

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Option : chimie organique

Thème:

**Préparation et caractérisation de composé soufré précurseur
potentiel de matériaux à propriétés physiques couplées**

Présenté par :

GHANAIA HADJER

Devant le jury :

C.BELGHITH	M.A.A	Université de Tébessa	Président
S.BOUGUessa	M.C.A	Université de Tébessa	Promoteur
H.DOUIBE	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Promo : 2018

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Option : chimie organique

Thème:

**Préparation et caractérisation de composé soufré précurseur
potentiel de matériaux à propriétés physiques couplées**

Présenté par :

GHANAIA HADJER

Devant le jury :

C.BELGHITH	M.A.A	Université de Tébessa	Président
S.BOUGUessa	M.C.A	Université de Tébessa	Promoteur
H.DOUIBE	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Promo : 2018

Note :.....

Mention :.....



Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement.

A mes sœurs et mon frère et mes tantes et tous ma famille

A mes amies et mes camarades

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du
secondaire, du lycée ou de l'enseignement supérieur.

Remerciements

Je remercie tout d'abord dieu tout puissant de m'avoir donné du courage, la force et la puissance d'achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer tous mes reconnaissances à madame **Bouguessa Sabrina** d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir guidé dans la conduite de ce travail. Je la remercie pour la confiance qu'elle a eu en ma personne, je la remercie aussi profondément de m'avoir donné tout son temps et son information utile pour la concrétisation de notre projet.

Je tiens à remercier Monsieur le directeur du laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie (LMOH), le Professeur **Gouasmia Abdelkrim** qui ma accueilli dans son laboratoire et pour ces précieux conseils.

Je tiens également à remercier Monsieur **Belghit Chafik** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être le président de mon jury.

J'adresse mes remerciement a Madame **Douib Hayet** d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Mes remerciements vont également à Mme **Zitouni Amel**, pour son aide et ces précieux conseils.

Je remercie tous les enseignants au cours de ce parcours sans oublier nos ingénieures et techniciens de laboratoires pour leurs efforts et leurs patiences.

Je remercie ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral, encouragement et patience durant ce travail, je remercie aussi tata Zizi et Sabah.

ملخص

من اجل تحسين نوعية الناقلية الكهربائية للمواد العضوية عبر إحداث و زيادة التبادلات الجزئية و الأبعاد البنيوية لهذه المواد الصلبة من جهة , و صياغة مواد جديدة ذات خواص مزدوجة كهربائية-مغناطيسية من جهة أخرى , قمنا باختيار ثم خلق جزيئة جديدة مانحة للإلكترونات من نوع رباعي الكبريت فولفالن اخذين بعين الاعتبار المعايير الالكترونية البنيوية لهذه الجزيئات.

في هذا المحتوى , اخترنا تخليق مشتق رباعي الكبريت فولفالن يحتوي على جذر من نوع فينونترولين معروفة بقدرتها على احتواء المعادن الناقلة.

للوصول الى هذه الجزيئة اعتمدنا على الاستراتيجيات الحماية-عدم الحماية و الالكلة بالثيولات.

لقد أظهرنا من خلال دراسة فولتاميتري الدوري ان المركب الجديد لديه سلوك BEDT-TTF الذي هو من أصل العديد من الأملاح فائقة التوصيل.

Abstract

In order to improve the electrical performance of organic conductors, increasing their dimensionality on the one hand and designing new drivers on the other hand, an original precursor derived from the TTF has been developed.

In this context, we have chosen to synthesize a tetrathiafulvalene derivative that contains an aromatic nitrogen ligand, a phenoltroline type, which is well known for its ability to complex transition metals.

To access our chosen molecule, we used the strategy of protection-deprotection and alkylation of thiolate.

We have shown through the cyclic voltameter study that the new synthesized compound has electrochemical behavior comparable to that of the BEDT-TTF which is at the origin of several superconducting salts.

Résumé

Dans le but d'améliorer les performances électriques des conducteurs organiques, en augmentant leur dimensionnalité d'une part et de concevoir de nouveaux conducteurs magnétiques d'autre part, un précurseur original dérivé du TTF a été développé.

Dans ce contexte, nous avons choisis de synthétiser un dérivé de tétrathiafulvalène contenant un ligand aromatique azoté de type phenantroline bien connu pour son aptitude à complexer les métaux de transition.

Pour accéder à notre molécule choisie, nous avons utilisé la stratégie de protection-déprotection et alkylation de thiolate.

Nous avons montré grâce à l'étude par voltamètre cyclique que le nouveau composé synthétisé possède un comportement électrochimique comparable à celui du BEDT-TTF qui est à l'origine de plusieurs sels supraconducteurs.

Liste des abréviations

A : Accepteur

BEDT-TTF: Bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

CTC : Complexes de transfert de charge

CPTTF: Cyclopentyltétrathiafulvalène

DCHTTF : Di cyclohexane-tétrathiafulvalène

tmdt : Triméthylènetétrathiafulvalènedithiolate

D : Donneur

DMF : Diméthylformamide

EDT-TTF : Ethylènedithiotétrthiafulvalène

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

éq : équivalent

HOMO : Plus Haute Orbitale Moléculaire Occupe

Hz: Hertz

K : Kelvin

LDA : Diisopropylamidure de lithium

LUMO : Plus Basse Orbitale Moléculaire vacante

Me : Méthyle

ppm: Partie par million

PF : Point de fusion

Rdt : Rendement

SIR : Sels d'ions radicaux

Tc : Température critique

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TMTSF : Tétraméthyltétrasélénafulvalène

TMTTF : Tétraméthyltétrathiafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

THF: Tétrahydrofuranne

S : Siemens

ρ : Taux de transfert de charge

σ : Conductivité électrique

Ω : Ohm

δ : Déplacement chimiq

LISTES DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
01	grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π	10
02	découvertes les plus marquantes dans le domaine des matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs dérivés de type TTF	14
03	caractère des molécules synthétisé	48
04	caractère des molécules synthétisé	51
05	les potentiels d'oxydation mesurés par voltamètre cyclique	55
06	Valeurs des longueurs d'ondes maximales	56

LISTES DES FIGURE

Figure	Titre	Page
01	Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux	07
02	Comportement métallique du matériau	08
03	Comportement semi- conducteur de matériau	08
04	Etat supraconducteur	08
05	Structure cristalline du sel de cations radicaux TTF ⁺ /Cl _{0.68}	12
06	Structure cristalline du sel d'anion radical Na ⁺ /TCNQ [•]	12
07	Structure cristalline de TTF-TCNQ et modélisation des empilements	13
08	Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du DCHTTF avec le TCNQ	15
09	Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du TET-TTF avec le TCNQ	16
10	Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur	17
11	Projection de la structure cristalline du (CPTTF) ₂ BF ₄ le long l'axe c	18

12	Structure cristalline du (CPTTF) 2 As F6	18
13	Structure colonnaire de type séparé du (TMTSF) ₂ ClO ₄	18
14	Structure cristalline de la phase kappa du (BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	19
15	Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température	23
16	Structure 1D du (TMTTF) ₂ ClO ₄ : pas de contacts inter chaines	24
17	Interactions intra et intercolonnes du (TMTSF) ₂ ClO ₄	24
18	Interactions inter et intra colonnes du sel (BEDT-TTF) ₂ BrO ₄	25
19	Mode d'empilement et résistivité électrique en fonction de T du sel (CPDMSF) ₂ PF ₆	25
20	a)- Variation de la résistivité du (TMTSF) ₂ PF ₆ en fonction de la température. b)- Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du (TMTSF) ₂ PF ₆	26
21	Structure cristalline du sel(TMTTF) FeCl ₄ -a- et du sel (BEDT-TTF) ₈ SiW ₁₂ O ₄₀ -b-	29
22	Réseau de liaisons hydrogène dans TTF ₂ .TTF(CO ₂ H) ₂ (CO ₂) ₂	29
23	Structure cristalline du complexe (BEDT-TTF) ₂ C ₆₀	29
24	Structure cristalline du complexe (BETS) ₃ [MnCr (OX) ₃].CH ₂ Cl ₂	31
25	Structure cristalline du composé (EDDHTTP) ₃ [Cr(phen)(NCS) ₄].2CH ₂ Cl ₂	32
26	Structure cristalline du (BDH-TTP)[Cr(isoq) ₂ (NCS) ₄]	32
27	Empilement des couches organiques et inorganiques en projection sur le plan (bc) du sel [Cu(hfac) ₂ (TTFpy) ₂].(PF ₆).2CH ₂ Cl ₂	34
28	Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques	52
29	Allure générale d'un voltammogramme de TTF	53
30	voltammogramme de TTF-SMe-CN	54

31	voltammogramme de 2,9-bis (chlorométhyl) phénanthroline	54
32	voltammogramme de TTF-Phen	54
33	spectres UV-visible des composés 1 , 2 et 3 .	56

List des schémas

Schéma	Titre	Page
01	tétrathiafulvalène (TTF)	11
02	les états d'oxydation du TTF	11
03	modifications structurales du noyau TTF	26
04	Domaines d'application du TTF	27
05	Les différentes modifications apportées au squelette du TTF	28
06	nouveau précurseur TTF substitué par quatre radicaux <i>p</i> -thiophenyl nitronyl nitroxides	30
07	l'utilisation de complexes à ligand phénanthroline, [Cr (phen) (NCS) ₄] a conduit à des composés de stœchiométries différentes	31
08	TTF complexant	33
09	TTF-Py	33
10	BEDT-Py	34
11	Des précurseurs moléculaires de types 1, 2	35
12	Schéma synthétique du Cu(I) et un TTF contenant catenate	36
13	Transfert photo induit d'un é d'une unité donneuse (D) vers une unité acceptrice (A).	36
14	La 2,9-bis-(chlorométhyl) phénanthroline	37
15	la 5,5'-bis (méthylthio)- 4,4'(2,9-phénanthroline) TTF	37
16	les différentes voies de synthèse des TTF	40
17	condensation de deux sels de ditholium	41
18	condensation d'un sel de ditholium et un ylure de phosphonium	41
19	TTF fonctionnalisés	41

20	Réaction de type Wittig-Horner	42
21	couplage croisé des chalcogenones, voie direct	43
22	couplage croisé des chalcogenones, voie indirect	43
23	Analyse rétro-synthétique	45
24	synthèse de zincate	46
25	Synthèse de 4,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione.	46
26	Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3-dithiole-2-thione	47
27	Synthèse de 4-(2cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-one, à partir de la 4-(2-cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3-dithiole-2-thione	47
28	Synthèse de 4-(2cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-one, à partir de la 4,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one	48
29	Synthèse de 5,5-bis (méthylthio)-4,4'-bis (cyanoéthylthio) TTF	49
30	synthèse de molécule cible par ethanolate de sodium	50
31	synthèse de molécule cible par hydroxyde de césium	50

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	01
INTRODUCTION	02
CHAPITRE I : LES MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS	05
I. La conductivité électronique :	06
I. 1. Notion de conductivité	06
I.2. Compétitivité des conducteurs organiques	06
I.3. Evolution de la conductivité en fonction de la température	07
II. Classification des matériaux organiques conducteurs	09
Les polymères conducteurs	09
Les dérivés de fullerène	09
Les molécules organiques neutres conductrices	09
Les matériaux organiques cristallins : CTC et SIR	09
II.1- Les complexes de transfert de charge CTC : DnAm	09
III. Le Tétrathiafulvalène « TTF »	11
III.1. Présentation :	11
IV .Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques	15
A) Facteur structural	15
1) Complexes de transfert de charge	15
2) Sels d'ions radicaux	15
B) Facteur électronique	19
1). Les complexes de transfert de charge : CTC	20
Transfert de charge nul : (D^0 , A^0)	20
Transfert de charge total : ($D^{+\bullet}$, $A^{-\bullet}$)	20
Transfert de charge partiel : ($D^{\delta+}$, $A^{\delta-}$)	20
2) Les sels d'ions radicaux SIR	21
Choix du système donneur-accepteur	22
V. Importance de la Dimensionnalité	22
V.1 Transition métal-isolant	22
V.2. Vers une augmentation de la dimensionnalité	22

Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes	23
Multiplication des hétéroatomes dans le donneur	24
Introduction d'une dissymétrie dans le donneur	25
DIFFERENTES APPLICATIONS DU NOYAU TTF	26
VI .ORIENTATION DES RECHERCHES ACTUELLES	27
VI.1. Modifications réalisées au tour du squelette TTF	27
VI.2. Utilisation de nouveaux anions et accepteurs	28
VI.2. Matériaux conducteurs contenant un radical purement organique	30
VI.3. Matériaux hybrides organique/inorganique	30
Les systèmes TTF-1-10-Phénanthroline	36
VII. Choix de molécule cible	37
Chapitre II : Synthèse de système TTF-π- accepteur	39
I-les différentes voies de synthèse des TTF	40
II-l'accès aux mono-TTF	40
II-1) condensation de deux sels de dithiolium	40
II-2) Réaction de type Wittig	41
II-3) Réaction de type Wittig-Horner	42
II-4) couplage croisé des chalcogenones	42
II-4-1-Voie directe	42
II-4-2-Voie indirecte	43
III-Analyse rétro-synthétique	44
IV-Synthèse des précurseurs	45
1) Synthèse de Bis (tétraéthylammonium)-(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)	45
de Zinc	
2) Synthèse de 4,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione	46
3) Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3-dithiole-2-thione	46
4) Synthèse de 4-(2cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-one:	47
a) à partir de la 4-(2-cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3-dithiole-2-thione	47

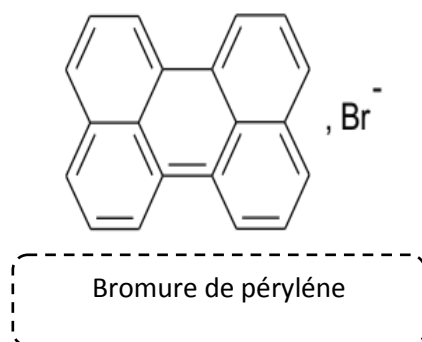
b) à partir de la 4 ,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one	47
5) Synthèse de 5,5-bis (méthylthio)-4,4'-bis (cyanoéthylthio) TTF :	49
V-synthèse de molécule cible	49
VI .CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE PAR VOLTAMMETRIE	51
CYCLIQUE	
VI.1.Généralités :	52
VI.2. RESULTATS ET DISCUSSION	53
VII. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE:	56
CONCLUSION GENERALE	58
PARTIE EXPERIMENTALE	60
BIBLIOGRAPHIE	66

INTRODUCTION GENERALE

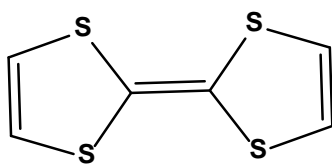
INTRODUCTION

Depuis la découverte des premiers métaux synthétiques issus du TTF (tétrathiafulvalène), il est désormais admis de parler de conducteurs, voire de supraconducteurs organiques pour ces molécules.

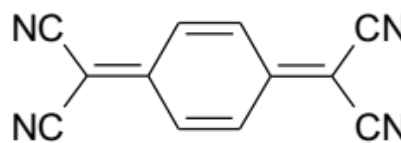
Pendant de nombreuses années, les matériaux organiques ont été généralement considérés comme des isolants électriques. Ce n'est qu'en 1954, le chimiste H.A.Kamatu découvre que le bromure de pérylène^[1], possède un caractère conducteur.



En 1973 Cowan et Coll^[2] découvraient le premier "métal organique" de type complexe de transfert de charge (CTC) : (TTF) (TCNQ)^[3-4] (TTF = tétrathiafulvalène, TCNQ = tétracyanoquinodiméthane) qui présente une conductivité électrique ($\sigma_{300K} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$, $\sigma_{60K} = 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) comparable à celle des métaux inorganiques (Cu : $\sigma_{300K} = 6.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$).



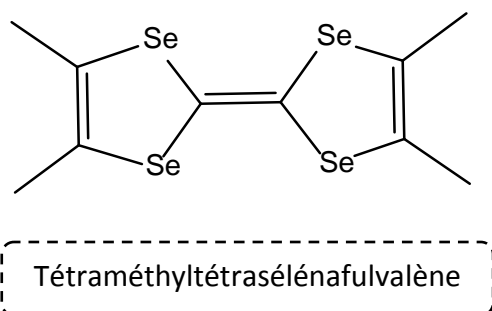
Tétrathiafulvalène



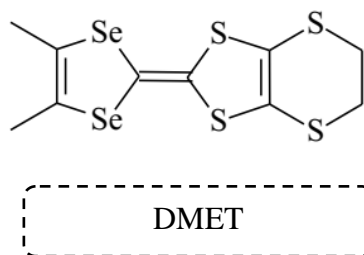
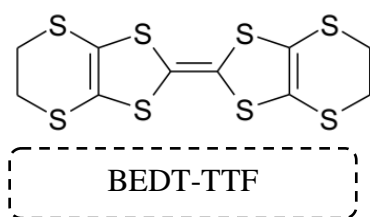
Tétracyanoquinodiméthane

A partir de cet évènement, plusieurs axes de recherches ont été développés afin d'essayer de trouver les meilleures conditions d'accès et surtout de stabiliser l'état métallique, voire d'atteindre l'état supraconducteur à des températures critiques plus élevées.

L'année **1980** marque une magnifique découverte de la supraconductivité organique dans la famille de TTF, c'est le premier supraconducteur de sels d'ions radicaux $(\text{TMTSF})_2(\text{PF}_6)$ le sel de Bechgaard ^[5] à température critique $T_c = 1.1\text{K}$ sous 12KBar .



Peu de temps après, la découverte d'autres sels issus de dérivés du TTF tels que DMET ^[6], BEDT-TTF ^[7].



Aujourd'hui, les dérivés de TTF font l'objet de nombreuses études en raison de d'innombrables applications dans divers domaines. La synthèse et l'étude de matériaux "multifonctionnels" suscitent un grand intérêt dans la société de chimistes et des physiciens ^[8]. Conception de matériaux multifonctionnels Combinant le magnétisme avec la luminescence ou avec une activité non linéaire ou optique avec la conductivité constitue un domaine de recherche de plus en plus important en chimie des matériaux ^[9].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouvelle molécule précurseur potentiel de matériaux à propriétés électriques et magnétiques.

Cependant, avant d'aborder plus en détail ce travail, il sera intéressant de rappeler, dans un premier chapitre; un certain nombre de définitions. Nous présentons ensuite, un rappel

bibliographique sur les matériaux organiques, ce qui permettra de justifier notre choix de molécule cible.

Le deuxième chapitre est le corps principal du mémoire, il est consacré à la synthèse et la caractérisation des précurseurs et de molécule cible.

Le manuscrit sera terminé par une conclusion générale et la présentation des perspectives. Toutes les informations concernant l'ensemble des synthèses effectuées sont rassemblées dans la partie expérimentale.

CHAPITRE I
LES MATÉRIAUX ORGANIQUES
CONDUCTEURS

I. La conductivité électronique :

I. 1. Notion de conductivité :

La migration d'un électron libre au sein du réseau moléculaire d'un matériau porte le nom de : *conductivité électrique* (σ_{RT}), elle est généralement exprimée en $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ($S=Siemens$, $\Omega=Ohm$).

Selon la valeur de cette dernière, On peut classer les matériaux dans l'un des domaines suivant^[10] :

- ❖ **Les matériaux isolants** : $\sigma_{RT} < 10^{-8}$ -----> Le soufre, le téflon, ... etc.
- ❖ **Les matériaux semi-conducteurs** : $10^{-8} < \sigma_{RT} < 1$ -----> Le silicium, le germanium, ...etc.
- ❖ **Les matériaux conducteurs** : $1 < \sigma_{RT} < 10^8$ -----> le cuivre, le mercure, les Métaux précieux.

I.2. Compétitivité des conducteurs organiques :

Afin de situer les performances des conducteurs organiques, il est intéressant de les comparer à celle des conducteurs minéraux, non seulement sur le plan de la conductivité à température ambiante, mais aussi au niveau de la température de transition supraconductrice.

