

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

N° d'ordre :35/Ds/2018

Série :04/Ch/2018

**UNIVERSITE FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE I**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de  
**DOCTORAT EN SCIENCE EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Organique

Option : Chimie des matériaux organiques

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS**  
**HÉTÉROCYCLIQUES À PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES**

Présenté par Melle **ZITOUNI Amel**

**Devant le jury composé de :**

<b>Salah RHOUATI</b>	<b>Professeur, Université des Frères Mentouri, Constantine 1</b>	<b>Président</b>
<b>Abdelmadjid DEBACHE</b>	<b>Professeur, Université des Frères Mentouri, Constantine 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Boudjemaa BOUMOU</b>	<b>Professeur, Université des Frères Mentouri, Constantine 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Malika BERREDJEM</b>	<b>Professeure, Université Badji-Mokhtar, Annaba</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Sabrina BOUGUESSA</b>	<b>MCA, Université Larbi Tébessi, Tébessa</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Abdelkrim GOUASMIA</b>	<b>Professeur, Université Larbi Tébessi, Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>

**07 / 03 / 2018**

## Remerciements

*Une thèse, au début, ça ressemble à une colline... Elle est jolie, elle donne envie de la gravir... Quand on s'en approche, on se rend vite compte qu'elle est plus élevée que de loin, la colline devient montagne... Alors on commence l'ascension, parce qu'on se dit qu'arriver là-haut, cela doit valoir le coup... Mais la pente est raide, très raide par moments, parfois glissante, alors on retombe parfois bien bas... Heureusement, en cours de route, on peut compter sur le soutien de créatures souvent extraordinaires qui vous construisent des échelles, créent des passages, débloquent le terrain, des sherpas qui vous enlèvent quelques kilos des épaules en somme... Ces quelques lignes sont dédiées à ces personnes, qui m'ont aidé à gravir la montagne Thèse...*

*Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Abdelkrim GOUASMIA, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, de m'avoir conseillé, guidé et soutenu pendant ces années. Je le remercie vivement d'avoir su me transmettre son savoir scientifique et son goût pour la recherche. Merci de sa disponibilité, de sa patience, de sa générosité scientifique et de son ouverture d'esprit, qui ont été à l'origine de nombreuses discussions utiles, ainsi que de nombreuses idées ambitieuses et intéressantes. Je lui suis particulièrement reconnaissante de la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail.*

*Je remercie Monsieur Salah RHOUATI, Professeur de l'université des Frères Mentouri, Constantine 1 pour avoir accepté de présider ce jury*

*Mes plus sincères remerciements à Monsieur Abdelmadjid DEBACHE, Monsieur Boudjemaa BOUMOUUD, Professeurs de l'université des Frères Mentouri, Constantine 1, Madame Malika BERREDJEM, Professeur à l'université Badji-Mokhtar, Annaba et Madame Sabrina BOUGUESSA, Maître de conférence à l'université Larbi Tébessi, Tébessa, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences pour examiner et juger ce travail.*

*Je tiens à exprimer également mes plus sincères remerciements au Monsieur Marc SALLÉ, professeur à l'université d'Angers de m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOLTECH Anjou, me permettant de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions matérielles et humaines.*

*Mes plus sincères remerciements vont au Monsieur Abdelkrim EL-GHAYOURY Maître de Conférence à l'université d'Angers, pour sa disponibilité et ses précieux conseils. Je remercie également Monsieur Lionel SANGUINET pour le temps qu'il m'a accordé et ses précieux conseils en électrochimie.*

## Remerciements

*Je voudrais également remercier tous les membres permanents de MOLTECH Anjou pour leurs supports. Je suis reconnaissante à Magali ALLAIN pour m'avoir formé et initié à la cristallographie et à la résolution de structures cristallines. Un très grand merci à Cécile MEZIRE pour ces conseils et son aide en électrocristallisation. Merci à Valérie BONNIN pour sa gentillesse et pour son aide. Merci à Sonia OULÉDKRAÏM pour les analyses en spectrométrie de masse.*

*Je veux aussi remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie en particulier Monsieur Abdelatif HLAIMIA pour leur inestimable aide et leur très grande gentillesse.*

*Au-delà de la science, il y a des hommes et des femmes qui étaient à mes côtés tout au long de ma thèse. Ma famille d'abord, ma mère, mes sœurs et mes beaux-frères, qui se sont investis à chaque moment depuis le jour de mon départ, pour m'aider à réaliser mes rêves. J'espère qu'ils seront fiers de ma réussite. Mes collègues et amies, Hayet, Mouna, Saida, Meriem, Ouiame, Ibtissam, Dalila, et Wafa, avec qui j'ai passé des moments exceptionnels et inoubliables.*

*Merci à mon mari de m'avoir soutenu ces derniers mois.*

## Résumé

Le tétrathiafulvalène (TTF) est l'une des molécules hétérocycliques les plus étudiées de ces quarante dernières années en raison de ses propriétés électroniques et la diversité de ses applications. En effet, la conception de matériaux multifonctionnels, à base de ce motif, suscite un grand intérêt tant en chimie qu'en physique. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de développer de nouvelles architectures organosoufrés, dérivés de l'unité tétrathiafulvalène ou de son analogue à système- $\pi$  étendu (ex-TTF), conçues pour l'obtention des matériaux à propriétés spécifiques.

Nous présentons dans ce manuscrit les différentes stratégies envisagées pour la synthèse de ces nouvelles molécules. Les propriétés électroniques (spectroscopie, voltammétrie cyclique) et / ou structurales (calcul DFT, diffraction RX) de ces composés ont été étudiées. Les propriétés complexantes, dans un certain nombre de cas, de ces ligands électroactifs ont été également évaluées par spectroscopie UV-Visible. De plus, certains des ligands préparés ont fait l'objet d'une étude préliminaire de reconnaissance des ions par voie spectroscopiques, ces architectures montrent une efficacité de détecter des anions avec une meilleure sélectivité pour l'anion fluorure.

Enfin, ces divers précurseurs ont été utilisés pour l'élaboration des complexes de transfert de charge, des sels d'ions radicaux et des complexes de coordinations avec les métaux de transition. Les mesures de la conductivité électrique révèlent un comportement isolant pour l'ensemble de solides élaborés.

**Mots clés :** Tétrathiafulvalène, Matériaux multifonctionnels, 1.10-Phénanthroline, spectroscopie UV-Visible, Systèmes Donneur-Accepteur, Ligands électroactifs.

## Summary

Tetrathiafulvalene (TTF) is one of the most studied heterocyclic molecules of the last forty years because of its electronic properties and the diversity of its applications. Indeed, the design of multifunctional materials, based on the motif tetrathiafulvalene (TTF), is a great challenge for the physical chemistry community. In this context, the objective of this work was to develop new organosulfur architectures, derived from the tetrathiafulvalene unit (TTF) or its  $\pi$ -extended derivative (Ex-TTF), conceived for obtaining materials has specific properties.

We present in this manuscript the different strategies considered for the synthesis of these new molecules associating the tetrathiafulvalene motif with nitrogenous aromatic ligands. The electronic properties (spectroscopy, cyclic voltammetry) and / or (DFT calculation, X-ray diffraction) of these compounds have been studied. The complexing properties, in a number of cases, of these electroactive ligands have also been evaluated by UV-Visible spectroscopy. In addition, some of the ligands prepared have been the subject of a preliminary study of ion recognition by spectroscopic route; these architectures show an efficiency in detecting anions with better selectivity for the fluoride anion.

Finally, these various precursors have been used for the preparation of charge transfer complexes, radical ion salts and coordination complexes with transition metals. Measurements of electrical conductivity reveal an insulating behavior for the set of elaborated solids.

**Key Words:** Tetrathiafulvalene, Multifunctional Materials, 1.10-Phenanthroline, UV-Visible Spectroscopy, Donor-Acceptor Systems, Electroactive Ligands

## ملخص

تعد جزيئة رباعي الثيافولفالين (TTF) واحدة من الجزيئات الحلقية غير المتجانسة الأكثر دراسة خلال السنوات الأربعين الماضية، وذلك لخصائصها الإلكترونية وتنوع تطبيقاتها. فتصميم المواد متعددة الوظائف، استناداً إلى هذا الجزيء، يعتبر في الواقع تحد كبير في مجالي الكيمياء والفيزياء. وفي هذا السياق، الهدف من هذا العمل هو تطوير هياكل عضوية كبريتية جديدة الحاوية على وحدة رباعي الثيافولفالين أو مشتقاتها الموسعة (Ex-TTF)، التي تم تصورها للحصول على مواد لها خصائص محددة.

نقدم في هذه المخطوطة الاستراتيجيات المختلفة التي استعملت لتوليف هذه الجزيئات الجديدة بربط جزيء رباعي الثيافوفالين مع حلقات عطرية أروتية. وقد تمت دراسة الخصائص الإلكترونية (التحليل الطيفي، الفولطامتري الحلقي) و / أو الهيكلية (دراسة نظرية (DFT)، الأشعة السينية (RX)) لهذه المركبات. كما تم تقييم قابلية تشكيل معقدات، في عدد من الحالات، من قبل هذه الجزيئات بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية. وبالإضافة إلى ذلك، بعض من المركبات كانت موضوع دراسة أولية لتحديد كفاءتها للكشف عن الايونات بالطرق الطيفية. هذه الأبنية أظهرت كفاءة في الكشف عن الأنيونات مع انتقائية أفضل لأنيون الفلورايد.

أخيراً، استخدمت هذه الوسائط المختلفة في تحضير مواد عضوية: معقدات تحويل الشحنة (CTC)، أملاح الايونات الجذرية (SIR) ومعقدات المعادن الانتقالية (CM). قياسات الناقلية الكهربائية تكشف عن السلوك العازل لمجموع المواد الصلبة المصنعة.

الكلمات المفتاحية:

رباعي الثيافولفالين، المواد متعددة الوظائف، 10.1- فينانترولين، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية، نظم مانحة-متقبلة، روابط نشطة كهربائياً.

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I: Nouveaux Systèmes Donneur–Espaceur–Accepteur : Synthèse, Caractérisation Et Étude Théorique</b> .....	7
I. Les grandes familles TTF-accepteur .....	8
I.1. Associations TTF – TCNQ.....	9
I.2. Associations TTF - Pérylènediimide .....	10
I.3. Associations TTF – Fullerène C60.....	11
I.4. Les systèmes TTF – fluorenone.....	13
I.5. Les systèmes TTF – Quinone .....	13
I.6. Accepteur pyridinium et dérivés.....	15
I.7. Les systèmes TTF - 1,10-Phénanthroline .....	17
I.8. Autres groupements accepteurs .....	19
II. Les différentes voies de synthèse de donneurs- $\pi$ dérivés du TTF.....	19
III. Travaux précédents du groupe sur les TTF azotés .....	25
IV. Synthèse de nouvelles diades .....	27
IV.1. Famille I : Accepteur- $\pi$ -TTF- $\pi$ -Accepteur .....	27
IV.1.1. Rétrosynthèse des molécules cibles.....	28
IV.1.2. Synthèse des molécules de Type I : Accepteur- $\pi$ -TTF- $\pi$ -Accepteur .....	30
IV.1.3. Caractérisations .....	31
a) Spectroscopie UV/visible .....	33
b) Propriétés électrochimiques .....	35
c) Calculs théoriques .....	36
IV.2.1. Rétrosynthèse des récepteurs cibles .....	39
IV.2.2. Synthèse de TTF porteurs d'une fonction aldéhyde.....	40
a) Synthèse des TTF de type I : voie a .....	40
b) Synthèse des TTF de type II : voie b.....	42
c) Synthèse des TTF de type I : voie c .....	42

## Table des matières

IV.2.3. Synthèses de nouveaux récepteurs .....	44
IV.2.4. Caractérisation .....	45
a) Spectroscopie infra-rouge.....	45
b) Spectroscopie de masse .....	46
c) Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	46
d) Étude cristallographique.....	47
e) Spectroscopie UV-visible.....	51
f) Propriétés électrochimiques .....	53
g) Calculs théoriques .....	55
IV.2.5. Étude préliminaire de la reconnaissance des anions.....	58
a) Étude par spectroscopie UV-Visible .....	59
b) Étude de la sélectivité.....	61
c) Étude par spectroscopie RMN- <sup>1</sup> H.....	63
IV.2.6. Conclusion .....	64
<b>Chapitre II : Synthèse, Caractérisation Et Étude Électrochimique De Bis-TTF À Ligands Aromatiques Azotés.....</b>	<b>63</b>
I. Les grandes familles des Bis-TTF.....	66
I.1. Connectivité directe .....	66
I.2. Ponts aliphatiques .....	67
I.3. Ponts conjugués .....	68
I.4. TTF fusionnés.....	69
I.5. TTF pontés par des hétéroatomes .....	70
II. Les différentes stratégies de synthèse des Bis-TTF .....	72
II.1. Synthèse des Bis-TTF via une espèce bis (1,3-dithiole) (voie A).....	73
II.1.1. Réaction de couplage croisé .....	73
II.1.2. Couplage de Wittig.....	74
II.1.3. Réaction de type Wittig-Horner .....	74

## Table des matières

II.2. Synthèse via deux unités TTF (Voie B) .....	75
II.2.1. Formation de dithiolates .....	75
II.2.2. Double couplage de Stille.....	76
II.2.3. Double condensation de Wittig .....	76
III. Précédents travaux réalisés au sein du laboratoire .....	76
IV. Bis-TTF à ligands aromatiques azotés .....	79
IV.1. Famille III : Bis-TTF acycliques à lien non conjugué flexible .....	79
IV.1.1. Rétrosynthèse des molécules cibles.....	79
IV.1.2. Synthèse des précurseurs .....	80
a) Synthèse de 2.9-Bis-(halogénométhyl)-1.10-phénanthroline.....	80
b) Synthèse des précurseurs TTF protégés (CNE) .....	82
c) TTFs protégés par condensation de Wittig [].....	84
d) Synthèse des TTF protégés par couplage croisé [].....	85
e) Alkylation de TTF protégés .....	85
IV.1.3. Bis-TTF acycliques à lien non conjugué flexible.....	86
IV.1.4. Caractérisation .....	88
a) Spectroscopie de masse .....	88
b) Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	89
c) Propriétés électrochimiques .....	90
IV.2. Famille IV : clip moléculaire de type Bis-TTF acycliques à lien conjugué rigide.....	92
IV.2.1. Voies rétrosynthétique proposées .....	92
IV.2.2. Bis-TTF acycliques à lien conjugué rigide.....	94
IV.2.2.1. 1 <sup>ère</sup> approche de synthèse des Bis-TTF : voie A .....	94
IV.2.2.2. 2 <sup>ème</sup> approche de synthèse des Bis-TTF : voie B.....	96
IV.2.3. Caractérisation .....	100
a) Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	100

*Table des matières*

b) Spectroscopie de masse:.....	101
c) Étude par spectroscopie UV-Visible .....	102
d) Propriétés électrochimiques .....	103
IV.2.4. Étude préliminaire des propriétés de complexation des clips IV <sub>A</sub> et IV <sub>C</sub> avec le zinc	103
IV.2.5. Conclusion .....	105
<b>Chapitre III : Analogues Du TTF À Système <math>\Pi</math>-Étendu : Synthèse, Caractérisation Et Études Cristallographiques</b> .....	<b>103</b>
I. Les oligo-TTF à lien conjugué rigide.....	106
II. Introduction d'un système $\pi$ conjugué entre les hétérocycles 1,3-dithioles du TTF ...	107
III. Les différentes voix de synthèse .....	110
III.1. Condensation de Wittig.....	110
III.2. Couplage croisé .....	111
III.3. Réaction de Wittig-Horner .....	112
IV. Synthèse de nouveaux analogues TTF à système- $\pi$ étendu .....	113
IV.1. Famille V : TTF à système- $\pi$ étendu .....	113
IV.1.1. Analyse rétrosynthétique .....	114
IV.1.2. Synthèse des molécules cibles .....	114
IV.1.3. Caractérisation .....	116
a) Spectrométrie de masse :.....	116
b) Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H:.....	117
c) Étude cristallographique.....	118
d) Propriétés électrochimiques .....	119
e) Calculs théoriques préliminaires .....	120
IV.2. Famille VI : Ex-TTF a ligands aromatiques azotés.....	123
IV.2.1. Rétrosynthèse des molécules .....	123
IV.2.2. Réaction avec tétrafluoroborate de (4,5-diméthoxycarboxyl-1,3-dithiole-2-yl) tributylphosphonium .....	125

*Table des matières*

IV.2.3. Réaction avec le tétrafluoroborate de 4,5-[bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl] triphénylphosphonium .....	127
IV.2.4. Caractérisation .....	130
a) Analyse élémentaire .....	130
b) Spectrométrie de masse: .....	131
c) Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H: .....	131
d) Étude par spectroscopie UV-Visible .....	132
e) Propriétés électrochimiques .....	133
f) Étude cristallographique.....	134
IV.2.5. Étude préliminaire des propriétés de complexation des ex-TTF avec le zinc.....	139
IV.2.6. Conclusion.....	141
<b>Chapitre IV : Élaboration Et Étude De Matériaux Organiques : CTC, SIR Et CM ....</b>	<b>140</b>
I. Tétrathiafulvalène et matériaux moléculaires : historique .....	145
II. Complexes de transfert de charge (CTC).....	148
II.1. Molécules de famille I .....	149
II.2. Molécules de type II .....	150
II.3. Molécules de type III .....	150
II.4. Molécules de type V .....	151
III. Sels d'ions radicaux (SIR).....	152
III.1. Molécules de type I .....	153
III.2. Molécules de type II.....	153
III.3. Molécules de type III.....	156
III.4. Molécules de type V .....	157
IV. Complexes de coordination.....	158
IV.1. Molécules de type I .....	159
IV.2. Molécules de type III et IV .....	159
IV.3. Molécules de type VI .....	161

## Table des matières

V. Mesure de la conductivité électrique à température ambiante .....	161
VI. Relation conductivité / taux de transfert de charge (estimé par spectroscopie IR) .....	163
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>162</b>
<b>Partie expérimentale</b> .....	<b>168</b>
I. Synthèse des précurseurs .....	175
II. Synthèse des molécules cibles .....	189
<b>.Annexes</b> .....	<b>195</b>
I. Annexe A : Spectres RMN, Masse et IR .....	212
I.1. Spectres RMN <sup>1</sup> H .....	212
I.2. Spectres de masse .....	216
I.3. Spectres Infrarouge .....	223
II. Annexe B : Données cristallographiques .....	225
III. Annexe C : Électrocristallisation .....	227
IV. Annexe D : Étude théorique .....	231

## *Abréviations et Symboles*

AcOEt : Acétate d'éthyle

ACN : Acétonitrile

AIBN : 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile

Bipy : Bipyridine

BEDT-TTF : Bis(EthylèneDithioTétrathiafulvalène)

BEDO-TTF : Bis(EthylèneDioxoTétrathiafulvalène)

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

C60 : Fullerène

DCM : Dichlorométhane

DDQ : dichlorodicyanobenzoquinone

DNPH : 2,4-dinitrophénylhydrazine

DIBAL-H : Hydrure de diisobutylaluminium

DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DMTTF : diméthyltétrathiafulvalène

ECS : Electrode au calomel saturé

ESI : Electrospray Ionization

Ex-TTF : Tétrathiafulvalène  $\pi$ -étendu

$E_{ox}$  : Potentiel d'Oxydation

EP : Ether de Pétrole

éq. : Équivalents

$E_{red}$  : Potentiel de Réduction

FAB : Bombardement par atome rapide

Fc : Ferrocène

HRMS : Spectroscopie de Masse Haute Résolution

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (highest occupied molecular orbital)

hfac = hexafluoroacétylacétonate

ICT : transfert de charge intramoléculaire

IR : infrarouge

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (lowest occupied molecular orbital)

LDA : diisopropylamidure de lithium

NBS : N-BromoSuccinimide

NCS : N-Chlorosuccinimide

## *Abréviations et Symboles*

NMF : N-méthyl-N-phénylformamide  
MALDI : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation  
MS : Spectrométrie de masse  
Pf : Point de Fusion  
Phen : Phénanthroline  
ppm : Parties Par Million  
Pt : Platine  
Py : Pyridine  
Rf : Rapport frontal  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
RPE : résonance para-électronique  
RX : Rayons X  
tBuOK : tertiobutylate de potassium  
TBA : tétrabutylammonium  
TCNQ : tétracyanoquinodiméthane  
THF : tétrahydrofurane  
TTF : Tétrathiafulvalène  
TTF-PDI : Tétrathiafulvalène pérylènediimide  
TBAPF6 : tétrabutylammonium hexafluorophosphate  
TriMeTTF : triméthyltétrathiafulvalène  
UV : Ultra-violet  
Unités :  
A : absorbance  
Å : Ångström  
°C : degré Celsius  
eV : électron-volt  
g : gramme  
h : heure  
Hz : hertz  
M : mol/L  
MHz : mégahertz  
mg : milligramme  
min : minute  
mL : millilitre  
mM : millimoles par litre  
mmol : millimole

## Liste des figures

Figure 1 : Géométrie expérimentale du TTF neutre, TTF <sup>+</sup> et du dication TTF <sup>2+</sup> .....	2
Figure 2 : Allure générale d'un voltamogramme de TTF .....	3
Figure 3 : Modifications structurales du noyau TXF .....	3
Figure 4 : Différents domaines d'applications des matériaux organiques à base de TTF.....	4
Figure I-1 : Associations TTF – Accepteur.....	8
Figure I-2 : Association TTF- TCNQ par un pont covalent non conjugué .....	9
Figure I-3 : Système TTF - $\sigma$ -TCNQ A <sub>2a</sub> et A <sub>2b</sub> .....	9
Figure I-4 : Système TTF- $\sigma$ -TCNQ A <sub>3a-c</sub> .....	10
Figure I-5 : TTF associés avec le Pérylènediimide A <sub>6a-b</sub> .....	10
Figure I-6 : Systèmes TTF-anthracène .....	11
Figure I-7 : TTF associés avec le fullerène : A <sub>4a</sub> [], A <sub>4b</sub> [], A <sub>4c</sub> [], A <sub>4d</sub> [], A <sub>4d'</sub> [], A <sub>4e</sub> [] et A <sub>4f</sub> [] .....	12
Figure I-8 : Pince fullerène avec TTF étendu .....	12
Figure I-9 : TTF associés avec la fluorènone .....	13
Figure I-10 : Exemples de diades TTF-quinone.....	13
Figure I-11 : Rigidification de la molécule A <sub>10</sub> par complexation.....	14
Figure I-12 : Systèmes TTF- $\pi$ -quinone .....	14
Figure I-13 : Systèmes TTF-quinone .....	15
Figure I-14 : Systèmes TTF-quinone fusionnés .....	15
Figure I-15 : Exemples d'associations TTF- $\sigma$ -pyridinium.....	15
Figure I-16 : Dérivés TTF-pyridine. ....	16
Figure I-17 : dosages par CV et UV-visible de Pb <sup>2+</sup> et pyridylethynyl-TTF .....	17
Figure I-18 : TTF associés avec la phénanthroline pour la reconnaissance de cations.....	18
Figure I-19 : Ligand TTF-Phen fusionné A <sub>18c</sub> .....	18
Figure I-20 : Ligand TTF-espaceur-Phen A <sub>19a-b</sub> .....	18
Figure I-21 : TTF associe avec autres groupement accepteurs .....	19
Figure I-22 : Exemples TTF-Ligands aromatique azotés.....	25
Figure I-23 : Exemples TTF- $\pi$ -ligands aromatiques azotés .....	26
Figure I-24 : (a) Exemples de ligands bispyridines.....	26
Figure I-25 : Structure de TriMeTTF-CH=CH-py et structure RX du complexe de Cobalt ...	26
Figure I-26 : Famille I de molécules cibles.....	27
Figure I-27 : Famille II de molécules cibles .....	27
Figure I-28 : Spectres UV-Visible des I <sub>A-E</sub> (2.5 x10 <sup>-5</sup> M) DCM) mesurés à T <sub>amb</sub> .....	34

## Liste des figures

Figure I-29 : Voltammétrie cyclique de <b>I<sub>C</sub></b> ( $C = 10^{-3}M$ , DCM, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M) V vs ECS, Pt) .....	35
Figure I-30 : Optimisations géométriques du DM-TTF et le composé <b>I<sub>A</sub></b> .....	36
Figure I-31 : Molécules cibles envisagées .....	38
Figure I-32 : Structure des TTF porteurs de la fonction aldéhyde .....	40
Figure I-33 : Précurseurs des TTF diester .....	42
Figure I-34 : Spectre IR du composé <b>II<sub>D</sub></b> .....	46
Figure I-35 : Spectre de masse du composé <b>II<sub>E</sub></b> .....	46
Figure I-36 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>II<sub>D</sub></b> .....	47
Figure I-37 : Conformation de la molécule <b>II<sub>B</sub></b> à l'état solide .....	49
Figure I-38 : Réseau de liaisons-hydrogènes inter et intramoléculaires (en pointillés) : projection selon l'axe a. ....	49
Figure I-39 : Vue du réseau 2D formé via les interactions $\text{O}\cdots\text{H}$ inter-chaine .....	49
Figure I-40 : Structure cristalline du Composé <b>II<sub>C</sub></b> , Taux d'occupation des atomes : .....	51
Figure I-41 : Spectre d'absorption UV-visible de <b>II<sub>A-E</sub></b> ( $C = 5 \times 10^{-6}$ ) dans le THF .....	52
Figure I-42 : Voltammétrie cyclique des récepteurs ( $C = 6 \times 10^{-4}M$ , THF/ACN : 9/1, $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ (0.1M), $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , platine).....	53
Figure I-43 : Diagramme orbitalaire des récepteurs <b>II<sub>A-E</sub></b> .....	57
Figure I-44 : Structure du composé <b>II<sub>B</sub></b> .....	59
Figure I-45 : (a) Effet chromique des anions sur le <b>II<sub>B</sub></b> ; (b) Spectre UV-Vis de <b>II<sub>B</sub></b> en présence de 4 équivalents de $\text{F}^-$ , $\text{OAc}^-$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (c) Spectre UV-Vis de <b>II<sub>B</sub></b> en présence de 4 équivalents de $\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ et $\text{NO}_3^-$ .....	60
Figure I-46 : Structure du composé <b>II<sub>D</sub></b> .....	60
Figure I-47 : (a) Effet chromique des anions sur le <b>II<sub>D</sub></b> ; (b) Spectre UV-Vis de <b>II<sub>D</sub></b> en présence de 4 équivalents de $\text{F}^-$ , $\text{OAc}^-$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (c) Spectre UV-Vis de <b>II<sub>D</sub></b> en présence de 4 équivalents de $\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ et $\text{NO}_3^-$ .....	61
Figure I-48 : (a) Spectre UV-Vis de <b>II<sub>B</sub></b> en présence de 4 équivalents de $\text{F}^-$ , (b) Spectre UV-Vis en présence de 4 éq d' $\text{OAc}^-$ (c) Spectre UV-Vis en présence de 4 éq $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .....	62
Figure I-49 : Spectres RMN 1H (THF, 298K, 300 MHz) de (a) <b>II<sub>C</sub></b> , (b) après addition de 1 éq. de TBAF, (c) après addition de 2 éq. de TBAF, (d) après addition de 3 éq. de TBAF, (e) après addition de 4 éq. de TBAF. ....	63
Figure II-1 : Bis-TTF connectés directement .....	67
Figure II-2 : Exemples de dimères TTF pontés <b>B<sub>4</sub></b> et <b>B<sub>5</sub></b> .....	67
Figure II-3 : Exemples de dimères TTF pontés par des chaînes aliphatiques.....	68
Figure II-4 : Exemples de Bis-TTF ponté par un espaceur conjugué .....	69
Figure II-5 : Exemple de bis(TTF)s fusionnés avec / sans unités aromatiques.....	70

## Liste des figures

Figure II-6 : Bis-TTF à base de l'allène de 1,3 diphényl-1,3-bis (tétrathiafulvalényl).....	70
Figure II-7 : Bis-TTF mono-pontés par des hétéroatomes. ....	71
Figure II-8 : Bis-TTF bi-pontés par des hétéroatomes. ....	72
Figure II-9 : Bis-TTF bi-pontés par Phosphore, Silicium et Germanium .....	72
Figure II-10 : Structure des Bis-TTF cycliques et acycliques.....	77
Figure II-11 : Bis-TTF liés avec une bipyridine .....	77
Figure II-12 : Représentation ORTEP d'un Bis-TTF de type I.....	77
Figure II-13 : Structure cristalline d'un SIR à base de Bis-TTF-bi-thiophène .....	78
Figure II-14 : Famille III de molécules cibles.....	78
Figure II-15: Famille IV de molécules cibles.....	78
Figure II-16 : Spectre de Masse du composé <b>III<sub>G</sub></b> .....	89
Figure II-17 : Spectre RMN du Composé <b>III<sub>G</sub></b> .....	90
Figure II-18 : voltamogramme cyclique du composé <b>III<sub>G</sub></b> ( $10^{-3}$ M dans le DCM avec 0.1M TBAPF <sub>6</sub> ; T=25°C, V <sub>balayage</sub> = 100 mV/S) .....	91
Figure II-19: Modèle structural des ligands cibles de type IV .....	92
Figure II-20 : Structure des intermédiaires réactionnels .....	94
Figure II-21 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du clip <b>IV<sub>C</sub></b> .....	101
Figure II-22 : Spectre de masse du clip <b>IV<sub>C</sub></b> .....	102
Figure II-23 : Spectres d'absorption UV-visible des clips <b>IV<sub>A</sub></b> et <b>IV<sub>C</sub></b> , (C= $5 \cdot 10^{-5}$ M) dans le DCM.....	102
Figure II-24: Voltampérogrammes des composés <b>IV<sub>A</sub></b> , <b>IV<sub>C</sub></b> et <b>TTF</b> ( $2.5 \cdot 10^{-4}$ ) dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /ACN (9 :10), TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M), v = 100 mV.S <sup>-1</sup> .....	103
Figure II-25 : Complexation du composé <b>IV<sub>A</sub></b> à $5 \cdot 10^{-5}$ M dans le dichlorométhane par addition progressive de ZnCl <sub>2</sub> . ....	104
Figure II-26 : Dosage UV-Visible de <b>IV<sub>C</sub></b> ( $5 \cdot 10^{-5}$ M) + ZnCl <sub>2</sub> , dans le dichlorométhane. ...	104
Figure III-1 : Quelques exemples de TTF étendus.....	106
Figure III-2 : Quelques exemples de TTF étendus basés sur le motif quinodométhane .....	107
Figure III-3 : Voltamogramme cyclique de <b>C<sub>4</sub></b> : ACN (n-Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> (0,1 M)), Pt, 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	107
Figure III-4: Exemples de fonctionnalisations de l'ex-TTF .....	108
Figure III-5 : Piégeage du C <sub>60</sub> dans un macrocycle <b>C<sub>5</sub></b> basé sur ex-TTF. ....	108
Figure III-6 : Structures des Ex-TTF bis-éther couronne.....	109
Figure III-7 : Ligand Phen-exTTF et un complexe métallique .....	109
Figure III-8 : Dérivé dipyrido quinoxaline-exTTF complexé à un ruthénium.....	110
Figure III-9 : Structure RX de la cage M <sub>4</sub> L <sub>2</sub> .....	110

## Liste des figures

Figure III-10 : Exemples de TTF à système étendu .....	111
Figure III-11 : Famille V de molécules cibles .....	113
Figure III-12 : Famille VI de molécules cibles .....	113
Figure III-13 : Spectre de masse du composé <b>V<sub>C</sub></b> .....	117
Figure III-14 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>V<sub>B</sub></b> dans le CDCl <sub>3</sub> .....	117
Figure III-15 : Structure RX du <b>V<sub>C</sub></b> montrant la planéité du squelette soufré.....	119
Figure III-16 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires .....	119
Figure III-17 : Voltamogramme du composé <b>V<sub>C</sub></b> ; dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M), $v = 100$ mV.s <sup>-1</sup> .....	119
Figure III-18 : Géométrie optimisée des composés <b>V<sub>A-G</sub></b> .....	121
Figure III-19 : Structure de Phen et Bipy .....	123
Figure III-20 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>16b</b> .....	125
Figure III-21 : Structure de composés <b>VI<sub>G</sub>'</b> .....	128
Figure III-22 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>VI<sub>G</sub>'</b> .....	128
Figure III-23 : Résultats d'analyse élémentaire du composé <b>VI<sub>A</sub></b> .....	130
Figure III-24 : Spectre de Masse du composé <b>VI<sub>E</sub></b> .....	131
Figure III-25 : Spectre RMN- <sup>1</sup> H de <b>VI<sub>A</sub></b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz, 298K).....	132
Figure III-26 : Spectres d'absorption UV-Vis des ex-TTF .....	132
Figure III-27 : Voltammétrie cyclique du composé <b>IV<sub>B</sub></b> (C = 10 <sup>-3</sup> M CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /acétonitrile 1/1, 0,1M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , 100mV, Pt) .....	133
Figure III-28 : Réseau de liaisons-hydrogènes intramoléculaire.....	135
Figure III-29 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires et empilement des molécules <b>VI<sub>A</sub></b> .....	136
Figure III-30 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires .....	137
Figure III-31 : Représentation des interactions inter et intramoléculaires .....	138
Figure III-32 : Évolution du spectre UV-Visible de <b>VI<sub>A</sub></b> (2*10 <sup>-5</sup> M, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) par ajout de quantité croissante de ZnCl <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> M).....	139
Figure III-33 : Évolution du spectre UV-Visible de <b>VI<sub>F</sub></b> (2*10 <sup>-5</sup> M, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) par ajout de quantité croissante de ZnCl <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> M).....	140
Figure III-34 : Spectres de ligand <b>VI<sub>D</sub></b> après l'ajout de 4éq de ZnCl <sub>2</sub> .....	140
Figure IV-1 : Sel à transfert de charge TTF-TCNQ.....	145
Figure IV-2 : Sel à valence mixte (TM-TSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> .....	146
Figure IV-3 : Complexes TTF-CH=CH-Py avec les métaux de transition .....	147
Figure IV-4 : Complexe TTF-Bipy avec le Cu <sup>II</sup> .....	147
Figure IV-5 : Complexe TTF-Terpy avec le Ru <sup>II</sup> .....	148

*Liste des figures*

Figure IV-6 : Complexe TTF-Terpy avec le Zn <sup>II</sup> et Ni <sup>II</sup> .....	148
Figure IV-7 : Images des cristaux sur une électrode de platine et un monocristal monté sur une boucle .....	155
Figure IV-8 : Agencement des molécules II <sub>D</sub> selon l'axe b .....	156
Figure IV-9 : Montage de mesure de la conductivité à deux contacts. ....	162
Figure IV-10 : Courbe $\nu_{\text{CN}}$ (cm <sup>-1</sup> ) du TCNQ en fonction du taux de transfert de charge $\rho$ (e <sup>-</sup> /molécule).....	163
Figure IV-11 : Spectre IR de V <sub>A</sub> -TCNQ .....	164

## Liste des schémas

Schéma 1 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF .....	2
Schéma I-1 : Les différentes voies de synthèse du squelette TTF .....	19
Schéma I-2 : Fonctionnalisation de motif TTF .....	20
Schéma I-3 : Les ligands TTF-Pyridine A <sub>21</sub> .....	21
Schéma I-4 : Exemple de monopyridyl- TTF .....	21
Schéma I-5 : Exemples de pyridyléthéthenyl-TTF .....	22
Schéma I-6 : Exemples de pyridyléthynyl-TTF .....	22
Schéma I-7 : Exemples de pyridylmethanimine-TTF .....	22
Schéma I-8 : TTF dipyridylamine .....	23
Schéma I-9 : TTF-pyridine via un espaceur non conjugué .....	23
Schéma I-10 : Exemples de TTF-CONH-Py et TTF-CONH-Bipy .....	24
Schéma I-11 : Exemple TTF- amido-pyridine .....	24
Schéma I-12 : Exemple TTF-pyrimidine .....	24
Schéma I-13 : TTF-Bipyridine .....	25
Schéma I-14 : Schéma rétrosynthétique des molécules cibles .....	28
Schéma I-15 : Synthèse de sels de ditholium.....	29
Schéma I-16 : Synthèse de diméthyl TTF bis-carboxaldéhyde <b>3</b> .....	29
Schéma I-17 : Synthèse de sels de phosphonium.....	30
Schéma I-18 : Synthèse de nouvelles diades I <sub>A-E</sub> .....	31
Schéma I-19 : Rétrosynthèse des récepteurs II <sub>A-E</sub> .....	39
Schéma I-20 : Rétrosynthèse de TTF porteur de la fonction aldéhyde .....	40
Schéma I-21 : Synthèse de phosphonate .....	41
Schéma I-22 : Synthèse de TriMe-TTF.....	41
Schéma I-23 : Synthèse de formyl-TriMeTTF.....	41
Schéma I-24 : Précurseurs TTF-CHO de Type II .....	42
Schéma I-25 : Synthèse de TTFs-diester.....	43
Schéma I-26 : Voie alternative pour la préparation de TTFs-CHO .....	44
Schéma I-27 : Synthèse de nouveaux récepteurs II <sub>A-E</sub> .....	45
Schéma II-1 : Les stratégies de synthèse des Bis-TTF.....	72
Schéma II-2 : Réaction de couplage croisé .....	73
Schéma II-3 : Synthèses des Bis-TTF par réaction de Wittig .....	74
Schéma II-4 : Réaction de Wittig-Horner .....	74
Schéma II-5 : Bis TTF obtenus par chalcogénolithiation .....	75

*Liste des schémas*

Schéma II-6 : Synthèse des Bis-TTF par alkylation des thiolates.....	75
Schéma II-7 : Bis TTF obtenus par réaction de Stille .....	76
Schéma II-8 : Bis-TTF obtenus par double condensation de Wittig.....	76
Schéma II-9 : Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des Bis-TTF de type I.....	80
Schéma II-10 : Schéma rétrosynthétique de 2.9-Bis (halogénométhyl)-1.10-phénanthroline.	81
Schéma II-11 : Synthèse de 2.9-bis(halométhyl)-1.10-Phen par voie I .....	81
Schéma II-12 : Synthèse de 2.9-bis(hydroxyméthyl)-1.10-Phen par voie II.....	81
Schéma II-13 : Bromination de 2.9-bis(hydroxyméthyl)-1.10-Phen .....	82
Schéma II-14 : 2,9-Bis(halométhyl)-1,10-Phen .....	82
Schéma II-15 : Structure des TTF protégés (CNE) <b>10a-f</b> .....	83
Schéma II-16 : Synthèse des thiones à partir du Zincate <b>9d</b> .....	83
Schéma II-17 : Synthèse de 4,5-bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one.....	84
Schéma II-18 : Synthèse de sel de phosphonium.....	84
Schéma II-19 : Préparation du TTF protégés par réaction de Wittig .....	84
Schéma II-20 : Préparation du TTF protégés par couplage croisé.....	85
Schéma II-21 : Alkylation de TTF protégés.....	85
Schéma II-22 : Synthèse de Bis –TTF <b>III<sub>A-K</sub></b> .....	86
Schéma II-23 : Rétrosynthèse envisagée pour les molécules de type II .....	93
Schéma II-24 : Synthèse de la 2.6-pyridyl-hydrazone .....	94
Schéma II-25 : Synthèse de la 2,9-Diméthylènehydrazone-1,10-phénanthroline.....	94
Schéma II-26 : Synthèse de formyl-TTF.....	95
Schéma II-27 : Synthèse de Bis-TTF-pyridine par voie A.....	95
Schéma II-28 : Synthèse de Bis-TTF-Phénanthroline par voie A.....	96
Schéma II-29 : Synthèse de TTF-hydrazone.....	96
Schéma II-30 : Synthèse de Bis-TTF-pyridine par voie B.....	97
Schéma II-31 : Synthèse de Bis-TTF-Phénanthroline par voie B .....	98
Schéma II-32 : La 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbaldehyde.....	98
Schéma II-33 : Synthèse de Bis-TTF-Bipyridine par voie B .....	99
Schéma III-1 : Synthèse des TTF étendu par réaction de Wittig .....	111
Schéma III-2 : Synthèse d'Ex-TTF par réaction de Wittig .....	111
Schéma III-3 : Synthèse des Ex-TTF par couplage croisé.....	112
Schéma III-4 : Synthèse d'Ex-TTF par réaction de Wittig-Horner.....	113
Schéma III-5 : Rétrosynthèse des molécules à système- $\pi$ étendu .....	114

*Liste des schémas*

Schéma III-6 : Synthèse de sel de phosphonium.....	114
Schéma III-7 : Schéma réactionnel conduisant aux composés <b>V<sub>A-C</sub></b> .....	115
Schéma III-8 : Schéma réactionnel conduisant aux composés <b>V<sub>D-G</sub></b> .....	115
Schéma III-9 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la préparation des ex-TTF à ligands aromatiques azotés .....	124
Schéma III-10 : Synthèse de 1,10-Phénanthroline et 2,2'-bipyridine dicarboxaldéhyde.....	124
Schéma III-11 : Synthèse de Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-2,2'-bipyridine.....	126
Schéma III-12 : Synthèse de Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-1,10-phénanthroline .....	126
Schéma III-13 : Synthèse de 4,5- bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl)-2,2'-bipyridine .	127
Schéma III-14: Synthèse de 4,5-[bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl]-1,10-phénanthroline .....	128
Schéma III-15 : Tentative de synthèse de <b>VI<sub>H</sub></b> par couplage croisé.....	129
Schéma IV-1 : Etats d'oxydation du TTF et réduction du TCNQ .....	145

*Liste des tableaux*

Tableau I-1 : Caractéristiques spectrales des différents ligands préparés .....	32
Tableau I-2 : Valeurs des potentiels d'oxydation des composés I <sub>A-E</sub> .....	35
Tableau I-3 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des composés synthétisés.....	37
Tableau I-4 : Données cristallographiques du composé <b>II<sub>B</sub></b> .....	48
Tableau I-5 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le composé <b>II<sub>B</sub></b> .....	50
Tableau I-6 : Données cristallographiques du composé <b>II<sub>C</sub></b> .....	50
Tableau I-7 : Valeurs de maxima d'absorption de nouveaux récepteurs .....	52
Tableau I-8 : Potentiels d'oxydation des dérivés TTF-DNPH.....	53
Tableau I-9 : Les valeurs du gap électronique et E <sub>OX</sub> <sup>1</sup> des composés <b>II<sub>A-E</sub></b> .....	54
Tableau I-10 : Géométries optimisées pour les récepteurs <b>II<sub>A-E</sub></b> .....	55
Tableau I-11 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des récepteurs <b>II<sub>A-E</sub></b> .....	56
Tableau II-1 : Tableau récapitule les différents résultats obtenus.....	86
Tableau II-2 : Potentiels d'oxydation des Bis-TTF <b>III<sub>A-K</sub></b> .....	91
Tableau II-3 : Résultats obtenus lors de la synthèse des clips <b>IV<sub>A-F</sub></b> .....	99
Tableau II-4 : Potentiels d'oxydation des Bis-TTF .....	103
Tableau III-1 : Tableau récapitulant les molécules synthétisées <b>V<sub>A-G</sub></b> .....	116
Tableau III-2 : Données cristallographiques du composé <b>V<sub>C</sub></b> .....	118
Tableau III-3 : Données électrochimiques des composés <b>V<sub>A-G</sub></b> ; C = 10 <sup>-3</sup> M dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M), ν = 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	120
Tableau III-4 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des composés <b>V<sub>A-G</sub></b> .....	121
Tableau III-5 : Caractéristiques spectroscopiques des nouveaux ex-TTF .....	133
Tableau III-6 : Potentiels d'oxydation des nouveaux ex-TTF .....	134
Tableau III-7 : Données cristallographiques du composé <b>IV<sub>A</sub></b> .....	134
Tableau III-8 : Données cristallographiques du composé <b>IV<sub>F</sub></b> .....	136
Tableau III-9 : Données cristallographiques du composé <b>IV<sub>D</sub></b> .....	137
Tableau IV-1 : Les essais de formation de CTC réalisés avec les A-π-TTF-π-A .....	149
Tableau IV-2 : Les essais réalisés avec les TTF-DNPH .....	150
Tableau IV-3 : Les essais de formation de CTC réalisés avec Bis-TTFs.....	151
Tableau IV-4 : Les CTC préparée à partir de TTF a système-π étendu .....	152
Tableau IV-5 : Les essais de formation des SIR réalisés avec les molécules de type I.....	153
Tableau IV-6 : résultats des SIR obtenus avec les molécules de type II.....	154
Tableau IV-7 : Données cristallographiques du sel <b>II<sub>C</sub>.ReO<sub>4</sub></b> .....	155
Tableau IV-8 : Résultats des SIR obtenus avec les molécules de type III.....	156
Tableau IV-9 : SIR obtenus avec les molécules de type V .....	157

*Liste des tableaux*

Tableau IV-10 : Complexes de cuivre issus des molécules de type I .....	159
Tableau IV-11 : Caractéristiques des complexes issus des Bis-TTF .....	160
Tableau IV-12 : Caractéristiques des complexes issus des composés de type VI .....	161
Tableau IV-13 : Conductivité des matériaux obtenus .....	162
Tableau IV-14 : Les fréquences de vibration $\nu_{CN}$ et les taux de transfert de charge $\rho$ des produits de références.....	163
Tableau IV-15 : Les fréquences de vibration $\nu_{CN}$ et les taux de transfert de charge $\rho$ des CTC préparés. ....	164

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Au début des années soixante-dix, Hünig [1], Coffen [2] et Wudl [3] ont simultanément et indépendamment réalisé la synthèse du tétrathiafulvalène (TTF). L'attention portée à ce donneur a été stimulée par la découverte de la haute conductivité du sel  $\text{TTF}^{\bullet+}\text{-Cl}^-$  puis par la mise en œuvre du premier métal organique TTF-TCNQ [4].

Le tétrathiafulvalène est une molécule possédant un système soufré non-aromatique à 14 électrons  $\pi$  qui peut être séquentiellement et réversiblement oxydé en un radical cation puis en un dication. Contrairement au tétrathiafulvalène neutre, les deux espèces oxydées présentent un caractère aromatique au sens de Hückel. Elle possède une hétéroaromaticité à six électrons  $\pi$  au niveau du cation 1,3-dithiolium (Schéma 1).

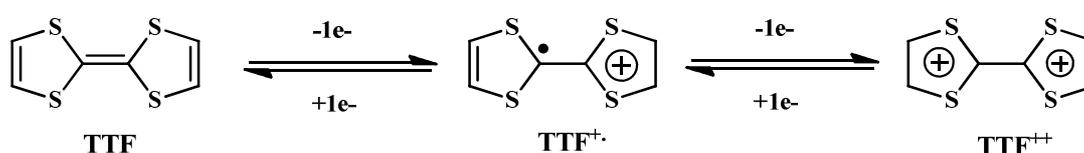


Schéma 1 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

Cette aromaticité permet à ces espèces oxydées de présenter une structure plane de symétrie  $D_{2h}$ , alors que la molécule neutre de TTF présente une légère distorsion du plan avec une conformation bateau de symétrie  $C_{2v}$ . Des calculs théoriques, par des méthodes DFT et Hartree-Fock/Kohn-Sham, ont montré qu'il n'existe qu'une faible différence d'énergie entre les conformations plane et bateau. Pour cette raison, le TTF peut apparaître, à l'état solide, dans différentes conformations en fonction des interactions donneur ou accepteur présentes dans le cristal [5].

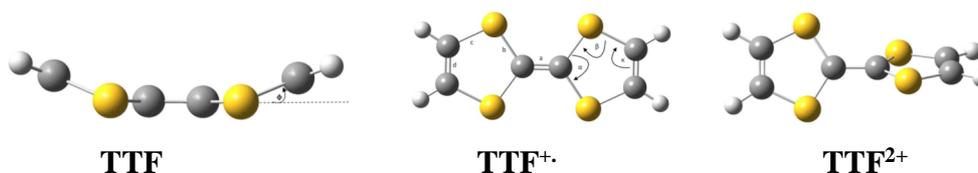


Figure 1 : Géométrie expérimentale du TTF neutre,  $\text{TTF}^{\bullet+}$  et du dication  $\text{TTF}^{2+}$

Le TTF combine un ensemble de propriétés physico-chimiques remarquables [6]

<sup>1</sup> S. Hünig, H. Schlaf, G. Kiebllich, D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10, 2271-2274.

<sup>2</sup> D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11, 2633-2636.

<sup>3</sup> F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.*, **1970**, 1453-1454.

<sup>4</sup> (a) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670-672. (b) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948-949.

<sup>5</sup> (a) C. Katan, *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, 103, 1407. (b) R. Viruela, P.M. Viruela, R. Pou-Amérgigo, E. Orti, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 1991. (c) C. Adamo, R. Arnaud, G. Scalmani, H. Müller, F. Sahli, V. Barone, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 6863.

<sup>6</sup> M.R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11.

- Il peut être oxydé de façon réversible en espèces cation radical  $\text{TTF}^+$  puis en dication  $\text{TTF}^{2+}$  dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles ( $E_1^{1/2} = 0,34 \text{ V}$  et  $E_2^{1/2} = 0,78 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}_2$ ,  $\text{ACN}$ )).

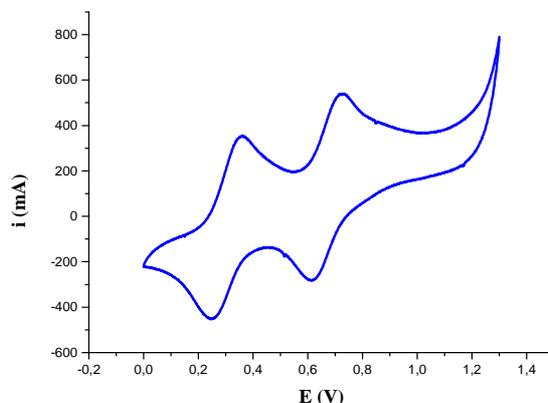


Figure 2 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF

- Les espèces oxydées sont d'une grande stabilité grâce à la formation des hétérocycles 1,3-ditholium aromatiques.
- Ces deux potentiels d'oxydation peuvent être abaissés ou augmentés par l'insertion de substituants respectivement donneurs ou accepteurs sur les positions latérales.
- Par ailleurs, les dérivés du TTF forment facilement, des empilements très fortement ordonnés sous forme de dimères ou des feuilletts bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions intermoléculaires  $\pi-\pi$  et soufre-soufre.
- Enfin, le TTF est stable sous de nombreuses conditions synthétiques, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.

L'ingénierie moléculaire autour du motif TTF a mis en évidence d'importantes possibilités de modifications aboutissant à de nouvelles architectures structurales (Figure 3).

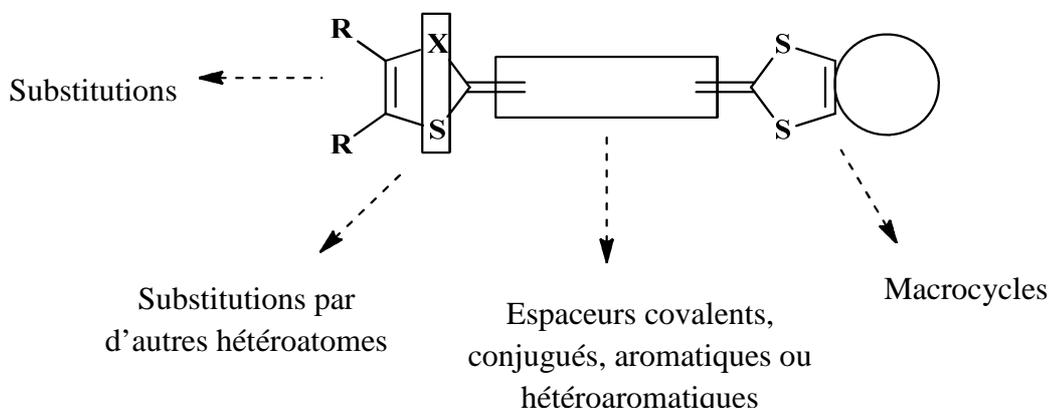


Figure 3 : Modifications structurales du noyau TXF

Depuis plus de 40 ans, la chimie du tétrathiafulvalène est même devenu pour les chimistes organiciens et physiciens une arène de recherche visant à la conception de nouvelles architectures de taille moléculaire, supramoléculaire et macromoléculaire ; en vue d'exalter des comportements physiques spécifiques. Cet engouement, a donné lieu jusqu'à ce jour, à plus de sept mille publications référencées dans ce domaine (La recherche « tetrathiafulvalene » avec SciFinder<sup>®</sup> a montré un résultat avec 7148 références).

En effet, au cours des dernières décennies, l'attention s'est focalisée sur la synthèse et la caractérisation de sels organiques à transfert de charges présentant des propriétés physiques inhabituelles : conductivité métallique et supraconductivité. Récemment, l'accent a été mis sur le développement de nouveaux dispositifs moléculaires, incluant des dérivés de TTF fonctionnalisés, exhibant des propriétés inédites de magnétismes et d'optiques. Les exemples saillants issus de cette nouvelle direction de recherche sont, entre autres, les interrupteurs moléculaires, les capteurs moléculaires et les cellules photovoltaïques [7].

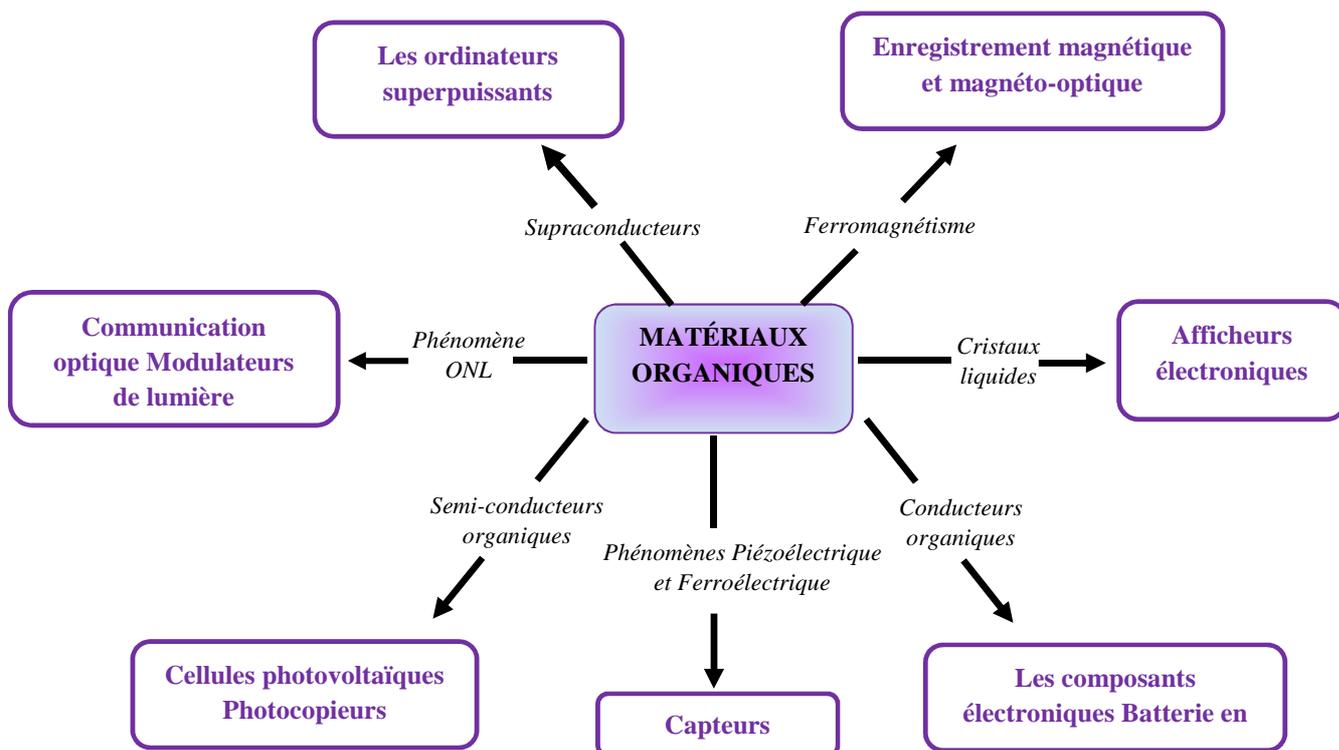


Figure 4 : Différents domaines d'applications des matériaux organiques à base de TTF

À la lumière de cette présentation, nous avons orientés nos recherches vers la conception de nouvelles architectures moléculaires organosoufrés, dérivées de l'unité tétrathiafulvalène

<sup>7</sup> (a) Golhen, S., Cador, O.; Ouahab, L. *Top Organomet. Chem.* **2009**, 27, 55, (b) Ray, L.; Shatruk, M. *Dalton Trans.* **2010**, 11105, (c) Liu, W., Xiong, J., Wang, Y., Zhou, X.-H., Wang, R., Zuo, J.-L., You, X.-Z. *Organometallics*, **2009**, 28, 755. (d) Abe, M.; Inatomi, A.; Hisaeda, Y. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2289.

(TTF) ou de son analogue à système- $\pi$  étendu (ex-TTF).

L'ensemble des travaux, présentés dans ce manuscrit, s'articulent autour d'une idée principale qui consiste à introduire, aux molécules cibles originales, les outils de la chimie organométallique et de coordination. Cette nouvelle stratégie, est une suite logique aux résultats fulgurants obtenus, durant cette dernière décennie, par notre laboratoire de recherche qui s'intéresse, depuis sa création, à la chimie du tétrathiafulvalène.

Pour atteindre un double objectif, une démarche synthèse-élaboration a été empruntée. Elle consiste d'une part, à développer de nouvelles architectures moléculaires dérivées de l'unité TTF et d'autre part, la confection de nouveaux matériaux à valeurs ajoutées.

Ce mémoire de thèse est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux systèmes Donneur- $\pi$ -Accepteur. Dans un premier volet, un rappel est dressé sur ces systèmes déjà décrits dans la littérature en essayant d'exhiber les différentes propriétés observées dans ce type d'arrangements. Ensuite, une discussion est menée sur la synthèse d'une première famille des mono-TTF doublement liés aux ligands aromatiques via un lien espaceur conjugué. Puis, par une illustration graphique et picturale, on décrit le phénomène de reconnaissance des ions par une nouvelle classe de récepteurs élaborés au cours de ce travail. Enfin, on termine par la présentation des propriétés électrochimiques et spectroscopiques soutenues par des calculs DFT.
- Dans le deuxième chapitre on s'intéresse aux bis-TTF à ligands aromatiques azotés. Dans un premier temps, nous exposons une brève présentation sur les diverses familles de bis- ou oligo (TTF), ainsi, les différentes méthodes de synthèse rapportées dans la littérature. Nous abordons ensuite, la préparation, la caractérisation et l'étude électrochimique des Bis-TTF acycliques dans lesquels nous avons associé le TTF à la phénanthroline. Nous présentons, dans la dernière partie, la synthèse de nouveaux dimères rigides de TTF pontés par des ligands aromatiques azotés qui ont tendance à se complexer aux ions métalliques. Enfin, les propriétés spectroscopiques, électrochimiques et complexantes sont également étudiées.
- Le troisième chapitre porte sur l'élaboration de ligands variés analogues du TTF à système  $\pi$ -étendu. On présente, d'abord, la synthèse de ces nouvelles molécules riche en hétéroatomes dotés d'une grande extension spatiale puis on décrit leurs comportements électrochimique. Suit la réalisation des calculs DFT afin d'appréhender la géométrie et les propriétés de ces composés. Le second volet de ce chapitre est consacré à une approche originale menant à la fabrication de nouveaux analogues ex-TTF gratifiés de ligands

aromatiques azotés. Enfin, certains de ces ligands ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction des RX.

- Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'utilisation de ces ligands pour l'élaboration de trois types de matériaux : Complexes de transfert de charge, sel d'ions radicaux et complexes de coordination. Les caractéristiques physiques et structurales, sont également présentées.

Ce manuscrit est complété par un descriptif des synthèses effectuées et quatre annexes. L'annexe A contient la caractérisation des molécules obtenues (RMNH, MS et IR). L'annexe B donne les détails des structures obtenues par diffraction des rayons X. L'annexe C présente un aperçu sur la méthode d'électrocristallisation. Enfin, l'annexe D complète l'étude théorique du premier chapitre en présentant les résultats pour toutes les molécules étudiées (Famille II).

# CHAPITRE I

## NOUVEAUX SYSTÈMES

### DONNEUR–ESPACEUR–ACCEPTEUR : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE THÉORIQUE

**Cette partie à fait l'objet de deux publications :**

- 1) Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of new covalent assemblies between TTF and various acceptors. *Synthetic Metals.*, **2015**, 204, 84-89.
- 2) New colorimetric and electrochemical Anion Sensor based on hydrazone tetrathiafulvalene moiety (soumis), *Talanta*.

Les remarquables propriétés d'oxydo-réduction (redox) du tétrathiafulvalène (TTF) sont dues, entre autres, à la grande stabilité des espèces chimiques générées après oxydation. La facilité de ce synthon à céder un ou deux électrons lui vaut fréquemment l'appellation de « donneur » ; par opposition aux « accepteurs », molécules électrodéficientes qui peuvent aisément se réduire. Ce caractère donneur d'électron peut être employé sous plusieurs formes pour de potentielles applications : « associé » dans le domaine des matériaux moléculaires, « isolé » dans le domaine de la chimie des solutions.

## I. Les grandes familles TTF-accepteur

L'association d'un motif donneur à un motif accepteur a pour vocation d'étudier les possibles transferts d'énergie ou d'électron qui peuvent être de type inter ou intramoléculaire. Les mécanismes de transfert conduisent à différentes applications dans plusieurs domaines comme la conversion photovoltaïque, la photosynthèse artificielle ou encore l'électronique moléculaire.

Le TTF, possédant un fort caractère  $\pi$ -donneur, a été largement associé à différents motifs accepteurs. Parmi les accepteurs d'électron les plus utilisés, on peut citer : le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés, les quinones, les aryles déficients en électrons, les pyridiniums et bipyridiniums, les fullerènes, les phtalocyanines, et les thiocarbonyles (*Figure I-1*) [1].

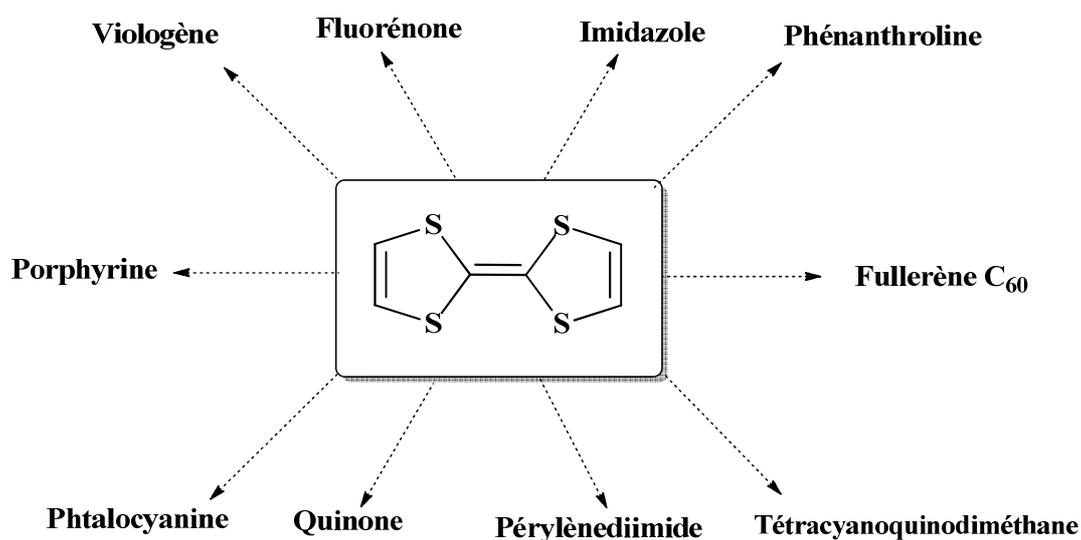


Figure I-1 : Associations TTF – Accepteur

<sup>1</sup> M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891.

## I.1. Associations TTF – TCNQ

Associer de manière covalente le donneur TTF et l'accepteur TCNQ représente un défi majeur pour un certain nombre de chercheurs. Le premier système covalent envisagé est la molécule **A<sub>1</sub>** proposée par A. Aviram et M. Ratner en 1974 (Figure I-2) [2]. Dans cette diade constituée d'une molécule unique, le donneur est relié à l'accepteur par un pont  $\sigma$ -covalent non conjugué ([2.2.2] bicyclooctane).

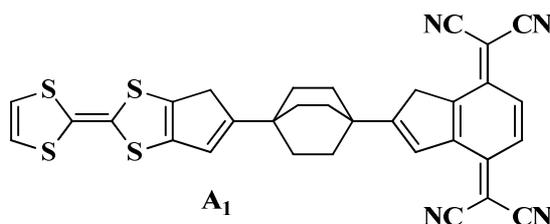


Figure I-2 : Association TTF- TCNQ par un pont covalent non conjugué

Ce rectifieur moléculaire, discuté à de nombreuses reprises notamment par R.M. Metzger [3], n'a jamais été synthétisé mais a servi de source d'inspiration aux chimistes qui ont cherché à synthétiser des molécules présentant une structure voisine.

Les molécules **A<sub>2a</sub>** et **A<sub>2b</sub>** sont les premiers composés TTF- $\sigma$ -TCNQ décrits [4] mais elles ne sont que partiellement étudiées en raison de problèmes liés à leur purification, car leur puretés n'étant pas analytiquement démontrée (Figure I-3).

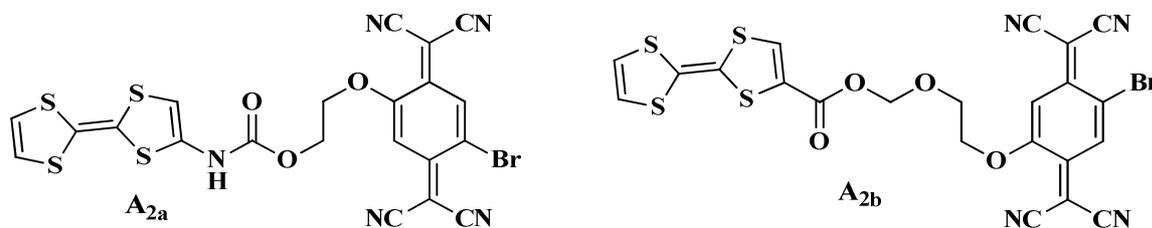


Figure I-3 : Système TTF - $\sigma$ -TCNQ **A<sub>2a</sub>** et **A<sub>2b</sub>**

M.R. Bryce et *al.* sont parvenus en 2003 à synthétiser la diade TTF-TCNQ (**A<sub>3a-b</sub>**) [5] parfaitement caractérisée et, deux années plus tard, J.Y. Becker et *al.* ont étudié la triade TCNQ-TTF-TCNQ (**A<sub>3c</sub>**) [6].

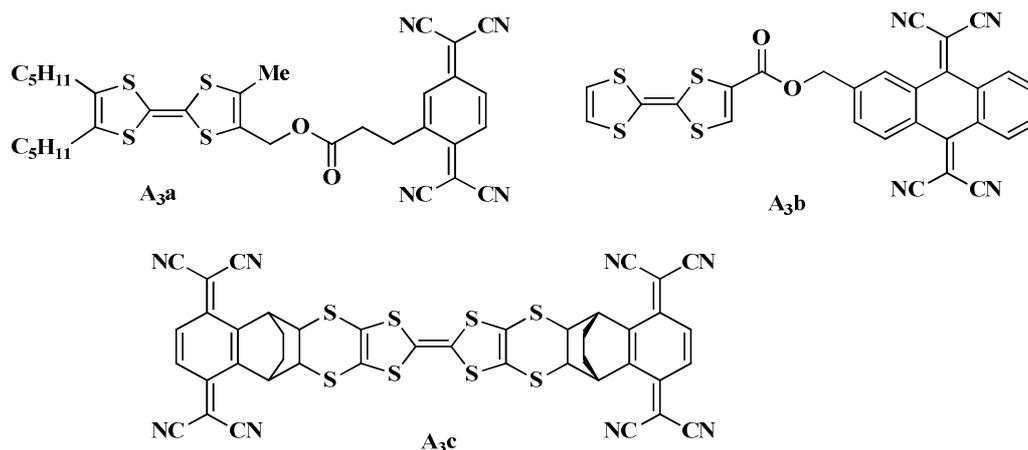
<sup>2</sup> A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277.

<sup>3</sup> (a) R.M. Metzger, C.A. Panetta, *Molecular Electronic Devices* (Ed: F.L. Carter), Marcel Dekker, New York., **1987**, 2, 5. (b) R.M. Metzger, R.R. Schumacher, M.P. Cava, R.K. Laidlaw, C.A. Panetta, E. Torres, *Langmuir*, **1988**, 4, 298.

<sup>4</sup>C.A. Panetta, J. Baghdadchi, R.M. Metzger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 103.

