

**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**

Domaine : Sciences de la matière  
Filière : Chimie  
Option : Chimie Organique.  
Thème :

**Synthèse d'un dérivé de tetrathiapentalène (TTP) à lien pyridinique, précurseur des matériaux multifonctionnels**

**Présenté Par :**

**SAKER SALIMA**

**Devant le jury**

<b>GOUASMIA Abdelkrim</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Président</b>
<b>BOUMEDJOUT Meriem</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>LAKHEL Fatma zohra</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Examinatrice</b>

**Date de Soutenance : 26 /05/2018**

**Note : .....**

**Mention : .....**

## ملخص

في السنوات الأخيرة، قد كرس اهتمام كبير ومتزايد على المواد الجزيئية متعددة الوظائف التي تعتمد في تكوينها على جزيئة رباعي الثيافلان ومشتقاته من أجل الحصول على تعاضد بين خاصيتين فيزيائيتين في نفس المركب وهما التوصيل الكهربائي والخاصية المغناطيسية

في هذا المجال اخترنا تصنيع مشتق جديد للثيافلان حامل لمجموعة البيريدين المعروفة جيدا بقدرتها على خلق معقدات مع المعادن الانتقالية ومن أجل الحصول على هذا المركب استعملنا تفاعل نزع الحماية – الكلة وتفاعل التزاوج المختلط.

لقد أثبتنا من خلال الدراسة الكهروكيميائية أن المركب الجديد لديه السلوك الكهروكيميائي الخاص برباعي الكبريت بانتلان. بعد هذه الدراسة قمنا بتحضير معقد مع معدن النحاس.

## *Abstract*

In recent years, increased interest has been devoted to polyfunctional molecular materials based on tetrathiafulvalene TTF and its derivatives, aimed at achieving synergy between two physical properties in the same compound: electrical conductivity and magnetism.

In this context, we have chosen to synthesize a fused bi-TTF derived from tetrathiapentalene bearing a pyridinic group well known for its ability to complex transition metals. To access our chosen molecule, we used the deprotection-alkylation and cross-coupling strategies. We have shown through the cyclic voltammetry study that the new synthesized compound has a typical electrochemical behavior of a tetrathiapentalene heart that presents four monoelectronic waves on the voltammograms.

Finally, we used this donor in a complexation reaction with copper, a black solid is obtained.

# Résumé

Ces dernières années, un intérêt accru a été consacré aux matériaux moléculaires polyfonctionnels basés sur le tétrathiafulvalène TTF et ses dérivés, visant à obtenir la synergie entre deux propriétés physiques dans le même composé : la conductivité électrique et le magnétisme.

Dans ce contexte, nous avons choisis de synthétiser un bi-TTF fusionné dérivé de tétrathiapentalène portant un groupement pyridinique bien connu pour son aptitude de complexer les métaux de transition. Pour accéder à notre molécule choisie, nous avons utilisé les stratégies de déprotection-alkylation et couplage croisé. Nous avons montré grâce à l'étude par voltamétrie cyclique que le nouveau composé synthétisé possède un comportement électrochimique typique d'un cœur tétrathiapentalène qui présente quatre vagues monoélectroniques sur les voltammogrammes.

# Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,*

*L'amour, le respect, la reconnaissance...*

*Aussi, c'est tout simplement que*

*Je dédie ce Travail.....*

**À MES CHERS PARENTS**

*Ibrahim et Wrida.*

**A MES CHERS FRERES ET SOEURES**

*SANA, MOUFIDA, SOURAYA, HOSNI, MOUHAMED, KHALED,*

*YACINE, ABD ALLATIF, AKREM.*

*A Wassim ,ABD lbadia, Almoatassam billeh, Sirine*

**À MES AMIS DE TOUJOURS.**

*HADJER, HADIA, SARA, SALWA.*

*TAREK, MOUHAMED, BADR-EDDINE, RAFIK.*

***A tous les amis qui m'ont soutenu de l'extérieur de l'université***

*ASMA, DALEL, SABER, SOUAAD, et toutes mes chères amies.*

# REMERCIEMENTS

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

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

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

*Je suis très reconnaissante à madame Fatma Zohra LAKHEL pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter, chère Madame l'assurance de mon estime et profond respect.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants (Surtout Mme BOUGOUSSA SABRINA) qui ont contribué à ma formation au cours de mes années universitaires.*

*Je tiens à remercier, Monsieur HLAIMIA ABDELATIF pour son aide et son collaboration.*

*Enfin, je ne saurais oublier mes camarades (plus particulièrement HADJER, HADIA, SARRA, ASMA ZAWAI, SALWA, TAREK, MOUHAMED, RAFIK, BADR EDDINE) pour leurs aides et leurs amitiés.*

## Liste des figures

N° Fig	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
1	Voltammogramme du TTF	4
2	Structure cristalline de type séparé de TTF-TCNQ	5
3	Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux.	8
4	4-a- Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du DCHTTF avec le TCNQ. 4-a- Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du TET-TTF avec le TCNQ.	12
5	Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ	13
6	Structure colonnaire de type séparé du (TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	13
7	Structure cristalline de la phase Kappa du (BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub>	14
8	Structure cristalline de (BDT-TTP) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	16
9	Structure cristalline du TTM-TTP	18
10	Structure cristalline de (DTEDT) <sub>3</sub> Au(CN) <sub>2</sub>	19
11	Structure cristalline du sel (DSEDS) <sub>3</sub> TaF <sub>6</sub>	19
<b>Chapitre II</b>		
1	Spectre RMN 1H de composé TTP-SK	38
2	Spectre UV de composé TTP-SK	39
<b>Chapitre III</b>		
1	Cellule utilisé pour les mesures électrochimique	41
2	Allure générale d'un voltammogramme de TTF	42
3	Voltamogramme de TTP	44
4	Voltammogramme de TTP-SK	45
5	Spectre UV de TTP-SK	47
6	Spectre UV de complexe de cuivre	47

# Liste des Schémas

N° de Schéma	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
1	Structure de tétrathiafulvalène	3
2	Grain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF	4
3	Comportement métallique du matériau	8
4	Comportement semi-conducteur du matériau	9
5	Transition métal-supraconducteur pour un matériau donné	9
6	La structure de BDT-TTP	16
7	La structure de TTM-TTP	17
8	Structure (TMEO-ST-TTP)	18
9	La structure du DTEDT	18
10	Structure de DSEDS	19
11	Molécule de type TTP-fonctionnalisés	20
12	Structure de TTP-SK	21
<b>Chapitre II</b>		
1	Synthèse de TTP selon Misaki et col	25
2	Synthèse de TTP selon M.Aragaki et col	25
3	Synthèse de TTP-CO-NH-Pyridine	26
4	Synthèse de TTP-CO-NH-Pyridine	27
5	Formation de complexe Zincique	28
6	Synthèse des thiones 2 et 3	29
7	Synthèse de 1,3-dithiole-2-one	29
8	Synthèse de dithiolethione	30
9	Synthèse de composé 6	31
10	Synthèse de 1,3-Dithiole-2-one-TTF	32

11	Synthèse de TTP-diester	33
12	Synthèse de TTP-monoacide	34
13	Structure de TTP-SK	35
14	Retrosynthèse de TTP-SK	35
15	Synthèse de TTP-SK	36

### Chapitre III

1	1 <sup>er</sup> cas de l'étude du comportement électrochimique des bi-TTF	43
2	2 <sup>ème</sup> cas de l'étude du comportement électrochimique des bi-TTF	43
3	3 <sup>ème</sup> cas de l'étude du comportement électrochimique des bi-TTF	44
4	Les quatres vagues monoélectroniques	44

# Liste des Tableaux

Tab N°	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
1	Les grandes familles de donneurs $-\pi$	6
2	Les grandes familles d'accepteur.	6
3	Les différentes catégories de contre ions rencontré dans les SIR	7
4	Les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organique de type TTP	16
5	Les propriétés conductrices des conducteurs de type TTP.	20
<b>Chapitre II</b>		
1	Rendement de A et B	26
2	Rendement de A1 et B2	26
3	Caractéristique des composés 2, 3, 4, 5.	30
4	Caractéristique de TTF 6 et One-TTF 7	33
5	Les caractéristiques physiques des composés 8, 9, 10	34
6	Les caractéristiques physiques et rendement de composé 11	37
7	Les caractéristique spectroscopique de composé TTP-SK	39
<b>Chapitre III</b>		
1	Potentiel d'oxydation de TTP-SK préparé	46
2	Complexe obtenu avec le TTP-SK	46

## Table de matière

---

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les matériaux organiques à base de Tétrathiafulvalène</b> .....	3
I-1 Le Tétrathiafulvalène (TTF) .....	3
I.1-1-présentation du motif .....	3
I.1-2- Propriétés .....	3
I.1-3-Historique .....	4
I.2-Matériaux Organiques à base des dérivés deTetrathiafulvalène.....	5
I.2.1-Matériaux Organiques cristallins .....	5
a- Les complexes de transfert de charge (CTC) $D_nA_m$ .....	5
b- Les sels d'ions radicaux (SIR): $D_nX_m$ .....	6
I.3 - La Conductivité dans les Matériaux Organiques à base de TTF .....	7
I.3 .1- Notions relatives à la conductivité électrique .....	7
a- Echelle de conductivité à température ambiante .....	7
b- Evolution de la conductivité avec la température.....	8
I.4 - Origine de la conductivité des matériaux organiques issus du TTF .....	9
I.4 . 1 - Facteur électronique .....	9
a- Complexe de transfert de charge : CTC.....	10
b- Les sels d'ions radicaux : SIR .....	11
I.4 .2-Facteur structural .....	11
a - Les complexes de transfert de charge : CTC .....	11
L'empilement colonnaire alterné .....	11
L'empilement colonnaire séparé.....	12
b- Les sels d'ions radicaux : SIR.....	13
I.5 –Matériaux magnétiques conducteurs .....	15
II-EXEMPLE DE SYSTEME TETRATHIAPENTALENE .....	16
II.1. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur- $\pi$ (TTP) .....	17
II.2. Introduction d'une dissymétrie dans le donneur- $\pi$ (TTP) .....	18
II.3.Introduction d'un système - $\pi$ conjugué entre les hétérocycles 1,3-dithioles du TTP .....	18
II.4. Remplacement des atomes de soufre par le sélénium dans le TTP .....	19
II.5 : La fonctionnalisation des TTP .....	20
II.6 .Utilisation de nouveaux anions.....	20

## Table de matière

---

<b>Présentation du travail</b> .....	21
<b>Chapitre II : Synthèse de bi-TTF à lien pyridinique</b> .....	25
I. Stratégies de synthèse de l'unité TTP .....	25
I-1-Essais de synthèse de TTP-CO-NH-pyridine.....	26
II. Synthèse des précurseurs.....	28
II.1. Synthèse du bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5- dithiolate) de zinc.....	28
II.2. synthèse de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-thione et 4,5-bis(2 cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione .....	28
II.3.Synthèse de 4,5-bis (cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-one .....	29
II.4. Synthèse de 4,5-diméthoxy-carbonyl-1,3-dithiole-2-one .....	29
II.5.Préparation de 2,3-bis(2-cyanoethylthio) -6,7 di(propylthio) tétrathiafulvalène.....	31
II.6. Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF .....	32
II.7. Synthèse de TTP-diester.....	33
II.8.Synthèse de TTP-monoacide.....	34
<b>Synthèse de TTP-SK</b> .....	35
II-9-Réalisation de couplage croisé.....	36
III- Caractéristique spectroscopique de composé TTP-SK... ..	37
<b>Chapitre III : Etude électrochimique et élaboration des matériaux</b> .....	41
I-Etude électrochimique .....	41
I-1-Généralités.....	41
I-2-Etude du comportement électrochimiques des bi-TTF.....	43
II-Etude de comportement électrochimique de TTP obtenu.....	44
II-1- Résultat et discussion.....	45
III-Préparation de complexe de coordination avec le cuivre.....	46
III-1- Etude spectroscopique par UV-visible.....	47
<b>Conclusion</b> .....	48
<b>Partie expérimentale</b> .....	50

# Introduction générale

## Introduction générale.

---

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

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

Depuis cette découverte, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de nouveaux systèmes conducteurs. Ces études ont abouti à la découverte de nombreux supraconducteurs moléculaires, comme ceux dérivés de BEDT-TTF<sup>4</sup> et sels de Bechgaard<sup>5</sup> impliquant l'analogue sélénié du TTF, le tétraméthyle tétrasélénafulvalène (TMTSF).

Une nouvelle voie dans le domaine des matériaux moléculaires consiste à concevoir des matériaux hybrides combinant deux ou plusieurs propriétés physiques dans un même composé. Il s'agit d'associer des propriétés telles que la conductivité et le magnétisme, ou la conductivité électrique et l'activité optique.

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

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

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la synthèse de notre molécule cible ainsi que ses précurseurs, enfin, à partir de donneur- $\pi$  synthétisé, le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique et l'élaboration d'un matériau de type complexes de métaux de transition.

## Introduction générale.

---

Référence :

- 1- Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 21, 1453-1454.
- 2- Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, J.; Perlstein, J. H. J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 948,949.
- 3- Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F.G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. Solid State Commun. 1973, 12, 1125-1132
- 4- A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, et A. R. Kortan. Superconductivity at 18 k in potassium-doped C<sub>60</sub>. Nature 350(6319), 600 (1991).
- 5- M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, A. V. Makhija. Superconductivity at 28 k in RbxC<sub>60</sub>. Phys. Rev. Lett. 66(21), 2830 (1991).

# Chapitre I

Rappels bibliographique sur les matériaux organiques.

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord le motif (TTF), aussi les matériaux organiques conducteurs en rappelant, notamment, quelques notions concernant la conductivité électrique, les facteurs qui sont à son origine dans les matériaux issus de précurseurs de type tétrathiafulvalène. Nous terminons ce chapitre par la présentation de travail.

### I-1 Le Tétrathiafulvalène (TTF) :

#### I.1-1-présentation du motif :

Le tétrathiafulvalène abrégé TTF est une molécule plane formée par une double liaison carbone - carbone au centre entre deux hétérocycles 1,3-dithiols non aromatiques. Cette molécule représentée sur le Schéma 1 est synthétisée pour la première fois en 1970<sup>1</sup> par Wudl et al.

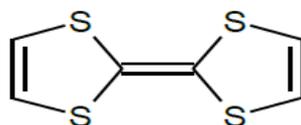


Schéma 01 : Tétrathiafulvalène (TTF).

#### I.1.2.Propriétés :

L'intérêt principal du TTF réside dans sa faculté à céder un ou deux électrons, et ce, de manière parfaitement réversible.

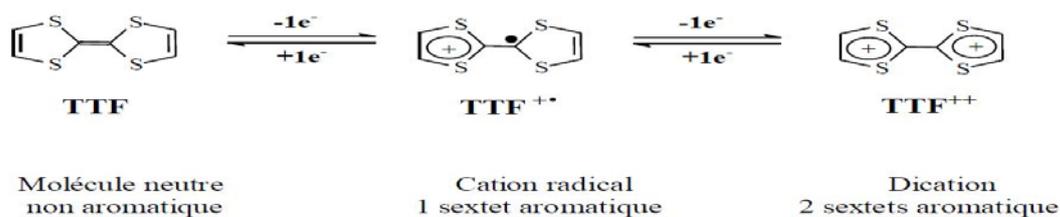
Le tétrathiafulvalène TTF présente de nombreuses propriétés

- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions  $\pi - \pi$  et soufre-soufre intermoléculaires.
- Le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.
- Une autre et très importante caractéristique est que le TTF peut s'oxyder de manière réversible et successive en radical cation puis en dication à des potentiels accessibles.

Ainsi, le TTF présente deux vagues d'oxydation réversible aux potentiels :  $E_{1ox} = 0,37$

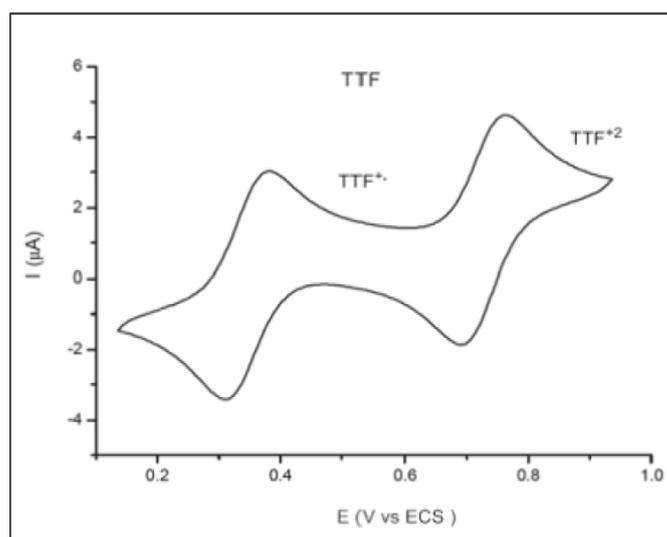
Volt et  $E_{2ox} = 0,62$  Volt.

- Le radical cation  $TTF^{\cdot+}$  et le dication  $TTF^{2+}$  sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3- ditholium (schéma 2). Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.



**Schéma 02:** Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

Les voltammogrammes réalisés sur les dérivés du TTF illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour (Figure 01).