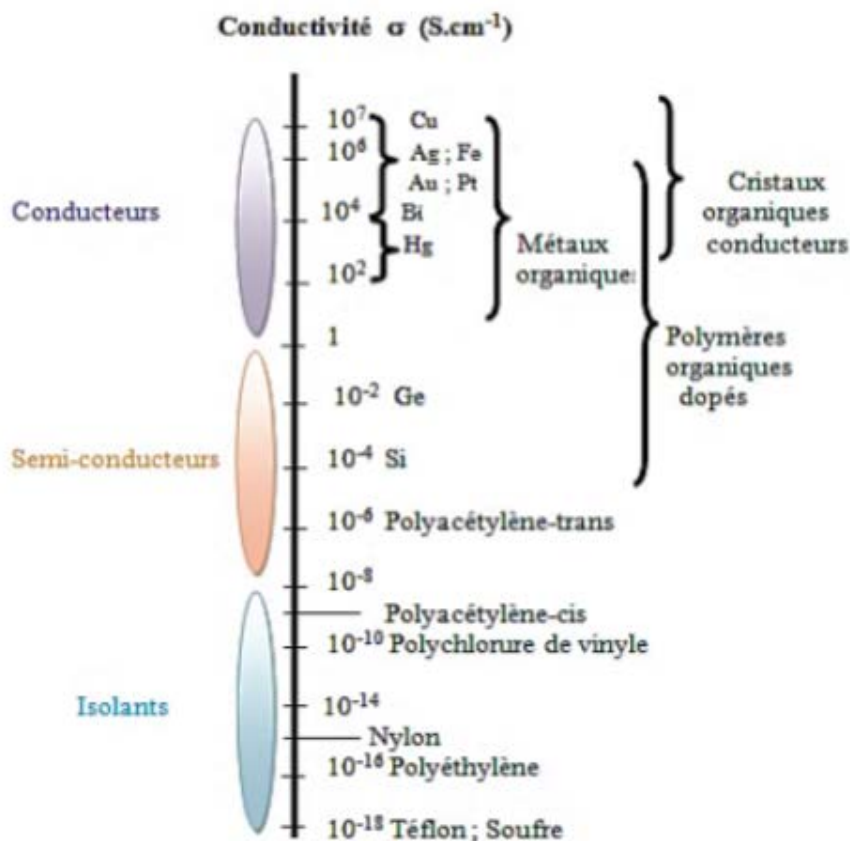
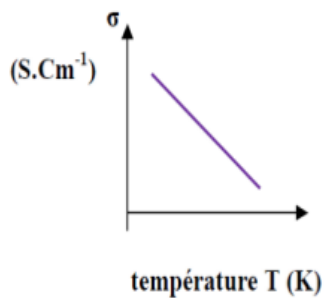


Figure 01 : Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux^[10]

I.3. Evolution de la conductivité en fonction de la température :

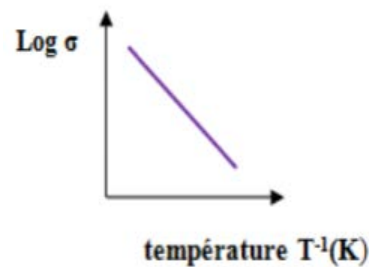
La conductivité électrique mesurée à température ambiante est insuffisante pour caractériser un matériau conducteur. Pour cela, d'autre notion importante concerne l'évolution de cette dernière en fonction de température^[11]. Deux cas peuvent généralement être observés :

- ✚ **Premier cas :** la conductivité « σ » augmente par abaissement de la température. Dans ce cas le matériau présente un comportement métallique par analogie avec les métaux (**Fig.02**).
- ✚ **Second cas :** la conductivité « σ » croît en augmentant la température. Le matériau présente un caractère semi-conducteur (**Fig.03**).
- ✚ **Troisième cas :** Certains métaux ne suivent pas une loi de croissance régulière, qu'on abaisse la température, leur résistivité devient soudainement nulle à une température critique. Le matériau présente alors un état supraconducteur (**figure4**)



$$\sigma = a/T ; a = cte$$

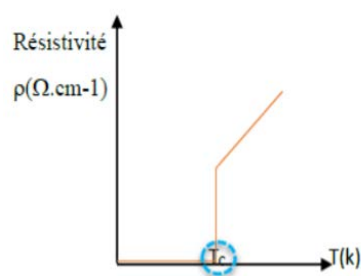
Figure 02 : comportement métallique du matériau



$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/KT) ; K : cte \text{ de Boltzmann}, \sigma_0 = cte,$$

E_a : énergie d'activation.

Figure 03 : comportement semi-conducteur de matériau



P : Résistivité

Figure 04 : Etat supraconducteur

11. Classification des matériaux organiques conducteurs

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

◆ Les polymères conducteurs :

Les principales classes de polymères conducteurs sont:

- ❖ Les polymères conjugués dopés comme le polyacétylène, le polythiophène, polypyrrole, polyphénylènes ^[12]...etc
- ❖ Les polymères de type $(SN)_x$ ^[13]
- ❖ Les polymères organométalliques ^[14]

◆ Les dérivés de fullerène :

On peut notamment citer les fullerures, sels alcalins du fullerène de formule A_3C_{60} (A= K, Rb, Cs.....) à l'origine de conducteurs et de supraconducteurs tridimensionnels ^[15].

◆ Les molécules organiques neutres conductrices :

Certains matériaux organiques ne contenant exclusivement qu'une molécule neutre peuvent être semi-conducteurs. C'est le cas des composés aromatiques polycycliques ^[16]. D'autres comme les dérivés $[Ni(tmdt)_2]$ (avec tmdt =Triméthylènetétrathiafulvalènedithiolate) sont des métaux synthétiques neutres tridimensionnels ^[17].

◆ Les matériaux organiques cristallins : CTC et SIR

Il existe deux types de matériaux cristallins :

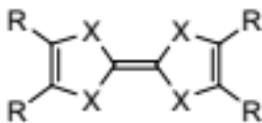
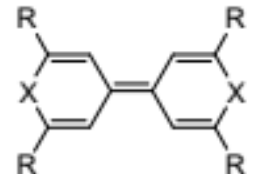
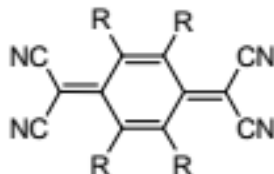
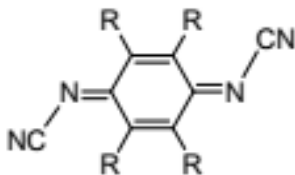
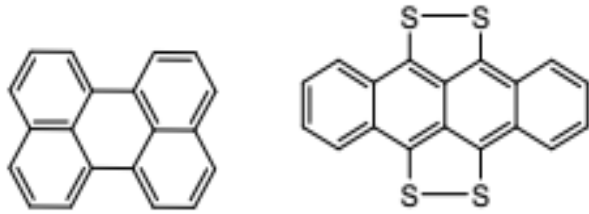
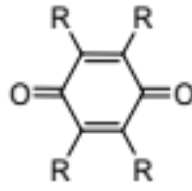
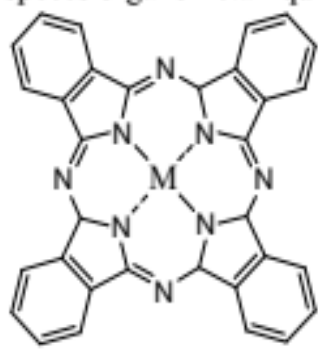
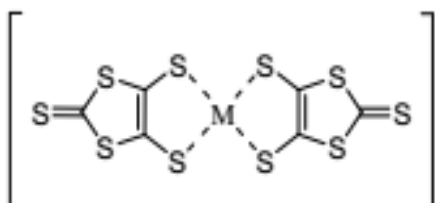
II.1- Les complexes de transfert de charge CTC : DnAm

Ce sont des systèmes stables qui résultent d'un transfert d'électron entre un donneur(D) riche en électron- π , tel que le TTF, et un accepteur (A) pauvre en électron- π tel que le TCNQ. La réaction d'oxydo-réduction entre le donneur (D) et l'accepteur (A), qui génère le complexe peut être représentée par l'équation suivante :



Les principales familles de donneurs et d'accepteurs sont présentées dans le tableau 1 :

Tableau 01 : grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π

Donneurs	Accepteurs
<p>Espèces isoélectroniques de l'heptafulvalène</p>  <p>tétrachalcogènofulvalène</p>  <p>bis(chalcogènopyranylidène)</p>	<p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p>  <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p> 
<p>Arènes condensés et polythioarènes</p>  <p>pérylène tétrathiatétracène</p>	<p>Quinones et ses dérivés</p>  <p>quinones</p>
<p>Espèces organométalliques</p>  <p>phthalocyanines</p>	<p>Espèces organométalliques type complexes dithiolènes</p>  <p>$[M(dmit)_2]^{n-}$</p>

III.1. Présentation :

Le tétrathiafulvalène, généralement abrégé en TTF, est un composé chimique hétérocyclique plan contenant un système soufré non- aromatique à 14 électrons π . Formé par une double liaison carbone-carbone au centre entre deux hétérocycles 1,3-dithiols. Cette molécule présentée sur le schéma 1 est synthétisé pour la première fois en 1970^[18] par wudl et al.

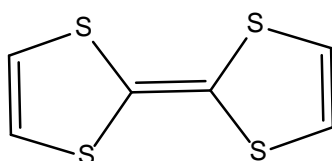


Schéma 01 : tétrathiafulvalène (TTF)

Son principale intérêt réside dans sa facilité à céder un électron pour former un TTF cation radical, puis un deuxième pour former un dication TTF²⁺ .

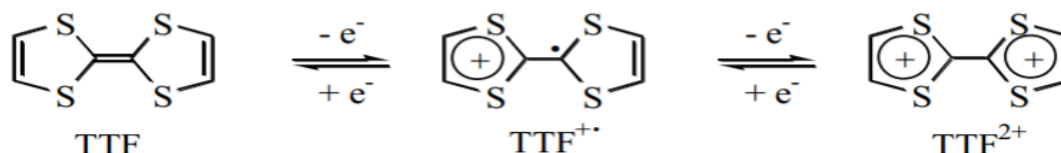


Schéma 02 : les états d'oxydation du TTF

Cet électro-donneur soufré forme, en particulier avec le brome ou le chlore, deux complexes radicalaires stables doués d'une haute conductivité électrique ($\sigma_{Br} = 2 \cdot 10^2 S \cdot cm^{-1}$ et $\sigma_{Cl} = 1,5 \cdot 10^2 S \cdot cm^{-1}$). Ces sels de cations radicaux cristallisent en formant des empilements de radicaux cations (TTF^{+•}) séparés par des colonnes d'anions bromures^[19] ou chlorures^[20] (figure 5).

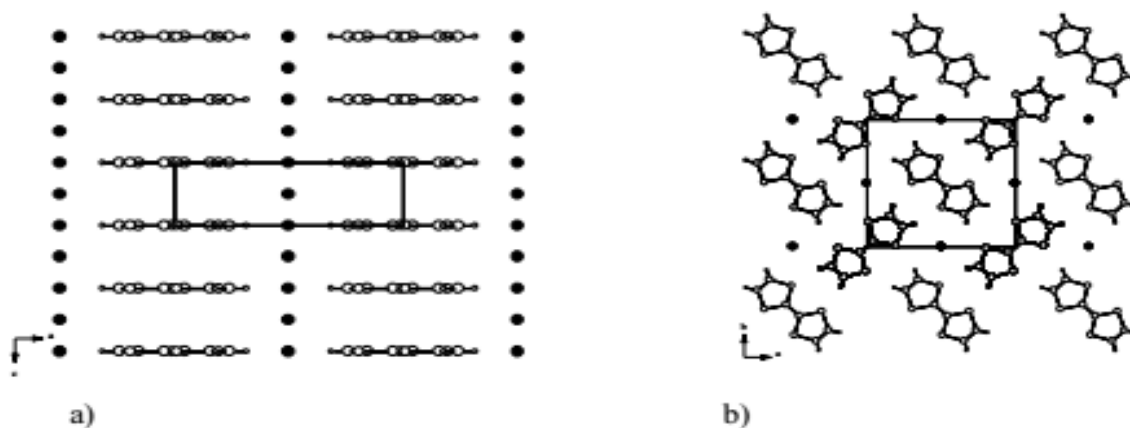
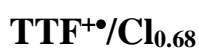


Figure 05 : structure cristalline du sel de cations radicaux



a) Vue selon l'axe b

b) Vue selon l'axe c

Ce type d'empilements avait déjà été observé dans les sels d'anions radicaux du tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ)^[21].

Le TCNQ forme par exemple, avec le sodium^[22], un sel d'anion radical ($\sigma = 10^{-9}$ S.cm⁻¹) dont la structure est similaire à celle de TTF-Br_{0.79} ou TTF-Cl_{0.67} (**figure 06**).

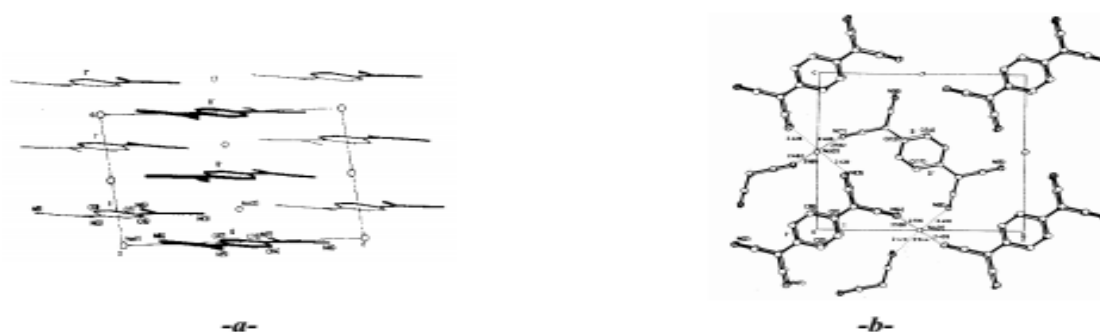


Figure 06 : structure cristalline du sel d'anion radical Na⁺/TCNQ[•]

a) Vue selon l'axe b

b) vue selon l'axe a

Cowan associe le TTF et le TCNQ conduisant à la formation du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ^[23] qui présente des propriétés électriques extraordinaires qui font de lui le premier véritable métal organique.

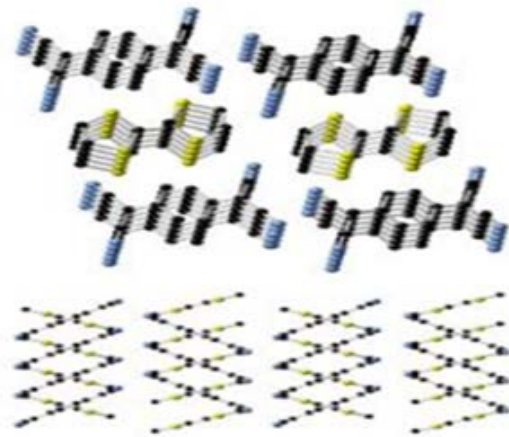
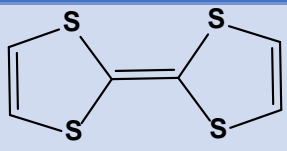
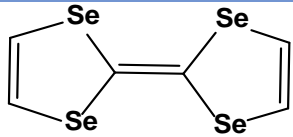
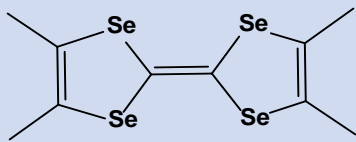
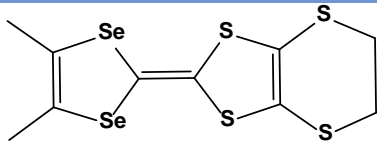
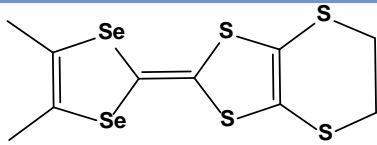
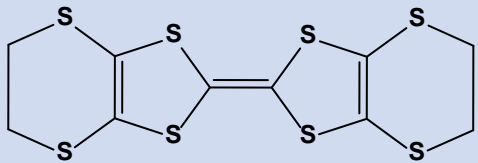
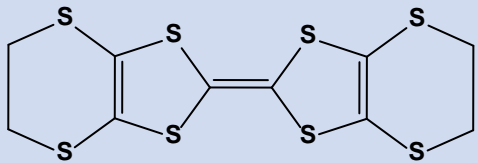


Figure 07 : Structure cristalline de TTF-TCNQ et modélisation des empilements

Dès lors, les recherches se concentrent principalement sur la synthèse de nouveaux matériaux issus de dérivés de type TTF (CTC et SIR). Ainsi, en 1980 on découvre la supraconductivité dans le sel d'ion radical $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, premier supraconducteur organique avec une $T_c=0,9\text{K}$ sous une pression de 12kBar ^[24]. Les résultats marquants obtenus dans les conducteurs et supraconducteurs organiques, en seulement deux décennies (1970-1990), sont rappelés au tableau-2-

Tableau 2: découvertes les plus marquantes dans le domaine des matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs dérivés de type TTF.

Donneur- π	Matériaux : CTC ou SIR
	<p>1973 TTF-TCNQ ^[2]</p> <p>Premier métal organique : $\sigma_{RT} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$</p> <p>: $T_{M-1} = 58\text{K}$</p>
	<p>1974 TSF-TCNQ ^[25]</p> <p>Etat métallique stabilisé au-dessous de 28K</p>
	<p>1980 (TMTSF)₂PF₆ ^[24]</p> <p>Premier supraconducteur organique sous pression : 12 Kbar ; $T_c = 0.9 \text{ K}$</p>
	<p>1981(TMTSF)₂ ClO₄ ^[26]</p> <p>Premier supraconducteur organique à pression atmosphérique : $T_c = 1.4 \text{ K}$</p>
	<p>1987 (DMET)₂AuCl₂ ^[6]</p> <p>Premier supraconducteur organique obtenu à partir d'un TTF dissymétrique : $T_c = 0.83\text{K}$</p>
	<p>1983 (BEDT-TTF)₂ReO₄ ^[7]</p> <p>Premier supraconducteur organique sous pression : 4,5 Kbar ; $T_c = 2\text{K}$ obtenu à partir d'un BEDTTTF</p>
	<p>1990(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂] Cl ^[27] sous pression : 0.3 Kbar ($T_c = 12.8\text{K}$)</p> <p>(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂] Br ^[28]</p> <p>Record actuel sous pression atmosphérique ($T_c = 11.6\text{K}$)</p>

IV .Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques :

Grâce aux recherches effectuées depuis de nombreuses années dans le domaine des conducteurs organiques de type TTF, les caractéristiques fondamentales à l'origine de la conductivité électrique dans ces composés, ont été mises en évidence. Ces caractéristiques, sont d'ordre électronique et structural.

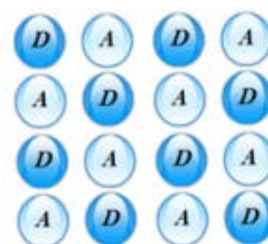
A) Facteur structural

1) Complexes de transfert de charge :

L'étude structurale par diffraction des rayons X des CTC de type TTF-TCNQ montre qu'il existe deux types d'empilements possibles des espèces organiques:

↳ Un empilement **colonnaire alterné** impliquant au sein d'une même colonne des molécules de donneur et d'accepteur.

Empilement colonnaire alterné



Ce type d'empilement rend la délocalisation des électrons libres impossible et conduit systématiquement à des composés *isolants*.

C'est le cas du complexe **DCHTTF-TCNQ** ^[29] ou **TET-TTF-TCNQ** ^[30] qui présentent ce type d'arrangement structural défavorable (**figure 08 et 09**).

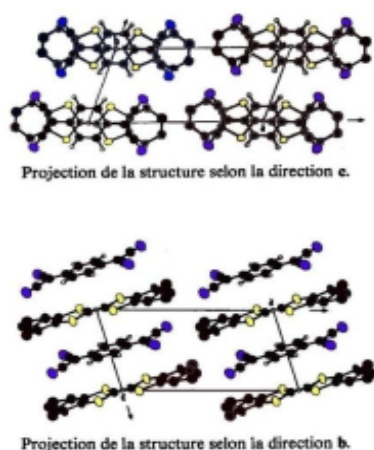


Figure 08 : Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du DCHTTF avec le TCNQ

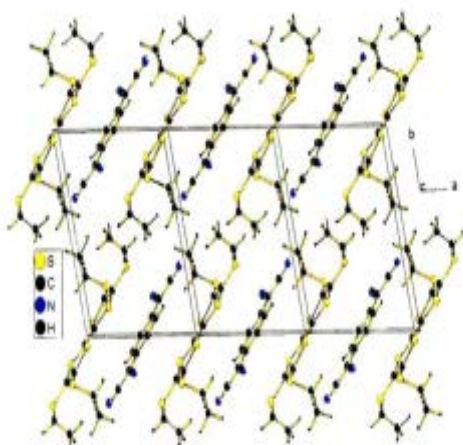
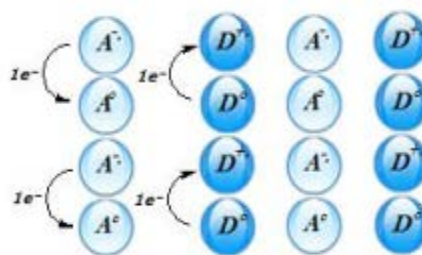


Figure 09 : Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du TET-TTF avec le TCNQ

↳ Empilement **colonnaire séparé** constitué de colonnes juxtaposées de donneurs d'une part et d'accepteurs d'autre part.

