking. En outre ces molécules fonctionnalisées, par les différents fonctions amide, alcool, ester et acide, peuvent être le siège d'interactions faibles telles que les interactions de Wan der Waals et la liaison hydrogène. Dans la même ligne de recherche, et dans le but d'obtenir des matériaux moléculaires multifonctionnels, nous avons décrit dans la même partie, la synthèse d'une deuxième série de molécules dérivées de tétrathiapentalène porteuse des groupements pyrimidiques (schéma 2), en utilisant une réaction de Wittig impliquant le diformyle-tétrathiapentalène M5 et de différents ylures de phosphonium.

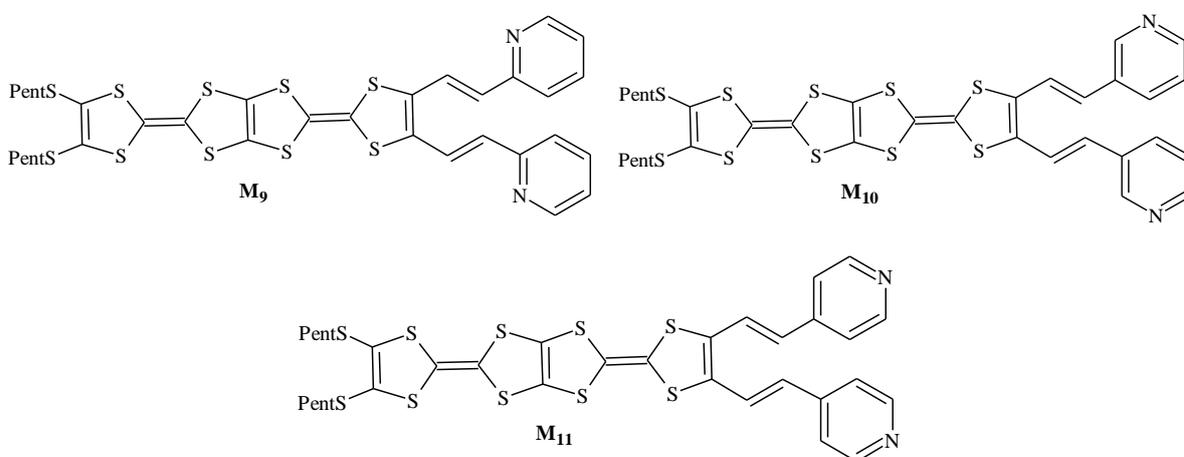


Schéma 2 : molécules de Série 2

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique a permis d'enregistrer des voltammogrammes présentant chacun quatre vagues d'oxydation réversibles. Ce type de voltammogramme est caractéristique de tétrathiapentalène et ses dérivés. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attracteurs et électro donneur des différentes fonctions introduites sur l'unité TTP. Cette étude a permis de montrer l'excellent caractère donneur- π de l'ensemble de ces composés laissant augurer l'accès à des matériaux résultants conducteurs.

Un deuxième sujet d'investigation s'inscrit dans la recherche de matériaux multifonctionnels. Ainsi, nous nous sommes proposé d'allier les propriétés électroniques du motif TTF aux propriétés paramagnétiques des métaux de transition en synthétisant une série de molécules dans laquelle le dérivé de tétrathiafulvalène est lié à la 1,10-phénantroline via de différents types d'espaceurs. La phénantroline (phen) est un ligand bien connu en chimie de coordination pour son aptitude à complexer des cations de métaux de transition, Ce type de

structure serait donc sans conteste les meilleurs candidats pour l'observation d'une synergie conductivité/magnétisme (schéma 3).

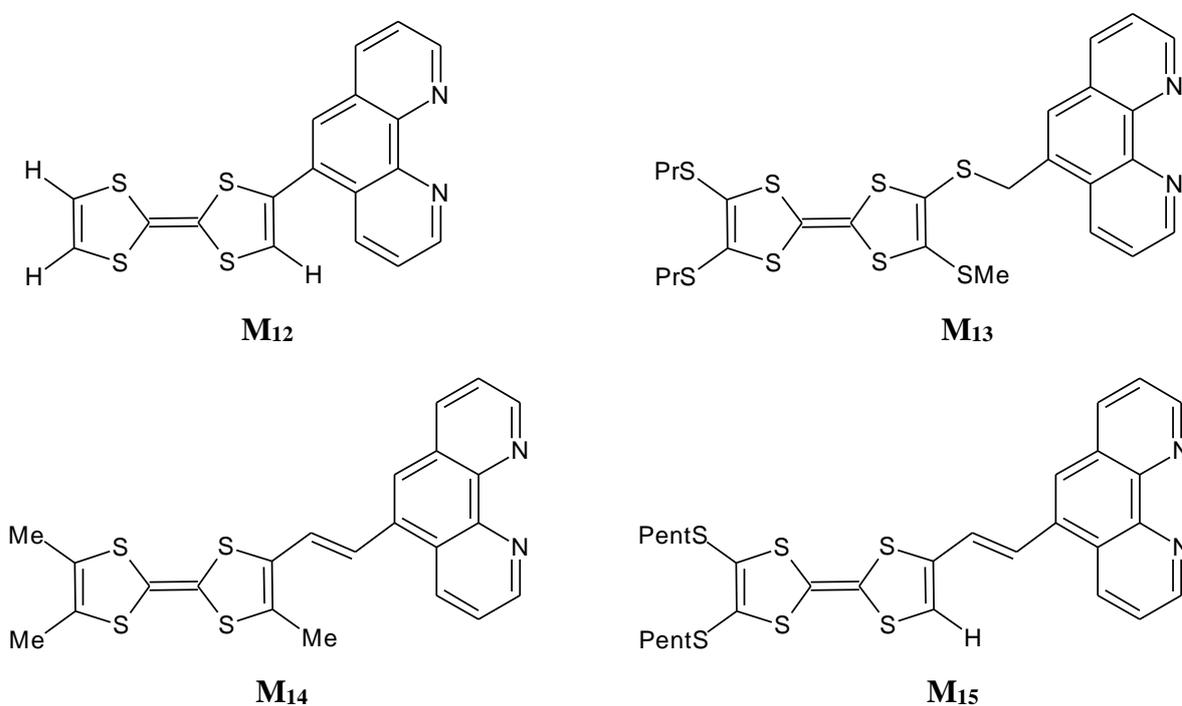


Schéma 3 : Molécules de série 3

Plusieurs stratégies de synthèse ont été utilisées pour l'obtention de ces molécules : couplage de Negishi, réaction de Wittig et réaction de déprotection / alkylation. Il est important de noter que malgré d'importants efforts de synthèse, les dérivés TTF-phenanthroline n'ont été obtenus que dans de faibles quantités.

Les résultats électrochimiques obtenus par voltamétrie cyclique confirment bien que, ces nouveaux composés synthétisés sont des dérivés de TTF lié au groupement phenantrolique, par la présence de deux vagues d'oxydations réversibles caractéristiques du groupement TTF et une troisième vague d'oxydation non réversible attribuée à l'oxydation de groupe phenanthroline en radical-cation.

La suite de cette étude passera d'abord par l'utilisation de ces nouveaux dérivés de TTF dans l'obtention de sels à transfert de charge (CTC). Dans un premier temps, nous avons présenté les complexes de transfert de charge préparés par association des précurseurs TTF avec le TCNQ. Nous avons dans certains cas, pu isoler un solide caractéristique de la formation du complexe attendu, les donneurs **M₄**, **M₆**, **M₉**, **M₁₀** et **M₁₁** n'ont pas donné des résultats escomptés. Il semble que dans ce cas le TCNQ n'est pas suffisamment oxydant pour induire

un transfert de charge avec ces TTP, suite à cet échec, nous avons utilisé un oxydant plus fort que le TCNQ, c'est le TCNQF₄. Dans ce cas, les TTP testés ont bien conduit aux complexes visés.