**Figure 01:** Voltammogramme du TTF ( $10^{-3}M$  dans  $CH_3CN$ ,  $TBAPF_6$  ( $10^{-1}M$ )).

### I.1-3-Historique :

Il y a maintenant plus de 85 ans, la première synthèse d'un dérivé de tétrathiafulvalène TTF était décrite par Jerome .H.Pearlstein<sup>2</sup>

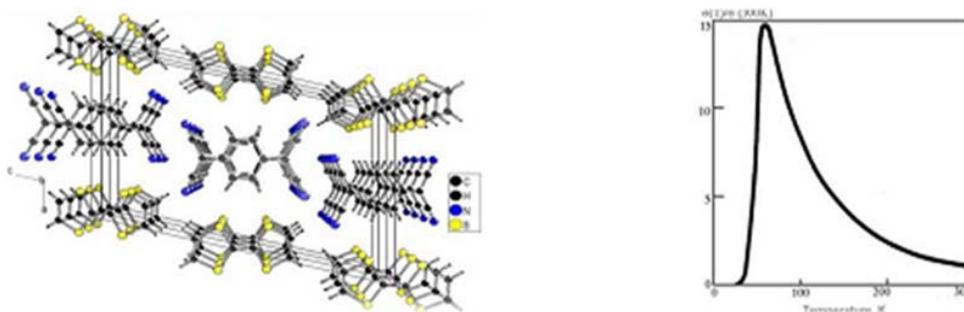
Cependant, la recherche autour de cette molécule ne connut un essor spectaculaire qu'au début des années 70, grâce à trois découvertes majeures.

1 - En 1969, Hünig et Coll. montrent que le di benzo tétrathiafulvalène s'oxyde successivement et réversiblement en cation-radical puis dication<sup>3</sup>. Ces oxydations sont en outre réalisées dans une gamme de potentiels aisément accessibles.

2- Peu de temps après la synthèse du tétrathiafulvalène non substitué réalisée par Wudl et al<sup>1</sup> qui décrivent la bonne stabilité<sup>4</sup> des sels de radicaux-cations correspondants

(TTF<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>).

3 – Finalement, le premier “métal organique” est obtenu simultanément par deux équipes américaines <sup>5,6</sup> grâce au complexe de transfert de charge “TTF-TCNQ” dont la structure cristalline se caractérise par des empilements en colonnes séparées des motifs TTF et TCNQ.



**Figure 02 :** Structure cristalline de type séparé de TTF-TCNQ

A 59 K, la conductivité de ce matériau avoisine  $6000 \text{ S.cm}^{-1}$  (Figure 02), cependant, comme l’avait prédit Peierls pour les conducteurs mono- ou quasi monodimensionnels, une transition métal-isolant est observée à plus basses températures.<sup>7</sup> Ce comportement est en général associé à une distorsion du réseau cristallin menant à la formation de dimères de TTF d’une part, et de TCNQ, d’autre part.

Depuis, d’innombrables travaux ont été consacrés à la préparation de matériaux de plus grande dimensionnalité permettant d’éviter cette transition. Différentes pistes ont été explorées en ce sens et ont, en particulier, permis d’aboutir aux premiers supraconducteurs organiques.

## I.2. Matériaux Organiques à base des dérivés de Tétrathiafulvalène :

### I.2.1- Matériaux Organiques cristallins :

Cette famille est constituée de complexes typiquement cristallins, formés de deux entités et se présente sous deux formes.

#### a- Les complexes de transfert de charge (CTC) : $D_nA_m$

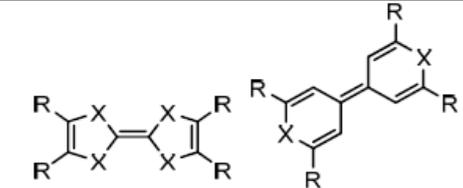
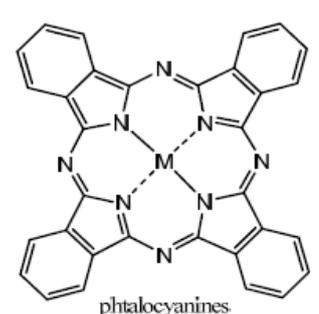
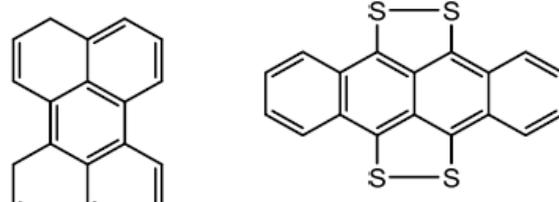
Ce sont des entités stables qui résultent d’un transfert d’électron entre un donneur D riche en électron- $\pi$ , tel que le TTF, et un accepteur A pauvre en électron- $\pi$  telle que le TCNQ.

La réaction d’oxydo-réduction entre D et A qui génère le complexe peut être représentée par l’équation suivante :

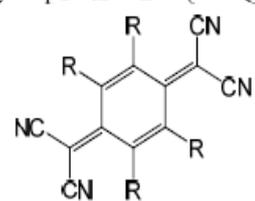
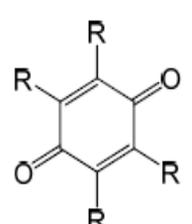
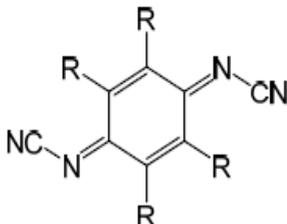
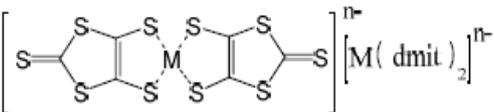


Les principales familles de donneurs et d'accepteurs sont présentées ci-après :

**Tableau 1:** Les grandes familles de donneurs- $\pi$

 <p>tétrachalcogénofulvalène      bis(chalcogèno)pyranylidène</p>	<p><b>Espèces organométalliques</b></p>  <p>phthalocyanines</p>
<p><b>Arènes condensés et polythioarènes</b></p>  <p>peryène      tetrathiatétraantracène</p>	

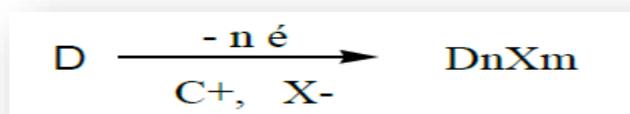
**Tableau 2:** Les grandes familles d'accepteur.

<p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p> 	<p>Quinones et ses dérivés</p> 
<p>Dicyanoquinonediiimine (DCNQI) et ses dérivés</p> 	<p>Espèces organométalliques de type complexes dithiolènes</p> 

## b- Les sels d'ions radicaux (SIR): $D_nX_m$

Ces sels, peuvent être obtenus soit par voie chimique par action d'un oxydant ( $I_2$ ,  $Br_2$ , etc), soit par électrocrystallisation, le contre-ion, généralement inorganique, assurant alors la neutralité électrique du matériau cristallin obtenu. La méthode d'électrocrystallisation est de loin la plus utilisée<sup>8</sup>, car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de

qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structures cristalline, conductivité, magnétisme ...). La réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical peut être résumée par l'équation suivante :



Un grand nombre d'anions ont été associés aux cations radicaux organiques de type TTF. Les différentes catégories de contre ions (anions) sont présentées ci-après (tableau<sup>9</sup>):

**Tableau 3:** les différentes catégories de contre ions (anions) rencontrées dans les SIR.

Anions monovalents (avec différentes géométries)		Anions métalliques (à valence variable)		Complexes de métaux de transition	
Géométrie	Exemples	Valence	Exemples	Type	Exemples
<u>Sphérique</u>	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , ...	<u>Monovalent</u>	Au(X) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , X=I, Br, CN,...	<u>A ligand π</u>	*D <sub>X</sub> [M(L) <sub>y</sub> (NCS) <sub>4</sub> ] <sub>z</sub> (L) <sub>y</sub> = (phen) <sup>a</sup> , (isoq) 2b M= Cr <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> ,
<u>Octaédrique</u>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , ...		M(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , M=Ag, Cu,...		
<u>Tétraédrique</u>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ,	<u>Divalent</u>	MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ...	<u>A ligand</u> <u>halogéné</u>	*D <sub>X</sub> [M(L) <sub>y</sub> ] (L) <sub>y</sub> =Cl, I, H <sub>2</sub> O... M= Cu <sup>I</sup> , Cu <sup>II</sup> , Mn,
<u>Planaire</u>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ...		Hg(X) <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , X=Br, Cl, ...		
<u>Linéaire</u>	SCN <sup>-</sup> , AuBr <sub>2</sub> ,	<u>Trivalent</u>	M <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>2-</sup> , M=Mo, W, ... NbCl <sub>18</sub> <sup>3-</sup> , ...		

<sup>a</sup> phénantroline, <sup>b</sup> isoquinoline.

### I.3 - La Conductivité dans les Matériaux Organiques à Base de TTF :

#### I. 3.1- Notions relatives à la conductivité électrique :

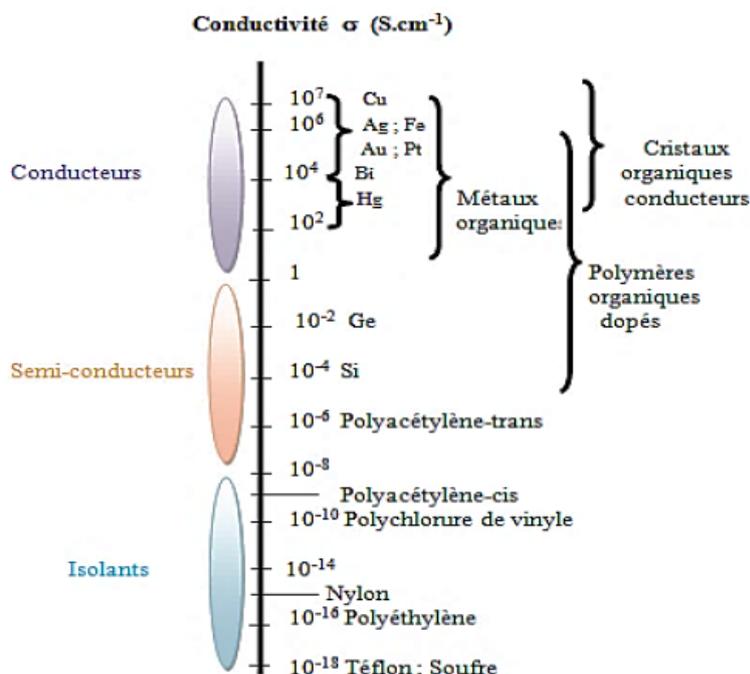
La conductivité électrique ( $\sigma$ ) dans les matériaux organique est due à la migration d'électrons libres au sein du réseau moléculaire, elle est généralement exprimée en S.cm<sup>-1</sup> ou  $\Omega^{-1}$ .cm<sup>-1</sup>

Nous allons présenter quelques notions générales sur la conductivité électrique.

#### a- Echelle de conductivité à température ambiante :

En fonction de la valeur de la conductivité électrique à température ambiante notée  $\sigma_{RT}$ , une échelle a été établie. Elle permet de classer les différents matériaux, dans l'un des trois domaines suivant<sup>10</sup>.

- les matériaux conducteurs avec  $1 < \sigma_{RT} < 10^6$  dont font partie les métaux comme le cuivre, le mercure, les métaux précieux...
- les matériaux semi-conducteurs avec  $10^{-8} < \sigma_{RT} < 1$  dont le silicium et le germanium sont des exemples typiques.
- les matériaux isolants avec  $\sigma_{RT} < 10^{-8}$  comprenant par exemple le soufre et le téflon.<sup>11</sup>

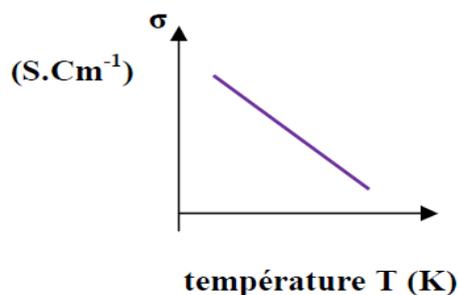


**Figure 03 :** Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux.

## b- Evolution de la conductivité avec la température

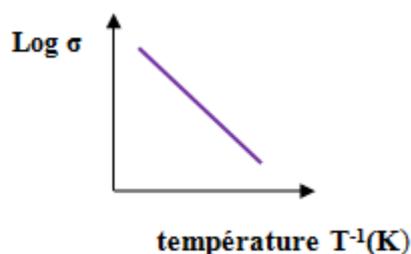
La conductivité électrique mesurée à température ambiante n'est pas suffisante pour caractériser un matériau. En effet, une autre notion importante concerne l'évolution de cette dernière avec la température<sup>12</sup>. De façon générale, deux cas sont observés :

Soit la conductivité augmente par abaissement de la température, on considère alors que le matériau présente un comportement métallique par analogie avec les métaux.



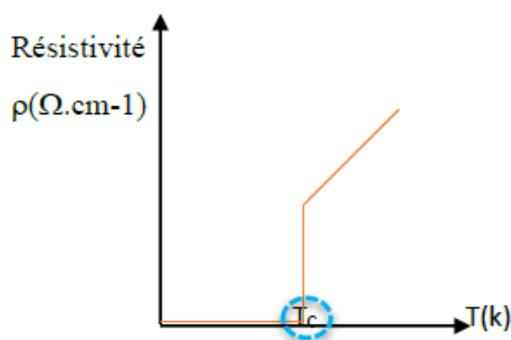
**Schéma 03 :** Comportement métallique du matériau

Soit la conductivité croît avec l'augmentation de la température, on parle alors de caractère semi-conducteur pour le matériau.



**Schéma 04 :** *Comportement semi-conducteur du matériau*

Lorsque l'on abaisse la température, certains métaux ne suivent pas une loi de croissance régulière. Leur résistivité devient brusquement nulle à partir d'une température  $T_c$  appelée la température critique. Le matériau présente alors l'état supraconducteur.



**Schéma 05 :** *Transition métal-supraconducteur pour un matériau donné.*

### **I.4 - Origine de la conductivité des matériaux organiques issus du TTF :**

Grâce aux recherches effectuées 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.

#### ***1.4.1 - Facteur électronique :***

Dans tout matériau la conductivité électrique s'explique par un déplacement d'électrons libres. Pour les matériaux organiques de type TTF, la présence d'électrons libres et leur déplacement dépendent du taux de transfert de charge dans le cas des CTC et de l'état de valence pour les SIR.

### a- Complexe de transfert de charge : CTC

Le transfert de charge entre le donneur D et l'accepteur A est responsable de la présence d'électrons libres au sein du complexe. Il peut être plus ou moins important et est caractérisé par le taux de transfert de charge  $\rho$  dont la valeur peut varier de 0 à 1.

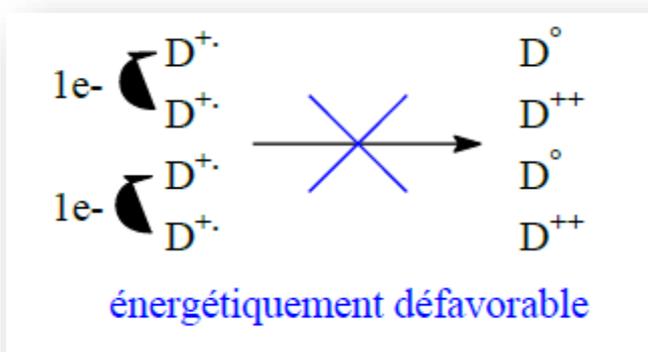
- ❖ Si  $\rho=0$  il n'y a pas de transfert de charge, donc pas d'électrons libres pouvant se déplacer.



On a alors un complexe moléculaire isolant.

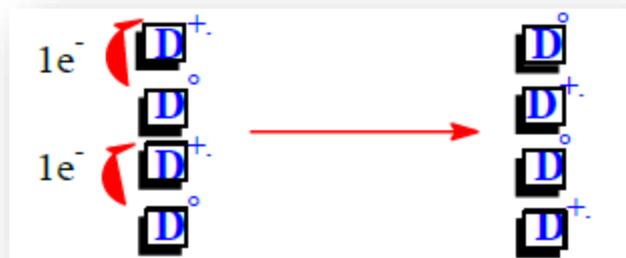
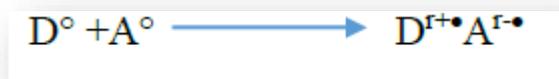
- ❖ Si  $\rho =1$  entre A et D, le transfert de charge est total, le complexe est donc de type ionique.

Tous les donneurs D, ou accepteurs A, ayant le même état d'oxydation, la délocalisation des électrons libres sous l'effet d'un champ impliquent la dismutation des cations radicaux (ou anions radicaux) en dications (ou dianions) et espèces neutres ce qui est énergétiquement défavorable (répulsions coulombiennes fortes). Le complexe généré est donc isolant ou au mieux semi conducteur.



- ❖ Si  $0 < \rho < 1$  le transfert de charge est partiel. Les donneurs ou accepteurs sont présents à différents états d'oxydation ce qui permet une délocalisation d'électrons libres sous

l'effet d'un champ électrique. Le complexe à valence mixte est alors conducteur à condition que la structure cristallographique le permette.



### b- Les sels d'ions radicaux : SIR

Comme pour les CTC, les SIR  $D_nX_m$ , doivent avoir un état de valence mixte pour prétendre être conducteur. Un sel d'anion monovalent de stœchiométrie 1:1 ( $D_1X_1$ ) ne présente pas d'état de valence mixte. Le respect de la neutralité électrique impose à chaque donneur D d'être sous la forme de cation radical  $D^{\bullet+}$ . Comme dans le cas des CTC ioniques, ce qui implique un sel isolant.