Empilement colonnaire séparé



Dans le cas d'un transfert de charge partiel, ce type d'empilement permet le plus souvent un recouvrement orbitalaire intra-colonnaire efficace ce qui favorise une délocalisation des électrons libres le long des colonnes. Il en résulte des complexes à caractère conducteur.

Ce type d'empilement a été observé (**figure 10**) dans la structure cristalline du complexe conducteur **TTF-TCNQ** ^[31].

Afin de favoriser le mode d'empilement structural régulier de type séparé, les molécules doivent être relativement planes et présentant un faible encombrement stérique.

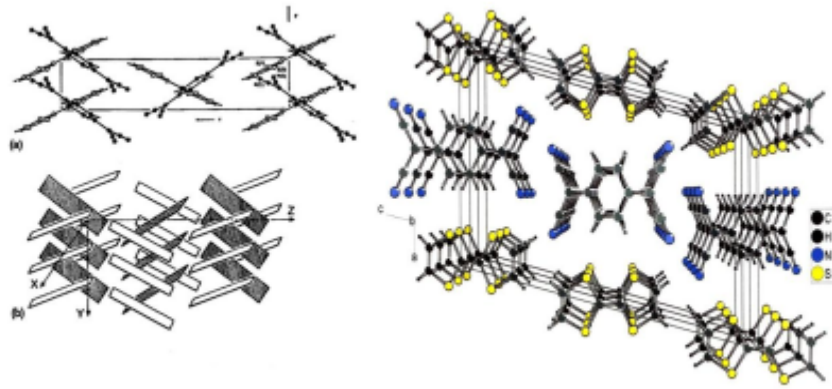
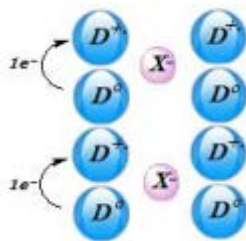


Figure 10 : Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur

2) Sels d'ions radicaux :

Pour les SIR de la famille des TTF, les études structurales ont montré que, dans nombreux cas ces composés présentaient des structures en colonnes homogènes des cations organiques **D** (Donneur) intercalées par les anions **X⁻** qui assurent uniquement la neutralité électrique du système.



Empilement colonnaire des SIR

En fonction de son volume et sa géométrie, le contre ion peut cependant influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs et de ce fait il peut modifier les propriétés de conduction. Comme illustre l'exemple de tétrafluoroborate du cyclopentyltétrathiafulvalène: $(\text{CPTTF})_2 \text{BF}_4$ [32]. Ce sel $(\text{CPTTF})_2 \text{BF}_4$ présente un empilement irrégulier en formant des tétramères donnant un semi-conducteur ($\sigma = 0,3 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) (figure 11).

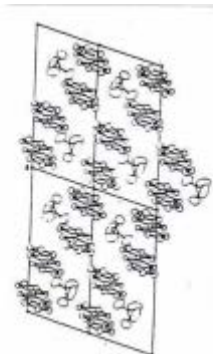
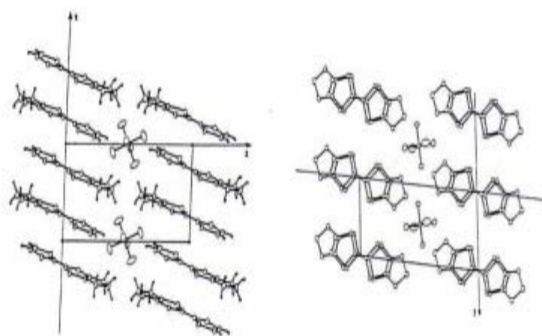


Figure 11: Projection de la structure cristalline du (CPTTF)₂BF₄ le long l'axe c.

Avec la même molécule TTF, le sel (CPTTF)₂AsF₆^[33] qui présente un empilement quasiment régulier est un conducteur ($\sigma = 10\text{-}20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) (**figure 12**).

Figure 12: Structure cristalline du (CPTTF)₂AsF₆
 a) projection le long de l'axe b.
 b) projection le long de l'axe a.



Des études structurales réalisées sur des sels d'ions radicaux ont montrés que le seul mode d'empilement possible est celui de type séparé. On constate que la conductivité de ces matériaux est influencée d'une façon directe par la régularité des colonnes ^[34]. Ces résultats sont confirmés par les travaux réalisés par A.K. Gouasmia et Coll ^[35]. Ce mode d'arrangement est parfaitement bien illustré par la structure du sel supraconducteur (TMTSF)₂ClO₄^[5]

(**figure 13**).

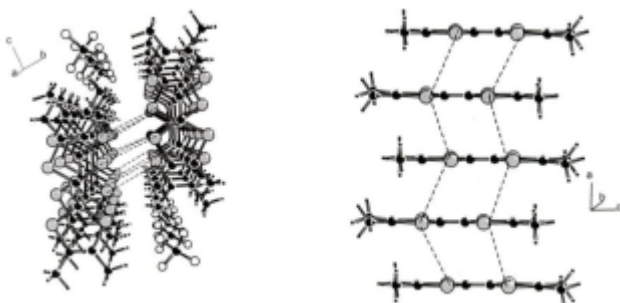
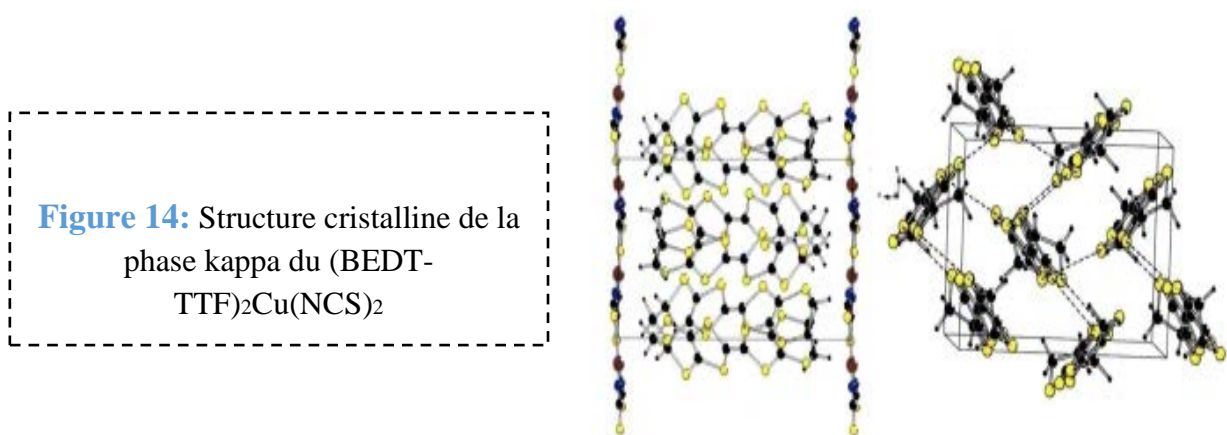


Figure 13: Structure colonnaire de type séparé du (TMTSF)₂ClO₄

Comme pour les CTC, les sels à valence mixte doivent posséder une régularité des empilements des donneurs et une efficacité des recouvrements orbitaire intermoléculaires au sein des colonnes, ces deux paramètres sont essentiels à une bonne conductivité du matériau.

Il faut également noter que certains SIR, notamment ceux de la famille du BEDT-TTF donnent d'excellents conducteurs voir des supraconducteurs malgré l'absence de structure colonnaire séparée. Ces sels possèdent une structure en couche (phase kappa), avec l'alternance de feuillets de molécules BEDT-TTF arrangées en dimères orthogonaux et de feuillets de contre ions. La conductivité s'exerce au sein des feuillets de donneurs présentant un fort caractère bidimensionnel par l'intermédiaire de nombreux contacts S---S intermoléculaire.

L'exemple représentatif est le sel supraconducteur $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ à $T_c=10,4\text{K}$ (figure 14).

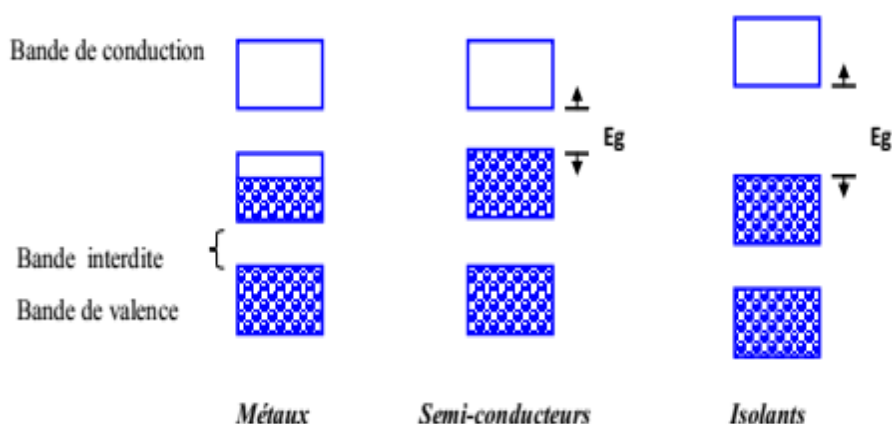


En conclusion, bien que pour les CTC et pour les SIR, une structure colonnaire régulière de type séparé est une condition indispensable, mais pas suffisante pour conférer à ces complexes un caractère conducteur. On trouve l'exemple dans les complexes impliquant l'oxydant fort TCNQF₄; bien qu'ils présentent des empilements séparés, ils ont été trouvés isolants. Ce résultat prouve qu'il y a forcément un autre facteur qui doit être pris en considération, ce qui révèle le caractère électronique.

B) Facteur électronique

Les zones de non propagation des électrons sont appelées : bande interdite ou *gap* d'électron. Suivant la largeur de la bande interdite et le taux de transfert électronique, les

électrons vont pouvoir ou non se déplacer librement : on observera alors un comportement métallique, isolant ou semi-conducteur selon le schéma simple décrit ci-dessous :



La formation d'une bande de conduction est la cause principale d'une conductivité de type métallique, cette bande est créée par un transfert électronique fractionnaire de la bande de valence à la bande de conduction [36]. Donc la différence entre la conductivité des métaux et celle des matériaux organiques c'est que dans le cas des métaux la bande de conduction existe déjà, mais dans le deuxième cas il faut créer cette bande. Dans les matériaux de type TTF, la présence d'électrons libres et leurs déplacements dépendent du taux de transfert de charge dans le cas des CTC et de l'état de valence pour les SIR.

1). Les complexes de transfert de charge : CTC

Au sein du complexe, le déplacement des électrons libres, résulte d'un transfert de charge entre le donneur **D** et l'accepteur **A**. Ce transfert de charge est caractérisé par le taux de transfert de charge δ dont la valeur peut varier de **0** à **1**.



Transfert de charge nul : (D^0, A^0)

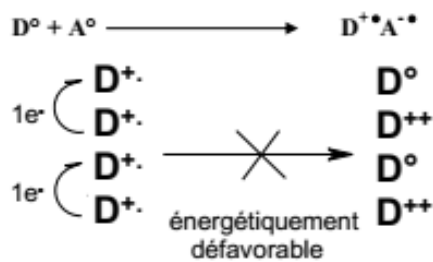
Il n'y a pas de transfert de charge $\delta = 0$. On a alors un complexe moléculaire isolant puisqu'il n'y a pas d'électrons libres délocalisables.





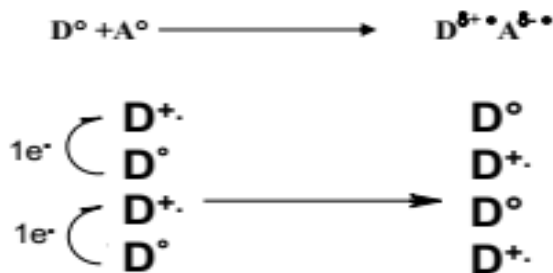
Transfert de charge total : ($D^{+\bullet}$, $A^{-\bullet}$)

Dans ce cas, le transfert de charge entre le D et le A est total $\delta = 1$. Le complexe est donc ionique. Les donneurs (ou les accepteurs) ayant le même état d'oxydation, la délocalisation des électrons libres implique le passage par des états doublements chargés, ce qui est énergétiquement très défavorable (répulsions coulombiennes fortes). Le complexe est alors isolant ou au mieux semi-conducteur.



Transfert de charge partiel : ($D^{\delta+}$, $A^{\delta-}$)

Dans ce cas $0 < \delta < 1$, les donneurs et les accepteurs se présentent à différents états d'oxydation, ce qui permet, en présence d'un champ électrique, une délocalisation des électrons libres. Le complexe est donc conducteur si le facteur structural le permet.



2) Les sels d'ions radicaux SIR

Les sels d'ions radicaux de la famille des TTF peuvent être représentés par la formule D_nX_m . En effet comme pour les CTC, les SIR doivent posséder un état de valence mixte pour prétendre être conducteur. Cela implique donc la règle de stœchiométrie $n > m$. Le cas suivant illustre cette règle :

Le sel $(\text{TTF})_1\text{Cl}_1$ ^[37] ($n = m = 1$) ne présente pas d'état de valence mixte. Pour respecter la neutralité électrique, cette stœchiométrie impose à chaque unité TTF d'être sous la forme de cation radical $\text{TTF}^{+\cdot}$. Nous trouvons donc dans le même cas que celui d'un CTC ionique. Ce sel est donc isolant.

Par contre, le sel $(\text{TTF})_1\text{Cl}_{0,68}$ ^[37] ($n > m$) présente un état de valence mixte. Les molécules TTF sont alors à des états d'oxydations différents et ce sel est conducteur ($\sigma_{RT}=100\text{-}500 \text{ S.cm}^{-1}$).

En conclusion : un taux de transfert de charge partiel pour les CTC ou un état de valence mixte pour les SIR constitue une condition indispensable pour obtenir un matériau conducteur. Cependant cette condition n'est pas suffisante et doit être assortie d'un facteur structural favorable.



Choix du système donneur-accepteur:

Pour aboutir à un transfert de charge partiel, et éviter l'oxydation totale où nulle du donneur d'un CTC, il faut que les deux entités (D et A) formant le matériau aient des pouvoirs donneurs et accepteurs modérés. Ceci a été quantifié par le groupe de Wheland^[38] qui a proposé une différence entre le premier potentiel d'oxydation du donneur ($E_1^{1/2}(\text{D})$) et le premier potentiel de réduction de l'accepteur ($E_1^{1/2}(\text{A})$) inférieur à 0,25 volts: Soit

$$E_1^{1/2}(\text{A}) - E_1^{1/2}(\text{D}) < 0,25 \text{ v}$$

$$\text{Avec : } 0,1\text{v} < E_1^{1/2}(\text{D}) < 0,4\text{v} \text{ et } 0,02\text{v} < E_1^{1/2}(\text{A}) < 0,35\text{v}$$

V. Importance de la Dimensionnalité

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

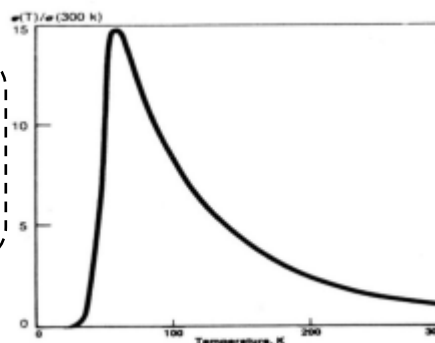
V.1 Transition métal-isolant

Le caractère monodimensionnel observé dans un bon nombre de matériaux organiques conducteurs présente le sérieux inconvénient d'induire, au-dessous d'une température donnée, une transition Métal-Isolant (T_{M-I}) qui fait perdre au matériau son caractère métallique.

Ce phénomène est caractéristique de systèmes monodimensionnels. A noter qu'au-dessous de cette température de transition de subtiles vibrations de réseau cristallin interviennent, ce qui provoque un grand écart d'énergie entre la bande la plus haute occupée et la bande la plus basse vacante.

Ceci est parfaitement illustré par le complexe TTF-TCNQ (**figure 15**) qui présente un caractère métallique jusqu'à 60K et qui subit, à cette température, une transition métal-isolant due à une distorsion structurale connue sous le nom de distorsion de Peierls. Ce phénomène est caractéristique des matériaux unidimensionnels (1D) qui ne présentent des interactions moléculaires qu'au sein des colonnes des molécules organiques (TTF et TCNQ).

Figure 15 : Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température



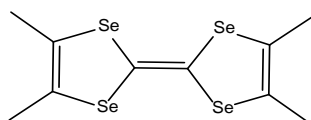
Il apparaît donc que pour conserver jusqu'à basse température le caractère métallique dans ces matériaux il est nécessaire d'augmenter leur dimensionnalité en favorisant, au sein de ces solides, les interactions moléculaires dans plusieurs directions. Plusieurs stratégies basées sur la modification chimique des donneurs TTF ont été proposées pour tenter d'y parvenir.

V.2. Vers une augmentation de la dimensionnalité

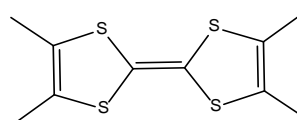
Les modifications chimiques suivantes du donneur TTF sont à l'origine de l'augmentation de la dimensionnalité du matériau :

✚ Substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes

La substitution des atomes de soufre par des chalcogènes (Se et Te) à orbitales plus volumineuses et diffuses du sélénium ou du tellure, permet d'augmenter les contacts et les interactions inter et intrachânes au sein des sels obtenus. Comme le montre le sel (TMTTF)₂ClO₄ qui subit une transition métal-isolant à 228 K par contre son homologue sélénié le (TMTSF)₂ClO₄ est supraconducteur à T_c = 1,2 K [39].



TMTSF



TMTTF

Contrairement au sel $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$ ^[39] qui est quasi-unidimensionnel (**Figure 16**), le sel correspondant du TMTSF présente, grâce aux interactions intra et inter colonnes entre les atomes de sélénium^[40] (distance $\text{Se}\dots\text{Se}$ intra et inter colonnaires inférieures à la somme des rayons de Van Der Waals du sélénium), un certain caractère bidimensionnel (**figure 17**). Il faut noter également que les interactions intercolonnes s'exercent au travers des contacts cation-anion (interaction $\text{Se}\dots\text{O}$).

Figure 16 : Structure 1D du $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$: pas de contacts inter chaînes

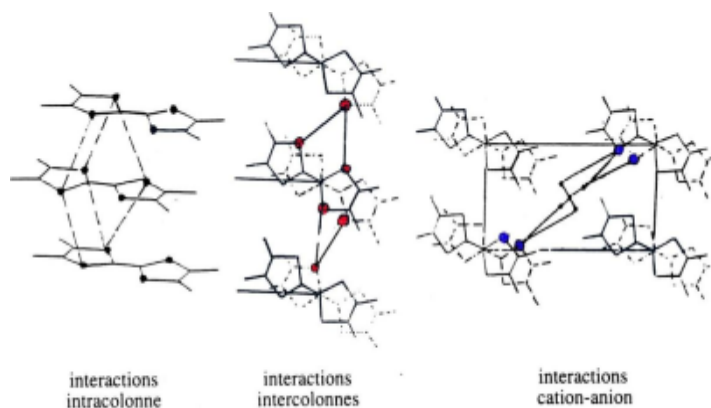
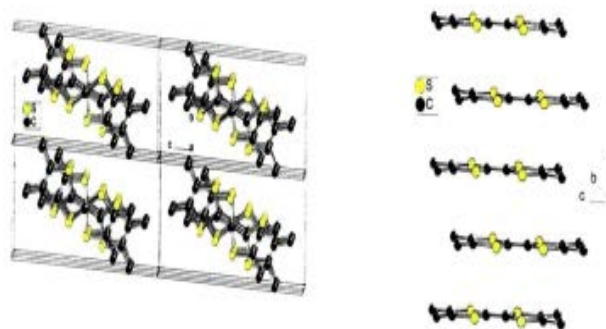


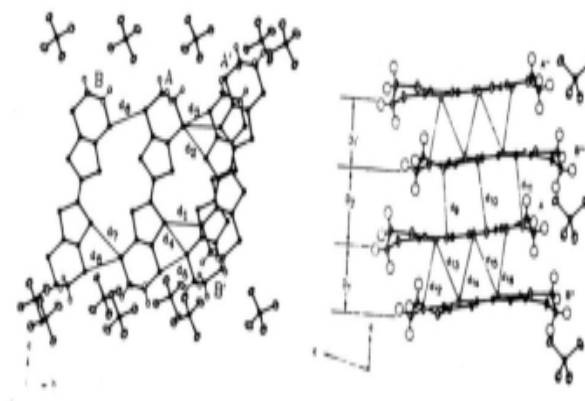
Figure 17 : Interactions intra et intercolonnes du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

✚ Multiplication des hétéroatomes dans le donneur

L'utilisation de donneurs polysoufrés voir polysélénies a été développée pour accroître les contacts intermoléculaires intra et inter colonnaires .L'examen structural des matériaux issus de BEDT-TTF qui contient huit atomes de soufre, et qui est à l'origine de toute une série de matériaux bidimensionnels conducteurs ou supraconducteurs, est l'exemple le plus

significatif, avec ses sels à phase kappa évoqués précédemment, et ceux à structure colonnaire bidimensionnelle comme le $(BEDTTTF)_2BrO_4$ ^[41](**figure 18**).