Ensuite, à partir de ces molécules cibles synthétisées, nous avons préparé par électrocristallisation à courant constant un grand nombre de sels d'ions radicaux en utilisant de différents anions. La majorité des tentatives d'oxydation de ces donneurs a mené à la formation de sels sous forme de poudres.

Enfin, les mesures de conductivité électrique à température ambiante de tous les matériaux obtenus, ont été réalisées sur poudre compactée. Les résultats montrent :

- que les SIRM₁-AsF₆ et M₂-AsF₆ présentent un caractère faiblement conducteur.
- que les autres SIR et CTC isolés sont dans l'ensemble semi-conducteurs ou isolants.

Evidemment, les résultats présentés dans cette thèse ne constituent qu'un début dans l'étude de cette famille de composés, qui continue au sein de notre groupe de recherche.

D'une part, l'obtention de cristaux de qualité permettant une étude structurale de ces matériaux reste un objectif crucial pour mieux comprendre les résultats des mesures de conductivité et pour mieux sélectionner les précurseurs à synthétiser. Concernant la complexation, des dérivés TTF à ligand phénantroline avec les métaux de transition, est en cours de réalisation. La caractérisation de quelques poudres isolées doit se réaliser, notamment par les mesures de susceptibilité magnétique d'autres métaux de transition pourront également être employés.

D'autre part, la sélection et la synthèse de nouvelles molécules offrent la possibilité de mieux contrôler la formation des sels hautement conducteurs, aussi des efforts en synthèse seront menés, afin d'améliorer les rendements, notamment pour les TTF porteurs de groupement phénantrolique.

Partie expérimentale

Techniques d'analyse

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker WP 400 (400 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré: Chloroforme (CDCl_3). Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés : s : singulet, d : doublet, t : triplet, m : multiplet, dd : doublet dédoublé, Les constantes de couplage sont exprimées en Hz.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse réalisés en mode FAB+ ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL JMS-DX 300

Spectrométrie infra-rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre AIGMFT-IR Spectrum on perkinelmer à l'université de sétif.

Spectrométrie UV-visible

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU ZU 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 70-200 μm .

Température de fusion :

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

Les températures sont données en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

Analyse élémentaire (centésimale)

Les microanalyses (AE) ont été effectuées au département d'analyse élémentaire du Service central d'analyse de Vernaison.

Voltammétrie cyclique

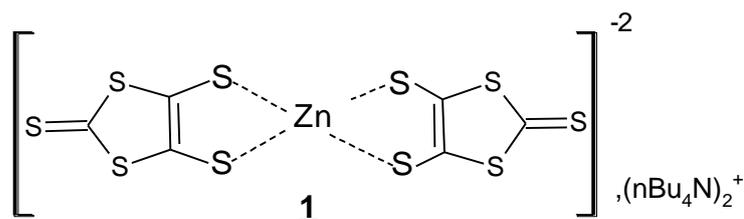
Les études de voltammétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un voltalab PGZ MODEL 301.

Le composé à analyser est dissous dans un solvant contenant l'électrolyte support qui est l'héxafluorophosphate de tétrabutylammonium ($\text{NBu}_4\text{PF}_6 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). La cellule d'électrochimie est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine, un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et une électrode de référence en calomel saturé. La vitesse de balayage est de 100 mV.s^{-1} .

Obtention des solvants anhydres

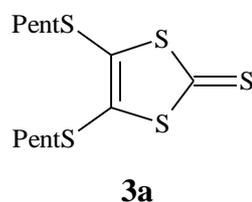
- THF : distillation sur Na/benzophénone
- CH_2Cl_2 : distillation sur P_2O_5
- Acétonitrile : distillation sur P_2O_5
- DMF : séché sur Tamis 4A°
- Toluène : distillation sur Na/benzophénone

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



A 100 mL de CS₂ sont ajoutés sous azote 11,5 g de sodium coupé en petits morceaux. On ajoute alors 100 mL de DMF, goutte à goutte en 1h. Le mélange est agité pendant 16h à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6h. On refroidit ensuite par un bain de glace et l'on ajoute prudemment 300 mL de méthanol puis 150 mL d'eau. Ensuite, 10 g de ZnCl₂ dans 250 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28%) et 225 mL de méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin, l'addition d'une solution de 26,5 g de nBu₄NBr dans 125 mL d'eau, selon un goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc. Après filtration sur fritté et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol puis par Et₂O, on obtient 48 g de produit **1** sous forme de poudre pourpre.

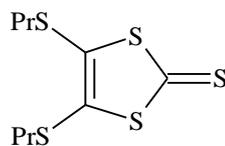
4,5-dipentylthio-1,3-dithiole-2-thione



A une solution de 15 g (15,93 mmole) de complexe zincique **1** dans 86 ml d'acétonitrile anhydre sont additionnés selon un goutte à goutte assez rapide 9,2 ml (4,4 éq) d'iodure de pentyle, puis la solution est chauffée 1h à reflux. Le précipité est éliminé par filtration et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/Hexane : 1/5) pour donner 10 g d'une huile jaune verdâtre (Rdt = 92%).

RMN¹H: 0, 89 (t 6H CH₃CH₂); 1,27-1,4 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,56-1,67 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2,81 (t, 4H, SCH₂).

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

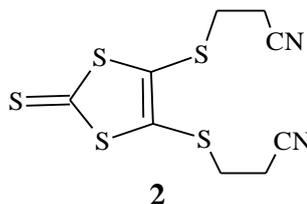


3b

A une solution de complexe de zinc 9,44 g 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 fritté. Le filtrat vert, extrait avec le dichlorométhane. Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec CH₂Cl₂/Hexane comme éluant, le composé **3b** est obtenu sous forme d'une huile verdâtre avec rendement 92%.

RMN¹H: 0,89 (t 6H CH₃CH₂); 1,64 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2,81 (t, 4H, SCH₂).

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

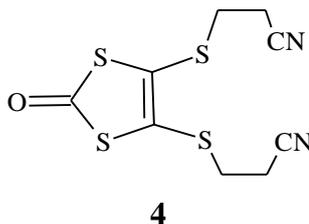


2

A une solution de 18,8g (0,02 mol) de complexe zincique dans 240ml d'acétonitrile sous atmosphère d'azote sont ajoutés 8,27ml (0,1mol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration, le filtrat obtenu est concentré sous vide puis repris dans le CH₂Cl₂, lavé à l'eau plusieurs fois. Après séchage sur MgSO₄, filtration et concentration, le solide obtenu est chromatographié sur silice (éluant : CH₂Cl₂) pour conduire à des aiguilles jaunes avec un rendement de 88%.

RMN¹H: 2,80 (t, 4H, J=6, 8 Hz, CH₂CN); 3,16 (t, 4H, J=6, 8 Hz, CH₂S)

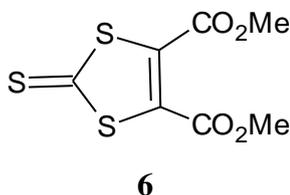
4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one



Un mélange de 4,6 g (15 mmole) de thione**2** et de 12,5 g (40 mmole) d'acétate mercurique dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (3/1 : 120 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec CHCl_3 . Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO_4 . Après concentration sous vide, on obtient la thiolone**4** à 89% (4,3 g) sous forme de cristaux beiges.