Par contre, un sel  $D_1X_m$  avec  $m < 1$  présente un état de valence mixte. Les molécules de donneur D sont alors à des états d'oxydation différents et le sel, si sa structure s'y prête, est donc conducteur. En général, la plupart des SIR conducteurs de la famille des TTF possèdent une stœchiométrie  $[(TTF)_{2\text{anion}}]$  autorisant l'état de valence mixte.

### I. 4.2-Facteur structural :

#### a- Les complexes de transfert de charge : CTC

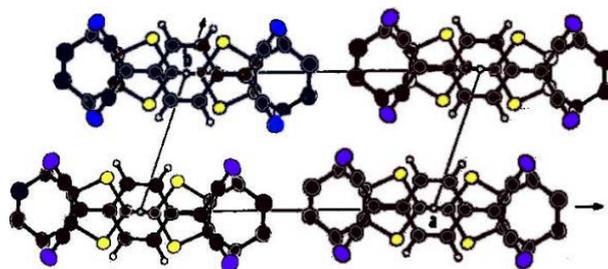
L'étude structurale par diffraction des rayons X des CTC de type TTF-TCNQ a montré l'existence de deux types d'empilement :

- ❖ *L'empilement colonnaire alterné*: qui implique au sein d'une même colonne des molécules de donneur et d'accepteur.



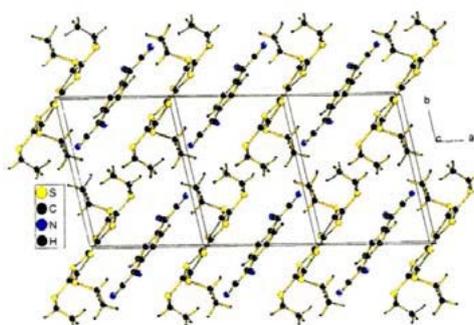
Empilement colonnaire alterné

Ce type de structure rend la délocalisation des électrons libres au sein du solide impossible et il en résulte des composés isolants (Figure .04)<sup>13,14</sup>



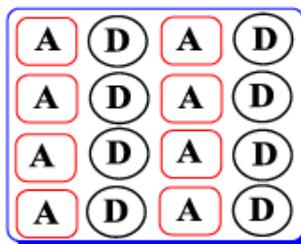
Projection de la structure selon la direction **c**.

**Figure .04.a :** Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du DCHTTF avec le TCNQ



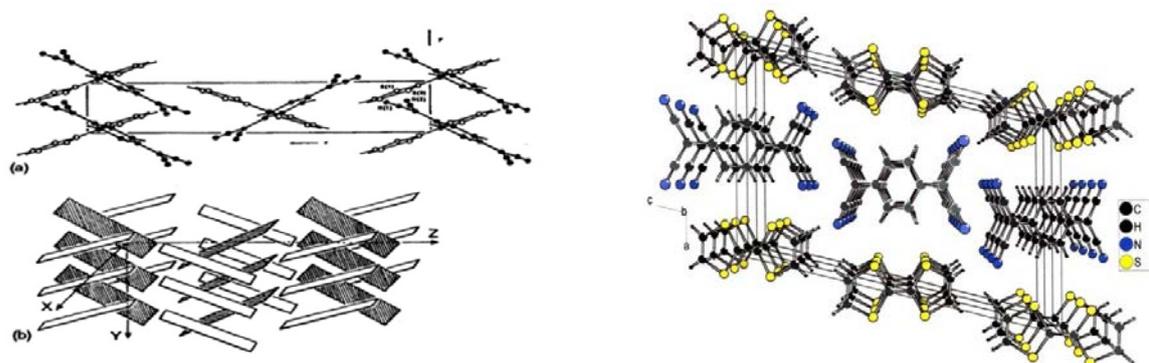
**Figure .04.b :** Structure cristalline de type alterné du complexe isolant du TET-TTF avec le TCNQ

- ❖ ***l'empilement colonnaire séparé*** : constitué de colonnes juxtaposées de donneurs d'une part et d'accepteurs d'autre part.



### Empilement colonnaire séparé

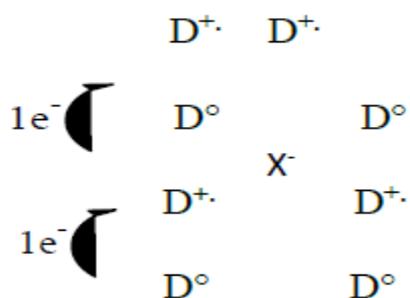
Ce type d'empilement permet le plus souvent un recouvrement orbitalaire intracolonnaire efficace. Lorsqu'un tel arrangement structural est associé à un transfert de charge partiel, la délocalisation des électrons libres le long des colonnes est alors possible. Elle génère des complexes conducteurs comme l'illustre le TTF-TCNQ<sup>15</sup> et d'autres CTC conducteurs de cette famille (Figure .05).



**Figure .05**: Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ ( $\sigma = 500 \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $\rho = 0,59$ ).

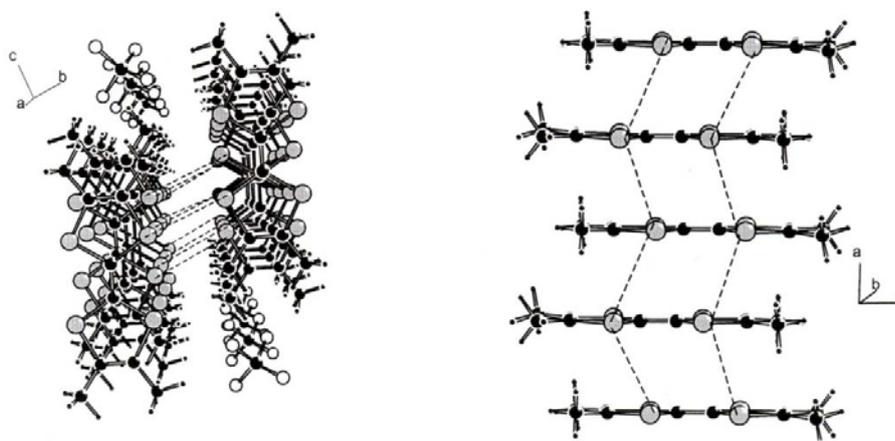
#### I. 4.2.2. Les sels d'ions radicaux : SIR

Des observations similaires ont été faites avec des SIR de la famille des TTF. En effet, il a été montré par des études structurales aux RX que, dans de nombreux cas, ces SIR conducteurs présentaient des structures en colonnes des cations organiques, les contre charges anioniques venant se placer entre ces colonnes.



#### Empilement colonnaire des SIRs

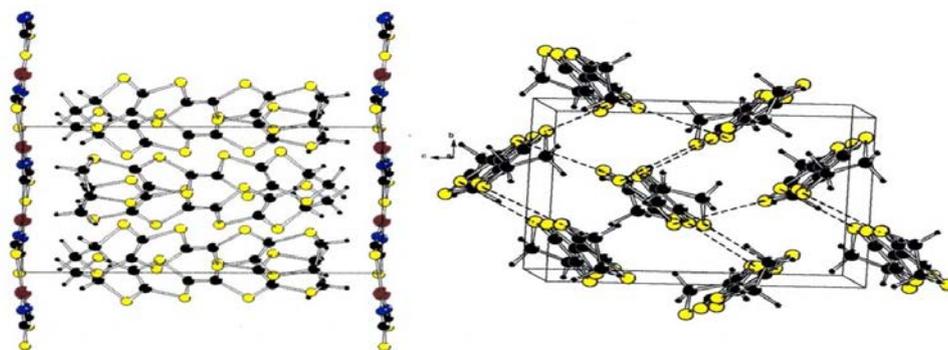
C'est le cas par exemple du sel supraconducteur  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4^{16}$  (Figure 06).



**Figure 06**: Structure colonnaire de type séparé du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Pour ces sels à valence mixte, la régularité des empilements des donneurs (ainsi que celle des accepteurs pour les CTC) et l'efficacité des recouvrements orbitaux intermoléculaires au sein des colonnes sont des paramètres essentiels à la bonne conductivité du matériau.

Il convient également de noter que de nombreux SIR conducteurs voire supraconducteurs, notamment issus de la famille du BEDT-TTF ne présentent pas de structure colonnaire séparée. Ces sels possèdent par contre une structure en couches avec alternance de feuillets de molécules BEDT-TTF arrangées en dimères orthogonaux (phase kappa) et de feuillets d'anions. On observe au sein des feuillets de donneurs conducteurs un fort caractère bidimensionnel dû aux nombreux contacts S---S intermoléculaires. Le sel (BEDTTTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub><sup>17</sup>, supraconducteur à T<sub>c</sub> = 10,4 K en est un parfait exemple (Figure 07).



**Figure 07:** Structure cristalline de la phase kappa du (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>

Finalement, de l'ensemble de ces résultats, il ressort qu'un matériau organique, CTC ou SIR, de la famille des TTF est conducteur voire supraconducteur s'il présente à la fois, un taux de transfert de charge partiel ou état de valence mixte, et une structure colonnaire de type séparé ou un arrangement en feuillet de dimères orthogonaux. Les distances intermoléculaires doivent bien sûr être de plus suffisamment courtes pour permettre le recouvrement orbitalaire efficace nécessaire.

### **I. 5. Matériaux magnétiques conducteurs :**

Un des défis actuels de la science des matériaux moléculaire, réside dans l'élaboration de nouveaux systèmes moléculaires possédant une synergie entre deux ou plusieurs propriétés physiques comme par exemple, entre conductivité et magnétisme. Cette nouvelle approche nécessite la synthèse de matériaux moléculaires associant deux blocs l'un à électrons localisés, l'autre à électrons de conduction délocalisés.

Le couplage entre propriétés électriques et magnétiques a été signalé dans le premier conducteur moléculaire (BEDT-TTF)<sub>3</sub>CuCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> incorporant des ions paramagnétiques et

montrant un état métallique stable et qui présente une interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Ainsi, la caractérisation par P. Day en 1995 du premier supraconducteur paramagnétique  $(\text{BEDT-TTF})_4(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})^{19}$ , a été un résultat très important. Il a montré que la présence de spins localisés n'était pas incompatible avec la manifestation d'un état supraconducteur. Dès lors, différents types de composés apparentés ont été préparés afin d'étudier le phénomène physique nouveau résultant de l'interaction mutuelle entre les électrons de conduction délocalisés et les moments magnétiques localisés<sup>20</sup> (interactions  $\pi$ -d).

Ainsi deux grandes familles de matériaux ont été développées :

- Des matériaux entièrement organiques basés sur les enchaînements TTF liés par covalences à des radicaux organiques<sup>21,22</sup>
- Des matériaux hybrides organique/inorganique, résultant de l'assemblage moléculaire de radicaux organiques possédant des électrons mobiles avec des contreparties inorganiques de métaux de transitions paramagnétiques à spins localisés<sup>22,23,24,25</sup>

OUAHAB et coll<sup>26</sup> ont développé une nouvelle série de matériaux hybrides organique/inorganique impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique et un TTF aromatique azoté lié par l'intermédiaire d'un pont conjugué covalent ; tel que  $\text{M}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ , hfac = hexafluoroacétylacétonate, M= métal de transition.

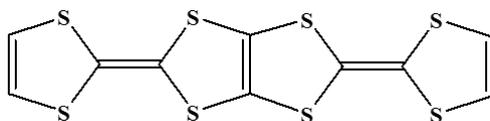
Ce type de composé ouvre des perspectives intéressantes, pour la synthèse et l'étude des complexes de coordination analogues en utilisant d'autres métaux de transition paramagnétique et d'autres dérivés TTF fonctionnalisés et constituent une nouvelle approche pour les interactions  $\pi$ -d dans les conducteurs bifonctionnels et matériaux moléculaires magnétiques.

## II. Exemple de système tétrathiapentalène :

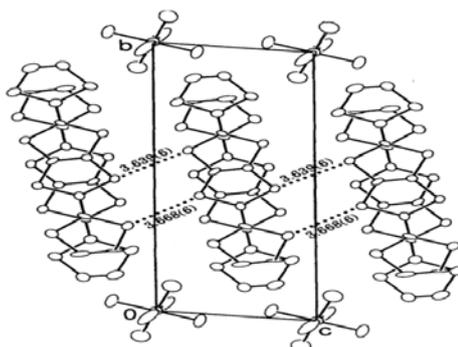
Les dérivés de TTF bis-fusionnés, qui sont habituellement appelés TTP (tétrathiapentalène), ce sont d'excellents donneurs organiques. Dans ces composés, les noyaux TTF sont directement associés l'un à l'autre par introduction en leur centre d'une unité tétrathiapentalène (TTP).

Ces composés sont à l'origine de SIR stable à basse température présentant des conductivités électriques très élevés. L'arrangement des donneurs conduit à une structure

bidimensionnelle de type  $\beta$  avec des empilements presque uniforme, comme c'est le cas du sel  $(BDT - TTP)_2SbF_6$  ( $\sigma = 48 \text{ Scm}^{-1}$ , métallique jusqu'à 0,6 K).<sup>27</sup>



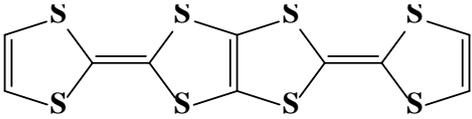
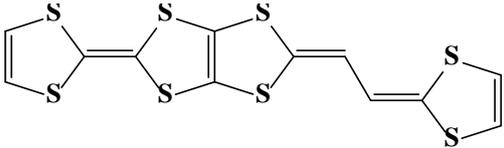
**Schéma 6 :** la structure de BDT-TTP

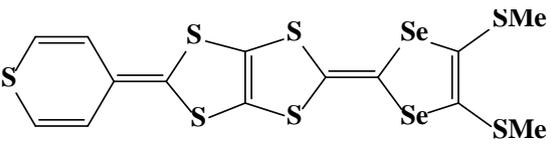
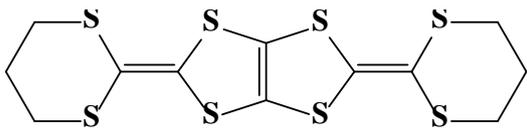
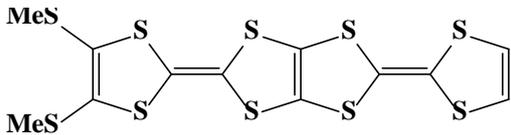


**Figure 8:** Structure cristalline de  $(BDT-TTP)_2SbF_6$

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

**Tableau 4:** les découvertes les plus marquantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques de type **TTP**.

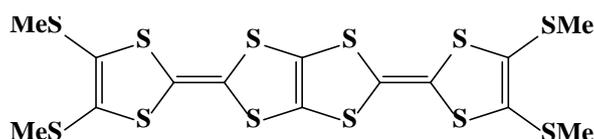
<u>Donneur- <math>\pi</math></u>	<u>Matériaux :CTC ou SIR</u>
 <p style="text-align: center;"><b><u>BDT-TTP</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><b><u>1994 : <math>(BDT-TTP)_2SbF_6</math></u></b><sup>27</sup></p> <p>Supraconducteur organique obtenu à partir d'un <i>bi-TTF fusionné</i> (TTP), qui présente un caractère métallique à basse température avec <math>\sigma_{RT} = 48 \text{ Scm}^{-1}</math></p>
 <p style="text-align: center;"><b><u>DTEDT</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><b><u>1995 : <math>\beta</math>-<math>(DTEDT)_3Au(CN)_2</math></u></b><sup>28</sup></p> <p>Supraconducteur organique obtenu à partir d'un donneur d'électron-<math>\pi</math> TTP avec un système <math>\pi</math> entre les deux hétérocycles (1,3-dithiol-2-ylidene), et qui a donné des supraconducteurs, quels que soient les contre-anions: <math>\sigma_{RT} = 15 \text{ Scm}^{-1}</math> avec <math>T_c = 4 \text{ K}</math>.</p>

 <p style="text-align: center;"><b><u>TM-TPDS</u></b></p>	<p style="text-align: right;"><b><u>2000 : (TM-TPDS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub></u></b><sup>29</sup></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un (TM-TPDS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>. <math>\sigma = 240 \text{ Scm}^{-1}</math> à T°C ambiante.</p>
 <p style="text-align: center;"><b><u>BDA-TTP</u></b></p>	<p style="text-align: right;"><b><u>2001 : <math>\beta</math>-(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub></u></b><sup>30</sup></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un analogue de TTP le (BDA-TTP), qui a donné plusieurs supraconducteurs organiques, comme le sel (BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: <math>\sigma_{RT} = 53 \text{ Scm}^{-1}</math> avec Tc = 8K.</p>
 <p style="text-align: center;"><b><u>BTM-TTP</u></b></p>	<p style="text-align: right;"><b><u>2006 : <math>\beta</math>-(BTM-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub></u></b><sup>31</sup></p> <p>Nouveau supraconducteur organique obtenu à partir d'un (TTP) dissymétriquement substitué qui présente un caractère métallique à basse température, <math>\sigma_{RT} = 73 \text{ S cm}^{-1}</math></p>

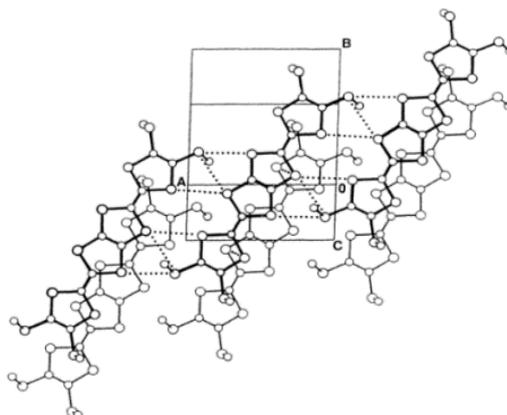
Diverses modifications sur BDT-TTP ont été effectuées, à savoir, Multiplication des hétéroatomes dans le donneur- $\pi$  (TTP), l'introduction de substituant dissymétriques, remplacement des atomes de soufre par le sélénium,...ect.