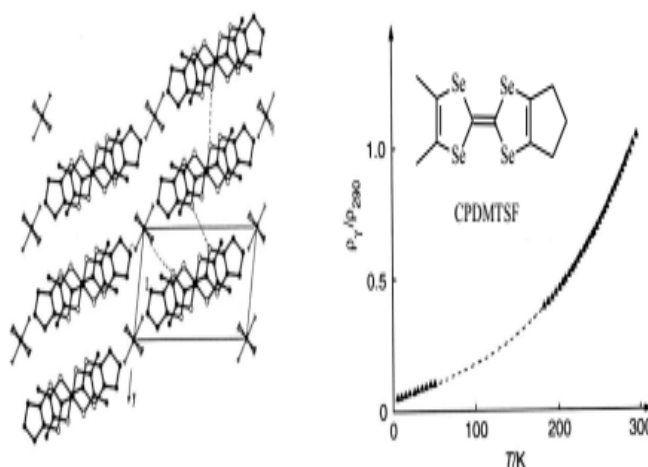
Figure 18 : Interactions inter et intra colonnes du sel $(BEDT-TTF)_2BrO_4$



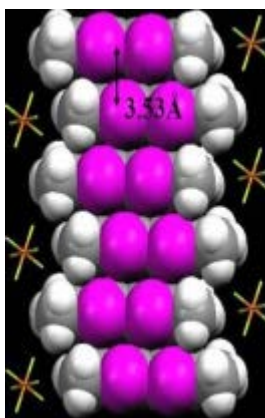
✚ Introduction d'une dissymétrie dans le donneur

Dans ce cas la dimensionnalité des sels peut être accrue par la tendance de ces TTF dissymétriquement substitués à former des dimères centrosymétriques dans les matériaux correspondants, ce qui a été observé dans le sel $(CPDMTSF)_2PF_6$ qui ne présente pas de transition métal-isolant (**figure 19**). Cette stabilisation métallique à basse température a été associée au caractère bidimensionnel de la structure colonnaire de ce sel.

Figure 19 : Mode d'empilement et résistivité électrique en fonction de T du sel $(CPDMTSF)_2PF_6$



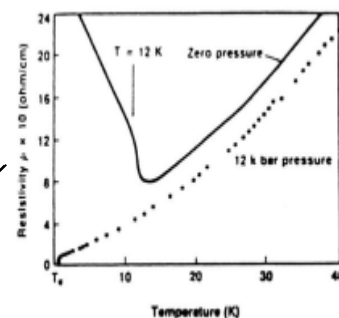
Une autre technique physique qui permet d'augmenter la dimensionnalité, consiste à appliquer une haute pression sur le matériau afin d'éliminer la distorsion de Peierls. Ainsi, le sel $(TMTSF)_2PF_6$ qui subit une transition métal-isolant vers 12K à pression ambiante devient supraconducteur sous 12 Kbar avec une température critique de 0,9K (**figure 20**).



-b-

Figure 20 :

- a)- Variation de la résistivité du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ en fonction de la température.
 b)- Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

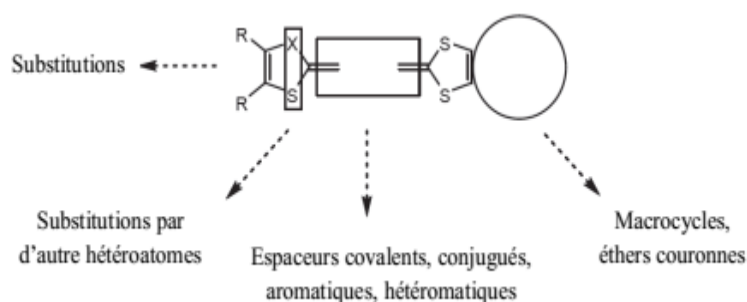


-a-

DIFFERENTES APPLICATIONS DU NOYAU TTF

L'ensemble de ces propriétés a fait du TTF un motif de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés électroniques spécifiques et par conséquent l'ingénierie moléculaire autour de ce motif a mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales.

Schéma 03 : modifications structurales du noyau TTF



A fin d'accéder à des TTF hautement fonctionnalisés, certaines espèces modifications ont été apportées, dans le but d'avoir des matériaux organiques présentant des applications diverses (**schéma 04**).

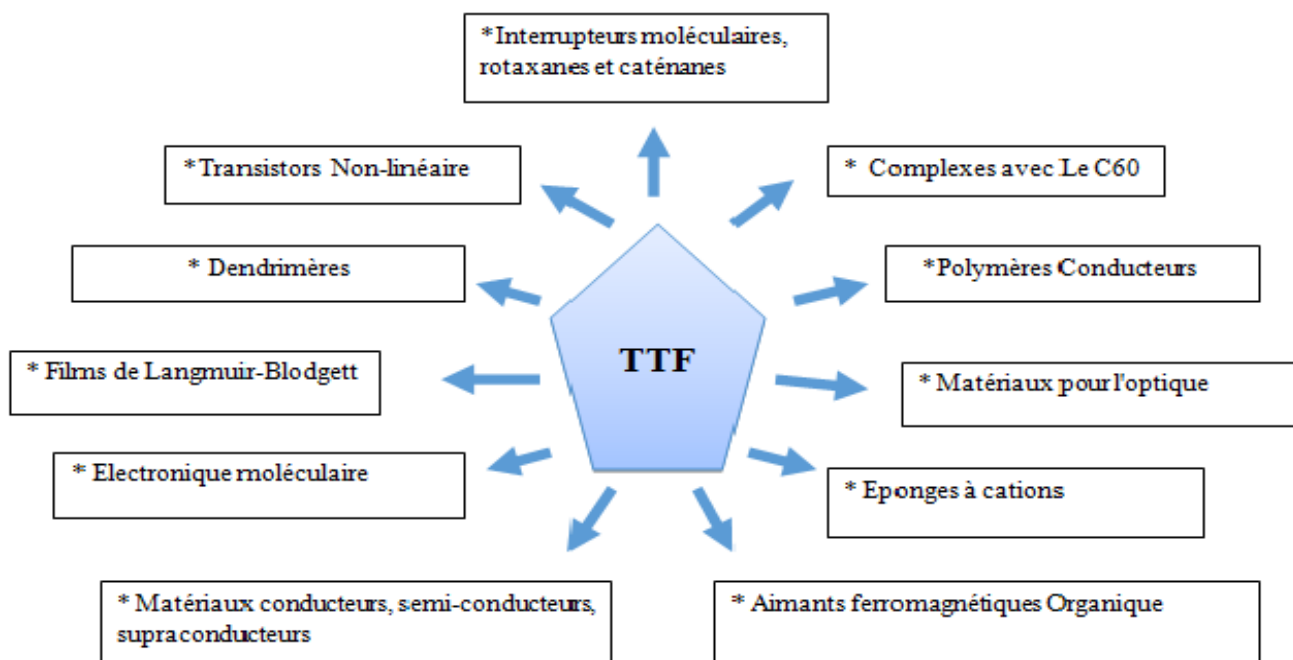


Schéma 04 : Domaines d'application du TTF

VI .ORIENTATION DES RECHERCHES ACTUELLES

L'augmentation de la dimensionnalité des matériaux joue un rôle important sur leurs caractéristiques électrique. Elle est donc au centre des recherches actuelles.

Cependant, il faut être conscient, qu'aujourd'hui encore, le chimiste rencontre de très grandes difficultés à maîtriser l'arrangement structural de ces molécules à l'intérieur du matériau (feuillet, colonnes régulières et séparées, ...etc). Celui-ci ne peut en effet que contrôler les caractéristiques (taille, forme, potentiel d'oxydation, polarisabilité ... etc).

Dans cette optique, de nouvelles stratégies basées sur plusieurs modifications chimiques du motif TTF ont été développées ces dernières années.

VI.1. Modifications réalisées au tour du squelette TTF

La synthèse de nouveaux dérivés du TTF s'est orientée plus particulièrement sur des modifications du squelette TTF, tels que :

- ❖ la polychalcogénéation du TTF

- ❖ l'extension de la conjugaison reliant les deux hétérocycles constitutifs du TTF, ce dernier cas, visant plutôt la limitation des répulsions coulombiennes intrasite.
- ❖ la fonctionnalisation par des groupements générateurs de liens hydrogènes.

Des articles de revue présentent les travaux réalisés dans ce domaine, notamment la fonctionnalisation de du TTF par des groupements permettant la formation de liaison hydrogène, ^[42] La synthèse d'analogues du TTF incorporant des espaceurs π -conjugués entre les 1,3-dithiole, ^[43] et la synthèse de dimères de TTF pontés ^[44, 45, 64].

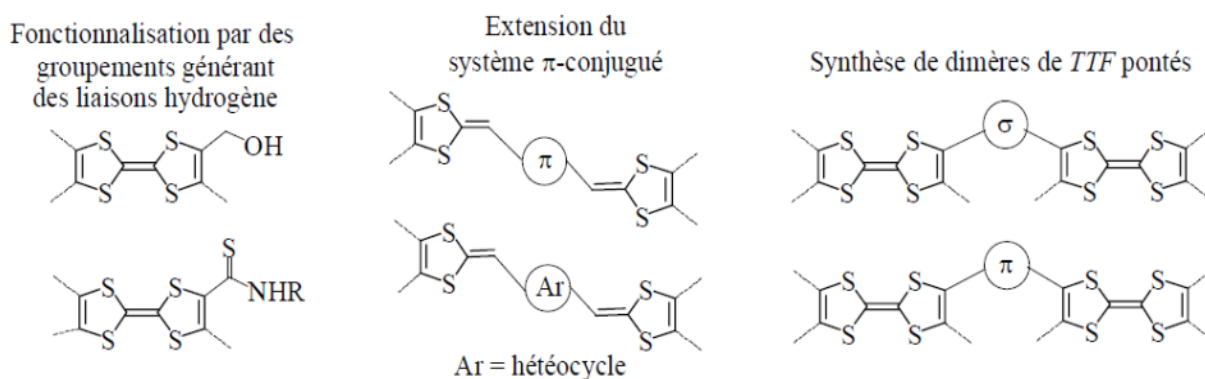


Schéma 05 : Les différentes modifications apportées au squelette du TTF.

VI.2. Utilisation de nouveaux anions et accepteurs

Bien que cette direction de recherche soit moins étudiée que celle des donneurs, depuis plusieurs années, de nombreux sels organiques sont élaborés en utilisant des anions plus ou moins complexes et de volume variable.

Les arrangements structuraux qui en découlent sont différents de ceux observés jusque-là avec les anions inorganiques monovalents classiques, comme l'illustrent les deux exemples suivants (**figure 21**).

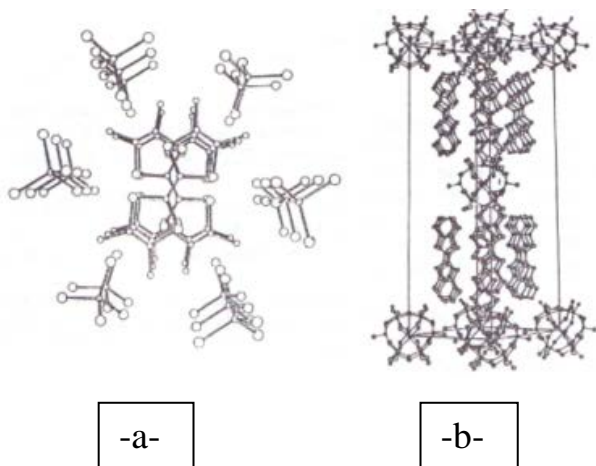
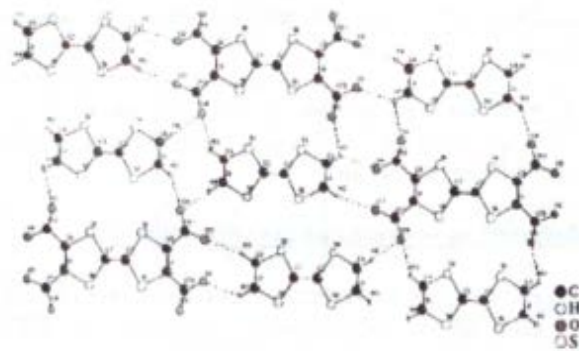


Figure 21 : Structure cristalline du sel(TMTTF) FeCl₄^[47] -a- et du sel (BEDT-TTF)₈SiW₁₂O₄₀^[48] -b-

Plus récemment, dans le but de créer dans les sels d'ions radicaux de type TTF un réseau polymérique par liaisons hydrogène, des anions organiques dérivés d'acides poly carboxyliques^[49] ont été utilisés avec succès. Notamment lorsque l'anion est lui-même à base de TTF, comme dans le sel TTF₂.TTF(CO₂H)₂(CO₂)₂^[45] (**figure 22**).

Figure 22 : Réseau de liaisons hydrogène dans TTF₂.TTF(CO₂H)₂(CO₂)₂



Dans une autre optique, citons l'usage de l'accepteur C₆₀ dans la préparation de CTC avec des donneurs plans dérivés du TTF. Comme l'illustre l'exemple du complexe (BEDT-TTF)₂C₆₀^[51], des structures particulières sont obtenues. Dans ce cas (**Figure 23**), le C₆₀ est pris en sandwich entre une paire de molécule BEDT-TTF devenues largement concave bloquant ainsi le mouvement rotationnel du C₆₀.

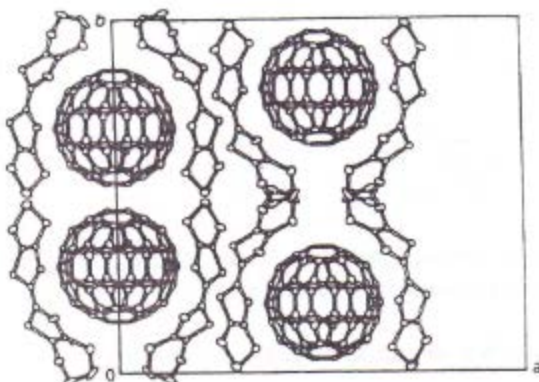


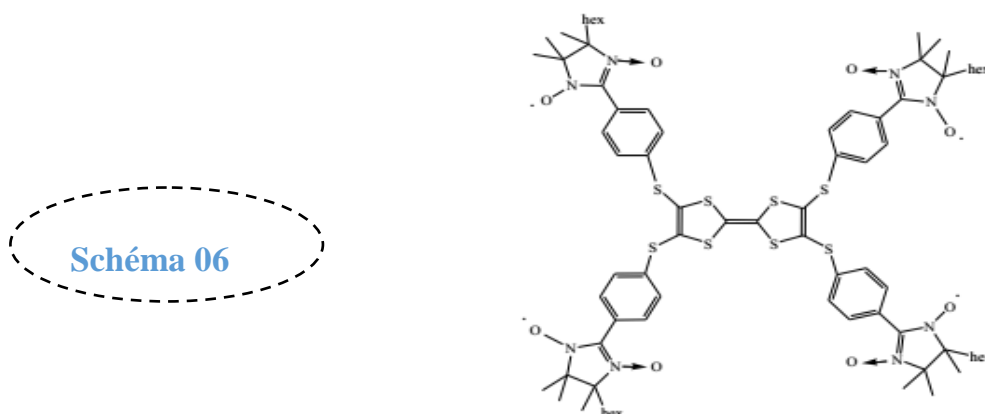
Figure23 : Structure cristalline du complexe (BEDT-TTF)₂C₆₀

La plupart de ces complexes présente la même stœchiométrie ainsi qu'un très faible, voire inexistant, transfert de charge entre le C₆₀ et le donneur entraînant donc de très faibles conductivités [52-60].

VI.2. Matériaux conducteurs contenant un radical purement organique

Des travaux actuels dans ce domaine, est celui des aimants conducteurs purement organiques [52], basés sur des précurseurs TTF portant des radicaux organiques. Dans ce cas les propriétés magnétiques découlent de la présence d'électrons non appariés ou plus exactement de la présence de spins électroniques non nuls sur le radical organique. Afin d'accéder à des matériaux présentant des interactions magnétiques entre les spins localisés sur l'unité radicalaire et ceux portés par l'unité TTF donneur, des précurseurs, dans lesquels les deux entités donneur- π et radical- π sont reliées par un système conjugué, ont très récemment été décrit par Sugawara et coll[53]. Ces auteurs ont reporté la synthèse d'un nouveau précurseur TTF substitué par quatre radicaux *p*-thiophenyl nitronyl nitroxides (**Schéma 06**).

Les mesures de susceptibilité magnétique de ce composé confirment le comportement paramagnétique attendu pour ce tetraradical.



VI.3. Matériaux hybrides organique/inorganique

Un premier exemple décrit en 2003 par Conrado et Coll[61-68] basé sur le BETS (bis (éthylènedithio) tétraselénafulvalène), dont le sel (BETS)₃[MnCr (OX)₃].CH₂Cl₂ montre des interactions ferromagnétiques en dessous de 5,3K avec une conductivité électrique à température ambiante de 1S.cm⁻¹. La conductivité de ce sel diminue au-dessous de 150K indiquant un comportement semi-conducteur. La structure cristalline de ce complexe montre une alternance de couches des donneurs partiellement oxydées (**figure 24**).

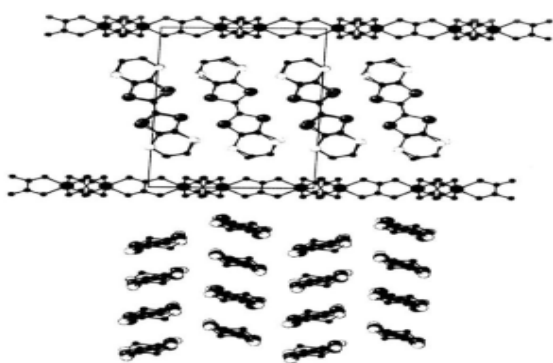
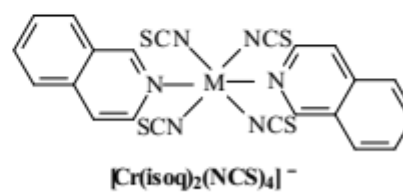
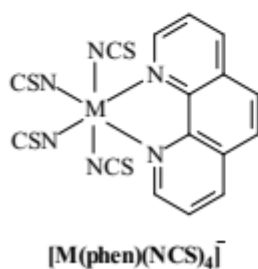
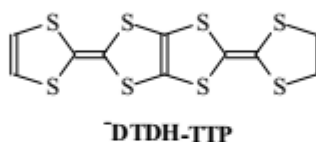
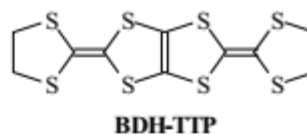
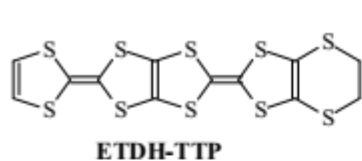
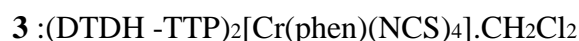
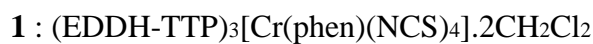


Figure 24: Structure cristalline du complexe $(\text{BETS})_3[\text{MnCr}(\text{OX})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Cette approche a donné naissance à une variations de complexes, citons ici, la préparation de sels a transfert de charge à base de nouveaux donneurs organiques impliquant le noyau TTP (tétrathiapentalène) ^[69-71](schéma 07).