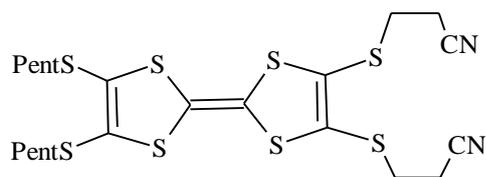
RMN¹H: 2,79 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH_2CN); 3,14 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH_2S)

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



On porte à reflux pendant 4h30, sous N_2 , un mélange de 15 g (0,11 mmole, 1éq.) d'éthylène trithiocarbonate, de 17,17 ml (0,12 mmole, 1,09 éq.) d'acétylènedicarboxylate de diméthyle et 10 ml de toluène. Après retour à température ambiante, le solide cristallisé est chromatographié sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$: 1/4) puis recristallisé dans l'éther pour fournir 24,68 g (Rdt = 85%) de cristaux jaunes.

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

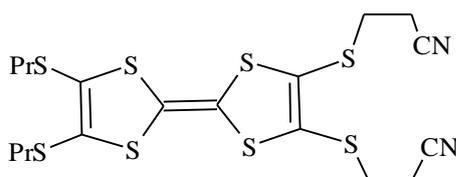


5a

Une solution de 4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-thione **3a** 4g (11,83mmole) et de 4,5-bi(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one **4** 3,4g (11,83 mmole) dans 30 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 100°C pendant 90 minutes sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le brut obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour conduire, après recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane, au produit désiré qui est sous forme d'une poudre rouge orangée avec un rendement de 58%.

RMN¹H: 0,88 (t, 6H, J=7,0 Hz, CH₃CH₂); 1,35 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,64 (qu, 4H, J=7,2Hz, SCH₂CH₂); 2,71 (t, 4H, J=7,1 Hz, CH₂CN); 2,80(t, 4H, J=7,2 Hz, SCH₂); 3,06 (t, 4H, J=7,1 Hz, SCH₂)

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

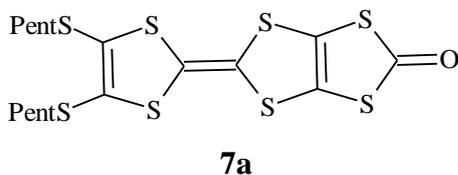


5b

Mode opératoire identique à celui de composé **5a** réalisé avec 1 g de composé **3b**, et 1 g de composé **4** dans 6 ml de phosphite de triéthyle. Le composé désiré est obtenu sous forme d'une poudre orangée avec un rendement de 52%.

RMN¹H: 0,88 (t, 6H, J=7,0 Hz, CH₃CH₂); 1,35 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,64 (qu, 4H, J=7,2Hz, SCH₂CH₂); 2,71 (t, 4H, J=7,1 Hz, CH₂CN); 2,80(t, 4H, J=7,2 Hz, SCH₂); 3,06 (t, 4H, J=7,1 Hz, SCH₂)

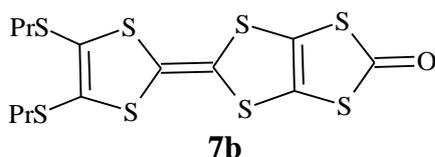
4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiole-2-one tétrthiafulvalène



A une solution de 1 g (1,73 mmole) de **5a** dans 30 ml de CH₂Cl₂/MeOH (1/3), on additionne sous atmosphère d'azote goutte à goutte 8 éq de MeONa, après 2h on ajoute 0,24g (1,76 mmole, 1,02 éq) de ZnCl₂. Après 20 min on ajoute 0,66g (2,07 mmole, 1,2 éq) de nBu₄NBr, l'agitation est maintenue pendant une heure à température ambiante. Après évaporation de solvant, le résidu est repris dans 47 ml de THF anhydre, le mélange est porté à -70°C avant d'ajouter 1,38 g (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 la moitié puis, une grande quantité de MeOH est ajouté. Le précipité formé est filtré puis recristallisé dans (CH₂Cl₂/MeOH) pour donner de poudre rouge foncée cristalline avec un rendement 80%.

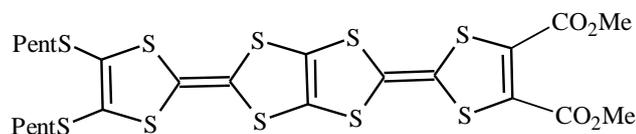
CCM: *R*_f = 0.65 (CH₂Cl₂). **RMN¹H:** 0.95 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.39 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.66 (q, 4H, CH₂CH₂S); 2.80 (t, 4H, CH₂S). **MS** (NOBA, FAB >0): 499 [M + H]⁺. **Anal. calcd.** C₁₇H₂₂ S₈O: C, 40.93; H, 4.44; Trouvé: C, 40.75; H, 4.24.

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



Mode opératoire identique à celui de composé **7a** réalisé avec 0,73 gde composé **5b**, 1,02 éqde ZnCl₂, 1,2 éqde nBu₄NBr et 1,12 g de triphosgène. Le composé désiré est obtenu sous forme d'une poudre rouge foncée cristalline avec un rendement 85%.

2-[4,5-bis(méthyloxy-carbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanolène



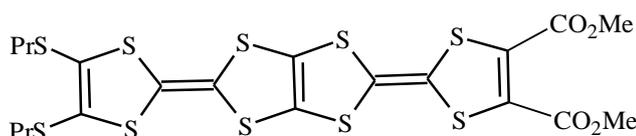
8a

Une suspension de 0,3 g (0,602 mmole) de dithiolone **7a** et 0,28 g (2 éq, 1,204 mmole) de dithiolethione **6** dans 6 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 100°C pendant 3 heures sous atmosphère d'azote.

Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, une grande quantité de MeOH froide est ajoutée, le précipité formé est filtré, recristallisé dans THF / MeOH. Le composé dissymétrique est isolé sous forme de poudre marron cristalline avec un rendement de 57%.

CCM: $R_f = 0.64$ (CH_2Cl_2). **RMN¹H:** 0.98 (t, 6H, CH_3CH_2); 1.35 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.66 (q, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2.80 (t, 4H, CH_2S); 3.87 (s, 6H, CH_3O). **MS** (NOBA, FAB >0): 700 [M + H]⁺. **Anal. calcd.** $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NOS}_{10}$: C, 40.16; H, 4.01; Trouvé: C, 40.21; H, 4.17.

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

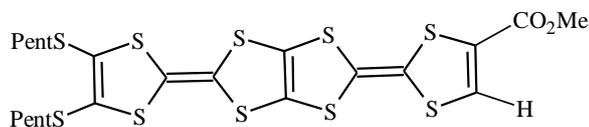


8b

Mode opératoire identique à celui de composé **8a** réalisé avec 0,8 g de composé **6**, et 0,8 g de composé **7b** dans 6 ml de phosphite de triéthyle. Le composé désiré est obtenu sous forme d'une poudre marron cristalline avec un rendement de 51%.

TLC: $R_f = 0.64$ (CH_2Cl_2). **RMN¹H:** 0,96 (t, 6H, CH_3CH_2); 1,58 (m, 4H, CH_2CH_2); 2,83 (t, 4H, SCH_2); 3,79 (s, 6H, CH_3O).

2-[5-(méthyloxy-carbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanolène

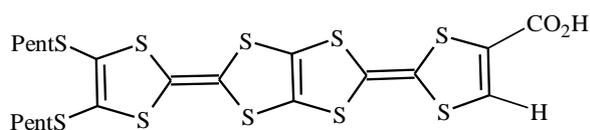


9

Un mélange de 0,24 g (0,34 mmole) de TTP diester **8aet** de 0,535 g (6,171 mmole, 18éq) de LiBr dans 3,67 ml de DMF est chauffée une demi-heure à 110°C sous atmosphère d'azote. Le bain d'huile est alors retiré et après 10 min d'agitation 100 ml d'une solution aqueuse saturée de NaCl sont ajoutés. Le précipité formé est filtré puis lavé à l'eau et recristallisé dans THF/MeOH. Le composé **9** est isolé sous forme d'une poudre orangée avec un rendement de 87%.