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

Les contacts entre le donneur (TTM-TTP) dans le réseau cristallin étant favorisé par la présence des chalcogènes à orbitales diffuses (12 atomes de soufre), la structure cristalline de ce composé montre plusieurs contacts S...S plus courte que la somme des rayons de van der Waals (**figure 9**). Le TTM-TTP fournit un sel de type  $\beta$  avec l'anion (I<sub>3</sub>), ce sel présente un caractère métallique jusqu'à 230 K.<sup>32</sup>



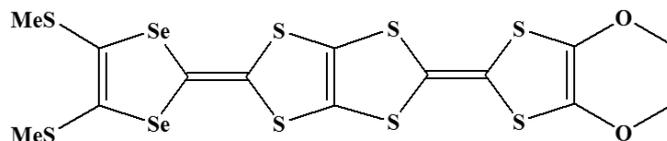
**Schéma 7: la structure de TTM-TTP**



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

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

La structure qu'offrent les dérivés dissymétriquement substitués, est à l'origine de l'augmentation de la dimensionnalité. Ces dérivés forment des dimères centrosymétriques au sein des matériaux, ce qui stabilise leur état métallique jusqu'aux plus basses températures. comme illustre l'exemple du sel (TMEO-ST-TTP)A, (A=SbF<sub>6</sub>, TaF<sub>6</sub>), qui présente une stabilisation métallique à basse température avec une conductivité élevée de (5 à 75) Scm<sup>-1</sup>.<sup>33,34</sup>

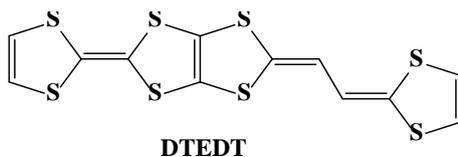


**Schéma 8:** la structure de (TMEO-ST-TTP)

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

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

C'est le cas de sel supraconducteur (DTEDT)<sub>3</sub>Au(CN)<sub>2</sub><sup>28</sup>, qui possède une conductivité de 15 Scm<sup>-1</sup> avec une température critique de 4 K.



**Schéma 9:** la structure du DTEDT

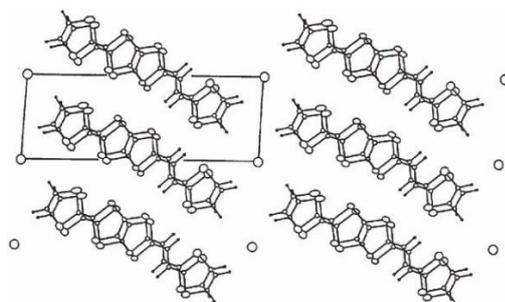


Figure 10: Structure cristalline de  $(DTEDT)_3Au(CN)_2$

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

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

L'examen structural du sel  $(DSEDS)_3TaF_6$ <sup>35</sup> qui présente un caractère bidimensionnel grâce aux interactions moléculaires intercolonnaires via les atomes de sélénium, comme en témoigne les distances Se...Se trouvées inférieures à la somme des rayons de Van der Waals Se...Se (figure 11)

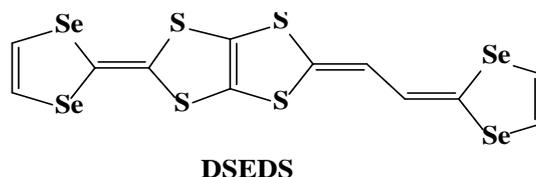


Schéma 10 : structure de DSEDS

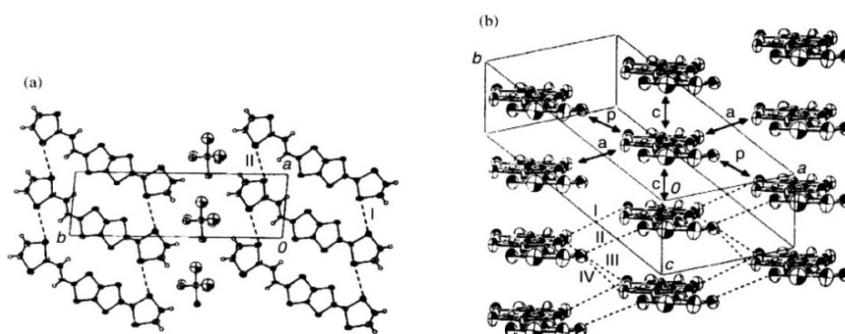


Figure 11: Structure cristalline du sel  $(DSEDS)_3TaF_6$

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

A ce jour, une orientation plus récente consiste à introduire sur l'unité TTP des groupements fonctionnels<sup>36,37</sup> susceptibles d'induire des liaisons hydrogène intercolonnes favorisant l'augmentation de la dimensionnalité des sels résultants.

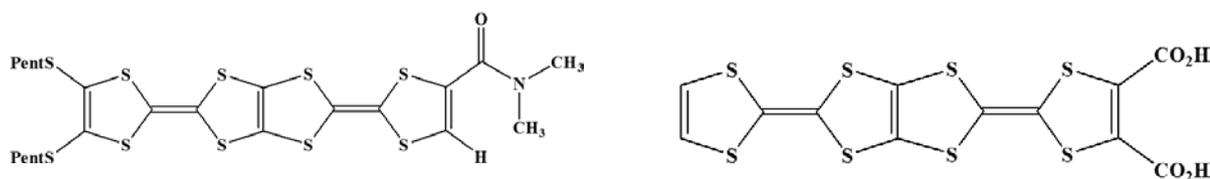


Schéma 11: molécules de type TTP-fonctionnalisés

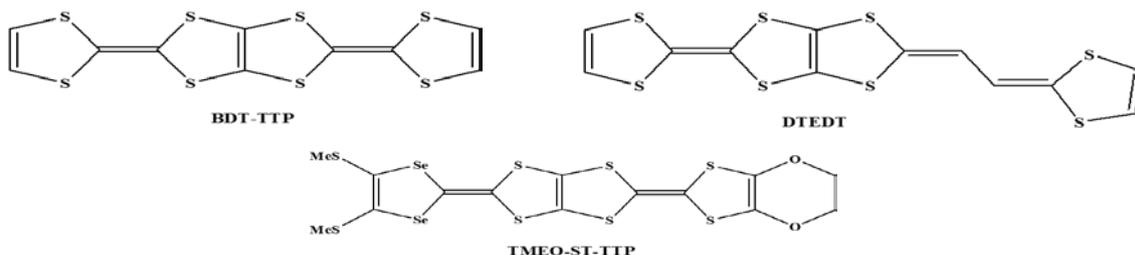
### II.6 .Utilisation de nouveaux anions:

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

De nombreux conducteurs moléculaires basés sur des donneurs de TTP ont été synthétisés. Le (tableau 5)<sup>38</sup> résume les propriétés conductrices des conducteurs de type TTP.

Tableau 5 : les propriétés conductrices des conducteurs de type TTP.

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





### Référence :

- [1] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* 1970, 1453.
- [2] J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1977, 16, 519.
- [3] S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich and D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 10, 2271
- [4] F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 1453.
- [5] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948.
- [6] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, 1973, 12, 1125.
- [7] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press: London 1955.
- [8] A.K.Gouasmia, *Thèse de doctorat d'État, Université des Sciences et Techniques de Languedoc, Montpellier(France)*, 1988
- [9] S. Bouguessa, *Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 23 avril 2004.*
- [10] D.O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chem. Eng. News*, 1986, 64, 28.
- [11] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 498.
- [12] J.S. Miller, *Annals New-York Academy of Sciences*, 1978, 313, 25.
- [13] K. Imaeda, T. Mori, C. Nakano, H. Inokuchi, N. Iwazawa, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991, 64, 2159.
- [14] E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7376.
- [15] T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. ferraris, *J. Chem. Soc., Chem.Comm.*, 1973, 471.
- [16] E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7376.
- [17] S.S.P. Parkin, M. Ribault, D. Jérôme, K. Bechgaard, *J. Phys.*, 1981, C14, L445.
- [18] H. Kobayashi, H.H. Tomia, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 368.
- [19] a) A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A. Murcia-Matinez, *Synth. Met.*, 2003, 135-136, 687-689.  
b) 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.
- [20] H. Kobayashi, H.H. Tomia, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J.Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 368.
- [21] Meyer, M; Albrecht-Gary, A-M., Dietrich-Buchecker, C.O.; Sauvage, J-P. *Inorg.Chem.*,

1999, 2279-2287

[22] H. Kobayashi, H. Cui and A. Kobayashi, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5265.

[23] A.W. Graham, M. kurmoo, Day, P. J. Chem. Soc., *Chem. Comm.*, 1995, 2061

[24] a) D. Yang, S. Burugupalli, D. Daniel, Y. Chen, *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 4466-4472, b)

L. Zheng, J. Ju, Y. Bin, R. Hua, *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 5794-5800, c) R. K.

Chinnagolla, S. Pimparkar, M. Jeganmohan, *Org. Lett.*, 2012, 14, 3032-3035, d) C. D.

Gilmore, K. M. Allan, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1558-1559.

[25] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, 2000, 408 (23) 447- 449.

[26] L. Ouahab, F. Iwahori, S. Colhen, R. Carlier, J-P. Sutter, *Synth, Met.*, 2003, 133-

134,505-507. b) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.P. Sutter, *Inorg. Chem.*,

2001, 40, 6541. c) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.P. Sutter, *Synth.*

*Met.*, 2003,33-134, 505.

(27). Y.Misaki, H.Fujiwara, T.yamabe, T.Mori, H.Mori and S.Tanaka. *chem.lett.* 1994,23,1653

(28).24 Y.Misaki, N. Higuchi, H.Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka , 1995, *Angew. Chem.. Int. Ed. Engl.* 341,222.

(29). Y.Misaki, T.Kaibuki, M.Taniguchi, K.Tanaka, T.Kawamoto, T.Mori and T.Nakamura. *chem. Let .*, 2000,29,1274.

(30). J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nkakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto and K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,123, 4174-4180

(31). Noda M, Misaki Y and Tanaka K 2006 *Curr. Appl. Phys.* 6 943

(32). Mori T, Inokuchi H, Misaki Y, Yamabe T, Mori H and Tanaka S 1994 *Bull. Chem. Soc. Japan* 67 661

(33). Misaki Y, Taniguchi M, Tanaka K, Takimiya K, Morikami A, Otsubo T and Mori T 2002 *J. Solid State Chem.* 168 608

(34) Misaki Y, Taniguchi M, Tanaka K, Takimiya K, Morikami A, Otsubo T and Mori T 1999 *Chem. Lett.* 28 859

(35). Fujiwara H, Misaki Y, Yamabe T, Mori T, Mori H and Tanaka S 2000 *J. Mater. Chem.* 10 1565

(36).M.Boumedjout, A.Bendjeddou, T.Abbaz, L.Kaboub, A.Gouasmia and D.Villemin, PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON. 2016, VOL. 191, NO. 6, 891-897.

(37).T. Terauchi, Y. Kobayashi and Y. Misaki, *Tetrahedron. Letters.*,2012, 53, 3277–3280

(38).Yohji MisakiSci. Technol. Adv. Mater. 10 (2009) 024301

# Chapitre II

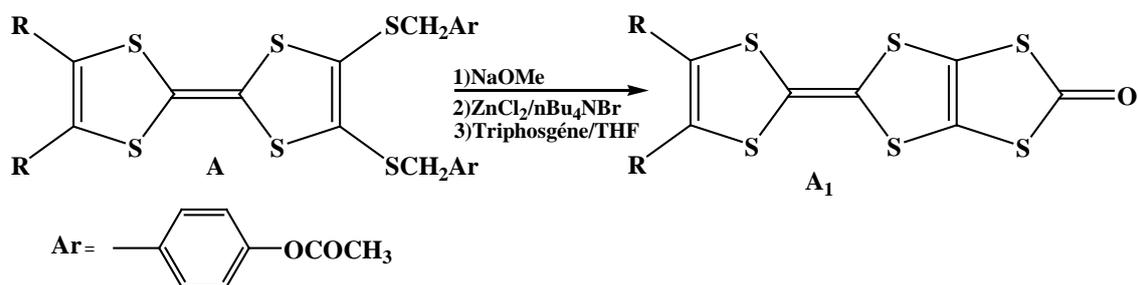
Synthèse de bi-TTF à lien pyridinique

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

Nous présentons dans ce 2<sup>ème</sup> chapitre, nos efforts vers le développement des nouvelles molécules dérivées de tétrathiapentalène à lien pyridinique. Nous rappellerons tout d'abord la méthode principale de synthèse de l'unité TTP. Nous décrirons ensuite les différentes étapes menant à la préparation des précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse retenue. En fin, à partir de ces précurseurs, nous présenterons la synthèse de molécule cible choisie.

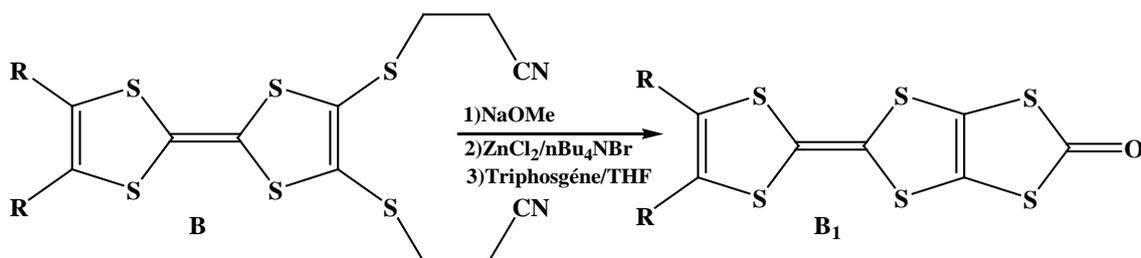
### I. Stratégies de synthèse de l'unité TTP:

La synthèse de l'unité TTP a été développée essentiellement par Misaki et col<sup>1</sup>, en utilisant la stratégie de protection-déprotection-alkylation **schéma 1**.



**Schéma 1** : synthèse de TTP selon Misaki et col.

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



La réaction de couplage croisé avec le composé cyanoéthyle a donné des rendements supérieurs à ceux avec le composé acétoxybenzyle correspondant, en outre, en raison de la plus grande polarité des groupes cyanoéthyle par rapport aux groupes acétoxybenzyle, une bonne séparation chromatographique du mélange réactionnel a été obtenue. Cela est illustré dans le tableau 1<sup>2</sup>.

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

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

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

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

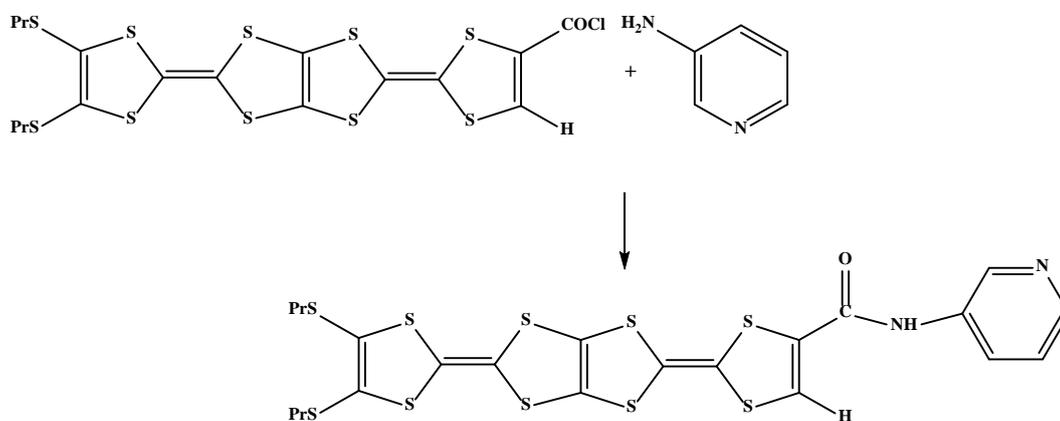
**Tableau 2** : rendement **A**1 et **B**2.

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

A la lumière de ces résultats, Nous avons choisis d'utiliser la méthode de synthèse améliorée par le groupe de M.Aragaki pour la préparation de nos molécules dérivées de tétrathiapentalène.