Dans la première série de ces composés (schéma 07), l'utilisation de complexes à ligand phénanthroline, $[\text{Cr}(\text{phen})(\text{NCS})_4]^-$ a conduit à des composés de stœchiométries différentes :



Ces composés présentent des structures semblables en empilements avec alternance de couches de radicaux cations et d'anions, comme l'illustre l'exemple de la structure cristalline du sel **1** (**figure25**). Tous ces sels présentent, à basse température, un comportement paramagnétique avec de faibles interactions antiferromagnétiques entre les anions et Possèdent un caractère semi-conducteur à l'exception, sous pression, du sel **1** qui devient métallique ^[69-73] .

Figure 25 : Structure cristalline du composé $(\text{EDDH-TTP})_3[\text{Cr}(\text{phen})(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

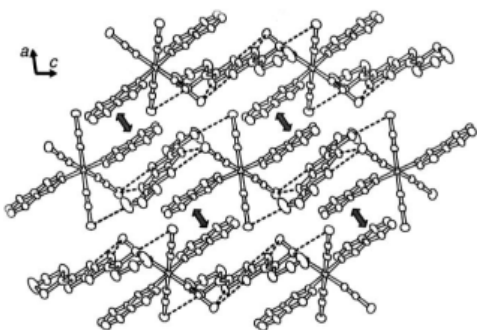
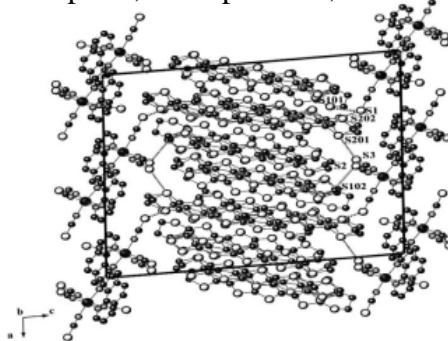


Figure 26 : Structure cristalline du $(\text{BDH-TTP})[\text{Cr}(\text{isoq})_2(\text{NCS})_4]$

Plus récemment, suivant ce même type d'approche, Sugimoto et ses collaborateurs ^[74] ont synthétisé un nouveau type de solide organique moléculaire constitué d'unités TTF complexant, par des liens covalents bi et tridimensionnels, des ions métalliques magnétiques (**Schéma 08**). Le réseau conducteur- π étant là encore fourni par la partie organique TTF.



Schéma 08

Une nouvelle voie impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique et un TTF lié par covalence à un ligand aromatique azoté semble plus prometteuse [75]. Dans ce contexte, L. OUAHAB et coll. ont développé une nouvelle série de matériaux hybrides organique/inorganique liant de façon covalente les deux réseaux conducteur et magnétique par le biais d'un système π conjugué. Des complexes de coordination de métaux de transition $[M(\text{hfac})_2(\text{TTF-Py})_x] \cdot \text{Solv}$, (avec $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$, $x=1$ ou 2 dans le cas du cuivre (II)) ont été préparés [82]. Leur oxydation par électrocrystalisation a permis d'isoler des sels à radicaux cations de formule $[M(\text{hfac})_2(\text{TTF-Py})_2](\text{PF}_6) \cdot \text{solv}$, $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ qui sont soit totalement oxydés ($n=2$) soit à valence mixte ($n=1$).

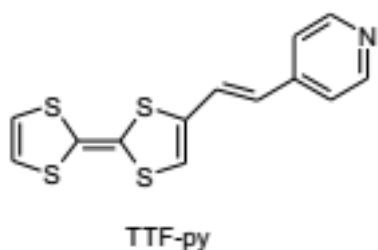


Schéma 09

L'analyse structurale montre que les ligands TTF dans le sous réseau organique présentent un arrangement en dimères séparés par des contre parties anioniques (**figure 27**).

Il en résulte, pour ces espèces organiques, un état fondamental singulet, qui n'a pas permis de laisser entrevoir, pour l'instant, des interactions mutuelles π -d entre les deux systèmes.

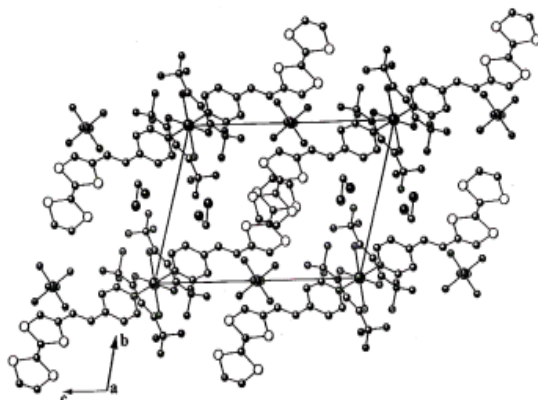
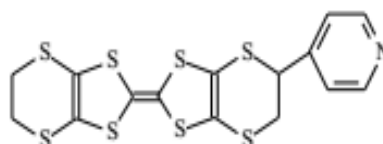


Figure 27: Empilement des couches organiques et inorganiques en projection sur le plan (bc) du sel $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-py})_2].(\text{PF}_6)_2.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Cette approche prometteuse a conduit aujourd'hui plusieurs groupes de recherche à s'intéresser à la synthèse de nouvelles séries de donneurs TTF et bi TTF^[76-77] substitués par des ligands de type hétérocycles azotés capables de former des complexes de coordination avec des métaux de transition paramagnétiques.

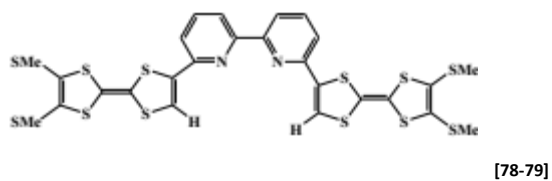
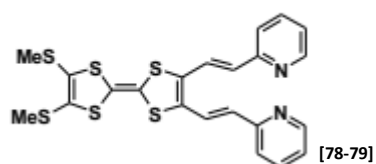
A titre d'exemple le complexe de type (BEDT-Py)-CuCl₂, a été obtenu sous forme d'une poudre noire. Les mesures de conductivité électrique à température ambiante indiquent, pour ce matériau, un comportement semi-conducteur avec $\sigma_{RT} = 4,3 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$. Les résultats de spectroscopie photo-électronique (XPS) et les mesures de conductivité suggèrent qu'un transfert de charge et une coordination coexistent dans ce complexe.

Schéma 10:
BEDT-Py



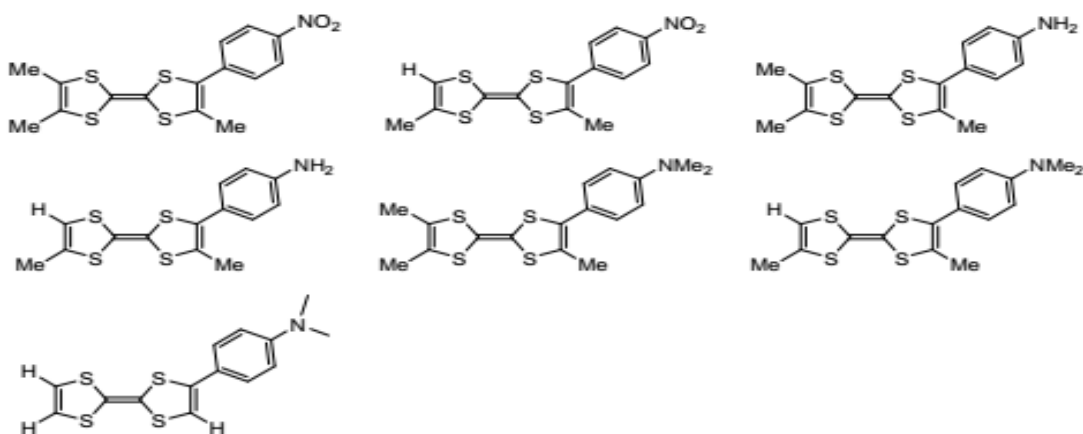
Ces résultats prometteurs ont poussé les chercheurs de ce domaine à réaliser de nouvelles séries de donneurs TTF et bi TTF substitués par des ligands de type hétérocycles

azotés [78-79]. Des précurseurs moléculaires de types 1, 2 ont été récemment synthétisés (Schéma11).



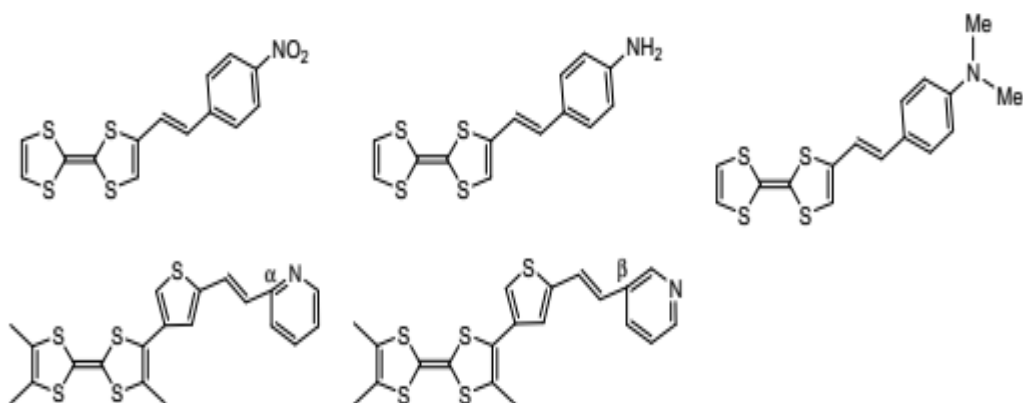
Les mono-TTF à ligand aromatique azoté:

[78-79]



Les mono-TTF à lien conjugué entre donneur TTF et ligand:

[78-79]



En 1999, Sauvage et al. fut le premier à proposer une série de dérivés de la 1,10-phénanthroline afin de mieux comprendre les propriétés thermodynamiques et cinétiques du complexe résultant avec le cuivre (I) ^[80].

Depuis, la 1,10-phénanthroline et ses dérivés ont été utilisés dans divers domaines surtout dans le domaine de la biochimie, comme des agents chélateurs biologiques ^[81-82] herbicides, bactériostatiques,...

Sauvage et al ^[83] ont développé un macrocycle de TTF-phénanthroline qui a été incorporé dans un catenane à base d'un complexe central entre Cu(I) et deux sous-unités 2,9-diphényl 1,10-phénanthroline, nommées catenate (schéma 14). Beaucoup d'efforts se concentrent sur l'incorporation d'une unité acceptrice de l'autre côté du macrocycle afin de réaliser un transfert électronique intramoléculaire photo induit, conduisant à un état de charges séparées (schéma 15), qui est le premier pas pour la photosynthèse naturelle.

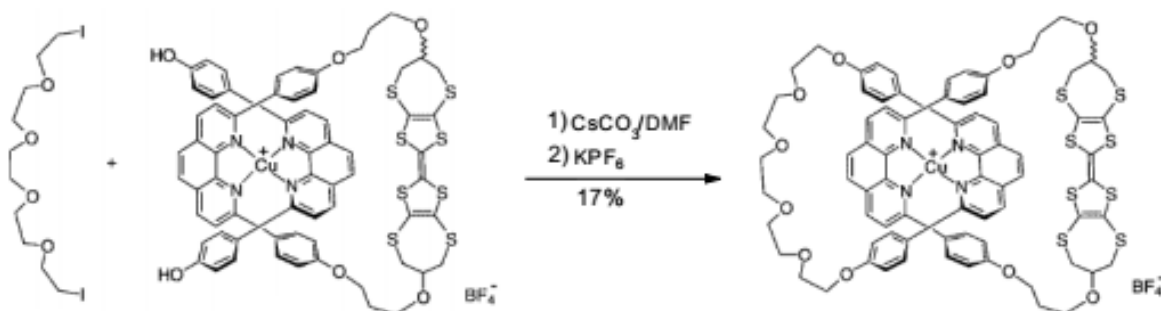


Schéma 12: Schéma synthétique du Cu(I) et un TTF contenant catenate



Schéma 13: Transfert photo induit d'un é d'une unité donneuse (D) vers une unité acceptrice (A).

Les systèmes TTF-1-10-Phénanthroline :

Le noyau 1.10-phénanthroline constitue un motif possédant un potentiel d'applications très important en raison de ses propriétés acceptrice et coordonnante. Ainsi, le développement de phénanthroline fonctionnalisées présente un grand intérêt pour l'accès en particulier à de nouveaux matériaux. De façon surprenante, la fonctionnalisation de ce noyau 1,10-

phénanthroline reste relativement limitée ^[84], les fonctionnalisations sur les positions 2 et 9 d'une part ^[85], et 3 et 8 d'autre part ^[86], sont parmi les plus importantes.

VII. Choix de molécule cible

Suite à cette étude bibliographique sur les dérivés de type tétrathiafulvalène et des matériaux qui en résultent, nous avons envisagé la synthèse de nouvelle molécule, précurseur de matériaux à propriétés électriques et magnétiques.

Dans ce travail et dans la limite de nos moyens, nous avons voulu introduire le motif phénanthroline sur l'unité TTF (Schéma 15).

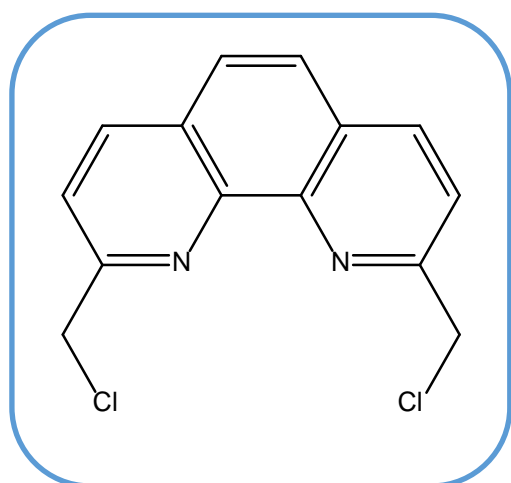


Schéma 14: La 2,9-bis-(chlorométhyl)phénanthroline

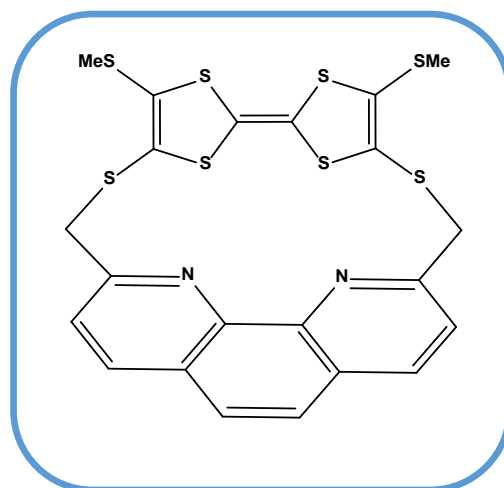


Schéma 15 : la 5,5'-bis (méthylthio)-4,4'-(2,9-phénanthroline) TTF

Quartres points justifient le choix de cette molécule :

- ✚ la multiplication des hétéroatomes, afin d'augmenter les contacts intra et intercolonnaire dans le but d'augmenter la dimensionnalité de matériau résultant.
- ✚ L'utilisation de substituant de type thiométhyle (SMe), afin de moduler le pouvoir électrodonneur du donneur- π .
- ✚ L'introduction de l'hétérocycle aromatique azoté de type phénanthroline capable de complexer les métaux de transition, ce qui peut conduire à des propriétés magnétiques.

- ✚ L'insertion du motif phenantroline afin de voir ces effets sur le pouvoir électrodonneur du TTF, ainsi que les propriétés électriques du matériau résultant.

CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous rappelons les voies de synthèse les plus utilisées dans notre laboratoire pour la formation de cœur TTF, puis nous décrivons la préparation des différents précurseurs nécessaires à la réalisation de la méthode de synthèse retenue.

Enfin, nous présentons la synthèse de la molécule cible.

I-les différentes voies de synthèse des TTF:

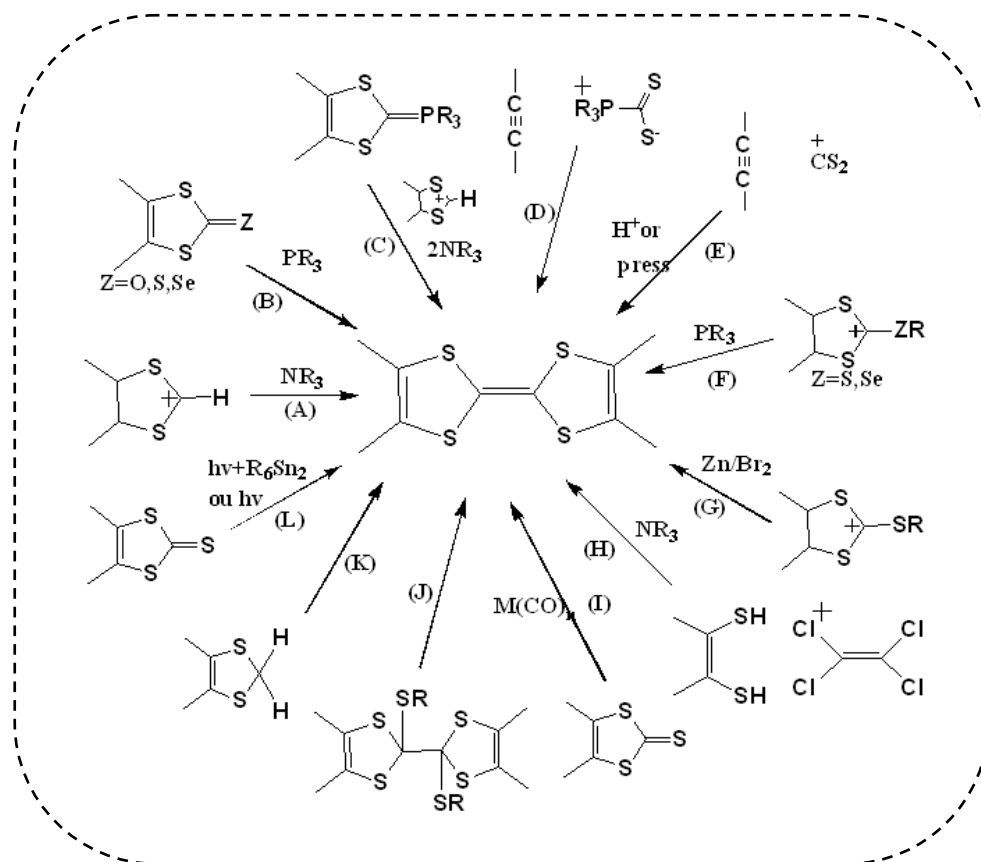


Schéma 16: les différentes voies de synthèse des TTF^[87-88]

II-l'accès aux mono-TTF:

II-1) condensation de deux sels de ditholium:

Cette méthode basée sur la condensation de deux sels de ditholium, et l'élimination du proton par l'action d'une base (le plus souvent la triméthylamine Et_3N).

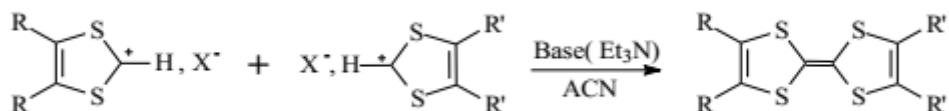


Schéma17

L'accès aux dérivés dissymétriques du TTF est possible avec des rendements inévitablement moins bons du fait de la présence des composés symétriques.

II-2) Réaction de type Wittig :

Cette voie consiste à condenser un sel de ditholium et un ylure de phosphonium. L'intermédiaire résultant réagit en milieu basique pour conduire au TTF dissymétrique comme le montre le schéma ci-après.

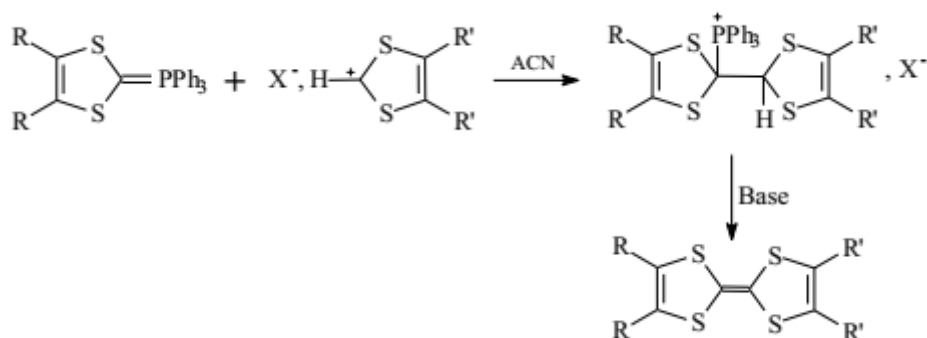


Schéma18

Cette méthode, plus avantageuse par rapport à la précédente, conduit majoritairement à l'espèce TTF asymétrique visée. Cette voie a permis à Kaboub^[89] de préparer une série de TTF fonctionnalisés.