CCM: Rf = 0.80 (CH₂Cl₂). **RMN¹H:** 0.90 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.30 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.60 (q, 4H, CH₂CH₂S); 2.82 (t, 4H, CH₂S); 3.84 (s, 3H, CH₃O); 7.33 (s, 1H, C = CH). **MS** (NOBA, FAB > 0): 642 [M]⁺. **Anal. calcd.** For C₂₂H₂₆O₂S₁₀: C, 41.09; H, 4.07; Trouvé: C, 41.23; H, 4.07

2-[5-(hydroxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanolène

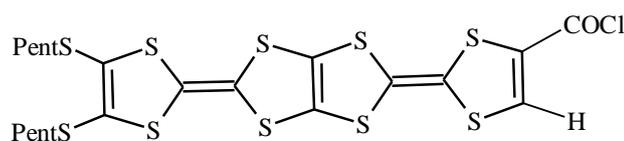


10

A une solution de 130 mg (0,2024 mmole, 1éq) de TTP monoester **9** dans 6,5 ml de 1,4-dioxane anhydre, et sous atmosphère d'azote est ajoutée au goutte à goutte une solution de 0,042 g (1,012 mmole, 5 éq) de LiOH.H₂O dans 0,65 ml d'eau. L'agitation est maintenu pendant 15h sous atmosphère d'azote à température ambiante, 13 ml d'HCl (2N) est ajoutée à la solution obtenu, le précipité formé est filtré et lavé à l'eau puis au MeOH et l'hexane pour fournir le TTP monoacide **10** désiré avec un rendement de 70%.

CCM:Rf = 0.84 (THF). **RMN¹H:** 0.96 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.40 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.61–1.70 (q, 4H, CH₂CH₂S); 2.82 (t, 4H, CH₂S); 7.71 (s, 1H, C=CH); 10.67–10.93 (br, 1H, OH). **MS** (NOBA, FAB > 0): 628[M]⁺. **Anal. calcd.** C₂₁H₂₄O₂S₁₀: C, 40.10; H, 3.85; Trouvé: C, 40.19; H, 4.01.

2-[5-(chlorocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanolène

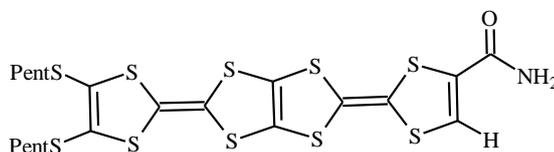


11

A une solution sous atmosphère d'azote de 88 mg (0,14 mmole, 1éq) de TTP monoacide **10** dans 5 ml de THF anhydre, sont ajoutés 49 µl (0,56 mmole, 4éq) de chlorure d'oxalyle et quelques gouttes de pyridine. La solution obtenue, devient alors immédiatement violette. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 45°C pendant 4 heures, le solvant est concentré. Le précipité formé est filtré, lavé à l'hexane pour fournir une poudre violette noirâtre avec un rendement de 74%.

CCM:Rf= 0.87 (CH₂Cl₂). **RMN¹H:** 0.96 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.40 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.61–1.70 (q, 4H, CH₂CH₂S); 2.82 (t, 4H, CH₂S); 7.76 (s, 1H, C = CH). **MS** (NOBA, FAB >0): 646 [M]⁺. **Anal. calcd.** For C₂₁H₂₃ClO₂S₁₀: C, 38.95; H, 3.58; Trouvé: C, 39.11; H, 3.67.

2-[5-(methylamidocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanolène



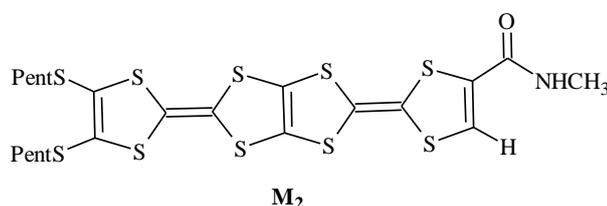
M₁

A une solution de 200 mg (0,31 mmol,) de **11** dans 10 ml de THF anhydre, sous atmosphère d'azote, est ajouté 9,28 ml de NH₃ (15 éq, 0,5 M dans 1,4-dioxane) la solution est devenue de plus en plus clair. L'agitation est maintenue pendant une nuit, après évaporation de solvant sous pression réduit à sec le résidu est chromatographie sur gel de silice (SiO₂,

éluant: CH₂Cl₂ puis THF). Le produit désiré est recristallisé dans THF/MeOH pour fournir le TTP **M₁** sous forme de poudre orangée avec un rendement de 54%.

CCM: *R_f* = 0.84 (THF). **RMN¹H**: 0.96 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.35 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.67 (q, 4H, CH₂CH₂S); 2.82 (t, 8H, CH₂S); 7.10 (s, 1H, C=CH); 7.35 (s, 1H, NH₂). **MS** (NOBA, FAB > 0): 627 [M+H]⁺. **Anal. calcd.** C₂₁H₂₅NOS₁₀: C, 40.16%; H, 4.01; Trouvé: C, 40.27%; H, 3.97.

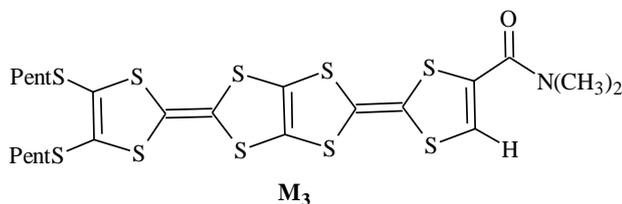
2-[5-(methylamidocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanelène



Même mode opératoire que pour le TTP **M₁**, réalisé avec de 300 mg (0,46 mmole) de **11** dans 15 ml de THF et 3,48 ml de MeNH₂ (15éq, 2M dans THF), le produit **M₂** est obtenu sous forme de poudre cristalline orangée avec un rendement de 34%.

CCM: *R_f* = 0.75 (CH₂Cl₂/THF, 1:1). **RMN¹H**: 0.98 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.40 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.61 1,70 (q, 4H, CH₂CH₂S); 2.82 (t, 8H, CH₂S); 2.94 (d, 3H, CH₃); 7.07 (s, 1H, C = CH); 7.57 (s, 1H, NH); **MS** (NOBA, FAB > 0): 641 [M + H]⁺. **Anal. calcd.** C₂₂H₂₇NOS₁₀: C, 41.15; H, 4.24; Trouvé: C, 40.86; H, 4.38.

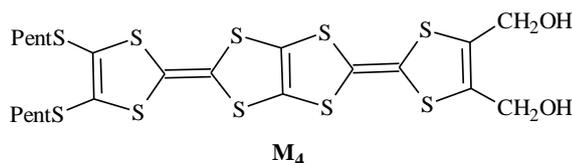
2-[5-(di-methylamidocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentanelène



Même mode opératoire que pour le TTP **M₁**, réalisé avec de 200 mg (0,31 mmole) de **11** dans 10 ml de THF, et 2,32 ml de Me₂NH (15éq, 2M dans THF), le produit **M₃** est obtenu sous forme de poudre cristalline rouge avec un rendement de 61%.

CCM: $R_f=0.25$ (CH_2Cl_2). **RMN¹H:** 0.92 (t, 6H, CH_3CH_2); 1.35 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.65 (q, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2.83 (t, 4H, CH_2S); 6.65 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 3.10 (s, 6H, CH_3); **MS** (NOBA, FAB >0): 655 [M + H]⁺. **Anal. calcd.** $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NOS}_{10}$: C, 42.10; H, 4.45; Trouvé: C, 42.31; H, 4.27.