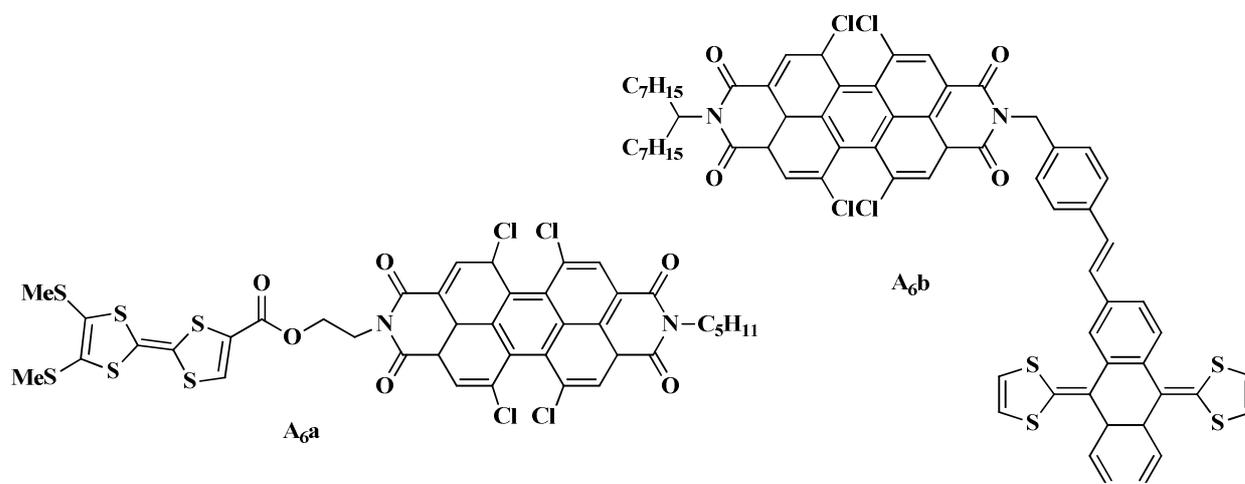
<sup>5</sup> (a) P. DeMiguel, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, A. Beeby, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, A. Niemz, A. O. Cuello, V. Rotello, *J Mater. Chem.*, **1998**, 8, 71. (b) D. Perepichka, M.R. Bryce, C. Pearson, M.C. Petty, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 4636.

<sup>6</sup> E. Tsiperman, J.Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 4015.

Figure I-4 : Système TTF-σ-TCNQ A<sub>3a-c</sub>

## I.2. Associations TTF - Pérylènediimide

Le pérylènediimide (PDI) est largement utilisé en chimie des matériaux en raison notamment de sa grande stabilité chimique et photochimique ainsi que de sa forte fluorescence [7]. Ainsi, M. Sallé et *al* [8] ont pu utiliser le TTF comme commutateur dans différents processus impliquant ces motifs électro-oxydables.

Figure I-5 : TTF associées avec le Pérylènediimide A<sub>6a-b</sub>

Par ailleurs, il a été montré que la fluorescence du système TTF-PDI pouvait être modulée en fonction de l'état d'oxydation, et par conséquent, le TTF peut conduire ainsi à de nouveaux interrupteurs moléculaires [9] (Figure I-6).

<sup>7</sup> H. Langhals, *Heterocycles.*, **1995**, 40, 477.

<sup>8</sup> D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.

<sup>9</sup> (a) S. Leroy-Lhez, J. Baffreau, L. Perrin, E. Levillain, M. Allain, M.-J. Blesa, P. Hudhomme, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6313.

(b) R. Gomez, C. Coya, J.L. Segura, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3225.

Il faut noter aussi que plusieurs systèmes, unissant le TTF à des unités polyaromatiques comme le pyrène [10] ou l'anthracène [11], donnent un processus plus classique avec une commutation de la fluorescence en fonction de l'état du TTF, soit-il neutre ou oxydé.

Le contrôle de la fluorescence en matière de commutation, peut, aussi, être acquise par l'introduction du C60 en solution [12]. Ce type de composés a été conçu pour la reconnaissance d'ions compatible avec l'éther couronne.

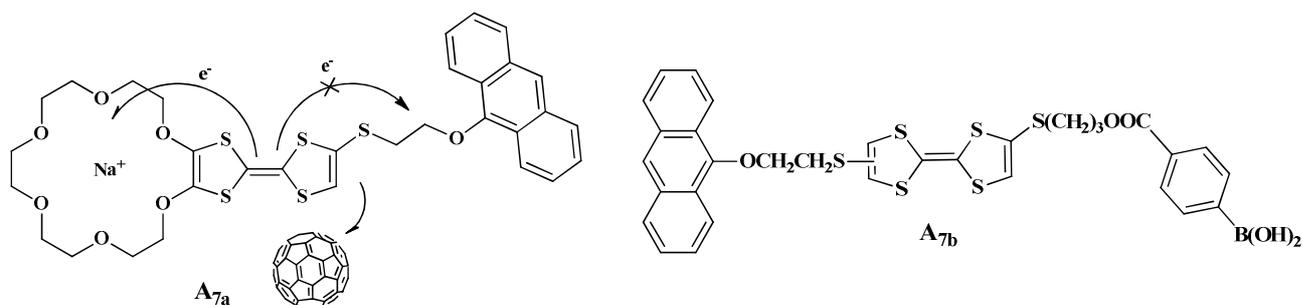
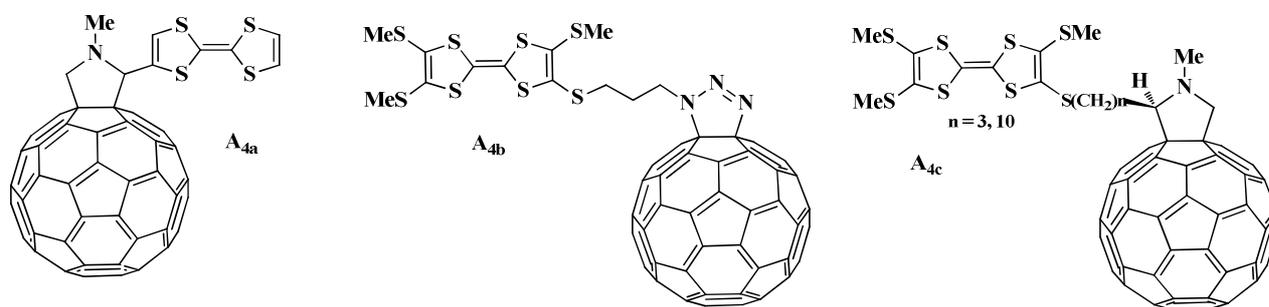


Figure I-6 : Systèmes TTF-anthracène

### I.3. Associations TTF – Fullerène C60

La fixation du TTF au fullerène C60 est un domaine de recherche en pleine expansion [13]. En effet, la possibilité d'un transfert électronique au sein de cette entité D-A peut conduire à des matériaux présentant des propriétés électroniques, optiques et magnétiques, susceptibles de trouver des applications technologiques, en particulier l'élaboration de cellules photovoltaïques [7b].

Ainsi, plusieurs stratégies sont actuellement développées et, dans la plupart des cas, un transfert électronique intramoléculaire photo-induit, conduisant à un état de charges séparées à longue durée de vie, est démontré (Figure I-7).



<sup>10</sup> X. Xiao, W. Xu, D. Zhang, H. Xu, L. Liu, D. Zhu, *New. J. Chem.*, **2005**, 29, 1291.

<sup>11</sup> G. Zhang, D. Zhang, X. Guo, D. Zhu, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1209.

<sup>12</sup> G. Zhang, D. Zhang, Y. Zhou, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 3970.

<sup>13</sup> (a) P. Hudhomme, *C. R. Chimie.*, **2006**, 9, 881. (b) N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527.

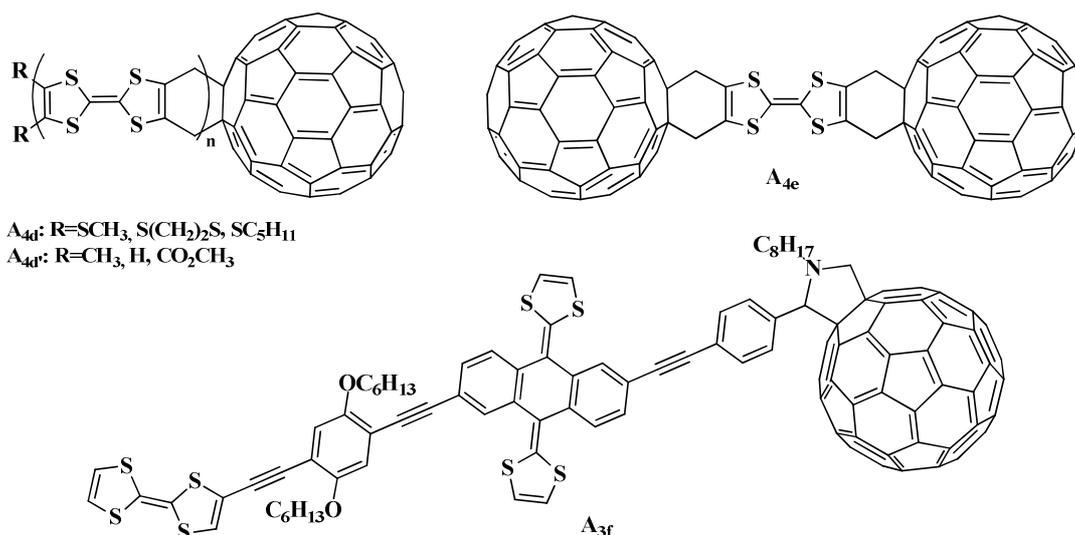


Figure I-7 : TTF associés avec le fullerène :  $A_{4a}$  [14],  $A_{4b}$  [15],  $A_{4c}$  [16],  $A_{4d}$  [17],  $A_{4d'}$  [18],  $A_{4e}$  [19] et  $A_{4f}$  [20]

Il y a une décade, Martin et *al.* ont reporté la synthèse d'une 'pince' basée sur un système d'un TTF étendu accolant le fullerène C<sub>60</sub> [21], pour la conception de matériaux organiques photovoltaïques.

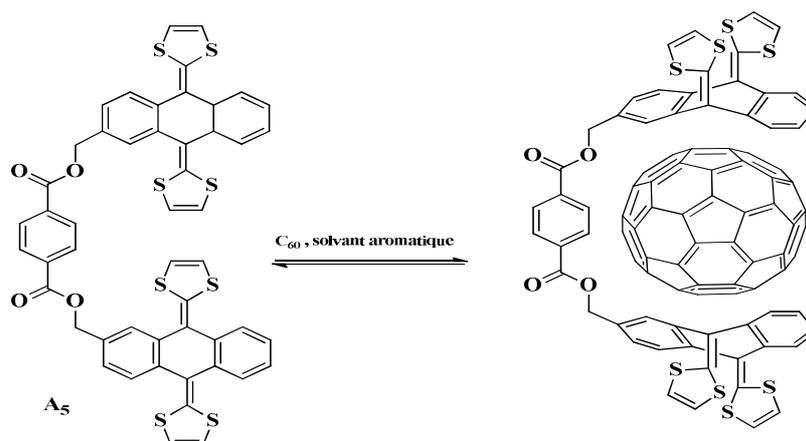


Figure I-8 : Pince fullerène avec TTF étendu

<sup>14</sup> M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, *Tetrahedron.*, **1996**, 52, 5221.

<sup>15</sup> D.M. Guldi, S. Gonzalez, N. Martin, A. Anton, J. Garin, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1978.

<sup>10</sup> K.B. Simonsen, V.V. Konovalov, T.A. Konovalova, T. Kawai, M.P. Cava, L.D. Kispert, R.M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1999**, 2, 657.

<sup>17</sup> (a) C. Boule, J.M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garin, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3909. (b) P. Hudhomme, C. Boule, J.M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.*, **1998**, 94, 73. (c) D. Kreher, M. Cariou, S.-G. Liu, E. Levillain, J. Veciana, C. Rovira, A. Gorgues, P. Hudhomme, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2137.

<sup>18</sup> (a) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.*, **1997**, 659. (b) J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J.L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5201.

<sup>19</sup> S.-G. Liu, D. Kreher, P. Hudhomme, E. Levillain, M. Cariou, J. Delaunay, A. Gorgues, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3717.

<sup>20</sup> B. M. Illescas, J. Santos, M. Wielopolski, C. M. Atienza, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2009**, 5374-5376.

<sup>21</sup> (a) J. Santos, B. Grimm, B. M. Illescas, D. M. Guldi, N. Martin, *Chem. Commun.*, **2008**, 5993-5995. (b) E.M. Pérez, L. Sanchez, G. Fernandez, N. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7172. (c) E.M. Pérez, N. Martin, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1512.

#### I.4. Les systèmes TTF – fluorenone

La première diade moléculaire incluant le tétrathiafulvalène a été décrite par l'équipe de Bryce. La conduction du courant à travers un film Langmuir-Blodgett du composé TTF- $\sigma$ -trinitrofluorène **A<sub>8a-f</sub>** est largement favorisée dans un sens par rapport à l'autre [22].

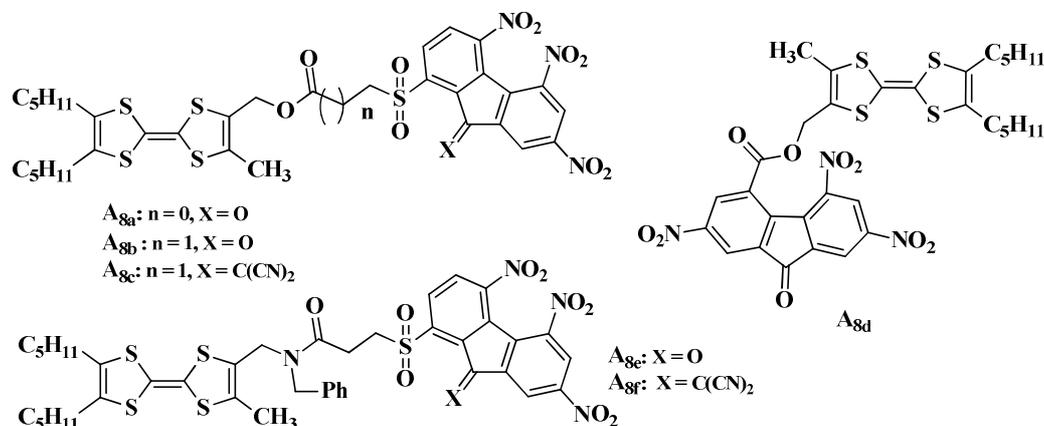


Figure I-9 : TTF associés avec la fluorène

Avec ces différents systèmes TTF–accepteur on peut moduler la structure électronique du donneur et par extension le transfert de charge dans le système.

#### I.5. Les systèmes TTF – Quinone

L'un des accepteurs les plus utilisés dans les systèmes incorporant le TTF est sans doute le motif quinone. Ce synthon est un précurseur potentiel du TCNQ mais son caractère accepteur moins fort permet une mise en œuvre beaucoup moins contraignante en synthèse organique. La plupart des composés obtenus présentent un espaceur saturé entre le TTF et la quinone [23].

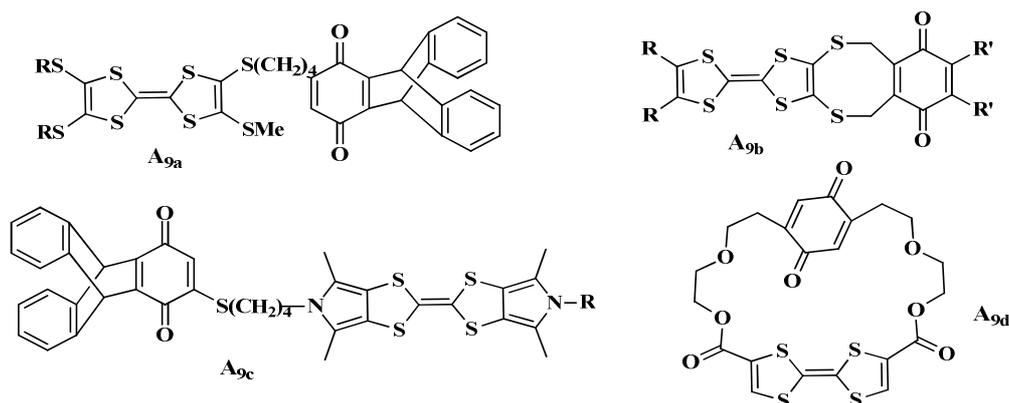


Figure I-10 : Exemples de diades TTF-quinone

<sup>22</sup> G. Ho, J. R. Health, M. Kondratenko, D. F. Perepichka, K. Arseneault, M. Pézolet, M. R. Bryce, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2914.

<sup>23</sup> (a) S. Scheib, M. P. Cava, J.W. Baldwin, R.M. Metzger, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1198. (b) R.M. Moriarty, A. Tao, R. Gilardi, Z. Song, S.M. Tuladhar, *Chem. Commun.*, **1998**, 157. (c) J.L. Segura, N. Martin, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 2503. (d) M. Gonzales, B. Illescas, N. Martin, J.L. Segura, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 2853.

La nécessité d'avoir une grande proximité entre la quinone et le TTF pour observer un transfert de charge a été exploitée de manière ingénieuse comme sonde. En effet, le système proposé par Zhu *et al.* utilise un espaceur polyéther qui en présence d'un métal peut le complexer, modifiant ainsi la conformation de la molécule. Le TTF et la quinone sont alors stériquement en vis-à-vis direct, ce qui autorise l'établissement d'un transfert de charge entre la quinone et le TTF [24]. En présence de cations tels que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{2+}$  ou encore  $\text{Zn}^{2+}$ , la résonance para-électronique (RPE) a permis l'observation du radical cation du TTF.

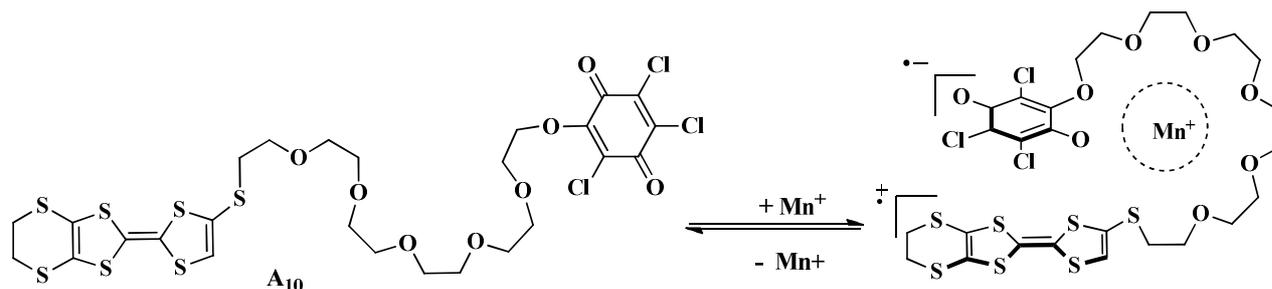


Figure I-11 : Rigidification de la molécule  $A_{10}$  par complexation

Pour pallier aux contraintes de transfert de charge liées aux espaceurs de type  $\sigma$ , l'utilisation d'espaceurs conjugués est une aubaine facilitant, ainsi, l'interaction entre le donneur et l'accepteur, comme le montre les composés  $A_{11a}$  [25] et  $A_{11b}$  [26] qui présentent tous deux une bande de transfert de charge intramoléculaire.

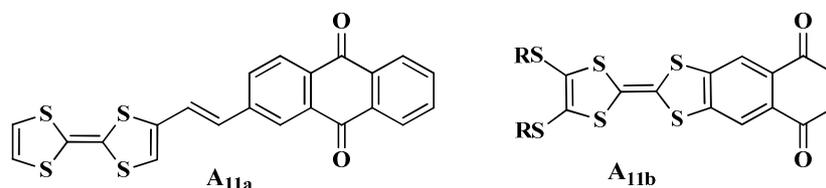


Figure I-12 : Systèmes TTF- $\pi$ -quinone

Le premier système de type A–D–A qui ne comporte pas d'espaceur, incluant TTF–Quinone, et présentant une bande de transfert de charge, a été décrit par Watson [27] et Müllen (composé  $A_{12a-b}$ ) [28].

<sup>24</sup> (a) H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6839–6846. (b) H. Wu, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4271–4274. (c) Wu, H. Zhang, D. Q. Zhu, D. B. *Tetrahedron. Lett.*, **2007**, 48, 8951–8955.

<sup>25</sup> I. Perez, S.-G. Liu, N. Martin, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3796.

<sup>26</sup> N. Gautier, N. Mercier, A. Riou, A. Gorgues, P. Hudhomme, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5997.

<sup>27</sup> W. H. Watson, E. E. Eduok, R. P. Kashyap, M. Krawiek, *Tetrahedron.*, **1993**, 49, 3035.

<sup>28</sup> S. Frenzel, K. Müllen, *Synth. Met.*, **1996**, 175

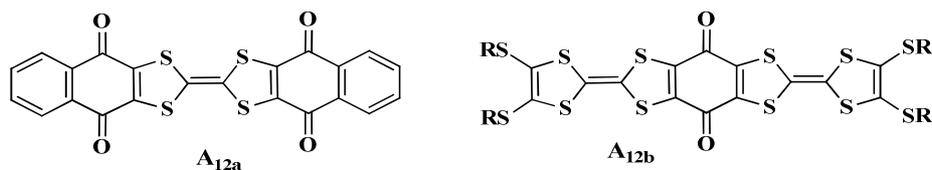


Figure I-13 : Systèmes TTF-quinone

Une dizaine d'années plus tard, P. Hudhomme *et al.* ont décrit la synthèse d'un système fusionné, Quinone-TTF-Quinone (**A13**) [29], caractérisé par la présence d'un radical anion issu d'un transfert de charge entre les quinones.

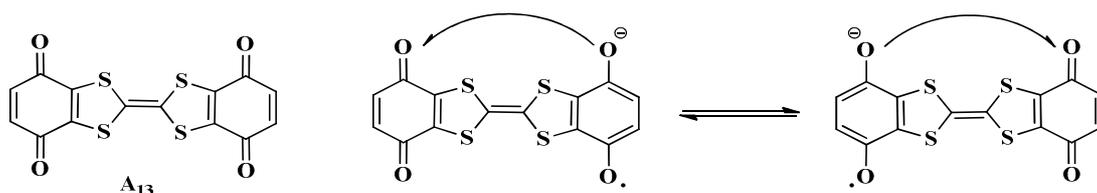
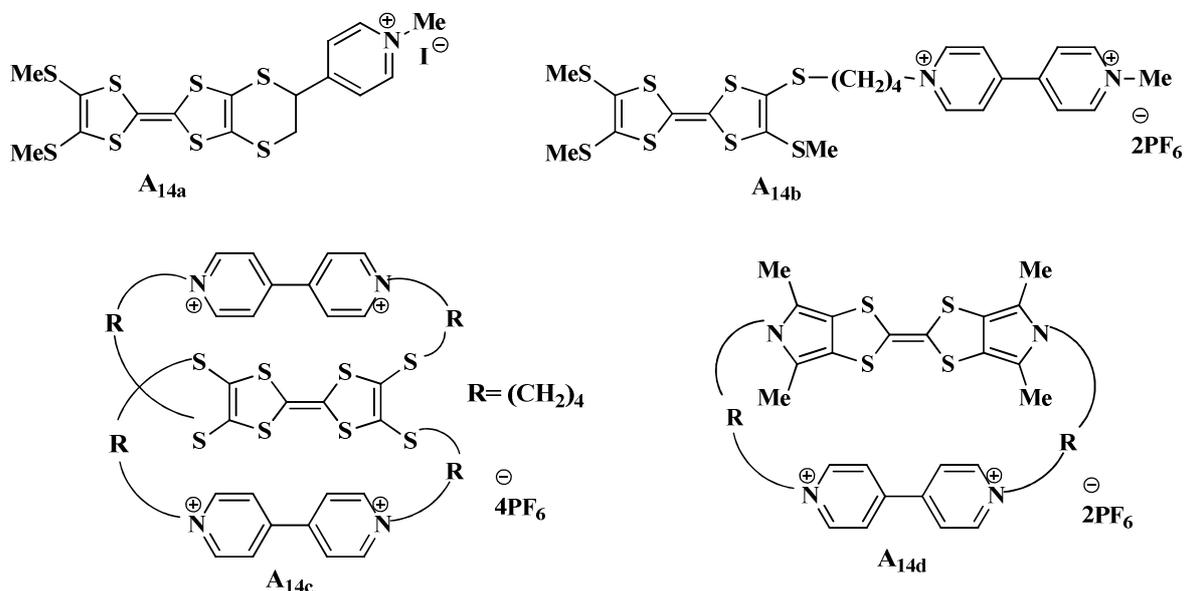


Figure I-14 : Systèmes TTF-quinone fusionnés

### I.6. Accepteur pyridinium et dérivés

Les cations pyridinium et bipyridinium sont de bons accepteurs d'électrons qui ont souvent été associés aux TTF, via des espaceurs de type  $\sigma$ . (Figure I-15).

Figure I-15 : Exemples d'associations TTF-  $\sigma$ -pyridinium

<sup>29</sup> (a) N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, 2765. (b) F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 2164.

Dans le but de provoquer le phénomène de transfert de charge entre ces unités [30], de très nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse de TTF fonctionnalisés par des groupements pyridine [31] ou bipyridine [32], comme l'illustre la liste non exhaustive de références citées en littérature. La figure 1-16 présente quelques dérivés issus de ces études.

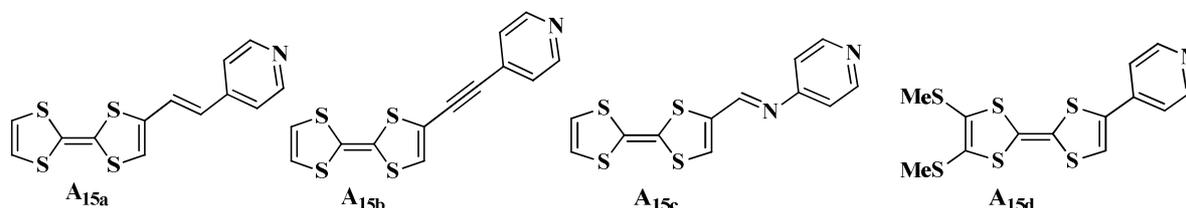


Figure I-16 : Dérivés TTF-pyridine.

La propriété acceptrice des hétérocycles azotés a été mise à profits pour un bon nombre d'applications, comme la détection de métaux et la modulation du transfert de charge en fonction du pH. Le groupe de M. Sallé et bien d'autres auteurs ont montré, via des études de spectroscopie UV-Visible, voltammétrie et RMN du proton [33,34], que la variation dans la réponse électrochimique, des systèmes pyridylés reconnaissant des métaux de transition, dépend de la nature de la conjugaison (Figure I-17).

<sup>30</sup> (a) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. Paz-Tal Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 475. (b) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. Paz-Tal Levi, V. Y. Khodorkovsky, L. M. Shapiro, M. R. Bryce, J. P. Cresswell, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 901. (c) K. B. Simonsen, K. Zong, R. D. Rogers, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 679. (d) C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1679. (e) K. B. Simonsen, N. Thorup, M. P. Cava, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1998**, 901.

<sup>31</sup> (a) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. P.-T. Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce & M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 475. (b) W. Xu, D. Zhang, H. Li & D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245. (c) R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix & P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737. (d) A. J. Moore, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, V. Khodorkovsky, L. Shapiro & A. Shames, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 73. (e) O. P.-T. Levi, J. Y. Becker, A. Ellern & V. Y. Khodorkovsky, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1571. (f) S. X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington & S. Decurtins, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3160. (g) S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C. J. Kleverlaan, J. Becher, A. P. Sorensen, P. Hascoat & N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4461. (h) J.-P. Griffiths, R. J. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vital & J. D. Wallis, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3127. (i) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu & D. Zhu, *Synth. Met.*, **2003**, 132, 249. (j) S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab & J.-M. Fabre, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 560. (k) S. X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans & S. Decurtins, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chim.*, **2003**, 6, 657. (l) A. S. F. Boyd, G. Cooke, F. M. A. Duclairoir & V. M. Rotello, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 303. (m) M. Chahma, X.-S. Wang, A. Van Der Est & M. Pilkington, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2750.

<sup>32</sup> (a) T. Devic, N. Avarvari & P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3696. (b) K. Hervé, S.-X. Liu, O. Cador, S. Golhen, Y. Le Gal, A. Bousseksou, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins & L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3498.

<sup>33</sup> J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Salle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269.

<sup>34</sup> K. Schaumburg, J. M. Lehn, V. Goulle, S. Roth, H. Byrne, S. Hagen, J. Poplawski, K. Brunfeldt, K. Bechgaard, T. Bjornholm, P. Frederiksen, M. Jorgensen, K. Lerstrup, P. Sommer-Larsen, O. Gosinski, J. L. Calais, L. Eriksson, *Nanostructures based on Molecular Materials*, Eds. W. Gopel et C. Ziegler, VCH, Weinheim, **1992**, 153.

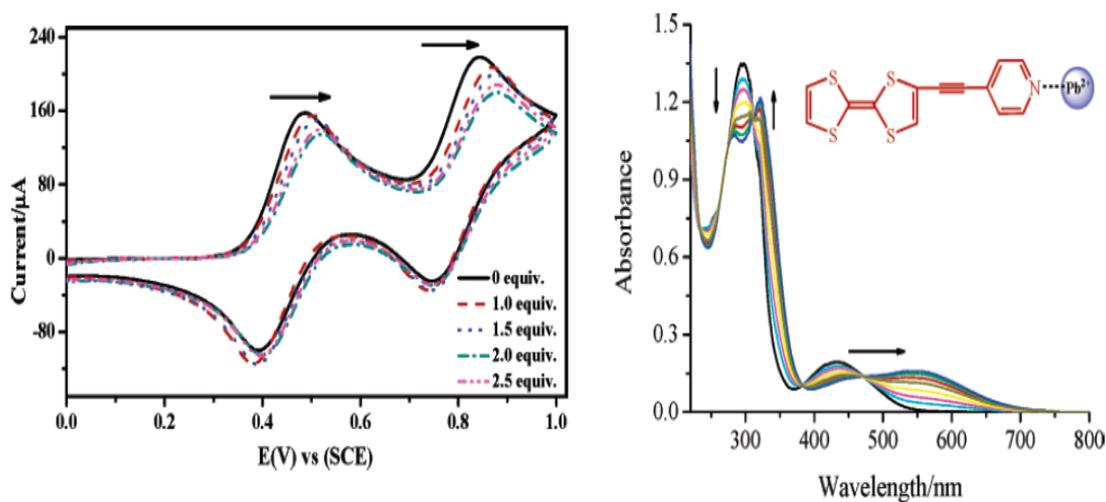
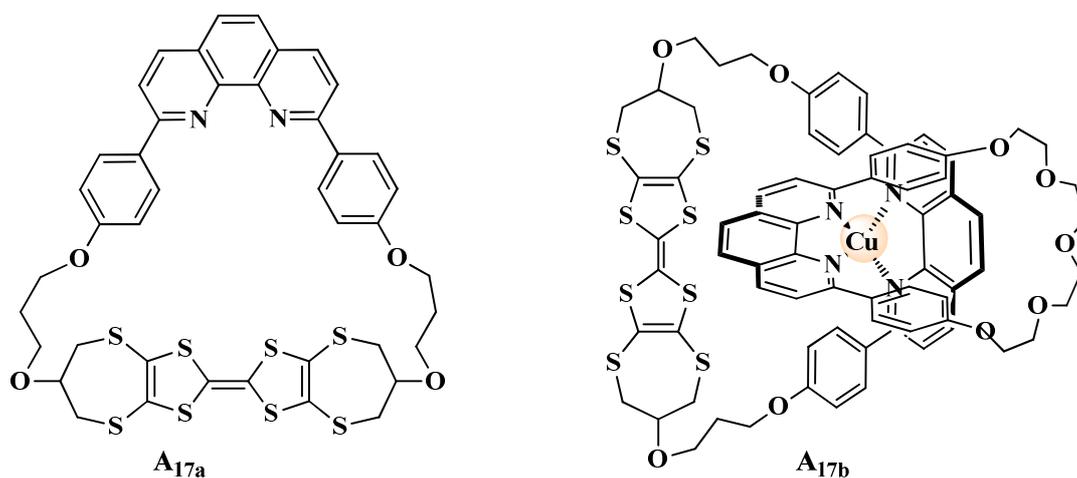


Figure I-17 : dosages par CV et UV-visible de  $Pb^{2+}$  et pyridylethynyl-TTF

### I.7. Les systèmes TTF - 1,10-Phénanthroline

Des travaux sur les complexes de transfert de charge associant le donneur TTF et l'accepteur 1,10-phénanthroline (Phen) ont été décrits [35], mais leur association de manière covalente a fait l'objet de peu de développements. J.-P. Sauvage *et al.* étaient les pionniers dans ce domaine, en synthétisant le système D-A (**A<sub>17a</sub>**) qui a été utilisé comme brique moléculaire principale pour la formation du caténaire **A<sub>17b</sub>** correspondant [36], suivi par les macrocycles **A<sub>18a</sub>** et **A<sub>18b</sub>** utilisés pour la reconnaissance de cations ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$  et  $Ni^{2+}$ ) (Figure I-18) [37].



<sup>35</sup> (a) S.S. Turner, D. Le Pevelen, P. Day, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2739. (b) E. Z. Kurmaev, A. Moewes, S. G. Chiuzbian, L. D. Finkelstein, M. Neumann, S. S. Turner, P. Day, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 235106. (c) F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, S. S. Turner, P. Day, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, 4, 1. (d) S. S. Turner, D. Le Péleven, P. Day, K. Prout, *J. Sol. State Chem.*, **2002**, 168, 573. (e) S. S. Turner, S. G. Carling, P. Day, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, *J. Phys. IV France*, **2004**, 114, 585. (f) S. Wang, P. Day, L. M. Toma, M. Julve, J. D. Wallis, *Inorg. Chim. Act.*, **2006**, 359, 3283.

<sup>36</sup> T. Jorgensen, J. Becher, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 4339.

<sup>37</sup> K. S. Bang, M. B. Nielsen, R. Zubarev, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2000**, 215.

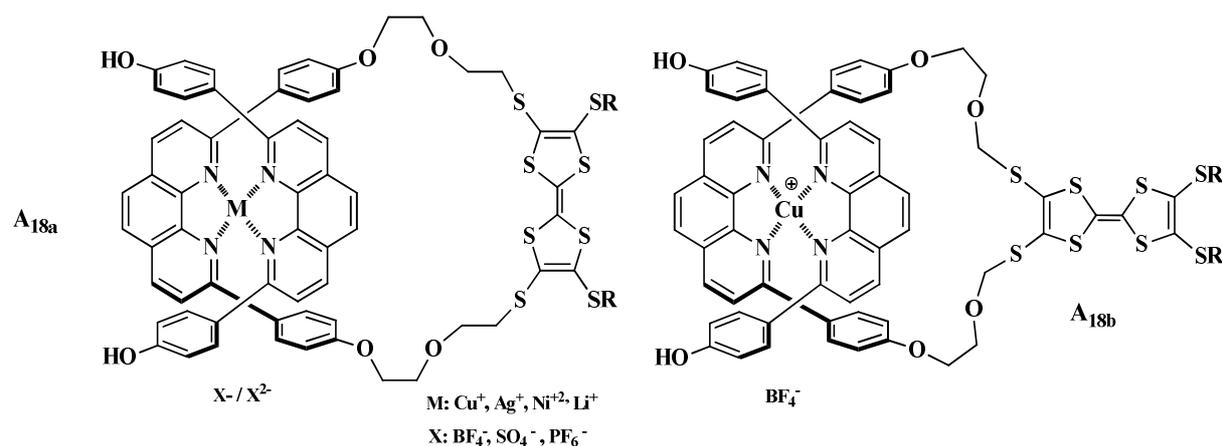


Figure I-18 : TTF associés avec la phénanthroline pour la reconnaissance de cations

Par la suite, S. Decurtins et *al.* ont présenté le premier assemblage fusionné **A18c** associant le donneur TTF et l'accepteur dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phénazine (dppz), unité qui intègre le motif 1,10-phénanthroline (Figure I-19) [38]. En UV-Visible le composé **A18c** présente une bande de transfert de charge intramoléculaire (ICT) et des propriétés de reconnaissances colorimétriques vis-à-vis des cations  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ .

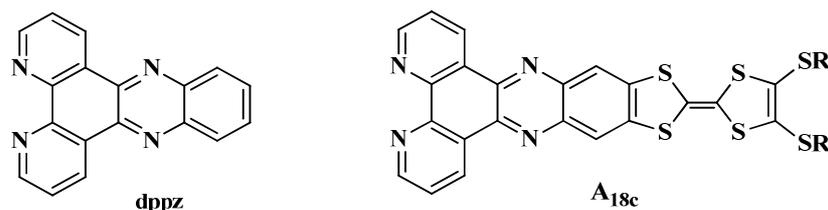


Figure I-19 : Ligand TTF-Phen fusionné **A18c**

Très récemment, les diades D-A dans lesquelles le TTF et la phénanthroline sont séparés par un espaceur, ont été décrites dans les travaux de M. Sallé et *al* [39].

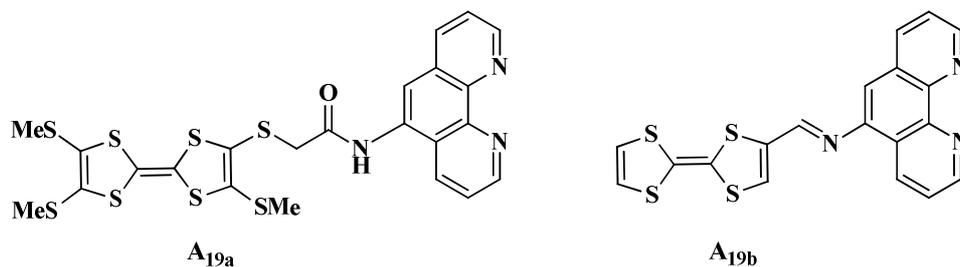


Figure I-20 : Ligand TTF-espaceur-Phen **A19a-b**

<sup>38</sup> C. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggner, A. Neels, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3804.

<sup>39</sup> E. Belhadj, A. El-Ghayoury, M. Mazari, M. Sallé, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 54, 3912-3919.

## I.8. Autres groupements accepteurs

Il faut noter que beaucoup d'autres groupements chimiques ont été utilisés pour faire valoir la modulation de la structure électronique des systèmes donneur-accepteur. On peut citer, entre autres, les chromophores de type diaryl-1,3,4-oxadiazole **A<sub>20a</sub>** [40], les dicyanovinyles **A<sub>20b</sub>** où les aldéhydes **A<sub>20c</sub>**, qui modulent le transfert de charge par la polarité du solvant [41].

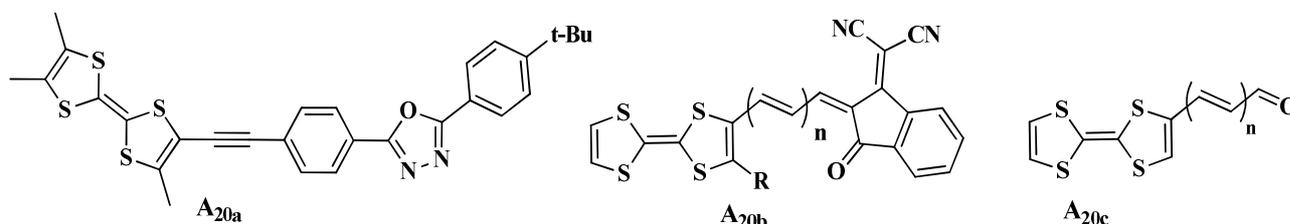


Figure I-21 : TTF associée avec autres groupement accepteurs

## II. Les différentes voies de synthèse de donneurs- $\pi$ dérivés du TTF

Différentes méthodes de création du cœur TTF avec des rendements pouvant atteindre 90 %, ont été rapportées. Fanghaenel et ses collaborateurs ont donné une étude détaillée à ce sujet (Schéma I-1) [42].

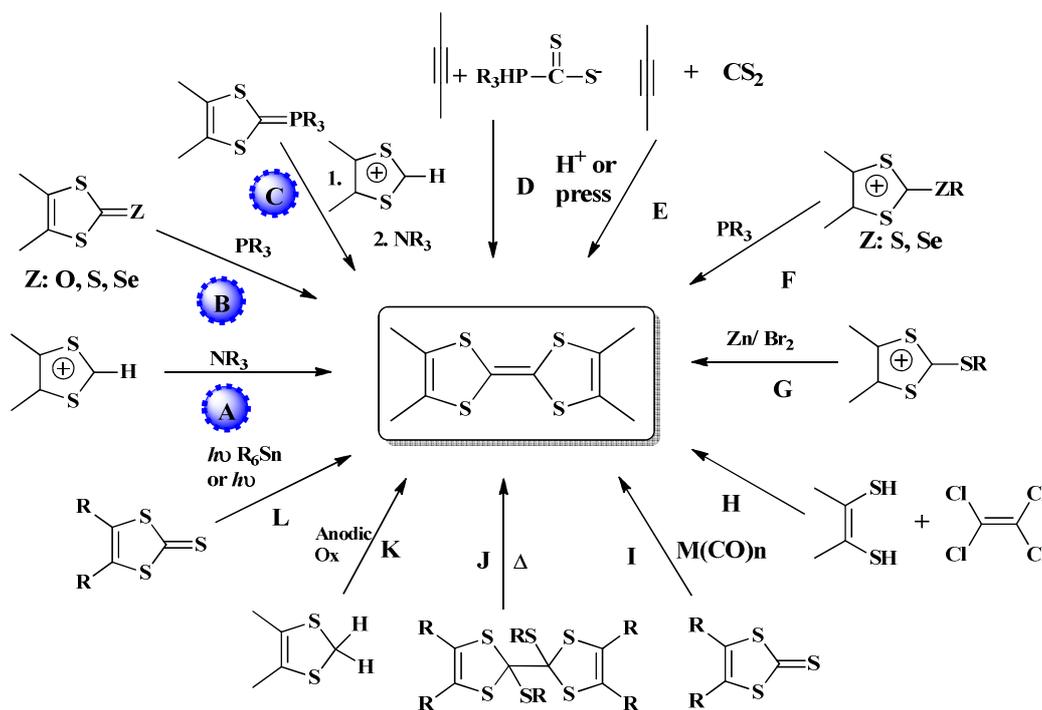


Schéma I-1 : Les différentes voies de synthèse du squelette TTF

<sup>40</sup> C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Chem. Commun.*, **2004**, 578.

<sup>41</sup> S. Nishida, Y. Morita, F. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, N. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7277.

<sup>42</sup> (a) G. Schukat, A.M. Richter, E. Fanghaenel, *Sulfur Rep.*, **1987**, 7, 155. (b) G. Schukat, E. Fanghaenel, *Sulfur Rep.*, **1993**, 14, 245. (c) G. Schukat, E. Fanghaenel, *Sulfur Rep.*, **1995**, 18, 1.

Parmi ces nombreuses approches, **A**, **B**, **C** sont les plus populaires chemins synthétiques du cœur TTF. Les méthodes **A** et **B** sont les plus simples et largement adoptés pour synthétiser le TTF symétrique. En revanche, la méthode **C**, implique un couplage de Wittig catalysé par une base, est couramment utilisé pour la construction des TTF dissymétriquement substitués.

Une fois le squelette de TTF est formé, il peut encore être modifié par un certain nombre de méthodologies bien établies pour créer des TTF fonctionnalisés. Une des méthodes la plus importante implique la lithiation de TTF avec un dérivé organolithié tel que la diisopropylamide de lithium (LDA) à  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , suivie d'une réaction de substitution avec un agent électrophile approprié pour conduire au TTF fonctionnalisé comme l'a proposé D.C. Green [43]. Les différents produits présentés dans le schéma I-2 sont utiles pour la préparation de ligands associant le motif TTF aux différentes unités. À titre d'exemple, les dérivés TTF-aldéhyde sont particulièrement intéressants pour la préparation des systèmes- $\pi$  étendus via des réactions de Wittig, tandis que les TTF alcools et acides peuvent être facilement transformés en dérivés liés à d'autres groupes fonctionnels par l'intermédiaire de réactions d'estérification.

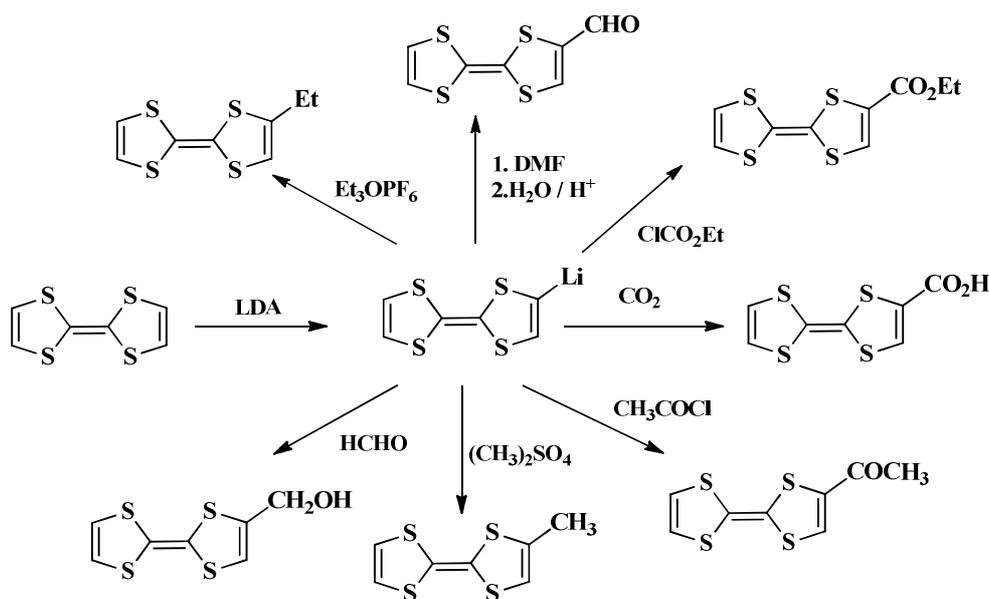


Schéma I-2 : Fonctionnalisation de motif TTF

L'intérêt porté aux nombreuses applications [44] du TTF est lié en amont, aux travaux conséquents réalisés en synthèse organique, qui offrent de nombreuses possibilités de

<sup>43</sup> D. C. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 161.

<sup>44</sup> (a) M-B. Nielsen, C. Lomholt and J. Becher., *Forma.*, **2000**, 15, 233–248. (b) D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu., *Chem. Commun.*, **2009**, 2245–2269. (c) R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press: London **1955**. (d) G. Trippé, E. Levillain, F. Le Derf, A. Gorgues, M. Sallé, J. O. Jeppesen, K. Nielsen and J. Becher, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2461–2464. (e) C. Wang, D. Zhang and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16372–16373. (f) A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, J. Moloney, J. A. K. Howard, M. J. Joyce and S. N. Port, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8269–8276. (g) S. G. Liu, H. Liu, K. Bandyopadhyay, Z. Gao and L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3292–3298. (h) M.

fonctionnalisation du squelette TTF et permettent ainsi l'obtention de systèmes mono- bi-, tri- et tétra- substitués [45].

La synthèse de ligands électroactifs contenant un atome d'azote  $sp^2$ , comme site potentiel de coordination, a été largement décrite dans la littérature. Parmi les hétérocycles greffés sur le cœur TTF on distingue : la pyridine, la bipyridine, la pyrazine, la phénanthroline, etc...

Afin d'accéder aux ligands TTF incorporant une ou plusieurs unités acceptrices et/ou coordinantes, plusieurs approches synthétiques peuvent être envisagées. Tout dépend de la structure du TTF ainsi la nature du fragment accepteur et/ou coordinant.

Les premiers exemples de ligands TTF-pyridines (Schéma I-3) ont été rapportés par Okamoto et *al.*[46] en 1984 qui ont synthétisé **A<sub>21</sub>** par réaction à haute pression du bis-(2-pyridyl)acétylène avec du disulfure de carbone ( $CS_2$ ).

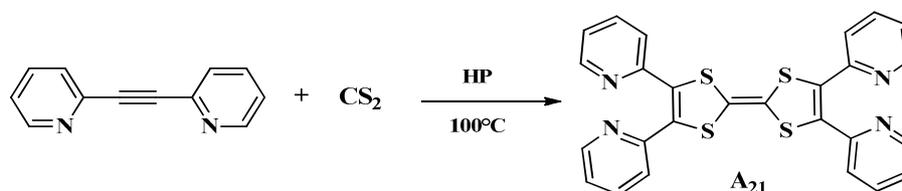


Schéma I-3 : Les ligands TTF-Pyridine **A<sub>21</sub>**

En 1992, Iyoda et *al.* [47] ont synthétisé le TTF-pyridine **A<sub>22</sub>** par une réaction de couplage de Stille entre un trialkylstannyl-TTF et la 2-bromopyridine. Cette méthode, utilisant un couplage carbone-carbone catalysé au palladium, a été très utilisée et a permis de conduire à une grande variété de ligands TTF-pyridines.

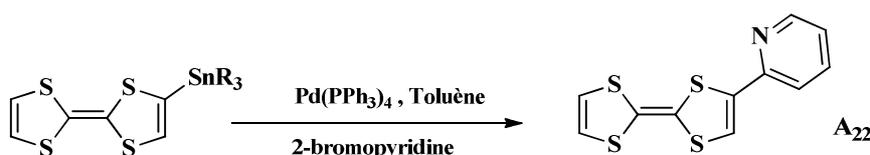


Schéma I-4 : Exemple de monopyridyl- TTF

De nombreuses autres méthodes ont été développées dans la dernière décennie et a permis l'obtention d'une grande variété de ligands où l'unité pyridine est conjuguée à l'unité TTF faisant intervenir des liaisons : éthyléniques, acétyléniques, ou encore des groupements imine, amide ou ester.

Asakawa, H. M. Janssen, E. W. Meijer, D. Pasini, J. F. Stoddart., *European Journal of Organic Chemistry.*, **1998**, 6, 983-986.

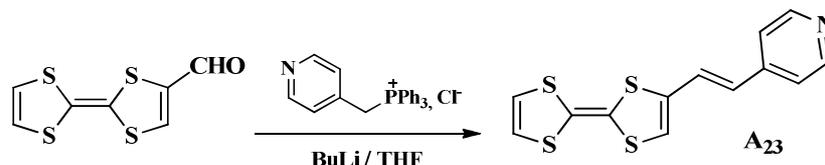
(i) C.A. Christensen, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1998**, 509.

<sup>45</sup> A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5151-5184.

<sup>46</sup> T. Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 2035.

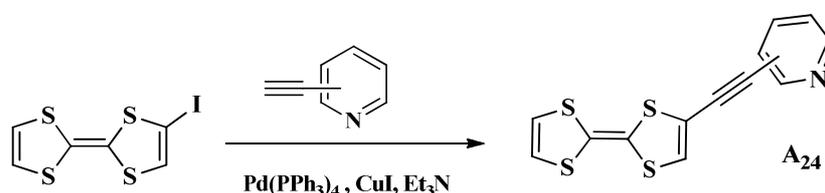
<sup>47</sup> M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 158.

Le premier exemple utilisant un espaceur éthylénique a été décrit en 1999 par Cassoux et *al.*[48]. Il a été obtenu par une réaction de Wittig (*Schéma I-5*).



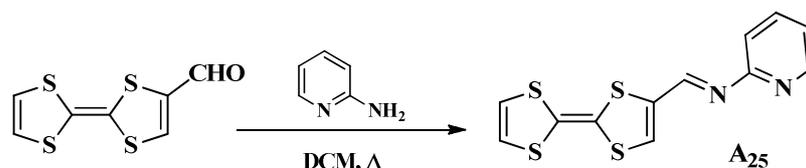
*Schéma I-5 : Exemples de pyridyléthéthenyl-TTF*

Les études menées sur les dérivés acétyléniques **A24**, obtenus par un couplage de Sonogashira, et bien d'autres diades incorporant le N-méthylpyridinium jouant le rôle de l'accepteur, ont permis de conclure que la communication électronique entre le TTF et le motif accepteur est dépendante de la coordination [49].



*Schéma I-6 : Exemples de pyridyléthynyl-TTF*

Comparativement au groupement éthylénique, l'imine est l'espaceur le plus utilisé, actuellement, à cause de son grand pouvoir de coordination avec les métaux. Plusieurs approches de synthèse de ces ligands azotés ont été décrites dans la littérature : citant par exemple une réaction [50] entre le formyl-TTF et le 2-aminopyridine (*Schéma I-7*).



*Schéma I-7 : Exemples de pyridylmethanimine-TTF*

Très récemment, N. Avarvari et *al* [51], ont décrit la synthèse des ligands électroactifs multifonctionnels de type TTF-triazine-dipyridylamines **A26a** et **A26b** (*Schéma I-8*), en utilisant

<sup>48</sup> (a) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3, 737. (b) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1575. (c) N. Benbellat, K. S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen, A. Gouasmia, J.-M. Fabre, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10440-10442.

<sup>49</sup> (a) H. Xue, X.-J. Tang, L. -Z. Wu, L. -P. Zang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9727. (b) R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, G. J. Ashwell, M.A. Amiri, R. Hamilton, *Thin Sol. Films.*, **2002**, 408, 236.

<sup>50</sup> J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, and M. Sallé., *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269-276.

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

un couplage pallado-catalysé de Stille entre le TTF-SnMe<sub>3</sub> et la dichlorotriazine-monodipyridylamine (Cl<sub>2</sub>-tz-dpa) ou la chlorotriazine-bis(dipyridylamine).

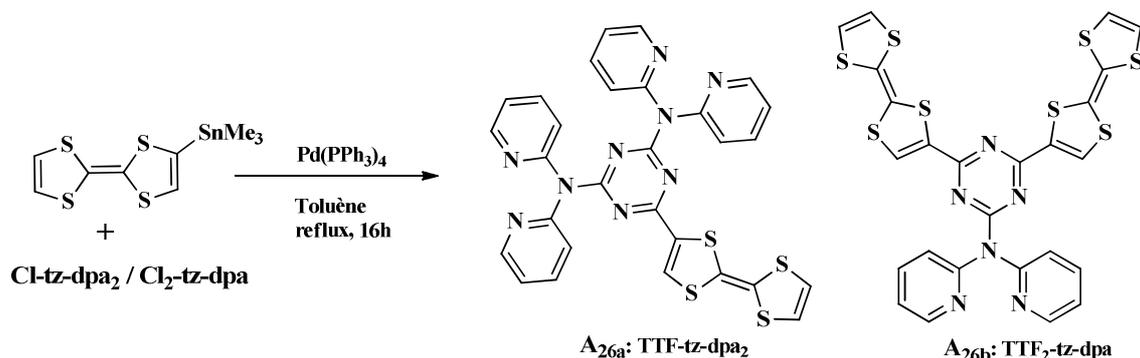


Schéma I-8 : TTF dipyridylamine

La pyridine peut être aussi attachée au cœur TTF à travers d'un groupe espaceur non conjugué. Généralement, la synthèse de ces dérivés est faite soit par couplage croisé, dans le phosphite, de deux moitiés 1,3-dithiole-2-one ou 1,3-dithiole-3-thione, dont au moins une contient une unité pyridine [52], soit par une substitution nucléophile entre un dérivé TTF-thiolate, généré, *in situ* en conditions basiques, à partir de précurseurs protégés, et un dérivé halogéno-alkyle-pyridine [53].

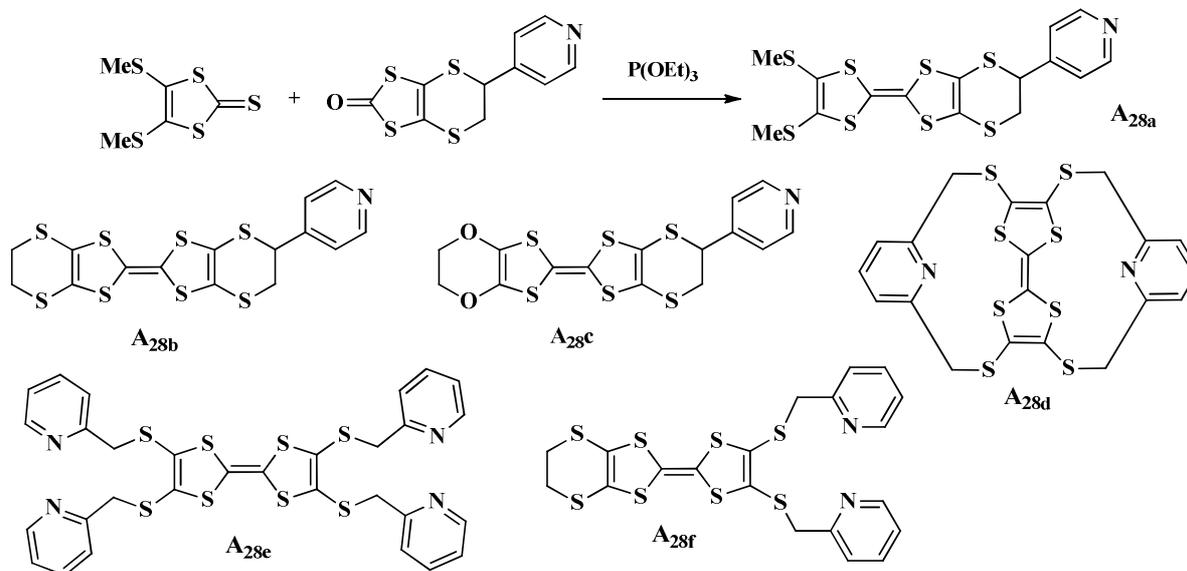


Schéma I-9 : TTF-pyridine via un espaceur non conjugué

<sup>52</sup> (a) W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245. (b) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. P.-T. Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 475. (c) O. P.-T. Levi, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Y. Khodorkovsky, *Tet. Lett.*, **2001**, 42, 1571. (d) J.-P. Griffiths, R. J. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vital, J. D. Wallis, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3127. (e) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *Synth. Met.*, **2003**, 132, 249. (f) K. Hervé, S.-X. Liu, O. Cador, S. Golhen, Y. Le Gal, A. Bousseksou, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3498.

<sup>53</sup> (a) S.-X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington, S. Decurtins, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3160. (b) S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 560. (c) S.-X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie.*, **2003**, 6, 657.

Les groupements amide et ester sont connus par leurs éventuelles liaisons hydrogène. Les premiers exemples de fonctionnalisation du TTF par un groupement amido-pyridine, ont été rapportés par Batail et *al.* en 2004, qui ont synthétisé des dérivés de type EDT-TTF-amidopyridine et amido-2,2'-bipyridine [54], avec des rendements satisfaisants (77%).

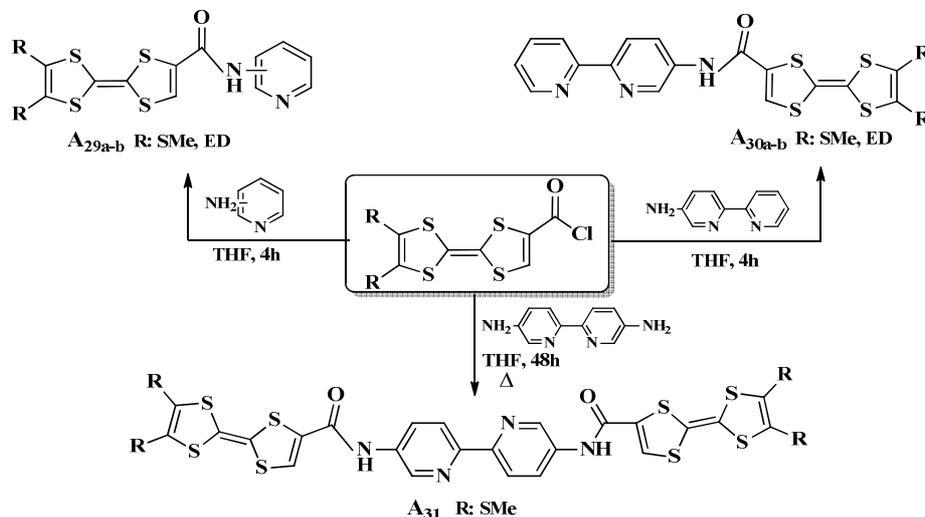


Schéma I-10 : Exemples de TTF-CONH-Py et TTF-CONH-Bipy

Le groupe de D. Zhu et *al.* s'est intéressé à la fonctionnalisation du TTF par un groupement amido-pyridine substitué. Des liaisons hydrogènes, dues au caractère donneur/accepteur des groupements amide et pyridine, ont été observées en solution et en état solide dans des motifs spécifiques [55].

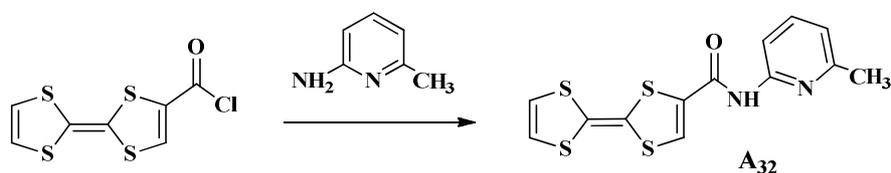


Schéma I-11 : Exemple TTF- amido-pyridine

Quelques années plus tard, L. Ouahab et *al.* ont décrit la synthèse d'un TTF lié avec une pyrimidine via une fonction amide, faisant intervenir une réaction de condensation entre le 4-(chlorocarbonyl) tétrathiafulvalène et la 2-aminopyrimidine-1-oxyde [56].

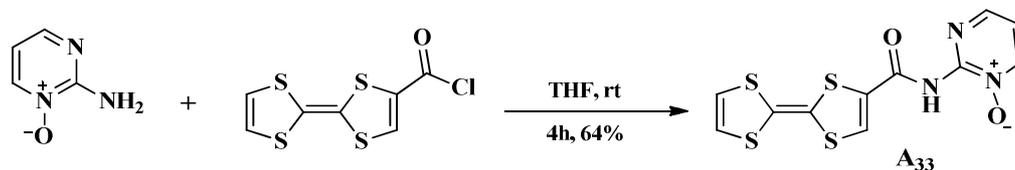


Schéma I-12 : Exemple TTF-pyrimidine

<sup>54</sup> T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *J. Chem. Eur.*, **2004**, 10, 3697.

<sup>55</sup> H. Lu, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2005**, 4777.

<sup>56</sup> Fabrice Pointillart, Yann Le Gal, Stéphane Golhen, Olivier Cadot, and Lahcène Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4631.

Bien que le ligand 2,2'-pyridine soit largement, utilisé pour chélater plusieurs métaux, ils n'existent que très peu d'exemples de dérivés bipyridine TTF rapportés dans la littérature. Leur synthèse passe par la même approche que les dérivés de la pyridine TTF. La bipyridine peut être attachée soit directement au cœur TTF soit à travers un groupe espaceur conjugué ou non conjugué. Decurtins et *al.* [57] ont choisi le couplage de Sonogashira pour greffer la bipyridine sur le motif TTF (Schéma I-13).

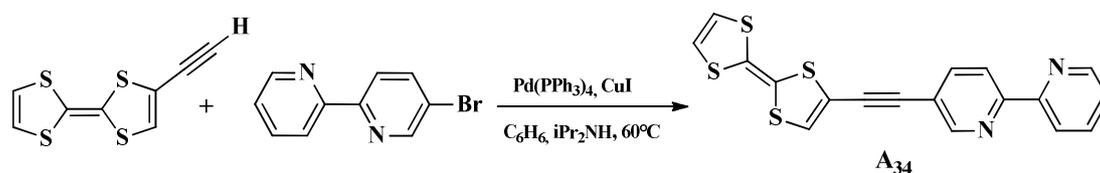


Schéma I-13 : TTF-Bipyridine

### III. Travaux précédents du groupe sur les TTF azotés

Les travaux réalisés avaient pour objectif principal la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques de dérivés de type TTF-ligand aromatique azoté.

Dans le cadre des premières études menées par notre équipe, on peut citer les travaux de S. Bouguessa et *al.* [31j,58], qui a décrit une série de TTF incorporant directement divers ligands pyridine (Figure I-22). Ces ligands conservent les propriétés redox caractéristiques de l'unité TTF avec en général un léger décalage anodique du premier potentiel d'oxydation par rapport au TTF nu. Ceci est en accord avec le caractère attracteur des unités coordinantes conjugués au cœur TTF.

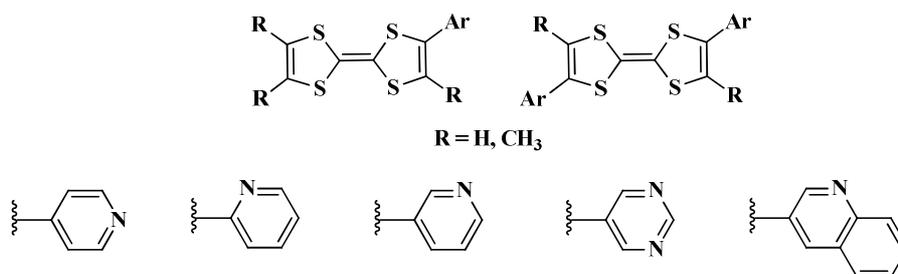


Figure I-22 : Exemples TTF-Ligands aromatique azotés.

Ce travail a été étendu à la préparation des D-A dans lesquels une structure conjuguée est introduite comme lien espaceur entre l'entité donneur (TTF) et le ligand aromatique azoté [59]. Le but de l'insertion d'un tel système  $\pi$  est l'obtention de nouveaux précurseurs plus aérés en dégageant le site azoté de complexation loin de la molécule.

<sup>57</sup> C. Goze, S. -X. Liu, Leiggener, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser, S. Decurtins, *Tetrahedron.*, **2008**, 64, 1345-1350.

<sup>58</sup> S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab and J. M. Fabre, *Tetrahedron Letters.*, **2003**, 44, 9275-9278.

<sup>59</sup> S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, L. Ouahab, S. Golen, J. Fabre, *Synthetic métals.*, **2010**, 160, 361-367.

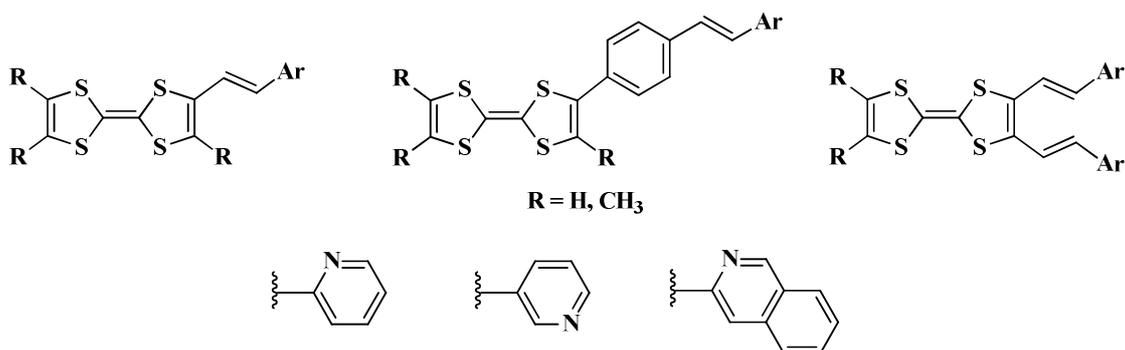


Figure I-23 : Exemples TTF- $\pi$ -ligands aromatiques azotés

Les travaux menés par N. Benbellat [48b, 58] ont permis le développement de deux types de ligands dérivés de TTF, ciblant l'élaboration des complexes de coordination et l'étude de leurs propriétés magnétiques.

- **Type I** : l'accepteur (Pyridine) est lié avec l'unité TTF via un pont saturé [60]

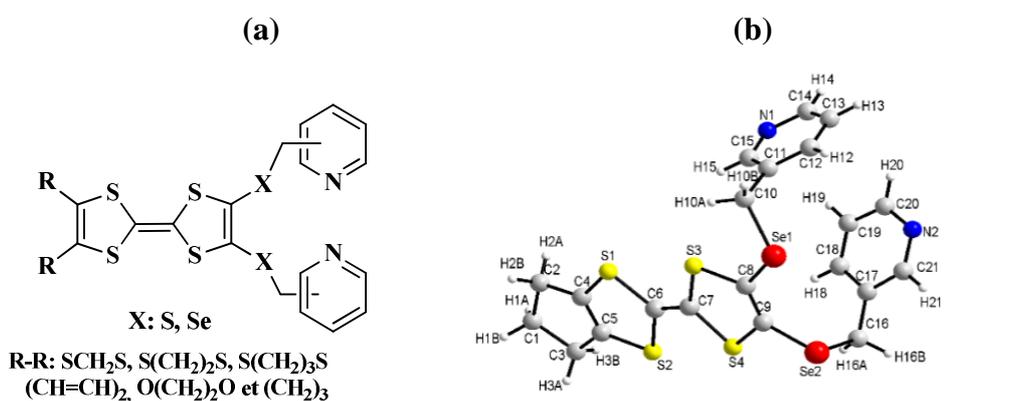


Figure I-24 : (a) Exemples de ligands bispyridines

(b) Structure RX de 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylène-tétrathiafulvalène

- **Type II** : le motif TTF et la pyridine sont liés via un pont insaturé [47c].

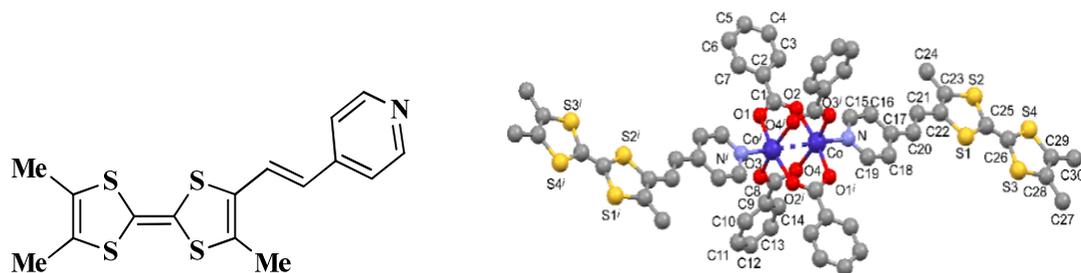


Figure I-25 : Structure de TriMeTTF-CH=CH-py et structure RX du complexe de Cobalt

<sup>60</sup> (a) N.Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. B. Gouasmia, L.Ouahab, J. M. Fabre, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4237-4241. (b) N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, *Synth. Metals*, **2012**, 162, 1789-1797.