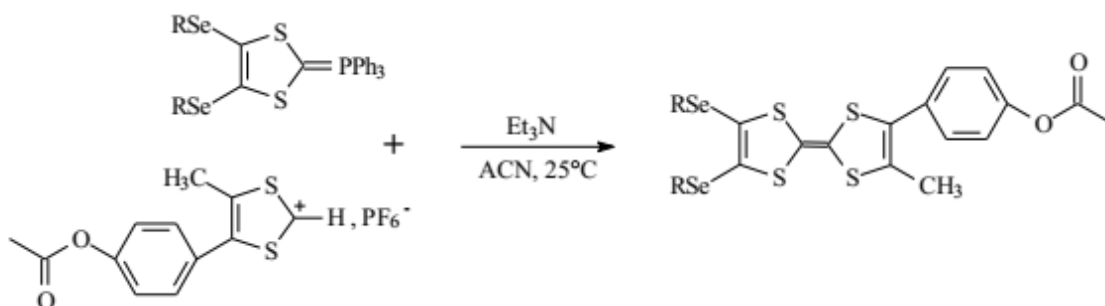


Schéma19

II-3) Réaction de type Wittig-Horner:

Cette méthode est basée sur la réaction de Wittig –Horner. Elle permet d'accéder aux composés dissymétriques d'une façon sélective, en faisant réagir un phosphonate et un sel de 1,3-dithiole-2-iminium ^[90].

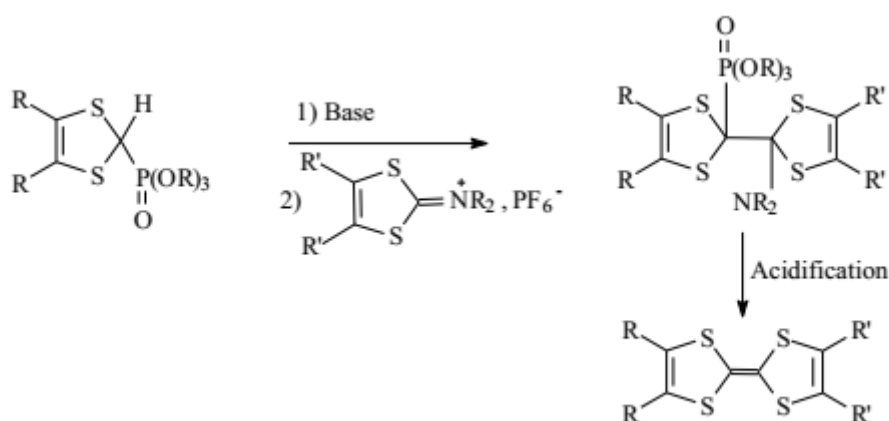


Schéma20

II-4) couplage croisé des chalcogenones:

L'accès au composé à noyau TTF résultera, dans le cadre de cette étude à la condensation de deux espèces : 4,5-dipentylthio-1,3-dithiole-2 et le 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one. Le couplage de ces deux entités se fera par un trialkylphosphite. Pour ce type de couplage on distingue 2 voies :

II-4-1-Voie directe

Une première voie de synthèse sera un couplage direct avec le triéthylphosphite dans le toluène à reflux suivi d'une séparation par chromatographie sur colonne afin de séparer les unités dissymétriques générées (schéma 21)

Schéma21

II-4-2-Voie indirecte

Cette voie se déroule en deux étapes, la première étape est identique à la voie directe précédemment énoncée, et la deuxième étape consiste à la déprotection et l'alkylation d'un groupement producteur (schéma 22).

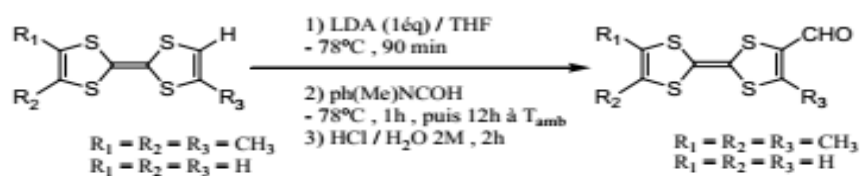


Schéma22

III-Analyse rétro-synthétique :

Afin de choisir la stratégie la plus appropriée pour accéder à nos molécules cibles, nous avons effectué une analyse rétro-synthétique (schéma 23). L'analyse rétrosynthétique indique l'utilisation d'une part de la réaction de couplage croisé des chalcogenones et d'autre part l'emploi de la stratégie de protection – déprotection et alkylation de thiolate développée par Becher ^[91] .

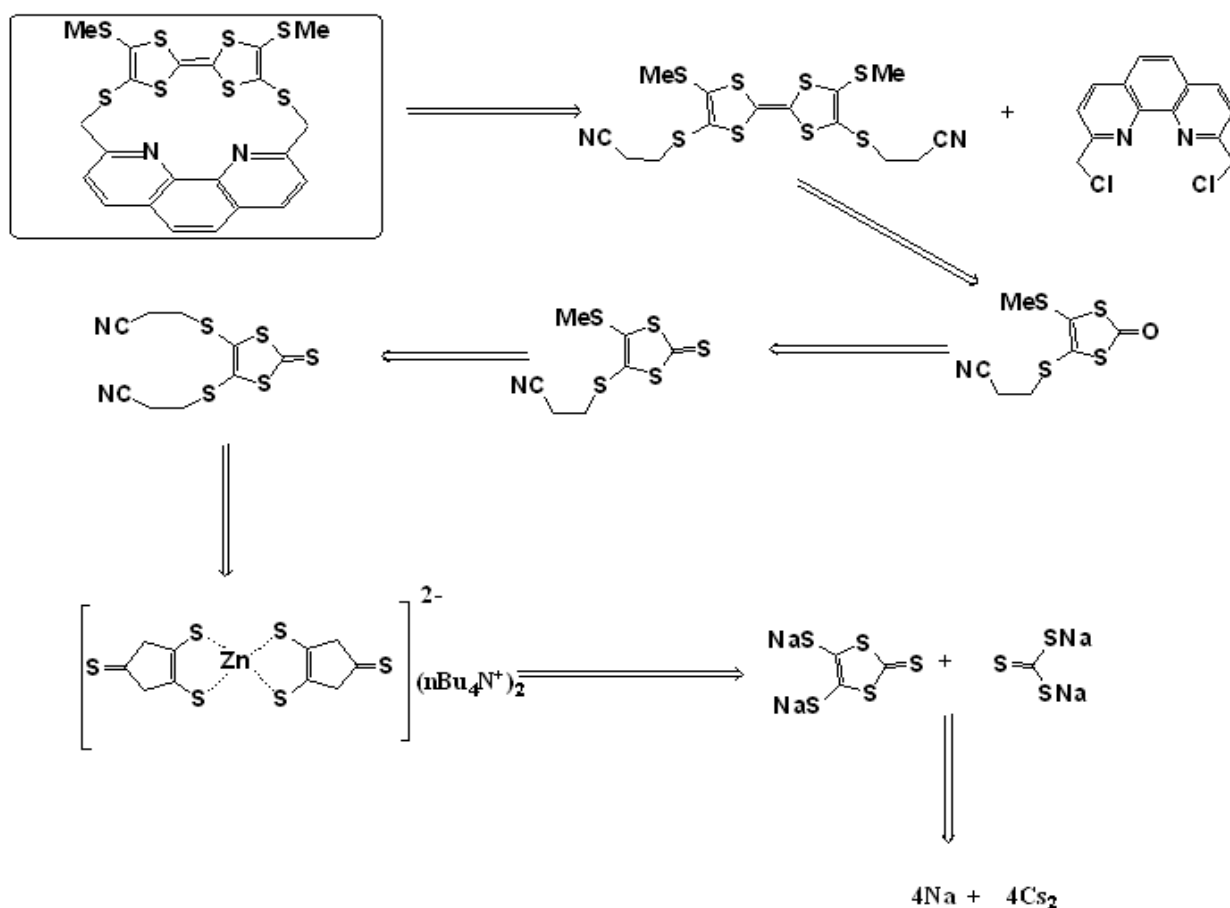


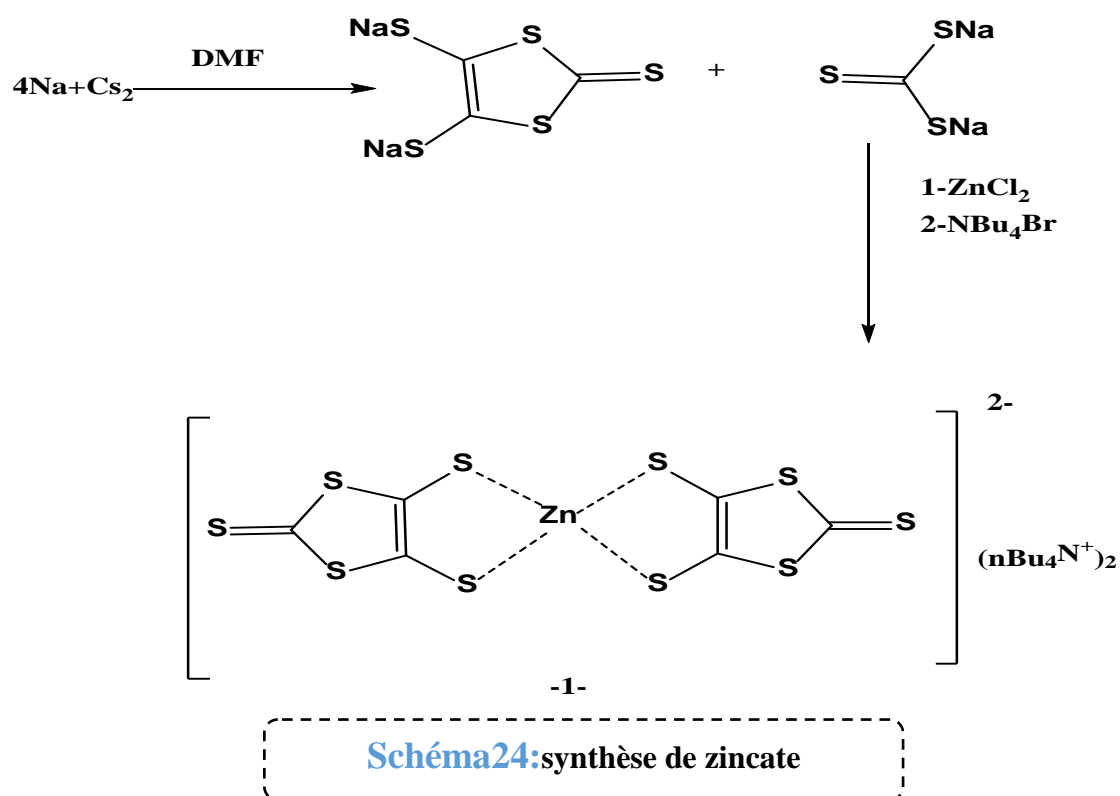
Schéma23

Pour accéder à ces molécules cibles, il fallait dans un premier temps préparer les précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie.

IV-Synthèse des précurseurs:

1) Synthèse de Bis (tétraéthylammonium)-(2-thio-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de Zinc:

La réduction du sulfure de carbone Cs_2 par le sodium dans le DMF conduit après complexation par de dichlorure de Zinc et le bromure de tétrabutylammonium au complexe zincique **-1-** (schéma 24).



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

Le complexe zincate est traité dans l'acétonitrile à reflux, par un agent d'alkylation : le 3-bromopropionitrile pour fournir la 4,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione **-2-** avec un rendement de 90%.

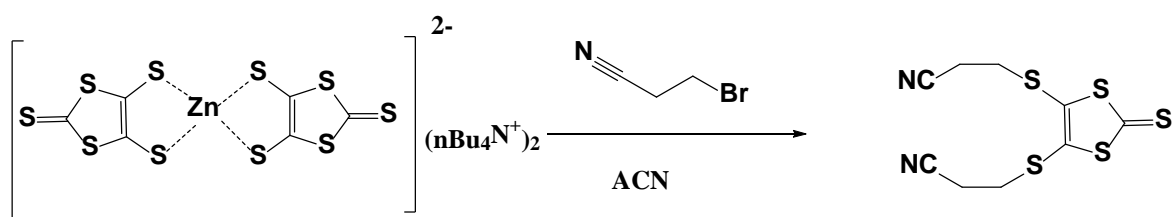


Schéma25: Synthèse de 4,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione.

3) Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3-dithiole-2-thione:

La synthèse de ce précurseur repose sur la mono-déprotection, par un équivalent d'hydroxyde de césium, du composé **(-2-)** dans le DMF distillé, suivi par l'action d'un large excès d'iodure de méthyle sur le mono thiolate obtenu (schéma 22).

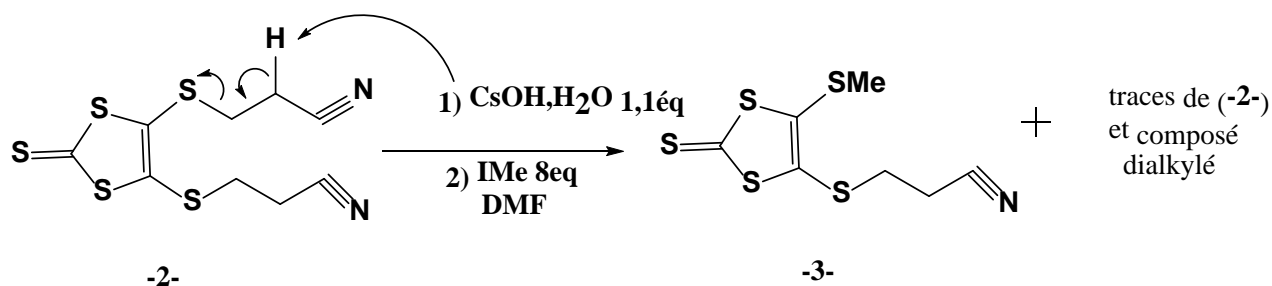


Schéma26

Dans ces conditions, le produit a été obtenu avec 63 % de rendement après élimination des faibles quantités du dérivé dialkylé et du produit de départ par chromatographie sur gel de silice en éluant au $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$: 2/1.

4) Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-one:

a) à partir de la 4-(2-cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3-dithiole-2-thione:

La thione méthyle a été convertie en dithiol-one par réaction avec l'acétate mercurique dans le chloroforme en présence de l'acide acétique à température ambiante, cette conversation s'effectue avec un convenable rendement.

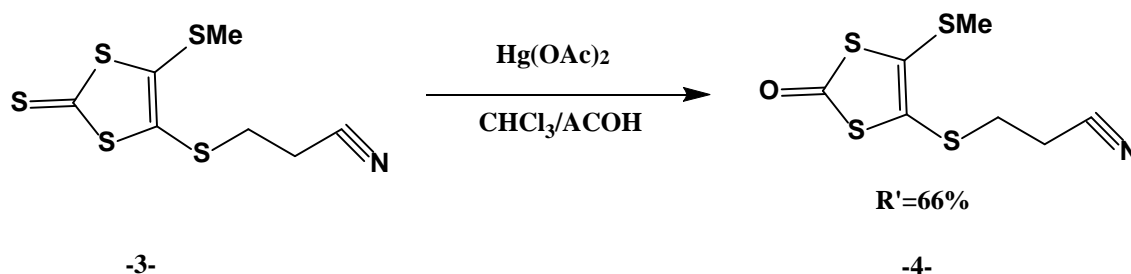


Schéma27

b) à partir de la 4,5-bis (2 cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one:

Disposant de la 4,5-bis (2-cyanoéthylthion)-1,3-dithione au laboratoire, nous avons essayé, la réaction de la monodéprotection, par 1.1 éq d'hydroxyde de césium, dans le DMF, suivi par l'alkylation par un large excès d'iodure de méthyle sur le monothiolate formé (schéma 14).

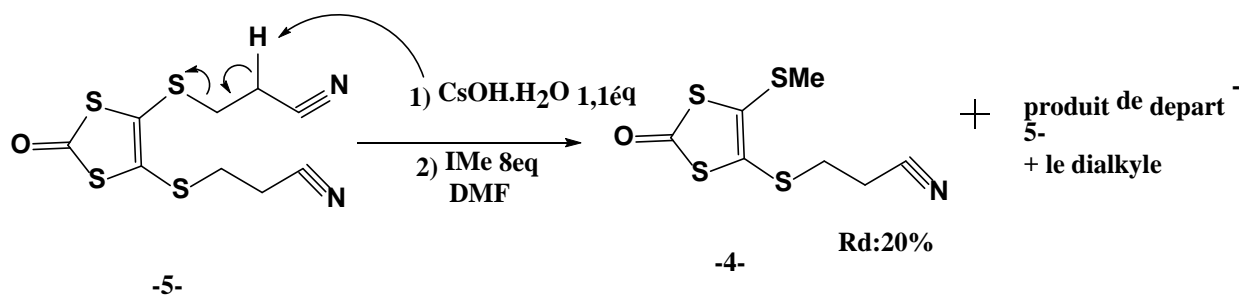


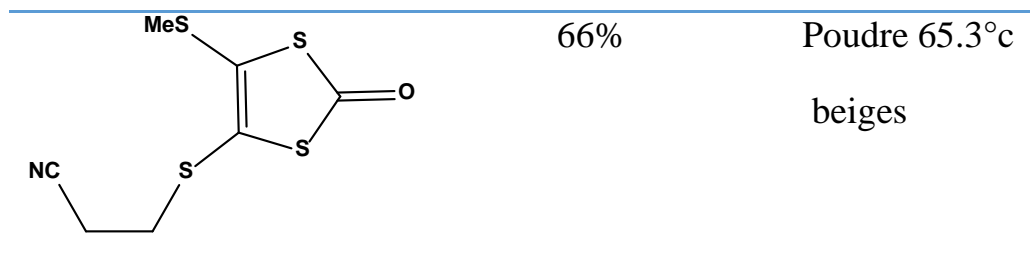
Schéma28

L'analyse par CCM du brut réactionnel, inique la présence du produit désiré toujours accompagné par des traces de produit de départ et du composé dialkylé. Malheureusement, dans ce cas la séparation par chromatographie sur colonne n'était pas possible à cause des Rf très proches des trois produits.

Les caractéristiques des nouveaux composés synthétisés sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 03:caractère des molécules synthétisé

Précurseur	Rdt%	Aspect	Pf
	57%	Poudre rouge bordeaux	172.8°c
	90%	Aguilles jaunes	82°c
	63%	Poudre jaune	89°c



5) Synthèse de 5,5-bis (méthylthio)-4,4'-bis (cyanoéthylthio) TTF :

L'autre condensation de la dithione **-4** – dans le toluène en présence de la triéthylphosphite conduit après refroidissement du milieu réactionnel à 0°C à la précipitation du produit désiré.

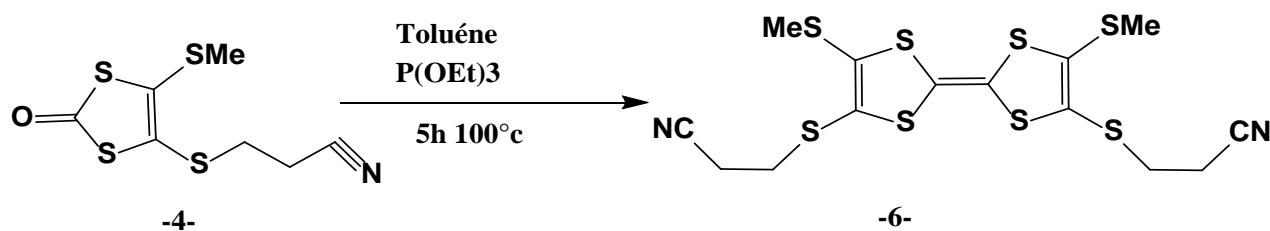


Schéma29

Le précipité formé est alors filtré et lavé avec du méthanol froid. Le bis cyanoéthylthio TTF est obtenu avec un rendement de 65% sous forme d'une poudre organique.

V-synthèse de molécule cible :

Il nous a paru intéressant de réaliser une étude préliminaire afin d'examiner l'influence de la nature de la base sur la sélectivité de la réaction.