### I-1-Essais de synthèse de TTP-CO-NH-pyridine :

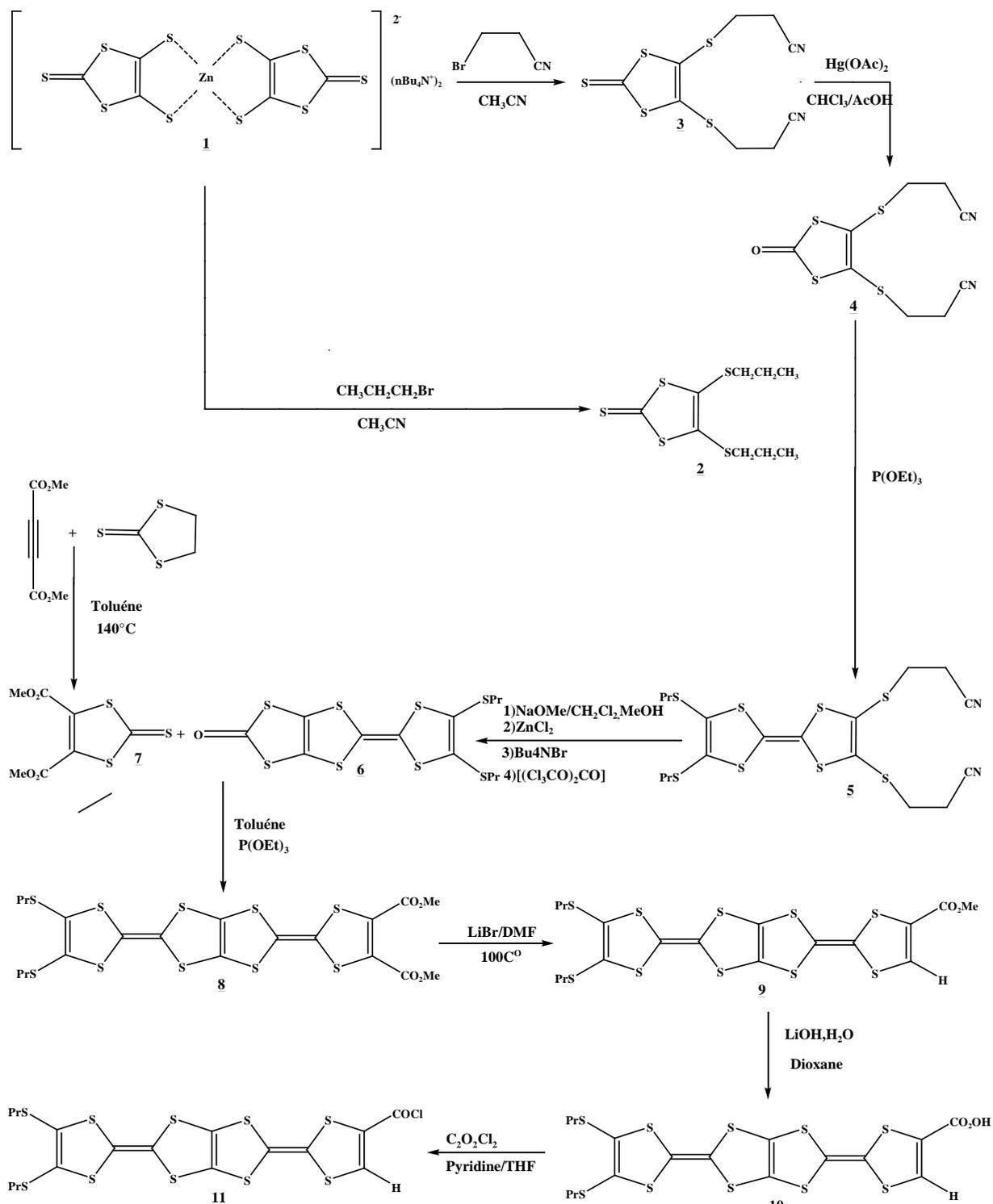
L'introduction d'un groupe pyridine sur l'unité TTP via une fonction amide semble envisager par une réaction de condensation d'un dérivé amino pyridine sur la fonction chlorure d'acide introduite préalablement sur un noyau TTP, comme le montre le schéma 3.



**Schéma 3** : Synthèse de TTP-CO-NH-Pyridine.

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

Le TTP-COCl peut être obtenu selon une séquence réactionnelle à multi étapes, qui nécessite un travail de synthèse et de purification pendant plusieurs semaines. Cela est illustré dans le schéma général suivant **Schéma 4**.

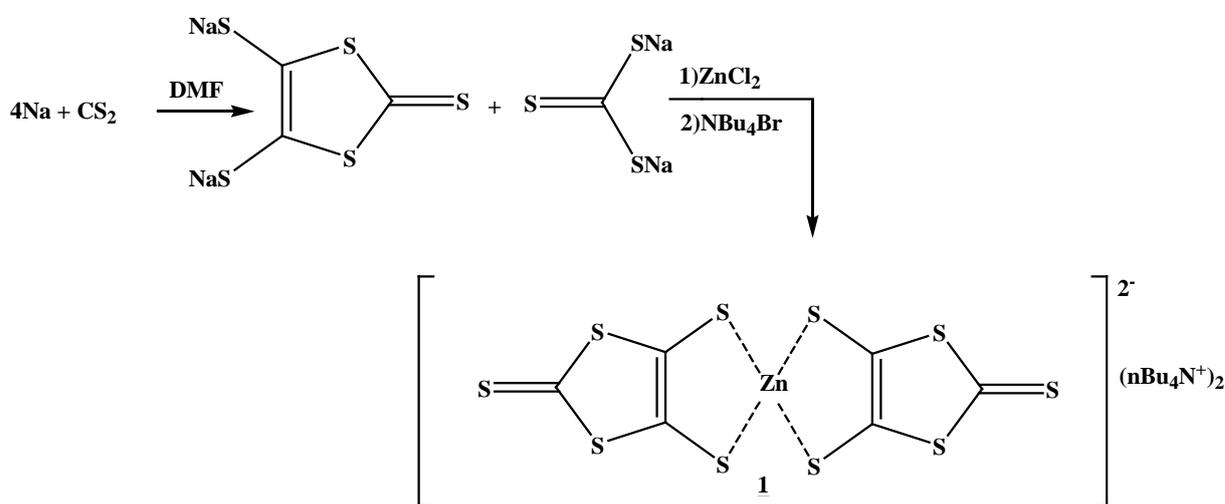


**Schéma 4** : Synthèse de TTP-CO-NH-pyridine.

### II-Synthèse des précurseurs :

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

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



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

##### -1,3-dithiole-2-thione: 2, 3

L'alkylation du complexe zincique par un dérivé halogéné adéquat : le n-bromopropane et le 3-bromopropionitrile dans l'acétonitrile permet d'isoler respectivement les thiones<sup>2</sup> et <sup>3</sup>, avec des bons rendements **Schéma 6**.

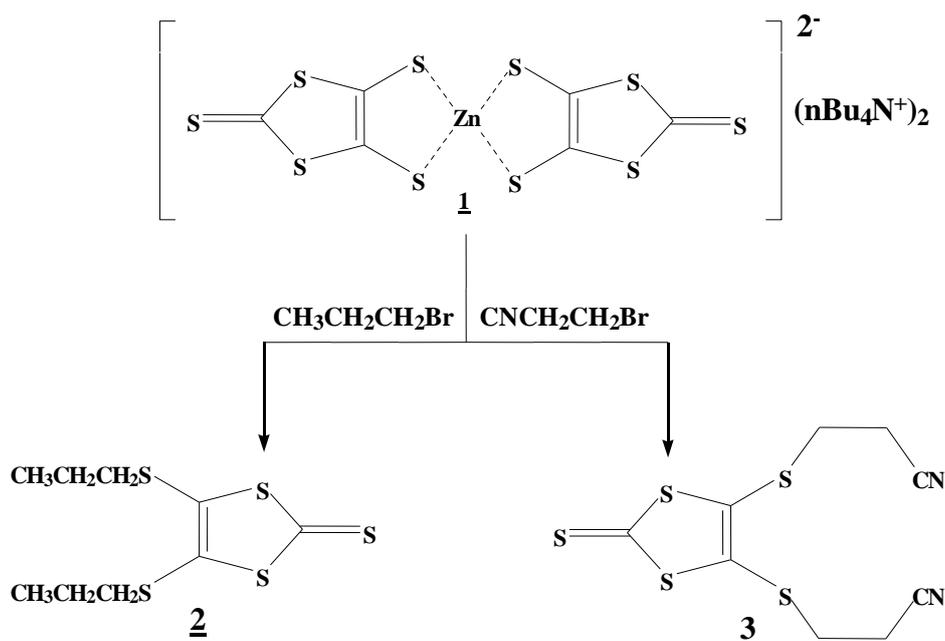


Schéma 6 : Synthèse des thiones **2** et **3**.

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

Dans le but d'augmenter le rendement en produit dissymétrique lors du couplage croisé en présence de triéthylphosphite, la thione **3** a été convertie en dithiolone **4** par réaction avec l'acétate mercurique<sup>6</sup> dans le chloroforme en présence de l'acide acétique à température ambiante (Schéma 7).



Schéma 7 : Synthèse de 1,3-dithiole-2-one **4**.

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

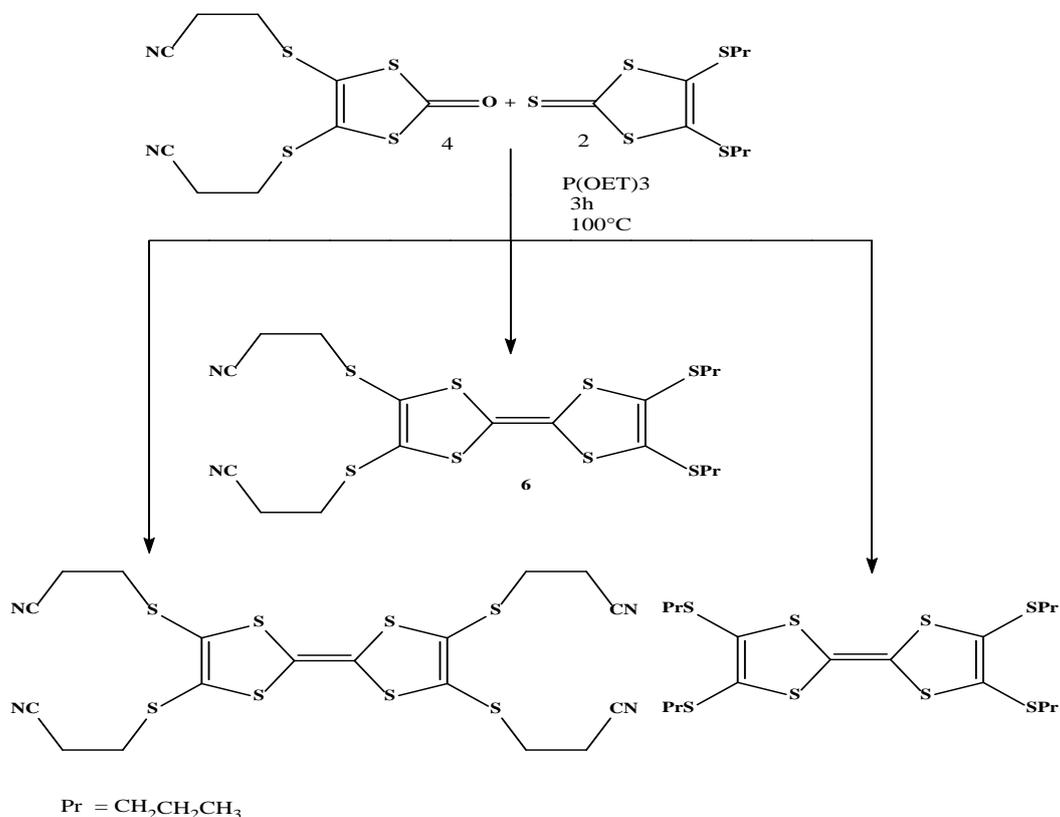
La condensation de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de l'éthylène trithiocarbonate conduit à la dithiolethione, **5**<sup>7</sup> avec un rendement de 85% Schéma 8.



## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

### II.5. Préparation de 2,3-bis (2-cyanoéthylthio) -6,7 di (propylthio) tétrathiafulvalène : **6**

La synthèse du TTF dissymétrique **5** à partir des chalcogénones nécessaires, est réalisée selon une réaction de couplage croisé en présence de triéthyle phosphite Schéma 9.



**Schéma 9 : Synthèse de composé 6.**

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

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

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

Comme nous l'avons déjà indiqué, la synthèse de l'unité TTP est réalisée suivant la méthode améliorée par le groupe de M.Aragaki<sup>8</sup> dont les indications sont reportées dans le (schéma 10).

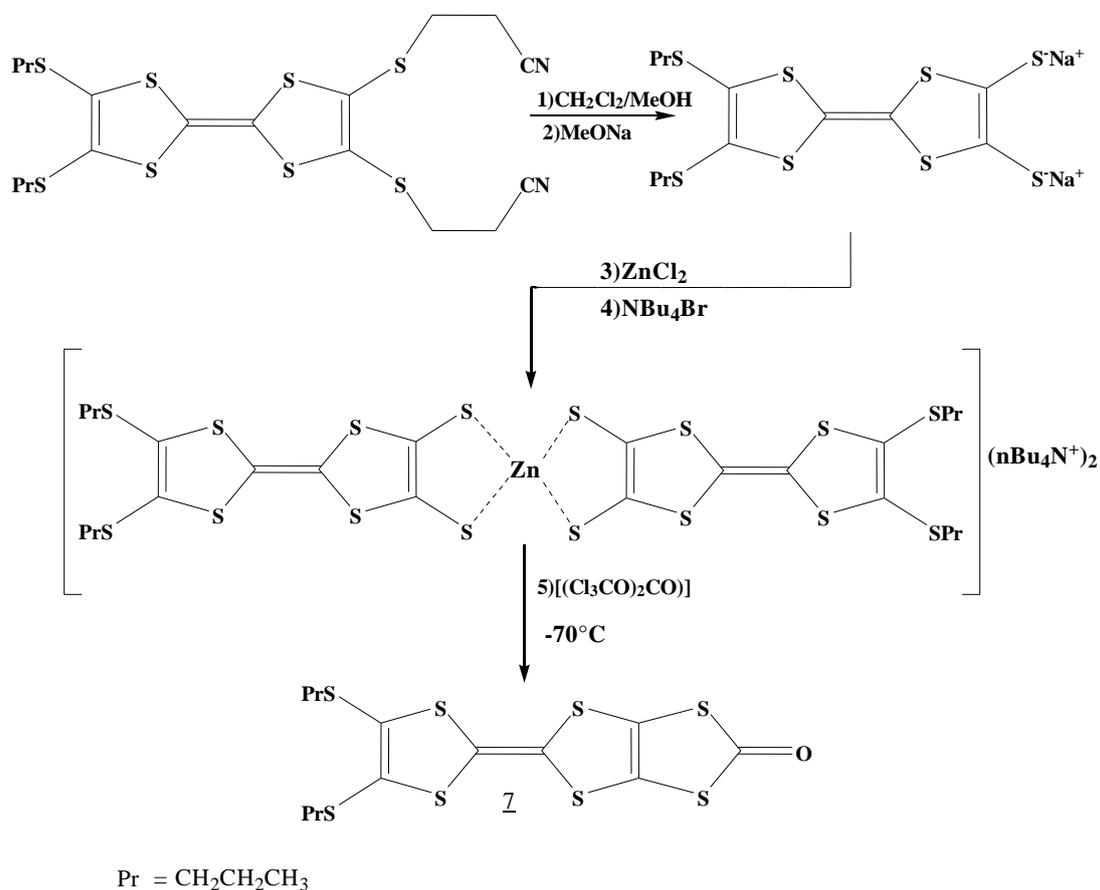
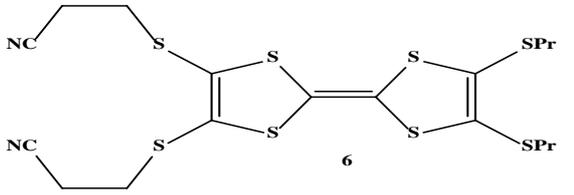
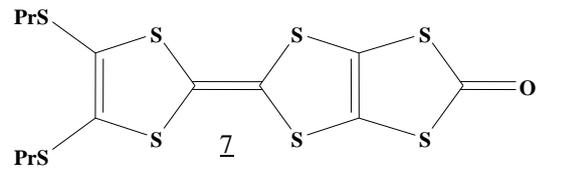


Schéma 10 : Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF.

Le TTF dicyané<sup>6</sup> est traité par méthanolate de sodium dans un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, ce qui conduit après une complexation par le dichlorure de zinc et bromure de tétrabutylammonium au complexe zincique. Une fois que le mélange réactionnel est séché sous vide, le résidu est mis en suspension dans du THF, puis traité avec un excès de triphosgène à -78 ° C pour fournir le TTF-one après une nuit d'agitation avec un rendement de 85%. Le tableau 4 rassemble les caractéristiques des composés 6 et 7.

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

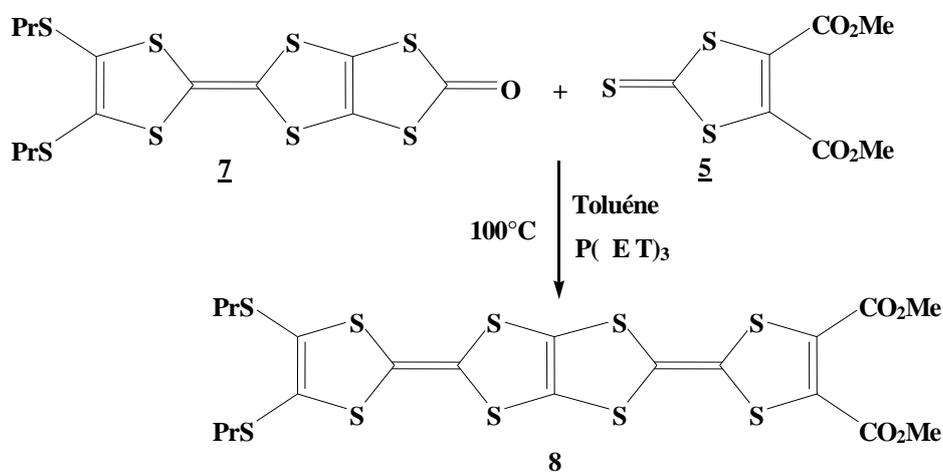
**Tableau 4 :** Caractéristique de TTF **6** et One-TTF **7**.