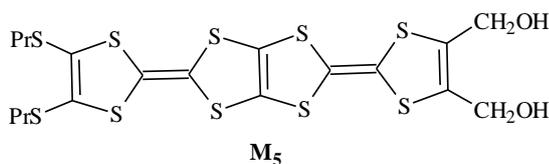
2-[4,5-bis(hydroxyméthyl)-1,3-dithiole-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiole-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène



Une solution de 0,4g (0,571mmole) de TTP diester **8a** dans 6 ml de THF anhydre est chauffée à reflux pendant 2h 30 sous atmosphère d'azote en présence de 0,728 g (2,2 éq) de ZnCl_2 anhydre et 0,095 g (4,4 éq) de NaBH_4 . Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C avant d'ajouter 12 ml d'AcOEt. Le milieu réactionnel est hydrolysé à l'aide de 15 ml d'une solution aqueuse saturée de NH_4Cl . Après dilution par 2 ml de THF et 40 ml d'AcOEt, la phase aqueuse est séparée par décantation. Celle-ci est extraite par de l'AcOEt. Après acidification par une solution aqueuse d'HCl (1N). Les phases organiques sont rassemblées, lavées trois fois par une solution aqueuse diluée de NH_4Cl , séchées sur MgSO_4 et concentrées sous pression réduite. Après évaporation partielle des solvants, la solution est filtrée sur une colonne (éluant: AcOEt). Le dialcool est isolé sous forme d'une poudre orange (Rdt 66%).

CCM: $R_f = 0.4$ (AcOEt). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl_3): 0,96 (t, 6H, CH_3CH_2); 1.33-1.47 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.51- 1.68 (m, 4H, SCH_2CH_2); 2.81 (t, 4H, SCH_2); 3.8 (d, 4H, CH_2OH); 5.32 (t, 2H, OH). **MS** (NOBA, FAB > 0): 646[M + H]⁺. **Anal. calcd** $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_{10}$: C, 40.96; H, 4.37; Trouvé: C, 40.81; H, 4.17.

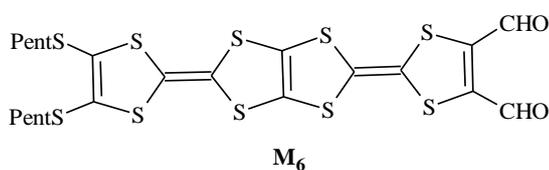
2-[4,5-bis(hydroxyméthyl)-1,3-dithiole-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiole-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène



Même mode opératoire que pour le TTP **M₄**, réalisé avec de 0,3 g (0,31 mmole) de **8b** dans 6 ml de THF anhydre, en présence 0,14 g (2,2 éq) de ZnCl₂ anhydre et 0,077 g (4,4 éq) de NaBH₄. Le produit **M₅** est obtenu sous forme de poudre cristalline rouge avec un rendement de 60%.

CCM:Rf = 0.45 (AcOEt). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃,d, ppm): 0,96 (t,6H,CH₃CH₂);1,60 (m,SCH₂CH₂) 2,82(t,4H,SCH₂);4,24 (d,CH₂O), 5,5 (t,2H,OH) ;

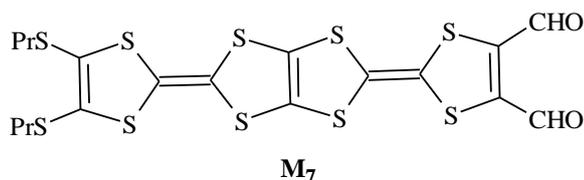
2-[4,5-bis(formyl)-1,3-dithiole-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiole-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène



Un mélange de 1g de TTP-dialcool **M₄** et 4,69 g (36 éq) de Magtrieve dans 52 ml de CH₂Cl₂ /THF (2/1) anhydre est porté à reflux sous azote pendant une nuit. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré puis concentré sous pression réduite. Le résidu est ensuite chromatographié sur gel de silice (éluant: CH₂Cl₂/Hexane: 2/1). Pour donner un produit sous forme d'une poudre noire (Rdt: 62 %).

CCM:Rf = 0.6 (CH₂Cl₂). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃,d, ppm): 0.96 (t, 6H,CH₃CH₂); 1.33-1.47 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂);1.52-1.68 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2.81 (t,4H, SCH₂); 10.20 (s, 2H, CHO). MS (NOBA, FAB >0): 642[M + H]⁺. **Anal. calcd**C₂₂H₂₄O₂S₁₀: C, 41.22;H, 3.77; Trouvé:C, 41.02; H, 3.60.

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

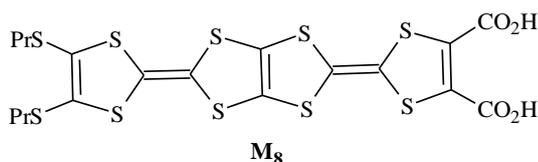


Même mode opératoire que pour le TTP **M₆**, réalisé avec de 0,3 g (0,31 mmole) de **M₅** dans 6 ml de THF anhydre, en présence 0,14 g (2,2 éq) de ZnCl₂ anhydre et 0,077 g (4,4 éq)

de NaBH₄. Le produit **M**₇ est obtenu sous forme de poudre cristalline rouge avec un rendement de 60%.

CCM:Rf = 0.56 (CH₂Cl₂). **RMN**¹**H** (400 MHz, CDCl₃,d, ppm): 0.94 (t, 6H,CH₃CH₂); 1.64 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2.84 (t,4H, SCH₂); 10.26 (s, 2H, CHO)

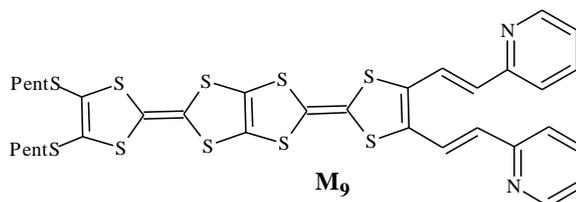
2-[4,5-(hydroxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-1, 3, 4,6-tétrathiapentanalène



A une solution de 0,1g (0,15 mmole, 1éq) de TTP-diester **8b** dans 15,39 ml de 1,4-dioxane anhydre, et sous atmosphère d'azote est ajoutée au goutte à goutte une solution de 0,14 g (mmole, 5 éq) de LiOH.H₂O dans 3,1 ml d'eau. L'agitation est maintenu pendant 15h sous atmosphère d'azote à température ambiante, 20 ml d'HCl (2N) est ajouté à la solution obtenu, le précipité formé est filtré et lavé à l'eau puis au MeOH et l'hexane pour fournir le TTP-diacide désiré avec un rendement de 62%.

CCM: Rf = 0.65 (CH₂Cl₂). **RMN**¹**H** (400 MHz, CDCl₃): 0,96(t,6H,CH₃CH₂) ;1,59 (m,SCH₂CH₂) 2,84 (SCH₂CH₂) ,6,79 (S,2H)

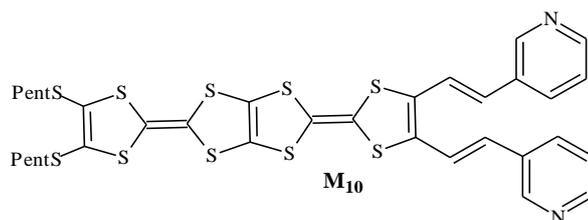
2,3-dipentylthio-8,9-bis [2-(2-pyridyl) ethenyl]-tetrathiapentalene



A une suspension de 730,86 mg (1,87 mmole, 5éq) de 2-picolylhydrochloride dans 20 ml de toluène anhydre, est ajouté 1,05ml (20 éq) de triéthylamine. Après 15 min d'agitation sous atmosphère inerte, 240 mg (0,37 mmole, 1 éq) de TTF diformylé (**M**₆) est additionnés et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. Après chromatographie sur colonne de silice : éluant (CH₂Cl₂ puis THF), on obtient un produit sous forme d'une poudre marron (Rdt : 67%).