Pour cela, nous avons dans un premier temps réalisé la réaction de didéprotection de thiolate en utilisant l'éthanolate de sodium comme base ^[92].

Le TTF **6** est didéprotégé dans un mélange DCM/ EtOH (1/3) suite à l'addition de 40 équivalents d'éthanolate de sodium à température ambiante. Après 6 heures d'agitation, les dithiolates formés sont alkylés par action de 1,1 équivalent de 2,9-bis (chlorométhyl) phénantroline. L'agitation est maintenue pendant 16 heures à température ambiante.

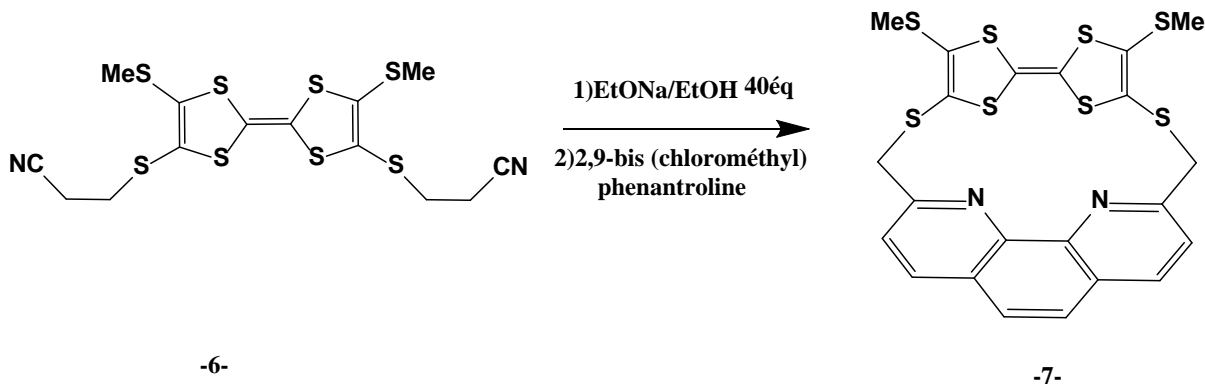


Schéma30

L'analyse par CCM du brut réactionnel, indique la présence du produit désiré accompagner par d'autres produits secondaires.

Après chromatographie sur colonne de silice en éluant avec un mélange CH_2Cl_2 / Hexane 2/1, le produit attendu est obtenu avec un rendement de 20%.

Afin d'améliorer le rendement de la réaction qui est faiblement sélective à cause de la manipulation en l'absence de l'azote gazeux, nous l'avons reprise en changeant la nature de la base ^[93].

Dans ce cas, la réaction de dideprotection est alors réalisée dans le DMF suite à l'addition goutte à goutte de 1,1 équivalent d'hydroxyde de césium monohydrate. Après 30 minutes d'agitation, le TTF dithiolate formé est directement traité par 1 équivalent de 2,9-bis (chlorométhyl) phenantroline.

Après 2 heures de réaction, le brut réactionnel est chromatographie sur colonne de silice en éluant au CH_2Cl_2 / Hexane 2/1, pour conduire au produit désiré sous forme d'une poudre rouge orangée avec un rendement de 55 %.

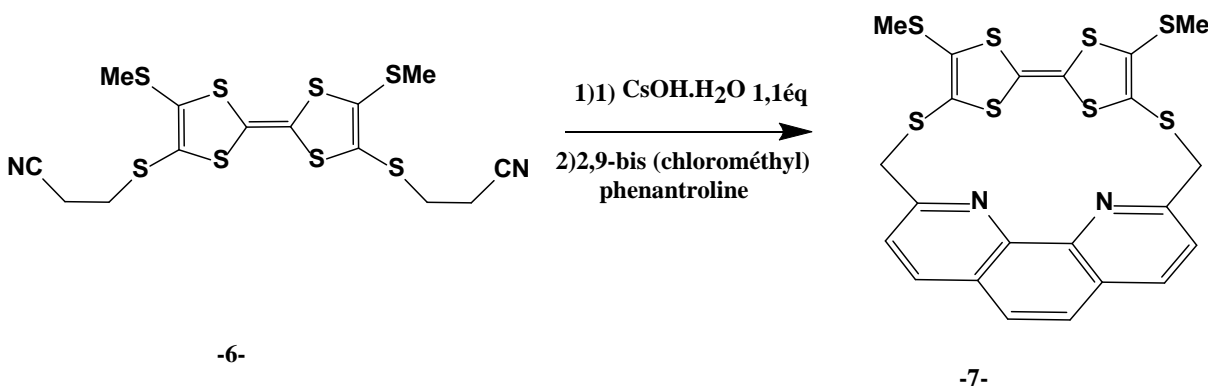
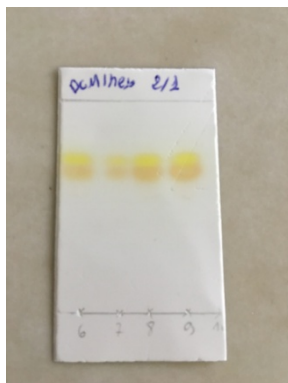


Schéma31

Dans ces conditions, la réaction est plus sélective, l'analyse par CCM, indique la présence d'un mélange cis/ trans. Les résultats obtenus au cours de ces synthèses sont reportés dans le tableau (04) suivant.



Précurseur	Rdt%	Aspect	Pf
<chem>C#NCCSC1=SC(=S)C(=C1)SC2=SC(=S)C(=C2)SC#N</chem>	65.24	Poudre orange	168°C
<chem>CSC1=SC(=S)C(=C1)SC2=SC(=S)C(=C2)SC</chem>	55	Poudre rouge marron	203°C

VI .caractérisation électrochimique par voltammetrie cyclique :

Dans cette partie nous allons étudier le comportement électrochimique du donneur- π synthétiser par voltamètre cyclique afin de pouvoir évaluer son aptitude à s'oxyder et de vérifier la stabilité des états d'oxydation atteints (réversibilité des systèmes redox).

Ainsi, avant d'aborder cette étude, il est intéressant de donner quelque généralité sur la voltammetrie cyclique.

VI.1.Généralités :

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 28):

- ✓ 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

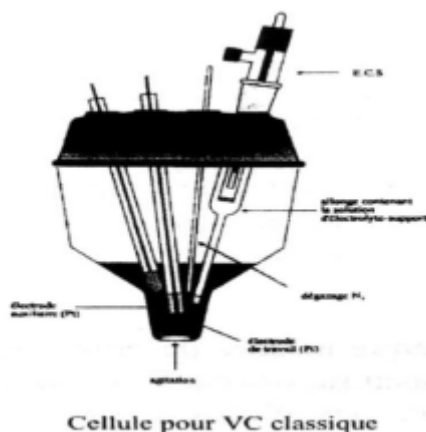
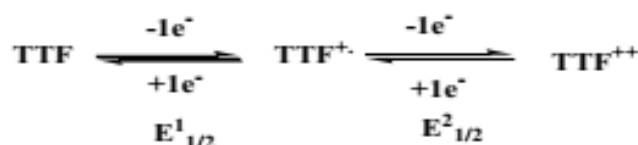


Figure 28: Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié contenant un large excès d'électrolyte support assurant la conductibilité de la solution. Les électrolytes supports sont en général des sels d'ammonium quaternaires tels que $Bu_4N^+X^-$ avec $X=ClO_4, PF_6, BF_4$ etc...

La technique de la voltammétrie cyclique consiste à balayer linéairement, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTF) dans l'intervalle de potentiel où le produit s'oxyde et se réduit. Des pics liés aux différents stades d'oxydo-réduction sont alors observés. 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.

Ainsi, dans le cas de l'oxydation du TTF et ses dérivés, on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation (E^1_{ox} , E^2_{ox}) et de réduction (réversibilité : E^1_{red} , E^2_{red}) à partir desquels les potentiels de demi-vague $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ peuvent être déduits



La figure 29 présente l'allure des voltammogrammes généralement obtenus.

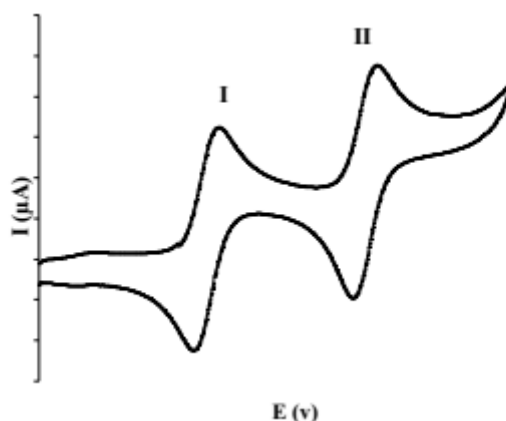


Figure 29: Allure générale d'un voltammogramme de TTF

VI.2. Résultats et discussion

Pour enregistrer le voltammogramme du nouveau composé préparé, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- Solvant : CH_2Cl_2
- Electrolyte support : $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$
- Electrode de travail et contre électrode en platine
- Electrode de référence : ECS
- Vitesse de balayage : 100mVs^{-1}

Les voltammogrammes des produits de départ : le TTF **6**, la 2.9-bis(chlorométhyl) phénanthroline ainsi que celui du nouveau donneur- π préparé en été enregistré dans les conditions citées auparavant .

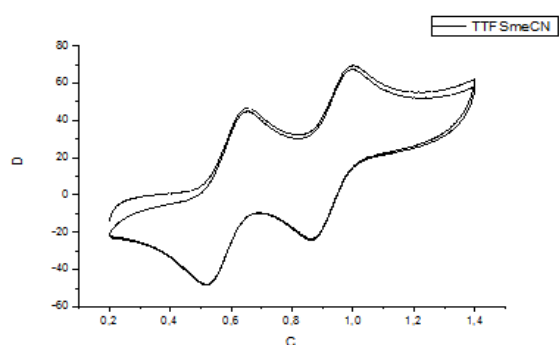


Figure 30 : voltammogramme de TTF-SMe-CN

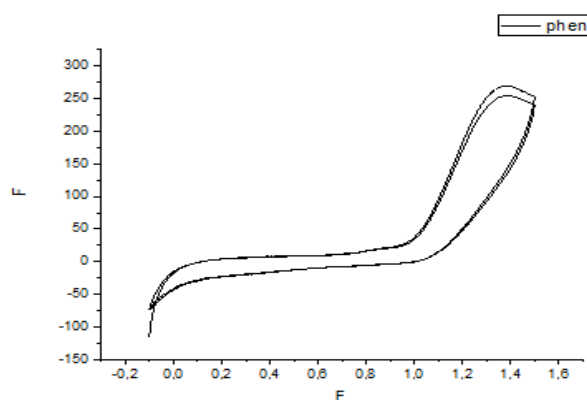


Figure 31 : voltammogramme de 2.9-bis (chlorométhyl) phénanthroline

Pour le produit de départ TTF **6**, on observe, parfaitement les deux vagues d'oxydation réversibles E^{1ox} : 654 mv et E^{2ox} : 998 mv figure (30).

Le voltamogramme du réactif 2.9-bis (chlorométhyl) phénanthroline, présente une seule vague d'oxydation non réversible à 1.37 V figure (31).

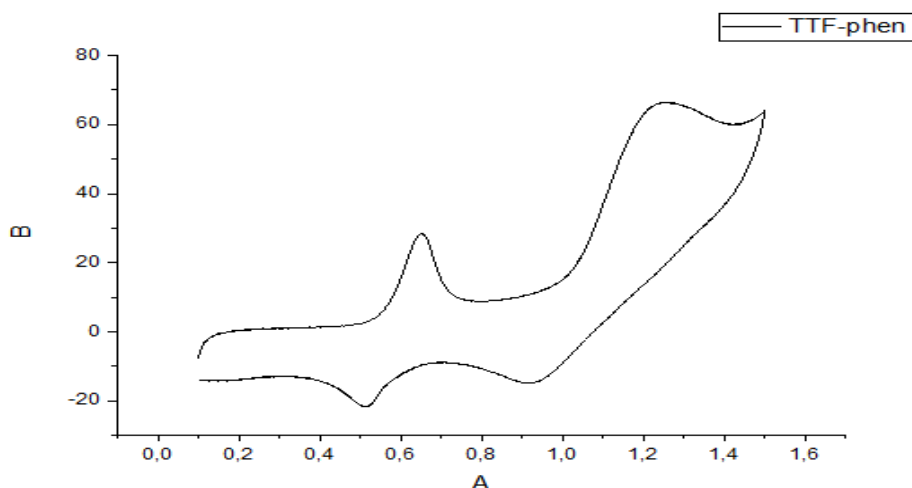
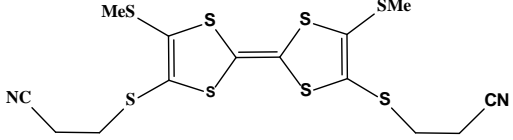
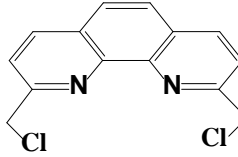
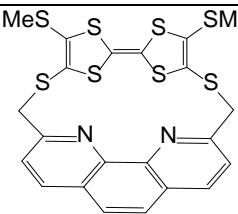
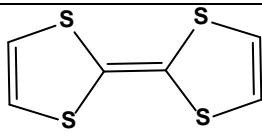


Figure 32 : voltammogramme de TTF-Phen

Pour le profil du voltammogramme de notre nouvelle molécule, on observe deux vagues d'oxydation réversible attendu correspondant à l'oxydation de l'unité TTF. La première vague correspond à l'oxydation du TTF neutre au TTF monocation radical $E^{1ox} = 635$ mv et la deuxième vague correspond au passage du TTF monocation radical at TTF dication $E^{2ox} = 1243$ mv.

On remarque que la deuxième vague est plus large que la première, ce qui indique la superposition des deux vagues d'oxydation, l'une correspond à la deuxième oxydation du TTF et l'autre à l'oxydation de la phénanthroline. Pour la réduction on note que les deux vagues de réduction du TTF sont réduction de la phénanthroline (voire voltammogrammes : TTF-phen et phen).

Les résultats obtenu ou cours de cette étude sont rassemblés dans le tableau (5) suivant :

Composé	E ^{1ox}	E ^{2ox}	ΔE _{ox}
	654	998	344
	1370	/	/
	635	1243	608
	556	982	426

L'examen des valeurs des potentiels d'oxydation du TTF-phen montre un déplacement vers les potentiels les plus élevés par comparaisant avec le TTF^[94] E^{1ox} : 556mv et E^{2ox} : 982 mv. Ceci est due à l'influence des groupements électroattracteurs de type SMe.

On note aussi un potentiel d'oxydation plus élevé E^{2ox} : 1243 mv par comparaison du produit de départ **6**, ceci est due à la présence du motif phenantroline qui exerce probablement un effet électroattracteurs se la molécule.

VII. Etude par spectroscopie UV-visible:

L'étude par spectroscopie UV du nouveau composé préparé ainsi que ceux des produits de départs ont été réalisée. Les spectres de ces composés sont présentés dans la figure **33**. Les valeurs des longueurs d'onde maximale correspondante sont reportées dans le tableau qui suit.

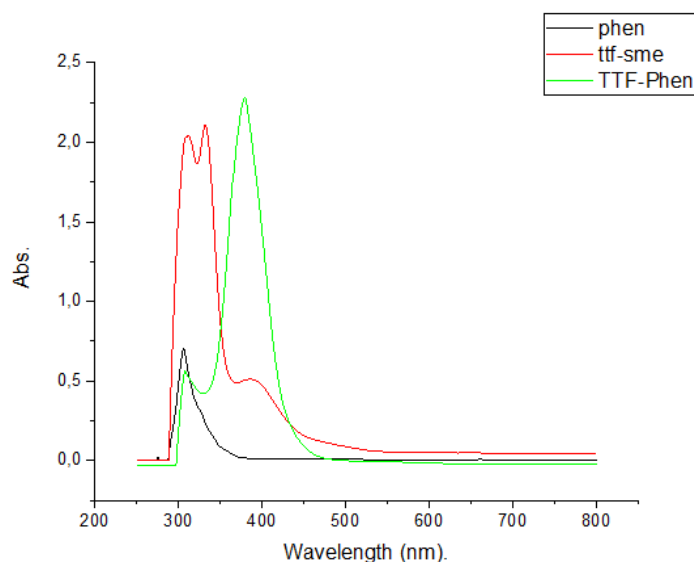


Figure 33: spectres UV-visible des composés **1**, **2** et **3**.

Tableau 6: Valeurs des longueurs d'ondes maximales

composé	TTF-SMe-CN	Phen	TTF-Phen
λ max	300	307.5	310
	360		400
	400		

Les spectres d'absorption électronique de 2,9-bis(chlorométhyl)-1,10-phénanthroline (**1**); le 2, 7-[(1, 10-phénanthrol-2, 9-diyl)-bis(cyanoéthylthio)- 3, 6-bis(méthylthio)TTF (**2**) et le 2,7-bis(cyanoéthylthio)-3,6-bis(méthylthio) tétrathiafulvalène (**3**) ont été enregistrés à partir d'une solution de dichlorométhane. Les trois composés présentent de fortes bandes d'absorption électronique entre $\lambda = 300$ et 450 nm.

Les différences significatives observées entre les deux TTFs (TTF-SMe: $\lambda = 300, 360$ et 400nm et TTF-Phen: $\lambda = 310$ et 400nm) et le tétrathiafulvalène (TTF) produit parent pris comme référence ($\lambda = 313$ nm) sont en corrélation avec leurs structures chimiques et la nature du lien espaceurs. En effet, la jonction saturée thioéthyle, qui lie les deux sous-unités dans le TTF-phen, est perçue comme un handicap pour une bonne communication électronique entre les deux fragments. Or, ce même composé présente une situation distincte de part la présence d'une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm caractéristique d'une excitation de transfert de

charge intermoléculaire (ICT). L'hyperchromicité de cette bande d'absorption pour le TTF-Phen peut être expliqué, malgré l'absence d'un lien transmetteur insaturé, d'une part, par la flexibilité de ce même lien et d'autre part, par la petitesse et la rigidité du cycle TTF-Phen qui permettent le rapprochement spatial des deux unités et par conséquent facilitent ce type de transfert de charge. Cette hyperchromicité de 80% de la bande située à 400nm indique que le TTF-SMe a subi restructuration par ajout de la phénanthroline pour conduire au TTF-Phen.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion

Le tétrathiafulvalène (TTF) et ses nombreux dérivés sont à la base des matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs. Plus récemment ils ont été utilisés pour l'élaboration de solides présentant une synergie entre plusieurs propriétés physiques comme entre autre la conductivité électrique et les interactions magnétiques.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de composé de type tétrathiafulvalène précurseur potentiel de tels matériaux.

Après un rappel bibliographique sur les critères électroniques et structuraux favorables à la formation de matériaux à propriétés électriques et magnétiques, nous avons sélectionné puis synthétisé de nouvelles molécules précurseur de tels matériaux.

Ce précurseur est une nouvelle molécule de type tétrathiafulvalène contenant un espaceurs de type phenantroline.

Sur la base d'un bref rappel bibliographique sur les méthodes de synthèse des molécules de type TTF d'une part et de l'analyse rétrosynthétique d'autre part, nous avons entamé la préparation des intermédiaires nécessaire puis la molécule cible. Afin d'obtenir ces composés nous avons employé la réaction de couplage croisé des chalcogenones d'une part et la réaction de protection-déprotection de thiolates d'autre part.

Afin de caractériser ces composés, nous avons utilisé l'étude spectroscopique par uv-visible, pour l'étude par RMN¹H, on a pas encore reçu les spectres de l'université de Constantine.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique démontre l'excellent caractère donneur- π de ce composé.

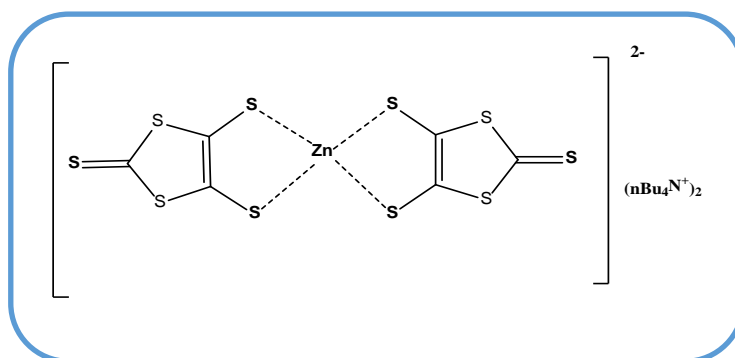
L'élaboration des matériaux de type CTC et SIR d'une part et la complexation avec les métaux de transition d'autre part feront la suite de ce travail.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

SYNTHESE DES PRECURCEURS

Synthèse de Bis (tétraéthylammonium)-(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de Zinc



Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on ajoute 17 g de sodium coupé en petits morceaux sur 148ml de CS₂ suivis de 148 ml de DMF goutte à goutte ou cours de 2h sous agitation. le mélange est agité pendant 16h à température ambiante; puis a 40-50C° pendant 6h. Après refroidissement de mélange à l'aire libre puis avec un bain de glace; on ajoute 444 ml de méthanol prudemment puis 222 ml d'eau, ensuite la quantité de 14.8g de ZnCl₂ dans une solution de 380 ml de NH₃ et 333ml de méthanol sont ajoutés successivement.