## ✓ Objectifs du travail

Comme on vient de le voir, les exemples présentés précédemment démontrent l'importance des systèmes moléculaires Donneur-Accepteur à base de l'unité TTF. Compte tenu de l'intérêt des travaux réalisés antérieurement au laboratoire, associant le TTF aux différents ligands aromatiques azotés, nous nous sommes orientés vers la conception de nouvelles diades incorporant le motif TTF à des systèmes accepteurs. Pour atteindre cet objectif deux types de molécules cibles ont été envisagées :

### ➤ Famille I : Accepteur– $\pi$ –TTF– $\pi$ –Accepteur

Cette famille de molécule implique des mono-TTF doublement greffés à des ligands aromatiques via un lien espaceur conjugué.

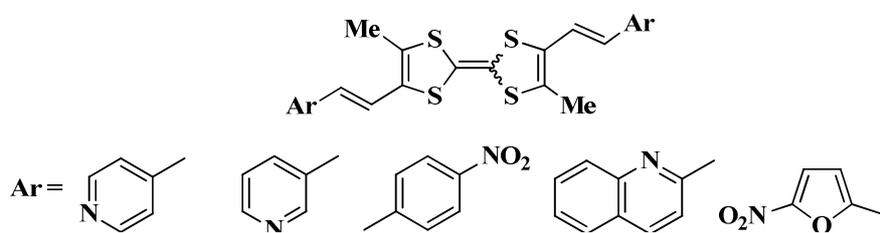


Figure I-26 : Famille I de molécules cibles

### ➤ Famille II : Donneur–espaceur–2,4-dinitrophénylhydrazone

Cette série de molécules concerne une nouvelle classe de récepteurs moléculaires dans lesquels le donneur TTF est associé à l'accepteur (2,4-dinitrophényle) via une jonction hydrazone.

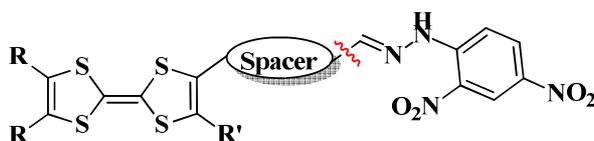


Figure I-27 : Famille II de molécules cibles

## IV. Synthèse de nouvelles diades

### IV.1. Famille I : Accepteur– $\pi$ –TTF– $\pi$ –Accepteur

Cette série est composée de molécules qui contiennent respectivement le groupe pyridino, nitrophénylo, quinoléino et nitrofurylo comme substituants fixés sur le noyau TTF diméthylés via un espaceur insaturé.

Le choix de la pyridine en position **3** et **4** est guidé par l'orientation du site de coordination. La présence du groupe nitro, fortement électro attracteur, augmente le caractère accepteur de plus, le nitro peut être ensuite converti en divers groupes fonctionnels par des transformations simples. Or sa présence conduit à une atténuation du pouvoir donneur du groupe pyridine qui pourrait moduler le phénomène de transfert électronique sur le plan de la conductivité des sels résultants. La molécule qui porte un groupe quinoléine fixe en remplacement de la pyridine semblait elle aussi intéressante. Elle permettrait de voir comment l'allongement de la planéité du cycle et l'apport supplémentaire d'électrons via les deux noyaux aromatiques pourraient influencer les propriétés des matériaux correspondants. La présence d'un hétérocycle oxygéné « furyl » pourrait en particulier avec sa structure plane et son chalcogène, jouer un rôle fondamental dans la planéité et la rigidité du système résultant.

Enfin, il faut noter que l'introduction d'un espaceur insaturé pouvait induire :

1. Un éloignement de la partie TTF électroactive de l'entité azotée, ce qui peut limiter la gêne stérique autour du ligand et ainsi faciliter sa complexation avec un métal.
2. Une extension de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule, ce qui doit conférer une rigidité capable de limiter le désordre dans les sels solides visés et peut, aussi, minimiser les répulsions coulombiennes intrasite dans les matériaux obtenus.

#### IV.1.1. Rétrosynthèse des molécules cibles

L'analyse rétrosynthétique de ces molécules cibles, fait apparaître comme voie de synthèse possible une double condensation de Wittig. Une telle réaction peut être réalisée entre le sel de phosphonium du ligand aromatique adéquat et la fonction aldéhyde introduite sur l'unité TTF.

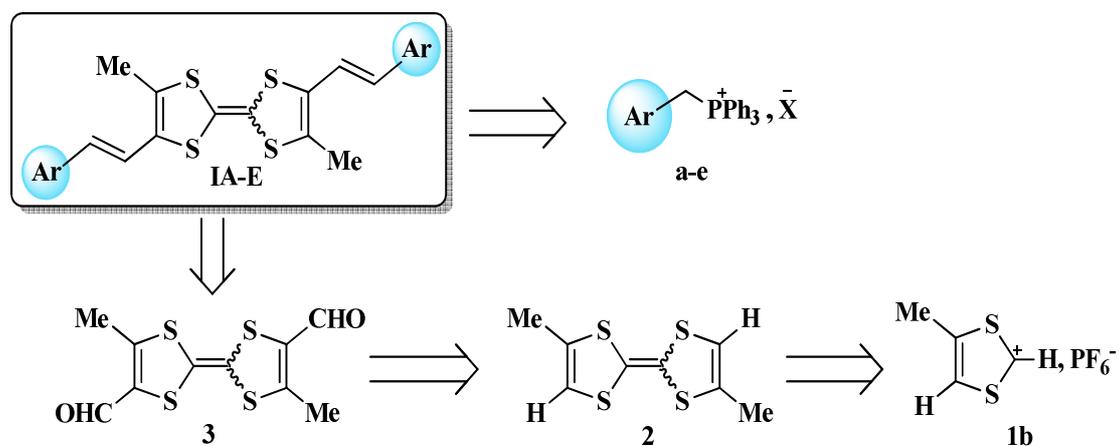


Schéma I-14 : Schéma rétrosynthétique des molécules cibles

La mise en œuvre de ces synthèses, nécessite la préparation des molécules suivantes :

- Le diméthyl TTF bis carboxaldéhyde **3**
- Les sels de triphénylphosphonium à ligands aromatiques **a-e**.

➤ *Synthèse de diméthyl TTF bis-carboxaldéhyde*

Comme le montre le schéma ci-dessous, la préparation du diméthyl TTF bis-carboxaldéhyde **3** est réalisée en trois étapes à partir du sel de dithiolium **1**. Ce dernier a été synthétisé en plusieurs étapes [61] selon la séquence réactionnelle suivante :

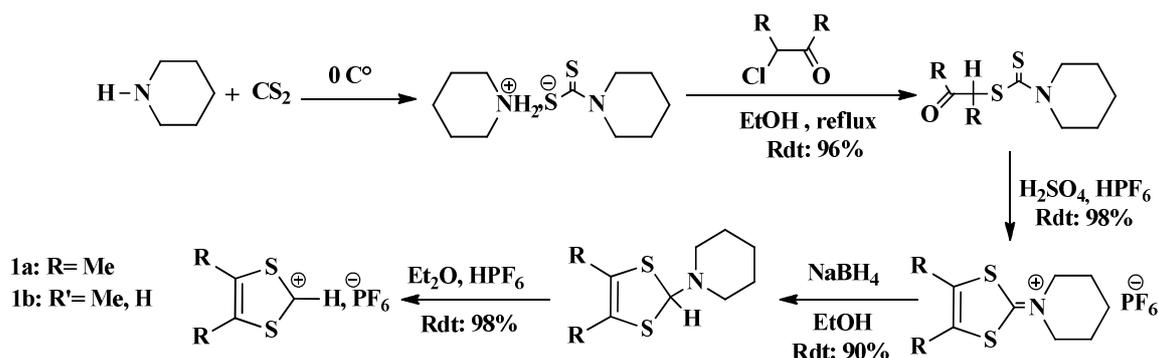


Schéma I-15 : Synthèse de sels de dithiolium

Ensuite, l'auto condensation de l'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium a été réalisée, dans l'acétonitrile, en présence d'une base, pour générer le diméthyltétrathiafulvalène (DMTTF) **2** sous forme d'un mélange d'isomère cis/trans [62] avec un rendement de l'ordre de 57%.

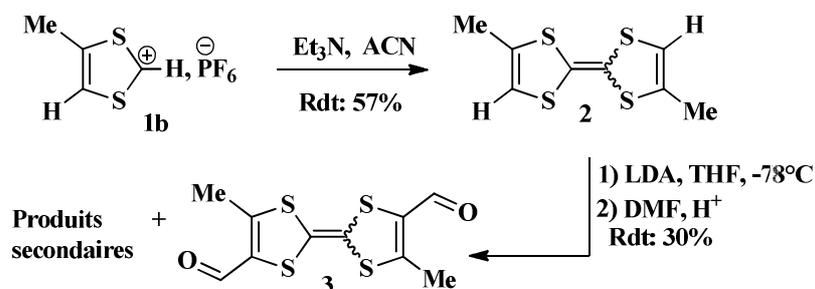


Schéma I-16 : Synthèse de diméthyl TTF bis-carboxaldéhyde **3**

Les plusieurs essais infructueux de lithiation et formylation du DMTTF, nous a contraints à changer la nature de la base (*n*BuLi, LDA) et celle de l'agent formylant (N-méthylformanilide, DMF) [63], ainsi que le nombre d'équivalents des deux réactants. Cette optimisation nous a permis, enfin, d'isoler le diméthyl TTF bis-carboxaldéhyde **3** avec un

<sup>61</sup> H. Mora, J. M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1992**, 101, 137.

<sup>62</sup> (a) H. Prinzbach, H. Berger, A. Luttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, 4, 5, 435. (b) F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R.S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 4, 768-770.

<sup>63</sup> S. Bekhta, Thèse de Doctorat, Université de USTHB, janvier **2011**.

rendement modeste de 30%, après élimination de faibles quantités de dérivé mono-aldéhyde et de produit de départ.

➤ *Synthèse de sels de triphénylphosphonium à ligands aromatiques*

Les différents sels de triphénylphosphonium, ont été synthétisés à partir des halogénures d'alkyle, en adaptant les procédures citées en littérature [64].

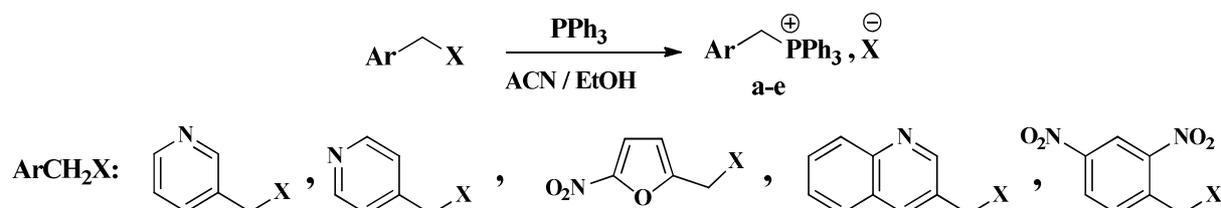


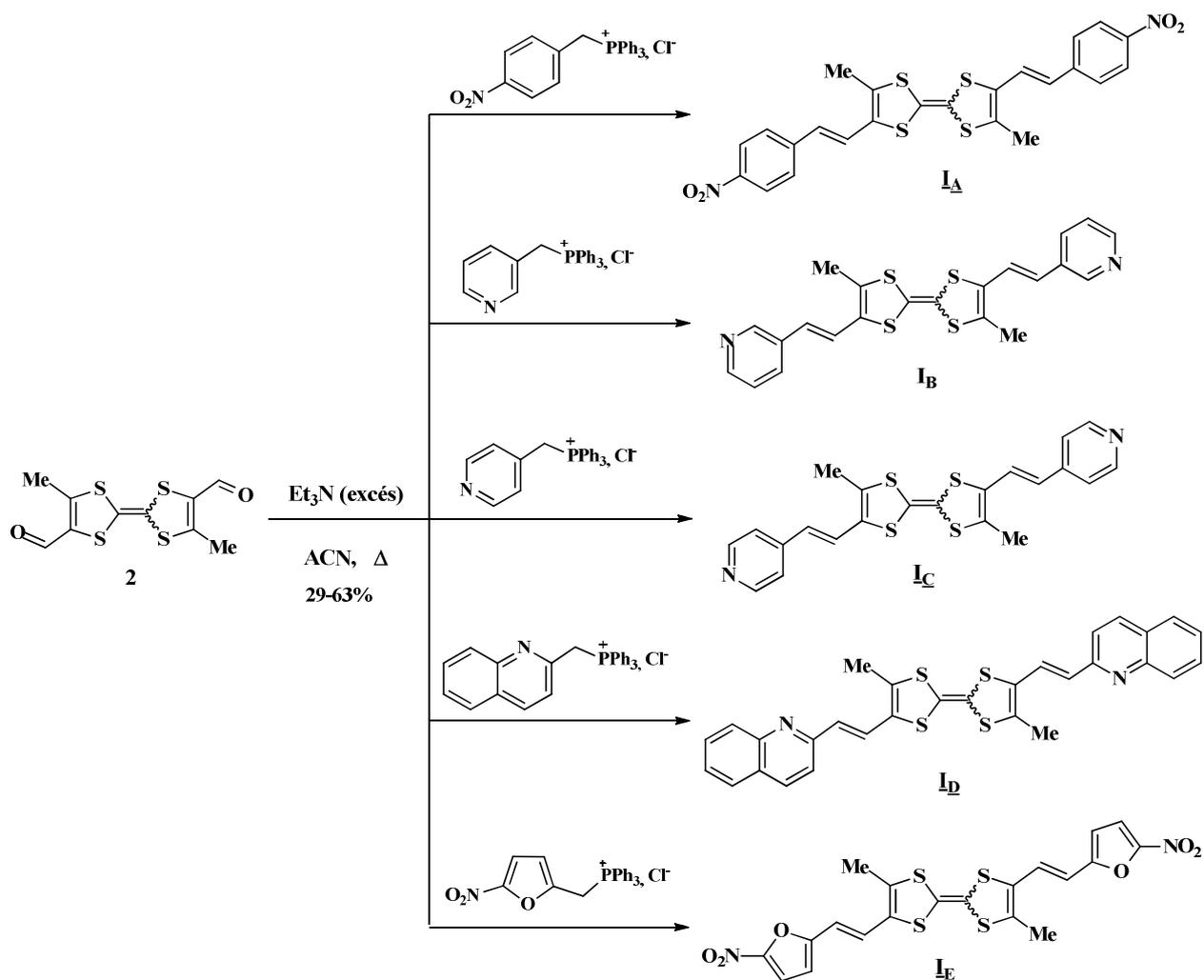
Schéma I-17 : Synthèse de sels de phosphonium

Le halogénométhyl-ligand aromatique est transformé en sel de phosphonium par action de la triphénylphosphine dans un mélange : acétonitrile/éthanol. Les sels de phosphonium **a-e** ont été isolés par filtration avec de rendements allant de 50 à 96%.

#### IV.1.2. Synthèse des molécules de Type I : Accepteur–π–TTF–π–Accepteur

L'accès à nos molécules cibles consiste à former une double liaison (C=C), entre le ligand aromatique et l'unité DM-TTF. Pour cela, nous avons suivi, les conditions proposées dans la littérature [57].

<sup>64</sup> (a) B.R. Baker, M.H. Doll, *J. Med. Chem.*, **1971**, 14, 793. (b) G. Doria, C. Passarotti, R. Sala, R. Magrini, P. Sberze, M. Tibolla, R. Ceserani, R. Castello, *Il Farmaco. Ed. Sc.*, **1986**. Vol 41. fasc.6. 417-428.

Schéma I-18 : Synthèse de nouvelles diades  $I_{A-E}$ 

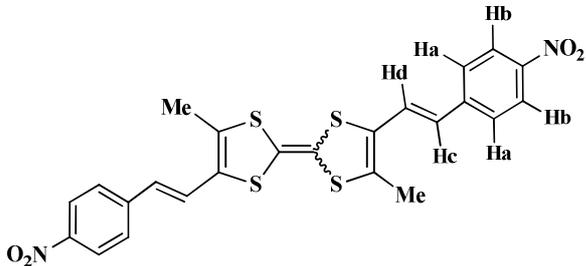
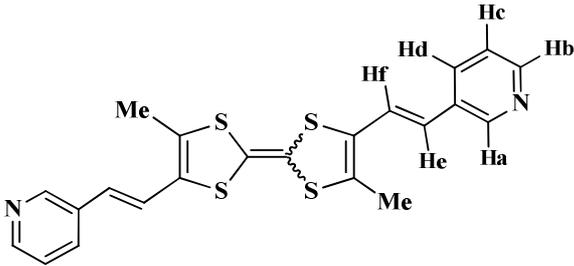
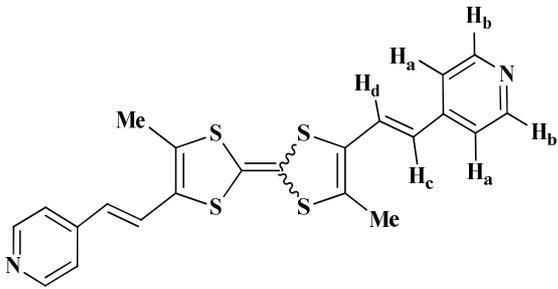
Comme le montre le schéma précédent, nous avons réalisé une double condensation de Wittig à partir de deux équivalents de sel de triphénylphosphonium (**a-e**) et un équivalent de diméthyl TTF bis-carboxaldéhyde **3**, en présence d'un large excès de la triéthylamine.

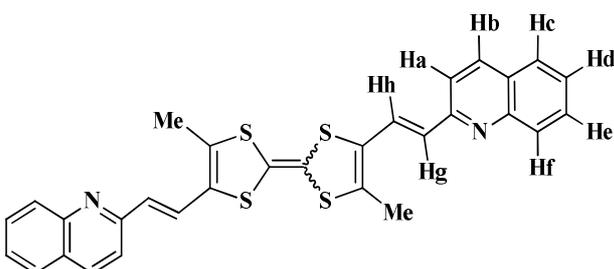
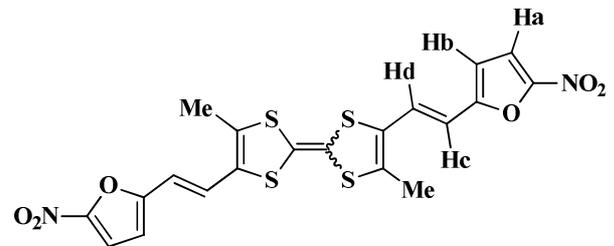
Après 24 heures de reflux, l'analyse par CCM du brut réactionnel, indique la présence d'une nouvelle tache correspond au produit désiré. Dans la plus part des cas le produit attendu précipite dans le milieu réactionnel et peut être facilement isolé par filtration, sauf pour le composé **I<sub>A</sub>**, qui a été obtenu après une purification par chromatographie liquide. Ces nouveaux produits ont été isolés sous forme de solides stables à l'air avec des rendements allons de 29 à 63%.

#### IV.1.3. Caractérisations

L'identité de ces nouvelles molécules a été confirmée par les différentes techniques d'analyse. L'ensemble de ces caractéristiques est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Caractéristiques spectrales des différents ligands préparés

 <p><b>I<sub>A</sub></b> : C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Rdt : 63%</p>	<b>Pf °C</b>	220
	<b>HRMS</b>	Cal : 526.0144 found : 526.0147
	<b>IR ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3080, 2919, 1611, 1585, 1508, 1436, 1376, 1300, 856, 790.
	<b>RMN<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm)</b>	2.25 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6.86 (d, 2H, J = 15.4 Hz, CH <sub>d</sub> = CH), 7.29 (d, 2H, J = 15.4 Hz, CH = CH <sub>c</sub> ) 7.56 (d, 4H, J = 8.8 Hz Ar H <sub>a</sub> ), 8.14 (d, 4H, J = 8.8 Hz Ar H <sub>b</sub> )
 <p><b>I<sub>B</sub></b> : C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Rdt : 52%</p>	<b>Pf °C</b>	270
	<b>HRMS</b>	Cal : 438.0348 found : 438.0349
	<b>IR ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3075, 2921, 1617, 1548, 1465, 1436, 1368, 890, 770.
	<b>RMN<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm)</b>	2.19 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6.89 (d, 2H, J = 15,2 Hz, CH <sub>f</sub> = CH), 7.31 (d, 2H, J = 15,2 Hz, CH = CH <sub>e</sub> ), 7.4 (dd, 2H, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.6 Hz, H <sub>d</sub> pyridine), 7.7 (t, 2H, J = 8.4 Hz, H <sub>c</sub> pyridine), 8.47 (dd, 2H, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.6 Hz, H <sub>b</sub> pyridine), 8.63 (d, 2H, H <sub>a</sub> pyridine)
 <p><b>I<sub>C</sub></b> : C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Rdt : 29%</p>	<b>Pf °C</b>	270
	<b>HRMS</b>	Cal : 438.0348 found : 438.0349
	<b>IR ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3075, 2961, 1594, 1560, 1493, 1436, 1377, 850, 795.
	<b>RMN<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm)</b>	2.25 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6.5 (d, 2H, J = 15.7 Hz, CH <sub>d</sub> = CH), 7.12 (d, 2H, J = 15.7 Hz, CH = CH <sub>c</sub> ), 7.29 (d, 4H, J = 4.81 Hz, H <sub>b</sub> pyridine), 8.57 (d, 4H, J = 4.81 Hz, H <sub>a</sub> pyridine)

 <p><b>Id</b> : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> <b>Rdt</b> : 45%</p>	<b>Pf °C</b>	270
	<b>HRMS</b>	Cal : 538.0647 found : 538.0673
	<b>IR ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3080, 2917, 1588, 1547, 1483, 1437, 1483, 1374, 850, 795, 770, 735.
	<b>RMN<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm)</b>	2.05 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6.62 (d, 2H, J= 15,3 Hz, CH <sub>h</sub> = CH), 7.10 (d, 2H, J= 15.3 Hz, CH = CH <sub>g</sub> ), 7.4 to 7.6 (m, 4H, Ar), 7.76 (d, 2H, J= 8,6 Hz, H <sub>b</sub> pyridine), 7.83 (d, 2H, J= 8,6 Hz H <sub>a</sub> Pyridine).
 <p><b>Ie</b> : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> <b>Rdt</b> : 35%</p>	<b>Pf °C</b>	260
	<b>FAB<sup>+</sup></b>	Cal : 506.59 found : 506.60
	<b>IR ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3080, 2928, 1611, 1534, 1503, 1436, 1378, 1342, 1247.
	<b>RMN<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm)</b>	2.2 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6.65 (d, 2H, J= 15.4, CH <sub>d</sub> = CH), 7.21 (d, 2H, J= 15.4, CH = CH <sub>c</sub> ), 7.38 (d, 2H, J= 3.8 Hz H <sub>b</sub> furyl), 8.25 (d, 2H, J= 3.8 Hz, H <sub>a</sub> furyl)

### a) Spectroscopie UV/visible

Une méthode d'analyse de choix pour les systèmes donneur-accepteur est la spectroscopie UV/vis. Ces composés présentent souvent une forte coloration due aux phénomènes de transfert de charge caractérisée par la présence de large bande d'absorption. Pour mettre en évidence ces exaltations, des mesures ont été faites sur nos composés en solution dans le dichlorométhane à température ambiante.

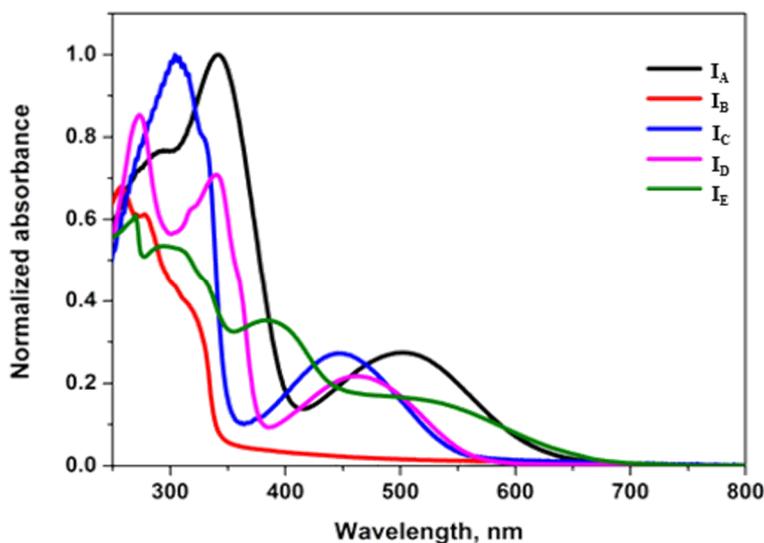


Figure I-28 : Spectres UV-Visible des  $I_{A-E}$  ( $2.5 \times 10^{-5} M$ ) DCM) mesurés à  $T_{amb}$

L'ensemble de diades  $I_{A-E}$  absorbent presque dans toute la région de l'ultraviolet et le visible ( $\lambda \sim 250-600$  nm). On identifie, deux bandes d'absorption l'une intense vers les hautes énergies ( $\lambda \sim 270-338$  nm) caractéristique du noyau TTF, et l'autre à plus faible énergie, dans la région  $\lambda \sim 400-600$  nm. Cette dernière correspond à un transfert de charge intramoléculaire (ICT) de la HOMO du donneur TTF vers la LUMO de l'accepteur ce qui explique la couleur sombre de ces diades. Il est évident que, les deux substituants  $p-O_2N-C_6H_4-$  et  $O_2N-furyl-$  respectivement dans les composés  $I_A$  ( $\lambda_{max} = 504$  nm) et  $I_E$  ( $\lambda_{max} = 520$  nm), agissent comme des accepteurs les plus forts, donnant naissance, ainsi, aux bandes de transfert de charge intramoléculaire (ICT) de plus basse d'énergie. Ce résultat corrobore avec les données de la littérature pour un TTF vinylé nitré [65]. En revanche, on constate un décalage vers le rouge de la bande de ICT, pour les deux isomères  $I_B$  et  $I_C$  contenant respectivement les cycles 3-pyridine et 4-pyridine comme groupes accepteurs d'électrons. Un tel comportement a déjà été observé pour les composés à base EDO-TTF substitués par des méta-pyridines et para-pyridines [66] ainsi qu'avec les dérivés tétrapyrindyl-TTF [67]. Dans le cas du composé à base de quinoléine  $I_D$ , un léger décalage bathochrome (10 nm) est observé, indiquant que l'unité quinoléine possède un caractère accepteur d'électrons plus fort que l'unité pyridine.

<sup>65</sup> M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A.K. Howard, I. Ledoux-Rak, M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 1927-1937

<sup>66</sup> X. Xiao, G. Wang, L. Shen, J. Fang, Haoqi Gao, *Synthetic Metals*, **2012**, 900-903.

<sup>67</sup> V. Vajpayee, S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, B. V. Popp, A. Garci, B. Therrien, M. Sallé, *Organometallics*, **2014**, dx.doi.org/10.1021/om401142j.

### b) Propriétés électrochimiques

Afin de contrôler les propriétés électrochimiques de nos diades **I<sub>A-E</sub>**, des études de voltammétrie cyclique ont été effectuées, avec une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>, dans le dichlorométhane et en présence de sel de fond d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>) (10<sup>-1</sup> M) comme électrolyte support.

Les voltampérogrammes ont montré une parfaite réversibilité caractérisée par la présence de deux vagues d'oxydation à un électron, habituellement rencontrés pour des dérivés TTF, qui correspondent à la formation successive des cations radicaux stables de type TTF<sup>•+</sup> et TTF<sup>2+</sup> (Figure I-29).

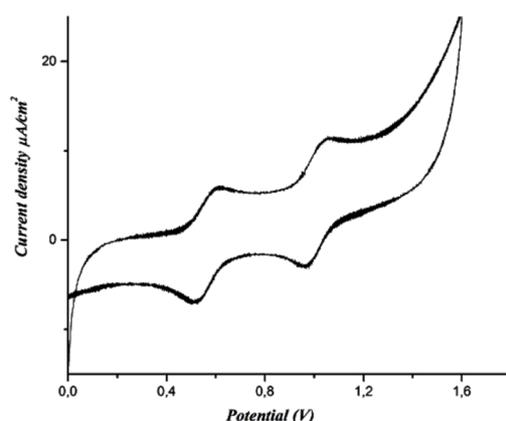


Figure I-29 : Voltammétrie cyclique de **I<sub>C</sub>** ( $C = 10^{-3}M$ , DCM,  $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $Bu_4NPF_6$  (0.1M) V vs ECS, Pt)

Les mesures des potentiels correspondants sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I-2 : Valeurs des potentiels d'oxydation des composés **I<sub>A-E</sub>**

Composé	E <sup>1</sup> <sub>ox</sub> (mV)	E <sup>2</sup> <sub>ox</sub> (mV)	ΔE <sub>ox</sub>
<b>DMTTF</b>	392	730	338
<b>I<sub>A</sub></b>	604	1040	436
<b>I<sub>B</sub></b>	492	1021	529
<b>I<sub>C</sub></b>	583	1049	466
<b>I<sub>D</sub></b>	492	1132	640
<b>I<sub>E</sub></b>	500	1095	595
<b>TTF</b>	430	770	340

Il est connu que les substituants électrodonneurs de type méthyle agissent, d'une manière significative, sur les valeurs des potentiels d'oxydation de l'espèce électroactive. Mais

l'insertion d'un lien conjugué sur le noyau TTF peut, en revanche, moduler ces derniers. Toutefois, la comparaison des valeurs des potentiels d'oxydation de la majorité de nos diades avec le DMTTF, montre que ces molécules s'oxydent à des potentiels plus élevés ( $E_{\text{ox}}^1 = 492\text{--}604$  mV) que le DMTTF ( $E_{\text{ox}}^1 = 392$  mV), cela est dû à l'effet électroattracteur des ligands accepteurs insérés sur le DMTTF, qui appauvrissent le noyau du TTF. D'un autre côté, la présence des groupements nitro dans les composés **I<sub>A</sub>** et **I<sub>E</sub>** provoque un déplacement positif du premier potentiel d'oxydation ( $E_{\text{ox}}^1 = 604, 500$  mV respectivement). De plus, le composé **I<sub>C</sub>** ( $E_{\text{ox}}^1 = 583$  mV) semble être difficilement oxydable que le composé **I<sub>B</sub>** ( $E_{\text{ox}}^1 = 492$  mV), cela est dû à la position de l'atome d'azote dans le noyau pyridine.

On remarque également que la différence des potentiels d'oxydation ( $E^{\text{2ox}} - E^{\text{1ox}}$ ) dans ces composés à système  $\pi$  étendu, est supérieure à celle du TTF référence de 96 à 300 mV, ce qui est généralement interprété comme un signe de stabilisation de l'espèce cation radical de ces donneurs suite à la délocalisation de la charge.

### c) *Calculs théoriques*

Afin de déterminer, d'une part, la nature des transitions correspondant aux bandes d'absorption observées en UV-vis, et d'autre part de mieux comprendre les propriétés électroniques des différents ligands synthétisés, des calculs théoriques du type DFT ont été effectués par le Pr. Pierre Frère (laboratoire MOLTECH-Anjou) sur les cinq ligands. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la fonctionnelle hybride Becke3LYP (B3LYP) et les bases atomiques 6-31G (d, p) ont été appliquées [68].

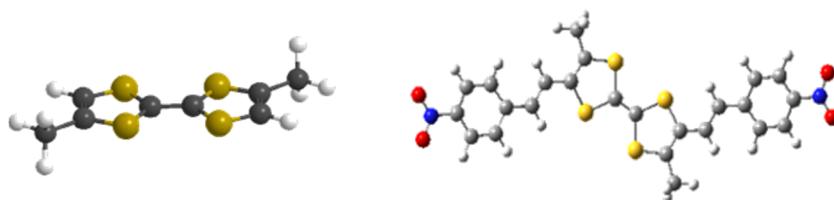
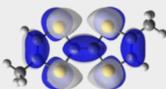
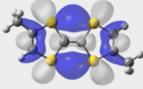
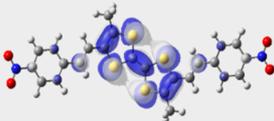
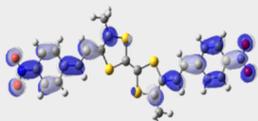
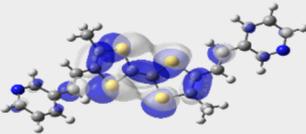
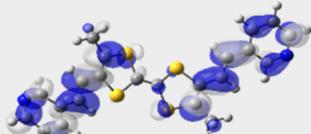
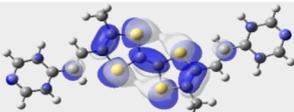
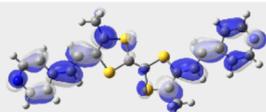
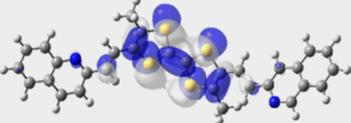
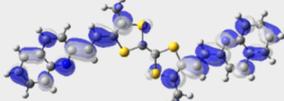
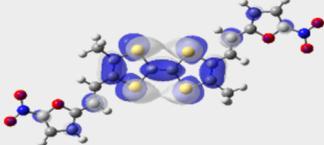
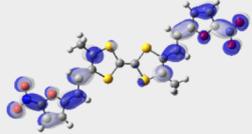


Figure I-30 : Optimisations géométriques du DM-TTF et le composé **I<sub>A</sub>**

<sup>68</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian03, Revision B.04*, Gaussian, Pittsburgh, PA, (2003).

Les orbitales moléculaires frontières ont pour but de déterminer la manière dont laquelle la molécule interagit avec d'autres espèces. La HOMO (Orbitale moléculaire la plus haute occupée) ou **HO** (Haute Occupée) est considéré comme l'orbitale qui contient des électrons de valence susceptible d'être cédés facilement. Quant à la LUMO (Orbitale moléculaire la plus basse inoccupée) ou **BV** (Basse Vacante) est vue comme l'orbitale vacante capable de recevoir des électrons. Les orbitales frontières des différents TTF sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I-3 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des composés synthétisés

Composé	HOMO	LUMO
<b>DMTTF</b>	 -4.5 eV	 -0.8 eV
<b>I<sub>A</sub></b>	 -5.1 eV	 -2.7 eV
<b>I<sub>B</sub></b>	 -4.8 eV	 -1.8 eV
<b>I<sub>C</sub></b>	 -4.9 eV	 -1.9 eV
<b>I<sub>D</sub></b>	 -4.6 eV	 -1.9 eV
<b>I<sub>E</sub></b>	 -5.3 eV	 --

Dans l'ensemble des cas, la HOMO est de type  $\pi$  et centrée intégralement sur le squelette donneur TTF. Par contre, la LUMO, également de type  $\pi$ , occupe l'espace englobant le ligand aromatique-lien éthylénique et une partie du cycle dithiolène adjacent.

On note que dans le cas de composés **I<sub>A</sub>** et **I<sub>E</sub>**, les  $E_{\text{HOMO}}$  sont un peu plus basses que celle du produit de départ, cela est dû à la présence des deux groupements nitro fortement électroattracteurs greffés sur l'espaceur lié au DMTTF.

#### IV.2. Famille II : TTF– espaceur –2.4-dinitrophénylhydrazone

Les systèmes donneur-accepteur suscitent un intérêt croissant car l'interaction électronique entre les deux partenaires est un paramètre essentiel pour l'élaboration de nouveaux matériaux organiques fonctionnels. Par ailleurs, les propriétés optiques et redox du tétrathiafulvalène peuvent être utilisées pour la détection de processus de reconnaissance moléculaire. Dans cet optique, l'intérêt que nous envisageons de développer dans cette partie concerne la synthèse d'une nouvelle classe des récepteurs de type TTF-espaceur-A.

La nature de l'unité donneuse engagée dans ces mono-TTF d'une part, et celle des liens espaceur entre le TTF et l'unité acceptrice d'autre part, devrait jouer un rôle important sur les caractéristiques de chaque précurseur et tenter d'augmenter la dimensionnalité des sels résultants et améliorer les propriétés physiques envisagées. Pour cela deux types de molécules cibles ont été développés :

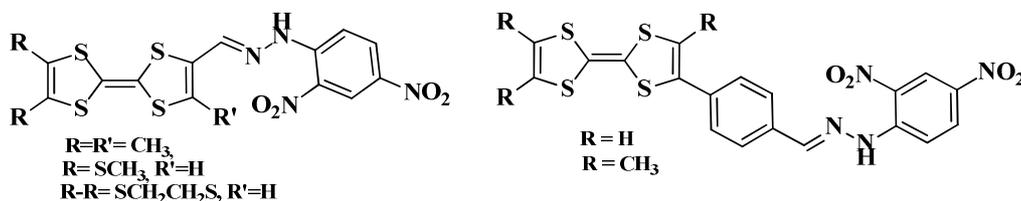


Figure I-31 : Molécules cibles envisagées

Les molécules qui portent des groupes méthyles semblaient elles aussi intéressantes. Elles permettraient de voir comment l'introduction d'un groupe donneur d'électron pourrait influencer les caractéristiques électriques des matériaux correspondants. Il faut noter que l'introduction de substituants méthylthio et éthylènedithio à la périphérie du noyau TTF pouvait induire, comme déjà mentionné dans la littérature [69], des contacts interchaînes directement via les atomes de soufre. Par ailleurs, l'introduction d'un lien aromatique plan peut privilégier

<sup>69</sup> (a) E. B. Yagubskii, *Mol. Liq. Cryst.*, **1993**, 230, 139. (b) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. I. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Wangbo, *Organic Superconductors (including Fullerenes)*, Synthesis, Structure, Properties and Theory, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ., **1992**. (c) J. I. Sakata, H. Sato, A. Misayaki, T. Enoki, Y. Okano, R. Kato, *Solid State Commun.*, **1998**, 108, 377.

une certaine rigidité du pont et favoriser un empilement moléculaire régulier qui peut ici être renforcé par un apport substantiel d'interactions  $\pi$  intermoléculaires *via* le système aromatique. Aussi, l'extension du système- $\pi$  pouvait conduire à une meilleure stabilisation des états oxydés des cations organiques, à la diminution des répulsions coulombiennes et à l'accroissement de la dimensionnalité des sels suite à la multiplication des interactions  $\pi$  liantes inter et intrachaînes.

#### IV.2.1. Rétrosynthèse des récepteurs cibles

Dans cette partie, notre projet réside dans la synthèse de nouveaux récepteurs TTF-espaceur-DNPH dans lesquels une voie standard (Schéma I-19), s'appuie sur la condensation d'un motif TTF porteur d'une fonction aldéhyde(s) avec l'unité 2,4-dinitrophénylhydrazine commerciale a été utilisée .

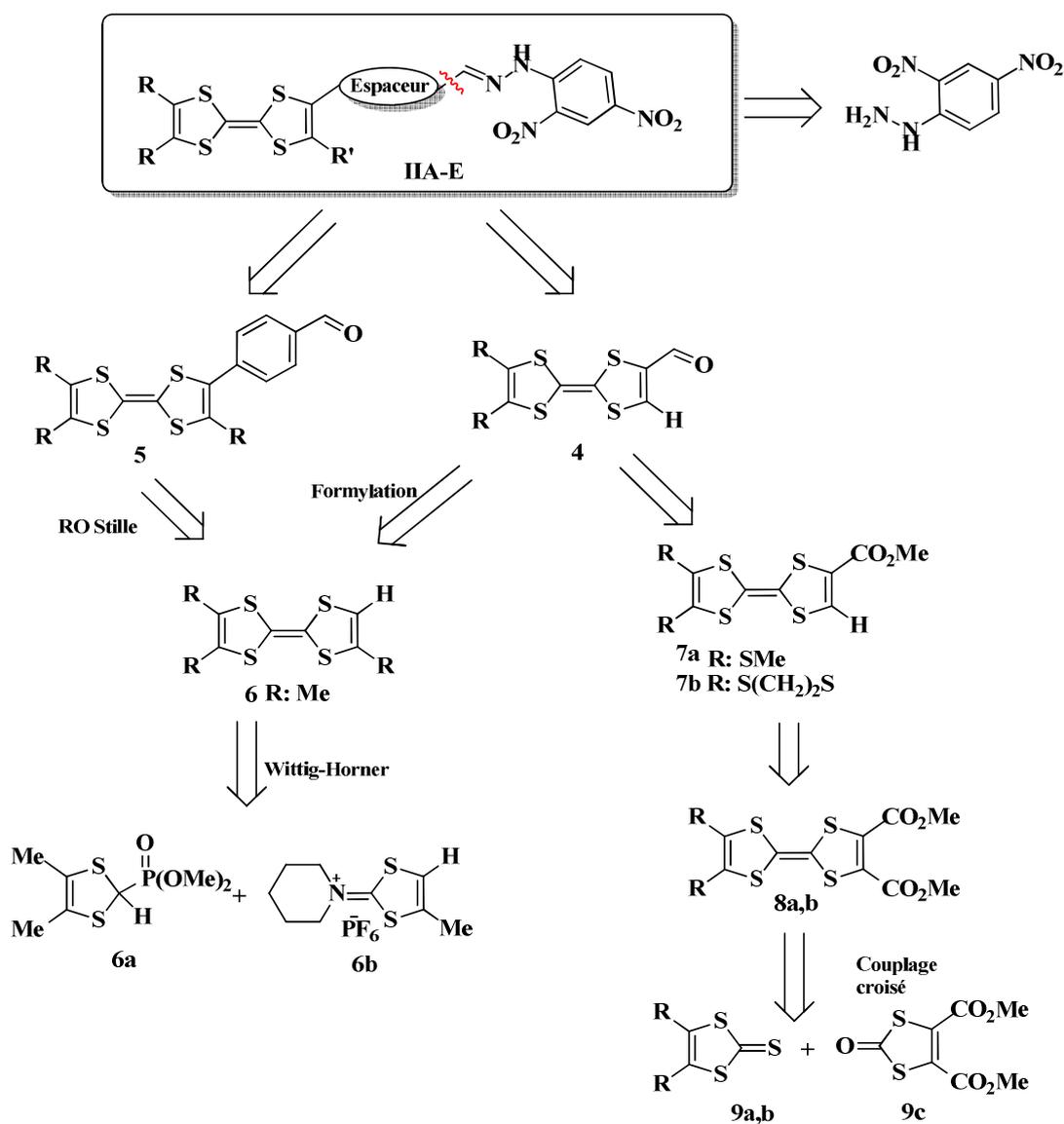


Schéma I-19 : Rétrosynthèse des récepteurs  $II_{A-E}$

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

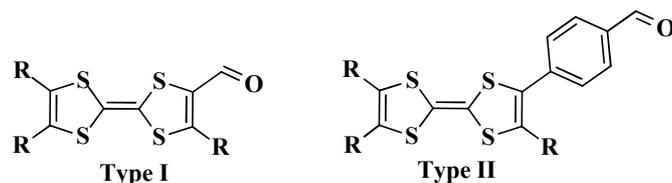


Figure I-32 : Structure des TTF porteurs de la fonction aldéhyde

#### IV.2.2. Synthèse de TTF porteurs d'une fonction aldéhyde

Trois voies de synthèse distinctes ont été envisagées pour la préparation des TTF porteurs d'une fonction aldéhyde (**type I, II**) comme le montre le schéma ci-après :

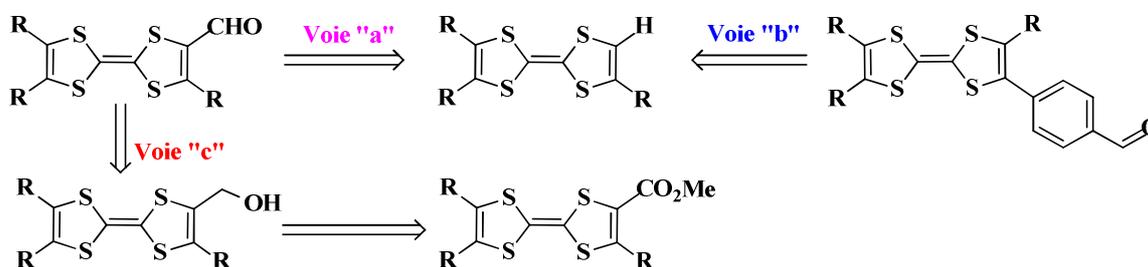


Schéma I-20 : Rétrosynthèse de TTF porteur de la fonction aldéhyde

- Voie a* : Elle est basée sur l'introduction directe, par formylation, de la fonction aldéhyde sur le TTF approprié.
- Voie b* : Elle nécessite l'insertion d'un benzaldéhyde *via* l'utilisation d'un couplage de Stille.
- Voie c* : Elle consiste à un aménagement fonctionnel du TTF hydroxylé.

##### a) Synthèse des TTF de type I : voie a

L'introduction d'une fonction aldéhyde sur le motif TTF nécessite, en premier lieu une réaction de lithiation très délicate suivi d'une réaction de formylation par le N,N-diméthylformamide (DMF) ou le N-méthyl-N-phénylformamide (NMF). Hormis le tétrathiafulvalène (non substitué) qui est un produit commercial, nous avons préparé le triméthyltétrathiafulvalène (TriMe-TTF) **6** pour procéder ensuite à sa formylation.

##### ➤ Synthèse du triméthyltétrathiafulvalène (TriMeTTF) **6**

La préparation du triméthyl-TTF (TriMe-TTF) nécessite le recours à la réaction de Wittig-Horner qui permet d'obtenir ce produit sélectivement [70].

<sup>70</sup> A. J. Moore, M. R. Byce, A. S. Batsanov, Jason C. Cole, Judith A. K. Howard, *Synthesis*, **1995**, 675-681.

La mise en œuvre de cette réaction, nécessitait la préparation préalable de phosphonate diméthyle **6a** [71]. Cet intermédiaire, a été préparé selon la séquence, décrite au schéma I-21. Le sel de 4.5-diméthylthiolum **1a** est dans ce cas soumis à une réaction d'Arbuzov en présence de triméthyle phosphite et l'iodure de sodium dans l'acétonitrile anhydre.

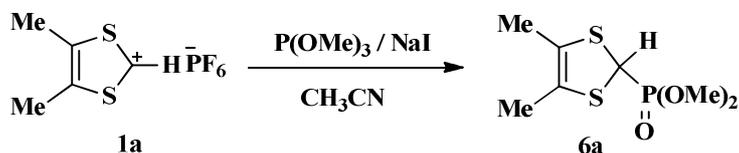


Schéma I-21 : Synthèse de phosphonate

Le phosphonate obtenu, avec un rendement de 95%, est directement engagé dans l'étape suivante. L'action du tertiobutylate de potassium (*t*BuOK) sur ce dernier, dans le THF à basse température (-78°C), génère le carbanion correspondant, de couleur jaune orangé. Ce dernier, *in situ*, est condensé sur le sel d'iminium **6b** pour conduire, après addition de l'acide acétique, au triméthyltétrathiafulvalène **6** attendu avec un bon rendement de 77%.

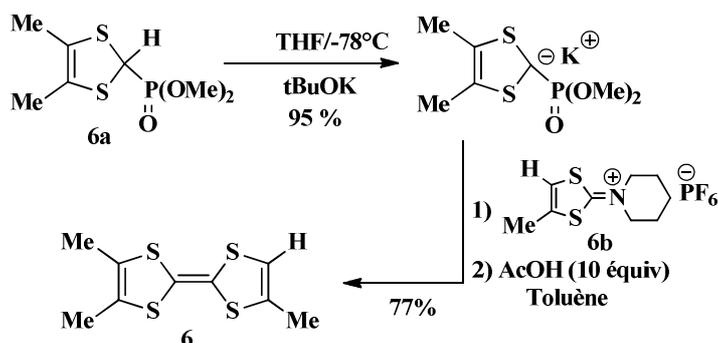


Schéma I-22 : Synthèse de TriMe-TTF

#### ➤ Synthèse du carboxaldéhydététrathiafulvalènes **4a**

L'introduction d'une fonction aldéhyde sur le TriMe-TTF peut s'effectuer via une réaction de formylation développée par Garin et *al* [72].

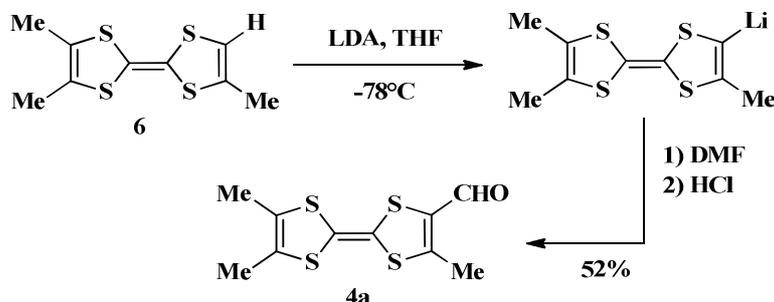


Schéma I-23 : Synthèse de formyl-TriMeTTF

<sup>71</sup> K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 2674.

<sup>72</sup> J. Garin, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D.S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1993**, 489-493.

Le traitement du TriMe-TTF **6** par un équivalent de diisopropylamidure de lithium (LDA) à  $-78^{\circ}\text{C}$  génère le TTF monolithié. La réaction de ce dérivé lithié, *in situ*, avec un agent de formylation : N-méthyl-N-phénylformamide (NMF) ou diméthylformamide (DMF), suivie d'une hydrolyse acide par HCl dilué conduit au formyl-TriMe-TTF **4a** avec un modeste rendement (52%).

### b) Synthèse des TTF de type II : voie b

L'utilisation d'un couplage de Stille s'avère une alternative intéressante pour greffer un dérivé aromatique porteur d'une fonction aldéhyde sur le motif TTF [57,73]. Le TTF-H est traité, successivement, par 1,3 équivalent de diisopropylamidure de lithium (LDA) à  $-78^{\circ}\text{C}$ , puis par 1,5 équivalent de chlorure de triméthylétain pour conduire aux dérivés TTF stanniques attendus avec des rendements allant de 66 à 78%.

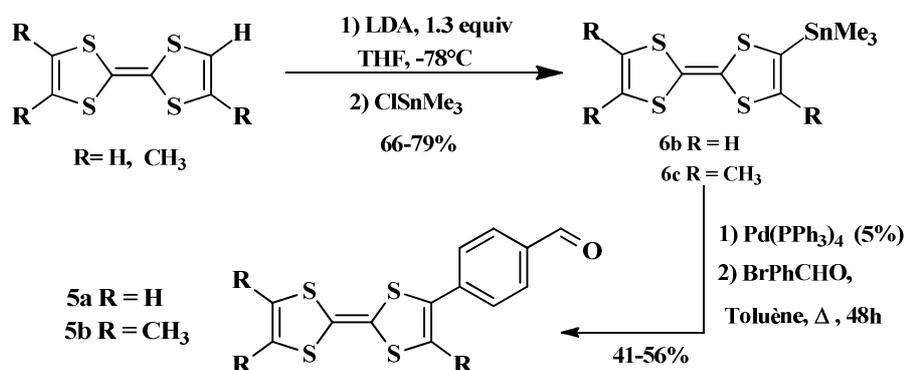


Schéma I-24 : Précurseurs TTF-CHO de Type II

Les conditions classiques de Stille réalisées avec le système (TTF et TriMe-TTF)-stannylé **6b-c** comme substrat en présence d'une solution de 4-bromobenzaldéhyde, portée au reflux pendant 48h, dans du toluène sec et dégazé et en présence du catalyseur de palladium(0) ont permis d'obtenir les produits désirés avec des rendements respectifs de 41 et 56% après chromatographique sur colonne.

### c) Synthèse des TTF de type I : voie c

Les précurseurs de base des TTF porteurs d'une fonction aldéhyde sont les TTF diester **8a** et **8b**.

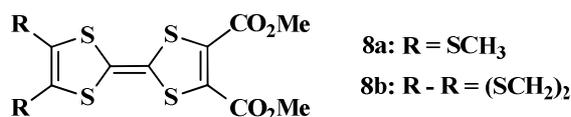
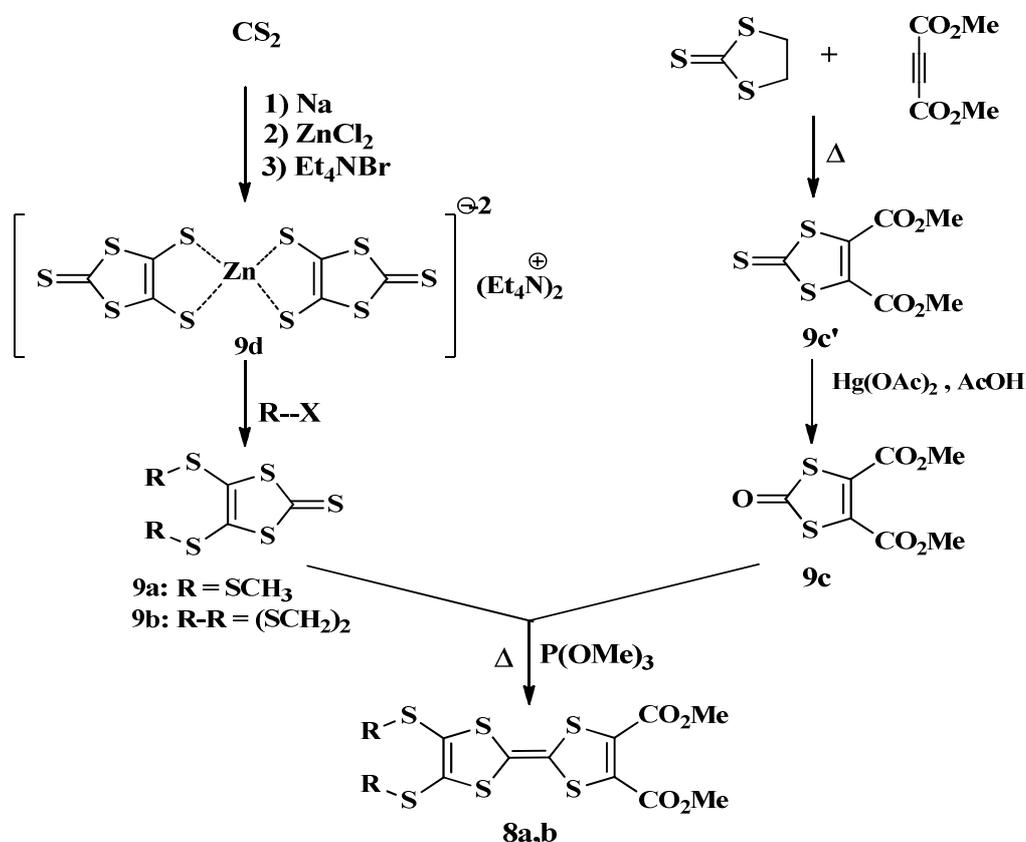


Figure I-33 : Précurseurs des TTF diester

<sup>73</sup> S.Bouguessa. Thèse de doctorat. Montpellier 2004.

La synthèse des TTF dissymétriques portant des fonctions thioalkyles et passant par des sels zinciques a été mis au point dans les travaux menés par P. Blanchard [74]. Les diesters **8a-b** sont obtenus par le couplage de deux moitiés différemment substituées, la synthèse de chaque motif est décrite dans le *Schéma I-25*. Le complexe de zinc **9d** peut être obtenu à l'échelle de dizaines de grammes à partir du disulfure de carbone. Ce composé est un réactif très versatile, qui réagit avec des iodures ou bromures primaire pour donner, avec un rendement de 80-95%, les 1,3-dithiole-2-thiones **9a-b**, décorées avec les chaînes latérales désirées. Sur l'autre chemin réactionnel, la condensation du trithiocarbonate sur le dicarboxylate d'acétylène dans le toluène, à reflux, donne la thione diester **9e**. Celle-ci est ensuite transformée en 1,3-dithiol-2-one diester **9c** par l'action de l'acétate mercurique.



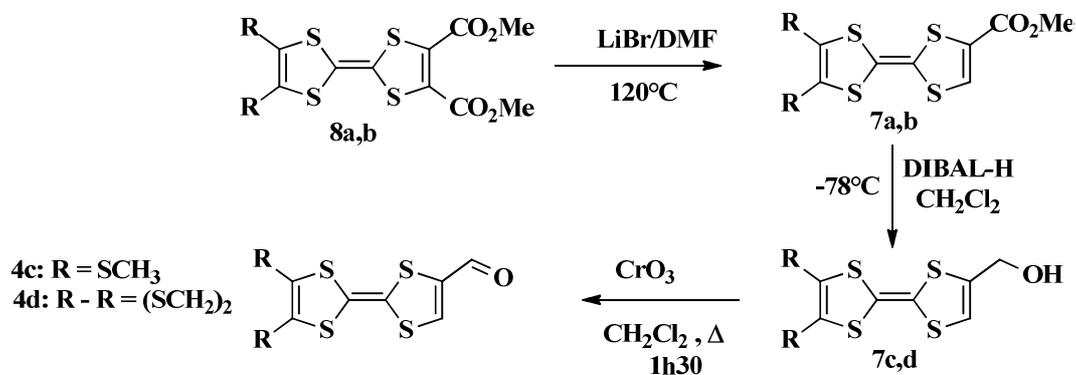
*Schéma I-25 : Synthèse de TTFs-diester*

L'étape la plus délicate est le couplage de deux moitiés (one et thione) en présence de triméthyle phosphite, qui conduit inévitablement par un mécanisme d'auto-condensation à un mélange constitué du TTF dissymétrique et de deux TTF symétriques : tétra-S-alkyl-TTF et à

<sup>74</sup> (a) P. Blanchard, *Thèse de doctorat de l'université de Nantes et de l'université d'Angers*, 20 septembre **1994**. (b) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2685. (c) P. Blanchard, G. Duguay, J. Cousseau, M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, P. Batail, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 2113.

TTF(COMe)<sub>4</sub>. L'optimisation de la réaction de couplage a permis d'augmenter les rendements de 40 % à 70 %.

À partir du TTF-diester **8a** et **8b** obtenu, nous avons préparé le TTF-aldéhyde en trois étapes, comme le montre le *Schéma I-26*.



*Schéma I-26 : Voie alternative pour la préparation de TTFs-CHO*

Dans un premier temps, une monodécarboxyméthylation sélective du TTF diester (**8a** et **8b**) a été réalisée avec un bon rendement (92%) selon une méthode décrite dans la littérature [75]. Les TTF monoesters **7a** et **7b** sont ensuite engagés dans une réaction de réduction, en utilisant le DIBAL-H à basse température pour donner les TTF-alcool respectivement **7c** et **7d**, avec des rendements satisfaisants (85-92%). Une dernière étape consiste à utiliser le Magtreive comme agent d'oxydation [76], pour convertir l'alcool en aldéhyde. L'efficacité de cette réaction réside dans la purification aisée du TTF-monoaldéhyde [77].

### IV.2.3. Synthèses de nouveaux récepteurs

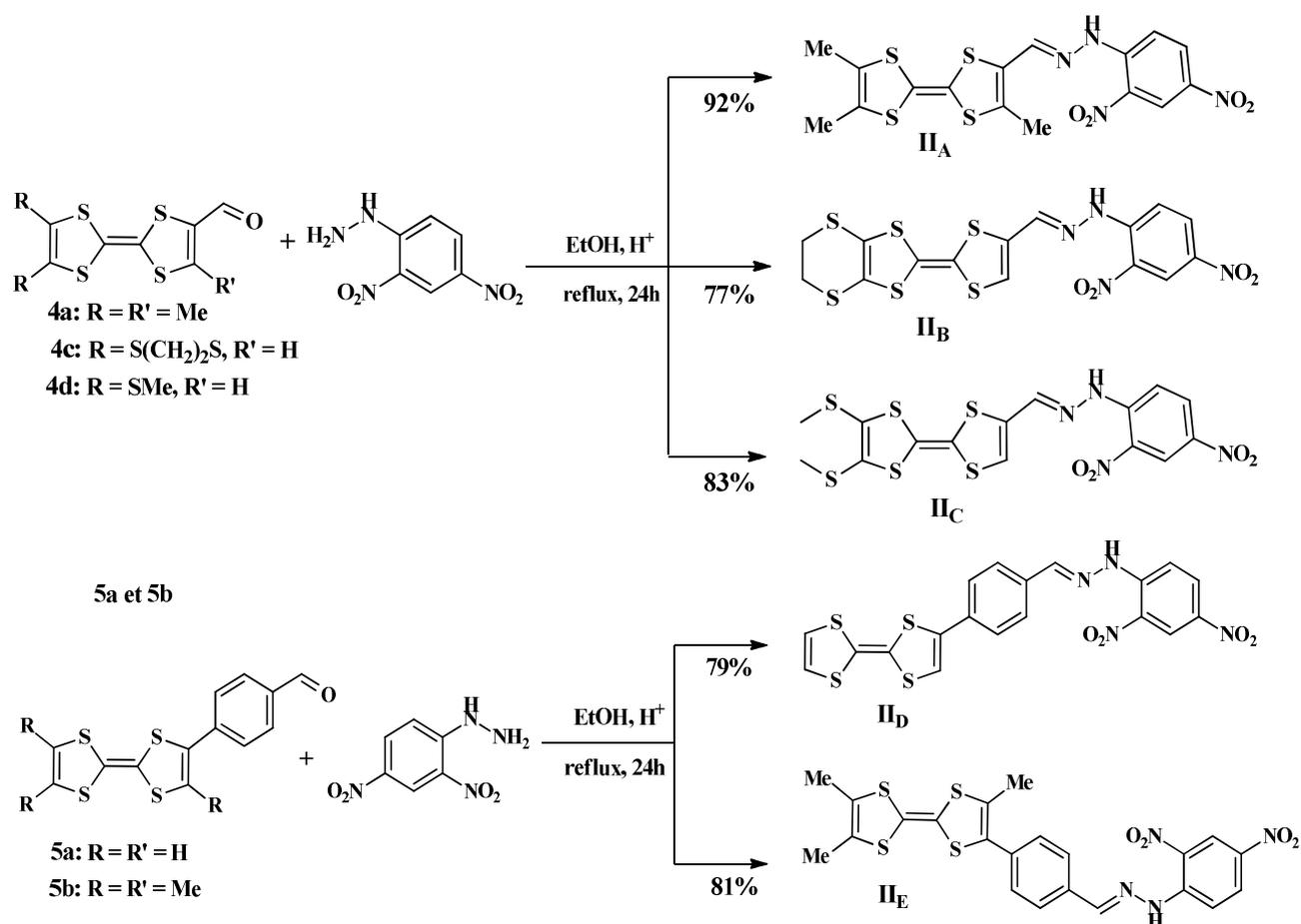
Ayant désormais à notre disposition le 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) disponible commercialement ainsi que les différents précurseurs porteurs de la fonction aldéhyde, nous avons entrepris la synthèse de nouveaux récepteurs.

Comme le montre le schéma ci-dessous (*Schéma I-27*), nous avons réalisé une réaction de condensation sur un TTF porteur d'une fonction aldéhyde (**4a**, **4c**, **4d** et **5a-b**) avec le 2,4-dinitrophénylhydrazine (1.2 équivalents), en présence d'une quantité catalytique de l'acide acétique dans de l'éthanol. Après 24h à reflux, les récepteurs attendus **IIA-E**, qui sont très faiblement solubles, précipitent dans le milieu réactionnel et sont isolés par filtration avec de bons rendements qui varient de 77 à 92%.

<sup>75</sup> R.P. Parg, J.D. Kilburn, M.C. Petty, C. Pearson, T.G. Ryan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1609.

<sup>76</sup> R.A. Lee, D.S. Donald, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3857.

<sup>77</sup> P. Hudhomme, M. Sallé, N. Gautier, A. Belyasmine, A. Gorgues, *Arkivoc*, **2006**, 49.

Schéma I-27 : Synthèse de nouveaux récepteurs **II**<sub>A-E</sub>

Ces nouveaux composés sont stables et peuvent être manipulés sans subir d'altération. Toutefois, il est souhaitable de les conserver à l'abri de la lumière.

#### IV.2.4. Caractérisation

Les nouveaux TTF ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN<sup>1</sup>H, SM, HRMS, IR et AE), les spectres sont présentés dans l'annexe A.

##### a) Spectroscopie infra-rouge

Les spectres IR en phase solide de ces composés montrent la présence d'une bande d'absorption à 3276 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la vibration de la liaison ν (NH–). Les vibrations ν (C=N) apparaissent à 1612 cm<sup>-1</sup>, les vibrations ν (NO<sub>2</sub>) et δ (C-H) aromatique apparaissent par exemple pour le composé **II**<sub>D</sub> respectivement aux : 1612, 1580 - 1304 et 900-790 cm<sup>-1</sup> (Figure I-34).

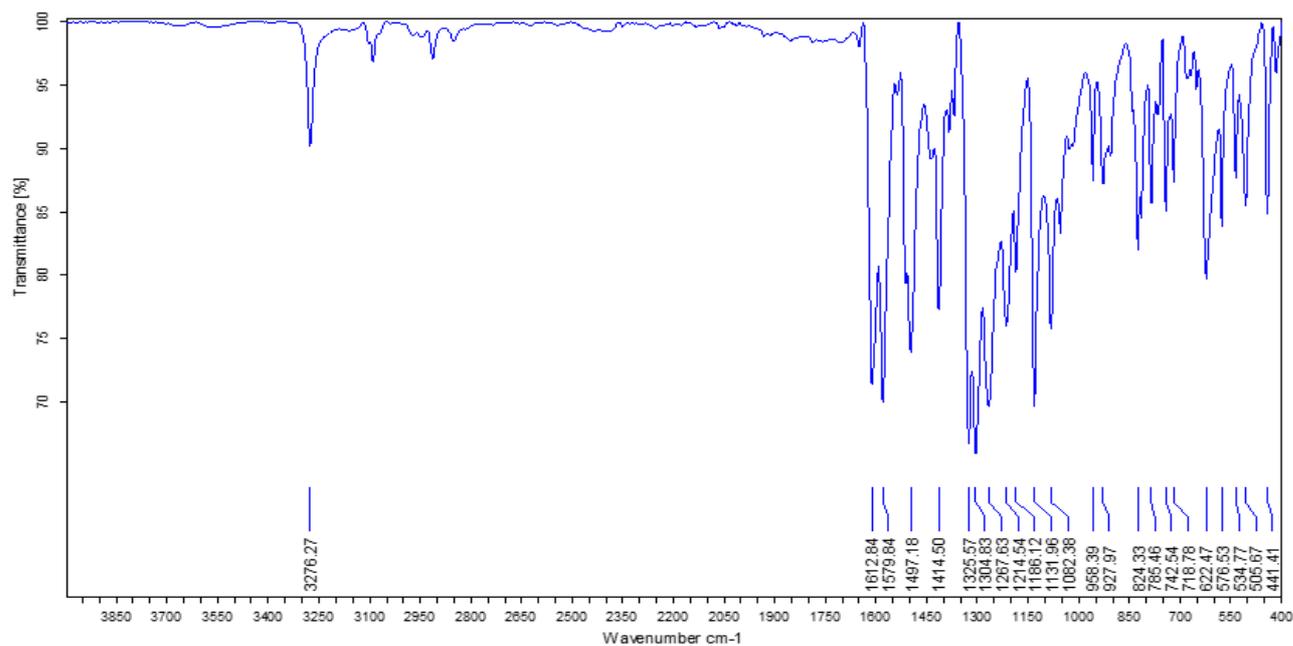


Figure I-34 : Spectre IR du composé **II<sub>D</sub>**

### b) Spectroscopie de masse

Toutes les molécules de cette série, ont été caractérisées par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) qui montre la présence des ions moléculaires comme le montre le spectre du composé **II<sub>E</sub>** ( $m/z = 530.0214$ ).