CCM:Rf = 0.66 (THF). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃): 0.97 (t, 6H,CH₃CH₂); 1.35-1.47 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂);1.52-1.68 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2.81 (t, 4H, SCH₂); 6.95 (d, 2H éthylenique, J = 15.75 Hz); 7.13 (t, 2Harom, J = 5.95 Hz); 7.30 (d, 2Harom, J = 7.80 Hz);7.64 (t, 2Harom, J = 7.80 Hz); 7.66 (d, 2H éthylenique, J =15.75 Hz); 8.57 (d, 2Harom, J = 4.60 Hz). MS (NOBA, FAB > 0): 792[M + H]⁺. **Anal. calcd** C₃₄H₃₄N₂S₁₀: C,51.61; H, 4.33; Trouvé:C, 51.32; H, 4.18.

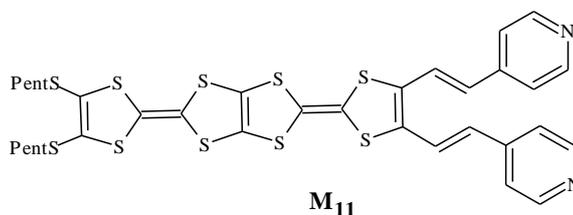
2, 3-dipentylthio-8, 9-bis [2-(3-pyridyl) éthyenyl]-tetrathiapentalene



Même mode opératoire que pour le TTP **M₉**, réalisé avec de 0,24 g (0,37 mmole) de **M₆** dans 20 ml de toluène anhydre, en présence de 1,05 ml (20 éq) de triéthylamine et de 730,86 mg (1,87 mmole, 5éq) de 3-picolylhydrochloride. Le produit **M₁₀** est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement de 63%.

CCM:Rf = 0.68 (THF). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃): 0.97 (t, 6H,CH₃CH₂); 1.35-1.47 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂);1.52-1.68 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2.81 (t, 4H, SCH₂); 6.95 (d, 2H éthylenic, J = 15.75 Hz); 7.32 (d, 2Harom, J = 8.05 Hz); 7.66 (d, 2H éthylenique, J = 15.75 Hz); 7.81 (t, 2Harom, J = 8.05 Hz); 8.52 (d, 2Harom, J = 4.85 Hz); 8.70 (d, 2Harom, J = 2.10 Hz). MS (NOBA, FAB > 0): 792 [M + H]⁺. **Anal. calcd** C₃₄H₃₄N₂S₁₀: C, 51.61; H, 4.33; found:C, 51.30; H, 4.20.

2, 3-dipentylthio-8, 9-bis [2-(4-pyridyl)ethenyl]-tetrathiapentalene

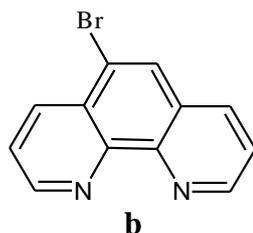


Même mode opératoire que pour le TTP **M₉**, réalisé avec de 0,24 g (0,37 mmole) de **M₆** dans 20 ml de toluène anhydre, en présence de 1,05 ml (20 éq) de triéthylamine et de

730,86 mg (1,87 mmole, 5 \acute{e} q) de 4-picolylhydrochloride. Le produit **M_{II}** est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement de 57%.

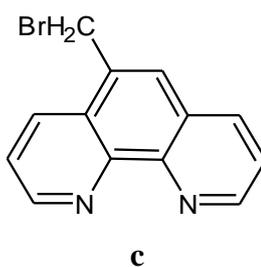
CCM:Rf = 0.7 (THF). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃): 0.97 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.35-1.47 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1.52-1.68 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2.81 (t, 4H, SCH₂); 7.03 (d, 4H ethylenic); 7.31(dd,4Harom); 8.49 (dd,4Harom). **MS** (NOBA, FAB > 0): 792 [M + H]⁺. **Anal. calcd** C₃₄H₃₄N₂S₁₀: C, 51.61; H, 4.33; Trouvé:C, 51.28; H, 4.23.

5-bromo-1-10-phénantroline



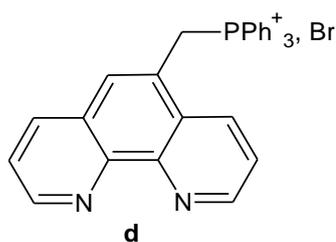
Un mélange de (3,60g, 20,mmol) de phénantroline et 12 ml d'oléum (H₂SO₄+SO₃) et (0,60 ml) de Br₂ est porté à reflux pendant 23h. Après retour à température ambiante , le milieu réactionnel est neutralisé avec NH₄OH. Le mélange est extrait par CHCl₃. L'extrait est agité dans le charbon actif puis s  ch  sur MgSO₄ anhydre et évaporé à sec. Une recrystallisation dans l'éther d'éthyle et CH₂Cl₂ pour offrir le produit sous forme d'une poudre blanche avec un rendement 80%.

5-bromométhyl-1,10-phénantroline



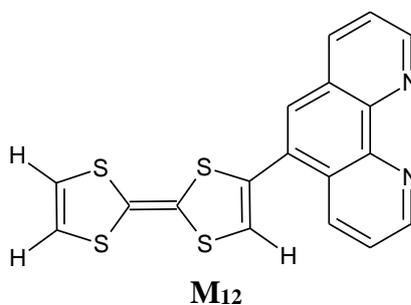
Un mélange de 5-méthyle-1,10-phénantroline (104 mg, 0,5mmol), N-bromosuccinimide (135mg, 0,75mmol) et 2,2'-azobis (isobutyronitrile) (16mg ,0,1mmol) dans le tetrachlorom  thane (30ml) est alors porté à reflux sous azote pendant 15 minute. Après retour à T ab, le solvant est évaporé sous pr  ssion réduite, pour donner des cristaux jaunes, Avec un rendement de 35%.

6-(1,10- phénantrolylméthyl)- triphénylphosphonium



Un mélange de 0,25g (0,73mmol) du produit bromé **11d** et 0,47g (3,65mmol, 2,5éq) de triphényl phosphine dans 15ml d'acétonitrile est porté à reflux pendant 48h sous azote. l'éther pour donner une poudre blanche avec un rendement de 82%.

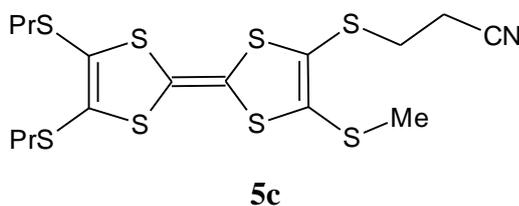
3,6,-diméthyl-2-(5-phénantroline)tetrathiafulvalène



A une solution de **TTF** (770mg, 2,6 mmol) dans 25 ml de THF anhydre est ajouté à -78°C et au goutte à goutte lent, 1,76 ml (2,6 mmole, 1,2éq) de n-BuLi. Après 90 min d'agitation à -78°C , on ajoute une solution de ZnCl_2 anhydre (0,32 mg, 1,1éq) dans 15 ml de THF. L'agitation est maintenue pendant 1h sous azote. Après retour à -20°C une solution de 5-bromo1,10-phénantroline (355 mg, 0,9 mmol) dans 2 ml de THF et (216mg, 0,19mmol) de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)]$ (216 mg, 0,19 mmol) sont ajoutés au mélange réactionnel. Le mélange est agité pendant 48h. Le produit désiré est isolé sous forme d'une poudre marron claire (Rdt : 40 %) après une chromatographie sur colonne en éluant au début au CH_2Cl_2 , puis à l'AcOEt.