Composé	Aspect	Rd%	T <sub>f</sub>
 <b>6</b>	Poudre orangé	48	99
 <b>7</b>	Poudre rouge	85	122

### II-7-synthèse de bis (méthyloxy-carbonyl)-tétrathiapentalène :

Nous avons employé une stratégie (*schéma 11*) impliquant une réaction de *couplage croisé*<sup>9</sup> entre le 1,3-dithiole-2-one-TTF **7** et le 4,5-bis (méthyloxy-carbonyl)-1,3-dithiole-2-thione **5**, en présence de phosphite de triéthyle. La réaction est réalisée en 3 heures à 100-110°C sous atmosphère inerte.

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



**Schéma 11 :** Synthèse de TTP-diester.

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

### II-8- Synthèse de TTP-monoacide:

Comme le montre le (schéma 12), la synthèse de TTP monoacide<sup>10,11</sup> est réalisée en deux étapes.

Le TTP-diester **8** est tout d'abord monodécarboxyméthylé par action de LiBr dans le DMF à 100°C. Ensuite, par action de LiOH.H<sub>2</sub>O dans le dioxane, le TTP-monoester **9** obtenu est réduit en TTP-monoacide **10**. le tableau 5 regroupe les caractéristique physique et rendement des composés **9** et **10**.

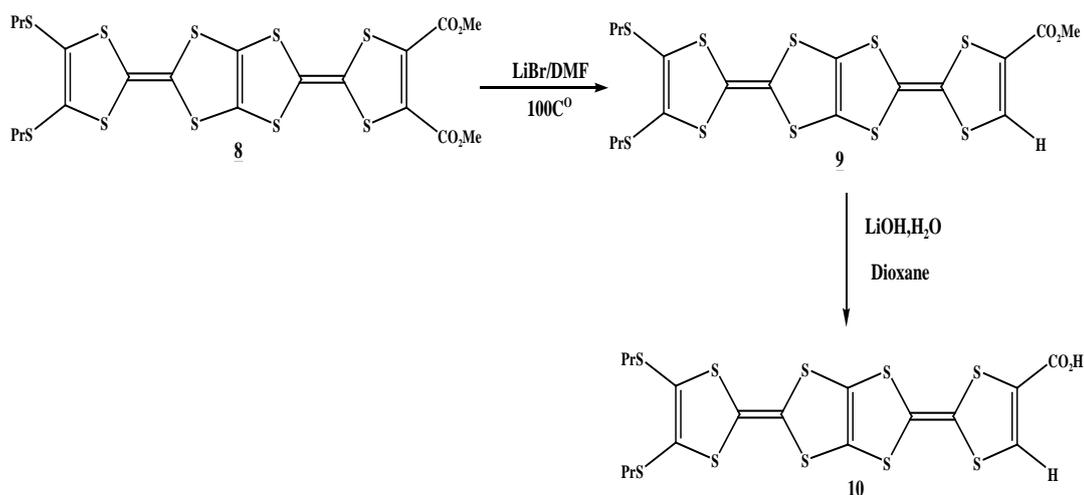
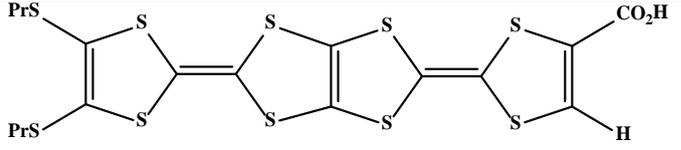


Schéma 12 : synthèse de TTP-monoacide.

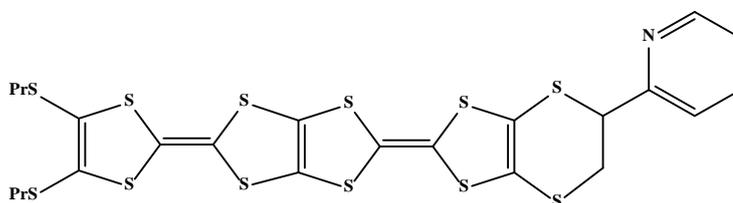
Tableau 5 : Les caractéristiques physiques des composés 8, 9 et 10.

Composé de TTP.	Aspect	Rd (%)	Pf °C
 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S	Poudre marron cristalline	51	176
 PrS	Poudre rouge orangée	60	198

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

 10	Rouge marron	60	183
---	--------------	----	-----

Malheureusement, les faibles quantités obtenues nous a pas permis de synthétiser le TTP-COCl. Devant ce problème, nous avons orienté notre travail vers la synthèse d'une autre molécule, en gardant toujours notre objectif visé au début et qui était le développement d'un nouveau composé dérivé de tétrathiapentalène à lien pyridinique précurseur des matériaux moléculaires multifonctionnels. Pour cela, nous avons choisis de synthétiser le composé représenté ci-dessous :

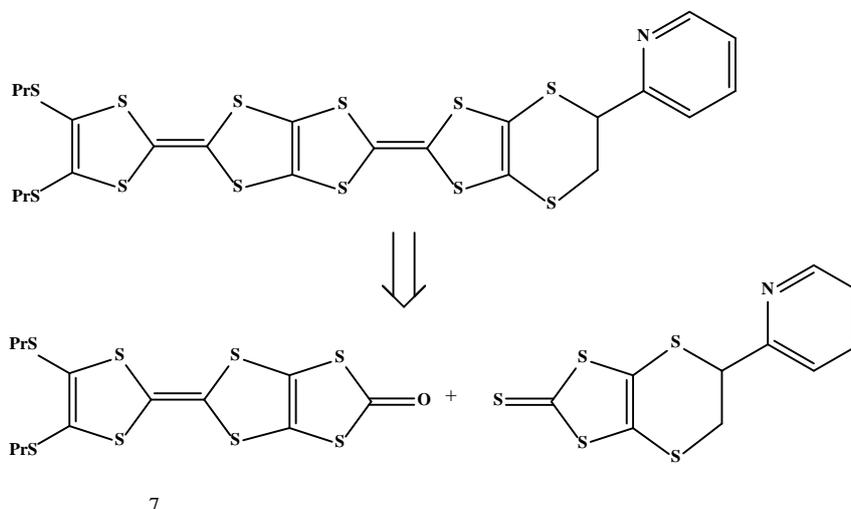


**Schéma 13 : TTP-SK.**

Le choix de ce composé repose sur le fait qu'il nécessite un nombre d'étapes moins élevées que précédemment.

### Synthèse de TTP-SK :

L'analyse rétrosynthétique schéma 14 de ce composé, fait apparaitre comme voie de synthèse possible une réaction de couplage croisé des chalcogénones 6 et 4, 5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3- dithiole-2-thione.



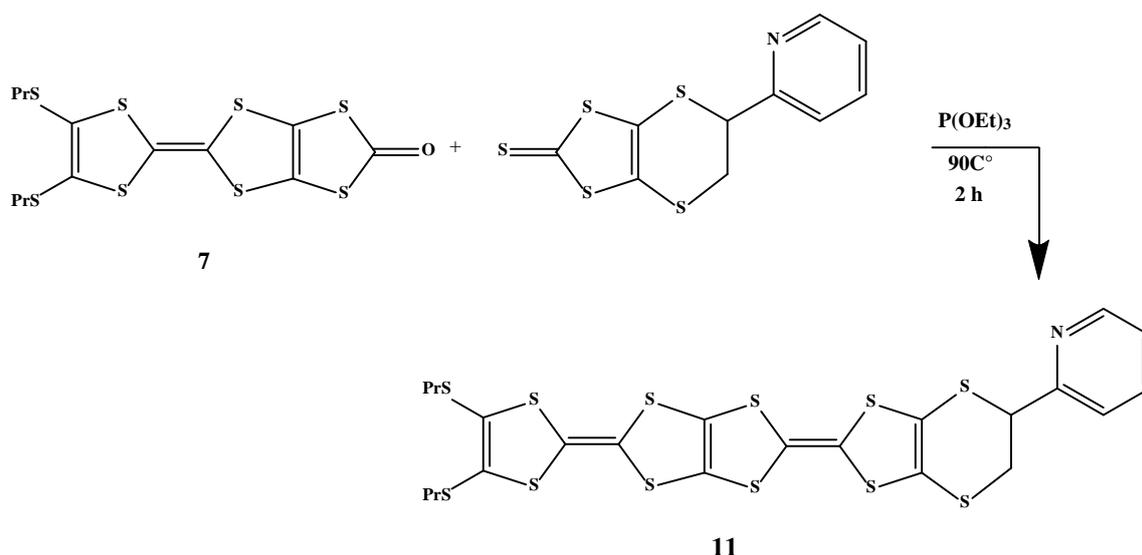
**Schéma 14 : retrosynthèse de TTP-SK.**

## Chapitre II : Synthèse de bi-TTF pyridinique.

Le composé 4, **5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione** nous a été fourni par madame Zitouni Amel que nous remercions très fort.

### II-9-Réalisation de couplage croisé :

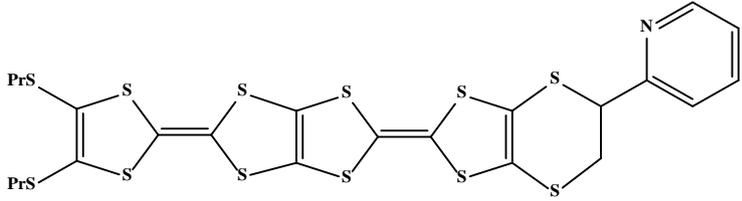
Le couplage dissymétrique, est réalisé dans le phosphite de triéthyle à chaud d'après les indications de **schéma 15**.



**Schéma 15 : Synthèse de TTP-SK.**

Cette réaction a conduit aux trois produits de couplage dont celui d'hétérocouplage qui nous intéresse, le composé **11**, ce dernier est obtenu après une séparation par chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 45%. Ce rendement est raisonnable pour un couplage dissymétrique si l'on considère qu'il est en compétition avec les couplages symétrique des réactifs de départ sur eux-mêmes. Le tableau 6 regroupe les caractéristiques physiques et rendement de composé **11**.

**Le tableau 6** : les caractéristiques physiques et rendement de composé **11**.

Composé	Aspect	Rd%	T <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>
	Poudre orangé	45	145,2	0,57

### III- Caractéristique spectroscopique de composé obtenu :

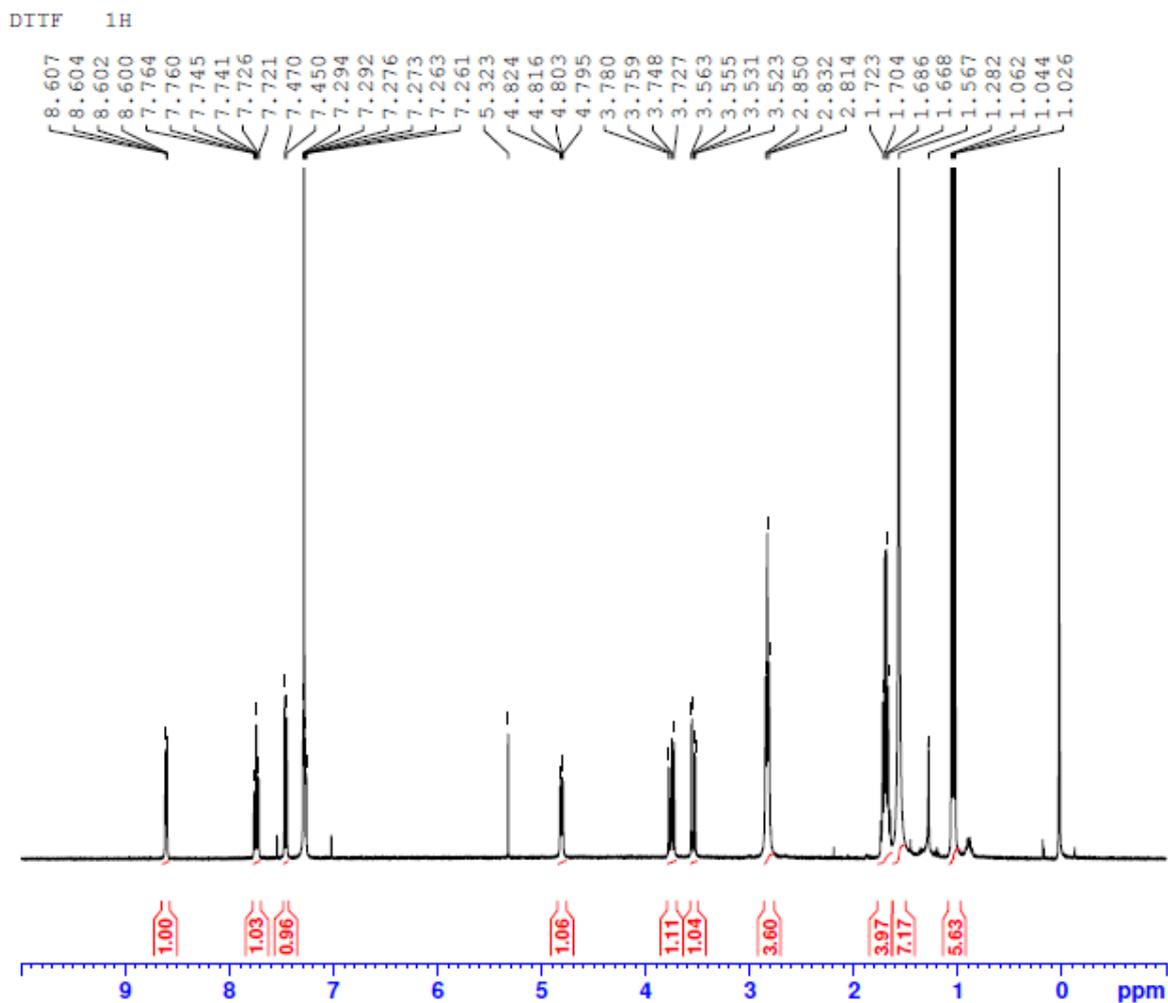
Le nouveau composé synthétisé est clairement identifié par RMN <sup>1</sup>H et UV.

\*le solvant utilisé dans l'analyse RMN <sup>1</sup>H est le chloroforme et l'appareillage 400.

#### RMN <sup>1</sup>H :

Dans le spectre RMN <sup>1</sup>H de composé TTP-SK, les six protons de groupe CH<sub>3</sub> présentent un triplé à  $\delta = 1,04$  ppm, les quatre protons de groupes CH<sub>2</sub> présentent un multiplié entre 1,668 et 1,723 ppm et les quatre protons de groupe SCH<sub>2</sub> présentent un triplé à 2,83 ppm.

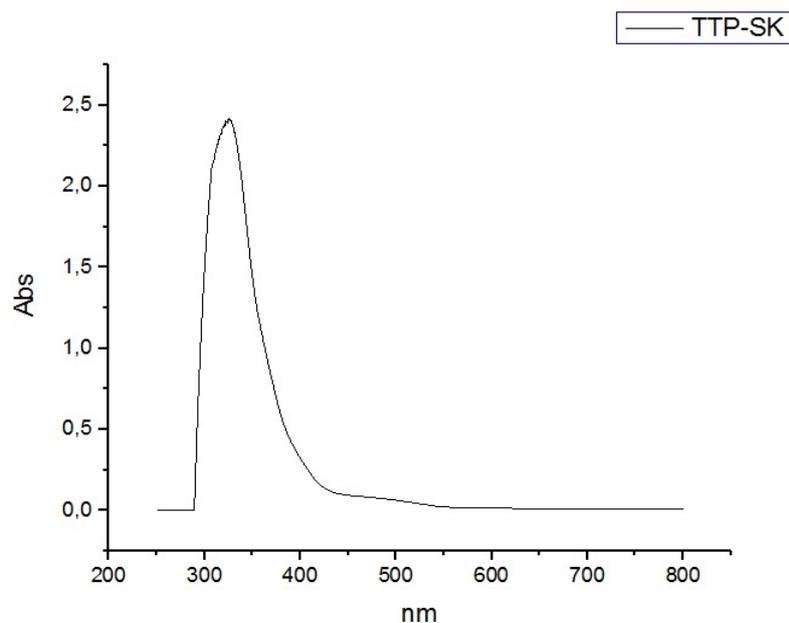
Les trois protons de groupes éthylène dithio présentent chacun un doublet dédoublé entre 3,523 et 4,824 ppm. Les quatre protons de la pyridine présentent des pics entre 7,26 ppm et 8,607 ppm. Le spectre obtenu est représenté dans la figure 1.



**Figure 1 :** Spectre RMN 1H de composé TTP-SK.

### UV-Visible :

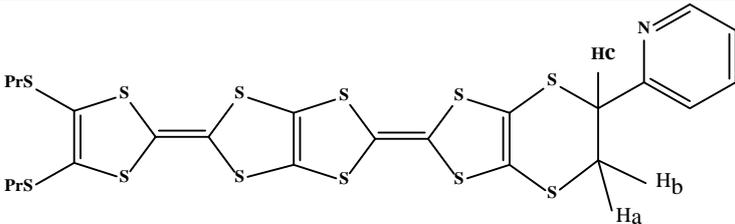
L'étude spectroscopique par UV, est réalisée dans le dichlorométhane et a permis d'enregistrer le spectre représenté dans la figure 2.