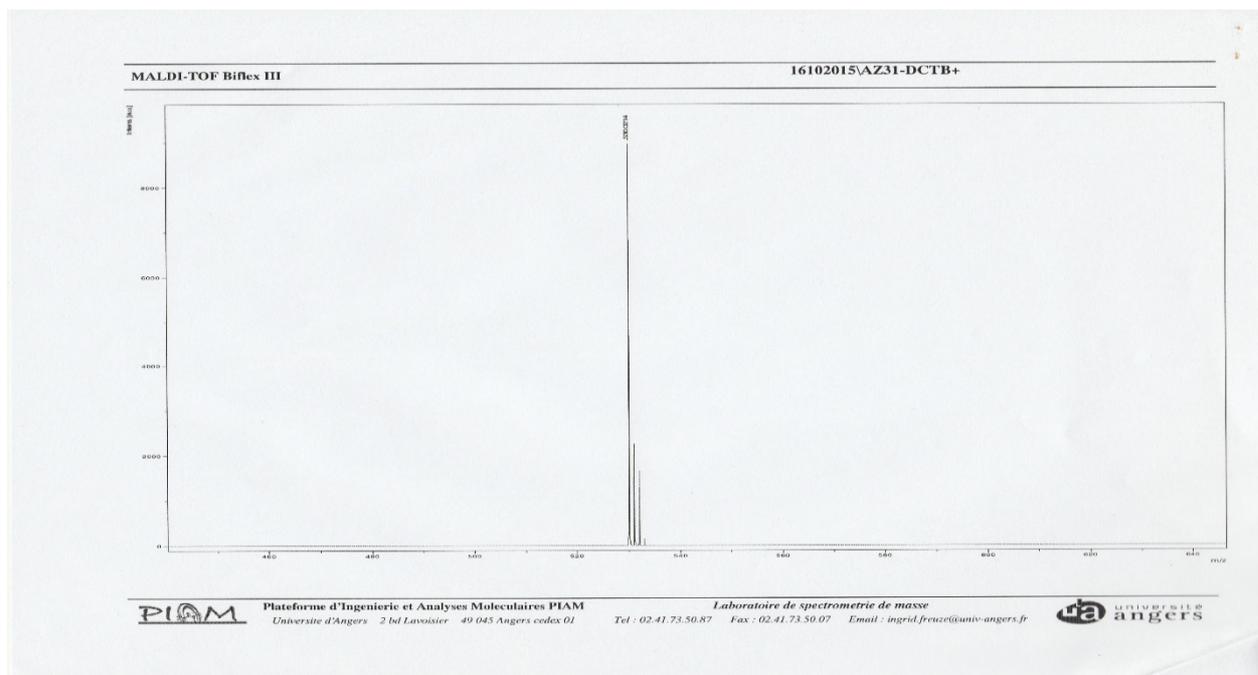


Figure I-35 : Spectre de masse du composé **II<sub>E</sub>**

### c) Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H

Le spectre RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) du composé **II<sub>D</sub>** (Figure I-36) montre que, les trois protons du noyau TTF apparaissent sous la forme de deux singulets, deux protons H<sub>a</sub> à  $\delta = 6.76$

ppm, et un proton  $H_b$  à  $\delta = 7.44$  ppm. Par ailleurs, deux doublets déblindés centrés à 7.57 et 7.82 ppm, avec des constantes de couplage  $J = 8.41$  et  $J = 8.36$  Hz respectivement, sont attribués aux protons  $H_c$  et  $H_d$  du groupement phényle. Quant au proton vinylique ( $H_e$ ), il résonne sous la forme d'un singlet à  $\delta = 8.69$  ppm. Par contre, le proton  $H_f$  subit un déplacement important vers les champs faibles  $\delta = 11.70$  ppm. L'effet électroattracteur des deux groupements  $NO_2$  sur le phényle conduit à un déblindage des protons  $H_g$ ,  $H_h$  et  $H_i$  qui sortent respectivement à 8.12, 8.39 et 8.87 ppm.

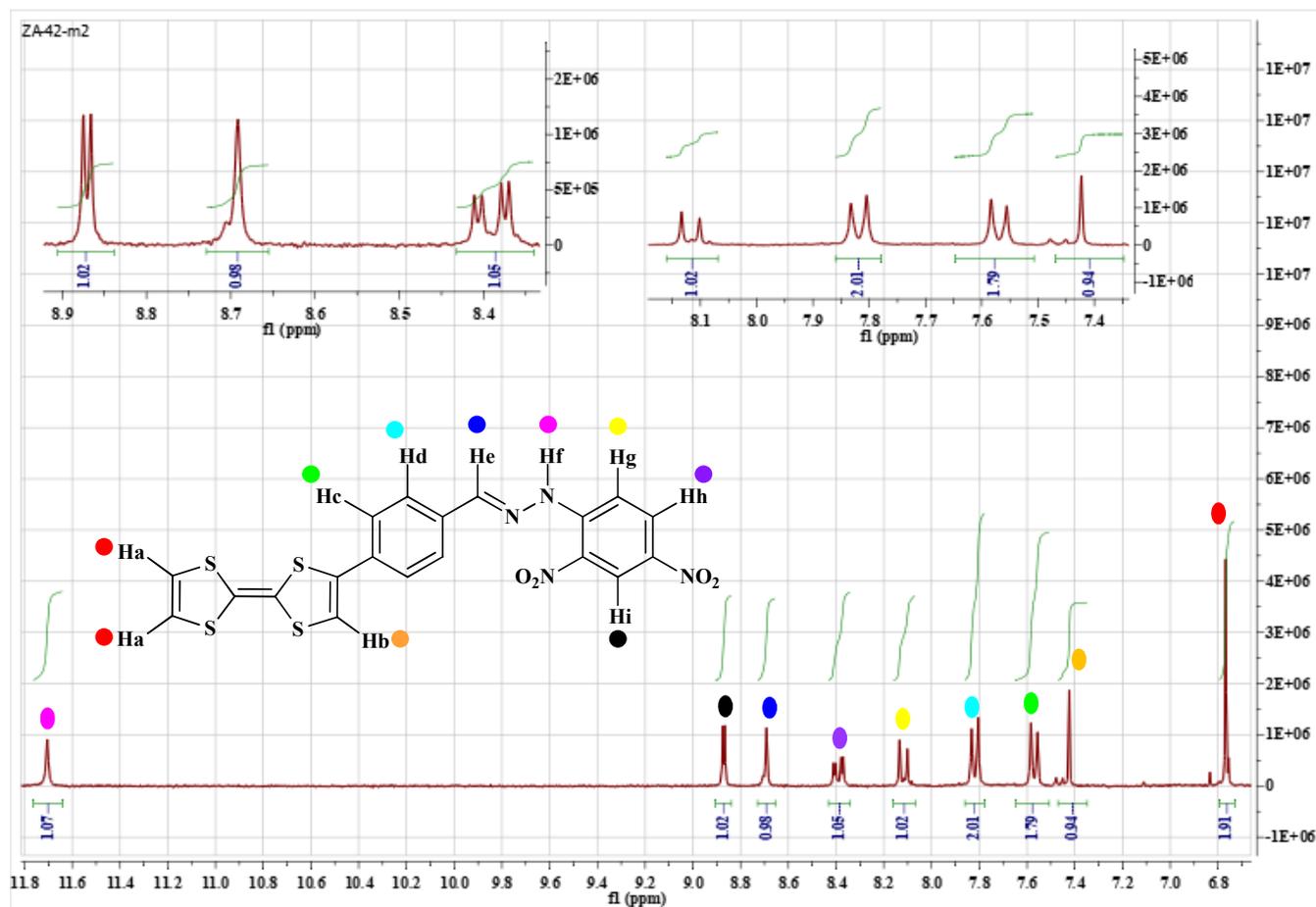
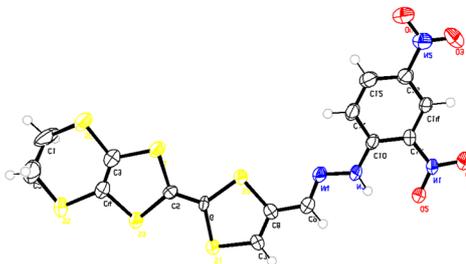


Figure I-36 : Spectre  $RMN^1H$  du composé  $II_D$

#### d) Étude cristallographique

Des cristaux de tailles suffisantes pour analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de THF pour le composé  $II_B$  et par évaporation lente dans l'acétate d'éthyle pour le composé  $II_C$ . Alors que pour le TTF  $II_A$  les cristaux obtenus ont toujours été maclés, empêchant une analyse satisfaisante de RX.

Les principaux paramètres d'affinement de la structure cristalline de composé  $II_B$  est regroupé dans le *Tableau I-4*.

Tableau I-4 : Données cristallographiques du composé **II<sub>B</sub>**Composé **II<sub>B</sub>**

<b>Formule brute</b>		C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub>
<b>Morphologie et couleur de cristaux</b>		Aiguilles noires
<b>Système cristallin</b>		Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>		P-1
<b>Paramètres de la maille</b>	a (Å)	6.919
	b (Å)	7.388
	c (Å)	16.400
	α (°)	84.186
	β (°)	89.608
	γ (°)	66.403
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>		763.76
<b>Nombre de molécules par maille</b>		2
<b>Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement</b>		3558
<b>Nombre de paramètre affinés</b>		262
<b>Fiabilité</b>	R	0.1532
	Rw	0.3807
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.374

Le composé **II<sub>B</sub>** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique avec deux molécules en positions générales dans l'unité asymétrique.

Comme le montre la figure suivante, le cœur TTF présente une planéité remarquable. Ainsi les angles de torsion des cycles dithiolènes autour des axes S1...S6 et S2...S5 sont respectivement de 3,6° et de 4,37°.

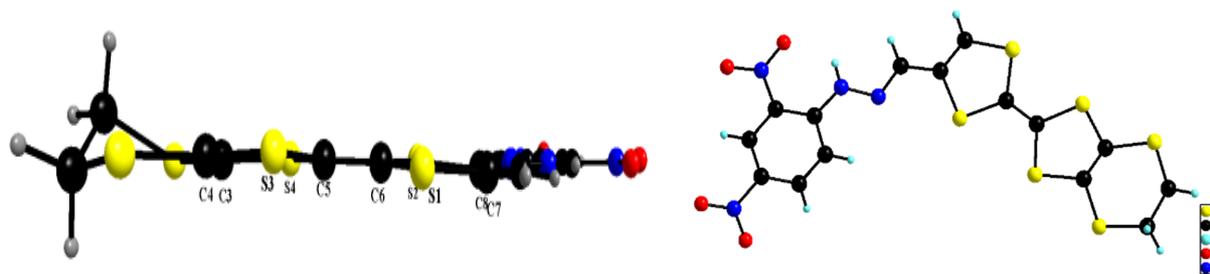


Figure I-37 : Conformation de la molécule **II<sub>B</sub>** à l'état solide

L'arrangement des molécules dans la structure est guidé par des interactions hydrogène de type  $O\cdots HC$  et  $O\cdots HN$ .

Plusieurs types de liaisons hydrogènes ont été observés, les groupements nitro (accepteurs de liaisons hydrogène) forment des interactions intramoléculaires avec les hydrogènes du cycle aromatique ainsi qu'avec l'hydrogène hydrazonique (en pointillés). Nous observons, aussi, un autre type de cette liaison dans lequel le groupement hydrazone joue le rôle d'un accepteur de liaisons hydrogène.

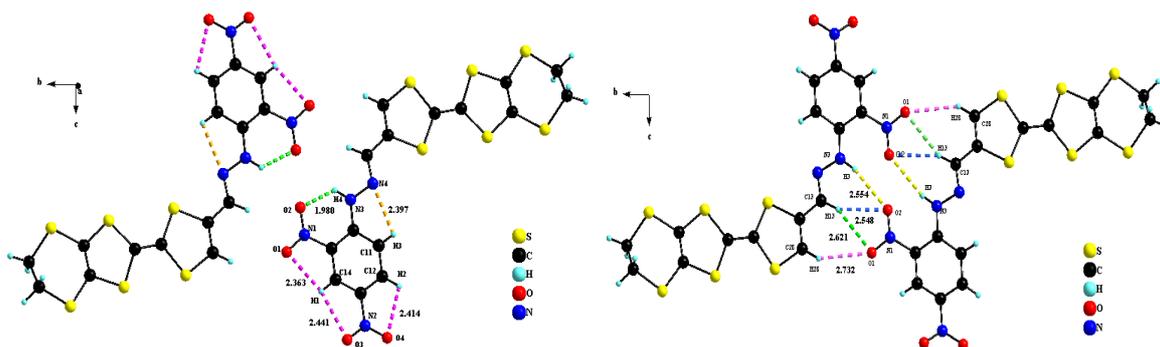


Figure I-38 : Réseau de liaisons-hydrogènes inter et intramoléculaires (en pointillés) : projection selon l'axe *a*.

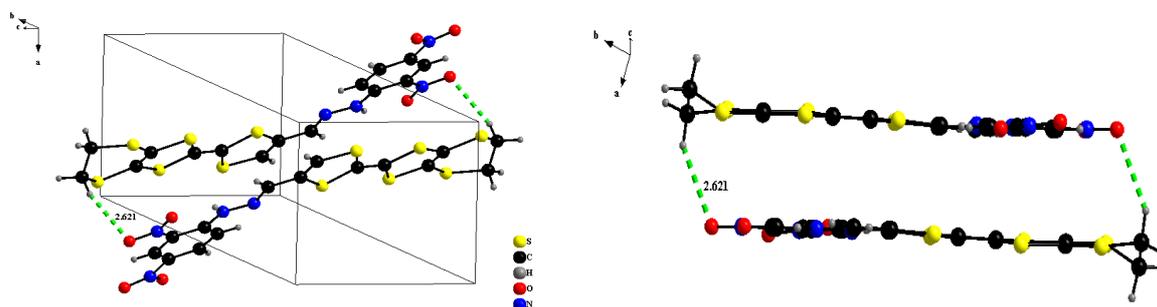


Figure I-39 : Vue du réseau 2D formé via les interactions  $O\cdots H$  inter-chaîne

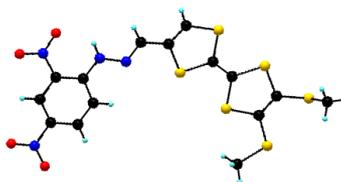
Le *Tableau I-5* regroupe les distances caractéristiques des liaisons hydrogène observées dans cette structure.

Tableau I-5 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le composé **II<sub>B</sub>**

	Liaisons hydrogènes	Longueur D...A (Å)	Longueur H...A (Å)	Angle D–H–A (°)
Intramoléculaire	C <sub>14</sub> –H <sub>1</sub> ...O <sub>1</sub> –N <sub>1</sub>	2.678	2.363	99.482
	C <sub>14</sub> –H <sub>1</sub> ...O <sub>3</sub> –N <sub>2</sub>	2.724	2.441	97.627
	N <sub>3</sub> –H <sub>4</sub> ...O <sub>2</sub> –N <sub>1</sub>	2.600	1.980	128.16
	C <sub>12</sub> –H <sub>2</sub> ...O <sub>4</sub> –N <sub>2</sub>	2.707	2.414	98.172
	C <sub>11</sub> –H <sub>3</sub> ...N <sub>4</sub>	2.727	2.397	100.97
Intermoléculaires	N <sub>3</sub> –H <sub>4</sub> ...O <sub>2</sub> –N <sub>1</sub>	3.358	2.557	155.44
	C <sub>7</sub> –H <sub>6</sub> ...O <sub>1</sub> –N <sub>1</sub>	3.553	2.731	147.9
	C <sub>9</sub> –H <sub>5</sub> ...O <sub>1</sub> –N <sub>1</sub>	3.470	2.619	152.34
	C <sub>9</sub> –H <sub>5</sub> ...O <sub>2</sub> –N <sub>1</sub>	3.427	2.551	157.33
	C <sub>2</sub> –H <sub>10</sub> ...O <sub>1</sub> –N <sub>1</sub>	3.455	2.620	144.15

Le composé **II<sub>c</sub>** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique P 1 21/c 1 du système monoclinique, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

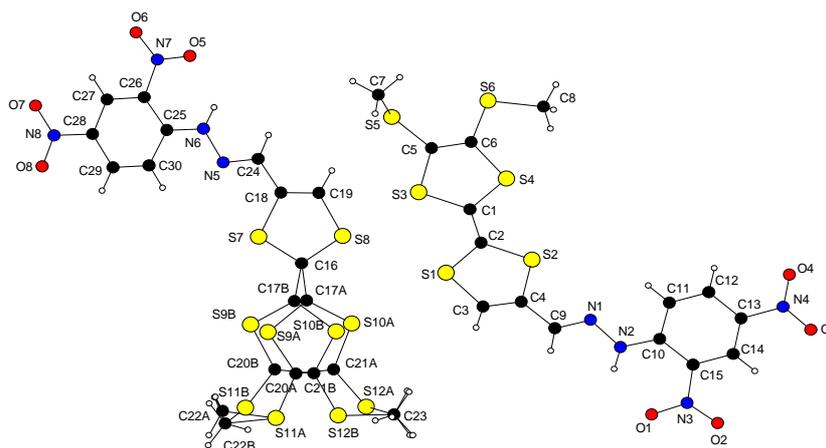
Les principaux paramètres d'affinement de la structure cristalline de composé **II<sub>c</sub>** est regroupé dans le *Tableau I-6*.

Tableau I-6 : Données cristallographiques du composé **II<sub>c</sub>**Composé **II<sub>c</sub>**

<b>Formule brute</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	
<b>Morphologie et couleur de cristaux</b>	Aiguilles noires	
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	
<b>Groupe d'espace</b>	P 1 21/c 1	
<b>Paramètres de la maille</b>	a (Å)	7.4714
	b (Å)	17.8606
	c (Å)	30.1759
	α (°)	90

	$\beta$ (°)	95.64
	$\gamma$ (°)	90
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )		4007.3
Nombre de molécules par maille		8
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		8191
Nombre de paramètre affinés		552
Fiabilité	R	0.0865
	Rw	0.1622
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.030

Dans une partie de la molécule, les atomes (C17, C21, C20, C22, C23, S9, S10, S11, S12, H22, H22, H22, H23, H23, H23) occupent deux positions probables dues à un désordre structural. Ce désordre est lié à une forte agitation des molécules, il peut être aussi la manifestation d'un mouvement d'une partie de la molécule (*Figure I-40*).



*Figure I-40 : Structure cristalline du Composé IIc, Taux d'occupation des atomes :*

$\tau$  C17A, S9A, S10A, C20A, C21A, S11A, S12A, C22A, H22A, H22B, H22C, H23A, H23B, H23C = 0.755

$\tau$  C17B, S9B, S10B, C20B, C21B, S11B, S12B, C22B, H22D, H22E, H22F, H23D, H23E, H23F = 0.245

### e) Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des molécules cibles ont été étudiées par spectroscopie UV-vis en solution. Les spectres de différents composés **IIA-E**, de concentration  $5 \cdot 10^{-6}$  M, sont mesurés dans le THF à température ambiante et sont regroupés ci-dessous :

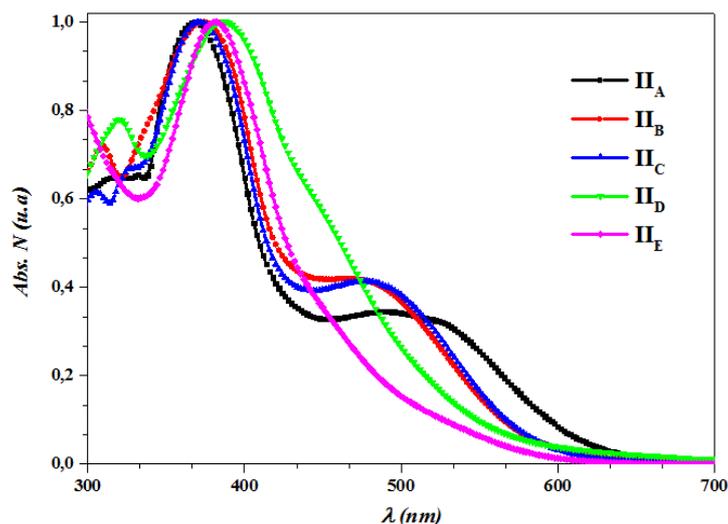


Figure I-41 : Spectre d'absorption UV-visible de  $\mathbf{II}_{A-E}$  ( $C = 5 \times 10^{-6}$ ) dans le THF

Pour les cinq ligands, on constate l'existence d'une bande d'absorption intense vers les hautes énergies centrée autour de 370 – 390 nm caractéristique du noyau TTF. Tandis que, une faible bande d'absorption à une énergie plus faible (470 à 515 nm) a été observée pour les composés  $\mathbf{II}_A$ ,  $\mathbf{II}_B$  et  $\mathbf{II}_C$ . Cette dernière, est due à un transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre l'unité TTF riche en électrons, et le groupe accepteur 2.4-dinitrophényl. Le *Tableau I-7* regroupe les maxima d'absorption.

Tableau I-7 : Valeurs de maxima d'absorption de nouveaux récepteurs

Ligand	$\lambda_{max}(nm)$	
$\mathbf{II}_A$	378	508
$\mathbf{II}_B$	374	476
$\mathbf{II}_C$	371	479
$\mathbf{II}_D$	388	
$\mathbf{II}_E$	382	

Dans cette famille de molécules, la bande d'absorption dominante est celle associée à la transition  $\pi-\pi^*$  du motif TTF. À part l'homogénéité structurale et chimique qui a une influence sur les propriétés électroniques du récepteur et donc sur son spectre d'absorption, deux autres facteurs doivent être pris en compte : l'influence de substituants et les effets stériques. En effet, l'insertion d'un groupement phénylène entre le TTF et le groupement 2.4-dinitrophénylhydrazone, provoque un léger déplacement bathochromique de la transition

$\pi$ - $\pi^*$  d'environ 10 nm pour **II<sub>D</sub>** et **II<sub>E</sub>** par rapport aux autres récepteurs. De plus, un encombrement stérique peut induire des torsions, ce qui entraîne une augmentation du gap (écart entre les bandes HOMO et LUMO), car le recouvrement effectif des orbitales  $\pi$  est diminué dans un composé de planéité moindre (confirmé par calculs théoriques).

### f) Propriétés électrochimiques

Afin de contrôler le comportement électrochimiques des différents récepteurs, des études de voltammétrie cyclique ont été effectuées dans un mélange de THF/ acétonitrile (90 / 10). L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>). L'électrode de référence est un fil d'Argent, l'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine.

Chacun des systèmes, TTF–espaceur–2,4-dinitrophénylhydrazone, montre les deux vagues d'oxydation réversibles à un électron habituellement rencontrés pour les dérivés du TTF, correspondant aux formations successives des espèces TTF<sup>•+</sup> et TTF<sup>2+</sup>. Les voltampérogrammes sont comparés entre eux et par rapport au TTF non substitué pris comme référence.

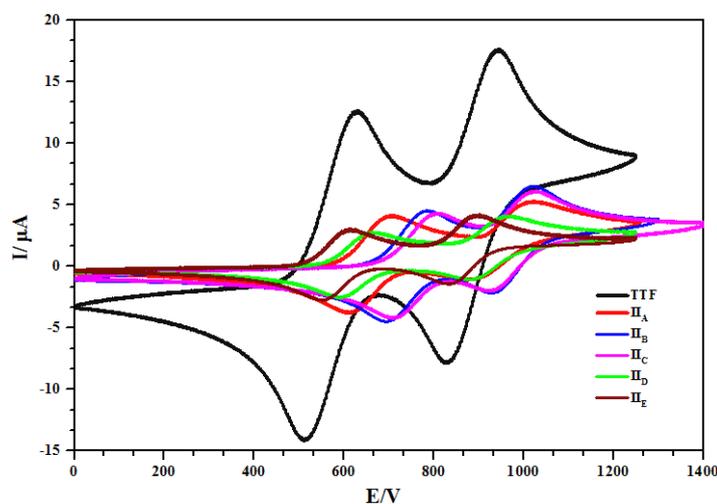


Figure I-42 : Voltammétrie cyclique des récepteurs ( $C = 6 \times 10^{-4} M$ , THF/ACN : 9/1,  $NBu_4PF_6$  (0.1M),  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , platine).

Les valeurs des potentiels d'oxydation correspondants sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I-8 : Potentiels d'oxydation des dérivés TTF-DNPH

Ligand	$E_{ox}^1$	$E_{ox}^2$	$\Delta E_{ox}$
<b>II<sub>A</sub></b>	703	1021	318
<b>II<sub>B</sub></b>	784	1022	238

<b>II<sub>C</sub></b>	806	1022	216
<b>II<sub>D</sub></b>	663	964	301
<b>II<sub>E</sub></b>	610	897	287
<b>TTF</b>	628	944	316

Comme attendu, l'ensemble des récepteurs s'oxydent à des potentiels plus élevés par rapport au TTF non-substitué en adéquation avec l'effet accepteur de l'unité 2,4-dinitrophénylhydrazone.

Les différences observées pour les valeurs de potentiel d'oxydation  $E_{OX}^I$  entre les composés **II<sub>A</sub>**, **II<sub>B</sub>**, **II<sub>C</sub>**, **II<sub>D</sub>** et **II<sub>E</sub>**, sont en accord avec les effets électroniques apportés par les substituants situés sur la partie périphérique du TTF.

À titre d'exemple, le récepteur **II<sub>A</sub>** ( $E_{OX}^I = 703$  mV) apparaît plus facilement oxydable que **II<sub>B</sub>** ( $E_{OX}^I = 784$  mV) et **II<sub>C</sub>** ( $E_{OX}^I = 806$  mV) en raison de la nature des substituants méthyles électrodonneurs. En revanche, nous constatons des potentiels d'oxydation plus élevés pour le composé **II<sub>A</sub>** ( $E_{OX}^I = 703$  mV) comparé au composé **II<sub>E</sub>** ( $E_{OX}^I = 610$  mV), cela peut être expliqué par la présence de l'unité phénylène.

Pour mieux comprendre ces résultats, nous avons calculé l'écart optique  $E_g^{opt}$  expérimentalement, à partir du spectre d'absorption de nos récepteurs **II<sub>A-E</sub>**, en utilisant l'équation suivante :  $E_g = 1240 / \lambda_{max}$ . Les valeurs du gap électronique expérimentales et les premiers potentiels d'oxydation des composés **II<sub>A-E</sub>** sont reportées dans le *Tableau I-9*.

*Tableau I-9 : Les valeurs du gap électronique et  $E_{OX}^I$  des composés **II<sub>A-E</sub>***

<i>Ligand</i>	<b>II<sub>A</sub></b>	<b>II<sub>B</sub></b>	<b>II<sub>C</sub></b>	<b>II<sub>D</sub></b>	<b>II<sub>E</sub></b>
$E_g^{opt\ exp}$	3.28	3.31	3.34	3.19	3.24
$E_{OX}^I$	703	784	806	663	610

Les valeurs trouvées sont en accord avec les mesures de la voltammétrie cyclique. À titre d'exemple, le récepteur **II<sub>C</sub>** qui présente un écart de gap le plus élevé avec une valeur de  $E_g^{opt} = 3.34$  eV apparaît le plus difficilement oxydable de toute la série. Tandis que le récepteur **II<sub>E</sub>** présente un écart optique de l'ordre de 3.24 eV, ce qui est cohérent avec la valeur de premier potentiel d'oxydation obtenue ( $E_{OX}^I = 610$  mV), semble donc plus facilement oxydable que les autres récepteurs.



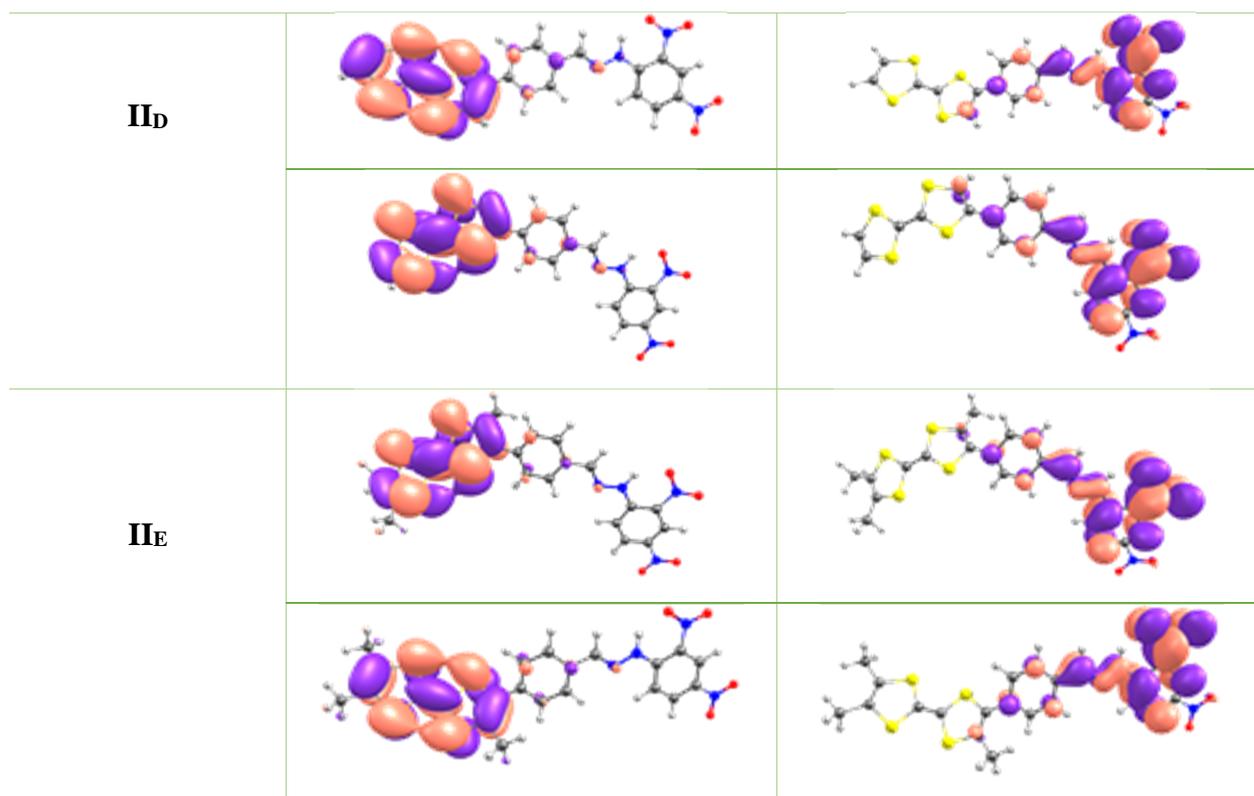
<b>II<sub>E</sub></b>		$\Delta E$ [kJ/mol]	<b>0.0</b>
		$\Delta G^{298}$ [kJ/mol]	<b>0.0</b>
		$E^g$ [eV]	<b>1.75</b>
		$\mu$ [D]	<b>8.29</b>
<b>II<sub>E</sub></b>		$\Delta E$ [kJ/mol]	<b>0.0</b>
		$\Delta G^{298}$ [kJ/mol]	<b>0.9</b>
		$E^g$ [eV]	<b>1.76</b>
		$\mu$ [D]	<b>8.99</b>

D'un point de vue structural, l'optimisation géométrique montre clairement que les récepteurs **II<sub>A</sub>**, **II<sub>B</sub>** et **II<sub>C</sub>**, n'existent que sous une seule forme stable en phase gazeuse, et présentent une parfaite planéité, en cohérence avec les structures obtenues par diffraction des rayons X des deux composés **II<sub>B</sub>** et **II<sub>C</sub>**. En revanche, les récepteurs **II<sub>D</sub>** et **II<sub>E</sub>** possèdent deux conformères à faible énergie, et une géométrie non plane à cause d'une légère torsion observée entre le TTF et le phénylène.

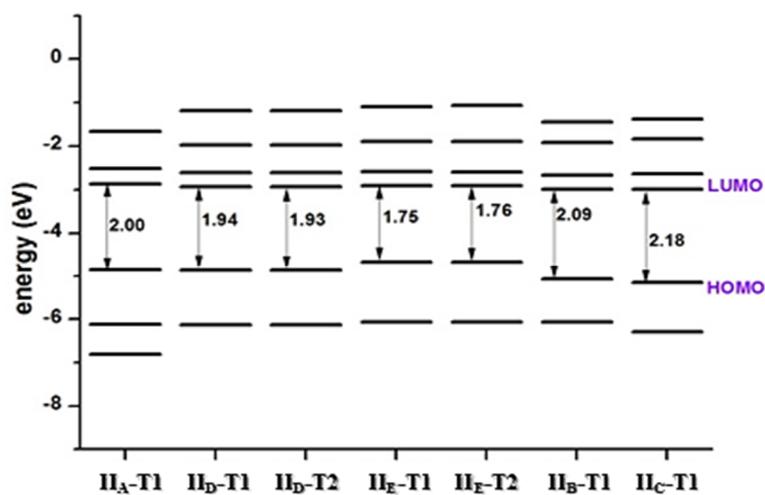
La représentation des orbitales HOMO et LUMO pour l'ensemble des récepteurs est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I-11 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des récepteurs **II<sub>A-E</sub>**

Composés	HOMO	LUMO
<b>II<sub>A</sub></b>		
<b>II<sub>B</sub></b>		
<b>II<sub>C</sub></b>		



Les orbitales frontières de ces différents récepteurs montrent que la densité électronique est, comme attendu pour des systèmes donneurs, centrée sur le cœur TTF aux niveaux des HOMO et qu'elle est localisée sur le fragment 2,4-dinitrophénylhydrazone dans le cas des LUMO. Le diagramme ci-dessous (*Figure I-43*) présente les principaux niveaux énergétiques.



*Figure I-43 : Diagramme orbitalaire des récepteurs II<sub>A-E</sub>*

La présence de l'unité acceptrice 2,4- dinitrophénylhydrazone dans les structures des récepteurs provoque une diminution des énergies des orbitales HOMO et LUMO, ce qui explique le faible gap énergétique HOMO-LUMO (1.75-2.18 eV).

Globalement, les calculs théoriques confirment les observations effectuées en spectroscopie UV-Visible et voltammétrie cyclique.

#### IV.2.5. Étude préliminaire de la reconnaissance des anions

Les problématiques liées à la reconnaissance moléculaire constituent un axe essentiel de la chimie supramoléculaire. Ainsi, de nombreux récepteurs macrocycliques covalents ont été synthétisés et étudiés. Leurs propriétés de reconnaissance à l'égard d'un substrat donné, s'appuient sur l'établissement d'interactions faibles, simultanées et sélectives entre un substrat (molécule ou ion « invité ») et un récepteur (fragment moléculaire « hôte »).

Toutefois, la conception de récepteurs pour anions n'est étudiée intensivement que depuis une dizaine d'années [78], il s'agit donc d'un domaine de recherche relativement récent en comparaison aux récepteurs pour cations. Des applications typiques de ces systèmes sont, par exemple, le dosage des nitrates dans les cours d'eau ou les fluorures dans l'eau potable.

Comme les anions sont omniprésents dans le monde vivant et jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus enzymatiques, de transport ou encore de stockage d'information, ils peuvent être identifiés par des récepteurs utilisant l'azote comme site de reconnaissance.

Ces récepteurs peuvent être classés en deux grandes familles distinctes : les récepteurs chargés et les récepteurs neutres. Les récepteurs neutres (acycliques ou macrocycliques) impliquent souvent des groupes donneurs de liaison H de type sulfonamide [79], amide [80], (thio)urée [81], pyrrole [82], carbazole [83] ou indole [84]. Les récepteurs chargés, quant à eux, sont pour la plupart du temps constitués de motifs polyammonium, imidazolium, pyridinium ou guanidinium [85] afin d'établir des interactions ioniques avec l'anion.

La fonction hydrazone est également un candidat de choix pour reconnaître les anions et cations. En effet, elle présente un groupe NH et peut donc établir une liaison hydrogène avec

<sup>78</sup> Gale, P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 191-221. Gale, P.A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3746-3771.

<sup>79</sup> Davis, A.P. Perry, J.J. Williams, R.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1793.

<sup>80</sup> Bondy, C. R. Loeb, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 77-99.

<sup>81</sup> Gomez, D. E. Fabrizzi, L. Licchelli, M. Monzani, E. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1495-1500.

<sup>82</sup> (a) Cafeo, G. Kohnke, F.H. La Torre, G.L. Parisi, M.F. Nascone, R.P. White, A.J.P. Williams, D.J. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3148-3149. (b) Cafeo, G. Kohnke, F.H. White, A.J.P. Garozzo, D. Messina A. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 649-656.

<sup>83</sup> (a) M.J.Chmielewski, Charon, M. Jurczak, *J. Org. Lett.* **2004**, 6, 3501-3504. (b) P.Piatek, Lynch, V.M. Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16073-16076.

<sup>84</sup>(a) Curiel, D. Cowley, A. Beer, P.D. *Chem. Commun.* **2005**, 236-238. (b) Sessler, J.L. Cho, D.-G.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16518-16519.

<sup>85</sup> (a) Graf, E. Lehn, J.-M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6403-6405. (b) Llinares, J.M. Powell, D. Bowman-James, K. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 57-75. (c) Wong, W.W.H. Vickers, M.S. Cowley, A.R. Paul, R.L. Beer, P.D. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4201-4208. (d) Alcalde, E. Mesquida, N. Perez-Garcia, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3988-3996. (e) Wallace, K.J. Belcher, W.J. Turner, D.R. Syed, K.F. Steed, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9699-9715. (f) Shinoda, S. Tadokoro, M. Tsukube, H. Arakawa, R. *Chem. Commun.* **1998**, 181-182.

un anion. Elle peut donc servir à établir un monolien avec un halogénure, par exemple ou un bi-lien avec deux atomes d'oxygène d'un carboxylate, dihydrogénophosphate, ...

Plus récemment, deux exemples de récepteurs associant le tétrathiafulvalène et la dinitrophénylhydrazone ont été décrits. Ces récepteurs se sont révélés être très sélectifs pour l'anion fluorure [86].

Dans ce contexte, notre travail a pour but de mettre en évidence l'effet des anions sur la déprotonation des récepteurs préparés par des méthodes spectrales.

Pour cela, nous avons testés les anions tels que : les Fluorures ( $F^-$ ), les nitrates ( $NO_3^-$ ), les acétates ( $OAc^-$ ), les bromures ( $Br^-$ ) les dihydrogénophosphates ( $H_2PO_4^-$ ), et les chlorures ( $Cl^-$ ) pris sous forme de sels de tétrabutylammonium suite à leur disponibilité commerciale et à leur solubilité dans les solvants organiques.

### a) Étude par spectroscopie UV-Visible

Nous avons examiné l'évolution des spectres UV-Visible par addition progressive de micro-volumes d'une solution de tétrabutylammonium de différents anions ( $C = 5 \cdot 10^{-6}$  mol/L dans le THF). Tous les spectres UV-Visible ont été effectués, à température ambiante, à partir d'une solution de récepteur dont la concentration est de  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  mol/L dans le THF.

Afin d'étudier l'influence du groupement espaceur entre le motif TTF et l'unité dinitrophényl sur la réponse optique du récepteur, un dosage a été mené sur deux composés : le récepteur **II<sub>B</sub>** dans lequel l'unité TTF et la 2,4-dinitrophénylhydrazone sont liés via une jonction éthylène ( $C=C$ ). Tandis que, dans le composé **II<sub>d</sub>**, un lien phénylique sépare le TTF et le fragment DNPH.

#### ➤ Le récepteur **II<sub>B</sub>**

Le récepteur **II<sub>B</sub>** (Figure I-44) présente une bande d'absorption intense à  $\lambda_1 = 476$  nm, ainsi qu'une bande faible à  $\lambda_2 = 374$  nm. L'influence des micro-ajouts de différents anions sur les spectres UV-Visible du ligand est présentée dans la Figure I-45.

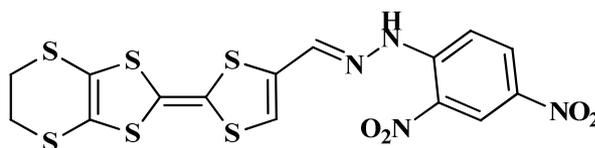


Figure I-44 : Structure du composé **II<sub>B</sub>**

<sup>86</sup> (a) Xiong, J. Cui, L. Liu, W. Beves, J. E. Li, Y.-Y.; Zuo, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1998–2000 (b) A. Ayadi, A. ElAlamy, O. Alévêque, M. Allain, N. Zouari, M. Bouachrine and A. El-Ghayoury, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 1379.

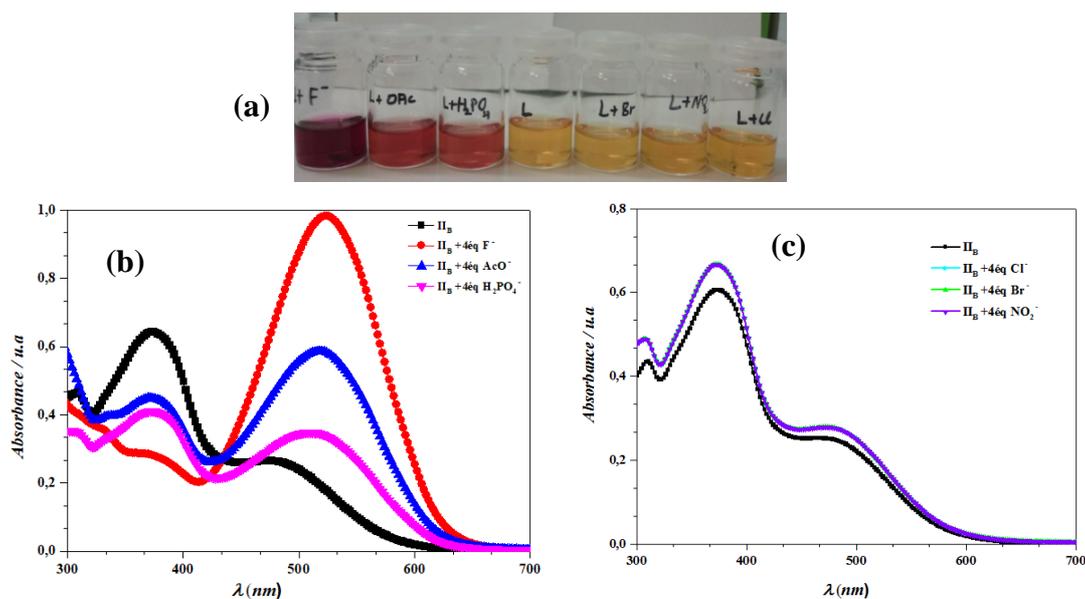


Figure I-45 : (a) Effet chromatique des anions sur le **II<sub>B</sub>** ; (b) Spectre Uv-Vis de **II<sub>B</sub>** en présence de 4 équivalents de  $F^-$ ,  $OAc^-$  et  $H_2PO_4^-$  (c) Spectre Uv-Vis de **II<sub>B</sub>** en présence de 4 équivalents de  $Br^-$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$

Comme le montre la Figure I-45, l'addition de 4 équivalents d'un des anions suivants ( $F^-$ ,  $OAc^-$  et  $H_2PO_4^-$ ) conduit à une modification significative sur les propriétés d'absorption du récepteur **II<sub>B</sub>**. Le spectre d'absorption (Figure I-45b) montre une diminution de l'absorbance de la bande d'absorption intense située à  $\lambda_2 = 374$  nm, et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $\lambda = 522$  nm. Ce phénomène s'accompagne d'un remarquable changement de couleur passant de l'orange (**II<sub>B</sub>**) au rose violet (**II<sub>B</sub>** + anion) (Figure I-45a). En effet, la différence de coloration est expliquée par un déplacement de la bande qui correspond au transfert de charge à  $\lambda_1 = 476$  nm vers les plus grandes longueurs d'onde.

En revanche, et contrairement aux résultats obtenus avec le  $F^-$ ,  $OAc^-$  et  $H_2PO_4^-$ , aucun changement de couleur n'a été observé lors de l'ajout de :  $Br^-$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$ . On note également qu'il n'y a plus de changement du spectre d'absorption (Figure I-45c).

### ➤ Le récepteur **II<sub>D</sub>**

Le spectre d'absorption du récepteur **II<sub>D</sub>** présente une bande dont l'intensité maximale d'absorption est située à une longueur d'onde de 388 nm. L'influence des ajouts de différents anions sur les spectres UV-Vis du ligand est présentée dans la Figure I-47.

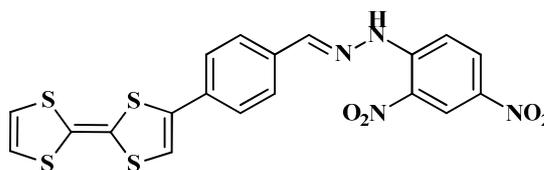


Figure I-46 : Structure du composé **II<sub>D</sub>**

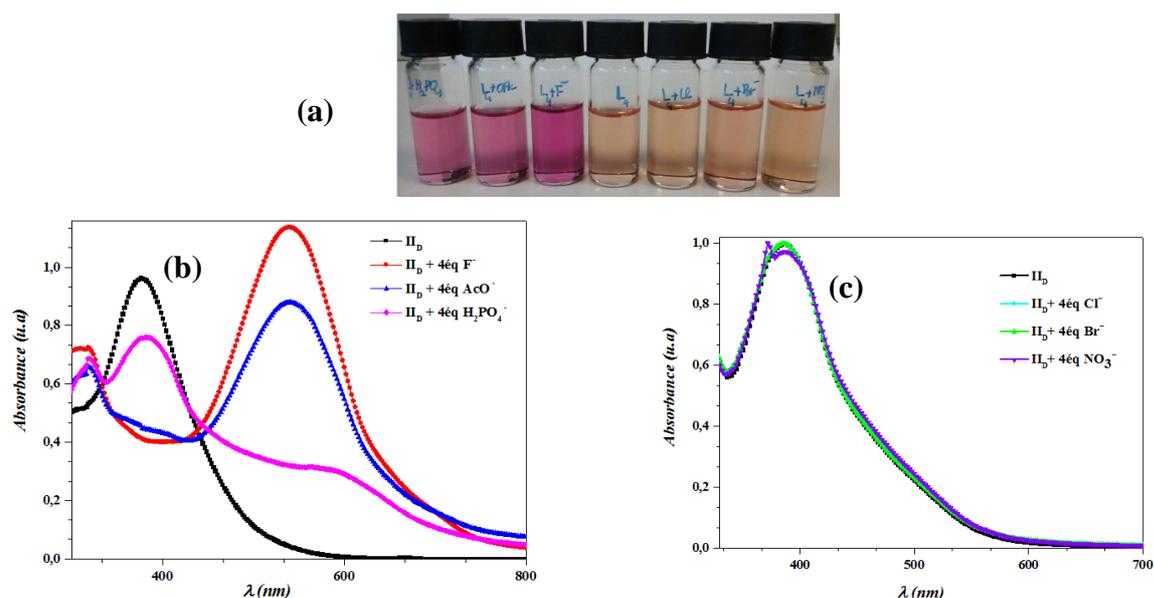


Figure I-47 : (a) Effet chromatique des anions sur le **II<sub>D</sub>** ; (b) Spectre Uv-Vis de **II<sub>D</sub>** en présence de 4 équivalents de F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (c) Spectre Uv-Vis de **II<sub>D</sub>** en présence de 4 équivalents de Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

De façon similaire, l'ajout de 4 équivalents de (F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) modifie significativement le spectre d'absorption du récepteur **II<sub>D</sub>**. En effet, on observe la décroissance de la bande d'absorption initiale à 388 au profit d'une nouvelle bande d'absorption de forte intensité à 540 nm observée pour le F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup> et 591 nm pour H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Figure I-47b). Ce phénomène s'accompagne d'un remarquable changement de couleur de l'orange (**II<sub>D</sub>**) vers le rose (**II<sub>D</sub>** + anion) (Figure I-47a). Tandis que, l'ajout de plus de 50 équivalents des anions : Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'entraîne aucune modification dans le spectre d'absorption initial (Figure I-47c) et par conséquent aucune variation de couleur.

Au bilan, l'ensemble de ces résultats indique que les anions F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> agissent comme des bases faibles déprotonent l'atome d'azote du fragment hydrazone ce qui favorise le transfert de charge intramoléculaire de l'unité TTF et de l'azote (NH) vers le groupement 4-nitrophenyl. En revanche, l'absence de modification des propriétés spectroscopiques en présence de Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> implique que ces anions sont inertes envers ce type de récepteurs.

### b) Étude de la sélectivité

Afin de mieux comprendre la sélectivité des ces récepteurs envers le fluorure par rapport aux autres anions, nous avons examiné le comportement de détection colorimétrique de ces récepteurs vis-à-vis de l'acétate, le dihydrogénophosphate et le fluorure.

Pour cela, nous avons réalisé des titrages par spectroscopie UV-Visible d'une solution de récepteur  $\Pi_B$  de concentration  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L dans le THF avec les trois anions ( $C = 5 \cdot 10^{-6}$  mol/L dans le THF).

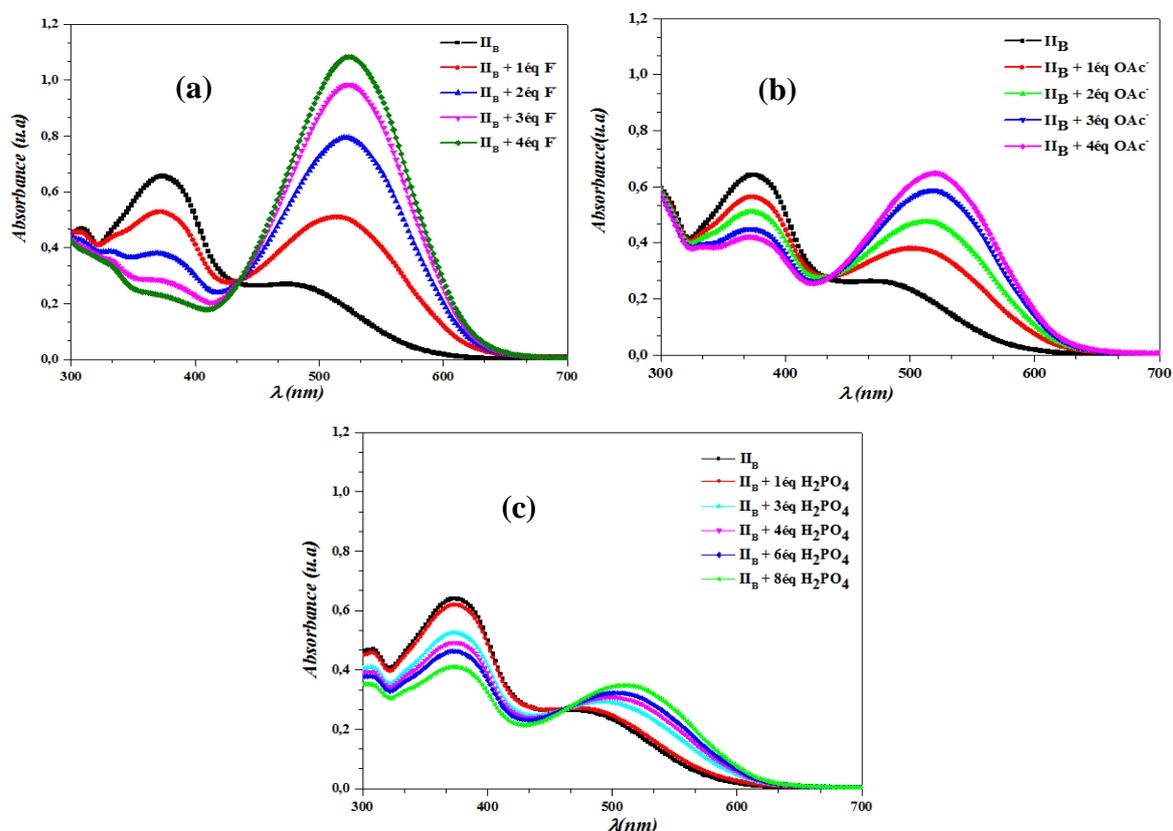


Figure I-48 : (a) Spectre UV-Vis de  $\Pi_B$  en présence de 4 équivalents de  $F^-$ , (b) Spectre UV-Vis en présence de 4 éq d' $OAc^-$  (c) Spectre UV-Vis en présence de 4 éq  $H_2PO_4^-$

On observe que l'ajout de 4 équivalents de fluorure ( $F^-$ ) provoque l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $\lambda = 522$  nm avec une absorbance qui dépasse 1.1 u.a et la disparition de la bande d'absorption située à  $\lambda_2 = 374$  nm (Figure I-48a). Cependant, l'ajout de 4 équivalents de :  $AcO^-$  et  $H_2PO_4^-$  provoque une diminution de l'intensité de la première bande d'absorption ( $\lambda_2 = 374$  nm) et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $\lambda = 522$  nm, dans ce cas l'absorbance ne dépasse pas 0.7 u.a pour l'acétate ( $AcO^-$ ) (Figure I-48b) et 0.4 u.a pour le dihydrogénophosphate ( $H_2PO_4^-$ ) (Figure I-48c). Cette étude comparative nous a permis de confirmer que nos récepteurs possèdent une importante sélectivité vis-à-vis de l'anion fluorure par rapport aux deux autres anions ( $F^- \gg \gg AcO^- > H_2PO_4^-$ ).

Un point très intéressant serait également de viser la libération de l'anion afin d'étudier les processus de la réversibilité. Des expériences de titration par UV-visible, électrochimique et par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H des différents récepteurs sont en cours de réalisation.

### c) Étude par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est la technique la plus communément utilisée pour détecter la reconnaissance des anions par un récepteur.

En effet, l'interaction des ions au niveau d'un site de reconnaissance introduit sur un récepteur mène en général à un profond changement conformationnel de ce dernier. Ceci se traduit par une modification globale de sa signature spectrale en RMN<sup>1</sup>H, notamment au niveau des protons situés à proximité du site de liaison qui subissent directement l'effet de cette interaction (déblindage des protons associés à un anion, par exemple).

Dans cette optique, et afin de conforter les résultats issus des études spectroscopie UV-Visible, un titrage par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H a été réalisé. Pour cela nous avons choisi de réaliser le dosage avec le fluorure F<sup>-</sup>.

En pratique, des quantités croissantes d'une solution de TBAF ont été ajoutées à une solution du récepteur (concentration de l'ordre de 10<sup>-3</sup> M) et les déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H de certains signaux relatifs au récepteur ont ensuite été suivis au cours du titrage. Les études ont été réalisées à 298K et à une fréquence de 300 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au signal relatif au solvant.

La superposition des spectres RMN<sup>1</sup>H du récepteur **IIc** avec l'ajout progressif de F<sup>-</sup> est présentée dans la figure suivante.

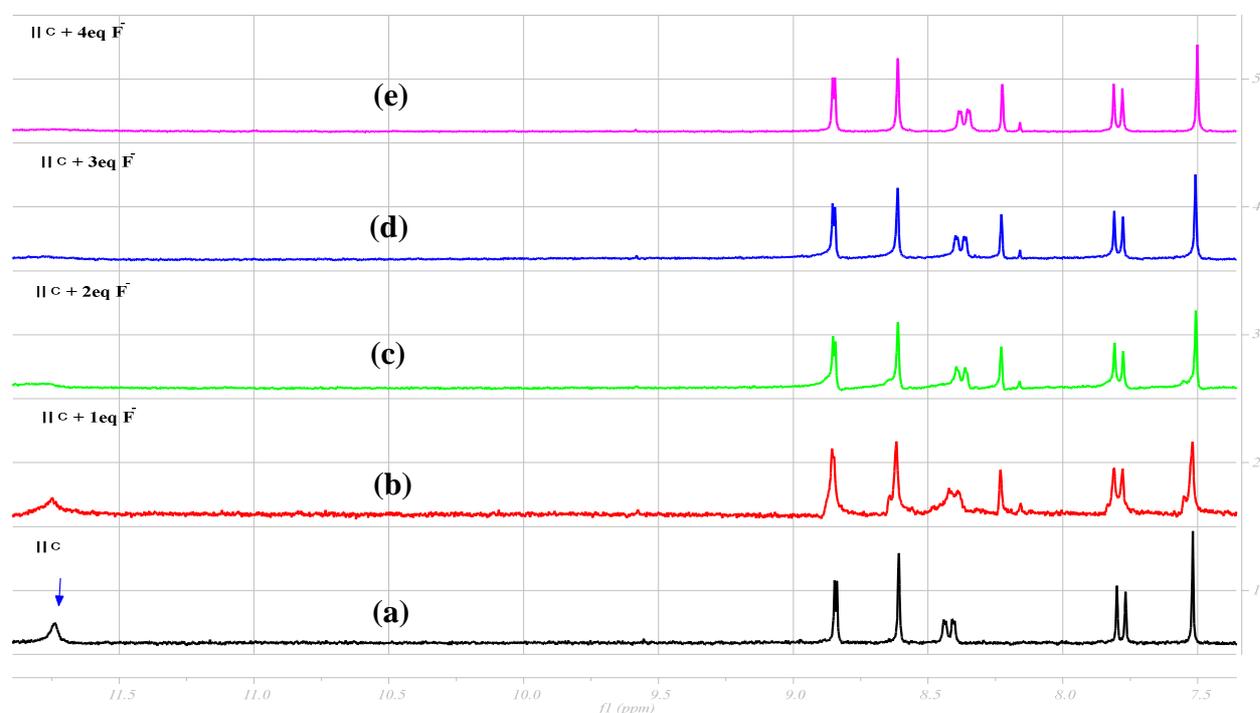


Figure I-49 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (THF, 298K, 300 MHz) de (a) **IIc**, (b) après addition de 1 éq. de TBAF, (c) après addition de 2 éq. de TBAF, (d) après addition de 3 éq. de TBAF, (e) après addition de 4 éq. de TBAF.

La *Figure I-49* montre que le signal correspondant au groupement NH—N situé à 11.74 ppm diminue d'intensité au fur et à mesure de l'addition du TBAF. Ceci semble être la conséquence d'une forte interaction entre le groupement hydrazone et l'anion. Après l'ajout de 4 équivalents de F<sup>-</sup>, nous observons une disparition totale du signal, cette dernière doit être due à une rupture de la liaison N...H selon un mécanisme de déprotonation.

#### IV.2.6. Conclusion

Un objectif initial de ces travaux portait sur la synthèse de nouveaux systèmes moléculaires Donneur-Accepteur à base de l'unité TTF. Dix nouveaux composés incorporant le motif TTF à des ligands accepteurs ont ainsi été préparés.

La première famille concerne des TTF doublement substitués par un espaceur insaturé à des ligands aromatiques : Accepteur- $\pi$ -TTF- $\pi$ -Accepteur, obtenus par une double condensation de Wittig. Les propriétés électrochimiques et spectroscopiques ont été déterminées et soutenues par des calculs DFT.

La seconde famille s'intéresse aux systèmes : TTF-espaceur-2,4-dinitrophenylhydrazone. Les caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques de la plupart de ces composés ont été étudiées et leur géométrie déterminée par calcul DFT ou par résolution de la structure rayons-X sur monocristal. Nous avons également montré que ces architectures moléculaires sont capables de détecter des anions avec une meilleure sélectivité pour l'anion fluorure.

# CHAPITRE II

## SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE BIS-TTF À LIGANDS AROMATIQUES AZOTÉS

**Cette partie à fait l'objet d'une publication :**

- 1) Synthesis and characterization of new singly bridged Bis-TTF compounds containing 1.10-phenanthroline spacer (soumis). *Chemistry Central Journal*

Dans cette partie introductive, nous allons présenter brièvement les principales familles de dimères et, ensuite, nous allons porter une discussion sur les différentes méthodes de synthèse, en s'appuyant sur des exemples de résultats publiés sur les dimères doublement pontés par des systèmes aromatiques conjugués.

## I. Les grandes familles des Bis-TTF

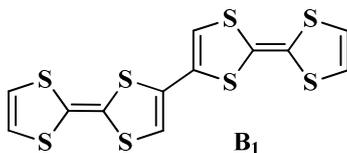
En littérature on peut trouver deux types de bis-TTF. La première classe est construite par deux unités TTF amarrées par des espaceurs aliphatiques, insaturés ou des hétéroatomes. La deuxième, est échafaudée par des TTF fusionnés. La synthèse de ce type de composés est laborieuse et spécifique à chaque classe, voir chaque produit.

### I.1. Connectivité directe

La première mention d'un Bis-TTF apparaît dans un résumé lors d'une conférence tenue en 1982, mais aucune donnée physique n'a été rapportée à ce moment-là [1]. Le plus simple des dimères de TTF, le Bis-TTF **B<sub>1</sub>** (Figure II-1) a été synthétisé par le groupe de Neiland en 1989, utilisant le réactif de Grignard [2].

Depuis les premiers balbutiements de ce composé, un grand nombre de Bis-TTF, de trimères ou oligomères, symétriques ou non symétriques, ont été décrits. La synthèse de ces composés implique généralement soit des variations sur la réaction d'Ullmann [3], soit par couplage de dérivés organométalliques via des complexes de palladium [4].

Parmi ces dérivés, on peut noter les tétraalkylthio-Bis-TTF **B<sub>2</sub>** [5], les BEDT et les BEDO-Bis-TTF **B<sub>3</sub>** et **B<sub>3'</sub>**, qui ont donné plusieurs sels conducteurs ou semi-conducteurs [4a-b]. Des oligomères de structures linéaires [6], ou en zig-zag [4c] ont été également obtenus.



<sup>1</sup> V. Y. Lee, R. R. Schumaker, E. M. Engler, J. J. Mayerle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, 86, 317.

<sup>2</sup> Y.N. Kreitsberga, A. S. Edzhinia, R. B. Kampare, O. Y. Neiland, *Zh. Org. Khim.*, **1989**, 25, 1456.

<sup>3</sup> (a) J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, H. Gershtenman, V. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1557. (b) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Synthesis.*, **1998**, 826. (c) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1273.

<sup>4</sup> (a) M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 597. (b) M. Iyoda, E. Ogura, K. Hara, Y. Kuwatani, T. Sato, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 335. (c) M. Iyoda, K. Hara, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2217.

<sup>5</sup> H. Tatemitsu, E. Nishikawa, Y. Sakata, S. Misumi, *Synth. Met.*, **1987**, 19, 565.

<sup>6</sup> T. Kageyama, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 2983.

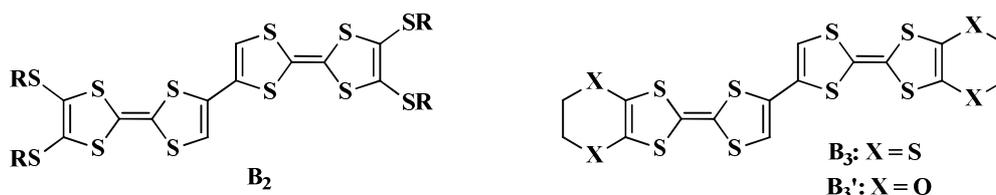


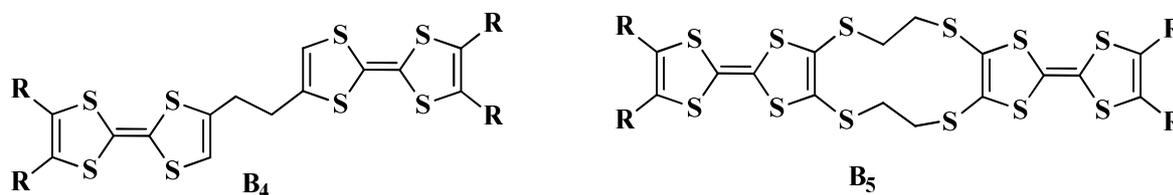
Figure II-1 : Bis-TTF connectés directement

## I.2. Ponts aliphatiques

Dans les dimères de TTF pontés par des chaînes aliphatiques, seule l'interaction à travers l'espace est possible entre les unités TTF. En contrepartie, ce type d'espaceurs conduit soit à des structures très flexibles soit à des conformations rigides bien contrôlées. Le nombre de composés publiés est important, mais ils peuvent être classifiés d'après le mode de connexion.

Les bis-TTF reliés avec un seul espaceur sont les plus flexibles : par exemple le composé **B4** donne deux sels polymorphes avec l'anion perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) dans lesquels le cation radical à des conformations différentes [7]. Néanmoins, les voltamogrammes du **B4** et d'autres composés similaires montrent une nette séparation des deux premières vagues d'oxydation à un électron. Ce phénomène est dû probablement qu'en solution les deux TTF peuvent se mettre face-à-face après la perte d'un seul électron.

L'enchaînement de deux unités TTF avec deux espaceurs peut se faire de deux manières. Ainsi on peut obtenir des composés de type cyclophane, comme par exemple le **B5**, qui a été obtenu sous forme de quatre isomères [8]. Par contre, le macrocycle **B6**, synthétisé par le groupe de Sugawara [9], est un exemple représentatif pour le deuxième type d'attache. Ce composé à une conformation en forme de U à l'état neutre et, grâce à la flexibilité de la structure, il peut former des complexes d'inclusion avec des accepteurs d'une taille aussi diverse que le DDQ : 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone et le C60.

Figure II-2 : Exemples de dimères TTF pontés **B4** et **B5**

<sup>7</sup> A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Chem. Lett.*, **1992**, 285.

<sup>8</sup> K. Takimiya, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Chem. Lett.*, **1995**, 735.

<sup>9</sup> (a) T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Sugawara, *Solid State Commun.*, **1992**, 89, 19. (b) A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Lett.*, **1992**, 1049. (c) T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1227.

Les unités TTF peuvent, aussi, être reliées par quatre connexions, en utilisant toutes les positions libres. La rigidité de ces composés a été exploitée dans des composés de type sandwich pour mettre les unités TTF en contact face-à-face [10]. La conformation de ces molécules peut être soit parallèle, comme dans le composé **B<sub>7</sub>** [11] soit croisée, comme dans la famille de composés **B<sub>8</sub>** [12].

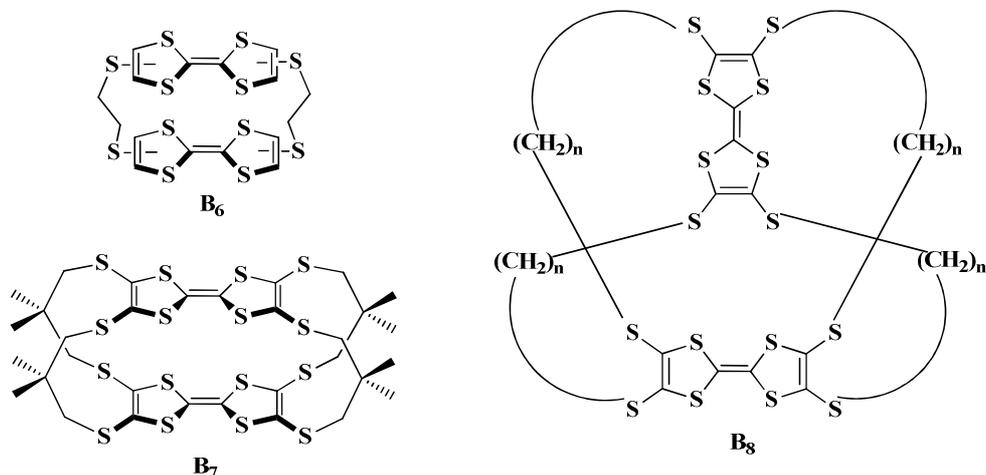


Figure II-3 : Exemples de dimères TTF pontés par des chaînes aliphatiques

### I.3. Ponts conjugués

Les bis-TTF pontés par des systèmes insaturés ont été étudiés extensivement. Les plus simples parmi eux, pontés par des espaceurs éthylène et acétylène, ont été décrits par le groupe d'Otsubo en 1994 [13], tandis que le p-bis-TTF-benzène a été synthétisé par Wudl et ses collaborateurs déjà en 1977 [14].

Des réactions de couplage catalysées par des complexes de palladium ont permis la synthèse d'une large gamme de bis-TTF pontés par des groupes aromatiques, tels les bis et tris-TTF-benzènes [15] ou le 9,10-bis-TTF-naphtole **B<sub>9</sub>** [16] (Figure II-4). Le dernier de ces composés présente un arrangement face-à-face des unités TTF et forme un dimère  $\pi$  à l'état oxydé. [17]. Les mêmes conditions permettent aussi l'introduction des ponts hétérocycle, tels le thiophène, [18a] la pyridine, [18b] ou la 1,3,5-triazine comme dans le composé **B<sub>10</sub>** [18c].

<sup>10</sup> M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 309.

<sup>11</sup> K. Matsuo, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.*, **1995**, 523.

<sup>12</sup> K. Takimiya, K. Imamura, Y. Shibata, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5567.

<sup>13</sup> T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.*, **1994**, 2047.

<sup>14</sup> M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. Wudl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 388.

<sup>15</sup> (a) M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 153. (b) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1994**, 2369. (c) F. Riobé, P. Grosshans, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, N. Avarari, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 15, 380.

<sup>16</sup> U. Kux, M. Iyoda, *Chem. Lett.*, **1994**, 2327.

<sup>17</sup> L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 417.

Un grand nombre d'autres composés a été obtenu, en utilisant des espaceurs inhabituels, comme le groupe azo dans le composé **B<sub>11</sub>** [18], ou en élargissant la conjugaison à travers une combinaison d'unités  $\pi$  différents, comme dans l'annulène **B<sub>12</sub>** [19].

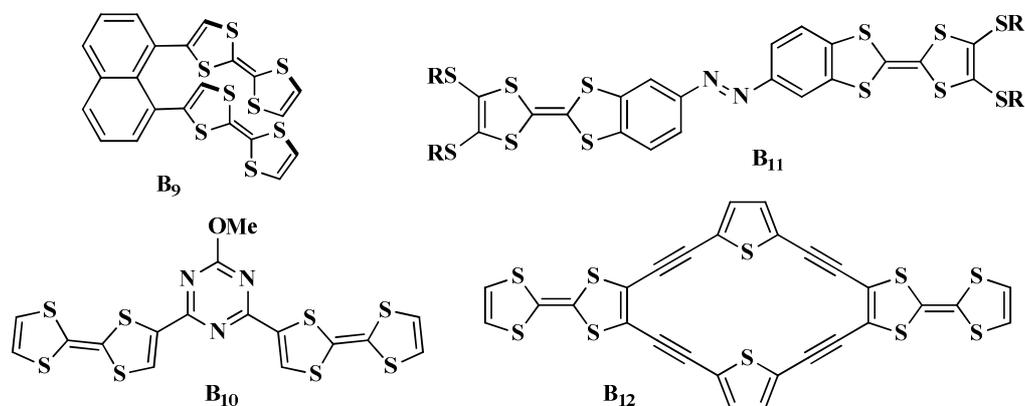


Figure II-4: Exemples de Bis-TTF ponté par un espaceur conjugué

#### I.4. TTF fusionnés

Une catégorie spéciale par rapport aux composés présentés plus haut est constituée des dérivés bis-TTF fusionnés avec des groupes aromatiques. Le plus simple d'entre eux, le (BDT-TTP) **B<sub>13</sub>**, formé par deux unités TTF fusionnées, a donné un large nombre de sels conducteurs [20], avec des propriétés qui sont plus proches du BEDT-TTF que des bis-TTF- habituels. Des TTF fusionnés avec des groupes benzène (**B<sub>14</sub>**) ou pyrazine (**B<sub>15</sub>**) ont été obtenus pour la première fois par les groupes de Müllen [21] et Morad [22]. Parmi les produits les plus inhabituels, notons le composé **B<sub>16</sub>**, où trois unités TTF sont fusionnées avec une unité de hexaazatriphénylène (HAT) pour donner une molécule plane qui possède plusieurs sites de coordination potentiels [23]. Ces composés fusionnés présentent, en général, quatre vagues d'oxydation à un électron.