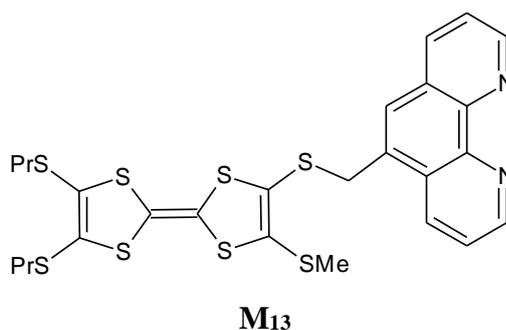
MS: 283[M + H]⁺

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



A une solution de 1,5 g (3,7 mmole) de TTF **5b** dans 18 ml de DMF anhydre est ajouté au goutte à goutte lent, sous courant d'azote, 0,4935 g (2,93 mmole) de CsOH.H₂O dans 8 ml de MeOH. Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min., 3 ml (3,23 mmole) d'iodure de méthyle sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après 2h d'agitation, du CH₂Cl₂ est ajouté au mélange réactionnel et la solution est lavée plusieurs fois à l'eau avant d'être séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane, le produit désiré est récupéré sous forme d'une poudre avec 78% de rendement.

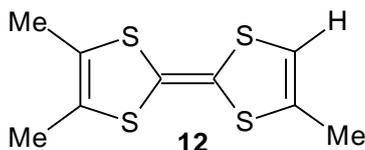
***Synthèse de 2-methylthio, 3-cyanoéthylthio-1,10- phénanthroline - 6,7-
di(propylthio)tétrathiafulvalène***



A une solution de 0,2 g de 2-methylthio, 3-cyanoéthylthio, 6,7 di-propylthio tétrathiafulvalène dans 15 ml de DMF anhydre est ajouté au goutte à goutte lent, sous courant d'azote, 0,071 g (0,42 mmole) de CsOH.H₂O dans 3 ml de MeOH. Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min, 0,2g (1,1 mmole) de 5-bromométhyle-1,10 phénanthroline sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après une nuit d'agitation, le précipité formé est filtré puis chromatographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂). Le produit désiré est récupéré sous forme d'une poudre marron avec 20 % de rendement.

CCM:R_f = 0.32 (CH₂Cl₂). **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃): 1.03 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.34 (m, 4H, CH₃CH₂); 2.88 (t, 4H, SCH₂CH₃); 3.71 (s, SCH₃); 4.90 (s, 2H, SCH₂); 9.23 (d, 1Harom, J = 4 Hz), 9.17 (d, 1Harom, J = 4 Hz), 8.40 (d, 1Harom, J = 8.4 Hz), 8.16 (d, 1Harom, J = 8 Hz), 7.72 (m, 2Harom), 8.40 (d, 1Harom, J = 8.4 Hz), 7.60 (s, 1Harom).

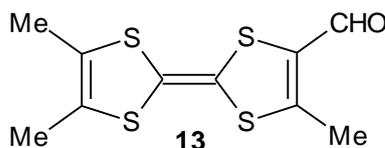
3,6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène



A une solution de 15 g de phosphonate **A11** (62,5 mole, 1 éq.) dans 250 ml de THF anhydre, sous atmosphère d'azote et refroidie à -78°C sont additionnés 8,4 g (75 mole, 1,2 éq.) de t-BuOK sublimés et conservés sous azote. Après une heure d'agitation à basse température, 21,55 g (62,5 mole, 1 éq.) de sel d'iminium **A9** sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est poursuivie 1 h à -78°C , puis laissée revenir à température ambiante pendant toute la nuit. Le mélange réactionnel est dilué avec 250 ml d'éther et l'agitation est maintenue pendant une heure. Après filtration sur célite, le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite (50 ml) avant d'être dilué avec 250 ml de toluène. Ensuite 15 ml d'acide acétique sont rajoutés et l'agitation est encore poursuivie pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5x 100), séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide (50 ml) avant d'être filtrée sur colonne de silice pour donner le composé désiré avec un rendement de 60% après recristallisation dans l'acétonitrile.

RMN¹H: 1,95 (s, 6H, CH_3); 2,06 (s, 3H, CH_3), 5,83 (s, 1H, =CH).

2-formyl-3,6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène

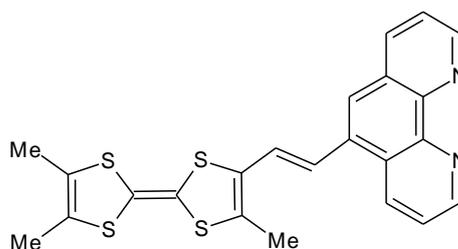


A une solution de 1 g (4,06 mmole, 1éq.) de TrMTTF **10b** dans 60 ml de THF anhydre, refroidi à -78°C et placée sous atmosphère d'azote, est ajouté par goutte à goutte lent (4,87 mmole, 1,2 éq.) de diisopropylamide de lithium (LDA) fraîchement préparé. Le mélange est laissé sous agitation à -78°C pendant 1h30 avant d'ajouter 0,90 ml (7,38 mmole, 1,8 éq.) de $\text{Ph}(\text{Me})\text{NCHO}$. Après une nouvelle heure à -78°C , on laisse remonter le mélange à température ambiante sur une période de 12 heures. On ajoute alors 24 ml d'eau et le mélange réactionnel est acidifié par l'addition de 8 ml d' HCl (2 N). La phase aqueuse est extraite 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 (toluène/hexane : 1/1 puis toluène) permet d'isoler le composé **11b** sous forme de poudre rouge foncée (44%).

RMN¹H: 1, 93 (s, 6H, CH₃); 2, 04 (s, 1H, CH₃), 9, 46 (s, 1H, =CH).

3,6,7-triméthyle-2-(1,10-phénantroline) tétrathiafulvalène

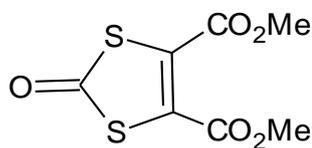


M₁₄

A une suspension de 184 mg (0,34 mmole, 3éq) de sel de phosphonium dans 8ml de toluene anhydre est ajouté, sous atmosphère d'azote, 95 µl (0,68 mmole, 12 éq) de triéthylamine distillée sur KOH. Après 15 min d'agitation, 50 mg (0,11 mmole, 1éq) de TTF **13** sont ajoutés et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 5 jours. Après retour à température ambiante et concentration sous pression réduite, le résidu résultant est chromatographié sur gel de silice en éluant au début au dichlorométhane pour récupérer les traces de TTF formylé qui n'a pas réagi, puis à l'acétate d'éthyle. Le produit est isolé sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 40%.

CCM:Rf = 0.22 (CH₂Cl₂).**MS**: 451[M + H]⁺

4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one



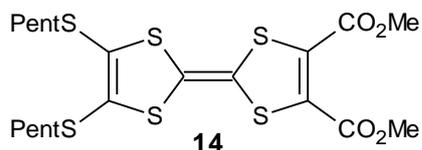
6a

A un mélange de de 10 g de **A₅** dans 186 ml de CH₂Cl₂, est additionné un mélange de 31,8 g d'acétate mercurique dissous dans 270 ml d'acide acétique glacial. Après 1h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sur celite, le filtrat est ensuite lavé avec une solution de NaHCO₃, puis à l'eau jusqu'à avoir un PH neutre, puis

séché sur MgSO₄ et concentré sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂) pour conduire à 8,33 g (Rdt :89 %) de cristaux blancs

RMN¹H: 3,90 (s, 6H, CO₂CH₃)

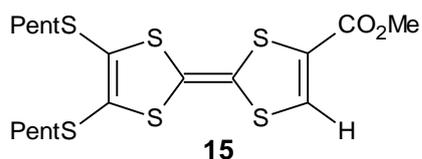
2,3-diméthylxycarbonyl-6,7-(dipentylthio)tétrathiafulvalène



Une solution de 200 ml de phosphite de triméthyle fraîchement distillé contenant 3,89 g (16,62 mmole) de dithiloneet 5,63 g (16,62 mmole) de thioneest chauffée à reflux sous atmosphère d'azote pendant 4h. Après évaporation du phosphite de triméthyle, le résidu est chromathographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/Hexane 1:1). Le composé dissymétrique est isolé sous forme d'huile marron avec un rendement de 53%.