**Figure 2 :** Spectre UV de composé TTP-SK.

Le spectre présente une bande intense à 325,922 nm correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  et une bande moins intense à 475,474 nm correspond au déplacement électronique de fragment pyridine. Le tableau 7 résume les caractéristiques spectroscopique de composé TTP-SK

**Tableau 7** les caractéristiques spectroscopique de composé TTP-SK

	
RMN $H_1$	UV
1,04(t,6H,CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) ;1,70(m,SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2,83 (t, SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,52-3,76(dd, H <sub>a</sub> ), 3,72-3,78 (dd, H <sub>b</sub> ), 4,795-4,82 (dd, H <sub>c</sub> ), 7,26-8,60 (H pyridine),	Bande à 475,474 nm. Bande à 325,922 nm

### Référence :

- 1- R.R. Schumaker and E.M. Engler, **1980**.*J.Am.Chem.Soc* 102, 6652.
- 2- R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 42, 5521.
- 3- G. Stimecke, H.J. Sieler, R. Kimse, E. Hoyer,*Phosphorus. Sulfur and Silicon.*, 1979, 7, 49.
- 4- H.D.Hartzler,*J.Amer.Chem.Soc.*,1973,95,4379.
- 5- R.R.Schumaker, M.Naria, Y.F.Liang, *J.Org. Chem.*1977, 19, 5521.
- 6- H.D.Hartzler,*J.Amer.Chem.Soc.*,1970,92,1412.
- 7- D. B. J. Easton, D. Leaver, *Chem. Commun.*, 1965, 22, 585.
- 8- M. Aragaki, T. Mori, Y. Misakih, K. Tanaka and T. Yamabe, *Synthetic Metals*,1999,102, 1601- 1602.
- 9- M.Noda,Y.Misaki and K.Tanaka , *Curr.Appl. Phy.s.*,2006,6,943 .
- 10- A. Chesney, M.R. Bryce, *Tetrahedron, Asymmetry* 1996, **7**, 3247.
- 11- C.A. Panetta, J. Baghdachi, R. Metzger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 107, 103.

# Chapitre III

Etude électrochimique et élaboration des  
matériaux.

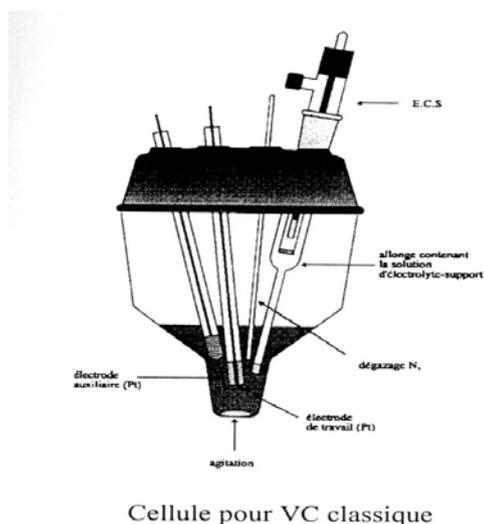
### I-Etude électrochimique :

Afin de vérifier que le nouveau donneur préparé est susceptible de s'oxyder aisément pour pouvoir donner des matériaux conducteurs, l'étude de son pouvoir réducteur en solution a été réalisée par voltammétrie cyclique. Cette méthode électrochimique permet de contrôler la stabilité des états d'oxydation atteint.

#### **I-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 1** :

- Une électrode de travail (**en platine**) sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.
- Une électrode de référence, en général au calomel saturé (**ECS**) par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (**en platine**) qui permet de fermer le circuit d'électrolyse.



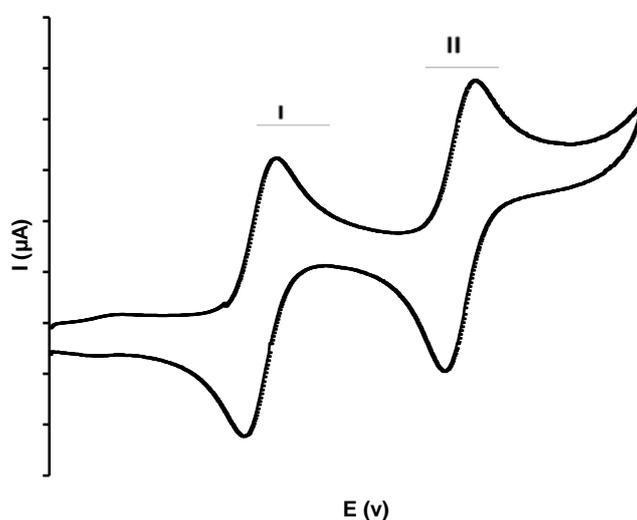
**Figure 1** : cellule utilisée pour les mesures électrochimique.

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

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

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

Ainsi dans le cas des TTF<sup>1</sup>, on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation ( $E^1_{\text{ox}}, E^2_{\text{ox}}$ ) et de réduction ( $E^1_{\text{red}}, E^2_{\text{red}}$ ).



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

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

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

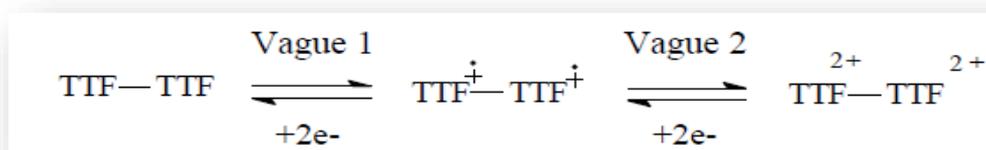
A noter aussi que les mesures des potentiels dépendent des conditions opératoires telles que, la nature du solvant, celle de l'électrolyte support<sup>2</sup> et la nature des électrodes. C'est pourquoi, pour être comparables, toutes les mesures sont réalisées dans des conditions identiques.

**I-2-Etude du comportement électrochimique des bi-TTF :**

Dans le cas des bi-TTF, en plus de la détermination de l'aptitude à s'oxyder de la molécule, l'étude électrochimique permet de détecter l'existence éventuelle d'interactions entre les deux unités rédox du bi-TTF. Ceci notamment en fonction du nombre des vagues observées.

➤ **1er cas**

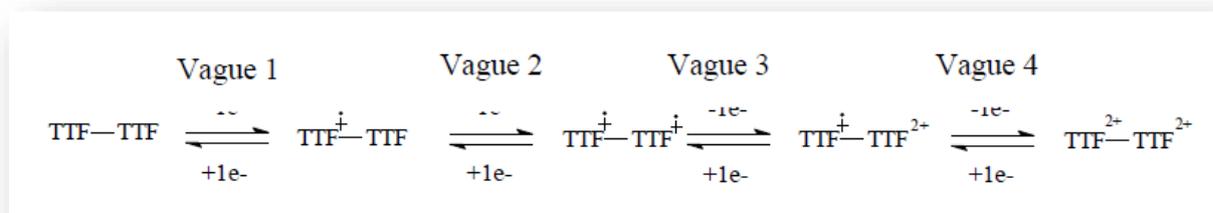
S'il n'existe aucune interaction entre les deux unités tétrathiafulvalène de la molécule du fait par exemple de leur éloignement, alors elles s'oxyderont toutes deux aux mêmes potentiels, et deux vagues (à 2 électrons) seront observées comme l'illustre le **Schéma 1** ci-après.



**Schéma 1**

➤ **2ème cas**

Si au contraire, le départ d'un électron du premier centre rédox influence le départ du second électron sur l'autre centre rédox, on observera quatre vagues monoélectroniques sur les voltammogrammes **Schéma 2**<sup>3</sup>.



**Schéma 2**

➤ **3ème cas**

Il correspond à un profil d'oxydation à trois vagues. La première vague est par exemple une oxydation monoélectronique d'une des unités TTF, la deuxième est due à celle de la seconde unité TTF. La troisième est attribuable au passage du bis cation radical TTF+.-TTF+. à l'état de bis dication par perte simultanée de deux électrons **schéma 3**.

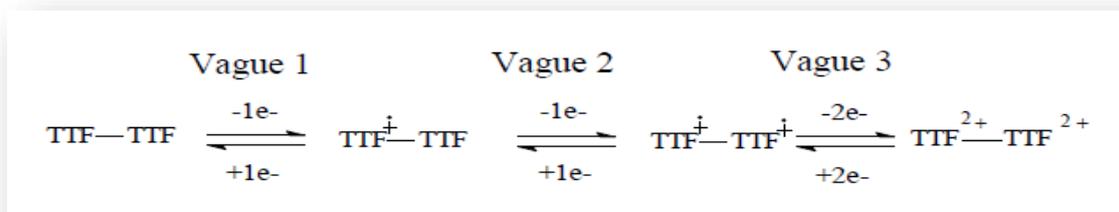


Schéma 3

### I.3. Comportement électrochimique des TTP :

Le tétrathiapentalène résulte de la condensation directe de deux unités TTF, en conséquence, le départ d'un électron du premier centre rédox influence le départ du second électron sur l'autre centre rédox, on observera quatre vagues monoélectroniques sur les voltammogrammes **schéma4<sup>3</sup>, Figure3<sup>4</sup>**

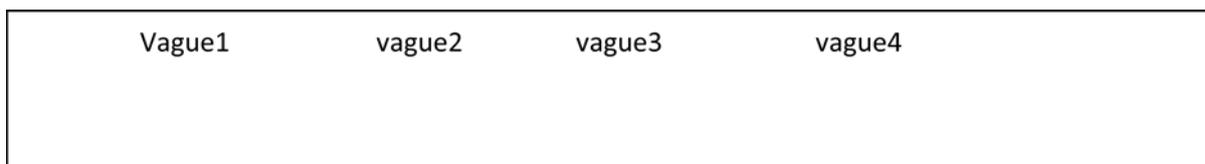


Schéma4: les quatres vagues monoélectroniques.

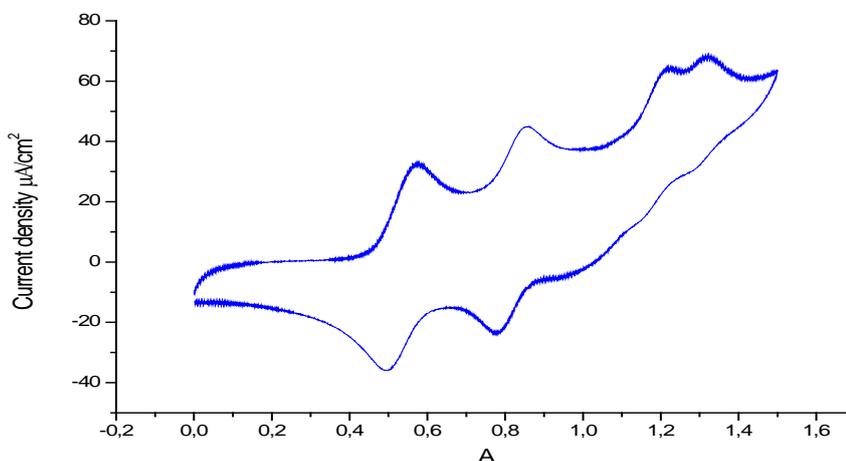


Figure 3 : voltammogramme de TTP.

## II-Etude du comportement électrochimique de TTP obtenu :

Pour enregistrer le voltammogramme de nouveau TTP synthétisé par voltammétrie cyclique, nous avons utilisé les conditions suivantes :

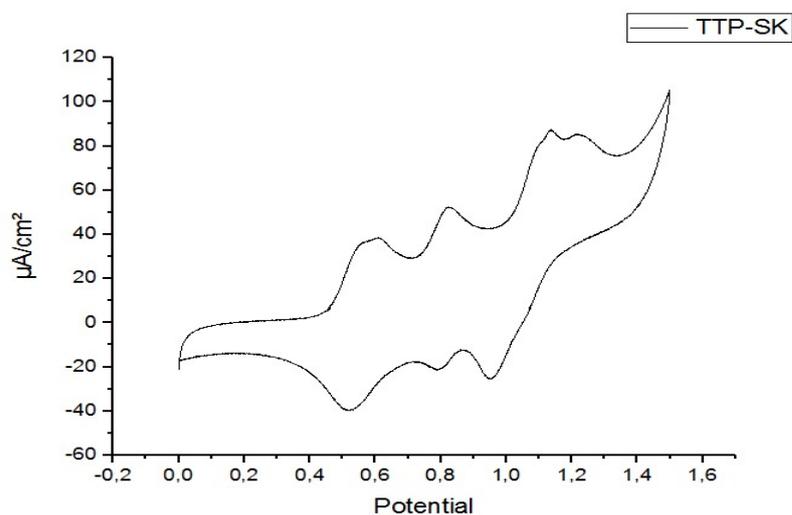
- ✓ Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

- ✓ Electrolyte support :  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  (0.1 M)
- ✓ Electrode de travail en platine.
- ✓ Electrode auxiliaire : Pt.
- ✓ Electrode de référence : ECS.
- ✓ Vitesse de balayage :  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié, dans notre cas le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , contenant un excès d'électrolyte support : TBA  $\text{PF}_6$  ( $10^{-1} \text{ M}$ ).

### II-1- Résultat et discussion :

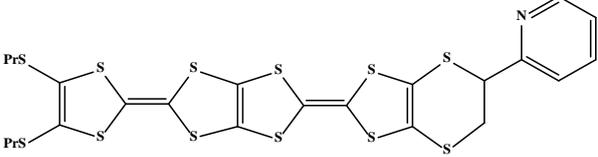
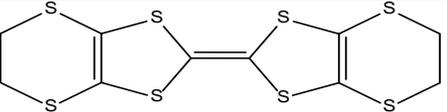
Cette étude électrochimique a permis d'enregistrer un voltammogramme présentant quatre vagues à 1 électron de chacune. Figure 4



**Figure 4 :** Voltammogramme de TTP-SK.

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

**Tableau1:** Potentiel d'oxydation de TTP-SK préparé.

TTP- SK	$E^1_{ox}$ (V)	$E^2_{ox}$ (V)	$E^3_{ox}$ (V)	$E^4_{ox}$ (V)
	0,573	0,820	1,127	1,226
	0,618	1,004	/	/

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

La comparaison des valeurs des potentiels de notre molécule cible avec celles de BEDT-TTF à l'origine de très nombreux sels conducteurs et supraconducteurs, ne montre pas de différence notable. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différents substituants introduits sur l'unité TTP (SPr et SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S).

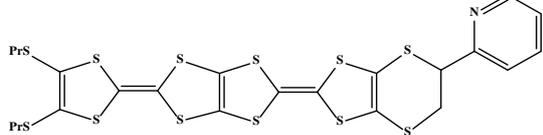
### III-Préparation de complexe de coordination avec le cuivre :

En raison de la faute de temps et compte tenu de la faible quantité obtenue de composé TTP-SK, nous avons engagé ce dernier dans une seule tentative de complexation avec un métal de transition. Pour cela, nous avons utilisé comme sel de cuivre le CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O disponible dans notre laboratoire en plus ce sel avait été employé dans la littérature dans des réactions d'oxydation et de complexation.

Pour préparer le complexe à partir du donneur choisi, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe de complexation en solution. Les deux constituants TTP-SK et CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sont dissous séparément dans une solution à ébullition (TTF dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O dans l'acétonitrile), puis les deux solutions chaudes sont mélangées. La solution est devenue noire et un précipité est immédiatement formé.

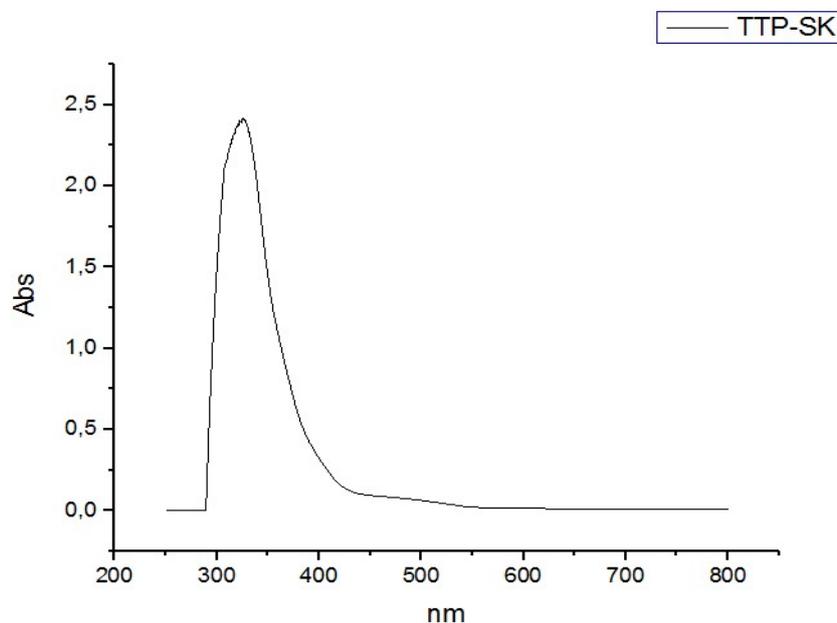
Le tableau 2 résume les résultats obtenus

Tableau 2 : Complexe obtenu avec le TTP-SK.