<sup>18</sup> K. Sako, M. Kusakabe, H. Fujino, S. X. Feng, H. Takemura, T. Shinmyozu, H. Tatemitsu, *Synth. Met.*, **2003**, 137, 899.

<sup>19</sup> M. Iyoda, M. Hasegawa, K. Hara, J. Takano, E. Ogura, Y. Kuwatani, *J. Phys. IV Fr.*, **2004**, 114, 455.

<sup>20</sup> Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 024301.

<sup>21</sup> P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 288.

<sup>22</sup> K. Lahlil, A. Moradpour, C. Merienne, C. Bowlas, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 8030.

<sup>23</sup> C. Jia, S. X. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauserb, S. Decurtins, *Chem. Commun.*, **2006**, 1878

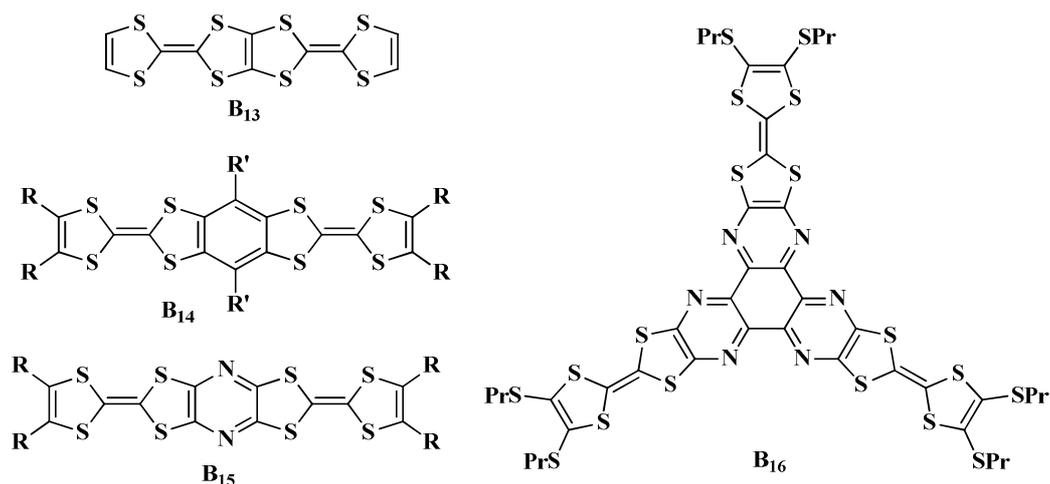


Figure II-5 : Exemple de bis(TTF)s fusionnés avec / sans unités aromatiques

Très récemment, le groupe de Y. Mazaki [24] a développé l'allène de 1,3 diphényl-1,3-bis (tétrathiafulvalenyl) **B17** qui peut conduire à une nouvelle classe de matériaux possédant des propriétés chiroptiques.

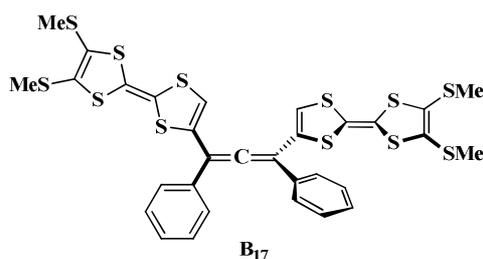


Figure II-6 : Bis-TTF à base de l'allène de 1,3 diphényl-1,3-bis (tétrathiafulvalényl)

### I.5. TTF pontés par des hétéroatomes

Le pontage des motifs TTF par des hétéroatomes a attiré l'attention pour plusieurs raisons. Ces systèmes offrent la possibilité de moduler l'interaction électronique, en faisant intervenir dans la conjugaison des orbitales *p*. Ensuite, les hétéroatomes peuvent s'engager dans des interactions intermoléculaires, en augmentant ainsi la dimensionnalité des matériaux. Enfin, la polarisation des molécules se trouve augmentée, ce qui réduit la répulsion électrostatique locale [25].

Le grand choix d'hétéroatomes utilisé comme moyen de jonction conduit à une grande versatilité dans ce type de molécules. Ainsi, une large série de dimères pontés par les

<sup>24</sup> M. Hasegawa, S. Iwata, Y. Sone, J. Endo, H. Matsuzawa, Y. Mazaki, *Molecules.*, **2014**, 19, 2829-2841

<sup>25</sup> Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1933.

chalcogènes comme le soufre :S (**B18a**), le sélénium :Se (**B18b**) [26], le tellure :Te (**B18c**) [27], le ditellure :Te-Te (**B18d**) [28], ou d'autres éléments comme le silicium : Si (**B18e**), le mercure : Hg (**B18h**) [29], le disilicium : Si-Si (**B18f**) [30], le phosphore : P (**B18g**) [33,31] et l'étain : Sb (**B18i**) [32] ont été obtenus à partir des réactions de tétrathiafulvalène lithié (TTF-Li) avec les halogénures correspondants. La même procédure a permis la synthèse du dérivé TTF<sub>3</sub>P **B19** (Figure II-7).

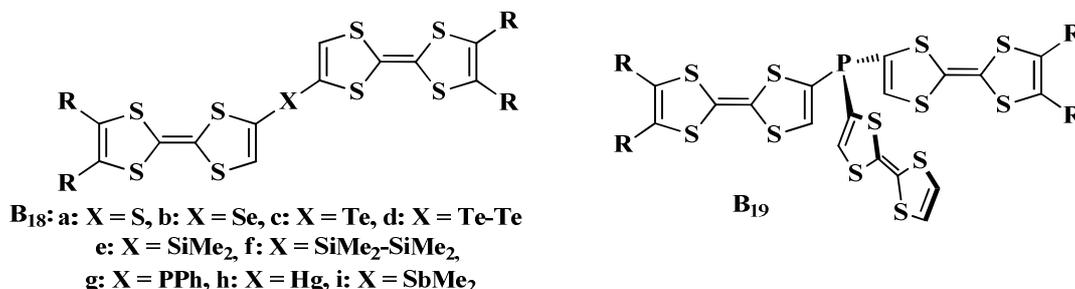
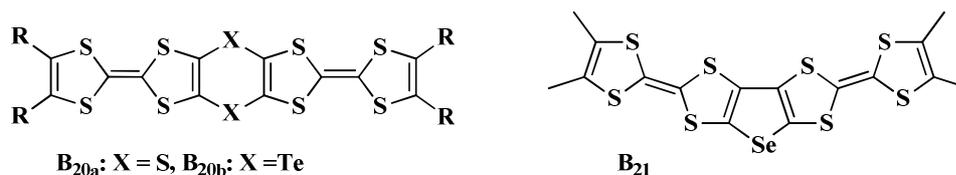


Figure II-7 : Bis-TTF mono-pontés par des hétéroatomes.

Cependant, un inconvénient de ces structures de type TTF<sub>2</sub>X est la libre rotation autour des liaisons simples C-TTF-X, ce qui circonscrit fortement les interactions entre les TTF à travers les liaisons.

L'introduction d'un deuxième pont hétéroatomique s'est avéré être un bon moyen pour empêcher cette rotation et rigidifier la molécule. Plusieurs composés de type TTF<sub>2</sub>X<sub>2</sub> ont été décrits, le groupe pontant X pouvant être des atomes comme le S (**B20a**) [33] ou le Te (**B20b**) [34] (Figure II-8). Becker et Bernstein ont également synthétisé les trimères linéaires pontés par le soufre **B22** [35] et le dimère angulaire sélénié **B21** [36].



<sup>26</sup> M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 1783.

<sup>27</sup> (a) J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, J. A. R. P. Sarma, L. Shahal, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 6177. (b) J. D. Martin, E. Canadell, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1199.

<sup>28</sup> J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. J. Shahal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1048.

<sup>29</sup> M. Fourmigué, Y.-S. Huang, *Organometallics.*, **1993**, 12, 797.

<sup>30</sup> A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Däschlein, C. Strohmann, N. Avarvari, *Dalton Trans.*, **2008**, 4866.

<sup>31</sup> (a) M. Fourmigué, P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, 129, 29. (b) M. Fourmigué, P. Batail, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1370.

<sup>32</sup> (a) A. Minoru, H. M. Yamamoto, A. Nakao, R. Kato, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 8937. (b) A. Minoru, A. Nakao, H. M. Yamamoto, R. Kato, *J. Low Temp. Phys.*, **2006**, 142, 453.

<sup>33</sup> (a) E. Aqad, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2775. (b) Y. Yamochi, G. Saito, *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1467.

<sup>34</sup> C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2115

<sup>35</sup> V. Y. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 1931.

<sup>36</sup> C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 644.

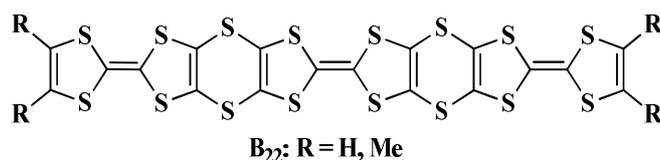


Figure II-8 : Bis-TTF bi-pontés par des hétéroatomes.

Comme autre exemple, le groupe de N. Avarvari a préparé des systèmes bi-ponté contenant deux unités o-diméthyle-TTF (DMTTF) doublement pontés avec les phosphophényles : PPh (**B<sub>23a,b</sub>**) [37], SiMe<sub>2</sub> (**B<sub>24</sub>**) ou GeMe<sub>2</sub> (**B<sub>25</sub>**) [38].

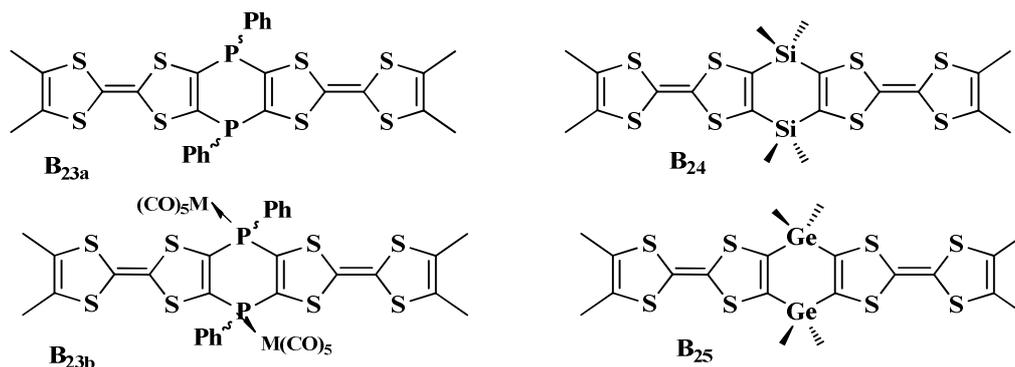


Figure II-9 : Bis-TTF bi-pontés par Phosphore, Silicium et Germanium

## II. Les différentes stratégies de synthèse des Bis-TTF

Dans la littérature on distingue deux types d'approche concernant la synthèse des Bis-TTF à lien espaceur. On peut les représenter selon le schéma rétrosynthétique suivant :

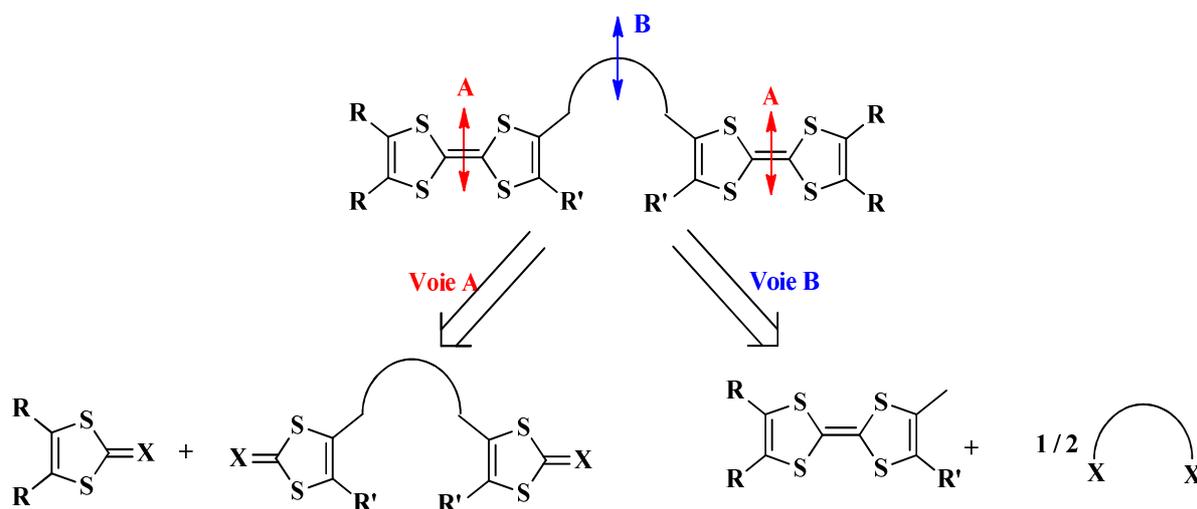


Schéma II-1 : Les stratégies de synthèse des Bis-TTF

<sup>37</sup> (a) N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.*, **2004**, 2794. (b) I. Danila, F. Biaso, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, M. Fourmigué, E. Levillain, N. Avarvari, *Organometallics.*, **2009**, 28, 3691-3699.

<sup>38</sup> F. Biaso, M. Geoffroy, E. Canadell, P. Auban-Senzier, E. Levillain, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5394.

- Soit le lien espaceur est introduit entre deux unités 1,3- dithioles converties ensuite dans une deuxième étape en TTF (voie A).
- Soit le lien espaceur est introduit directement entre les deux unités TTF (voie B).

## II.1. Synthèse des Bis-TTF via une espèce bis (1,3-dithiole) (voie A)

Bien que plusieurs méthodes répondent à cette stratégie, l'introduction d'un lien espaceur entre les deux hétérocycles 1,3-dithiole se fait toujours par alkylation du chalcogénolate porté par ces deux hétérocycles. La différence entre ces méthodes demeure donc essentiellement dans la formation finale des deux TTF qui peut impliquer comme on va le voir :

- Des réactions de couplage croisé de sels de dithiolium ou de chalcogénones.
- Des réactions de type Wittig.
- Des couplages de type Wittig Horner.

### II.1.1. Réaction de couplage croisé

C'est une méthode, développée par Sugawara *et al.* [39] qui consiste à générer les thiolates d'une thione S-protégée en position 4, suivie d'une alkylation par le lien adéquat pour aboutir à la dithione correspondante. Cette dernière est préalablement convertie, par action d'acétate mercurique, en dithiolone. Ce dernier synthon peut, ensuite, conduire aux Bis-TTF correspondant (Schéma II-2), via une réaction de couplage croisé en présence de trialkyles de phosphite.

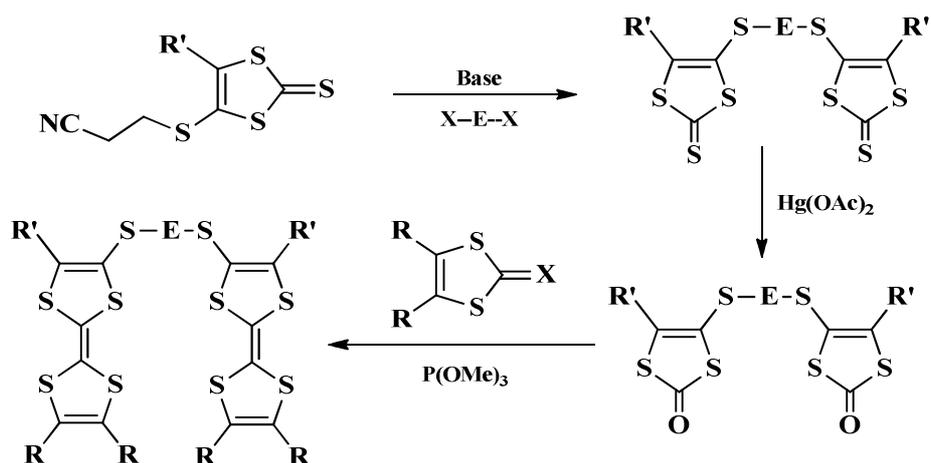


Schéma II-2 : Réaction de couplage croisé

<sup>39</sup> (a) R. Kumai, K. Ozawa, G. Ono, T. Tachikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 255, 17. (b) A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Chem. Lett.*, **1992**, 285.

### II.1.2. Couplage de Wittig

Dans ce type de couplage [40], la bis dithiolethione est tout d'abord convertie, après plusieurs étapes, en sel de bis triphénylphosphonium. L'action de la triéthylamine sur ce sel génère l'ylure, qui réagit ensuite sur un sel de dithiolium pour conduire aux Bis-TTF attendus avec des rendements compris entre 50 et 70% selon la nature des substituants.

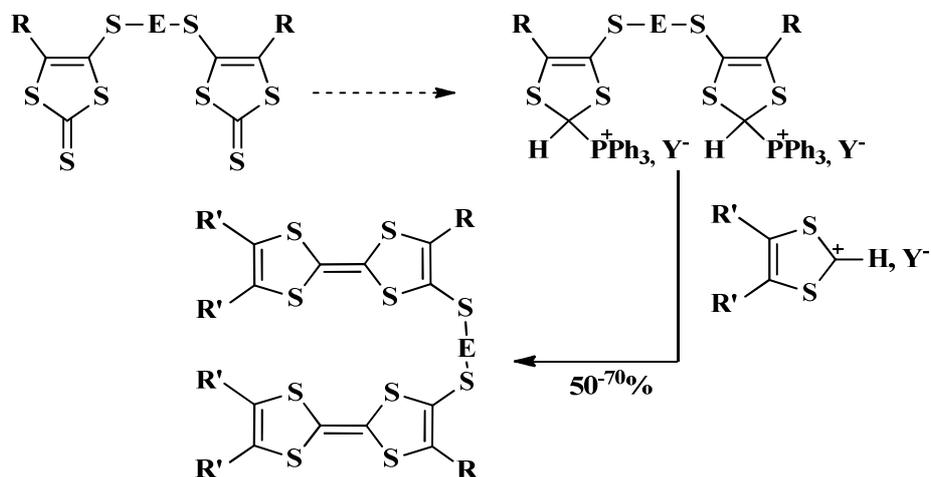


Schéma II-3 : Synthèses des Bis-TTF par réaction de Wittig

### II.1.3. Réaction de type Wittig-Horner

Cette méthode a été utilisée par Bechgaard et *al.* [41] comme le montre le Schéma II-4. Elle implique comme produit de départ l'usage de mésoions S-alkylés, pour former des sels d'iminium. Ces derniers sont ensuite engagés dans une réaction de couplage de type Wittig-Horner avec des phosphonates pour donner des Bis-TTF avec des rendements compris entre 20 et 30%.

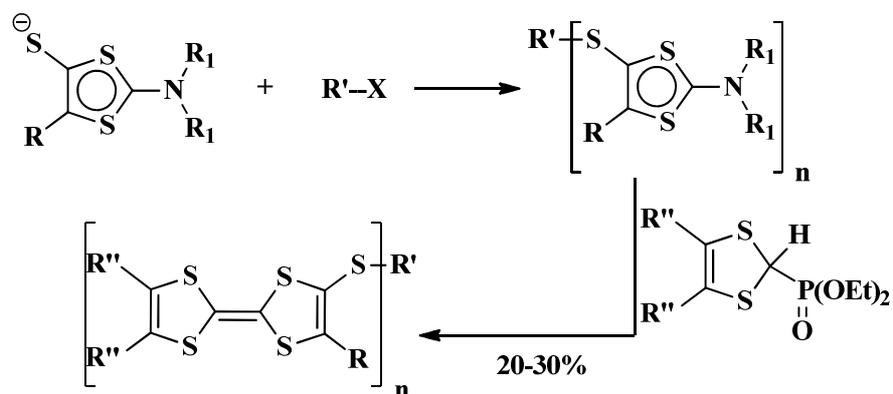


Schéma II-4 : Réaction de Wittig-Horner

<sup>40</sup> I. V. Sudmale, G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neilands, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1355.

<sup>41</sup> M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5684.

## II.2. Synthèse via deux unités TTF (Voie B)

Cette deuxième stratégie a permis d'atteindre des structures à haut degré de sophistication par l'utilisation de trois méthodes synthétiques suivantes :

### II.2.1. Formation de dithiolates

Cette méthode proposée par Bryce et *al* [42] passe par une chalcogénolithiation du TTF suivie d'une alkylation appropriée.

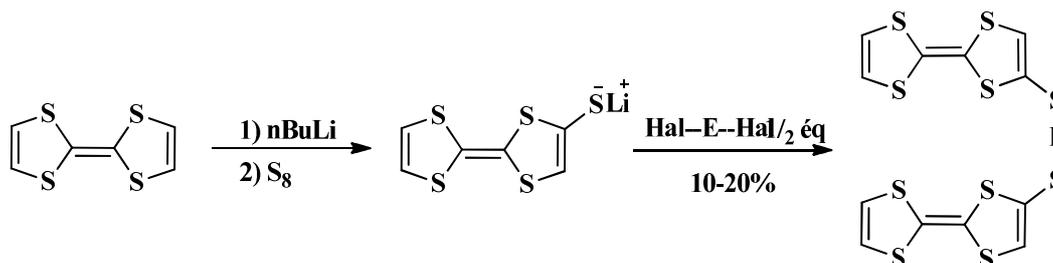


Schéma II-5 : Bis TTF obtenus par chalcogénolithiation

Becher et ses collaborateurs [43] ont nettement amélioré cette approche, avec des rendements qui varient de 70% à 90%, grâce à la mise en œuvre d'une démarche qui comprend les trois phases successives suivantes (Schéma II-6).

- 1) La protection des fonctions chalcogénolates d'un TTF par des groupes cyanoéthyles.
- 2) L'élimination du groupe protecteur en milieu basique,
- 3) La réalkylation des chalcogénolates par un agent d'alkylation dihalogéné.

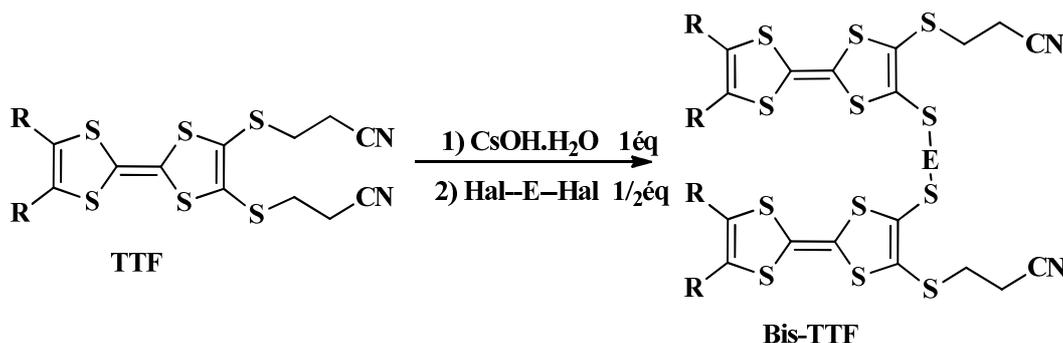


Schéma II-6 : Synthèse des Bis-TTF par alkylation des thiolates

<sup>42</sup> M. R. Bryce, G. J. Marshallsay, A. J. Moore, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4859.

<sup>43</sup> (a) J. Lau, J. Becher, *Synthesis.*, **1997**, 1015. (b) J. Lau, O. Simonsen, J. Becher, *Synthesis.*, **1995**, 521. (c) C. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2000**, 331. (d) K. B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis.*, **1997**, 1399. (e) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Bertheot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1743. (f) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1996**, 615. (g) J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4936.

### II.2.2. Double couplage de Stille

Ce procédé a été développé par Iyoda et al [44]. Il s'agit d'une transformation palladocatalysée qui a lieu avec, d'une part un dérivé stannique du TTF et, d'autre part un hétérocycle aromatique dihalogéné.

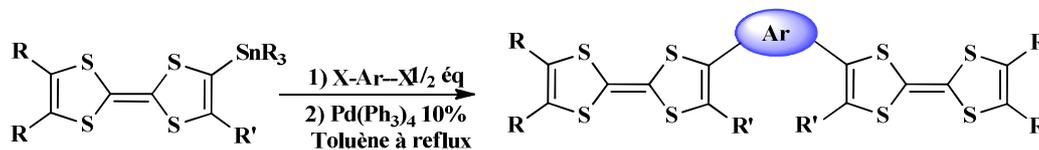


Schéma II-7 : Bis TTF obtenus par réaction de Stille

### II.2.3. Double condensation de Wittig

Cette recette consiste à condenser, via une réaction classique de Wittig [45], un sel de diphosponium sur une fonction aldéhyde portée par un TTF, en milieu basique.

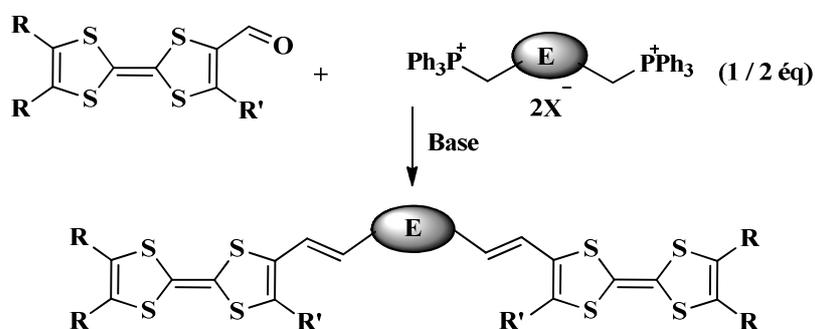


Schéma II-8 : Bis-TTF obtenus par double condensation de Wittig

## III. Précédents travaux réalisés au sein du laboratoire

Dans le but de préparer des matériaux multifonctionnels, notre laboratoire s'est intéressé à la mise au point de diverses méthodes de synthèse et de fonctionnalisation de l'unité TTF. Il s'est plus particulièrement distingué dans la préparation de nouveaux matériaux à base de Bis-TTF mono et bi-ponté liés à des ligands aromatiques azotés via un enchaînement saturé flexible ou insaturé capables de former des complexes de coordination avec des métaux de transition paramagnétiques.

<sup>44</sup> (a) M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 158-159. (b) M. Iyoda, M. Fukuda, S. Sasaki, M. Yoshida, *Synth. Met.*, **1995**, 70, 1171-1172.

<sup>45</sup> (a) K. Ikeda, K. Kawabata, K. Tanaka, M. Mizutani, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 2007-2012. (b) A. Gonzalez, J. L. Segura, N. Martin, *Tetrahedron lett.*, **2000**, 41, 3083-3086.

C'est dans cette optique que s'inscrivent les travaux réalisés par L. Boudiba *et al* [46]. Des Bis-TTF acyclique et cyclique dans lesquels les deux unités de TTF sont reliées par un lien espaceur saturé ont été synthétisés.

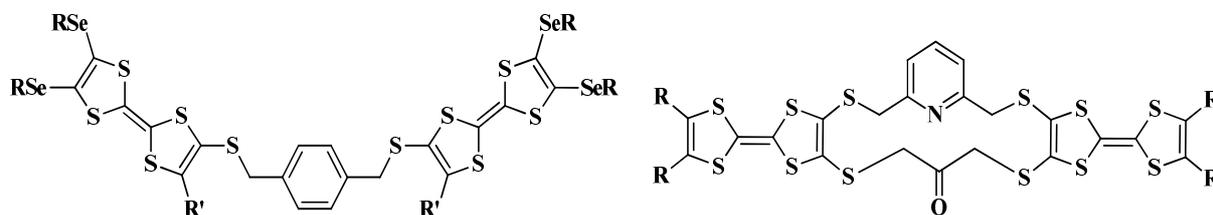


Figure II-10 : Structure des Bis-TTF cycliques et acycliques

En 2008, L. Kaboub *et al.* [47] ont développé une nouvelle famille de Bis-TTF, dans lesquels la bipyridine, choisie comme lien espaceur, est différemment insérée entre les deux unités de TTF :

- **Type I** : bipyridine entre deux unités TTF via un enchaînement saturé flexible :  $-S-CH_2-$ .
- **Type II** : l'unité TTF et le ligand aromatique azoté sont reliés par un lien espaceur insaturé.

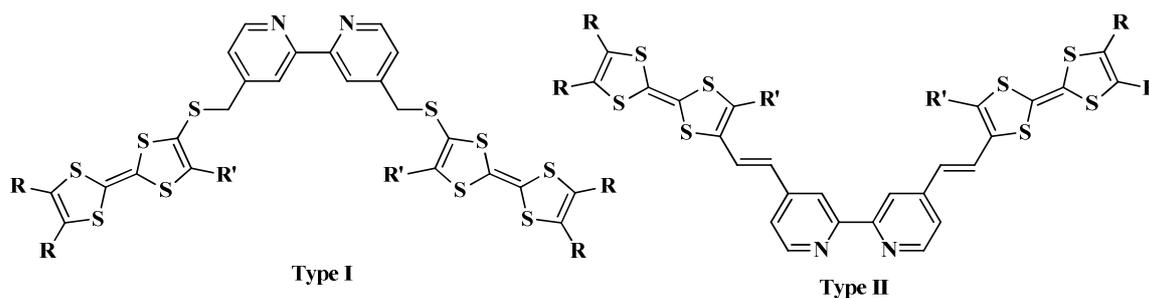


Figure II-11 : Bis-TTF liés avec une bipyridine

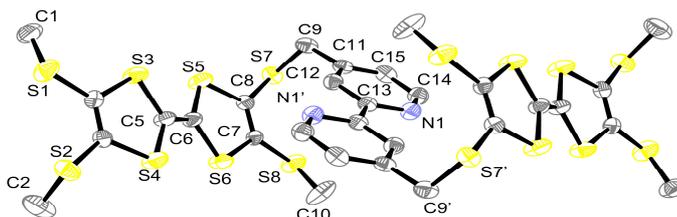


Figure II-12 : Représentation ORTEP d'un Bis-TTF de type I

Enfin, les travaux réalisés par Mr. T. Abbaz, ont permis le développement de nouveaux dérivés de Bis-TTF à lien direct avec le mono et Bis-thiophène [48] comme lien espaceur.

<sup>46</sup> (a) L. Boudiba, A. Gouasmia, L. Ouahab, L. Kaboub, S. Fradj, J. M. Fabre. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.*, **2007**, 9, 1367-1372. (b) L. Boudiba, Thèse de Doctorat, Université de Badji-Mokhtar. Annaba, **2005**.

<sup>47</sup> L. Kaboub, J. M. Fabre, J. P. Legros. *Acta Cryst.*, **2008**, E64, 2484-2485.

<sup>48</sup> T. Abbaz, A. K. Gouasmia, H. Fujiwara, T. Hiraoka, T. Sugimoto, M. Taillefer, J. M. Fabre, *Synth. Met.*, **2007**, 157, 508-516.

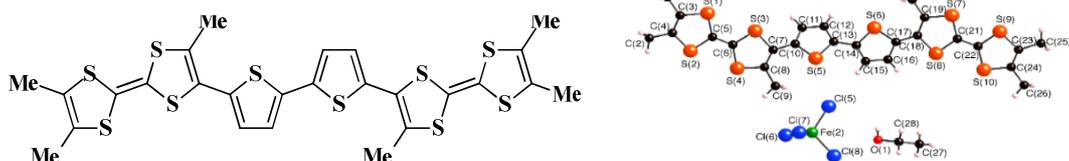


Figure II-13 : Structure cristalline d'un SIR à base de Bis-TTF-bi-thiophène

### ➤ Objectifs du travail

À la lumière de cette présentation, nous avons orienté nos recherches vers la synthèse de deux séries de donneurs de type Bis-TTF (**Famille III** et **IV**), visant à produire des matériaux pluridimensionnels hautement conducteurs d'une part et des matériaux conducteur-magnétique basés sur des complexes de coordination de métaux de transition d'autre part.

#### ➤ **Famille III** : Bis-TTF acycliques à lien non conjugué flexible

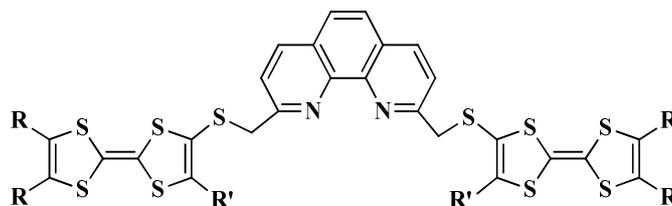


Figure II-14 : Famille III de molécules cibles

Cette famille de composés concerne des Bis-TTF acycliques (mono pontés) dans lesquels les deux unités TTF sont liées directement aux ligands aromatiques azotés via un enchaînement saturé flexible :  $-S-CH_2-S-$ . Le choix de la phénanthroline comme lien espaceur est basé sur son aptitude à complexer des métaux de transition.

#### ➤ **Famille IV** : clips moléculaire de type Bis-TTF à lien conjugué rigide

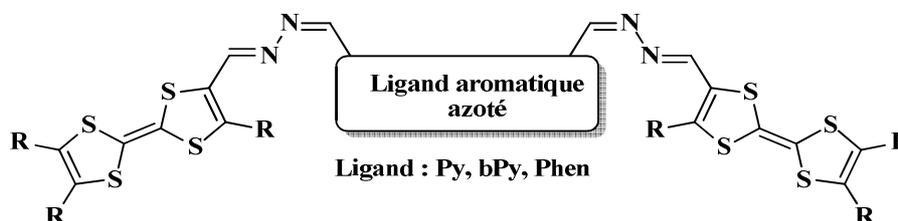


Figure II-15: Famille IV de molécules cibles

La deuxième famille de composés, implique des clips moléculaires de type Bis-TTF, contenant un lien espaceur insaturé fonctionnalisé. Ces ligands originaux sont en particulier

conçus pour l'obtention de complexes métalliques possédant des propriétés physiques singulières à l'état solide, ou encore pour permettre la détection d'ions en solution.

## **IV. Bis-TTF à ligands aromatiques azotés**

### **IV.1. Famille III : Bis-TTF acycliques à lien non conjugué flexible**

Afin d'identifier les synthons nécessaires à l'élaboration des molécules cibles, nous avons procédé à une étude rétrosynthétique.

#### **IV.1.1. Rétrosynthèse des molécules cibles**

La rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des composés de **type I** s'appuie sur le schéma synoptique suivant (*Schéma II-9*).

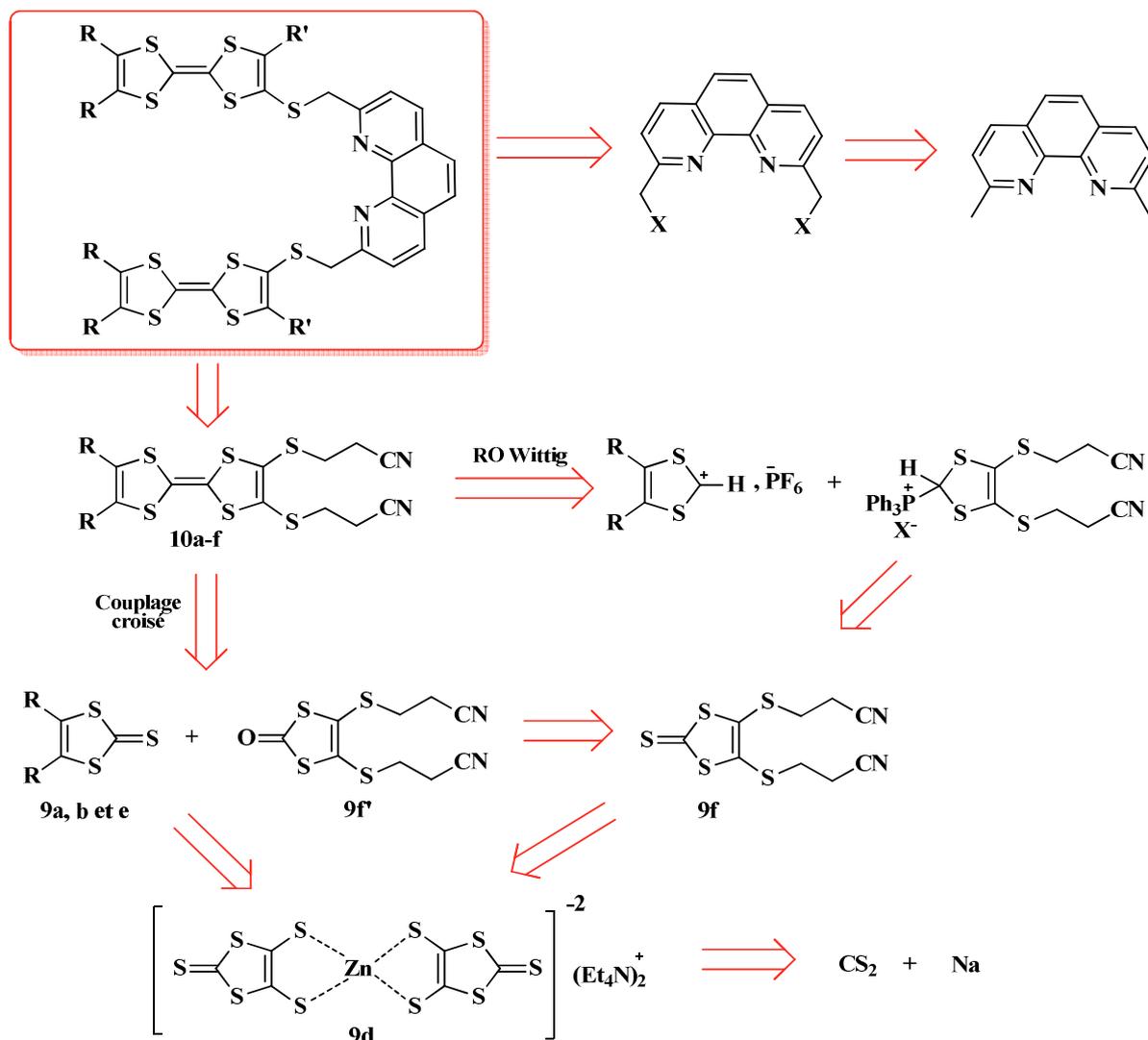


Schéma II-9 : Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des Bis-TTF de type I

L'étude de ce schéma nous a permis l'exploration de deux intermédiaires principaux : le 2,9-bis (halogénométhyl)-1,10- phénanthroline et les TTF protégés (CNE) **10a-f**.

#### IV.1.2. Synthèse des précurseurs

##### a) Synthèse de 2,9-Bis-(halogénométhyl)-1,10-phénanthroline

Trois voies de synthèses distinctes pourraient être appliquées à la synthèse de cet intermédiaire, suivant le descriptif présenté sur le Schéma II-10 :

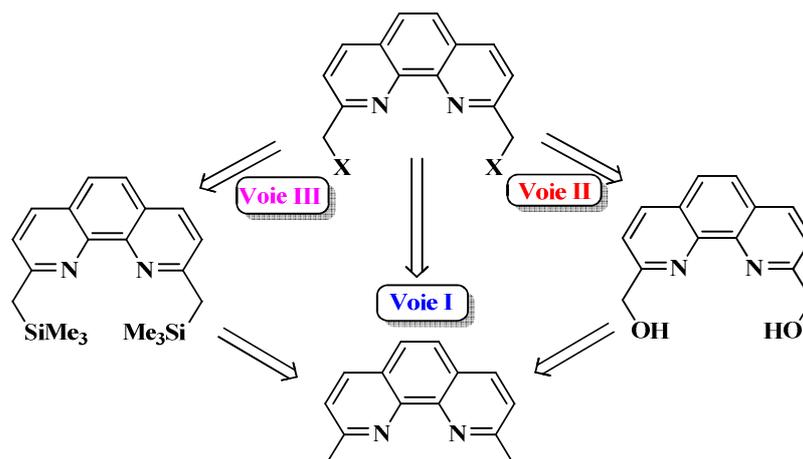


Schéma II-10 : Schéma rétrosynthétique de 2.9-Bis (halogénométhyl)-1.10-phénanthroline.

➤ **Voie I** : une première stratégie consiste à une halogénéation radicalaire en présence de N-Bromosuccinimide (NBS) [49] et/ou N-Chlorosuccinimide (NCS) [50] et d'une quantité catalytique du 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) sous irradiation lumineuse. Cependant, l'inconvénient majeur de cette stratégie est que le rendement de l'halogénéation reste extrêmement faible (< 5%), cela peut être expliqué par la formation des sous-produits de différents degrés de bromation (ou chloration).

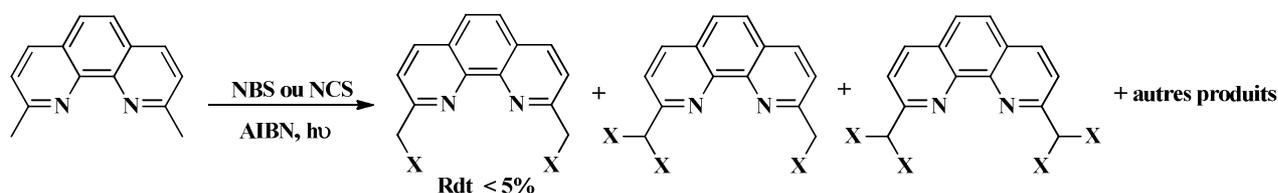


Schéma II-11 : Synthèse de 2.9-bis(halométhyl)-1.10-Phen par voie I

➤ **Voie II** : une seconde approche décrite par T. Higashi et al [51], permet d'obtenir le 2.9-Bis(halométhyl)-1.10-phénanthroline en trois étapes à partir de la néocuproïne commerciale (2.9-diméthyl-1.10-phénanthroline).

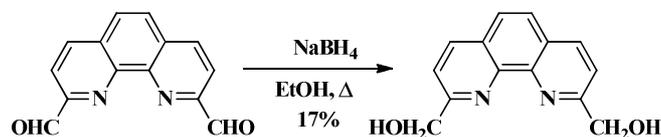


Schéma II-12 : Synthèse de 2.9-bis(hydroxyméthyl)-1.10-Phen par voie II

La 2,9-dicarbaldéhyde-1,10-phénanthroline est réduite par NaBH<sub>4</sub> en solution dans l'éthanol à reflux pour donner le dialcool phénanthroline avec un rendement médiocre, d'environ de 17%.

<sup>49</sup> G. R. Newkome, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 171.

<sup>50</sup> G. R. Newkome, G. E. Kiefer, Y. J. Xia, V. K. Gupta, *Synthesis.*, **1984**, 676.

<sup>51</sup> T. Higashi, M. Sakamoto, and M. Mochizuki, *Heterocycles.*, **2008**, 75(8), 1943.

Les deux fonctions alcool dans les positions 2 et 9 sont halogénées, soit par l'acide bromhydrique [52], soit par le tribromure de phosphore [53], pour conduire enfin au Bis(bromométhyl)-1.10-phénanthroline avec un rendement global avoisinant de 25%.

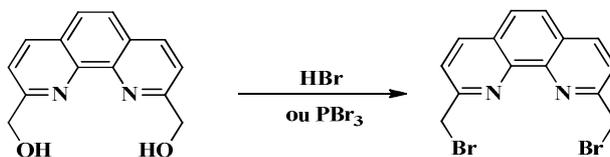


Schéma II-13 : Bromination de 2,9-bis(hydroxyméthyl)-1,10-Phen

➤ **Voie III** : la dernière décrite par Eggert et *al.*, [54] permet d'augmenter le rendement global de manière significative. Elle consiste, dans une première étape, à une silylation de la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline en présence de LDA et le chlorotriéthylsilane. Suivie par une réaction de substitution à l'aide de 1,2-dibromo-1,1,2,2-tétrafluoroéthane dans le DMF, pour donner, après seulement 2 h, 80% des espèces dibromées.

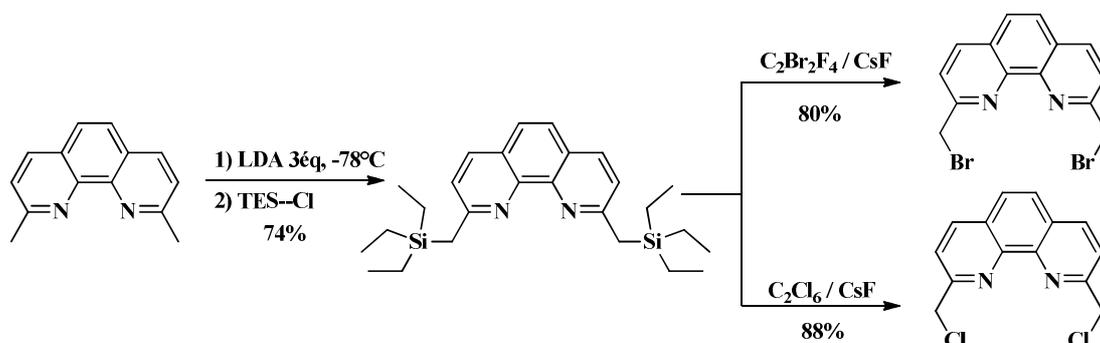


Schéma II-14 : 2,9-Bis(halométhyl)-1,10-Phen

En raison de la difficulté d'obtenir le dibromotétrafluoroéthane, une variante a été tentée pour préparer le produit cible, en utilisant l'hexachloroéthane [54b] avec un excellent rendement (88%).

Notons que, cette méthode est plus avantageuse en terme de rendement et de temps par rapport aux deux précédentes. Elle est plus rapide (deux étapes au lieu de trois), la purification est aisée et les rendements sont bien meilleurs. En toute logique, nous avons privilégié l'utilisation de cette voie de synthèse.

### b) Synthèse des précurseurs TTF protégés (CNE)

<sup>52</sup> G. R. Newkome, K. J. Theriot, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, G. R. Baker, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 1766.

<sup>53</sup> J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organometal. Chem.*, **1973**, 56, 53.

<sup>54</sup> (a) J. P. W. Eggert, J. Harrofield, U. Lüning, B. W. Skelton, A. G. White, F. Löffler, S. Konrad, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 1348. (b) J. P. W. Eggert, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 6046–6052.

Les TTF dissymétriquement substitués par les groupements protecteurs cyanoéthylthio (CNE) sont obtenus soit par réaction de couplage croisé non sélectif des chalcogénones, soit par une condensation de type Wittig (Schéma II-15).

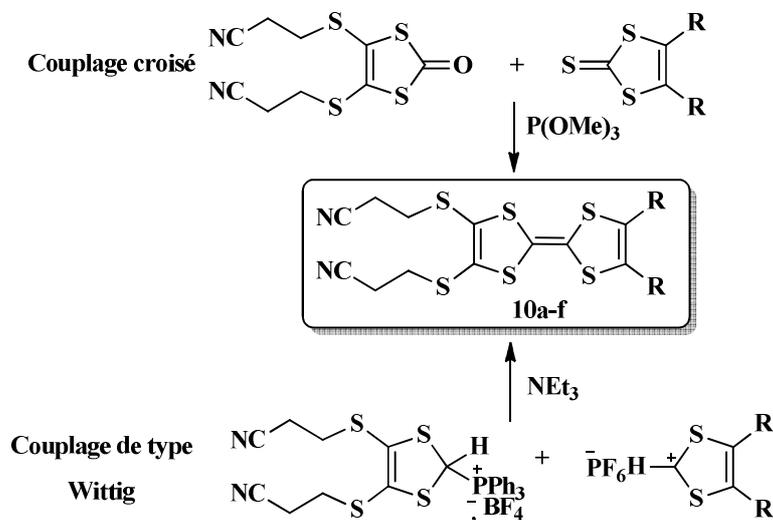


Schéma II-15 : Structure des TTF protégés (CNE) **10a-f**

Ces synthèses supposaient en premier lieu, la préparation des diverses chalcogénones et sels de ditholium et de triphénylphosphonium.

➤ Synthèse des 1,3-dithioles-2-thione, 4-5-disubstituées [55]

L'alkylation du zincate **9d** préparé précédemment (protocole décrit au chapitre 1) par différents dérivés halogénés R-X dans l'acétonitrile ou l'acétone conduit aux : 4,5-bis(alkylthio)-1,3-dithiole-2-thiones avec de bons rendements (80-95%).

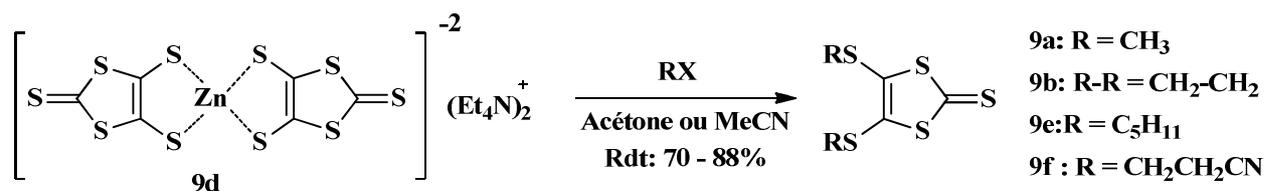


Schéma II-16 : Synthèse des thiones à partir du Zincate **9d**

L'intermédiaire **9c'** : 1,3-dithiol-2-thione diester est préparé dans la partie précédente.

➤ Synthèse de 4,5-bis (cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one [56]

La réaction de transchalcogénéation de la 4,5-bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **9f**, est effectuée en présence d'acétate mercurique dans un mélange chloroforme / acide

<sup>55</sup> K. B. Simonsen, N. Svenstrup, L. Lau, O. Simonsen, P. Mork, G. J. Kristensen, J. Becher., *Synthesis.*, **1996**, 407-418.

<sup>56</sup> M. Kumasaki, H. Tanaka and A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(2), 301-307.

acétique (3/1), à température ambiante, conduit au 4,5-bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **9f'** avec un rendement de 91% (Schéma II-17).

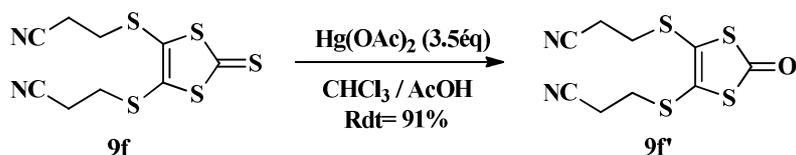


Schéma II-17 : Synthèse de 4,5-bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one

➤ Synthèse de sel triphénylphosphonium

Disposant du sel de ditholium déjà synthétisé (Chapitre I), le sel triphénylphosphonium **9g** est préparé en plusieurs étapes à partir de la 4,5-bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **9f**, en adaptant une procédure de la littérature [57].

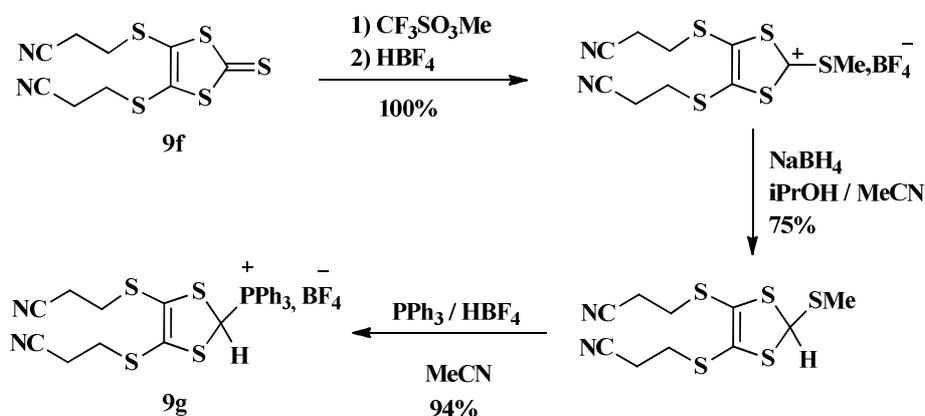


Schéma II-18 : Synthèse de sel de phosphonium

c) TTFs protégés par condensation de Wittig [58]

Le couplage de Wittig est l'une des méthodes de synthèse utilisée pour l'obtention des TTF protégés par des groupements cyanoéthyle. Elle repose sur une réaction de condensation entre un sel de ditholium et un ylure de phosphonium, tel qu'illustré au Schéma II-19.

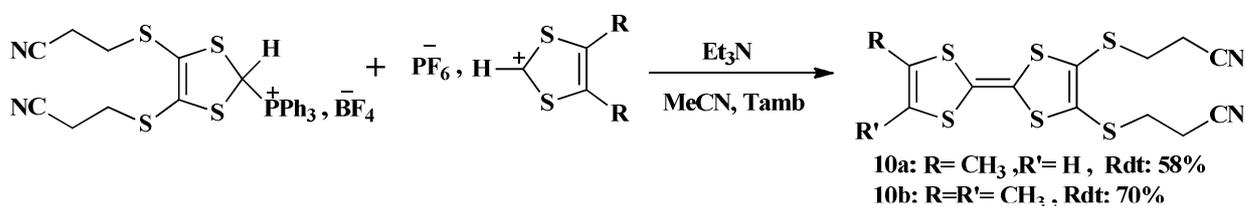


Schéma II-19 : Préparation du TTF protégés par réaction de Wittig

<sup>57</sup> M. Sato, N.C. Gonnella et M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 930

<sup>58</sup> (a) Abdelkrim GOUASMIA, Thèse de doctorat d'état de l'université de Montpellier II, **1988**. (b) L. Kaboub, J-P. Legros, B. Donnadiou, A-K. Gouasmia, L. Boudiba and J-M. Fabre., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 351-356. (c) A. K. Gouasmia, J.-M. Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synth. Met.* **2001**, 120, 809

Deux TTF dissymétriquement substitués **10a** et **10b**, ont été synthétisés grâce à ce mode de couplage avec des rendements satisfaisants de 58 et 70% respectivement.

#### d) Synthèse des TTF protégés par couplage croisé [59]

Les TTF dissymétriquement substitués par les groupements cyanoéthylthio **10c-f**, sont obtenus par une réaction de couplage croisé des chalcogénones appropriées en quantités équimolaires sous atmosphère inerte à 90-100°C dans le triéthylphosphite fraîchement distillé.

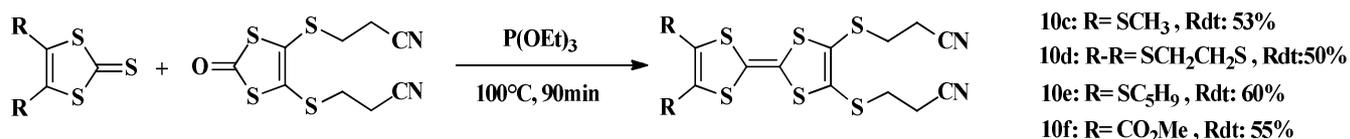


Schéma II-20 : Préparation du TTF protégés par couplage croisé

Le produit dissymétrique a été, dans chaque cas, séparé des produits symétriques par chromatographie sur colonne. Les rendements de couplage sont compris entre 50 et 60%.

#### e) Alkylation de TTF protégés

La fonctionnalisation du cœur du TTF est l'une des pistes synthétiques qui permettent d'une part, la modulation du pouvoir donneur de ces entités et d'autre part, l'amenuisement de la gêne stérique dû à l'accumulation de groupements volumineux.

C'est dans ce but que nous avons utilisé une méthode de fonctionnalisation, préconisée par Becher et *al* [60], basée sur la protection/déprotection du groupement thiolate afin d'envisager une grande diversité de structures.

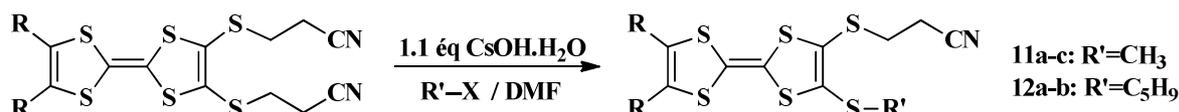


Schéma II-21 : Alkylation de TTF protégés

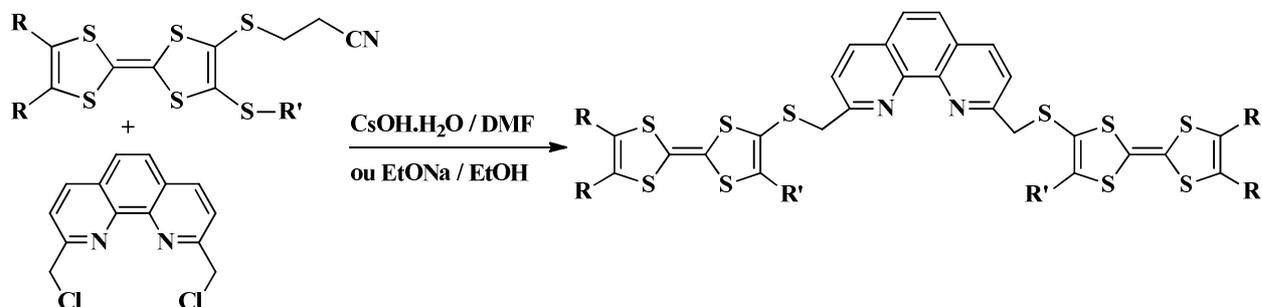
Les composés Bis-cyanoéthylthio TTF, sont convertis d'abord, par action d'un équivalent d'hydroxyde de césium, en TTF monothiolate correspondantes, puis alkylés par un agent mono halogéné adéquat pour conduire aux dérivés TTF mono-protégés **11a-c** et **12a-b** avec un rendement qui varie de 60% à 80%.

<sup>59</sup> (a) N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis.*, **1994**, 809. (b) J. M. Fabre, A. K. Gouasmia, L. Giral, D. Chasseau., *Tet. Lett.*, **1988**, 29, 18, 2118.

<sup>60</sup> (a) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mørk, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2715. (b) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Becher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 615. (c) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1743.

### IV.1.3. Bis-TTF acycliques à lien non conjugué flexible

Afin de synthétiser nos Bis-TTF cibles à lien espaceur : chalcogène-groupe hydrocarboné-chalcogène, nous avons choisi une approche qui consiste à introduire le lien espaceur [61] entre les unités TTF selon la séquence décrite au *Schéma II-22*.



*Schéma II-22 : Synthèse de Bis-TTF III<sub>A-K</sub>*

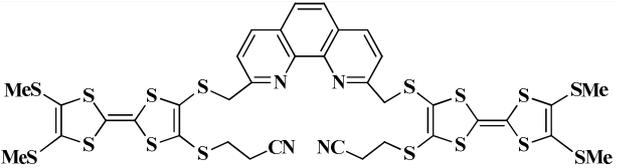
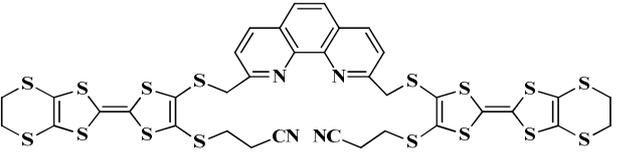
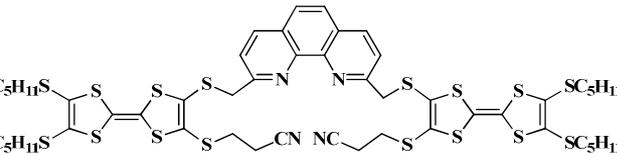
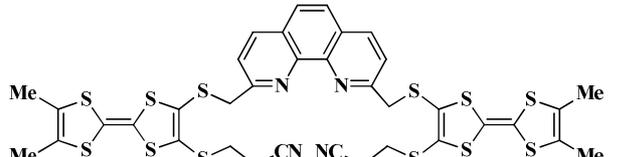
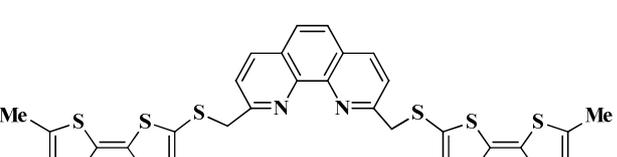
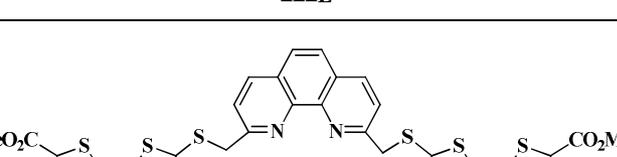
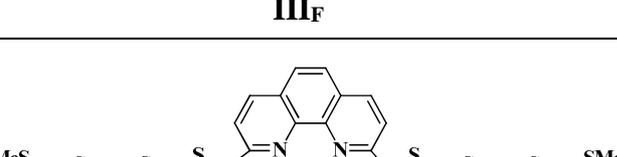
Une monodéprotection additionnelle de thiolate est réalisée dans le DMF anhydre par addition lente d'un équivalent d'hydroxyde de césium en solution dans le méthanol. Après 15 minutes d'agitation, un demi-équivalent de 2,9-bis (chlorométhyl)- 1,10-phénanthroline est ajouté. Au bout de 30 minutes, un précipité commence à apparaître et l'agitation est maintenue pendant 16 heures à température ambiante avant d'isoler le produit cible. Par filtration et recristallisation dans un mélange : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH on a pu isoler toute une série de Bis-TTF à lien saturé avec des rendements faibles qui varient entre 12-32 %.

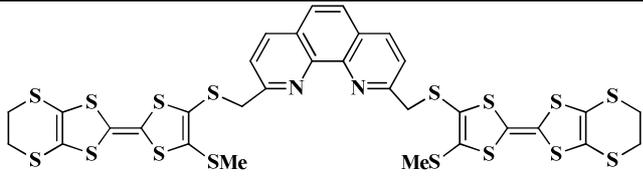
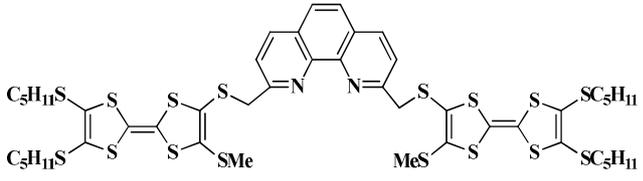
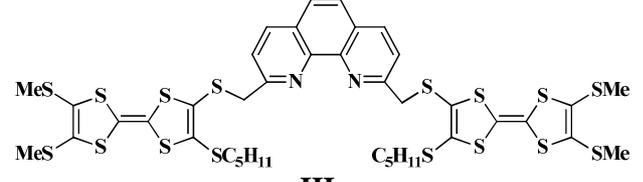
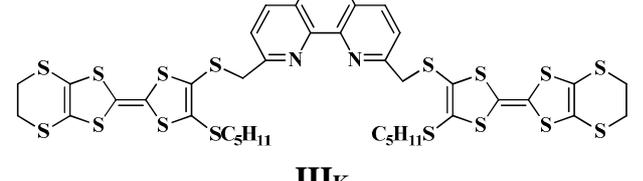
Afin d'améliorer sensiblement le rendement de ces composés, nous avons maintenu le même procédé en modifiant les conditions opératoires telles que la nature de la base, le nombre d'équivalent molaire et le temps de réaction. En effet, dix équivalents d'une base assez forte comme l'éthanolate de sodium (EtONa) agissant pendant plus de 24 heures sous atmosphère inerte, ont permis une appréciable augmentation de rendement des produits cibles. L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le *Tableau II-1*.

*Tableau II-1 : Tableau récapitulé les différents résultats obtenus*

Composés	Rdt (%) avec CsOH	Rdt (%) avec EtONa
	32	--

<sup>61</sup> L. Kaboub, A.-K. Gouasmia, J.-P. Legros, E. Harte, C. Coulon, J. M. Fabre. *Synth. Met.*, **2009**, 159, 2075-2080.

 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>A</sub></b></p>		
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>B</sub></b></p>	<b>26</b>	--
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>C</sub></b></p>	<b>20</b>	--
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>D</sub></b></p>	<b>12</b>	--
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>E</sub></b></p>	<b>24</b>	--
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>F</sub></b></p>	<b>15</b>	--
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>G</sub></b></p>	<b>15</b>	<b>37</b>

 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>H</sub></b></p>	<b>17</b>	<b>35</b>
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>I</sub></b></p>	<b>13</b>	<b>28</b>
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>J</sub></b></p>	<b>12</b>	<b>30</b>
 <p style="text-align: center;"><b>III<sub>K</sub></b></p>	<b>15</b>	<b>24</b>

#### IV.1.4. Caractérisation

L'identification de ces structures a été réalisée par les différentes techniques spectroscopiques (RMN, spectroscopies UV-visible, IR, spectrométrie de masse (ESI, MALDI-TOF) et la méthode électrochimique (voltammétrie cyclique).

##### a) Spectroscopie de masse

Dans le but de confirmer les résultats obtenus précédemment, une étude en spectrométrie de masse nous a été très utile. L'étude de chaque spectre a permis de faire ressortir l'ion moléculaire  $[M]^+$  (Les spectres de masse des bis-TTF sont présentés dans l'annexe A ). À titre d'exemple, le spectre de masse de **III<sub>G</sub>** a révélé le pic moléculaire à  $m/z = 952$   $[(C_{32}H_{28}N_2S_{16})$ , calculé : 951.73].

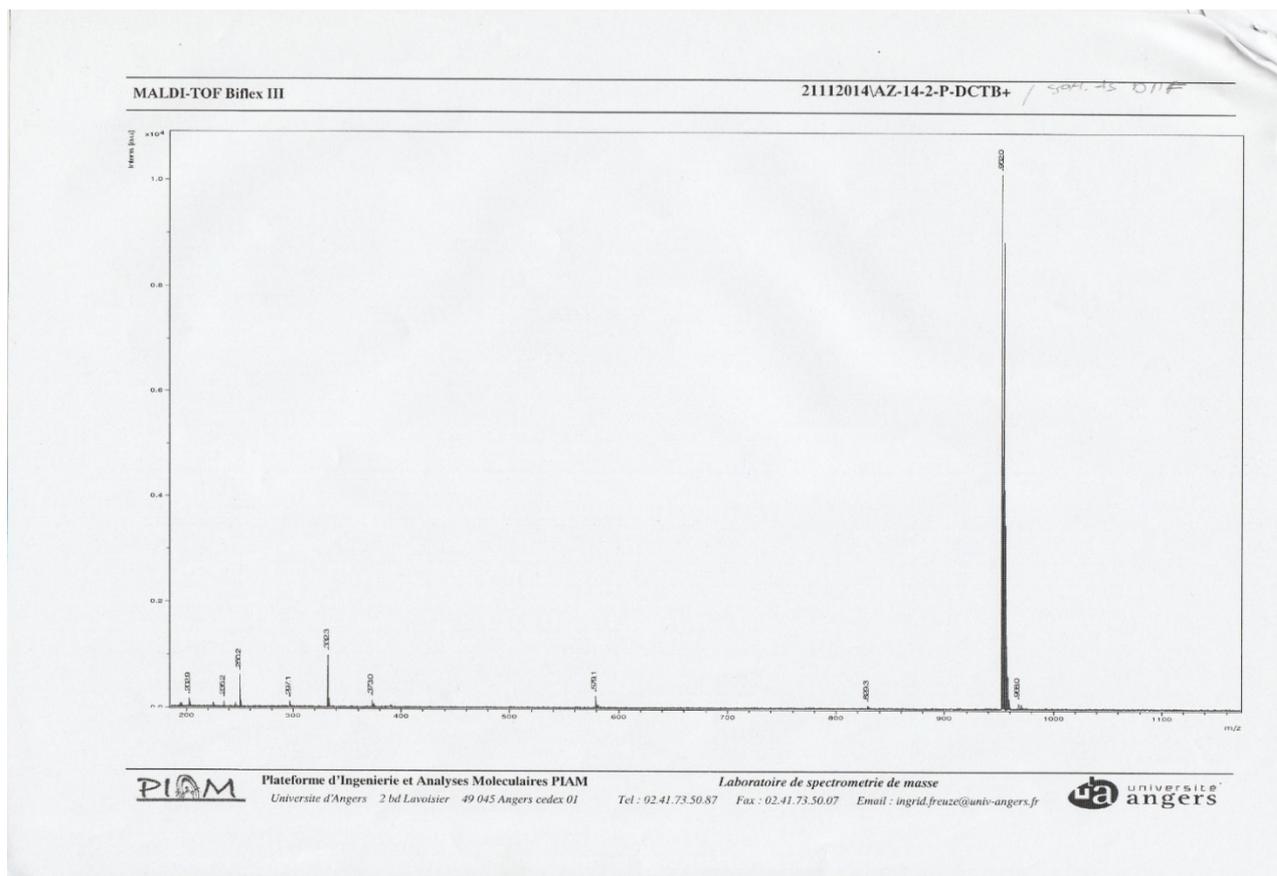


Figure II-16 : Spectre de Masse du composé **IIIc**

### b) Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H

L'analyse de spectre RMN<sup>1</sup>H du ligand **IIIc** dans le CDCl<sub>3</sub>, à titre d'exemple, montre les signaux caractéristiques suivants :

- Le premier signal représente un multiplet entre 2.42 et 2.38 ppm, dû à la résonance de dix-huit protons des groupes méthyles.
- Les protons de Phen-CH<sub>2</sub>-S apparaissent à 4.58 ppm sous forme d'un singulet large.
- Le singlet à 7.77 ppm, correspond aux protons de la position 5 et 6 de la phénanthroline.
- Le quatrième signal observé est un doublet à 7.80 ppm correspond aux protons en position 3 et 8 de la phénanthroline, avec un J= 8.3 Hz.
- Le dernier signal est un doublet à 8.24 ppm intégré pour deux protons, avec une constante de couplage J = 8.3 Hz. Ce signal peut être attribué aux protons en position 4 et 7 de la phénanthroline.