Enfin, l'addition d'une solution de 40g de nBu₄NBr dans 190-240 ml d'eau goutte à goutte assez rapide, conduit après une nuit d'agitation, à une précipitation de complexe de zinc. Après filtration et lavage de précipité par l'isopropanol puis l'eau et l'éther, le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre rouge bordeaux brillante.

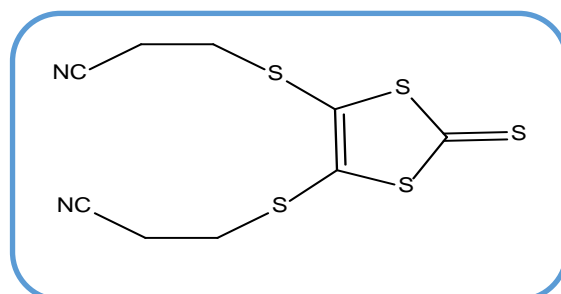
Cristaux bordeaux

Rendement : 57 %

M: 943g/mol

P_f: 172.8°C

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



$C_9 H_8 N_2 S_5$

A une solution de complexe de zinc 27.5g dans 352 ml d'acétonitrile est ajouté 12.1g de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté à reflux pendant 1h puis laissé revenir à température ambiante et filtré. Le filtrat obtenu de couleur jaune-brune est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant sous vide et recristallisation dans un mélange DCM et hexane, la dithiole-thione est obtenue sous forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 90%.

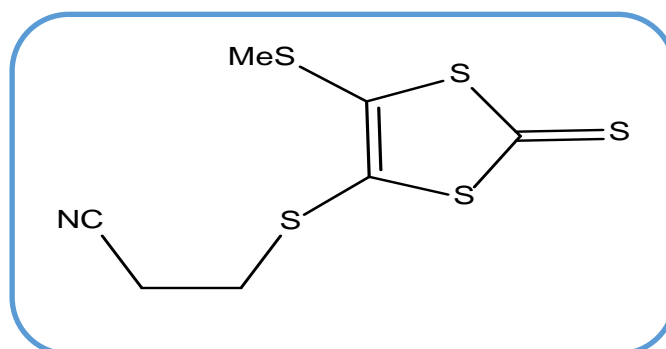
Aguilles jaunes

Rendement: 90%

M: 304.3 g/mol

P_f : 82°C

Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-thione



$C_7 H_7 N S_5$

A une solution de 3.20g de $CsOH.H_2O$ dissout dans 6 ml de MeOH est ajouté au 6g de la thione dans 50ml d'ACN, goutte à goutte lent, sous courant d'azote. Au cours de cet ajout la couleur de solution devient plus foncée. Après une agitation de 30 min, 9.78ml d'iodomethane sont ajoutés au mélange réactionnel. Après 15 min d'agitation, le mélange est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu obtenu est chromatographie sur colonne de silice (éluant: CH_2Cl_2 /hexane:2/1) pour conduire à une poudre jaune.

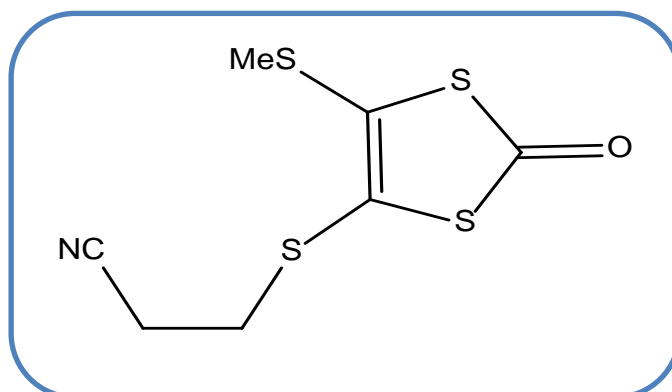
Poudre jaunes

Rendement: 62.52 %

M: 265.3 g/mol

P_f : 89°C

Synthèse de 4-(2-cyanoéthylthio)-5-méthylthio-1,3-dithiole-2-one



C₇H₇N O S₄

Un mélange de 3.2g de thione-3- et de 8.9g d'acétate mercurique dans CHCl₃/AcOH (3/1:120ml) est agité à température ambiante pendant 16h. le précipité blanc sale formé est ensuite filtré sur célite et lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO₃ et une autre fois avec l'eau, Après séchage sur MgSO₄ et concentration sous vide, on aura alors la thione sous forme de poudre beige.

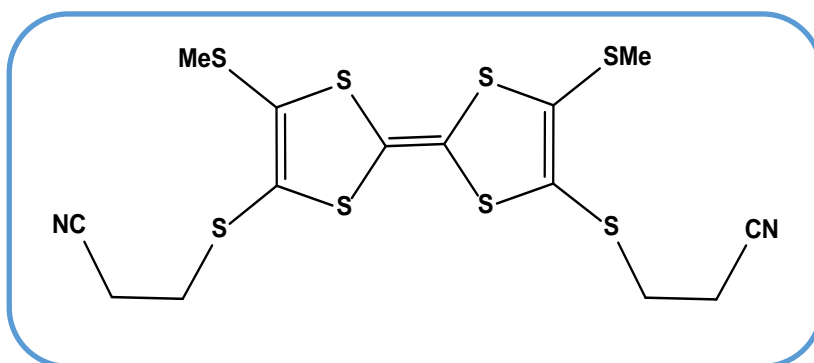
Poudre beige

Rendement:66 %

M: 249 g/mol

P_f: 65.3°c

Synthèse de 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis(cyanoéthylthio)TTF



C₁₄H₁₄N₂S₈

Une suspension de 2g de thiolone dans 30 ml de toluène et 12 ml de phosphite de triéthyle est agitée et chauffée à reflux pendant 6h sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré sur Buchner, rincé au méthanol froid. Le brut obtenu sous forme d'une poudre orange.

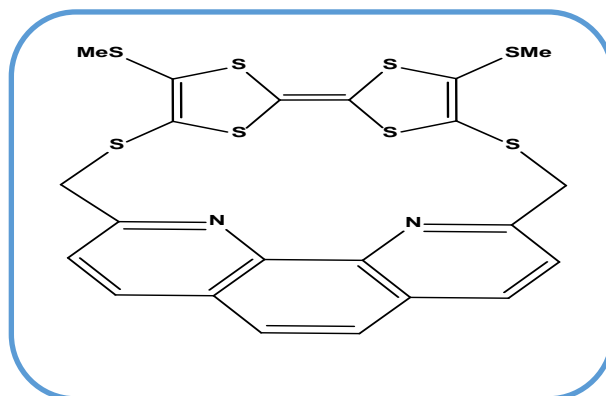
Poudre orange

Rendement:65.24 %

M: 466g/mol

P_f: 168° c

Synthèse de 5,5'-bis (méthylthio)- 4,4'(2,9-phénanthroline) TTF



C₂₂H₁₆N₂S₈

A une solution de 100 mg de TTF () dans 20 ml DMF anhydre sont ajoutés au goutte à goutte lent, sous courant d'azote, 0.143g (4éq) d'hydroxyde de césium placé en solution dans 2ml de MeOH. Après 30 min d'agitation, 1 éq de la 2,9-bis (chlorométhyl) phénanthroline (0.059g) est ajouté au milieu réactionnel. Après deux heures de réaction, un traitement par CH₂Cl₂ et un lavage avec l'eau a été réalisé. Après une concentration, le résidu obtenu est chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂/Hexane (2/1)) pour conduire à une poudre rouge orangée avec un rendement de 55%.

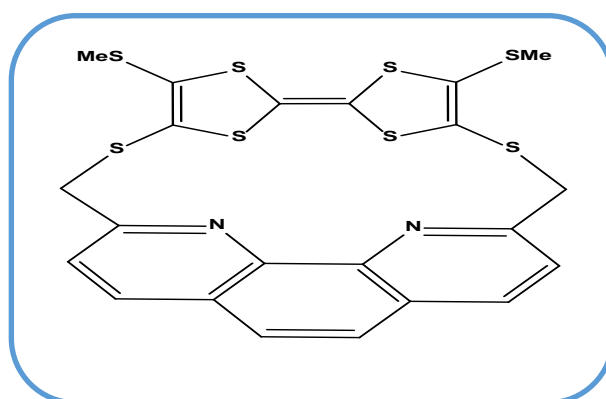
Poudre rouge marron

Rendement:20 %

M: 564g/mol

P_f: 203°C

Synthèse de 5,5'-bis (méthylthio)- 4,4'(2,9-phénanthroline) TTF



C₂₂H₁₆N₂S₈

Une solution de 5,5'-bis(méthylthio)-4,4'-bis(cyanoéthylthio)TTF 6 (0.1g) dans 45ml de solvant (CH₂Cl₂/EtOH :3/1),est ajoutée au goutte à goutte une solution d'éthoxyde de sodium préparé à partir de (40éq de Na dans 12 ml d'EtOH). La couleur orange de la réaction change

au marron. Après 6h d'agitation à température ambiante, 0.059g de la 2,9-bis (chlorométhyl) phénanthroline est ajouté, la couleur devient orange, et le mélange est agité pendant une nuit. Le lendemain, on ajoute de l'eau et on extrait avec CH₂Cl₂. Les phases organiques combinées sont séchées avec MgSO₄, filtrées, et concentrées sous vide. Le résidu jaune orangé obtenu est purifié par colonne de chromatographie sur silice, en éluant avec un mélange (CH₂Cl₂/hexane : 2/1). L'évaporation sous vide conduit au composé désiré 7 avec un rendement de 20%.

Poudre rouge marron

Rendement: 20%

M:564 g/mol

P_f: 203°C

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Akamutu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, 173, 168.
2. J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, H.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 498.
3. a) R. Mayer, B. Gebhardt, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 1298.
b) H. Prinzbach, H. Berger, A. Luttringhans, *Angew. Chem.*, **1965**, 77, 453.
4. D.S. Acker, W.R. Hether, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3370.
5. K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rondorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440 et références citées.
6. K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.
7. S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, *J. C. Scott, Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 270.
8. Y. Tokura, *Current Opinion in Sol. State Materials Sc.*, **1998**, 3, 175.
9. G. L. Rikken, E. Raupach, *Nature*, **2000**, 405, 932.
10. D. O. Cowan, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. News.*, **1986**, 64, 28.
11. J. S. Miller, *Annals New-York Academy of Sciences.*, **1987**, 313, 25.
12. F. Garnier, *La Recherche*, **1987**, 28, 513.
13. M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, *Chemical Reviews*, **1979**, 79, 3.
14. H.S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, **1990**, 4, 91.
15. Revue sur le fullerène et ses dérivés : *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25(3).
16. A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwork, K. G. Vandervoot, J. E. Thompson, D. I. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*; **1990**, 29,3275.
17. B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. B. Torrance, B. D. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6631.
18. F. Wuld, G, G, G, G, G. M. Smith, E .J .Hufnagel, *J. Chem. Soc .D* **1970**,1453.
19. A. F. Garito, A. Heger, *J. Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 232.
20. R.Williams, C. Lowe Ma, S. Samson, S.K. Khanna, R.B. Somoano, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 3781.

21. D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem.Soc.*, **1960**, 82, 6408.
22. L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3374.
23. M.J. Cohen, L.B. Coleman, A.F. Garisto and A.J. Heeger, *Physical Review B* 10, 1298 (**1974**), accord APS.
24. a) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1980**, t290,B-27. b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*; **1980**, 41, L95.
25. E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7376.
26. K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rondorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.
27. J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3272.
28. A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2555.
29. D. Chasseau, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *Acta Crysta.*, **1982**, B38, 1632.
30. K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwazawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 2159.
31. T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1973**, 471.
32. C. Galaine, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, **1982**.
33. P. Cava, T. Garnier, B. Gallois, C. Coulon, A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1988**, 211, 5719-5734
34. J. M. Gallas, A. K. Gouasmia, L. Kaboub, L. Ouahab, S. Golhen.; *Synthetic Metals*, **1998**, 86, 1811.
35. J. M. Fabre, A. K. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2185.
36. A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwork, K. G. Vandervoot, J. E. Thompson, D. I. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*; **1990**, 29,3275.

37. B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. B. Torrance, B. D. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 663.
38. R. C. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 39, 26.
39. a) L. KABOUB, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, **1998**.
b) D. Bouchouk, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, **1998**.
c) T. Abbaz, Mémoire de magistère, Centre Universitaire de Tébessa, **1998**.
40. S. Flandrois, C. Coulon, P. Delhaès, D. Chasseau, C. Hauw, J. Gaultier, J.M. Fabre, L. Giral, *MOL. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, 79, 307.
41. J.M. Williams, K. Carneiro, *Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem.*, **1985**, 29, 249.
42. M.R. Bryce. *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 355.
43. T. Otsubo, J. Lau & K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **1996**.8.2036.
44. M. Iyoda, M. Hasegawa & Y. Miyaka. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5085.
45. A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synth. Met.*, 120, **2001**, 809-810.
46. b) P. Cava, T. Garnier, B. Gallois, C. Coulon, A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **1988**, 211, 5719-5734.
47. K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.
48. A. Davidson, K. Boubekeur, A. Penicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *I. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1373.
49. M. Giffard, A. Riou, G. Mabon, N. Mercier, P. Molinié, T.P. Nguyen, *I Mat. Chem.* **1999**, 9, 851.
50. N. Mercier, GDR 522, Grenoble.
51. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito, H. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1472.
52. D.V. Konarev, E.F. Valeev, Y.L. Slovokhotov, Y.M. Shul'ga, O.S. Roschupkina, R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, **1997**, 88, 85.
53. P. Wang, W. Lee, J. Shcherbakova, M.P. Cava, R.M. Metzger, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1457.
54. B. Zhang, Y. Li, D. Zhu, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1483.
55. Y. Li, Y. Gao, F. Bai, Y. Li, Y. Mo, B. Zhang, H. Han, D. Zhu, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1459.
56. J. Liacay, J. Tarrés, J. Veciana, C. Rovira, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1453.

57. D.V. Konarev, Y. M. Shul'ga, O.S. Roshchupkina, R.N. Lyubovskaya, *J. Phys. Chem. Solid.*, **1997**, 58, 1869.
58. J. Liacay, J ; Tarrês, C. Rovira, J. Veciana, M. Mas, E. Molins, *J Phys. Chem. Solid.*, **1997**, 58, 1675.
59. A. Otsuka, T. Teramoto, Y. Sugita, T. Ban, G. Saito, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1423.
60. D.V. Konarev, Y.V. Zubavichus, Y.L. Slovokhotov, Y.M. Shul'ga, V.N. Semkin, *Chem.Soc.*, 1997, 60,176.
61. a) J. Nakazaki, M. M. Matsushita, A. Izuooka, T. Sugawara, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5027. b) H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **1999**, 2417.
62. A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, J. C. GomezGarcia., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10774.
63. P. Deplano, L. Leoni, M. L. Mercuri, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, J. L. Manson, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3570-3577.
64. A. Miyazaki, K. Okabe, H. Yamazaki, J. Nishijo, T. Enoki, E. Ogura, K. Ugawa, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *J. Solid. State. Chem.*, **2002**, 168, 547-562.
65. M. Otero et al. / *Tetrahedron* 58 (2002) 7463–7475
66. A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez- Saiz, C. J. GomezGarcia, E. Martinez- Ferrero, A.Murcia-Matinez, *Synth. Met.*, **2003**, 135-136, 687-689.
67. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A. Nuez, F. M. Romero, *Solid. State. Sciences.*, **2003**, 5. 917-924.
68. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, J. M. Fabre, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, *J. Solid. State. Chem.*, **2002**, 168, 616-625.
69. A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. GomezGarcia, F. M. Romero, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 509-513.
70. F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, O. Hernandez, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, H. Nishikawa, A.Lapinski, R. Swietlik, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3761-3768.
71. F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, A. Miyazaki, K. Okabe, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3786-3790.

72. a) K. Ueda, M. Goto, T. Sugimoto, S. Endo, N. Toyota, K. Yamamoto, H. Fujita, *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1679.
73. F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J. P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6541-6542.
74. F. Setifi, L. Ouahab, A. Miyazaki, T. Enoki, J. Yamada, *Synth. Met.* **2003**, 137, 1177-1179.
75. A. Miyazaki, K. Okabe, K. Enomoto, J. Nishijo, T. Enoki, F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, T. Toita, J. Yamada. *Polyhedron.*, **2003**, 22, 2227-2234.
- b) K. Ueda, M. Goto, M. Iwamatsu, T. Sugimoto, S. Endo, N. Toyota, K. Yamamoto, H. Fujita, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2195.
76. H-R. Wen, J-L. Zuo, T.A. Scott, H-C. Zhou, X-Z. You, *Polyhedron*, **2005**, 24, 671-677.
77. J. P. Griffiths, R. J. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vital, J. D. Wallis, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3127-3131.
78. W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245-1249
79. S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, L. Ouahab, S. Golen, J, Fabre, *Synthetic métaIs*, 160,361-367, **2010**.
80. S. Bouguessa, A.K. Gouasmia, J.M. Fabre, *SAC*, 18,2,**2008**
81. Meyer, M; Albrecht-Gary, A-M., Dietrich-Buchecker, C.O.; Sauvage, J-P. *Inorg. Chem.*, **1999**, 2279-2287.
82. a) Miller, M.T.; Gantzel, P.K.; Karpishin, T.B. *Inorg. Chem.* **1999**, 3414-3422. b) Scmittel, M.; Michel, C.; Lui, S-L.; Schildbach, D.; Fenske, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1155-1166.
83. Miller, M.T.; Gantzel, P.K.; Karpishin, T.B. *Inorg.Chem.* **1998**, 2285-2290
84. T. Jorgensen, J. Becher, J.-C. Chambron and J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35,4339.
85. L.A.Summers, *Adv.Heterocycl.chem*,1978,22,1.
86. a)C.O.Dietrich-Buchecker,P.A.Maront,J.-p.Sauvage,*Tetrahedron Lett.*,1982,23,5291.
b)P.-L.Vidal,M.Billon,B.Divisia-Blohorn,G.Bidan,J.-M.Kern,J.-P.Sauvage,*Chem. Commun.*,1998,629.
c)M.Ammann,p.Bauerle,*Org.Biomol.Chem.*,2005,3,4143.
d) G.B.Bates,D.Parker,*Tetrahedron Lett.*,1996,37,267.
e)F.Lam,K.S.Chan,B.-J.Liu,*Tetrahedron Lett.*,1995,36,6261.

- 87.** a) J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New J. Chem.*, 2002, 26, 1287 b) P. Gavina, S. Tatay, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 3471. G. Schukat, A.M. Richter, E. Fanghanel, *Sulfur Reports*, **1987**, 7, 155.
- 88.** Fanghanel, *sulfur Reports*, 2003, 24, 1.
89. L. Kaboub, J.-P. Legros, B. Donnadieu, A.-K. Gouasmia, L. Boudiba and J.M. Fabre, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 351-356.
- 90.** M. Jorgensen, K.A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 5684.
- 91.** a) J. Lau, J. Becher, *Synthesis.*, 1997, 1015 b) J. Lau, O. Simonsen, J. Becher, *Synthesis. Synthesis.*, 1995, 521 c) C.A. Christensen, M.R. Bryce, A. S. Batsanov, J. Becher, *Chem. Commun.*, 2000, 331. d) K.B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis.*, 1997, 1399. e) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, 1743. f) p. blanchard, N. Svenstrup, J. Becher. *Chem. Commun.* 1996, 615.
- g) J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jublault, M.P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 4936.
92. N. Benbellat, Mémoire de doctorat, Université de Tebessa, 2008.
93. L. Binet, J.M. Fabre, C. Montginoul, K.B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1*, 1996, 783.
94. Identification spectrométrique de composés organiques. R.M. Silverste, C. Morill. 5^{ème} édition.