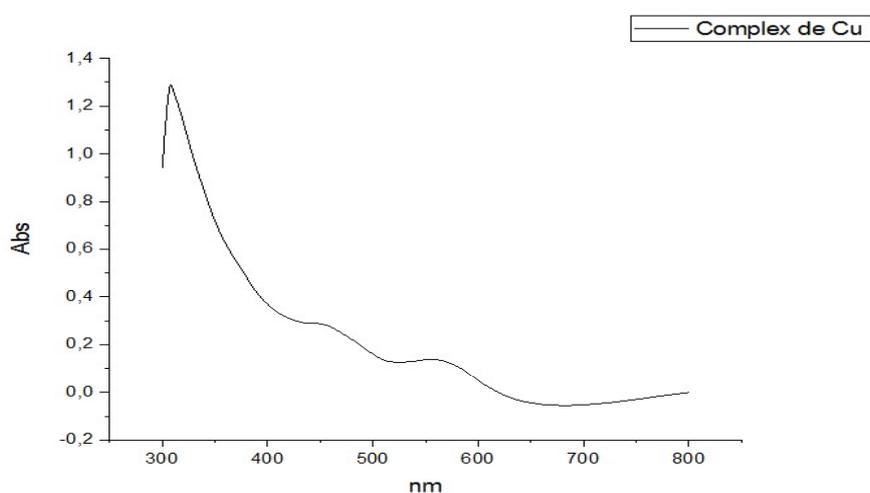
TTP-SK	Sel de cuivre	Solvant	Résultat
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeCN	solide noir

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

Les propriétés spectroscopiques de donneur TTP-SK et le complexe de cuivre ont été évaluées par spectroscopie UV-visible dans le dichlorométhane, les spectres enregistrés sont représentés dans les figures 3 et 4.



**Figure 5 :** *Spectre UV de TTP-SK.*



**Figure 6 :** *Spectre UV de complexe de cuivre.*

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

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

Référence :

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

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

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

**4**-Thése magister T.Siham.2013

# Conclusion

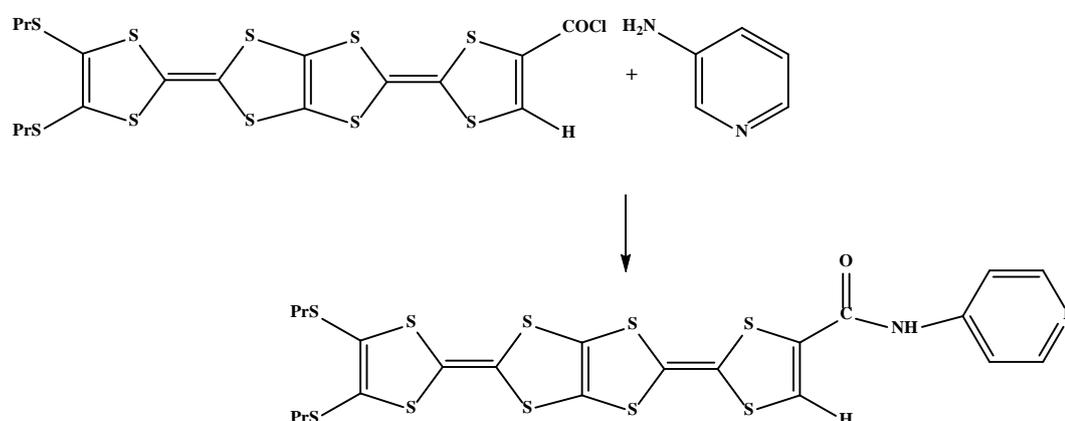
## Conclusion générale.

---

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

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, notre objectif était de synthétiser un nouveau donneur précurseur des matériaux moléculaires multifonctionnels qui combinent des propriétés électriques et magnétiques. Pour atteindre notre objectif, nous avons choisis d'introduire la pyridine sur un dérivé de tétrathiapentalène (TTP) via un lien fonctionnalisé.

L'obtention de ce composé semble envisageable par une réaction de condensation entre une fonction chlorure d'acide introduite préalablement sur l'unité TTP et un dérivé amino-pyridine.

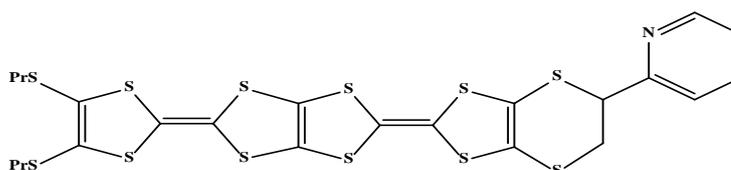


**Schéma 1 :** Synthèse de TTP-CO-NH-Pyridine.

Pour accéder au TTP-COCl, nous décrivons dans le chapitre II, la synthèse des précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie en utilisant les réactions de couplage croisé et déprotection-alkylation.

Ces précurseurs sont obtenus avec de bons rendement, néanmoins les faibles quantités des produits de départ et le manques des réactifs nous a pas permet d'aller plus loin.

Devant ce problème, nous avons sélectionné puis synthétiser une autre molécule dont les caractéristiques semblaient pouvoir permettre l'accès aux propriétés physiques visées dans les solides résultants. Schéma 2

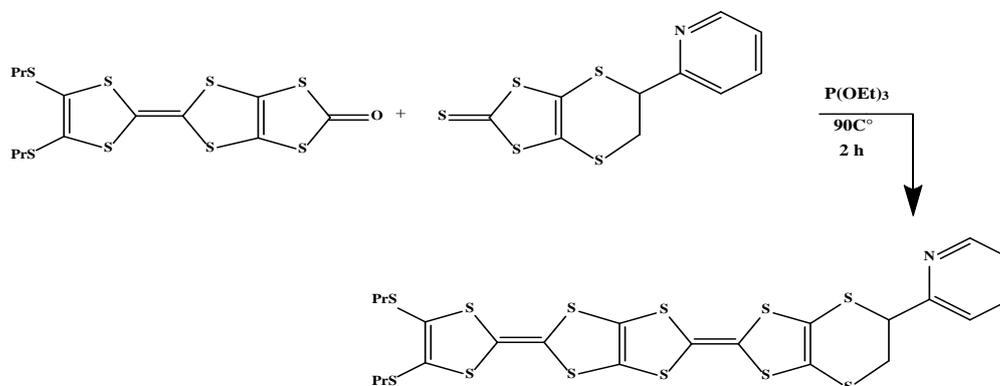


**Schéma 2 :** TTP-SK

## Conclusion générale.

---

La stratégie suivie pour préparer le TTP-SK repose sur une réaction de couplage croisé des chalcogénones 6 et 4,5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3- dithiole-2-thione selon les indications de schéma 3.



**Schéma3** : Synthèse de TTP-SK.

Ce TTP obtenu avec un rendement de 45% est clairement identifié par RMN<sup>1</sup>H et UV.

Le chapitre III, présent tout d'abord, une étude détaillée du caractère donneur de cette nouvelle molécule. Cette étude nous a indiqué que le nouveau composé synthétisé est bien un dérivé de tétrathiapentalène par la présence de quatre vagues d'oxydation réversibles typique de groupement TTP. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différents substituants introduits sur l'unité TTP (SPr et SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S).

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

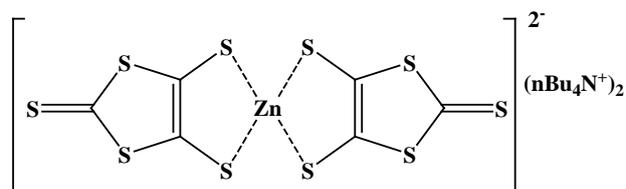
Evidemment ce travail ne constitue qu'un début dans le domaine des matériaux moléculaires. Des efforts de synthèse seront menés par les membres de l'équipe afin d'améliorer les rendements et d'obtenir d'autres molécules apparentées. Les perspectives visent aussi à élargir le nombre des matériaux synthétisés d'une part et portent d'autre part sur la recherche d'autres conditions de synthèse de ces matériaux pour permettre l'accès à des monocristaux de qualité.

# Partie expérimentale

## Partie expérimentale.

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

**1.**

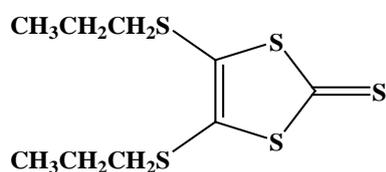


Poudre bordeaux  
MM = 942,4 g/mol  
Pf = 173° C

- A 200 ml de CS<sub>2</sub> sont ajoutés sous atmosphère d'azote, 23 g (1 mole) de sodium coupé en petits morceaux suivis de 200 ml de DMF au goutte à goutte lent sur une période de 2 heures.
- Le mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, on ajoute prudemment 600 ml de méthanol et 300 ml d'eau.
- Ensuite, 26 g de ZnCl<sub>2</sub> dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque 28% et 450 ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin, l'addition d'une solution de 53 g de nBu<sub>4</sub>NBr dans 250 ml d'eau, selon une goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc **1**.
- Après filtration et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol et l'éther, le composé **1** est obtenu sous forme de poudre pourpre avec 72% de rendement (84,84 g).

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

**2**

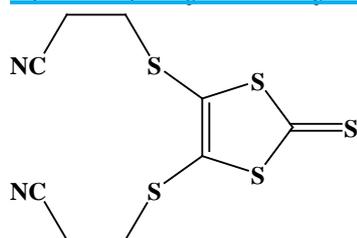


Huile rouge  
C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>S<sub>5</sub>

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

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

**3**

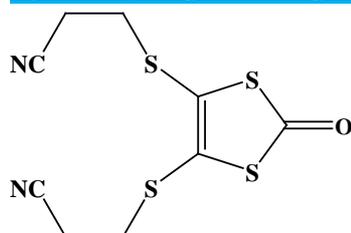


*Aiguilles jaunes*  
 $C_9H_8N_2S_5$   
 Pf : 83°C

- A une solution de 28,41 g (30,15mmole) de complexe zincique **1** dans 362 ml d'acétonitrile est ajouté 10 ml (12 m mole) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est alors porté à reflux pendant 1 heure puis ensuite, après le retour à température ambiante, filtré sur fritté.
- Le filtrat brun-jaune est alors concentré et le produit résultant, solubilisé dans  $CH_2Cl_2$ , est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur  $MgSO_4$ .
- Après évaporation de la moitié du solvant, l'ajout d'hexane permet d'obtenir le composé **3** sous forme d'aiguilles jaunes avec 72% de rendement.

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

**4**

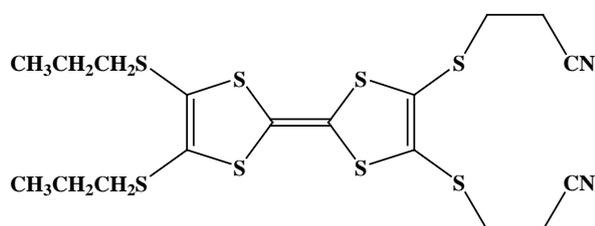


*Cristaux beiges*  
 $C_9H_8ON_2S_4$   
 Pf: 84-85°C

- Un mélange de 16,5 g (54,20 m mole) de thione **3** et de 44,83 g (140,7mmole) d'acétate mercurique dans  $CHCl_3/AcOH$  (3/1 : 440 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures.
- Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec  $CHCl_3$ . Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de  $NaHCO_3$  et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur  $MgSO_4$ .
- Après concentration sous vide, on obtient la thiolone **4** à 61% (9,6 g) sous forme de cristaux beiges.

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

**5**

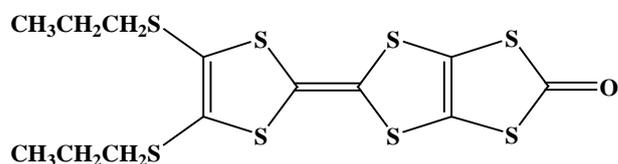


- Une solution de 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione **2** 1g (4,05mmole) et de 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one **4** 1g (3,46 mmole) dans 6 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 100°C pendant 90 minutes sous atmosphère d'azote.
- Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le brut obtenu est

## Partie expérimentale.

chromatographie sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour conduire, après recristallisation dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexane, au produit désiré **5** qui est sous forme d'une poudre orangée avec un rendement de 48% (2,74g).

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

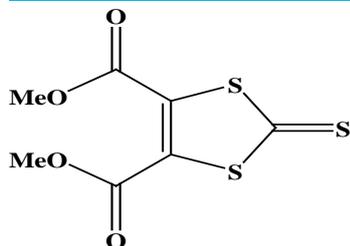
**6**

*Poudre rouge foncée  
cristalline*

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}_8$

- A une solution de 0,73 g (1,40 mmole) de **5** dans 22,92 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH (1/3), on additionne sous atmosphère d'azote goutte à goutte 8 éq de MeONa, après 2h on ajoute g (1,39 mmole, 1,02 éq) de  $\text{ZnCl}_2$ .
- Après 20 min on ajoute 0,54g (1,67 mmole, 1,2 éq) de  $\text{nBu}_4\text{NBr}$ , l'agitation est maintenue pendant une heure à température ambiante.
- Après évaporation de solvant, le résidu est repris dans 38 ml de THF anhydre, le mélange est porté à  $-70^\circ\text{C}$  avant d'ajouter 1,12 g (2,7 éq) de triphosgène, Le mélange est laissé revenir à température ambiante puis maintenu sous agitation pendant une nuit.
- Le mélange est concentré à 1/2, une grande quantité de MeOH est ajouté.
- Le précipité formé est filtré puis recristallisé dans ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH) pour le composé **6** se forme d'une poudre rouge foncée cristalline avec un rendement 85%.

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

**7**

*Cristaux jaunes*

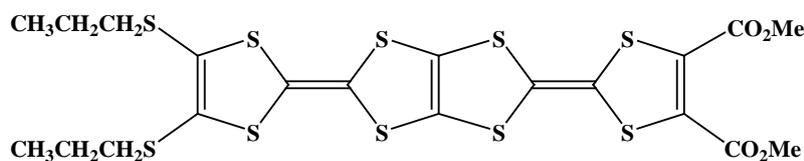
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_3$

*Pf : 86-88°C*

- On porte à reflux pendant 4h30, sous  $\text{N}_2$ , un mélange de 15 g (0,11 mmole, 1éq.) d'éthylène trithiocarbonate, de 17,17 ml (0,12 mmole, 1,09 éq.) d'acétylènedicarboxylate de diméthyle et 10 ml de toluène.
- Après retour à température ambiante, le solide cristallisé est chromatographié sur gel de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexane : 1/4) puis recristallisé dans l'éther pour fournir 24,68 g (Rdt = 85%) de composé **7** se forme des cristaux jaunes.

## Partie expérimentale.

### 2-[4,5-bis(méthyloxy-carbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiol 2ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène: 8



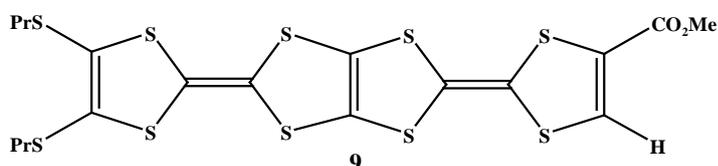
Poudre marron  
cristallin

$C_{20}H_{20}O_4S_{10}$

Pf : 176°C

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

### Synthèse de 2-[5-(méthoxy-carbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(propylthio)-1,3dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène : 9



Poudre rouge orangé

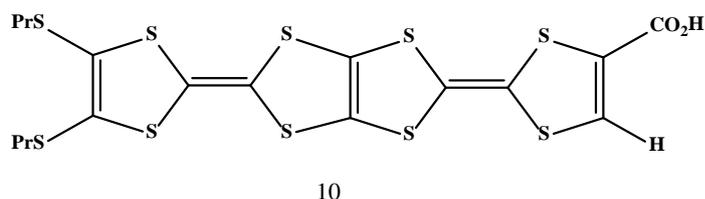
$C_{22}H_{26}O_2S_{10}$

Pf : 198°C

- Un mélange de 0,1734g de TTP diester **8** et de 0,3865 g de LiBr dans 2,65 ml de DMF est chauffée une demi-heure à 110°C sous atmosphère d'azote.
- Le bain d'huile est alors retiré et après 10 min d'agitation 75 ml d'une solution aqueuse saturée de NaCl sont ajoutés, le précipité formé est filtré puis lavé à l'eau et recristallisé dans THF/MeOH.
- Le composé **9** est isolé sous forme d'une poudre rouge orangé avec un rendement de 60%.

## Partie expérimentale.

### Synthèse de 2-[5-(hydroxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(propylthiol)-1,3dithiol-2-ylidene]-1,3,4,6-tétrathiapentalène 10 :



Rouge marron

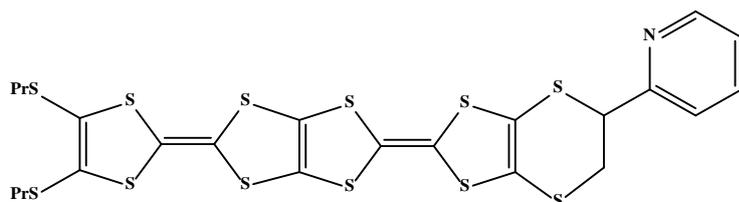
$C_{12}H_{24}O_2S_{10}$

Pf : 183°C

- A une solution de 76mg (0,2024 mmol, 1éq) de TTP monoester 9 dans 3,8 ml de dioxane anhydre, et sous atmosphère d'azote est ajoutée au goutte au goutte une solution de 0,024g de LiOH.H<sub>2</sub>O dans 0,38 ml d'HCl (2N) est ajoutée à la solution obtenu.
- le précipité formé est filtré et lavé à l'eau puis au MeOH et l'hexane pour fournir le TTP monoacide **10** désiré avec rendement de 60%.

### Synthèse de TTP-SK

**11** :



Poudre orangé

$C_{23}H_{21}S_{12}N$

Pf : 145,2°C

- Une suspension de 0,1 g de dithiolone -TTF **6** et 0,1 g **4, 5-(2-pyridylethylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione** 3 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 90°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote.
- Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, une grande quantité de MeOH froide est ajouté, le précipité formé est filtré, recristallisé dans THF / MeOH.
- Le composé dissymétrique **11** est isolé sous forme de poudre orange avec un rendement de 45%.