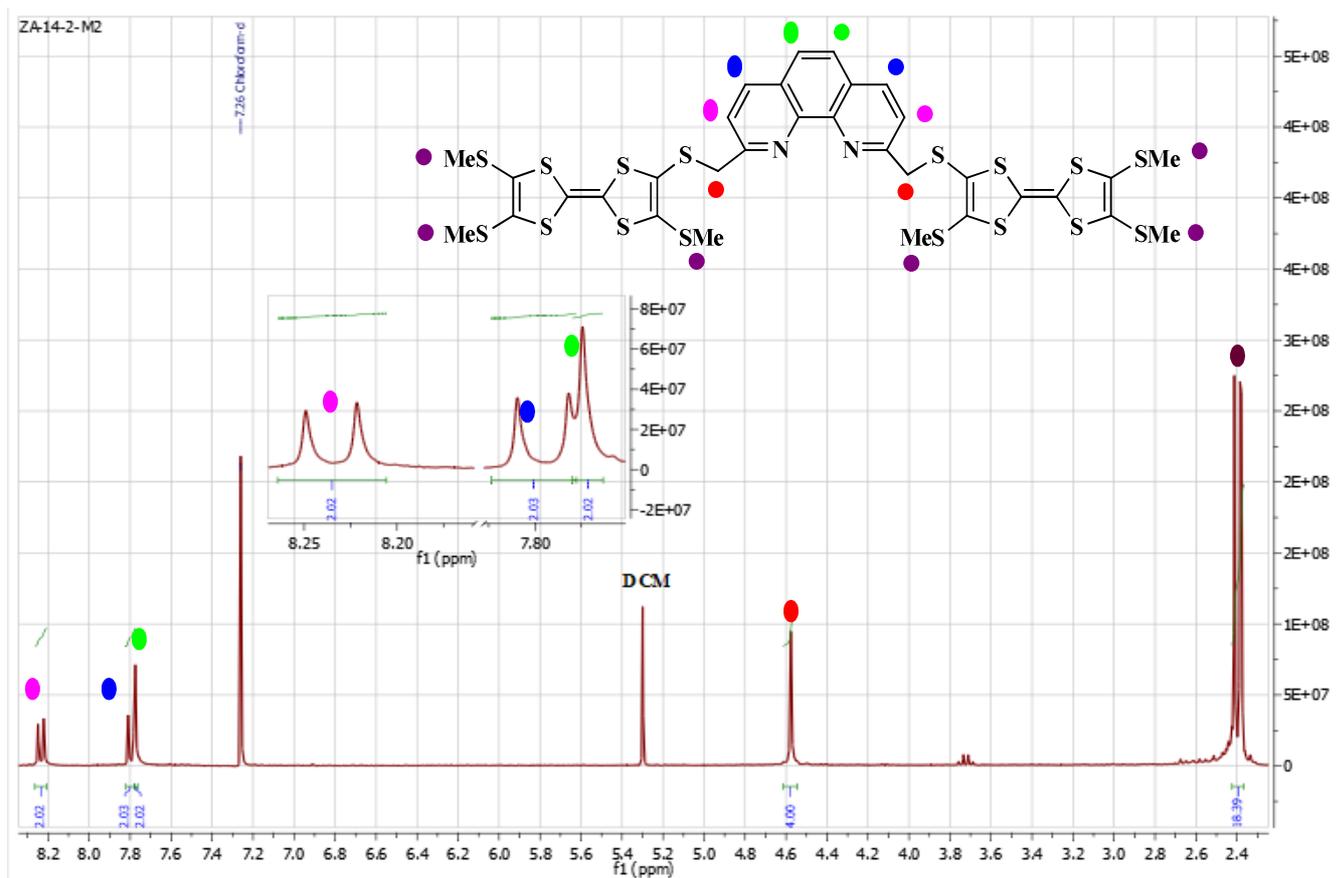


Figure II-17 : Spectre RMN du Composé **III<sub>G</sub>**

### c) Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des composés **III<sub>A-K</sub>** ont été évaluées par voltampérométrie cyclique.

Comme dans la plupart des dérivés du Bis-TTF, leurs voltammogrammes présentent deux vagues d'oxydation à deux électrons chacune correspondant à la formation réversible d'un bis cation radical à  $E^1_{ox}$  et d'un bis dication à  $E^2_{ox}$ . À titre d'exemple le voltammogramme du composé **III<sub>B</sub>** est illustré dans la *Figure II-17*.

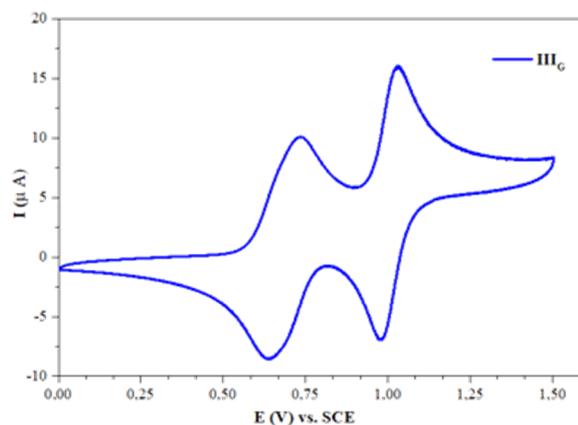


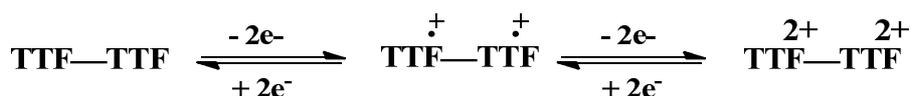
Figure II-18 : voltamogramme cyclique du composé **III<sub>G</sub>** ( $10^{-3}M$  dans le DCM avec  $0.1M$  TBAPF<sub>6</sub>;  $T=25^{\circ}C$ ,  $V_{balayage} = 100 mV/S$ )

Les potentiels d'oxydation de ces donneurs ainsi que les valeurs du BEDT-TTF comme référence mesuré dans les mêmes conditions sont regroupés dans le *Tableau II-2*.

Tableau II-2 : Potentiels d'oxydation des Bis-TTF **III<sub>A-K</sub>**

Composé	$E^1_{ox}(mV)$	$E^2_{ox}(mV)$	$\Delta E_{ox}(mV)$
<b>III<sub>A</sub></b>	647	1007	360
<b>III<sub>B</sub></b>	734	1066	332
<b>III<sub>C</sub></b>	597	997	400
<b>III<sub>D</sub></b>	553	938	385
<b>III<sub>E</sub></b>	569	944	375
<b>III<sub>F</sub></b>	758	1086	328
<b>III<sub>G</sub></b>	734	1027	293
<b>III<sub>H</sub></b>	704	1030	326
<b>III<sub>I</sub></b>	697	1077	380
<b>III<sub>J</sub></b>	656	995	339
<b>III<sub>K</sub></b>	735	1090	355
<b>BEDT-TTF</b>	441	853	412

D'après les voltamogrammes, on peut conclure qu'il n'existe pas d'interaction entre les deux unités tétrathiafulvalène du Bis-TTF, ceci est probablement causé par la nature du lien espaceur, de sa longueur et de sa rigidité. Aussi l'oxydation de la première unité TTF n'influence nullement l'oxydation de la seconde, et les deux unités se comportent donc de façon indépendante et s'oxydent au même potentiel.

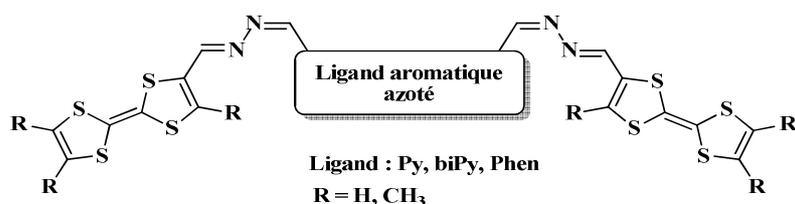


On remarque aussi que les substituants n'ont pas la même influence électronique sur le TTF. En effet, la présence des groupements tels que CO<sub>2</sub>Me, SMe ou SPent dans la molécule (exemple :  $E_{ox}^1$  de **III<sub>F</sub>** = 758 mV), fait augmenter les premiers potentiels d'oxydation de plus de 200 mV par rapport à ceux des molécules portant un groupement R=CH<sub>3</sub> ( $E_{ox}^1$  de **III<sub>D</sub>** = 553 mV). Ce résultat est cohérent avec la nature électrodonneuse du groupement méthyle et celle électroattracteur des groupements ester, thiométhyle ou thiopenthyle.

Malgré l'influence de substituants électroattracteurs, la majorité des Bis-TTF demeurent de bons donneurs. Néanmoins, ils sont moins si on compare leurs potentiels d'oxydation avec ceux du BEDT-TTF.

## IV.2. Famille IV : clip moléculaire de type Bis-TTF acycliques à lien conjugué rigide

Après avoir préparé la série précédente des Bis-TTF, dont les TTF sont liés à l'hétérocycle aromatique azoté par des espaceurs saturés, nous avons voulu synthétiser des composés dans lesquels les deux unités de TTF et le ligand aromatique azoté sont reliés par des espaceurs insaturés fonctionnalisés (*Figure II-19*).



*Figure II-19: Modèle structural des ligands cibles de type IV*

Ces précurseurs offrent à la fois une certaine rigidité, une conjugaison  $\pi$  étendue et une richesse en atome d'azote. Le choix, des ligands aromatiques azotés, s'est porté sur trois types de molécules : la pyridine, la phénanthroline et la bipyridine [62]. L'intérêt pour ces ligands date du début du siècle passé, et connaît actuellement un grand développement, à cause de leurs applications dans divers domaines (chimie, biochimie, pharmacologie) [63]. Ces complexes de métaux de transition à base de polypyridine peuvent être utilisés comme des photosensibilisateurs et espèces de relais électronique dans les systèmes photochimique dirigés vers la conversion et le stockage d'énergie solaire [64].

### IV.2.1. Voies rétrosynthétique proposées

Les deux stratégies de synthèse envisagées sont présentées de façon synoptique dans le *Schéma II-23*. Elles sont toutes deux basées sur l'emploi d'une séquence de condensation permettant l'introduction d'un ligand aromatique azoté entre deux unités tétrathiafulvalènes via un enchainement insaturé fonctionnalisé de type (=N–N=).

<sup>62</sup> (a) A. Hazell, *Polyhedron.*, **2004**, 23, 2081. (b) M. Bakir, S. Paulson & al, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31 1129. (c) A.W. Cordes, B. Durham & al, *J. Coord. Chem.*, **1982**, 11, 251.

<sup>63</sup> (a) J.-C. Plaquevert, I. Chichaoui & al, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 369. (b) W. J. Albury, M. J. Eddowes & al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3904. (c) D. S. Wutke, H. B. Gray & al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8455. (d) Z. T. Li, G. Z. Ji & al, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6517. (e) R. Blonder, L. Sheeney, & al, *Chem. Commun.*, **1998**, 1393. (f) M. J. Gunter, T. P. Jeyenes & al, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, **1998**, 1945. (g) J. Zhou, Y. Hu, & al, *Chem. Commun.*, **1998**, 28(18), 3397. (h) A. J. Fry, S. B. Sobolov & al, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 31, 5607. (i) A. E. Rowan, P. P. M. Aarts & al, *Chem. Commun.*, **1998**, 611. (j) M. B. Nielsen, N. Thorup & al, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, **1998**, 1305. (k) P. Jensen, S. R. Batten & al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3712. (l) J. Weng, M. Hong & al, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2553. (m) M. J. Rauterkus, S. Fakhri & al, *Inorganica Chimica Acta.*, **2003**, 350, 355.

<sup>64</sup> V. Amani, N. Safari & al, *Polyhedron.*, **2007**, 26, 4257.

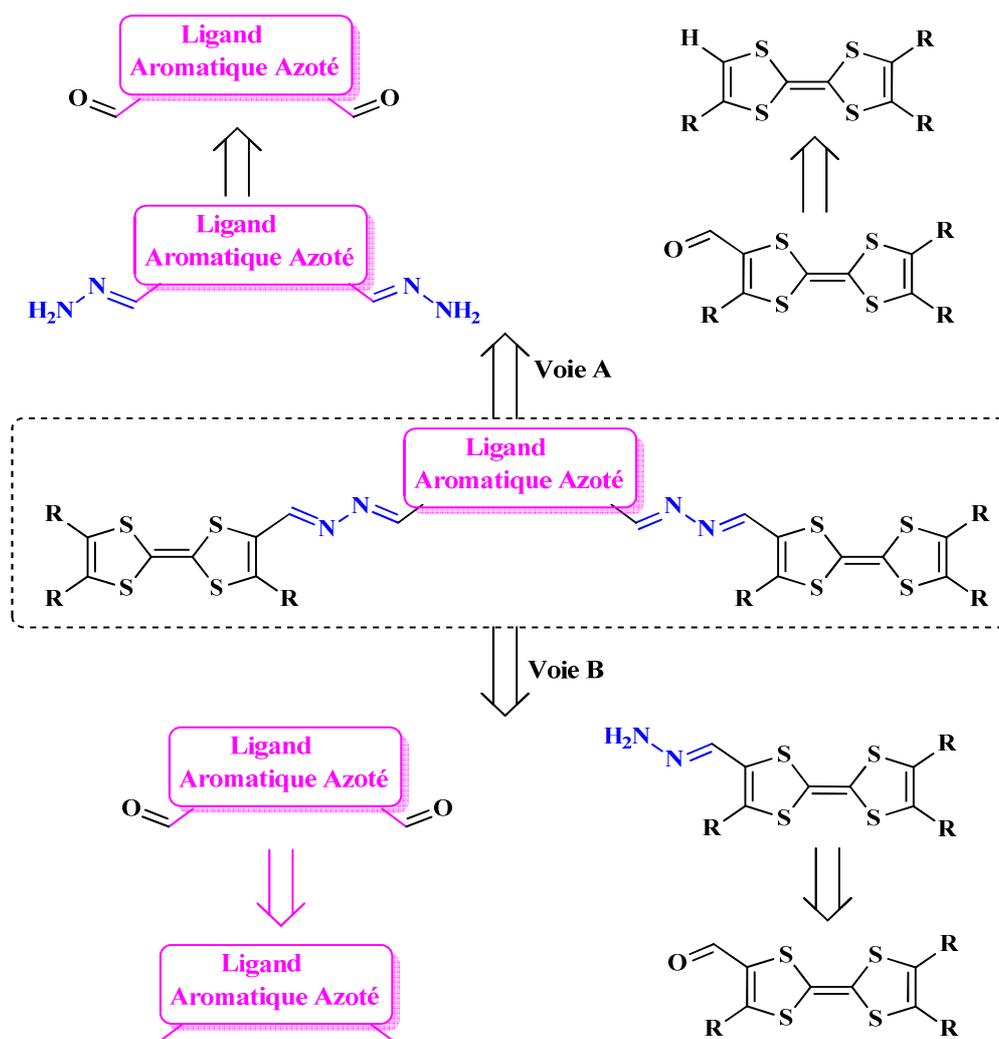


Schéma II-23 : Rétrosynthèse envisagée pour les molécules de type II

La première stratégie (*voie A*) consiste, dans un premier temps, à greffer la fonction hydrazone sur le ligand aromatique azoté en employant une méthodologie décrites dans la littérature [65]. Ensuite un TTF porteur d'une fonction aldéhyde est engagé dans une réaction de condensation avec cette hydrazone.

La seconde stratégie (*voie B*), fait intervenir le précurseur TTF hydrazone dont la synthèse a déjà été décrite par S. Bakhta et *al* [66]. Suivie une condensation avec un ligand aromatique azoté porteur de deux fonctions aldéhydes.

Cette étude rétrosynthétique nous a permis de définir une voie de synthèse convergente pour chacune des molécules cibles. La synthèse de toutes les molécules visées est bâtie sur le même raisonnement et met en œuvre des "*réactions simples*" et "*économiquement accessibles*".

<sup>65</sup> (a) Shang, X, Wang, Y, Wei, X, Fu, Z, Zhang, J, Xu, X., *Molecules.*, **2013**, *18*, 14840-14848. (b) R. Adam, R. Ballesteros-Garrido, O. Vallcorba, B. Abarca, R. Ballesteros, F. R. Leroux, F. Colobert, J. M. Amigó, J. Rius., *TetrahedronLetters.*, **2013**, *54* (32), 4316-4319.

<sup>66</sup> S. Bekhta, Thèse de Doctorat, *Université d'USTHB.*, **2011**.

## IV.2.2. Bis-TTF acycliques à lien conjugué rigide

### IV.2.2.1. 1<sup>ère</sup> approche de synthèse des Bis-TTF : voie A

La préparation, des différents ligands aromatiques azotés porteur d'une fonction hydrazone et formyl-TTF, est préalablement nécessaire à la synthèse des molécules retenues.

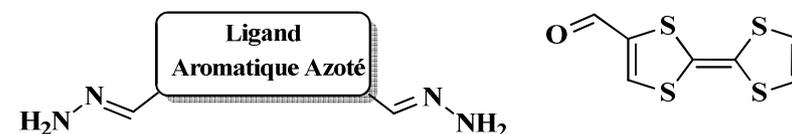


Figure II-20 : Structure des intermédiaires réactionnels

#### a) Préparation des hydrazones à ligands aromatiques azotés

L'accès aux hydrazones se fait par l'intermédiaire d'une réaction de condensation entre les dérivés carbonylés (aldéhyde et cétone) et les hydrazines.

⇒ Synthèse de la 2,6-pyridyl-hydrazone :

Le traitement du produit commercial 2,6-pyridinedicarboxaldehyde, pendant 4h par 2.2 équivalent de l'hydrazine monohydraté dans l'éthanol à reflux [67], conduit, après refroidissement du mélange réactionnel à 0°C et filtration, au produit désiré avec un rendement de 40%.

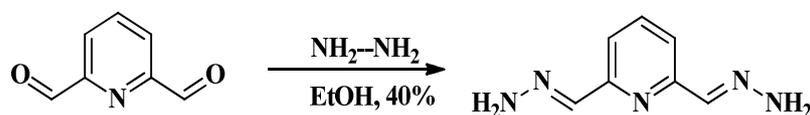


Schéma II-24 : Synthèse de la 2,6-pyridyl-hydrazone

⇒ Synthèse de la 2,9-Diméthylènehydrazone-1,10-phénanthroline :

La réaction de 2,9-diformyl-1,10-phénanthroline avec l'hydrazine monohydraté permet l'obtention de l'hydrazone souhaitée, après purification, avec un rendement de 22% (contre les 70 % annoncés) [70].

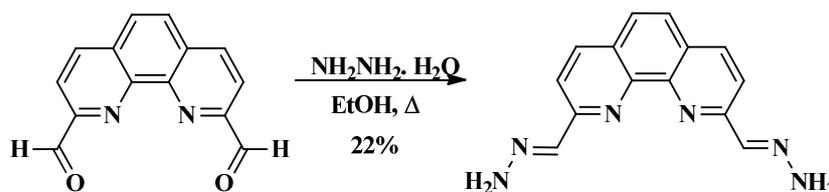


Schéma II-25 : Synthèse de la 2,9-Diméthylènehydrazone-1,10-phénanthroline

<sup>67</sup> N. T. Coogan, M. A. Chimes, J. Raftery, P. Mocilac, M. A. Denecke, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 8684–8693

### b) Synthèse de formyl-TTF

La formylation du tétrathiafulvalène commercial à l'aide du diisopropylamide de lithium et N-méthylformanilide (Schéma II-26), donne le formyl-TTF **4b** avec un rendement de 57%.

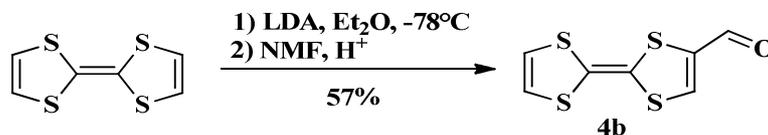


Schéma II-26 : Synthèse de formyl-TTF

### c) Synthèse des Bis-TTF

Dans une première tentative nous avons essayé d'introduire la pyridine entre les deux motifs TTF via une fonction azine (=N-N=). Pour cela, nous avons réalisé une réaction de condensation entre le TTF porteur de la fonction aldéhyde et la pyridine hydrazone (0.5 équivalent).

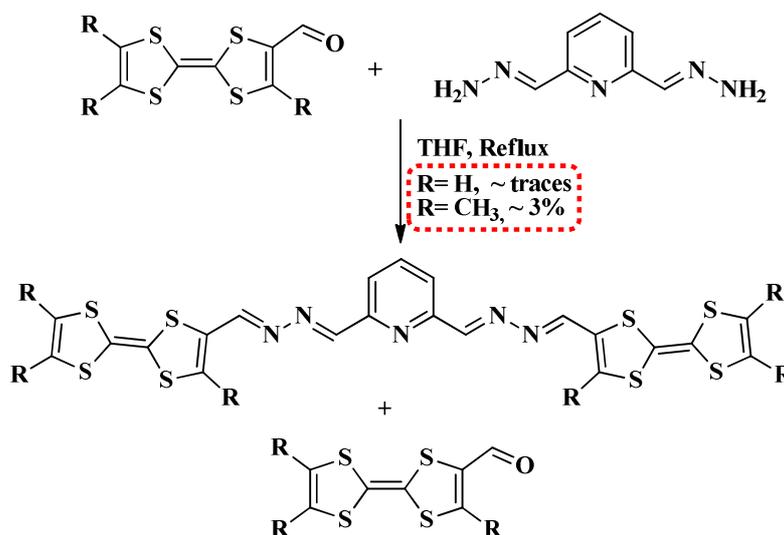


Schéma II-27 : Synthèse de Bis-TTF-pyridine par voie A

La réaction a été effectuée dans le THF à reflux sous atmosphère inerte, lors du suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince (CCM), on a observé l'apparition d'une nouvelle tâche accompagnée du TTF de départ. Afin de consommer intégralement le produit de départ, nous avons prolongé le temps de réaction à 72 heures et nous avons augmenté la stoechiométrie en pyridine hydrazone de 1 équivalents, hélas sans aucun succès, puisque la CCM indique, toujours, la présence des deux tâches (produit de départ et le Bis-TTF). Les essais de séparation par chromatographie sur colonne de silice, traitée préalablement par de la triéthylamine (Et<sub>3</sub>N), ont conduit, malheureusement, à des rendements quasi-nuls, bien que les deux ligands ont été détectée par spectrométrie de masse.

Suite à cet échec avec le ligand pyridine, nous avons entrepris une deuxième variante, dans laquelle nous avons effectué la même condensation, dans les mêmes conditions opératoires, en utilisant cette fois-ci la phénanthroline hydrazone comme lien espaceur.

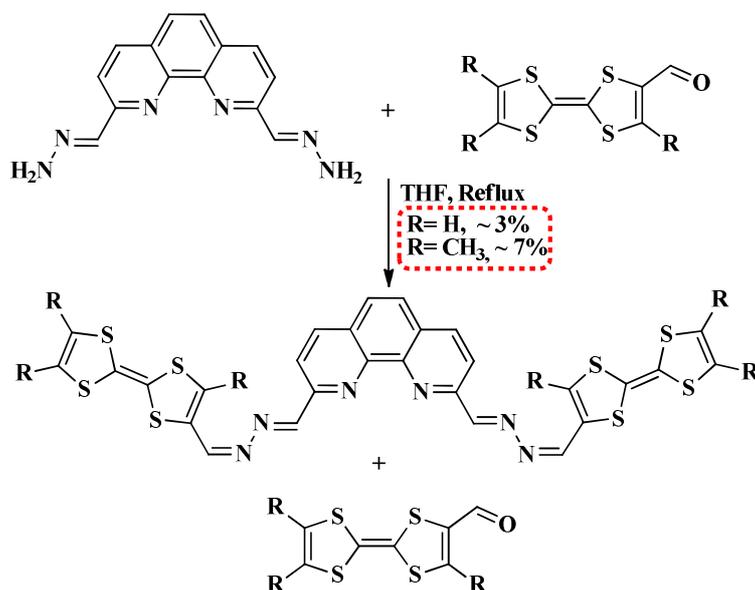


Schéma II-28 : Synthèse de Bis-TTF-Phénanthroline par voie A

Là encore, la réaction a conduit à des résultats médiocres. Seules de très faible quantité, quelques milligrammes, du produit attendu a été obtenu après purification, avec un rendement ne dépassant pas les 10%.

Ces faibles performances sont dues probablement d'une part, à une faible réactivité entre les synthons et d'autre part, à la dégradation du produit final lors de la purification sur colonnes de silice suite à la présence de deux sites polaires azotés sur les molécules cibles.

Pour contourner les obstacles rencontrés lors de la synthèse et la purification, une seconde alternative a été envisagée.

#### IV.2.2.2. 2<sup>ème</sup> approche de synthèse des Bis-TTF : voie B

Cette stratégie consiste, dans un premier temps, à préparer les TTF-hydrazone en faisant réagir l'hydrazine monohydraté commerciale avec la fonction aldéhyde introduite sur le noyau TTF (**4a-b**) [68]. Après purification, les produits désirés **13a-b** sont obtenus sous forme d'une poudre marron avec un rendement modeste allant de 40 à 52% (Schéma II-29).

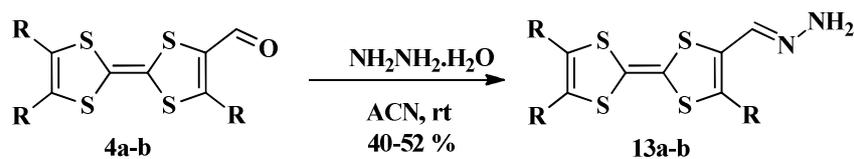


Schéma II-29 : Synthèse de TTF-hydrazone

<sup>68</sup> S. Bakhta, M. Guerro, B. Kolli, F. Barrière, T. Roisnel, D. Lorcy, *TetrahedronLetters.*, **2010**, 51 (34), 4497-4500

À noter que les TTF hydrazones sont très instables à température ambiante mais peuvent être conservés à 0°C pour une utilisation ultérieure.

Ayant désormais à notre disposition le TTF hydrazone et les différents précurseurs dialdéhydes aromatique nécessaires, nous avons entrepris la synthèse des Bis-TTF cibles.

#### a) Réaction avec 2,6-pyridinedicarboxaldehyde :

La réaction de condensation est réalisée dans les conditions habituelles. Le TriMe-TTF porteur d'une fonction hydrazone, est engagée avec un demi-équivalent de 2,6-pyridinedicarboxaldehyde dans le THF, le mélange est porté à reflux sous atmosphère inerte.

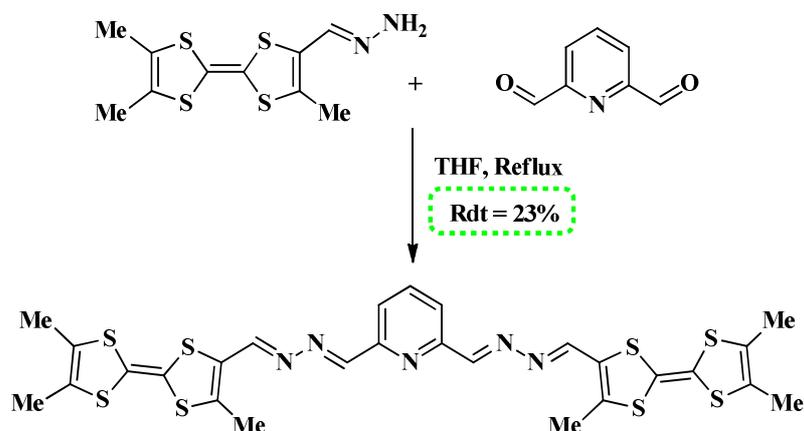


Schéma II-30 : Synthèse de Bis-TTF-pyridine par voie B

Lors du suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince (CCM), on observe au cours du temps (après 24h) la disparition totale du TTF-CH=N-NH<sub>2</sub> en faveur du Bis-TTF (TTF-CH=N-N=HC-pyr-CH=N-N=HC-TTF). Après recristallisation dans le pentane le clip **IV<sub>A</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 23%.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H de composé **IV<sub>A</sub>**, démontre bien le succès de la synthèse par l'apparition d'un nouveau signal attribuable aux protons éthyléniques ( $\delta = 6.40$  ppm) et la disparition du signal correspondant aux protons aldéhydique de la pyridine ( $\delta = 10.04$  ppm).

#### b) Réaction avec 2.9-diformyl-1.10-phénanthroline

Le même protocole opératoire, cité précédemment, a été utilisé pour condenser le 2.9-diformyl-1.10-phénanthroline avec le TriMe-TTF hydrazone.

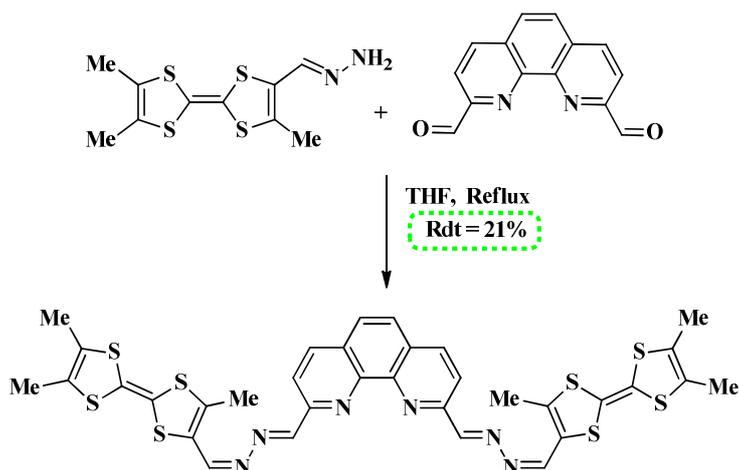


Schéma II-31 : Synthèse de Bis-TTF-Phénanthroline par voie B

Après 15 heures de reflux, une analyse par CCM, nous a montrée qu'il n'y a plus de traces du produit de départ. Une recristallisation dans un mélange Hexane/dichlorométhane (DCM), nous a permis d'isoler le produit désiré avec un rendement de 21% sous forme d'une poudre marron. La structure du produit **IV<sub>C</sub>** a été élucidée par les analyses spectroscopiques : la RMN du proton et la masse.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du produit **IV<sub>C</sub>**, pris dans le CDCl<sub>3</sub> montre d'une part, l'apparition, en particulier, des signaux relatifs aux protons éthylénique ( $\delta = 6.38$  ppm), et d'autre part, la disparition des signaux attribuables aux groupes CHO et NH<sub>2</sub> de la phénanthroline sortant respectivement sous forme d'un singulet à 10.35 ppm et à  $\delta = 5.35$  ppm.

Le spectre de masse (MALDI-TOF) présente un pic relatif à l'ion moléculaire M<sup>+</sup> à m/z = 776.9 confirmant ainsi la structure du produit attendu.

### c) Réaction avec 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbaldéhyde

Dans le but de diversifier les molécules de cette série, nous avons pensé à utiliser un ligand bipyridine comme lien espaceur. Pour cela, nous avons préparé la bipyridine dialdéhyde en adaptant la procédure décrite par Y. Cao [69].

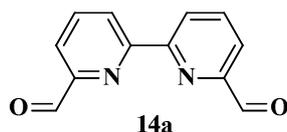


Schéma II-32 : La 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbaldéhyde

<sup>69</sup> Y.-J. Hou, P.-H. Xie, B.-W. Zhang, Y. Cao, X.-R. Xiao et W.-B. Wang, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6320-6322

La 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbaldehyde a été condensée avec les TTF hydrazones dans les mêmes conditions citées précédemment, selon le schéma suivant pour donner les Bis-TTF cibles.

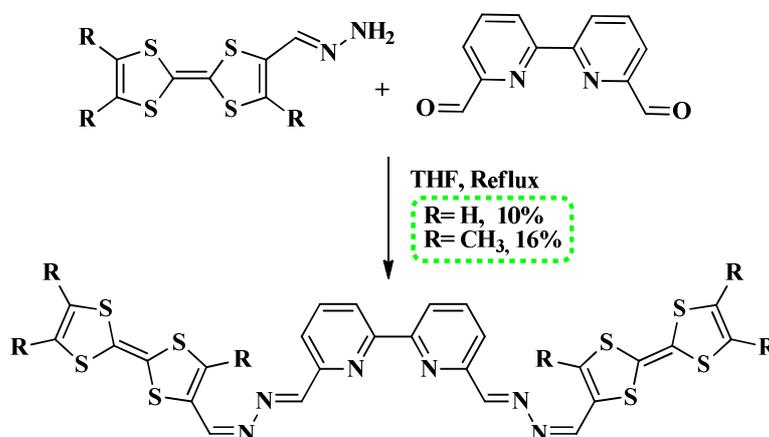


Schéma II-33 : Synthèse de Bis-TTF-Bipyridine par voie B

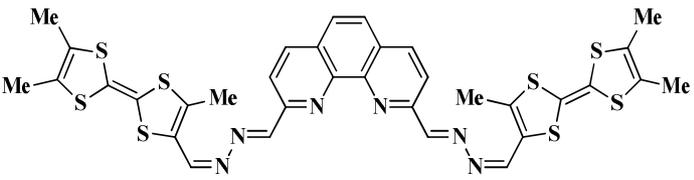
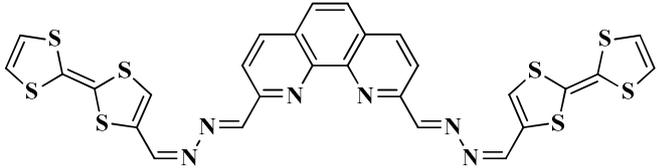
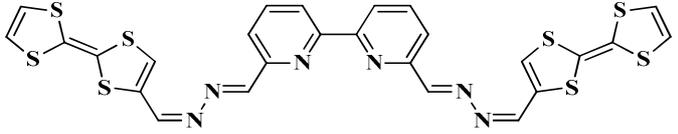
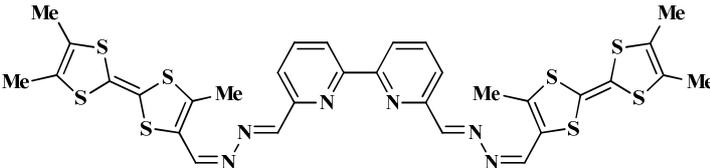
La progression de la réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM), après 15 heures de reflux, une analyse a montrée l'apparition d'une nouvelle tâche. Pour vérifier la présence de nos produits, une analyse par spectrométrie de masse du brut réactionnel a été effectuée et confirme la présence des produits désirés. Après traitement et recristallisation dans un mélange DCM/pentane les produits attendus sont obtenu avec des rendements de l'ordre de 10 à 16%.

Il est regrettable que les clips **IV<sub>E-F</sub>** n'aient pas pu être déterminés par RMN <sup>1</sup>H suite à un problème de solubilité. En revanche, la présence de ces ligands a été confirmée par spectrométrie de masse.

Le tableau ci-dessous (*Tableau II-3*) regroupe les résultats obtenus lors de la synthèse des clips par les deux méthodes.

Tableau II-3 : Résultats obtenus lors de la synthèse des clips **IV<sub>A-F</sub>**

Composés	Rdt (%) Voie A	Rdt (%) Voie B
<p style="text-align: center;"><b>IV<sub>A</sub></b></p>	<b>3</b>	<b>23</b>
<p style="text-align: center;"><b>IV<sub>B</sub></b></p>	<b>traces</b>	<b>--</b>

 <p style="text-align: center;"><b>IV<sub>c</sub></b></p>	<b>7</b>	<b>21</b>
 <p style="text-align: center;"><b>IV<sub>d</sub></b></p>	<b>3</b>	--
 <p style="text-align: center;"><b>IV<sub>e</sub></b></p>	--	<b>10</b>
 <p style="text-align: center;"><b>IV<sub>f</sub></b></p>	--	<b>16</b>

### IV.2.3. Caractérisation

L'identification de certaines de ces structures a été réalisée par les différentes techniques spectroscopiques : RMN, spectroscopies UV-visible, spectrométrie de masse et par voltammétrie cyclique.

#### a) Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H

Le faible rendement et la mauvaise solubilité de certains clips dans les différents solvants deutérés, ne nous ont pas permis de caractériser tous les clips par RMN du proton. Seuls les deux clips **IV<sub>A</sub>** et **IV<sub>C</sub>** ont été caractérisés.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du clip **IV<sub>C</sub>**, enregistré à 300 MHz dans CDCl<sub>3</sub> (Figure II-21), présente essentiellement six signaux :

- Le premier signal est un multiplet à 7.61 ppm intégré pour deux protons, ce signal peut être attribué aux protons en position 4 et 7 de la phénanthroline.
- Le multiplet observé un à 7.58 ppm correspond aux protons en position 5 et 6 de la phénanthroline.

- Le troisième signal est un multiplet à 7.46 ppm, correspond aux protons de la position 3 et 8 de la phénanthroline.
- Les deux singulets sortant respectivement à 6.38 et 6.16 ppm sont attribués aux protons éthyléniques.
- Le dernier signal représente un singulet large entre 1.95 et 1.89 ppm, dû à la résonance de dix-huit protons des groupes méthyles.

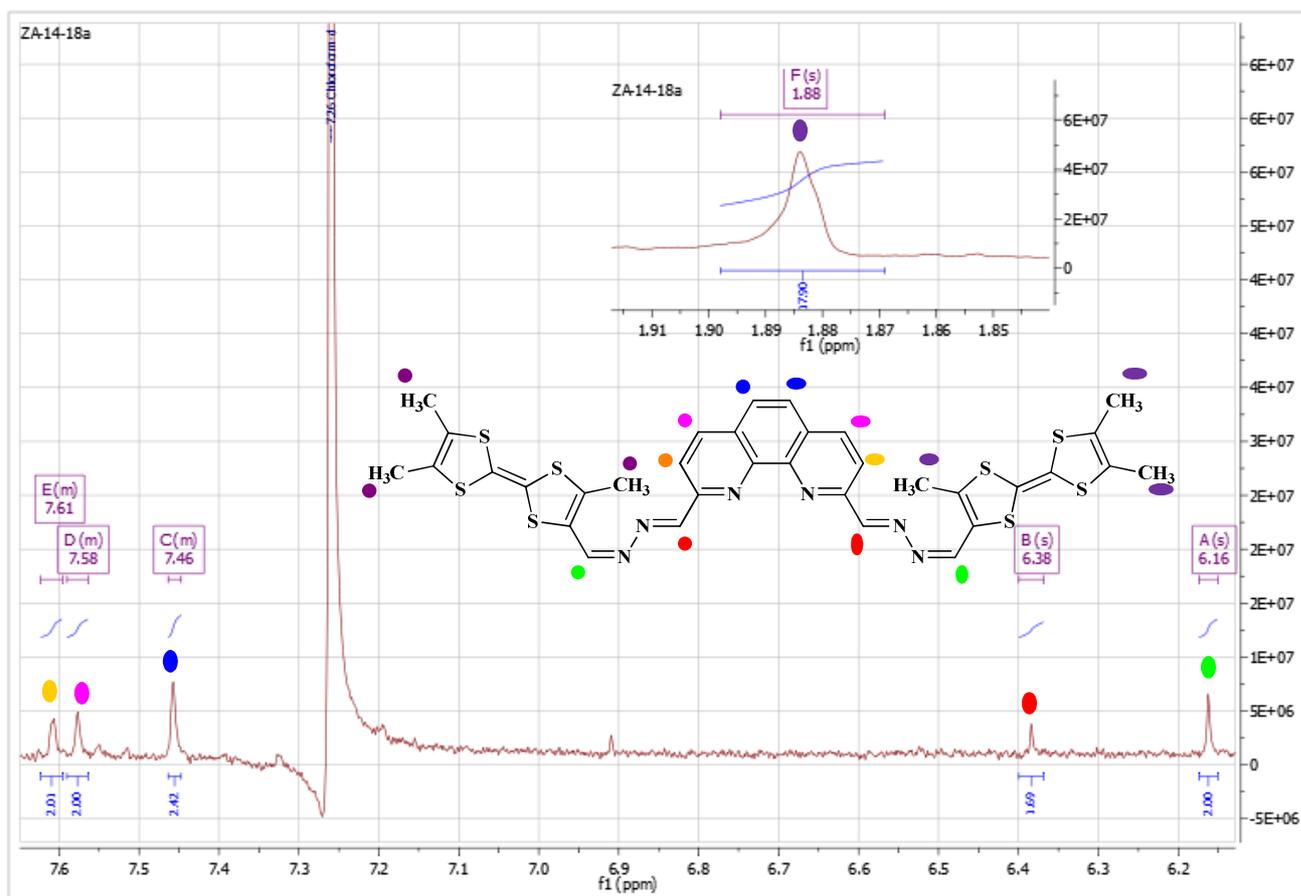


Figure II-21 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du clip IV<sub>c</sub>

**b) Spectroscopie de masse:**

Tous les Bis-TTF ont été caractérisés par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) qui indique la présence des ions moléculaires comme le montre le spectre du composé IV<sub>c</sub>.

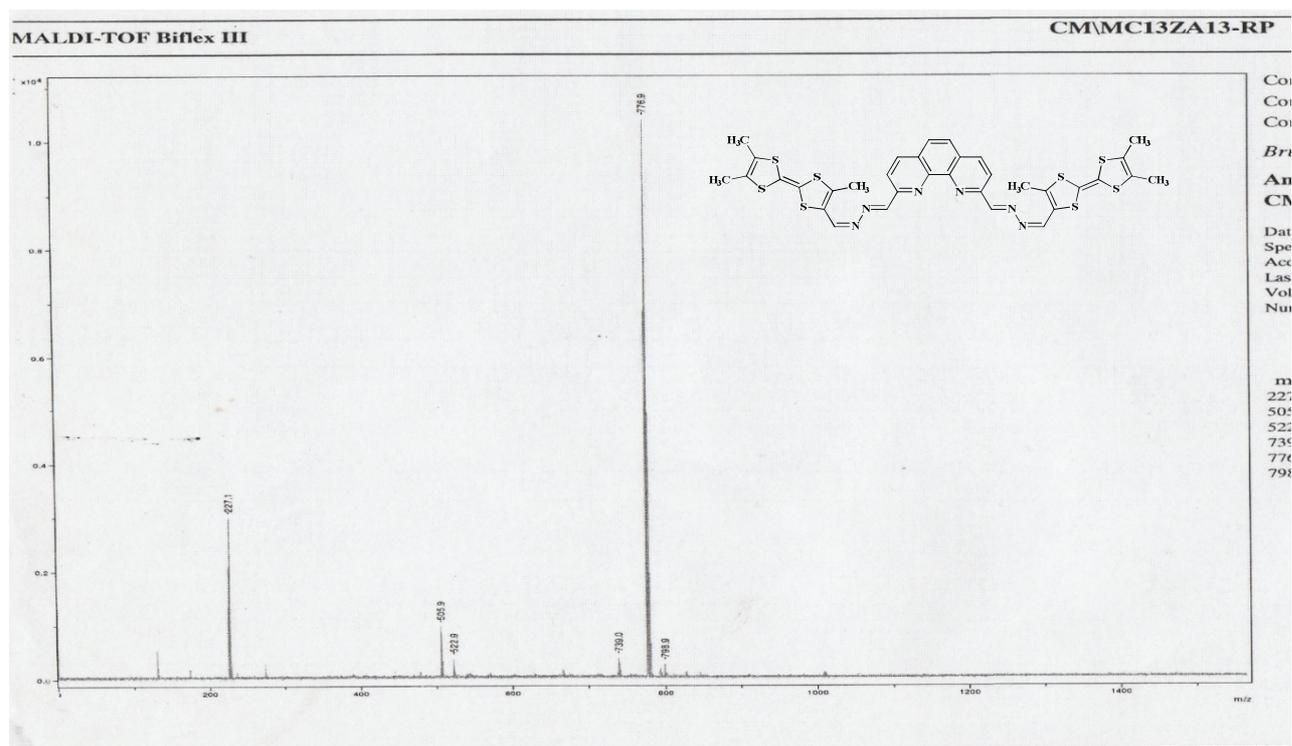


Figure II-22 : Spectre de masse du clip **IVc**

### c) Étude par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption des clips **IV<sub>A</sub>** et **IV<sub>C</sub>** sont représentés au Figure II-23, ils ont été enregistrés dans le DCM à température ambiante avec une concentration est de  $C=5 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

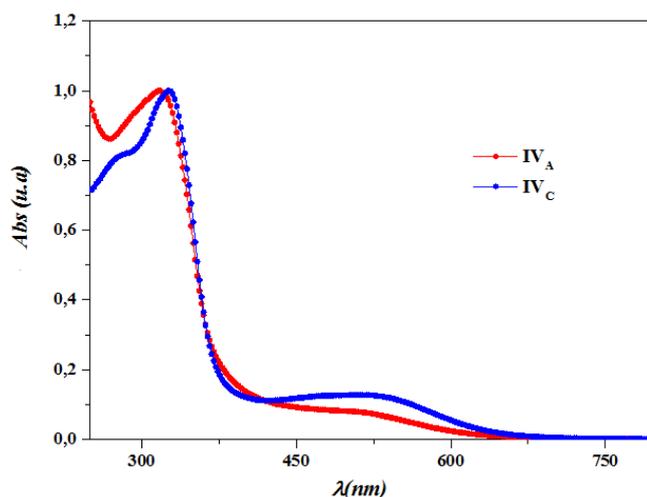


Figure II-23 : Spectres d'absorption UV-visible des clips **IV<sub>A</sub>** et **IV<sub>C</sub>**, ( $C=5 \cdot 10^{-5}M$ ) dans le DCM

Les deux clips présentent le même profil d'absorption électronique à  $\lambda = 277$  et  $331$  nm habituelles aux motifs TTF). Entre  $350$  et  $600$  nm, une bande plus étalée, attribuable au transfert de charge intramoléculaire entre le cœur donneur TTF et le ligand aromatique azoté.

#### d) Propriétés électrochimiques

Le pouvoir donneur des deux molécules a été évalué par voltammétrie cyclique. Les voltamogrammes comportent deux vagues d'oxydation.

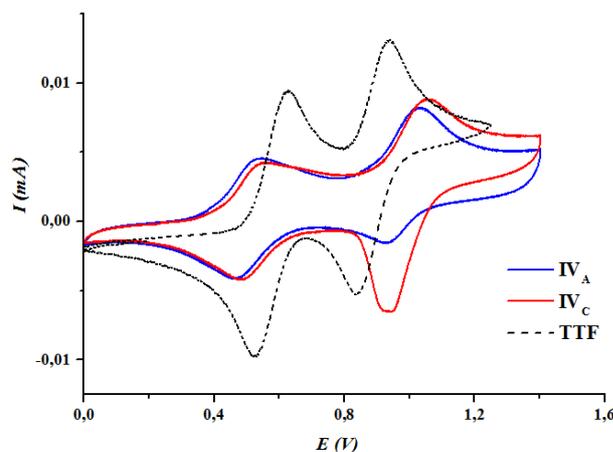


Figure II-24: Voltampérogrammes des composés  $IV_A$ ,  $IV_C$  et  $TTF$  ( $2.5 \cdot 10^{-4}$ ) dans  $CH_2Cl_2$  /  $ACN$  (9 : 10),  $TBAPF_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$

Une première oxydation, réversible, se manifeste à un potentiel de  $E_{ox}^1(IV_A) = 542 \text{ mV}$  et  $E_{ox}^1(IV_C) = 523 \text{ mV}$  attribuable au bis cation radical du Bis-TTF. Le deuxième processus oxydatif (vers 1060 et 1030 mV), réversible, correspond à la formation d'un bis dication.

Le Tableau II-4 répertorie les potentiels d'oxydation des clips  $IV_A$ ,  $IV_C$  et TTF pris comme référence.

Tableau II-4 : Potentiels d'oxydation des Bis-TTF

Composé	$E^1_{ox}(mV)$	$E^2_{ox}(mV)$	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2}$
$IV_A$	542	1060	511	996
$IV_C$	523	1027	516	999
$TTF$	627	936	557	887

Au bilan, ces composés possèdent les propriétés attendues puisqu'ils conservent les spécificités de l'unité TTF, à savoir un bon pouvoir donneur- $\pi$  et une bonne réversibilité des deux processus redox.

#### IV.2.4. Étude préliminaire des propriétés de complexation des clips $IV_A$ et $IV_C$ avec le zinc

Afin d'examiner l'affinité de nos clips envers les métaux de transition, une étude préliminaire de complexation par spectroscopie UV-Visible a été réalisée.

Cette étude consiste à réaliser des micro-ajouts de chlorure de zinc d'une solution mère à  $10^{-2} \text{ M}$  sur une solution de clips à  $10^{-5} \text{ M}$  dans le dichlorométhane (HPLC).

➤ *Clip IV<sub>A</sub>*

La Figure II-25 illustre l'évolution du spectre UV-Visible pour le clip **IV<sub>A</sub>** en présence de quantités croissantes d'ions  $Zn^{2+}$  ( $ZnCl_2$ ).

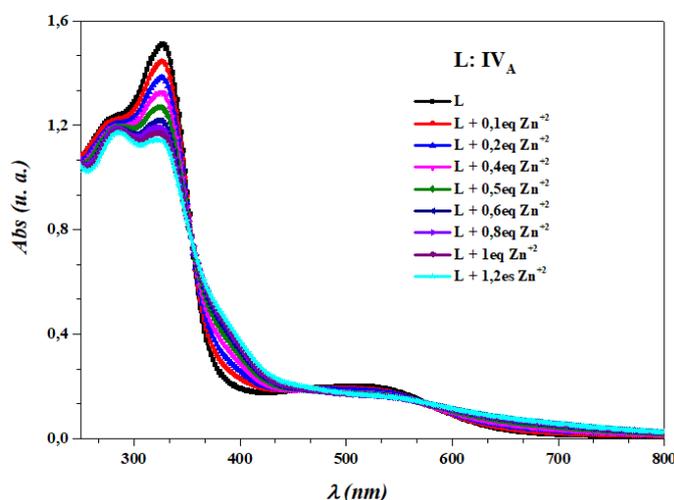


Figure II-25 : Complexation du composé **IV<sub>A</sub>** à  $5 \cdot 10^{-5} M$  dans le dichlorométhane par addition progressive de  $ZnCl_2$ .

L'addition de  $Zn^{2+}$  se traduit par une diminution de l'absorbance dans la région  $\lambda \approx 250-340$  nm et l'apparition d'un point isobestique à  $\lambda = 352$  nm. Sachant qu'un point isobestique indique la présence de deux espèces (**IV<sub>A</sub>** et **IV<sub>A</sub>.ZnCl<sub>2</sub>**) en équilibre, ce résultat démontre la formation de complexes lors de l'addition du métal. La saturation est atteinte à partir de 1 équivalent de  $ZnCl_2$ , confirmant la stœchiométrie du 1/1 attendu du complexe formé (**IV<sub>A</sub>.ZnCl<sub>2</sub>**).

➤ *Clip IV<sub>C</sub>*

Dans les mêmes conditions expérimentales on peut souligner que le clip **IV<sub>C</sub>** présente un comportement analogue à celui du clip **IV<sub>A</sub>**.

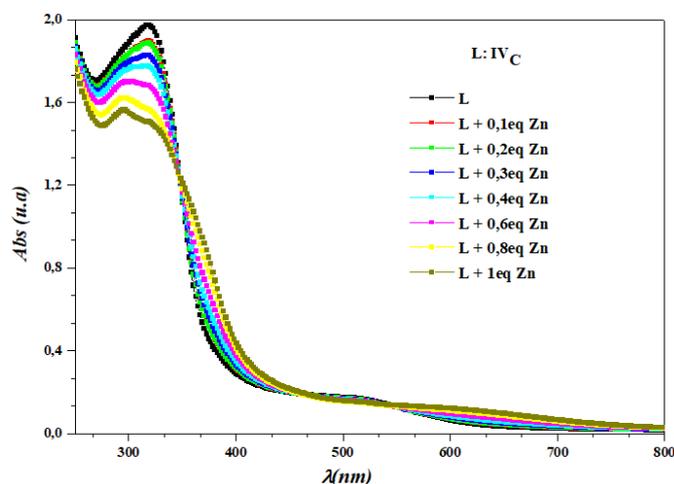


Figure II-26 : Dosage UV-Visible de **IV<sub>C</sub>** ( $5 \cdot 10^{-5} M$ ) +  $ZnCl_2$ , dans le dichlorométhane.

Le point isobestique, dans ce cas, est observé à  $\lambda = 347$  nm, et le dosage ne présente pas d'évolution au-delà d'un équivalent de  $\text{ZnCl}_2$ , en accord avec la stœchiométrie 1/1 attendue du complexe formé ( $\text{IV}_C \cdot \text{ZnCl}_2$ ).

#### IV.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre notre travail est porté sur la préparation de nouvelles architectures moléculaires de Bis-TTF comportant des ligands aromatiques azotés. Une première famille concerne des bis-TTF acycliques à lien saturé avec un ligand bidenté (phénanthroline). La seconde, implique des clips moléculaires dans lesquels l'unité TTF est liée par une jonction azotée ( $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ ) avec différents hétérocycles (Pyridine, Bipyridine ou phénanthroline). Ces nouvelles molécules ont été synthétisées, selon des stratégies distinctes puis caractérisées. Les propriétés électrochimiques et spectroscopiques de ces nouveaux composés ont été déterminées.

Pour les composés de la deuxième famille, une étude préliminaire des propriétés complexantes par spectroscopie UV-visible a été réalisée afin d'observer l'éventuelle influence d'ajouts dosés de cations métalliques sur le transfert de charge via une probable complexation sur les atomes d'azote.

# CHAPITRE III

## ANALOGUES DU TTF À SYSTÈME $\pi$ -ÉTENDU : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES

**Cette partie à fait l'objet d'une publication :**

- 1) New  $\pi$ -Extended Donors: Synthesis, Characterization, Electrochemical and Electrical conductivity Studies. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and Related Elements*, **2011**. 186(8), 1744-1754.

La découverte des propriétés conductrices des sels de cations-radicaux du TTF dans les années 70-80 a engendrée des recherches conséquentes dans le domaine des conducteurs organiques. Les efforts ont notamment été porté sur la fonctionnalisation du cœur TTF, sur la nature des chalcogènes (S, Se, Te), ou encore sur l'accroissement de la taille du système- $\pi$  en introduisant un lien conjugué dans la partie médiane du donneur. Dans cette optique, nous avons orienté nos efforts vers la préparation de nouveaux composés dérivés du TTF comportant un système  $\pi$ -étendu, soit par l'insertion d'une unité 1,3-dithioles sur le motif TTF, soit par l'insertion d'un système conjugué entre les deux hétérocycles 1,3-dithioles. Les exemples représentatifs de ce type d'édifice sont cités ci-dessous.

### I. Les oligo-TTF à lien conjugué rigide

Ce type de composés, dont quelques exemples sont donnés ci-dessous, pourrait conférer aux matériaux correspondants un meilleur recouvrement orbitalaire intra et interchaînes grâce à la multiplication des atomes de soufre [1].

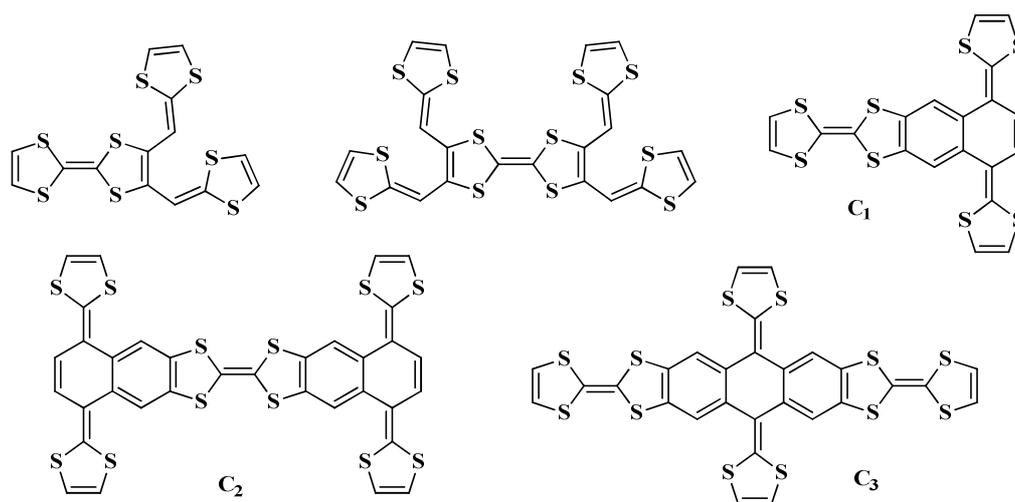


Figure III-1 : Quelques exemples de TTF étendus

Les TTF dimères fusionnés ayant des architectures moléculaires versatiles de type **T(C<sub>1</sub>)**, **H(C<sub>2</sub>)** ou **+ (C<sub>3</sub>)** permettent d'atteindre aisément des états polyoxydés (jusqu'au tétracation).

<sup>1</sup> (a) M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1196. (b) A. Gorgues, M. Jubault, A. Belyasmine, M. Sallé, P. Frère, V. Morisson, Y. Gouriou, *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, **1994**, 95-96, 235. (c) M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 417.

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

Le dérivé ex-TTF (tétrathiafulvalène  $\pi$ -étendu), comme le TTF, a été largement étudié ces dernières années dans le domaine de l'électronique moléculaire ou encore dans le domaine de la chimie supramoléculaire [2]. En particulier, son pouvoir donneur- $\pi$  associé à sa forme concave, en fait un candidat idéal pour la reconnaissance de molécules électro-déficientes.

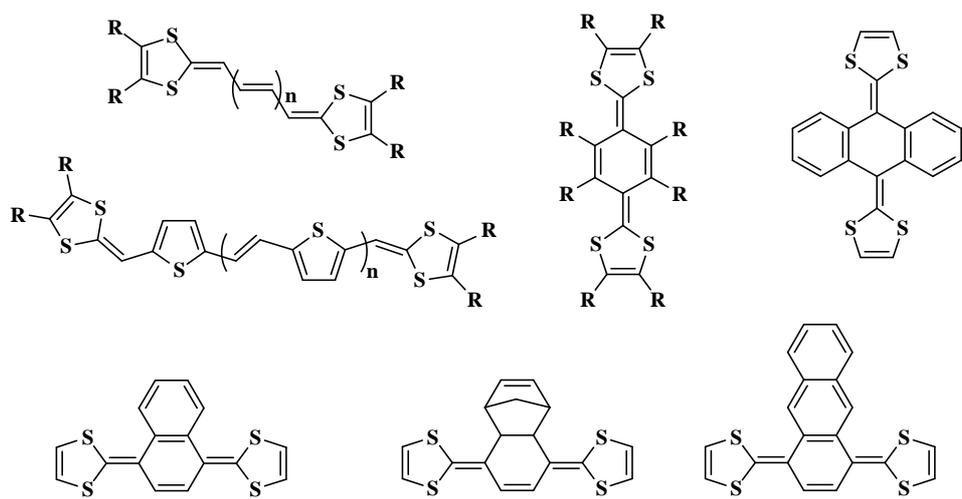


Figure III-2 : Quelques exemples de TTF étendus basés sur le motif quinodométhane

Une telle extension du système- $\pi$  entraîne évidemment des modifications électroniques. En effet, la voltammétrie cyclique montre, en particulier, dans le cas des dérivés éthyléniques du TTF, un passage progressif d'un régime à deux vagues d'oxydation mono-électroniques à un régime à une seule vague bi-électronique [3,4] (Figure III-3). Cette évolution tient cependant entièrement à la diminution des répulsions coulombiennes intramoléculaires au niveau des états dicationiques résultants.

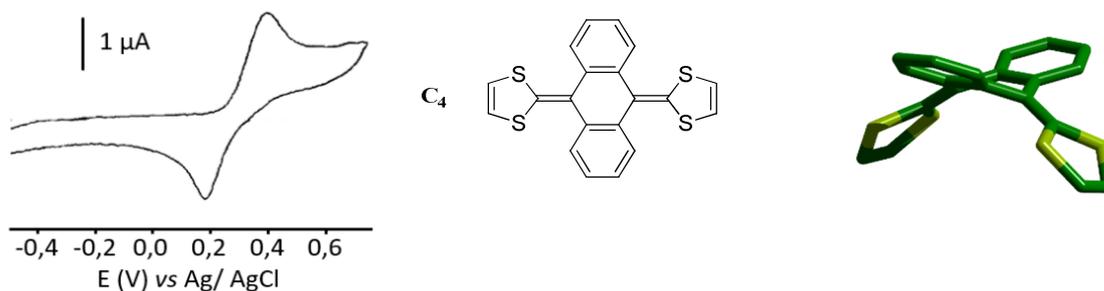


Figure III-3 : Voltammogramme cyclique de  $C_4$  : ACN ( $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  (0,1 M)), Pt,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

<sup>2</sup> (a) F. G. Brunetti, J. L. Lopez, C. Atienza and N. Martin, *Journal of Materials Chemistry.*, **2012**, 22, 4188-4205. (b) E. M. Perez, B. M. Illescas, M. A. Herranza and N. Martin, *New Journal of Chemistry.*, **2009**, 33, 228-234.

<sup>3</sup> T. T. Nguyen, Y. Gouriou, M. Salle, P. Frere, M. Jubault, A. Gorgues, L. Toupet and A. Riou, *Bulletin De La Societe Chimique De France.*, **1996**, 133, 301-308.

<sup>4</sup> M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synthetic Met.*, **1988**, 27, 557-561.

Il faut signaler, qu'il est également possible d'étendre le système  $\pi$  en substituant les carbones périphériques. Pour cela, la fonctionnalisation du composé peut s'opérer sur les unités 1,3-dithioles mais aussi sur le motif anthracène central [5]. Ces substitutions peuvent être réalisées par des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, qui peuvent ainsi en moduler les propriétés électroniques.

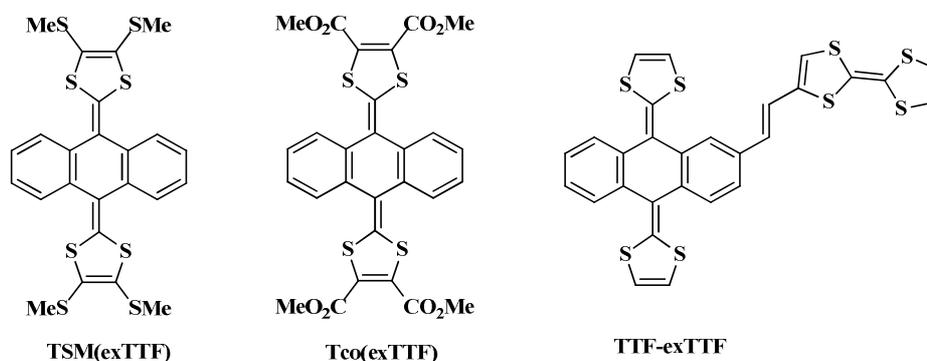


Figure III-4: Exemples de fonctionnalisations de l'ex-TTF

Récemment, le groupe madrilène de N. Martin a préparé plusieurs familles incorporant ce motif, capables de complexer le fullerène  $C_{60}$  dans leur cavité, tel que le macrocycle  $C_5$  [6].

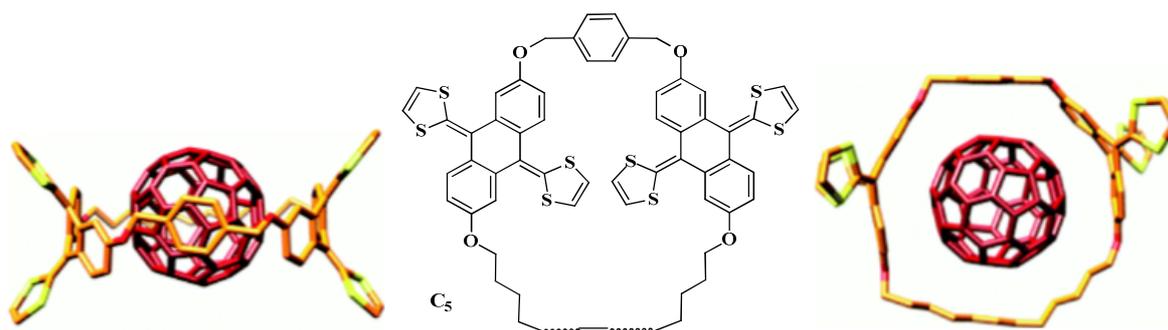


Figure III-5 : Piégeage du  $C_{60}$  dans un macrocycle  $C_5$  basé sur ex-TTF.

Les éther-couronnes  $C_{6a-e}$  [7,8] (Figure III-6), possèdent aussi des propriétés de complexation excellentes à l'égard des fullerènes.

<sup>5</sup> (a) L. Hu, J. Qin, R. M. Zhu, Y. Z. Li, J. L. Zuo and X. Z. You, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2494-2501. (b) M. R. Bryce, Adrian J. Moore, M. Hasan, G. J. Ashwell, A. T. Fraser, William Clegg, M. B. Hursthouse and A. I. Karaulov, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1990**, 29, 1450-1452. (c) A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. A. Coffin, A. Green, R. E. Hester, J. A. K. Howard, I. K. Lednev, N. Martin, A. J. Moore, J. N. Moore, E. Orti, L. Sanchez, M. Saviron, P. M. Viruela, R. Viruela and T. Q. Ye, *Chemistry-a European Journal*, **1998**, 4, 2580-2592. (d) A. E. Jones, C. A. Christensen, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, A. Beeby, P. J. Low, M. R. Bryce and A. W. Parker, *Chemistry-a European Journal*, **2001**, 7, 973-978. (e) I. Perez, S. G. Liu, N. Martin and L. Echegoyen, *Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 65, 3796-3803.

<sup>6</sup> (a) D. Canevet, E. M. Perez and N. Martin, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2011**, 50, 9248-9259. (b) D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E. M. Perez and N. Martin, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133, 3184-3190. (c) E. Huerta, H. Isla, E. M. Perez, C. Bo, N. Martin and J. de Mendoza, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 5351-5353.

<sup>7</sup> B. Grimm, J. Santos, B. M. Illescas, A. Muñoz, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 17387-17389.

<sup>8</sup> L. Moreira, J. Calbo, R. M. Krick Calderon, J. Santos, B. M. Illescas, J. Arago, J.-F. Nierengarten, D. M. Guldi, E. Orti, N. Martin, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 4426-4432.

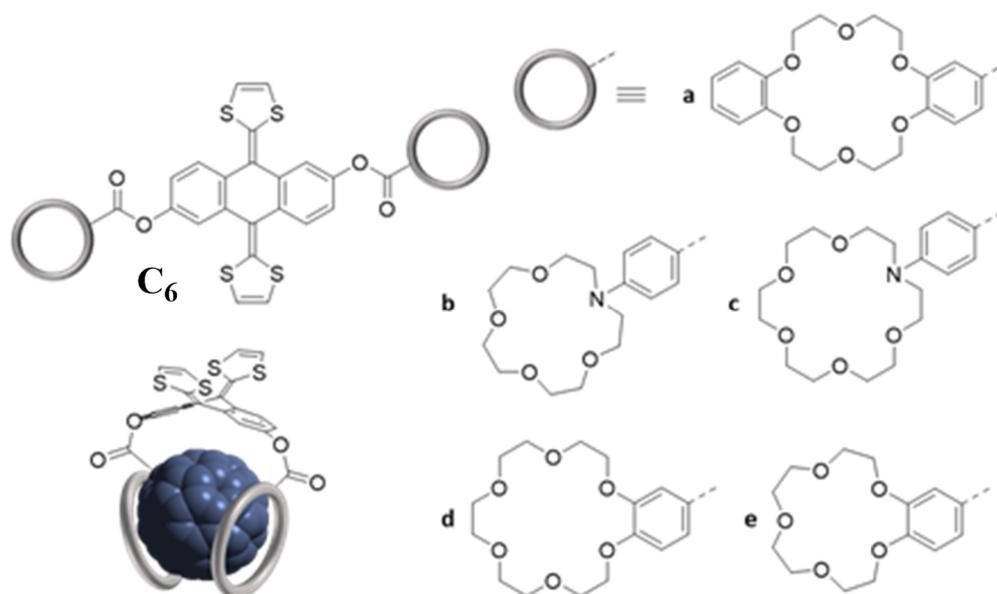


Figure III-6 : Structures des Ex-TTF bis-éther couronne

À ce jour, il n'existe que peu d'exemples de ligands azotés construits autour du motif ex-TTF. Un exemple est le composé Phen-ex-TTF décrit par D. C. Magri, pour lequel une phénanthroline est fusionnée au système [9]. La présence du groupement coordinant électro-déficient déplace le potentiel d'oxydation du composé vers les plus hauts potentiels par rapport à ex-TTF (+120 mV environ). Cet effet est amplifié par la coordination d'un complexe de rhénium.