RMN¹H: 0,90 (t, 6H CH₃CH₂); 1,29-1,4 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,56-1,67 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2,81 (t, 4H, SCH₂); 3,84 (s, 6H, CH₃O).

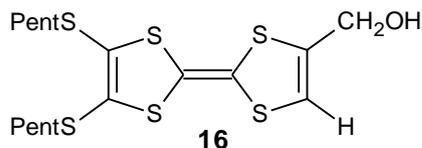
2-méthylxycarbonyl-6,7-(dipentylthio)tétrathiafulvalène



Un mélange de 4,65 g (8,87 mmole) de TTF diester A₆ et de 13,87 g (159,66 mmole, 18éq) de LiBr dans 95 ml de DMF est chauffé 2h à 120°C. Le bain d'huile est alors retiré et après 10 min. d'agitation 20 ml d'une solution aqueuse saturée de NaCl sont ajoutés. Après extraction par 250 ml d'AcOEt, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NaCl (3x 100 ml), séchée surMgSO₄ et concentrée avant d'effectuer une chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/Hexane : 2/1). Le composé **5b** est isolé sous forme d'une huile rouge (Rdt = 83%).

RMN¹H: 0,89 (t, 6H CH₃CH₂); 1,20-1,50 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,64 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2,80 (t, 4H, SCH₂); 3,84 (s, 3H, CH₃O); 7,36 (s, 1H, CH).

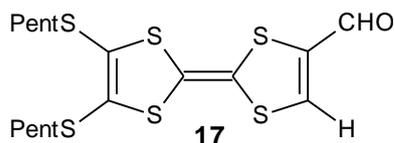
2-hydroxyméthyl-6,7-(dipentylthio)tétrathiafulvalène



A une solution sous atmosphère d'azote de 1,82 g (3,90 mmole, 1 éq.) de TTF monoester **5b** dans 78 ml de CH₂Cl₂ anhydre refroidi à -78°C, sont additionnés lentement 11,76 ml (11,70 mmole, 3 éq.) de DIBAL-H (1 M dans l'hexane). Après 45 min d'agitation à une température toujours inférieure à -78°C, la réaction est hydrolysée par 2,5 ml d'un mélange HCl(aq. (6N)/ MeOH (1/1). A température ambiante et après dilution par du CH₂Cl₂, la solution organique est lavée par 74 ml d'une solution aqueuse d'HCl (1N) et par la saumure (3x124 ml), séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/AcOEt : 9/1) pour fournir le TTF monoalcool désiré avec un rendement de 60%.

RMN¹H: 0,90 (t, 6H CH₃CH₂); 1,20-1,50 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,63 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2,81 (t, 4H, SCH₂); 4,39 (s, 2H, CH₂OH); 4,62 (s, 1H, OH); 6,22 (s, 1H, CH).

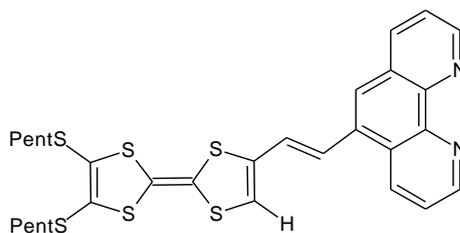
2-formyl-6,7-(dipentylthio)tétrathiafulvalène



A une solution de 335 mg (1.03 mmol.) de **29** dans 10 ml de CH₂Cl₂ anhydre, on additionne sous atmosphère d'azote, 1.55 mg (18,49 mmol., 18 éq) de Magtrieve. Le mélange est alors porté à reflux pendant 1h30. On laisse revenir à température ambiante avant d'éliminer le 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) pour donner 0,235 g (Rdt : 85%) de TTF monoaldehyde

RMN¹H: 0,90 (t, 6H CH₃CH₂); 1,20-1,50 (m, 8H, CH₃CH₂CH₂); 1,63 (m, 4H, SCH₂CH₂); 2,80 (t, 4H, SCH₂); 7,44 (s, 1H, =CH); 9,47 (s, 1H, CHO).

3,6,7-triméthyle-2-(1,10-phénantroline) tétrathiafulvalène

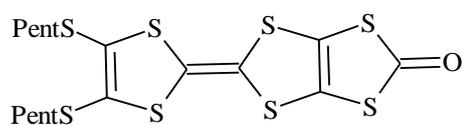


M₁₅

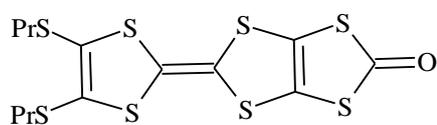
Même mode opératoire que pour **3** réalisé avec 194 mg (0,36 mmole, 2 éq) de sel de phosphonium dans 8 ml de toluène anhydre est ajouté, sous atmosphère d'azote, 21 μ l (0,01 mmole, 12 éq) de triéthylamine distillée sur KOH. Après 15 min d'agitation, 50 mg (0,18 mmole, 1 éq) de TTF **12b**. Le produit est isolé sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 62%

CCM:Rf = 0.41 (CH_2Cl_2). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl_3): 0,97 (t, 6H CH_3CH_2); 1,40 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,65 (m, 4H, SCH_2CH_2); 2,86 (t, 4H, SCH_2), 6,95 (d, 2H éthylenique) 9.19 (m, 2Harom), 8.40 (dd, 1Harom, $J = 10$ Hz), 8.17 (dd, 1Harom, $J = 10.2$ Hz), 7.60 (m, 2Harom), 7.50 (s, 1Harom).

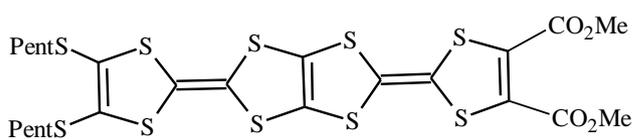
Molécules synthétisées (précurseurs clefs et donneurs cibles)



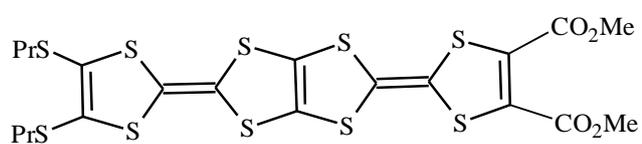
7a



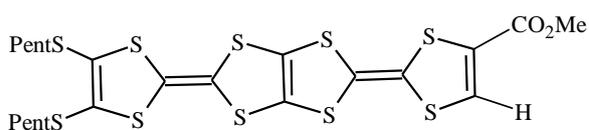
7b



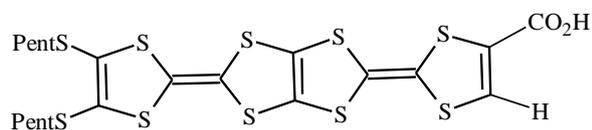
8a



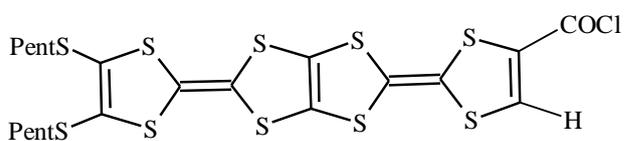
8b



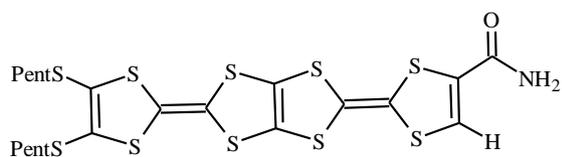
9



10



11



M₁