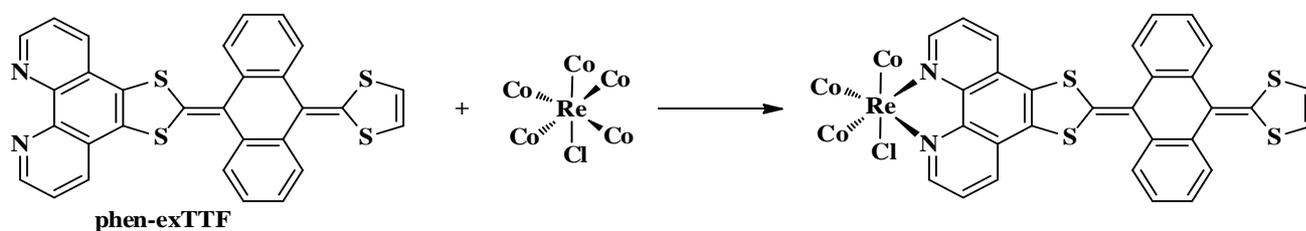


Figure III-7 : Ligand Phen-exTTF et un complexe métallique

Un autre exemple d'un ligand Phen-Ex-TTF a été décrit récemment par P. Hudhomme et *al.* il s'agit d'une phénanthroline fusionnée à une dipyridoquinoxaline (Figure III-8). Ce ligand, permet de détecter la complexation de différents cations métalliques, à la fois par voie optique (changement de couleur lors de la complexation) et par voie électrochimique (déplacement du potentiel d'oxydation du ligand) [10].

<sup>9</sup> D. C. Magri, *New Journal of Chemistry.*, **2009**, 33, 457-461.

<sup>10</sup> (a) B. Chesneau, M. Hardouin-Lerouge and P. Hudhomme, *Organic Letters.*, **2010**, 12, 4868-4871. (b) M. Hardouin-Lerouge, B. Chesneau, M. Main and P. Hudhomme, *Journal of Organic Chemistry.*, **2012**, 77, 2441-2445.

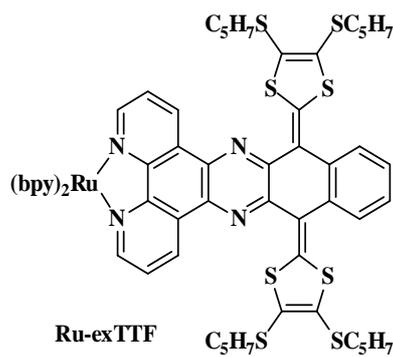


Figure III-8 : Dérivé dipyrido quinoxaline-exTTF complexé à un ruthénium

Très récemment, le groupe de M. Sallé a décrit la synthèse de nouvelles architectures moléculaires, qui ont permis la préparation de cages supramoléculaires auto-assemblées (riches en électrons) par interaction avec des complexes métallique [11].

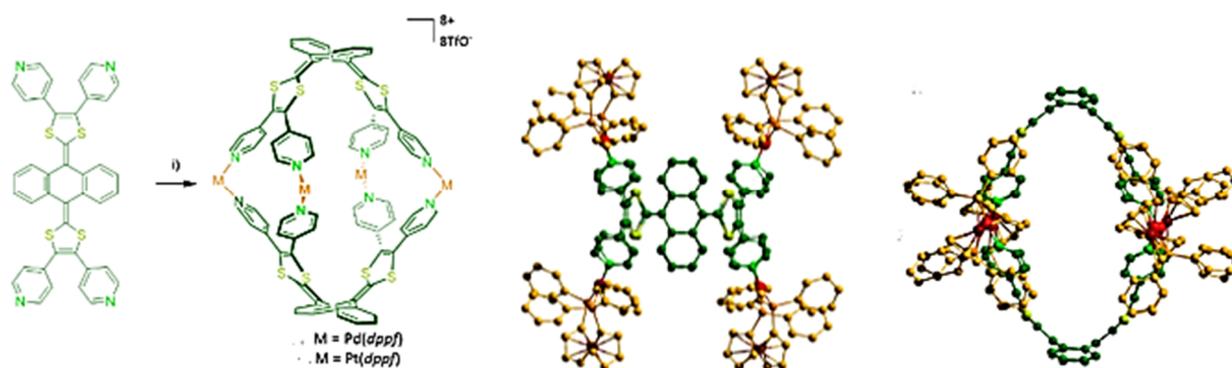


Figure III-9 : Structure RX de la cage  $M_4L_2$

### III. Les différentes voies de synthèse

Plusieurs voies de synthèse se sont révélées efficaces pour l'obtention des TTF à une grande extension spatiale. Parmi elles, on démarque trois grandes méthodes : la réaction de Wittig, le couplage croisé et la condensation de Horner-Wadsworth-Emmons.

#### III.1. Condensation de Wittig

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée jusqu'à ce jour, elle permet l'introduction d'un groupement 1,3-dithiole-2-ylidène sur le noyau TTF, telle qu'illustrée au Schéma III-1.

<sup>11</sup> (a) S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, P. I. Dron, M. Allain, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10018-10021. (b) S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, F. Pop, M. Sallé, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 966-971. (c) V. Vajpayee, S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, B. V. Popp, A. Garci, B. Therrien, M. Sallé, *Organometallics.*, **2014**, 33, 1651-1658. (d) S. Goeb, S. Bivaud, V. Croué, V. Vajpayee, M. Allain, M. Sallé, *Materials* **2014**, 7, 611-622. (e) V. Croué, S. Goeb, G. Szaloki, M. Allain, M. Sallé, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 1746-1750, (a) S. Bivaud, S. Goeb, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, M. Salle, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 2440-2448. (b) S. Bivaud, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb, M. Salle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 11968-11970.

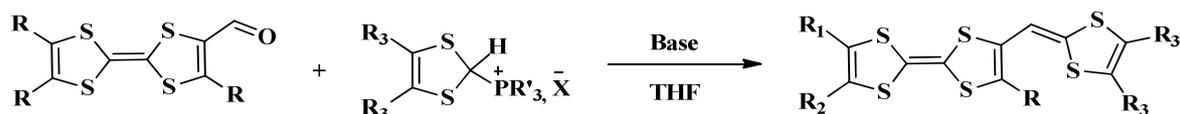


Schéma III-1 : Synthèse des TTF étendu par réaction de Wittig

Les premiers exemples de synthèse de TTF à système  $\pi$ -étendu, ont été publiés en **1993** par l'équipe de P. Batail [12].

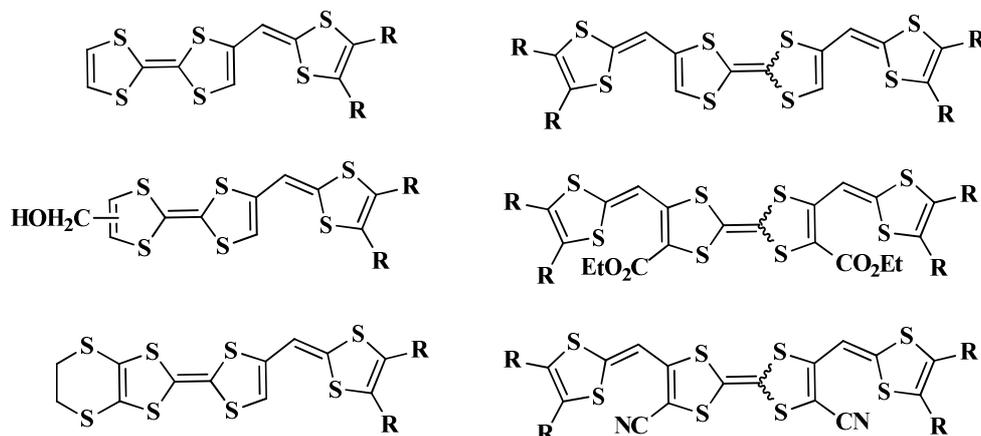


Figure III-10 : Exemples de TTF à système étendu

Cette méthode a été également utilisée avec succès par R, Leary et al., [13] pour préparer une large gamme des ex-TTF.

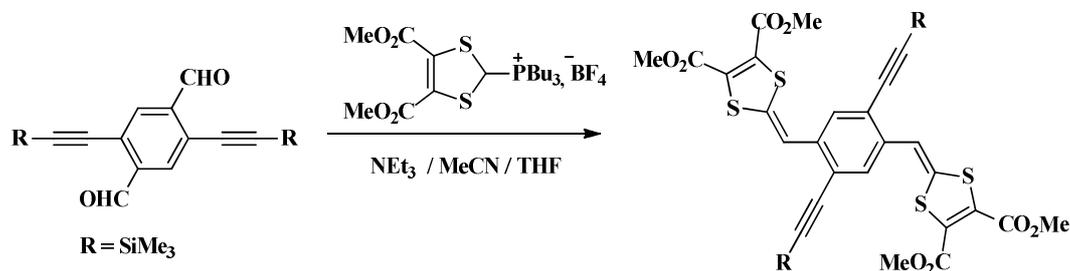


Schéma III-2 : Synthèse d'Ex-TTF par réaction de Wittig

### III.2. Couplage croisé

La deuxième méthode, couplage croisé, consiste à condenser la 4,5-dialkylthio-2-thioxo-1,3-dithiole et un dérivé mono-, di- et tri-aldéhydes en présence de triéthylphosphite en

<sup>12</sup> N. Terkia-Derdra, R. Andreu, M. Sallé, E. Levillain, J. Orduna, J. Garin, E. Ortí, R. Viruela, R. Pou-Amérigo, B. Sahraoui, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1199–1213. (b) M. Salle, A. M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, M. Fourmigue A, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1196-1198. (c) M. Salle, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 417-426.

<sup>13</sup> R. Leary, Z. Frisenda, K. S. Wei, E. Jennum, P. B. Glibstrup, M. Abrahamsen, M. A. Santella, E. A. Christensen, T. Della Pia, M. T. Li, X. Gonzalez, T. J. Jiang, G. Morsing, Rubio-Bollinger, B. W. Laursen, K. Norgaard, H. van der Zant, N. Agrait, M. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 16497–16507.

tant qu'agent de couplage [14].

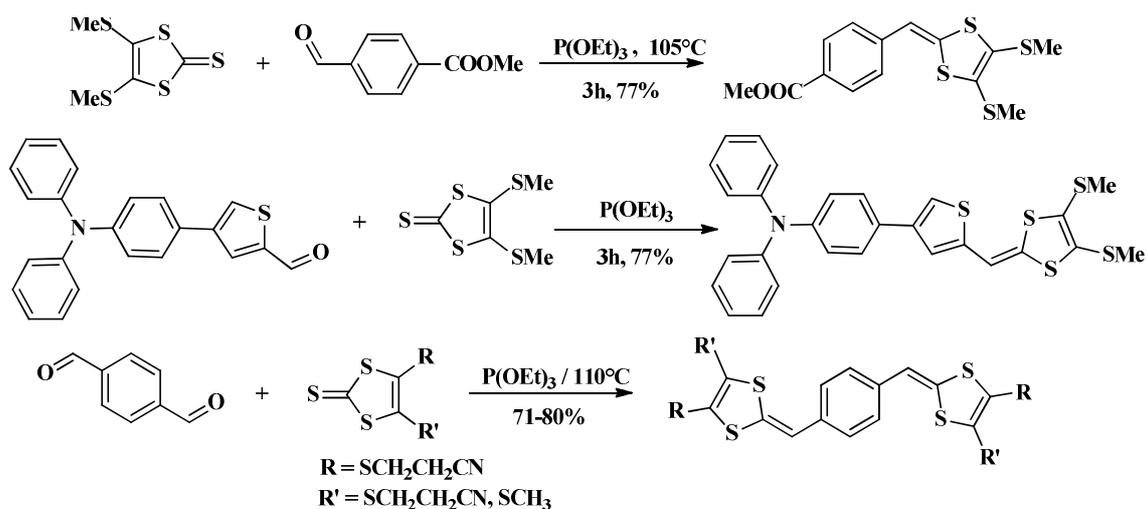
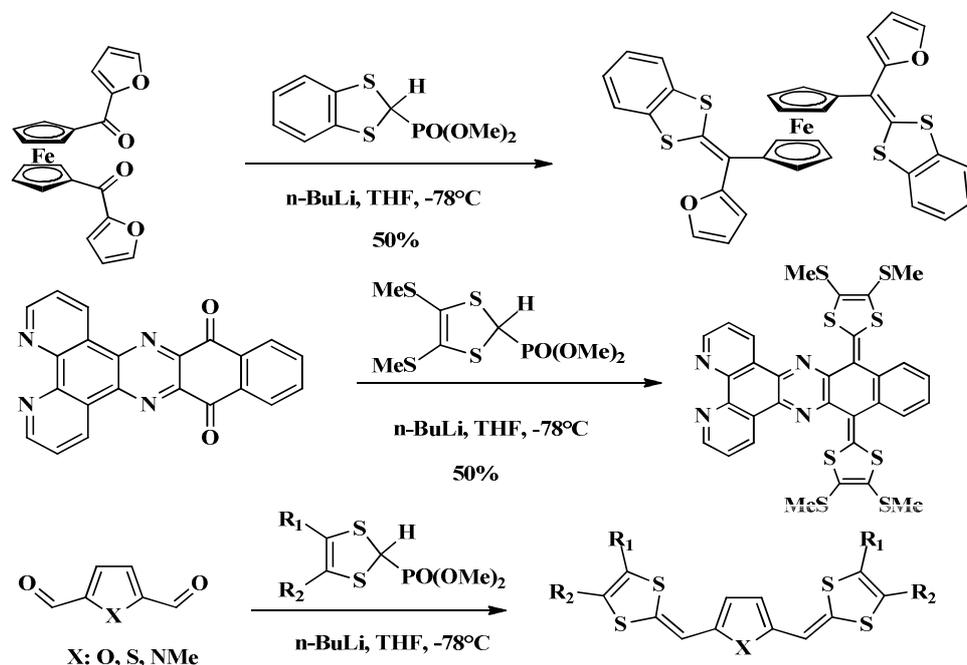


Schéma III-3 : Synthèse des Ex-TTF par couplage croisé

### III.3. Réaction de Wittig-Horner

La troisième stratégie qui permet d'accéder aux Ex-TTF d'une façon sélective, est la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (connue sous le nom de : réaction de Wittig-Horner) [15]. Dans cette dernière on fait réagir un phosphonate sur une fonction aldéhyde, en présence d'une base, comme l'illustre le schéma ci-dessous :



<sup>14</sup> (a) P. Leriche, S. Roquet, N. Pillere, G. Mabon, P. Frère, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8, 1623-1626. (b) S. S. Schou, C. R. Parker, K. Lincke, K. Jennum, J. Vibenholt, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Synlett.*, **2013**, 24, 231-235. (c) G. Sorohhov, C. Yi, M. Grätzel, S. Decurtins, S-X. Liu, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 1052-1059.

<sup>15</sup> A.A.O. Sarhan, O.F. Mohammed, T. Izumi, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2009**, 5, 1-9. (b) A. A. O. Sarhan, *Tetrahedron.*, **2005**, 61, 3889-3932.

## Schéma III-4 : Synthèse d'Ex-TTF par réaction de Wittig-Horner

## ➤ Objectifs du travail

L'intérêt porté dans ce chapitre repose sur la conception de matériaux pluridimensionnels conducteurs. Pour atteindre ces objectifs, nous nous sommes focalisé sur l'extension du système- $\pi$  dans le donneur. Pour cela deux types de molécules dérivés de TTF comportant un système- $\pi$ -étendu ont été envisagées.

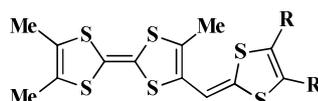
➤ Famille V : TTF à système- $\pi$  étendu

Figure III-11 : Famille V de molécules cibles

Cette série est constituée de molécules à la fois riche en hétéroatomes, dotée d'une extension spatiale, sélectionnée comme précurseur potentiel de matériaux de haute dimensionnalité.

## ➤ Famille VI : Ex-TTF : analogues à ligands aromatiques azotés

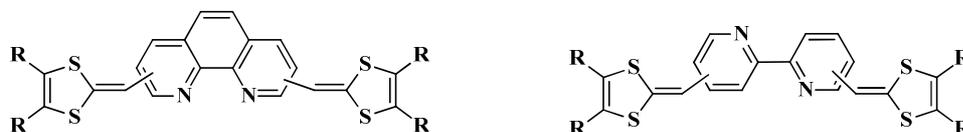


Figure III-12 : Famille VI de molécules cibles

La deuxième famille concerne des analogues Ex-TTF originales liées à des ligands aromatiques azotés bis-denté (bipyridine et la phénanthroline), pouvant participer à la complexation de nombreux métaux de transition.

IV. Synthèse de nouveaux analogues TTF à système- $\pi$  étenduIV.1. Famille V : TTF à système- $\pi$  étendu

Une des pistes qui a été développée pour stabiliser l'état métallique des matériaux résultants, consiste à la préparation des TTF à système- $\pi$  étendu. Dans ce contexte, poursuivant les travaux initiés dans le cadre de la préparation du mémoire de magister, nous avons focalisé nos efforts sur l'introduction de nouveaux systèmes- $\pi$  étendu. En effet, le choix judicieux de ces molécules repose sur plusieurs raisons :

- L'introduction de systèmes conjugués plus étendus pourra limiter les répulsions coulombiennes et renforcer les recouvrements orbitaux inter et intrachânes dans le matériau résultant.
- L'introduction d'hétéroatomes (N, S, O) ayant un effet électronique par induction et/ou résonance permettra de contrôler les niveaux électroniques de façon précise.
- L'introduction de substituants représentera probablement le moyen le plus versatile de manipuler les propriétés électroniques du système  $\pi$ -conjugué.
- La présence des groupements donneurs d'électrons pourra enrichir le système  $\pi$ , le rendant plus facilement oxydable, et les groupements accepteurs d'électrons facilitent la réduction électrochimique du système.

#### IV.1.1. Analyse rétrosynthétique

La synthèse de nos molécules cibles a été envisagée selon la rétrosynthèse indiquée au Schéma III-5.

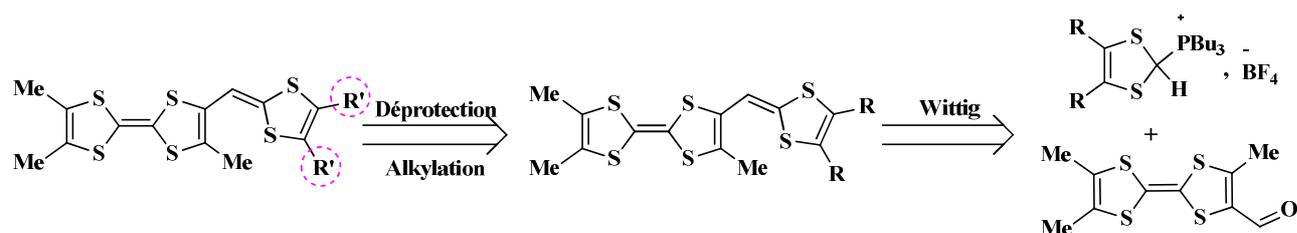


Schéma III-5 : Rétrosynthèse des molécules à système- $\pi$  étendu

#### IV.1.2. Synthèse des molécules cibles

Cette stratégie nécessite l'emploi de deux voies de synthèse distinctes. La première approche, consiste à créer la double liaison entre le TriMe-TTF et l'unité 1,3-dithiol. L'utilisation de la déprotection/alkylation des thiolates, nous a permis de préparer une multitude de structures.

Un des produits clé nécessaire pour l'obtention des molécules cibles est le sel du tétrafluoroborate de (4,5-diméthoxycarboxyl-1,3-dithiole-2-yl) tributylphosphonium **9h**, qui a été préparé selon une procédure décrite dans la littérature [16], selon le schéma suivant :

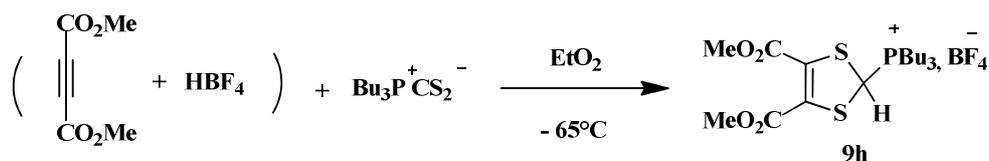


Schéma III-6 : Synthèse de sel de phosphonium

<sup>16</sup> M. Sato, N. C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 928.

Disposant de tous les précurseurs indispensables, nous avons réalisé une réaction de Wittig entre le formyl triméthyl-TTF et les différents sels de phosphonium, comme le montre le schéma ci-dessous, Il est intéressant de mentionner que cette réaction a été optimisée lors de mes travaux de magister.

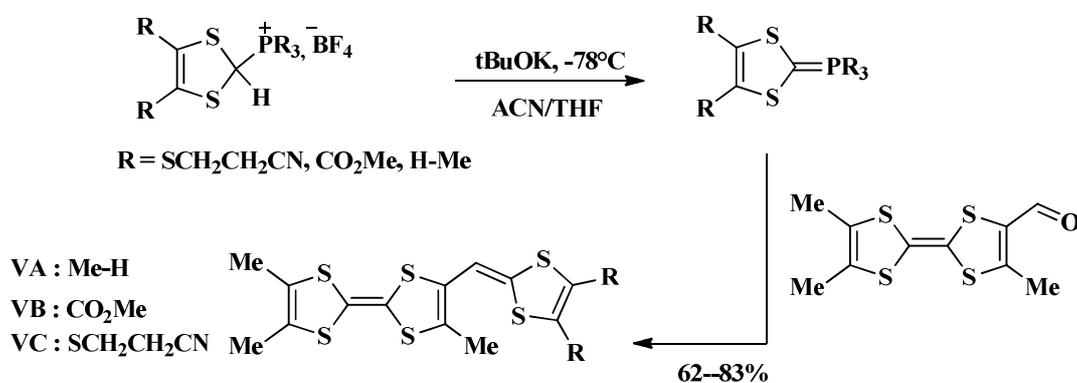


Schéma III-7 : Schéma réactionnel conduisant aux composés VA-C

Le triméthyltétrathiafulvalène formylé (TriMeTTF-CHO), en solution dans le THF, est additionné à l'ylure du sel de phosphonium généré *in situ* à -78°C par action d'une base forte comme le tertibutylate de potassium (*t*BuOK). La solution est agitée pendant que la température remonte progressivement à l'ambiante. L'évolution positive de la réaction est traduite par un changement important de la couleur de la solution du jaune au bordeaux. Toutefois, un excès en anion phosphorylé (2.5 équivalents) est nécessaire pour obtenir des rendements convenables en produit désiré.

Après chromatographie sur gel de silice, les produits d'oléfination sont isolés sous forme de solides colorés avec des bons rendements qui varient de 62 au 83%.

Dans la continuité de la synthèse précédente et pour accéder à une grande variété de composés, nous avons procédé à la double déprotection des fonctions chalcogénates *via* l'élimination de deux groupes cyanoéthyles portés par le composé VC à l'aide d'un large excès d'éthanolate de sodium (Schéma III-8).

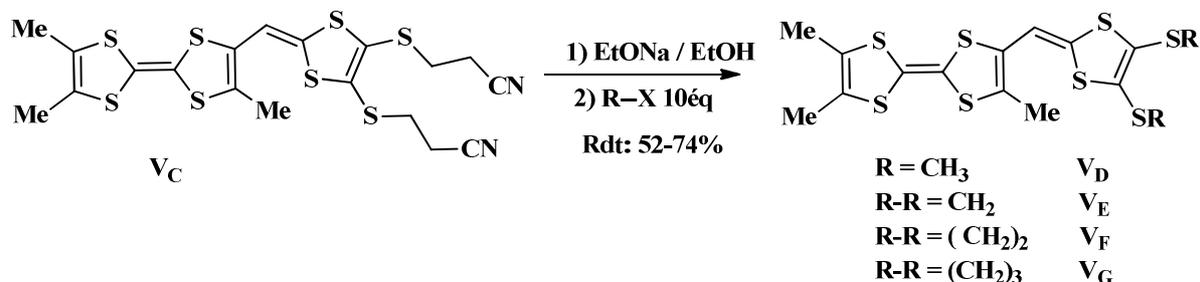


Schéma III-8 : Schéma réactionnel conduisant aux composés VD-G

Les espèces dithiolates réagissent ensuite *in situ* avec l'agent alkylant mono ou dihalogéné pour donner les molécules VD, VE, VF et VG avec de bons rendements 52-74%.

Les résultats obtenus lors de ces synthèses sont consignés dans le tableau suivant (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des molécules synthétisées V<sub>A-G</sub>

	Composé	Aspect	Rendement
V <sub>A</sub>		Poudre rouge	62
V <sub>B</sub>		Poudre orange	77
V <sub>C</sub>		Cristaux rouge	83
V <sub>D</sub>		Poudre marron	65
V <sub>E</sub>		Poudre marron	52
V <sub>F</sub>		Poudre marron	68
V <sub>G</sub>		Poudre marron	74

#### IV.1.3. Caractérisation

Les structures de ces composés ont été confirmées par les différentes techniques spectroscopiques (RMN, spectroscopies UV-visible, spectrométrie de masse, analyse élémentaire) et par voltammétrie cyclique.

##### a) Spectrométrie de masse :

Tous les composés ont été caractérisés par spectrométrie de masse (FAB<sup>+</sup>) qui montre la présence des ions pseudo moléculaires comme le montre le spectre du composé V<sub>C</sub>.

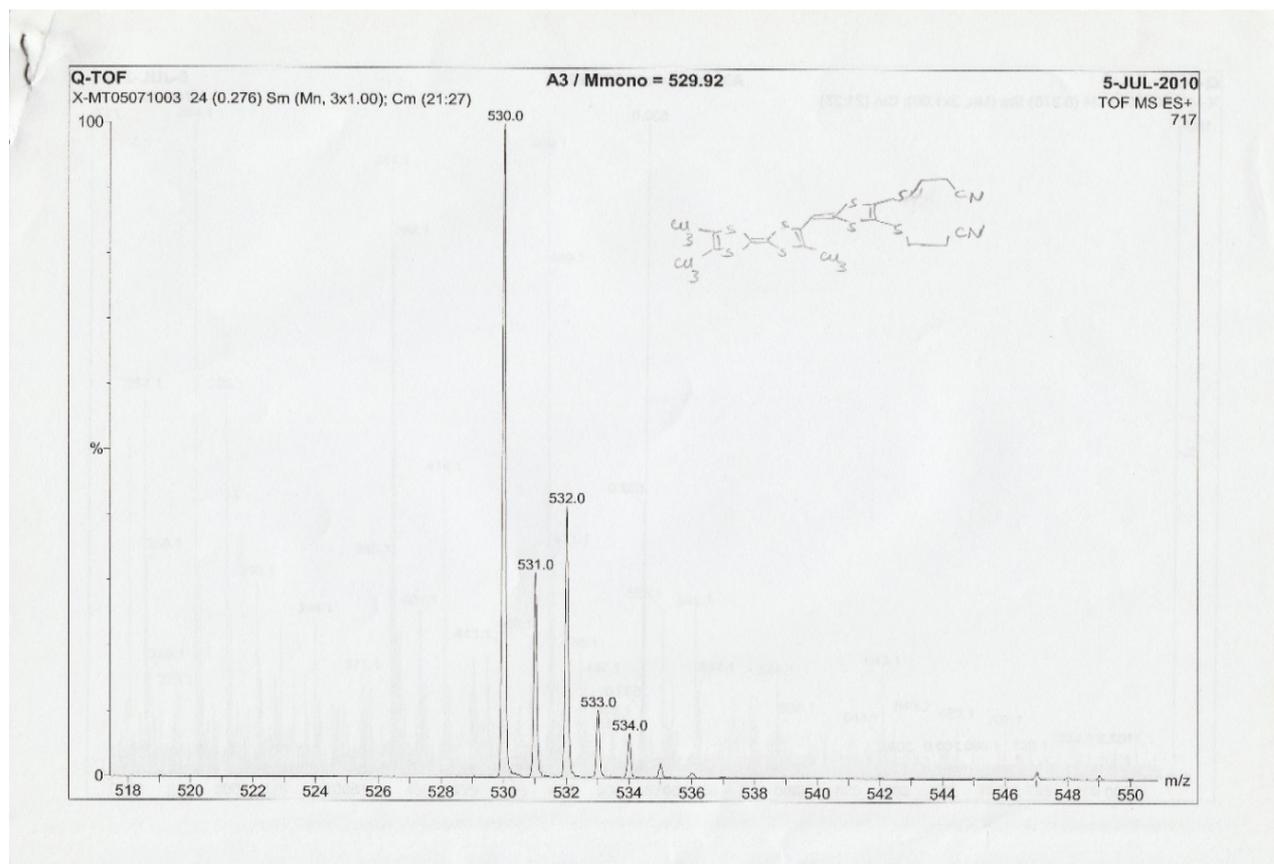
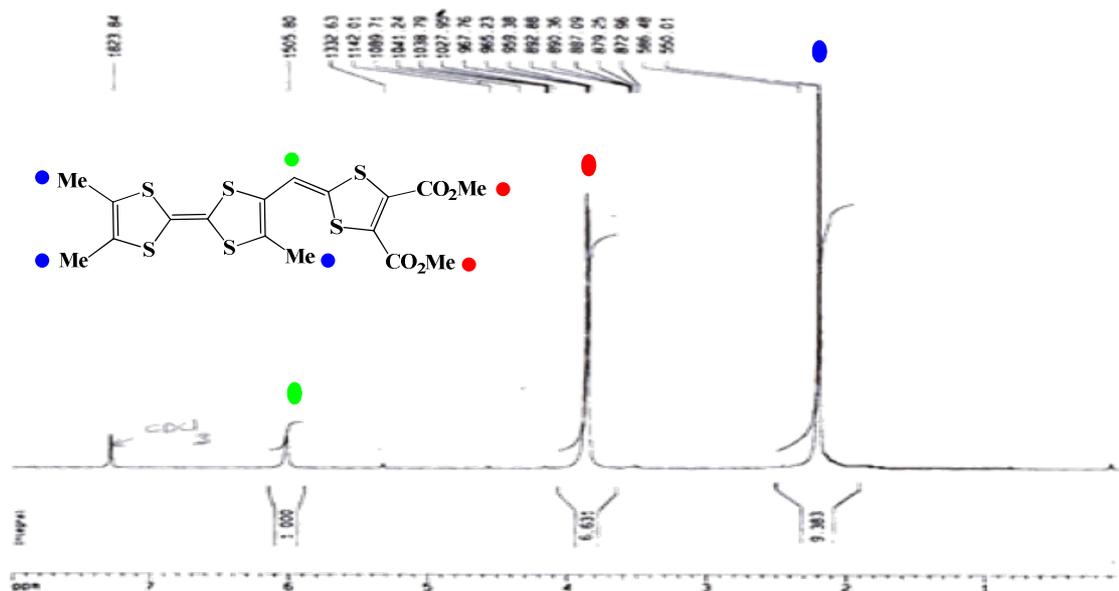


Figure III-13 : Spectre de masse du composé Vc

b) Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H:

Nous présentons, À titre d'exemple, le spectre RMN<sup>1</sup>H du composé V<sub>B</sub> pris dans le CDCl<sub>3</sub> à 25°C.

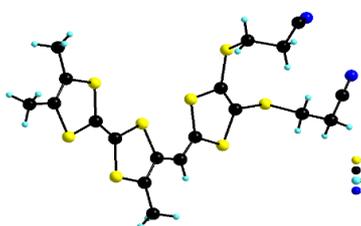
Figure III-14 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du composé V<sub>B</sub> dans le CDCl<sub>3</sub>

Le spectre présente trois signaux distincts, sous la forme d'un singulet, les protons méthyléniques du TTF apparaissent à  $\delta = 2.2$  ppm, les protons méthyléniques des groupements ester résonnent à  $\delta = 3.9$  ppm et le proton éthylénique apparaît à  $\delta = 6.2$  ppm.

c) *Étude cristallographique*

Des monocristaux du TTF  $V_C$  ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de ce dernier dans un mélange dichlorométhane/Hexane. La résolution structurale par diffraction de rayons-X a été réalisée à  $T = 250$  K. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace Pc selon une maille monoclinique avec deux molécules dans l'unité asymétrique. Les paramètres cristallographiques correspondants sont rassemblés dans le *Tableau III-2*.

*Tableau III-2 : Données cristallographiques du composé  $V_C$*



<b>Formule brute</b>		$C_{19}H_{18}N_2S_8$
<b>Morphologie et couleur de cristaux</b>		Aiguilles rouge
<b>Système cristallin</b>		Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>		Pc
<b>Paramètres de la maille</b>	a (Å)	28.270
	b (Å)	7.9004
	c (Å)	10.4799
	$\alpha$	90°
	$\beta$	98.703°
	$\gamma$	90°
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>		2313.7
<b>Nombre de molécules par maille</b>		4
<b>Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement</b>		8637
<b>Nombre de paramètre affinés</b>		529
<b>Fiabilité</b>	R	0.0811
	Rw	0.0864
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.012

L'analyse cristallographique révèle que le squelette soufré de la molécule est plan, mais

les deux radicaux cyanoéthyles ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ ) sont hors du plan et se situent du même côté (position cis).

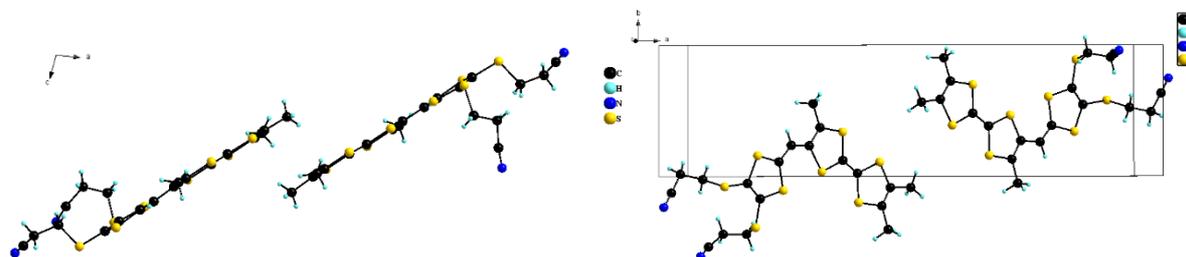


Figure III-15 : Structure RX du Vc montrant la planéité du squelette soufré

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogènes de type  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ , entre les atomes d'azote et les  $-\text{CH}_2$  du radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ .

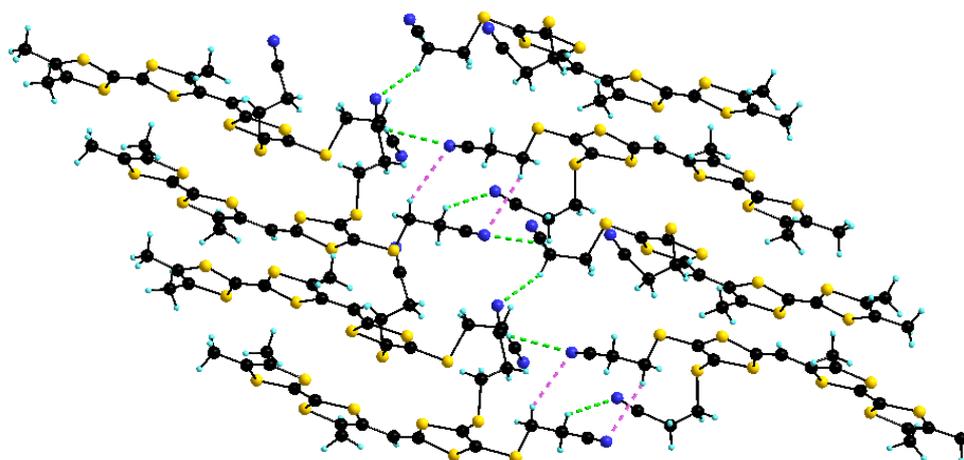


Figure III-16 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires

#### d) Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des molécules de cette série, ont été évaluées dans le dichlorométhane ( $C = 5 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $0.2 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) par voltammétrie cyclique. Les résultats sont reportés dans le Tableau III-3 et Figure III-17.

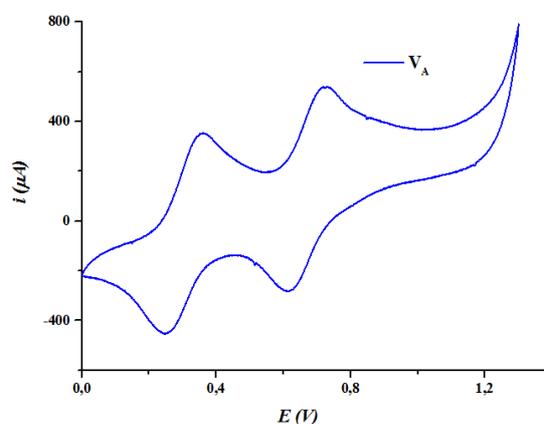


Figure III-17 : Voltamogramme du composé Vc ; dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ),  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Comme prévu, le profil d'oxydation de tous les composés, montre deux vagues d'oxydation à un électron chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical à  $E^1_{ox}$  et d'un dication à  $E^2_{ox}$ .

Tableau III-3 : Données électrochimiques des composés  $V_{A-G}$ ;  $C = 10^{-3} M$  dans  $CH_2Cl_2$ ,  $TBAPF_6 (0,1 M)$ ,  $v = 100 mV.s^{-1}$

Composé	$E^1_{ox}$	$E^2_{ox}$	$\Delta E_{ox}$
$V_A$	293	723	430
$V_B$	463	818	355
$V_C$	483	827	344
$V_D$	526	874	348
$V_E$	525	944	419
$V_F$	512	909	397
$V_G$	553	970	417
<b>TTF</b>	654	972	318
<b>TMTTF</b>	604	1039	435
<b>TriMeTTF</b>	362	918	556

Il est connu que les valeurs des potentiels d'oxydation des TTF sont assujetties de la nature des substituants qui influencent considérablement le caractère donneur de ce type de composés. Ainsi, le remplacement d'un groupe méthyle du TMTTF ( $E^1_{ox} = 604 mV$ ) par le motif 4,5-disubstitué-1,3-dithiole-2-ylidène provoque un déplacement accru des premiers potentiels d'oxydations ( $E^1_{ox}$ ) vers des valeurs cathodiques (293-553 mV). Cet abaissement est du probablement à l'enrichissement du produit socle (TriMeTTF-H) en électrons- $\pi$  suite à la conjugaison induite par le motif 2-ylidène.

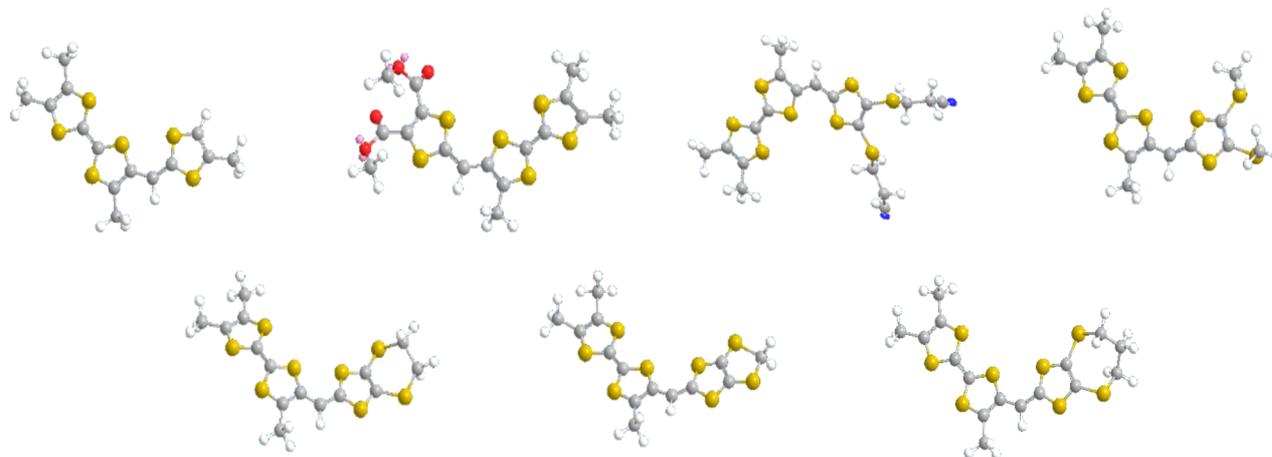
Par conséquent, les valeurs des  $E^1_{ox}$  observées pour l'ensemble des molécules sont inférieures ou du même ordre de grandeur que celles du TTF et TMTTF qui sont à l'origine de très nombreux sels conducteurs et supraconducteurs ce qui laisse entière la possibilité d'atteindre avec ces précurseurs les nouveaux matériaux visés.

#### e) *Calculs théoriques préliminaires*

Afin de comprendre les effets des substituants sur les propriétés des nouveaux systèmes hétérocycliques, des calculs de mécanique quantique ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian (version 2003). Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et la distribution des

orbitales pour l'ensemble des molécules ont été calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

L'optimisation géométrique des molécules montre que la structure du squelette soufré est plane pour l'ensemble des molécules, comme le montre la *Figure III-18*.

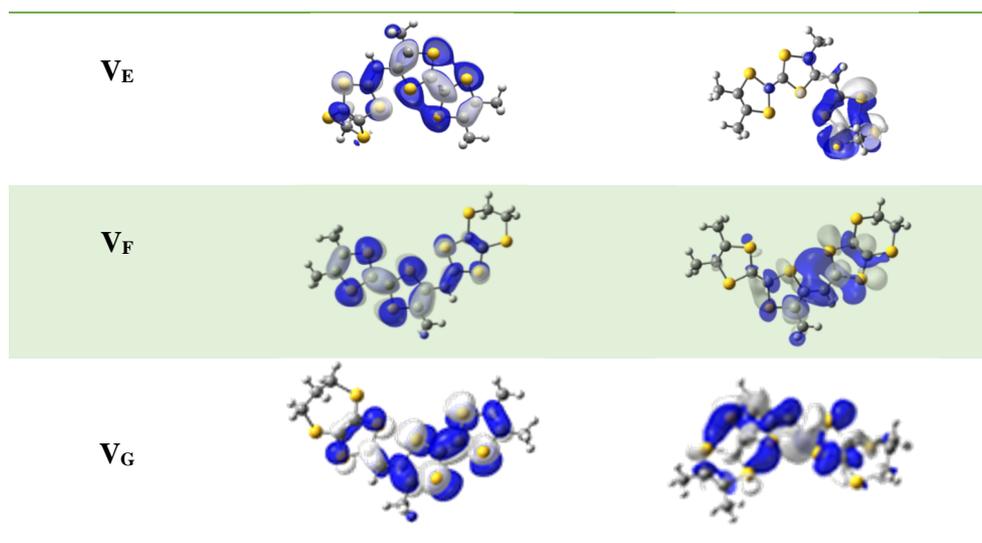


*Figure III-18 : Géométrie optimisée des composés V<sub>A-G</sub>*

Les calculs théoriques montrent que la densité électronique est centrée sur le cœur TTF aux niveaux des HOMO, comme indiqué sur le *Tableau III-4*.

*Tableau III-4 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des composés V<sub>A-G</sub>*

Composés	HOMO	LUMO
<b>TTF</b>		
V <sub>A</sub>		
V <sub>B</sub>		
V <sub>C</sub>		
V <sub>D</sub>		



L'énergie de la HOMO caractérise la capacité d'une molécule à donner des électrons tandis que l'énergie de la LUMO détermine la capacité d'accepter un électron. Par conséquent, les valeurs supérieures de  $E_{\text{HOMO}}$  indiquent une meilleure tendance à la donation d'électrons, comme on peut le voir dans le *Tableau III-5*. La molécule ( $V_B$ ) est la molécule qui a la grande capacité d'accepter les électrons ( $E_{\text{LUMO}} = -2,67$  eV), par contre la molécule ( $V_D$ ) à l'énergie la plus élevée ( $E_{\text{HOMO}} = -3,70$  eV) qui lui permet d'être la meilleure molécule à donner des électrons.

La différence d'énergie entre les deux niveaux HOMO et LUMO, appelé "gap" est un bon indicateur de la stabilité de la molécule. Plus il est élevé, plus la molécule sera stable et non réactive. Plus il est faible, plus la molécule sera instable et hautement réactive. Dans ce cas, l'ordre de stabilité des composés est  $V_G, V_F, V_C, V_B, V_A, V_D, V_E$ . On constate que la molécule  $V_E$  est la plus réactive de toutes les molécules décrites.

*Tableau III-5 : Paramètres énergétiques des composés  $V_{A-G}$*

Composés	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{gap}}$ (eV)	I (eV)	A (eV)
TTF	-4.52	-0.95	3.57	4.52	0.95
$V_A$	-4.24	-1.57	2.67	4.24	1.57
$V_B$	-5.67	-2.67	3.00	5.67	2.67
$V_C$	-4.82	-1.79	3.03	4.82	1.79
$V_D$	-3.70	-1.04	2.66	3.70	1.04
$V_E$	-4.10	-2.60	1.50	4.10	2.60
$V_F$	-4.60	-1.14	3.46	4.60	1.14
$V_G$	-5.30	-1.26	4.04	5.30	1.26

Le potentiel d'ionisation ( $I$ ) d'une molécule correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, et l'affinité électronique ( $A$ ) est l'énergie de l'orbitale LUMO. L'affinité électronique est l'énergie dégagée lors de la capture d'un électron par une molécule. Une valeur élevée de  $A$  indique que la molécule a tendance à prendre facilement des électrons. Donc, il est clair que le composé ( $V_B$ ) est le meilleur accepteur de toute la série.

Le potentiel d'ionisation ( $I$ ), est défini comme étant la quantité d'énergie nécessaire pour arracher un électron d'une molécule. Une haute énergie d'ionisation est un gage de stabilité et d'inertie chimique, par contre une faible énergie indique une forte réactivité. Le composé  $V_D$  a la plus faible valeur de potentiel d'ionisation ( $I = 3.70$  eV), ce qui indique qu'il est le meilleur donneur d'électrons.

L'effet de la substitution des groupements thiométhyles ( $V_D$ ) sur les capacités de donneur d'électrons est beaucoup plus important que la substitution par les carboxylates de méthyle ( $V_B$ ), groupements électroattracteurs. Le composé ( $V_D$ ) est prédit comme le plus fort donneur de cette série en diminuant la valeur du potentiel d'ionisation de 1.82 eV comparativement au TTF non substitué.

#### IV.2. Famille VI : Ex-TTF a ligands aromatiques azotés

L'insertion d'un espaceur conjugué entre les deux hétérocycles 1,3-dithiole peuvent imposer une certaine rigidité à la molécule ce qui pouvait s'avérer utile pour limiter le désordre au sein du matériau résultant. Au cours de cette partie, nous avons envisagé de développer, la synthèse de précurseurs de type Ex-TTF contenant des ligands aromatiques azotés bidentés comme la bipyridine et la 1,10-phénanthroline, qui permettent une complexation plus rapide avec les métaux de transition [17].

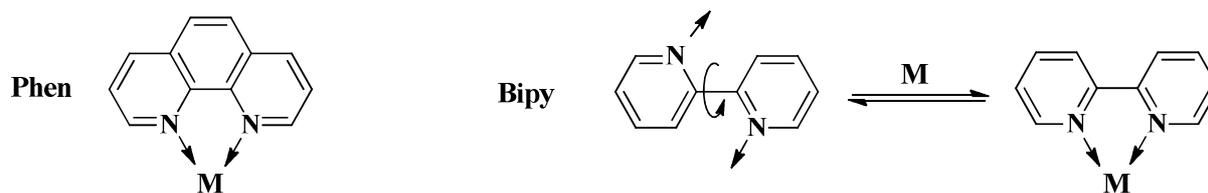


Figure III-19 : Structure de Phen et Bipy

##### IV.2.1. Rétrosynthèse des molécules

La synthèse de nos molécules visée possédant un ligand aromatique azoté bidenté peut être envisagée selon l'approche rétrosynthétique suivante :

<sup>17</sup> (a) C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3553. (b) L.A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1984**, 35, 281.

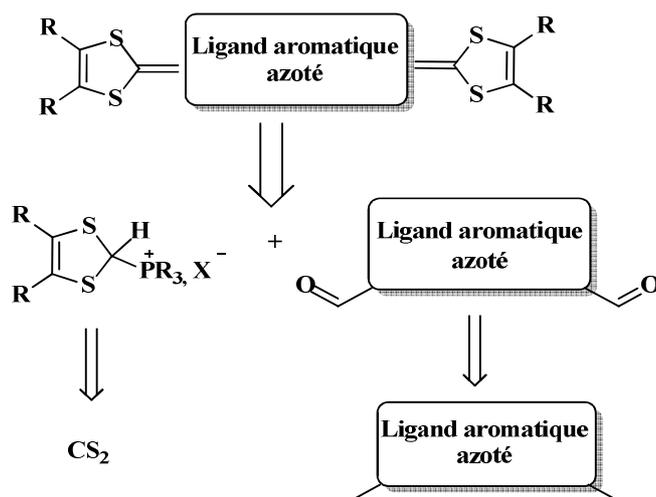


Schéma III-9 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la préparation des ex-TTF à ligands aromatiques azotés

Pour appliquer cette méthodologie de synthèse, il nous a fallu d'abord préparer les intermédiaires clés : les ligands aromatiques azotés porteurs de deux fonctions aldéhyde.

En s'inspirant des modes opératoire cités dans la littérature [18], les intermédiaires clés porteurs de deux fonctions aldéhydes **13b**, **13d**, **16a** et **16b** ont été préparés en une seule étape, à partir des produits de départ commerciaux selon le schéma suivant :

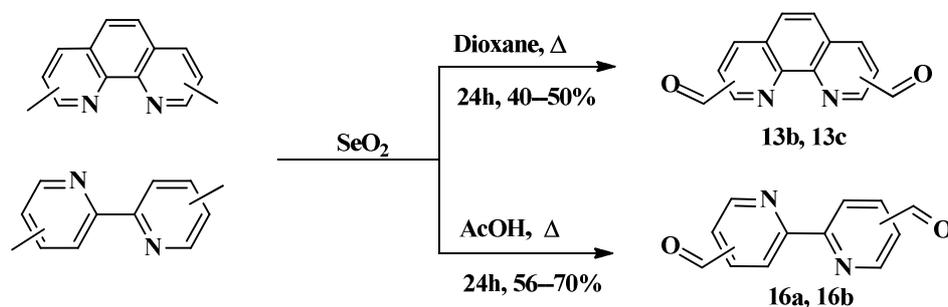


Schéma III-10 : Synthèse de 1,10-Phenanthroline et 2,2'-bipyridine dicarboxaldéhyde

Les dérivés méthylés des ligands azotés ont été engagés dans une réaction d'oxydation allylique avec le dioxyde de sélénium à reflux pendant 24 heures. Après purification par cristallisation dans le même solvant, les 1,10-Phenanthroline et 2,2'-bipyridine dicarboxaldéhydes, sont obtenus sous forme d'une poudre cristalline avec des rendements allons de 40 à 70%. Le spectre RMN<sup>1</sup>H de 2,2'-bipyridine-6,6-dicarboxaldéhyde, présenté ci-

<sup>18</sup> (a) Y-J. Hou, P-H. Xie, B-W. Zhang, Y. Cao, X-R. Xiao et W-B. Wang, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6320-6322. (b) T. Higashi, M. Sakamoto, and M. Mochizuki, *Heterocycles*, **2008**, 75(8), 1943.

contre, confirme la disparition des protons méthyliques et l'apparition des protons aldéhydiques à  $\delta = 10.19$  ppm [19].

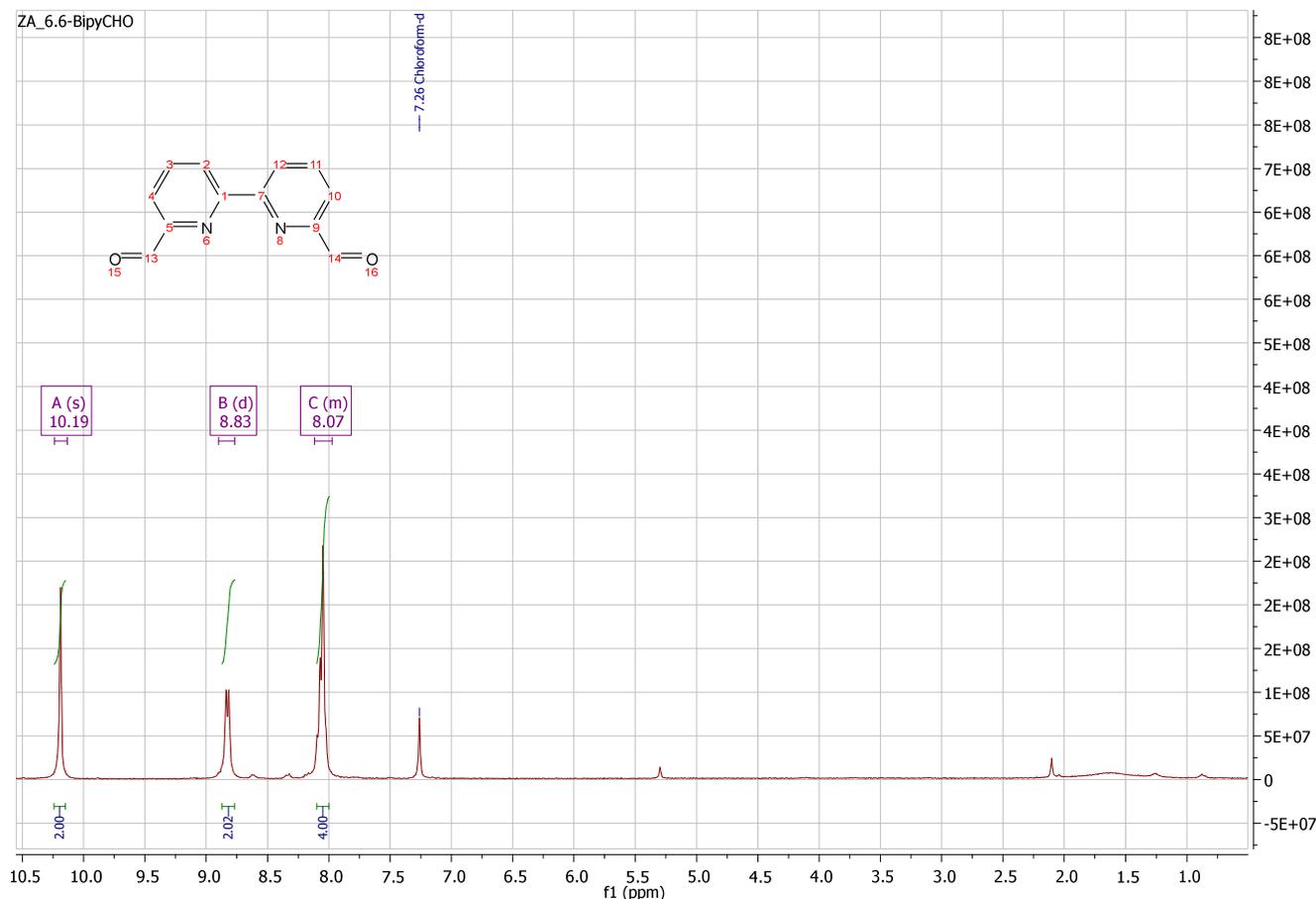


Figure III-20 : Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du composé **16b**

Ayant désormais à notre disposition les sels de phosphonium préparés précédemment et les différents précurseurs porteurs de deux fonctions aldéhyde, nous avons entrepris la synthèse des nouveaux ex-TTF cibles.

L'accès à nos molécules cibles consiste à former une double liaison ( $\text{C}=\text{C}$ ), entre l'unité 1,3-dithiole et les deux fonctions aldéhydes par une réaction de Wittig. Pour cela, nous avons suivi, les conditions opératoires proposées dans la littérature.

#### IV.2.2. Réaction avec tétrafluoroborate de (4,5-diméthoxycarboxyl-1,3-dithiole-2-yl) tributylphosphonium

Comme le montre le schéma ci-dessous, nous avons réalisé une double condensation de Wittig entre le sel de triphénylphosphonium diester **9h** et le bis-carboxaldéhyde bipyridine **16a**, **16b**, en présence de la triéthylamine comme base.

<sup>19</sup> Les spectres  $\text{RMN}^1\text{H}$  de 1,10-Phenanthroline et 2,2'-bipyridine dicarboxaldéhyde sont présentés dans l'annexe A.

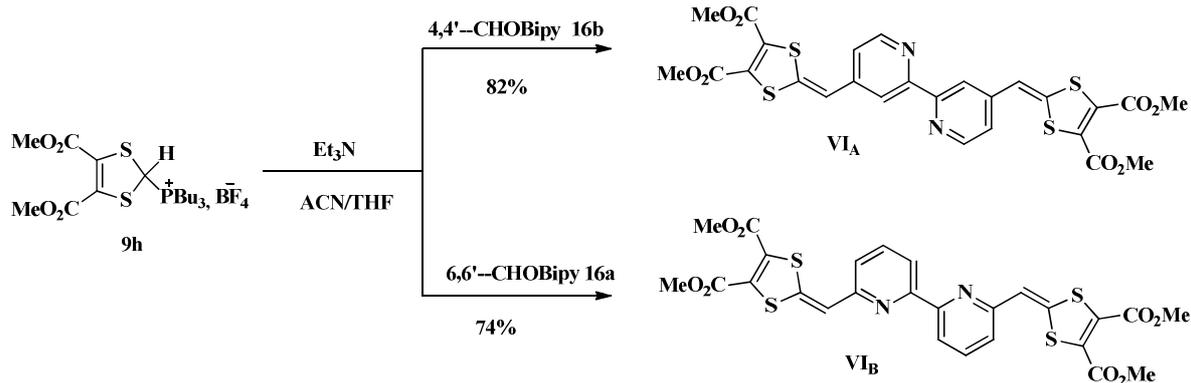


Schéma III-11 : Synthèse de Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-2.2'-bipyridine

Le sel de phosphonium **9h** est dissout dans un mélange de THF/ ACN, puis traité par dix équivalent (10éq) de  $\text{Et}_3\text{N}$  à température ambiante, ensuite un demi équivalent (0.5éq) de dialdéhyde **16a**, **16b** dans le THF anhydre est ajouté goutte à goutte dans une période de 2 heures.

Après 12 heures d'agitation à température ambiante, les produits attendus **VI<sub>A</sub>** et **VI<sub>B</sub>**, très peu soluble, précipitent dans le milieu réactionnel et peut être facilement isolés par filtration avec de bons rendements 74-82%.

Les monocristaux du composé **VI<sub>A</sub>** ont été obtenus par une lente évaporation d'une solution de dichlorométhane, puis caractérisés par diffraction des rayons X. La détermination structurale sera détaillée ultérieurement.

Dans la même série des réactions, en utilisant les mêmes conditions opératoires que précédemment, on a pu synthétiser deux nouveaux ligands : 2.9-Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-1.10-phénanthroline **VI<sub>C</sub>** et 4.7--Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-1.10-phénanthroline **VI<sub>D</sub>**, à partir de 2.9-diformyl-1.10-phénanthroline **13b**, 4.7-diformyl-1.10-phénanthroline **13c** et le sel de phosphonium diester **9h** (Schéma III-12).

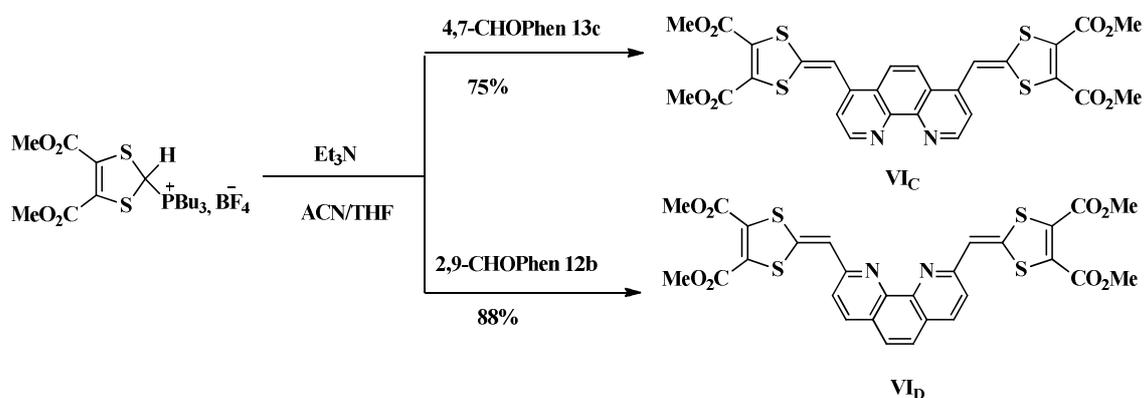


Schéma III-12 : Synthèse de Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-1.10-phénanthroline

Les composés **IV<sub>C</sub>** et **IV<sub>D</sub>** sont obtenus, après recristallisation dans un mélange DCM/Pentane, sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 55 et 88% respectivement.

Par ailleurs, des monocristaux de qualité suffisante pour l'analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par lente diffusion du composé **IV<sub>D</sub>** dans une solution d'éthyle éther et le DMSO. La structure sera discutée dans la partie suivante.

#### IV.2.3. Réaction avec le tétrafluoroborate de 4,5-[bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl] triphénylphosphonium

Il est bien connu que la multiplication des atomes de soufre dans le donneur permet d'augmenter les interactions moléculaires intra et interchaînes dans le matériau résultant. C'est dans cette optique que nous avons envisagé d'insérer le motif 1,3-dithiole polysoufrée. Pour cela nous avons engagé la réaction de Wittig avec le tétrafluoroborate de 4,5- bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl)- triphénylphosphonium **9g**.

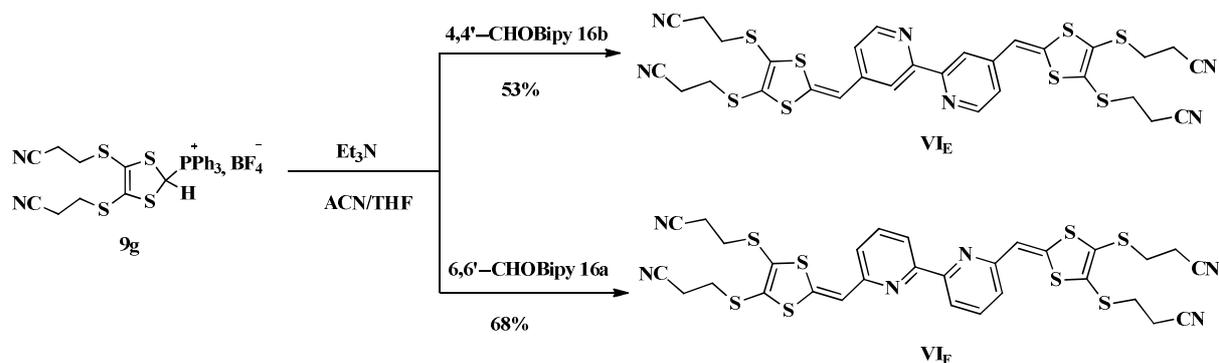


Schéma III-13 : Synthèse de 4,5- bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl)-2,2'-bipyridine

Les composés **VI<sub>E</sub>** et **VI<sub>F</sub>** ont été obtenus dans les mêmes conditions opératoires en traitant le sel de phosphonium avec un demi-équivalent de bis-carboxaldéhyde bipyridine **16a**, **16b** dans un large excès de la triéthylamine. Au bout d'une nuit, le suivi de la réaction par CCM, montre l'apparition de deux taches correspondant aux produits de mono et bi-oléfination mis en évidence par spectrométrie de Masse.

Par recristallisation dans un mélange pentane/dichlorométhane, des aiguilles jaunes claires du composé **VI<sub>F</sub>** ont pu être isolés et analysés par diffraction de rayons X. Cependant, plusieurs tentatives ont été effectuées pour séparer le composé **VI<sub>E</sub>** du produit monosubstitué, malheureusement, ces essais ont été échoués.

Dans le même ordre d'idée, nous avons engagé, dans les mêmes conditions, le 2,9-diformyl-1,10-phénanthroline **13a** sur le sel de phosphonium polysoufré **9g** et nous avons obtenus deux taches en CCM possédant des  $R_f$  très proches.

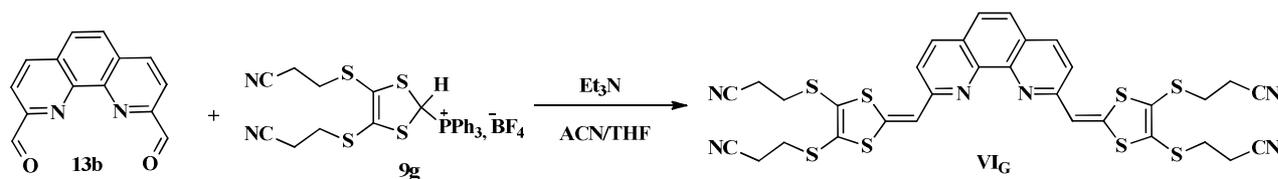
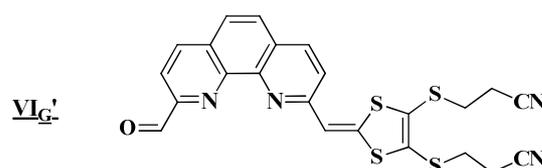
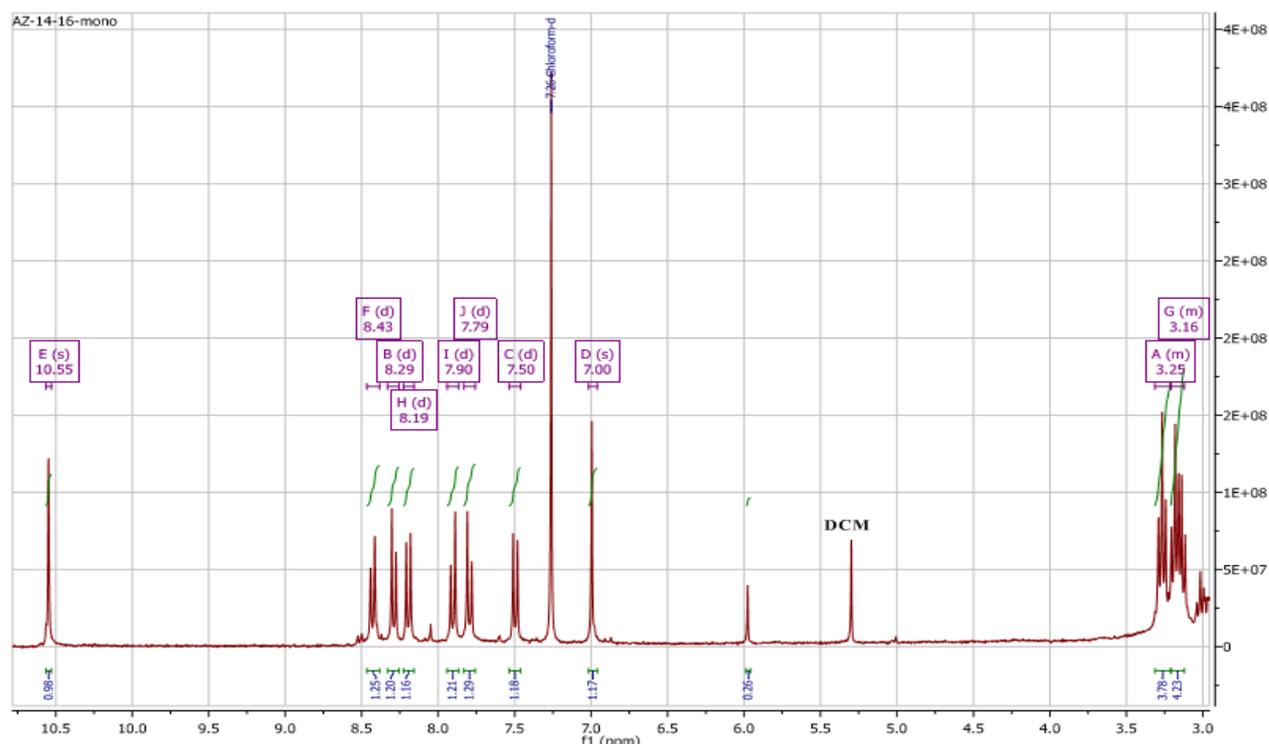


Schéma III-14: Synthèse de 4,5-[bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl]-1,10-phénanthroline

Plusieurs tentatives de séparation par chromatographie sur gel de silice, préalablement traitée avec la triéthylamine, ont été effectuées. De très faible quantité (quelques milligrammes) d'un solide beige cristallin et une huile jaune ont été isolés. L'analyse du solide, par RMN du proton et spectrométrie de masse, confirme l'identité d'un composé monosubstitué **VIg'** ( $m/z = 492.8$ ) et non le disubstitué **VIg** avec ( $m/z = 748.8$ ).

Figure III-21 : Structure de composés **VIg'**Figure III-22 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du composé **VIg'**

Malheureusement, le spectre RMN<sup>1</sup>H de l'huile n'est pas concluant bien qu'il présente des signaux pouvant correspondre à la structure du **VIg**

Afin de pallier à ce problème de réactivité, nous avons envisagé de changer les conditions opératoires. À cette fin une étude préliminaire a été réalisée, en jouant sur le nombre d'équivalent et la nature de la base, la température et le temps de la réaction.

- ✓ Dans un *premier essai*, nous avons réalisé la double condensation de Wittig à température ambiante en présence du *t*BuOK comme base, nous avons laissé le mélange réactionnel sous agitation pendant 24 heures. Une analyse de chromatographie sur couche mince du brut réactionnel indique la présence de deux taches. L'analyse par spectrométrie de masse confirme la présence du produit de mono-oléfination et le produit attendu.
- ✓ Le *deuxième essai* consistait à utiliser les mêmes conditions opératoires que le premier en changeant la température, donc nous avons réalisé la réaction à  $-78^{\circ}\text{C}$ . La progression de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM), cette fois-ci encore, nous avons observé la présence des deux produits.
- ✓ Nous avons envisagé de changer la base dans le *troisième essai*. Pour cela, nous avons utilisé le diisopropylamide de lithium (LDA) à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Après retour à température ambiante, une analyse du brut réactionnel par spectrométrie de masse révèle l'existence des deux produits.
- ✓ Dans le *dernier essai*, nous avons réutilisé les mêmes conditions que précédemment, mais cette fois-ci nous avons prolongé le temps de la réaction jusqu'à 72 heures. Là encore la CCM indique, la présence de deux taches dont l'une correspond au mono et l'autre au disubstitué.

Suite à ces échecs, nous avons réalisé une autre voie de synthèse qui consiste à faire réagir le 2.9-diformyl-1.10-phénanthroline et une thione thiométhylée dans un milieu de triméthyle phosphite selon la méthode de couplage croisé. La réaction s'est soldée encore par un échec conduisant seulement au TTF(SMe)<sub>4</sub>.

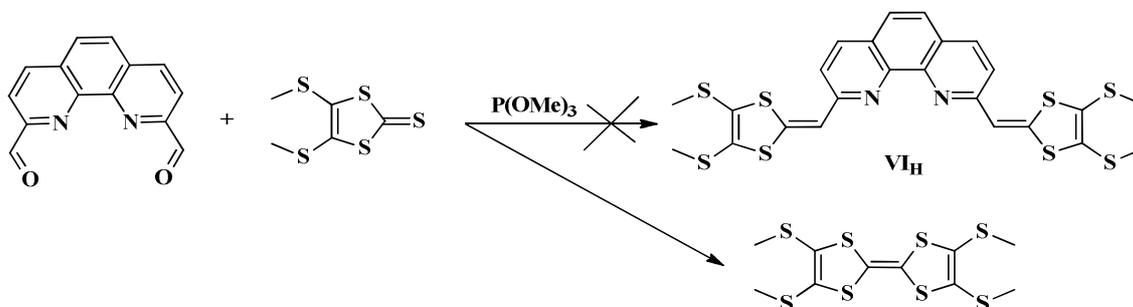


Schéma III-15 : Tentative de synthèse de VI<sub>H</sub> par couplage croisé

Par manque de temps, la suite de ces synthèses n'a pas pu être effectuée. Il sera intéressant de persévérer sur la synthèse de ce type de molécules et de recommencer, ce qui n'a pas été fait dans cette thèse.

#### IV.2.4. Caractérisation

Les structures des Ex-TTF obtenus ont été identifiées grâce à l'analyse élémentaire, la diffraction aux RX, la spectrométrie de masse et à la spectroscopie moléculaire (RMN<sup>1</sup>H, UV-Visible). Le composé **IV<sub>C</sub>** n'a malheureusement pas été parfaitement caractérisé à cause de sa très faible solubilité.

##### a) Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires en carbone, en hydrogène, en oxygène et en azote pour la majorité de ligands ont été obtenues sur un analyseur CHNS-O Flash 2000 de Thermo Scientific au laboratoire MOLTECH-Anjou.

Référence de l'échantillon / *Sample reference* : ZA-44

Formule brute supposée / *Molecular formula* : C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>

Les éléments C,H,N,S sont dosés en une même analyse. Quantité minimum : 5 mg. L'excédent non utilisé vous sera rendu.  
*C,H,N,S elements are measured in one analysis . Minimum quantity : 5 mg. The unused surplus will be returned to you.*

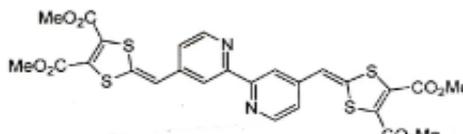
Éléments à doser (cocher)/ <i>Elements to be determined (check)</i>	% théorique <i>Theoretical %</i>	Résultats/Results		
		Mesure 1 <i>Measure 1</i>	Mesure 2 <i>Measure 2</i>	Mesure 3 <i>Measure 3</i>
N <input type="checkbox"/>	4.54	4,55	4,55	4,55
C <input type="checkbox"/>	50.64	49,74	49,82	49,76
H <input type="checkbox"/>	3.27	3,25	3,26	3,26
S <input type="checkbox"/>	20.80	20,41	20,11	20,43
Autres éléments présents/ <i>Other elements</i>	% théorique <i>Theoretical %</i>	Formule développée / <i>developed formula</i> :		
				
		<input type="checkbox"/> Cocher si produit à conserver au réfrigérateur <input type="checkbox"/> <i>Tick if the compound must be kept in the fridge</i>		

Figure III-23 : Résultats d'analyse élémentaire du composé **VI<sub>A</sub>**

**b) Spectrométrie de masse:**

Les spectres de masse présentent les pics moléculaires relatifs aux ions moléculaires à  $m/z = 616 ; 641 ; 724$ , confirmant, ainsi, les structures proposées. Comme le montre le spectre du composé **VI<sub>E</sub>** (Figure III-24).

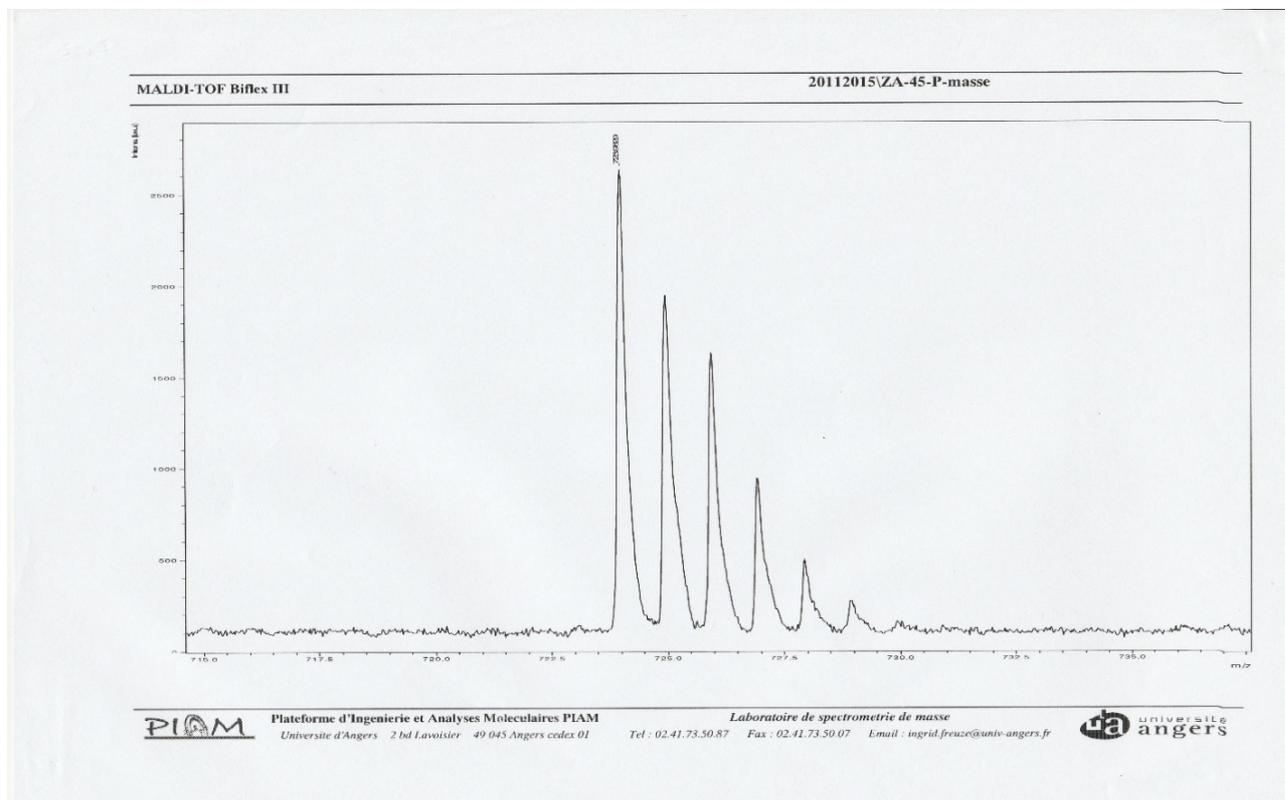


Figure III-24 : Spectre de Masse du composé **VI<sub>E</sub>**

**c) Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H:**

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand Ex-TTF **VI<sub>A</sub>**, pris dans le CDCl<sub>3</sub> à 25°C, présente cinq signaux distincts (Figure III-25). Les protons méthyléniques des groupements ester apparaissent sous la forme d'un singulet à  $\delta = 3.88$  ppm. Les protons éthyléniques apparaissent sous la forme d'un singulet à  $\delta = 6.52$  ppm. Les protons de la pyridine donnent naissance à un doublet de doublet à  $\delta = 7.14$  ( $J = 5.3, 1.7$  Hz), à un singulet légèrement déblindé à  $\delta = 8.20$  ppm et un doublet déblindé à  $\delta = 8.65$  ppm dont la constante de couplage est  $J = 5.3$  Hz. Ce spectre est également en accord avec une symétrie C<sub>2</sub> du ligand en solution.

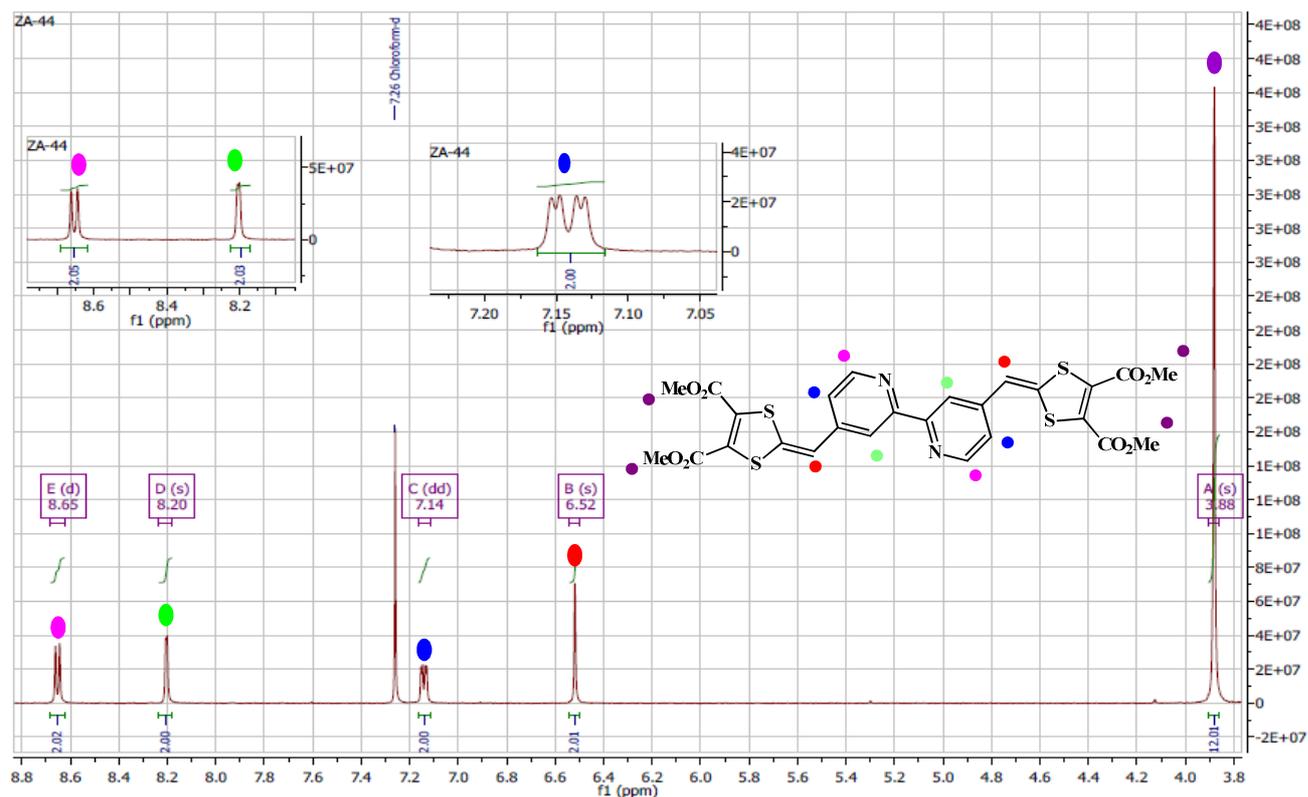


Figure III-25 : Spectre RMN- $^1\text{H}$  de  $\text{VI}_A$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298K)

d) Étude par spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques de tous les ex-TTF ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres ont été mesurés à température ambiante dans le dichlorométhane à une concentration de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en composé. La Figure III-26 montre la superposition des spectres d'absorption normalisés.

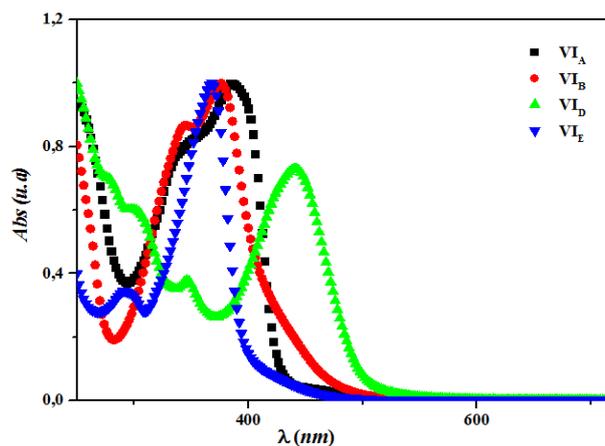


Figure III-26 : Spectres d'absorption UV-Vis des ex-TTF

L'ajout d'un ligand aromatique azoté entre les 1,3-dithiol peut fortement modifier les propriétés électroniques. Les spectres d'absorption UV-visible des quatre ligands synthétisés  $\text{VI}_A$ ,  $\text{VI}_B$ ,  $\text{VI}_D$  et  $\text{VI}_E$  sont comparables et présentent principalement deux bandes d'absorption

caractéristiques des dérivés ex-TTF, à environ 340 nm et une seconde, intense, entre 360 et 420 nm. Notons que le dérivé **VI<sub>D</sub>** présente une absorption déplacée vers les hautes énergies (450 nm) par rapport aux trois autres dérivés, cela peut être dû à la présence de la phénanthroline.

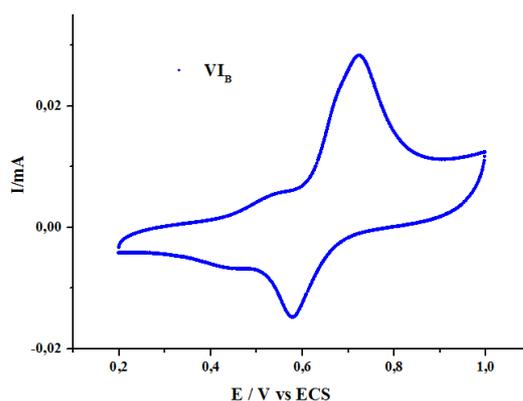
Les caractéristiques spectroscopiques en solution des nouveaux ex-TTF sont regroupées dans le *Tableau III-5*.

*Tableau III-5 : Caractéristiques spectroscopiques des nouveaux ex-TTF*

Ligand	$\lambda$ (nm)	Absorbance (%)
<b>VI<sub>A</sub></b>	376	1
	291	0.34
<b>VI<sub>B</sub></b>	387	1
	344	0.80
<b>VI<sub>D</sub></b>	440	0.72
	347	0.38
<b>VI<sub>E</sub></b>	374	1
	343	0.86

e) *Propriétés électrochimiques*

Le comportement électrochimique des molécules de cette série a été évalué par voltammétrie cyclique ( $C = 10^{-3}$  M  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acétonitrile 1/1, 0,1M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Comme attendu, une seule vague d'oxydation réversible à deux électrons est observée (*Figure III-27*).



*Figure III-27 : Voltammétrie cyclique du composé **VI<sub>B</sub>** ( $C = 10^{-3}$  M  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acétonitrile 1/1, 0,1M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , 100mV, Pt)*

Les valeurs des potentiels d'oxydation des différents ex-TTF sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau III-6 : Potentiels d'oxydation des nouveaux ex-TTF

Composé	$E_{ox}$	$E_{red}$
<b>VI<sub>A</sub></b>	936	718
<b>VI<sub>B</sub></b>	1168	717
<b>VI<sub>D</sub></b>	1329	906
<b>VI<sub>E</sub></b>	695	557

Les valeurs de potentiel d'oxydation  $E_{ox}^1$  des composés **VI<sub>A</sub>**, **VI<sub>B</sub>**, **VI<sub>D</sub>** et **VI<sub>E</sub>** montrent une différence notable. Ces observations sont en accord avec les effets électroniques apportés par les substituants situés sur la partie 1,3-dithiol. L'Ex-TTF **VI<sub>E</sub>** apparaît plus facilement oxydable que les composés substitués par des groupements ester électro-attracteurs (CO<sub>2</sub>Me) **VI<sub>A</sub>**, **VI<sub>B</sub>** et **VI<sub>D</sub>**. Tandis que, les valeurs des potentiels élevées, peut s'expliquer par la présence d'un transfert de charge entre la moitié TTF donneuse et le ligand azoté accepteur.

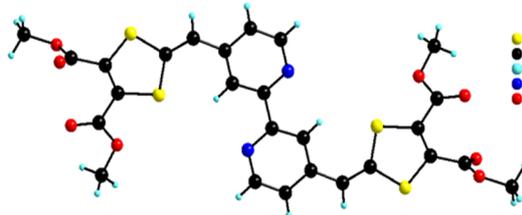
Par comparaison entre les ligands (phénanthroline et bipyridine), on constate que les potentiels d'oxydation du **VI<sub>D</sub>** (Phen) sont plus élevés que celui des composés **VI<sub>A</sub>**, **VI<sub>B</sub>** (Bipy) **VI<sub>E</sub>** ce qui traduit par le fort caractère accepteur de la phénanthroline.

#### f) Étude cristallographique

Les monocristaux des composés **VI<sub>A</sub>**, **VI<sub>D</sub>** et **VI<sub>F</sub>** ont été obtenus, respectivement, par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane et par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane. La caractérisation par diffraction des rayons X sur un monocristal a donné les paramètres cristallographiques suivants (Tableaux 7, 8 et 9).

Tableau III-7 : Données cristallographiques du composé **IV<sub>A</sub>**

#### Composé **IV<sub>A</sub>**



<b>Formule brute</b>	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub>
<b>Morphologie et couleur de cristaux</b>	Aiguilles orange
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P 21/c

<b>Paramètres de la maille</b>	a (Å)	14.6089
	b (Å)	8.0901
	c (Å)	18.2666
	$\alpha$	90 °
	$\beta$	94.832°
	$\gamma$	90°
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>		1388.48
<b>Nombre de molécules par maille</b>		4
<b>Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement</b>		2798
<b>Nombre de paramètre affinés</b>		183
<b>Fiabilité</b>	R	0.0735
	Rw	0.1515
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.046

Le composé **IV<sub>A</sub>** cristallise dans le groupe d'espace P 21/c du système monoclinique, avec une moitié de molécule indépendante par maille, l'autre moitié étant générée par le centre d'inversion.

La projection selon l'axe c montre que la molécule est plane, mais les substituants ester ne sont pas dans le même plan. La bipyridine adopte une conformation transoïde par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires fortes entre l'hydrogène de la pyridine et l'azote de la deuxième pyridine ( $d(\text{N}\cdots\text{H}) = 2.46 \text{ \AA}$ ) et entre un hydrogène d'une pyridine et le soufre ( $d(\text{S}\cdots\text{H}) = 2,45 \text{ \AA}$ ).

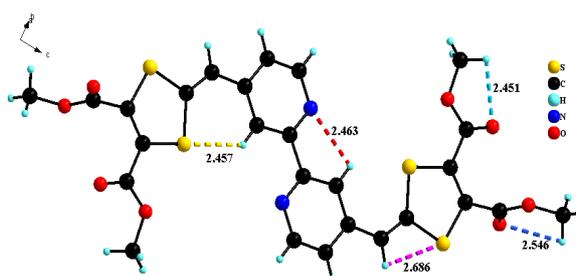


Figure III-28 : Réseau de liaisons-hydrogènes intramoléculaire

On constate que la cohésion du cristal est assurée par l'établissement des liens hydrogènes intermoléculaires, en effet, un atome d'azote d'une première molécule se lie avec les hydrogènes éthylénique et aromatique d'une deuxième molécule avec des longueurs de liaison respectives ( $d(\text{N}\cdots\text{H}) = 2.84 \text{ \AA}$ ) et ( $d(\text{N}\cdots\text{H}) = 2.67 \text{ \AA}$ ), et ainsi de suite.

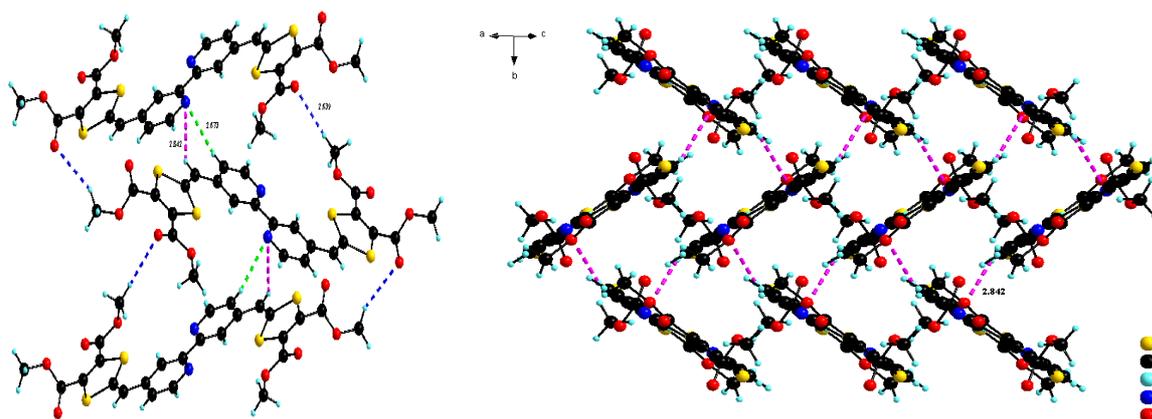
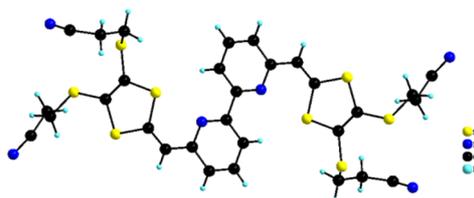


Figure III-29 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires et empilement des molécules  $VI_A$

Le composé  $VI_F$  cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P-1$  du système triclinique, avec une moitié de molécule indépendante par maille, l'autre moitié étant générée par le centre d'inversion, avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique.

Tableau III-8 : Données cristallographiques du composé  $IV_F$

#### Composé $IV_F$



<b>Formule brute</b>		$C_{30}H_{28}N_6S_8$
<b>Morphologie et couleur de cristaux</b>		Aiguilles jaunes
<b>Système cristallin</b>		Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>		$P-1$
<b>Paramètres de la maille</b>	a (Å)	5.1696
	b (Å)	10.4514
	c (Å)	16.0173
	$\alpha$	$83.207^\circ$
	$\beta$	$85.160^\circ$
	$\gamma$	$76.054^\circ$
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>		832.60
<b>Nombre de molécules par maille</b>		2

Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		2194
Nombre de paramètre affinés		199
Fiabilité	R	0.1284
	Rw	0.2833
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.038

La conformation transoïde de la molécule est due aux liaisons hydrogène intramoléculaires établies d'une part, entre l'hydrogène de la pyridine et l'azote de la deuxième pyridine ( $d(N\cdots H) = 2.50 \text{ \AA}$ ) et d'autre part, entre ce même hydrogène et l'atome de soufre du motif 1,3-dithiole  $S\cdots H$  ( $d = 2,7$  et  $2.8 \text{ \AA}$ ). On remarque également la formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire, entre les hydrogènes méthylénique et les azotés des groupements nitriles.

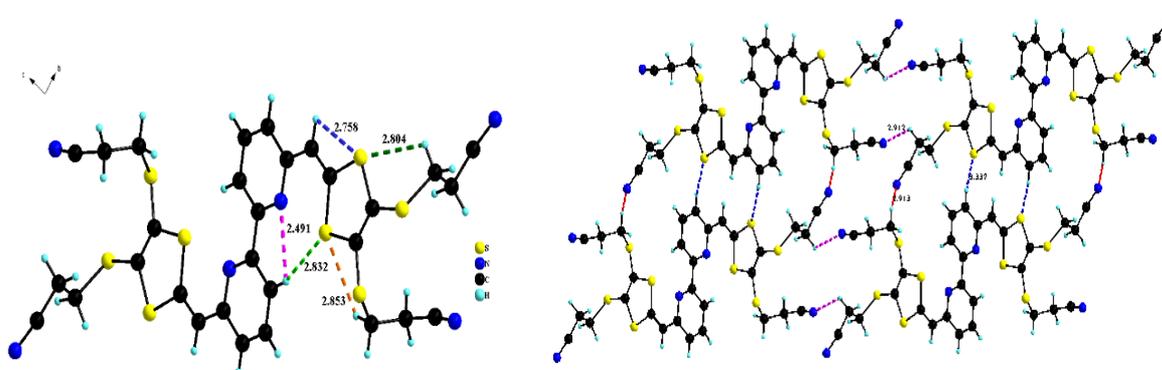
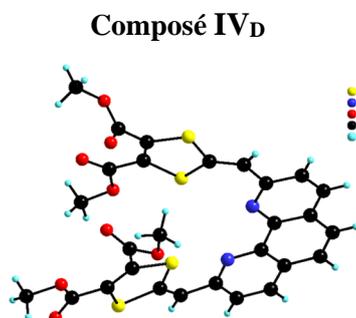


Figure III-30 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires

Par diffusion d'éthyle éther dans une solution de DMSO, des aiguilles jaunes de **VI<sub>D</sub>** ont été obtenues. Le composé **IV<sub>D</sub>** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P21/a du système monoclinique avec une molécule en position générale dans l'unité asymétrique.

Tableau III-9 : Données cristallographiques du composé **IV<sub>D</sub>**



Formule brute	$C_{28}H_{20}N_2O_8S_4$
Morphologie et couleur de cristaux	Aiguilles rouges
Système cristallin	Monoclinique

Groupe d'espace		P 2 <sub>1</sub> /a
Paramètres de la maille	a (Å)	20.5598
	b (Å)	8.0901
	c (Å)	18.2666
	$\alpha$	90 °
	$\beta$	113.808
	$\gamma$	90 °
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )		2779.75
Nombre de molécules par maille		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		5751
Nombre de paramètre affinés		383
Fiabilité	R	0.0518
	Rw	0.1309
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.036

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire, formées entre les fonctions esters, et intramoléculaires entre les hydrogènes méthylénique et l'oxygène du carbonyle ( $d(\text{O}\cdots\text{H}) = 2.26 \text{ \AA}$ ) ainsi que l'hydrogène éthylénique et le soufre ( $d(\text{S}\cdots\text{H}) = 2.74 \text{ \AA}$ ).

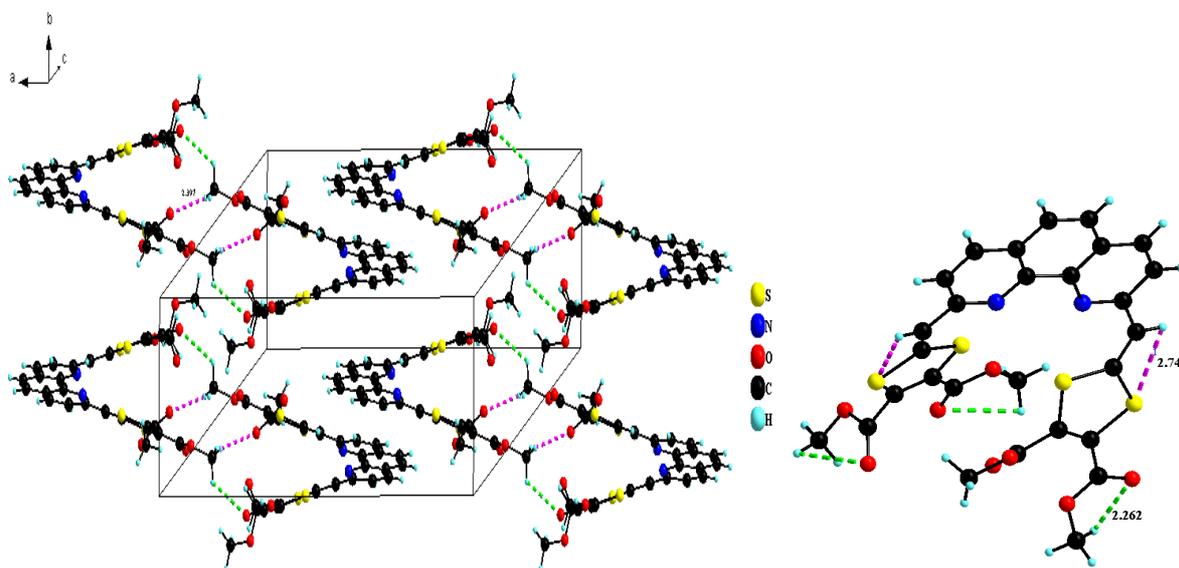


Figure III-31 : Représentation des interactions inter et intramoléculaires

Les vues ORTEP des unités asymétriques, les données cristallographiques et les paramètres d'affinement de ces structures, sont donnés dans la partie annexe B.

Après avoir préparé et caractérisé les nouveaux Ex-TTF à ligands aromatiques azoté, nous allons procéder à l'étude de leurs propriétés de complexation avec les cations métalliques par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

#### IV.2.5. Étude préliminaire des propriétés de complexation des ex-TTF avec le zinc

Afin d'étudier la complexation des ex-TTF synthétisés avec les cations métalliques, une étude préliminaire a été effectuée. Pour se faire, une quantité croissante de chlorure de zinc ( $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) est introduite dans une solution de ligand **VI<sub>A</sub>**, **VI<sub>D</sub>** et **VI<sub>F</sub>** ( $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) dans le dichlorométhane (HPLC). Après chaque ajout un spectre est enregistré et l'évolution de la titration est suivie par superposition des spectres.

##### a) Ex-TTF **VI<sub>A</sub>**

Le spectre UV-Vis de **VI<sub>A</sub>** présente une bande intense située à  $\lambda = 376 \text{ nm}$  suivie d'une autre bande à faible intensité à  $\lambda = 291 \text{ nm}$ . L'addition de 0.5 équivalent  $\text{ZnCl}_2$  provoque l'apparition de deux nouvelles bandes situées respectivement à  $\lambda = 299 \text{ nm}$  et  $430 \text{ nm}$ , provoquant la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du ligand libre. L'apparition de points isobestiques à  $\lambda = 405 \text{ nm}$  et  $316 \text{ nm}$  signifie qu'un équilibre s'est établi en solution entre deux espèces bien définies : le ligand libre **VI<sub>A</sub>** et le complexe (**VI<sub>A</sub>.ZnCl<sub>2</sub>**). Ces deux espèces chimiques possèdent la même absorbance molaire en spectroscopie.

On note également qu'il n'y a plus de changement du spectre d'absorption à partir d'un équivalent de  $\text{ZnCl}_2$  ajouté (Figure III-32), confirmant la stœchiométrie 2/1 pour le complexe formé.

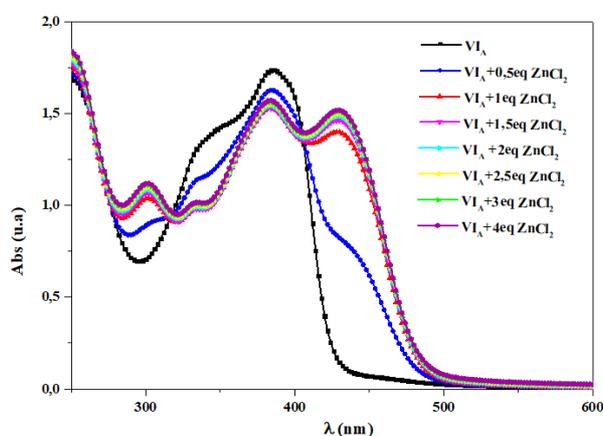


Figure III-32 : Évolution du spectre UV-Visible de **VI<sub>A</sub>** ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) par ajout de quantité croissante de  $\text{ZnCl}_2$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

##### b) Ex-TTF **VI<sub>F</sub>**

L'étude s'effectue dans les mêmes conditions que le composé **VI<sub>A</sub>**. Le spectre d'absorption de ce dernier présente une bande d'absorption à  $\lambda = 374 \text{ nm}$  et un épaulement vers  $343 \text{ nm}$ . Lors des ajouts de quantités croissantes de chlorure de zinc, des changements significatifs ont été observés au niveau des bandes d'absorption.

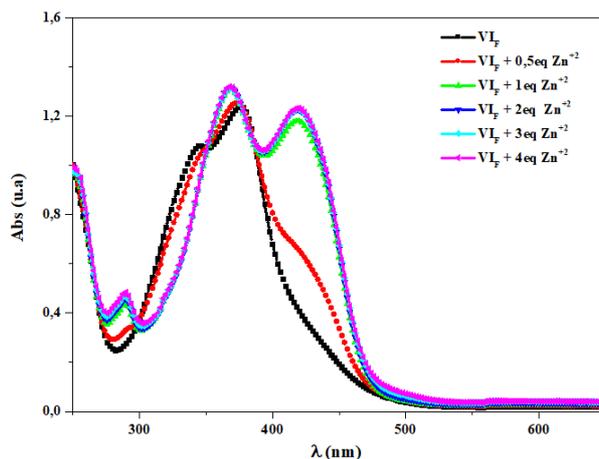


Figure III-33 : Évolution du spectre UV-Visible de VI<sub>F</sub> ( $2 \cdot 10^{-5}$  M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) par ajout de quantité croissante de ZnCl<sub>2</sub> ( $5 \cdot 10^{-3}$  M).

Le spectre est modifié dès l'ajout de 0.5 équivalent de cation Zn<sup>2+</sup> (Figure III-34), cela se traduit par l'apparition de deux bandes à  $\lambda = 420$  et  $288$  nm avec la disparition de l'épaulement situé à  $\lambda = 343$  nm. Deux points isobestiques sont observables vers  $298$  et  $384$  nm. Ce résultat confirme donc la formation d'un complexe lors de l'ajout du cation métallique (Zn<sup>2+</sup>).

### c) Ex-TTF VI<sub>D</sub>

L'Ex-TTF VI<sub>D</sub>, a également été engagé dans l'étude de la complexation du cation zinc, mais aucune complexation n'a été observée par spectroscopie d'absorption UV-Visible comme le montre le spectre ci-dessous (Figure III-34)

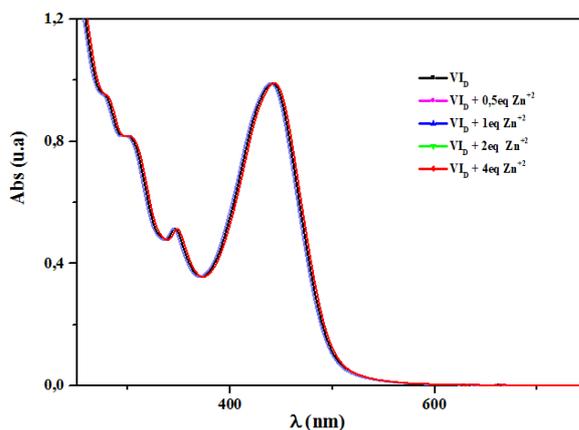


Figure III-34 : Spectres de ligand VI<sub>D</sub> après l'ajout de 4 éq de ZnCl<sub>2</sub>

Ceci s'explique, probablement, par le fait que les deux unités 1.3-dithiols porteurs de deux groupements ester encombrant le ligand et par conséquent ils cachent les atomes d'azotes de la phénanthroline en empêchant la complexation.

#### **IV.2.6. Conclusion**

Cette partie de thèse porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude cristallographiques des analogues TTF extensible. Deux familles de molécules, TTF à système- $\pi$  étendu et analogues Ex-TTF à ligands aromatiques azotés, ont été synthétisées grâce à la réaction de Wittig.

Les structures de ces nouvelles architectures, ont été identifiées grâce aux données spectrales (RMN<sup>1</sup>H, UV-Visible, RX, spectrométrie de masse) et à l'analyse élémentaire. Le caractère électrodonneur de ces nouveaux composés, a été déterminé par voltammétrie cyclique.

Une étude préliminaire de la complexation des ligands Ex-TTF avec le cation zinc a été réalisée par spectroscopie UV-Vis. Les Ex-TTF bipyridine montrent leur aptitude à former des complexes métalliques.

# CHAPITRE IV

**ÉLABORATION ET ÉTUDE DE  
MATÉRIAUX ORGANIQUES : CTC, SIR et CM**

## I. Tétrathiafulvalène et matériaux moléculaires : historique

L'intense activité autour des conducteurs organiques a été initiée principalement par deux découvertes. Premièrement, la synthèse de l'accepteur tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ) au début des années soixante [1], a permis l'obtention de sels du radical anion TCNQ<sup>-</sup> présentant des conductivités de l'ordre de 10<sup>2</sup> S.cm<sup>-1</sup>, valeurs jamais rencontrées auparavant dans des composés organiques. Cette conductivité élevée était associée à une organisation structurale rencontrée dans tous ces sels, avec des molécules d'accepteur empilées les unes sur les autres en colonnes [2]. La deuxième découverte marquante a été la synthèse d'un donneur d'électrons cette fois-ci, le tétrathiafulvalène (TTF) [3]. Son sel à transfert de charge avec le TCNQ présentait une conductivité élevée à température ambiante, de l'ordre de 10<sup>3</sup> S.cm<sup>-1</sup>, valeur qui augmentait avec la diminution de la température, pour atteindre 10<sup>4</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 60 K, ce comportement étant caractéristique d'un métal [4].

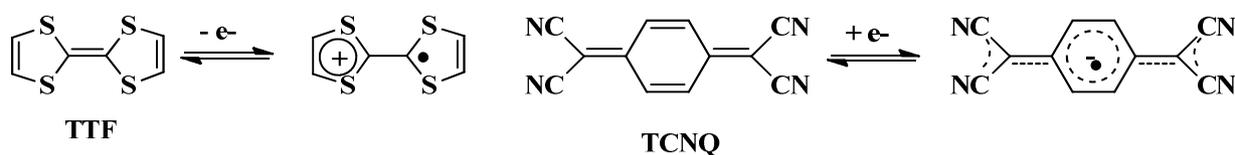
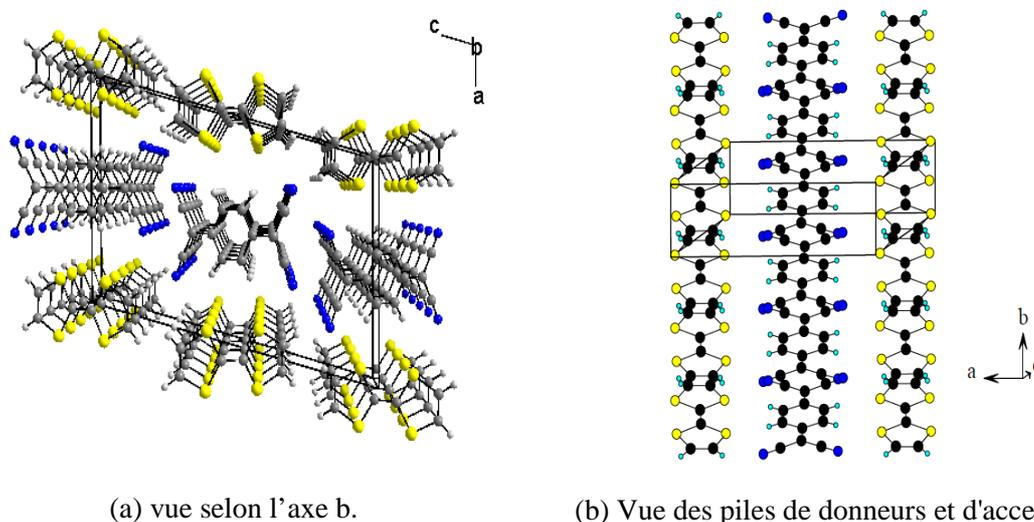


Schéma IV-1 : Etats d'oxydation du TTF et réduction du TCNQ



(a) vue selon l'axe b.

(b) Vue des piles de donneurs et d'accepteurs

Figure IV-1 : Sel à transfert de charge TTF-TCNQ

<sup>1</sup> (a) D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3370. (b) R. L. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3374.

<sup>2</sup> R. P. Shibaeva, L. O. Atomyan, *J. Struct. Chem.* **1972**, 13, 514.

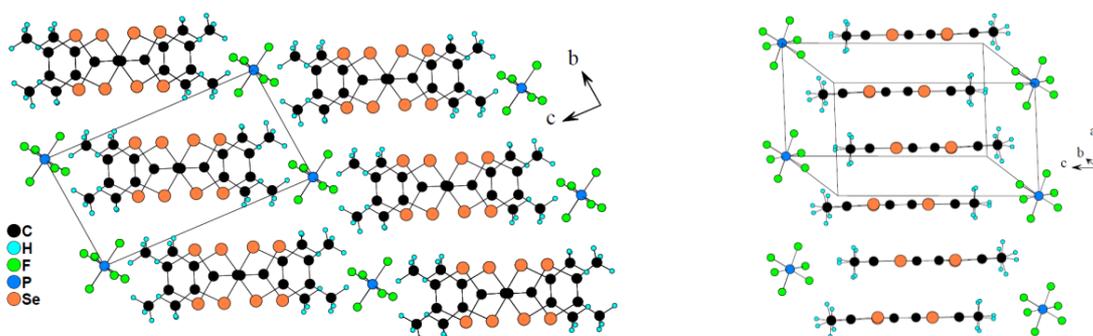
<sup>3</sup> F. Wudl, D. Wobsschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670.

<sup>4</sup> (a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, Jr, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948. (b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125.

À noter que dans ce composé TTF-TCNQ, une transition structurale et électronique (transition de Peierls) a lieu en dessous de 60 K, conduisant à un comportement semi-conducteur.

À partir donc de ces résultats fulgurants, des chimistes de l'état solide organique associé aux physiciens de la matière condensée a commencé à travailler de plus en plus sur ces conducteurs organiques, sans oublier de mentionner l'apport considérable des chimistes organiciens dans la synthèse des précurseurs.

Un pas important a été franchi au début des années 80 avec la préparation des premiers sels supraconducteurs organiques sous pression,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ( $p = 8$  kbar,  $T_c = 1$  K) [5], ou à pression ambiante,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ( $T_c = 1$  K) [6]. Dans ces sels dits de Fabre et Bechgaard, de formule  $(\text{TMTChalcF})_2\text{X}$ , où Chalc = S, Se et  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4, \text{ReO}_4$ , les donneurs se trouvent dans un état de valence mixte ( $\rho = + 0.5$  (é / molécule)).

a) Vue selon l'axe  $a$ .

b) Vue d'une pile de radicaux cations

Figure IV-2 : Sel à valence mixte  $(\text{TM-TSF})_2\text{PF}_6$ 

Dans ces deux systèmes métalliques moléculaires, TTF-TCNQ et les sels de Bechgaard / Fabre, la bonne conductivité est due à la fois à l'oxydation partielle des donneurs et à leur organisation structurale régulière dans le cristal. Cette dernière est traduite, dans le TTF-TCNQ, par la formation de colonnes séparées de TTF et de TCNQ (Figure IV-1), assurant, ainsi, la conduction. Ces systèmes moléculaires sont dits unidimensionnels suite à l'absence d'interaction entre les TTFs ou les TCNQ appartenant à des colonnes différentes.

Une autre classe, importante, de matériaux adaptée aux applications en physique notamment le domaine électrique [7] et magnétique [8], concerne les matériaux

<sup>5</sup> (a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, 33, 1119; (b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.

<sup>6</sup> K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rinsdorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.

<sup>7</sup> Armes SP. Electrically conducting polymer colloids. *Polym News.*, **1995**, 20, 233–237.

<sup>8</sup> Godovski DY. Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, **1995**, 119, 79–122.

hybrides organiques-inorganiques. Dans ce contexte, la synthèse de nombreux dérivés de tétrathiafulvalènes porteurs de groupements interagissant avec des cations métalliques tels que : la pyrazine [9], la pyridine [10], la bipyridine [11], la phénanthroline [12] ou la terpyridine [13] a été décrite dans la littérature au cours des quinze dernières années. Leur coordination à des centres métalliques, eux-mêmes paramagnétiques, a permis l'obtention de nombreux matériaux aux propriétés magnétiques.

L. Ouahab et coll. [14] ont développé les premiers exemples de matériaux hybrides organique/ inorganique, impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) et un TTF aromatique azoté via un pont conjugué covalent ; tel que  $\text{M}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ , hfac = hexafluoroacétylacétonate. Ce type de molécules permet d'envisager la synthèse de matériaux à propriétés multiples.

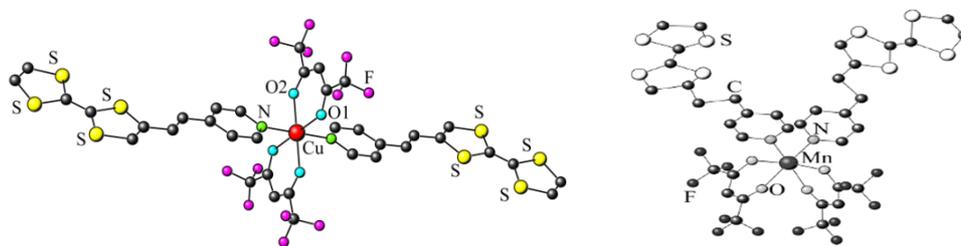


Figure IV-3 : Complexes TTF-CH=CH-Py avec les métaux de transition

P. Batail et son équipe [15] ont décrit l'élaboration de complexes de cuivre à partir de ligands associant le motif TTF à l'unité coordinante bipyridine.

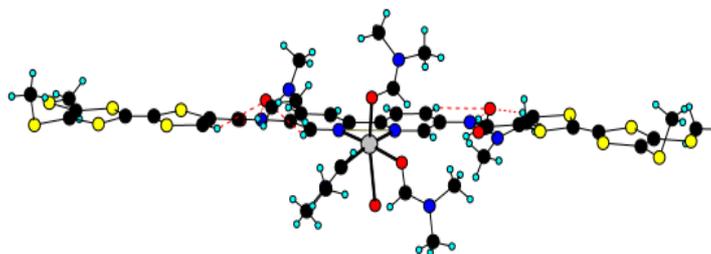


Figure IV-4 : Complexe TTF-Bipy avec le  $\text{Cu}^{\text{II}}$

<sup>9</sup> C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3(10), 1679-1690.

<sup>10</sup> S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *New J. Chem.* **2003**, 27, 560-564.

<sup>11</sup> S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C. J. Kleverlaan, J. Becher, A. P. Sorensen, P. Hascoat, N. Thorup, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8(19), 4461-4469.

<sup>12</sup> E. Belhadj, A. El-Ghayoury, T. Cauchy, M. Allain, M. Mazari, M. Sallé, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 24, 3912-3919.

<sup>13</sup> (a) E. Belhadj, A. El-Ghayoury, E. Ripaud, L. Zorina, M. Allain, P. Batail, M. Mazari and M. Sallé, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 1427-1436. (b) E. Belhadj, A. El Ghayoury, M. Mazari, M. Sallé, *Tetrahedron Letters*, **2013**, 24, 3051-3054.

<sup>14</sup> (a) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6541-6542. (b) L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Synth. Met.* **2003**, 133-134, 505-507. (c) F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.* **2003**, 42(6), 1791-1793.

<sup>15</sup> (a) Thomas Devic., Thèse doctorat « Interface organique-inorganique et coordination dans des solides cristallins construits à partir de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des groupements iodo, amidopyridine, amido-2,2'-bipyridine », *université d'Angers*. **2003**. (b) T. Devic, N. Avarvari, and P. Batail., *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3697- 3707.

On peut également mentionner les travaux réalisés par X-Z. You et coll. qui ont conduit à la préparation de ligand fusionné de type TTF-Phen et EDT-TTF-Phen aboutissant aux complexes de rhénium et de ruthénium [16].

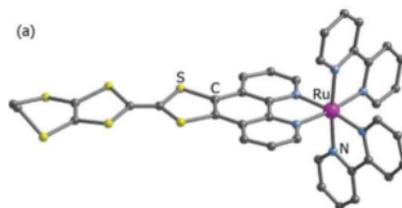


Figure IV-5 : Complexe TTF-Terpy avec le Ru<sup>II</sup>

Très récemment, de nouveaux complexes à base d'un TTF comportant le motif terpyridine, ont été décrits par l'équipe de M. Sallé [17].

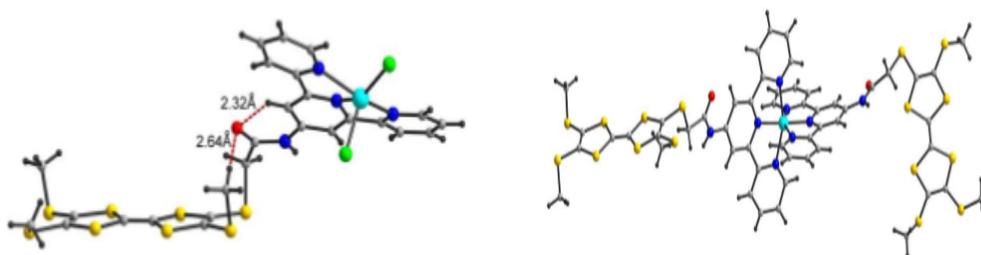


Figure IV-6 : Complexe TTF-Terpy avec le Zn<sup>II</sup> et Ni<sup>II</sup>

À la lumière de cette revue bibliographique et compte tenu des résultats de la voltammétrie cyclique qui révèle un caractère réducteur, pour la plus part des composés préparés, compatible à la formation de métaux organiques. Nous avons utilisés, ces derniers, dans la préparation de matériaux de type complexes de transfert de charge, sels d'ions radicaux et complexes de coordination.

## II. Complexes de transfert de charge (CTC)

Plusieurs méthodes de synthèse des complexes de transfert de charge ont été décrites dans la littérature. On peut citer : la double décomposition, la réaction à l'état solide, la cristallogénèse et l'oxydoréduction en solution. La dernière méthode, la plus utilisée au laboratoire, est basée sur une réaction d'oxydo-réduction, en solution, entre le donneur (réducteur) et l'accepteur (oxydant).



<sup>16</sup> (a) J. Qin, L. Hu, G.-N. Li, X.-S. Wang, Y. Xu, J.-L. Zuo, and X.-Z. You, *Organometallics.*, **2011**, 30, 2173–2179. (b) J. Qin, Y. Liao, X.-Y. Chen, Ch.-X. Qian, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2012**, 716, 275-280.

<sup>17</sup> Esmah Belhadj, Thèse doctorat, *université d'Angers* **2013**.

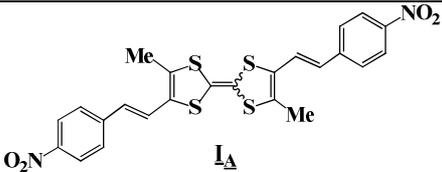
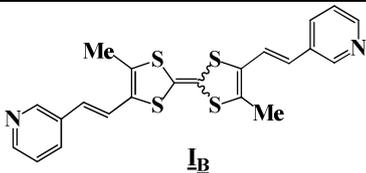
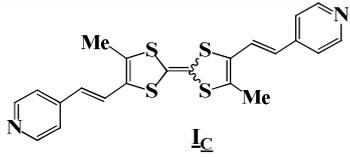
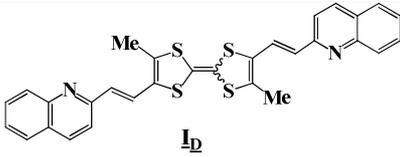
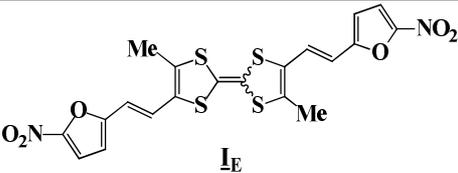
Nous avons choisi d'élaborer des complexes de transfert de charge (CTC), par la méthode de synthèse directe d'oxydo-réduction en solution, en associant nos donneurs- $\pi$  avec l'accepteur : TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) qui est à l'origine du premier métal organique TTF-TCNQ.

Les deux constituants, TTF et TCNQ, sont dissous séparément dans une solution à ébullition, puis les deux solutions chaudes sont mélangées. Après refroidissement lent de la solution, nous avons pu, dans certains cas, isoler un solide caractéristique de la formation du complexe attendu.

### II.1. Molécules de famille I

Les résultats de quelques essais de formation de CTC réalisés avec le 1<sup>er</sup> type de molécules : Accepteur- $\pi$ -TTF- $\pi$ -Accepteur sont reportés dans le *Tableau IV-1*.

*Tableau IV-1 : Les essais de formation de CTC réalisés avec les A- $\pi$ -TTF- $\pi$ -A*

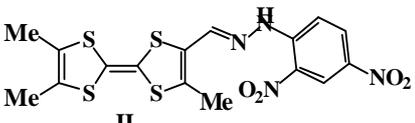
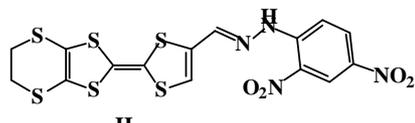
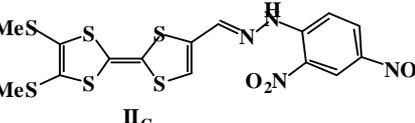
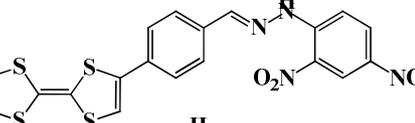
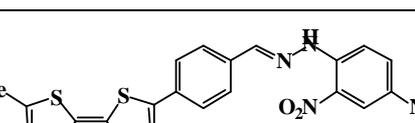
Donneur	Solvant	TCNQ	Résultats
 I <sub>A</sub>	DCM:ACN	1 éq	Poudre noire
 I <sub>B</sub>	DCM:ACN	1 éq	Faible dépôt noir
 I <sub>C</sub>	DCM:ACN	1 éq	Faible dépôt noir
 I <sub>D</sub>	DCM:ACN	1 éq	Poudre noire
 I <sub>E</sub>	DCM:ACN	1 éq	I <sub>E</sub> +TCNQ

On observe que ces TTF ont bien conduit aux complexes visés, pour la plupart des échantillons, sous forme de poudre. Excepté pour le donneur **II<sub>E</sub>** retrouvé inchangé à côté du TCNQ.

## II.2. Molécules de type II

Les résultats de la préparation des CTC à partir des donneurs de cette série sont regroupés dans le *Tableau IV-2*.

*Tableau IV-2 : Les essais réalisés avec les TTF-DNPH*

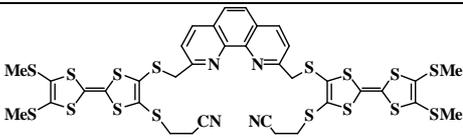
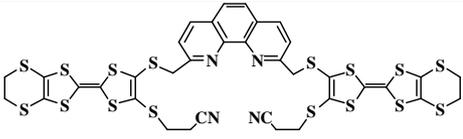
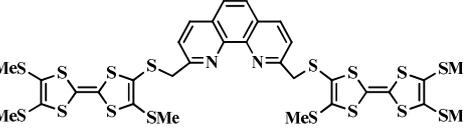
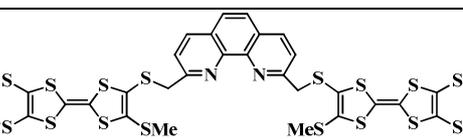
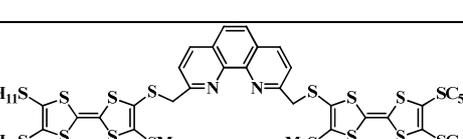
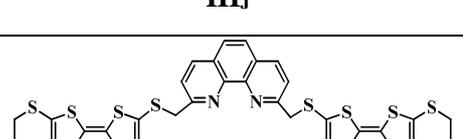
Donneur	Solvant	TCNQ	Résultats
 <b>II<sub>A</sub></b>	THF : ACN	1 éq	<b>II<sub>A</sub> +TCNQ</b>
 <b>II<sub>B</sub></b>	THF : ACN	1 éq	<b>Poudre noire</b>
 <b>II<sub>C</sub></b>	THF : ACN	1 éq	<b>Faible dépôt noir</b>
 <b>II<sub>D</sub></b>	THF : ACN	1 éq	<b>II<sub>D</sub> +TCNQ</b>
 <b>II<sub>E</sub></b>	THF : ACN	1 éq	<b>II<sub>E</sub> +TCNQ</b>

La majorité de ces composés ne donnent pas de complexes avec le TCNQ, à l'exception des composés **II<sub>B</sub>** et **II<sub>D</sub>** qui conduisent à des poudres.

## II.3. Molécules de type III

La préparation de CTC est réalisée en traitant les Bis-TTFs par deux équivalents de TCNQ, le *Tableau IV-3* présente les résultats des différents essais réalisés.

Tableau IV-3 : Les essais de formation de CTC réalisés avec Bis-TTFs

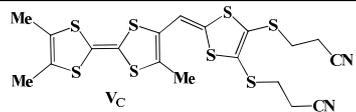
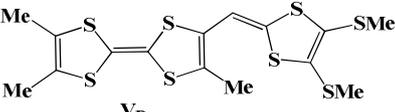
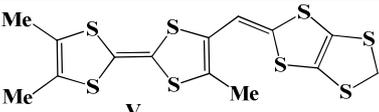
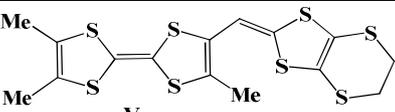
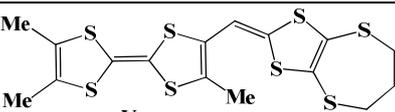
Donneur	Solvant	TCNQ	Résultats
 <b>III<sub>A</sub></b>	DCM:ACN	2 éq	Poudre noire
 <b>III<sub>B</sub></b>	DCM:ACN	2 éq	Précipité noir
 <b>III<sub>G</sub></b>	DCM:ACN	2 éq	Poudre cristalline noire
 <b>III<sub>H</sub></b>	DCM:ACN	2 éq	Poudre noire
 <b>III<sub>J</sub></b>	DCM:ACN	2 éq	Poudre noire
 <b>III<sub>K</sub></b>	DCM:ACN	2 éq	I <sub>J</sub> +TCNQ

L'examen de ces résultats montre que les donneurs de cette série ont bien conduit, avec le TCNQ, à des matériaux visés sous forme de poudre amorphe. Seul le donneur **III<sub>K</sub>** n'a pas donné de complexe attendu. Il est probable que cet échec soit lié à l'encombrement stérique du groupement chalcogénopentyle présent dans ce Bis-TTF.

#### II.4. Molécules de type V

Les molécules de type V sont converties en CTC, avec la même méthode de synthèse citée précédemment. Les résultats des matériaux obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

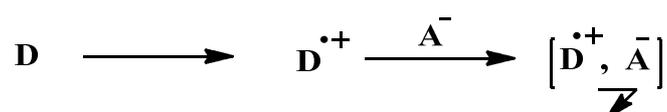
Tableau IV-4 : Les CTC préparée à partir de TTF a système- $\pi$  étendu

Donneur	Solvant	TCNQ	Résultats
 V <sub>C</sub>	ACN	1 éq	Aiguilles noires
 V <sub>D</sub>	ACN	1 éq	Poudre noire
 V <sub>E</sub>	ACN	1 éq	V <sub>E</sub> + TCNQ
 V <sub>F</sub>	ACN + THF	1 éq	V <sub>F</sub> + TCNQ
 V <sub>G</sub>	ACN	1 éq	Poudre marron

Notant que les échantillons obtenus n'ont fourni jusqu'ici que des poudres amorphes ou des d'aiguilles noires (complexe V<sub>C</sub>) de qualité insuffisante pour une étude structurale par rayons X.

### III. Sels d'ions radicaux (SIR)

L'électrocristallisation est une méthode de choix pour l'obtention de sels de cations radicaux de bonne qualité cristalline. Elle repose sur l'oxydation électrochimique de la molécule électroactive en solution en présence d'un électrolyte support, généralement un sel d'ammonium de l'anion que l'on cherche à insérer. Cette technique, permet de varier la nature de l'anion tout en produisant des cristaux de grande pureté (détails expérimentaux en Annexe 2 : Électrocristallisation).



Pour un même donneur, outre la pureté des produits engagés, plusieurs paramètres interviennent sur la qualité des cristaux : la nature de l'ion X<sup>-</sup> fournit par l'électrolyte support, l'intensité du courant imposé, la température et la nature du solvant.

Il est pratiquement impossible de prévoir à priori l'influence de ces paramètres sur la qualité des cristaux obtenus lors de l'électrocristallisation. Seule l'expérience compte.

### III.1. Molécules de type I

Pour cette famille de molécules, des expériences d'électrocristallisation à intensité imposée (0,5  $\mu\text{A}$ , 20 jours) ont été réalisées (DCM / ACN,  $C = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Les essais de formation des SIR réalisés avec les molécules de type I

Composé	Anion	Solvant	Durée (Jour)	Intensité ( $\mu\text{A}$ )	Résultats
I <sub>A</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	10	0.5 puis 1	Faible dépôt noir
I <sub>B</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	15	0.5 puis 1	Dépôt noir
I <sub>C</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	20	0.5 puis 1	Croûte noire
	NO <sub>3</sub>	DCM:ACN	8	0.5 puis 1	Dépôt noir
I <sub>D</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	12	0.5 puis 1	Dépôt noir verdâtre

Pour l'ensemble des composés, un film noir recouvre l'électrode après quelques jours d'électrocristallisation. Afin d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour une étude structurale, nous avons cherché à faire varier certains paramètres d'électrocristallisation tels que la température, l'intensité du courant et l'anion. Malheureusement la variation de ces paramètres n'a pas permis d'obtenir de cristaux exploitables pour une analyse structurale par diffraction de rayons X.

### III.2. Molécules de type II

De nombreux sels d'ions radicaux ont été synthétisés à partir des molécules de la deuxième série. Toutefois, un abaissement de l'intensité du courant (0,2  $\mu\text{A}$ ) et une élévation de la température ( $35^\circ\text{C}$ ), n'ont pas permis à la diminution du nombre de germes sur l'électrode qui reste très élevé et conduit à une taille des cristaux insuffisante pour une résolution cristalline.

Tableau IV-6 : résultats des SIR obtenus avec les molécules de type II

TTF-DNPH	Anion	Solvant	Intensité (μA)	Durée (Jour)	T	Résultats
<b>II<sub>A</sub></b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>Poudre noire</b>
	<b>PF<sub>6</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>7</b>	<b>20</b>	<b>Pas de dépôt</b>
	<b>ReO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>Aiguilles noires brillantes</b>
	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN : DCM</b>	<b>0.2 — 1</b>	<b>3</b>	<b>35</b>	<b>Cristaux noirs</b>
<b>II<sub>B</sub></b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>Poudre noire</b>
	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.2 — 0.5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>Croûte cristalline</b>
	<b>PF<sub>6</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>Pas de dépôt</b>
	<b>ReO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>Poudre noire</b>
<b>II<sub>C</sub></b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>Poudre noire</b>
	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.2 — 0.5</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>Oursins noirs</b>
	<b>PF<sub>6</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>Pas de dépôt</b>
	<b>ReO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>Aiguilles violet foncé</b>
<b>II<sub>D</sub></b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>THF:ACN:DMF</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>Très faible dépôt</b>
	<b>PF<sub>6</sub></b>	<b>THF:ACN:DMF</b>	<b>0.5 — 1</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>Pas de dépôt</b>

Comme on le voit, la majorité des tentatives d'oxydation de ces donneurs a mené à la formation de sels sous forme de poudres, à l'exception de : (**II<sub>A</sub>.ClO<sub>4</sub>**), (**II<sub>A</sub>.ReO<sub>4</sub>**) et (**II<sub>C</sub>.ReO<sub>4</sub>**) qui sont obtenus, après quelques jours, sous forme de cristaux accolés à l'anode de platine.

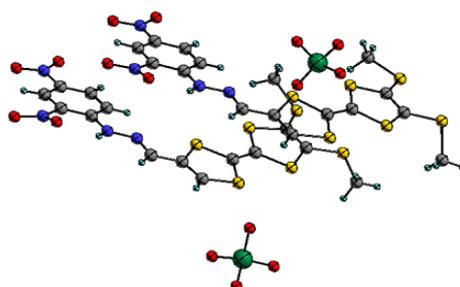


Figure IV-7 : Images des cristaux sur une électrode de platine et un monocristal monté sur une boucle

Seul le matériau  $\text{IIc.ReO}_4$ , obtenu sous forme de cristaux de bonne qualité, a permis d'étudier sa structure cristalline par diffraction des rayons X, dont les principaux paramètres d'affinement sont regroupés dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Données cristallographiques du sel  $\text{IIc.ReO}_4$

Sel  $\text{IIc.ReO}_4$



<b>Formule brute</b>		$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_6\text{Re}$
<b>Morphologie et couleur de cristaux</b>		Aiguilles violet foncé
<b>Système cristallin</b>		Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>		P 21 21 21
<b>Paramètres de la maille</b>	a (Å)	7.3416
	b (Å)	14.2195
	c (Å)	43.9724
	$\alpha$	90 °
	$\beta$	90 °
	$\gamma$	90°
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>		4590.45

Nombre de molécules par maille		8
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		9312
Nombre de paramètre affinés		613
Fiabilité	R	0.0515
	Rw	0.1069
	Qualité de l'ajustement (G.O.F)	1.060

Ce sel cristallise sous forme d'aiguilles foncées dans le groupe centrosymétrique P212121 du système Orthorhombique avec deux molécules  $\text{IIc}^+$ , sous la forme d'un radical cation, dans l'unité asymétrique accompagnées de deux perchlorates. Le rapport donneur-accepteur étant de un pour un, les distances  $\text{C}\cdots\text{C}$  du TTF étant de 1,40 Å et les TTF étant plans. Malheureusement, dans ce matériau, on n'observe pas d'état de valence mixte, propice à l'obtention d'un bon conducteur.

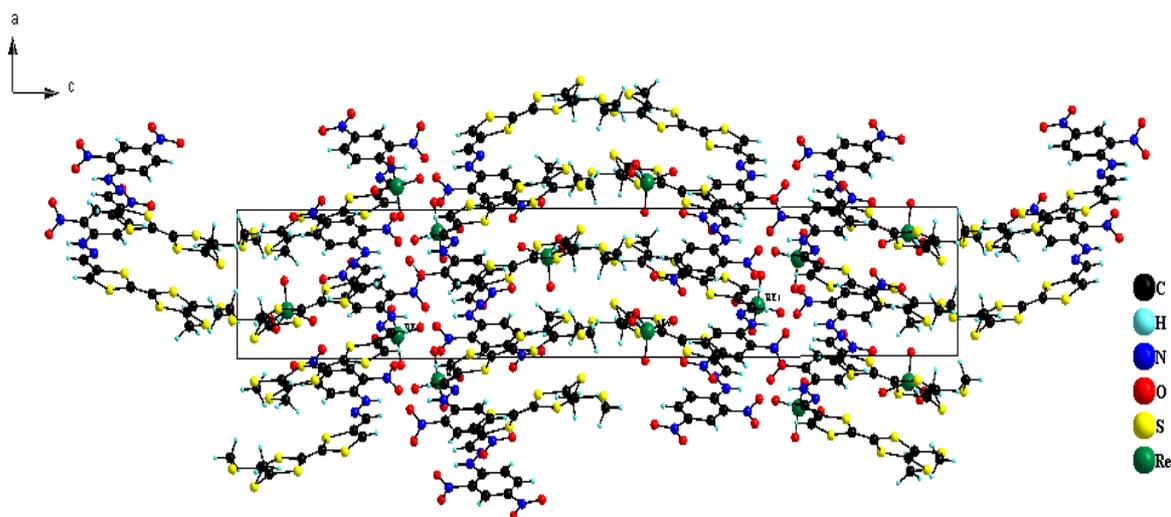


Figure IV-8 : Agencement des molécules  $\text{II}_D$  selon l'axe  $b$

### III.3. Molécules de type III

Les différents résultats obtenus lors de l'électrosynthèse des SIR à partir des Bis-TTF de type **III** sont reportés dans le *Tableau IV-8*.

Tableau IV-8 : Résultats des SIR obtenus avec les molécules de type **III**

Bis-TTF	Anion	Solvant	Intensité ( $\mu\text{A}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Durée (Jour)	Résultats
	$\text{ClO}_4$	DCM	0.5	15	10	Poudre noire

III <sub>A</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM	0.5 — 3	15	12	Aucun dépôt
	ReO <sub>4</sub>	DCM	0.5 — 3	15	12	Aucun dépôt
	ClO <sub>4</sub>	DCM	0.5 — 3	22	3	Pellicules noires
III <sub>B</sub>	ClO <sub>4</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	15	12	Aucun dépôt
	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	10	Précipité marron
	ReO <sub>4</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	15	Aucun dépôt
III <sub>G</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	12	Aucun dépôt
	ClO <sub>4</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	7	Précipité noir
III <sub>H</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	10	Aucun dépôt
	ClO <sub>4</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	12	Aucun dépôt
III <sub>K</sub>	PF <sub>6</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	15	Aucun dépôt
	ClO <sub>4</sub>	DCM:ACN	0.5 — 3	20	10	Aucun dépôt

On observe que sur une douzaine de tentatives, seulement quatre essais fructueux ont menés à des solides de couleur noire. Cela peut être dû soit à l'encombrement de ces Bis-TTF, soit à la nature de l'anion ou aux paramètres d'électrocrystallisation. D'autres conditions (anions, température et intensité de courant) pourront ultérieurement être envisagées.

#### III.4. Molécules de type V

Les donneurs issus de cette famille ont été également engagés pour dans des expériences électrocrystallisation avec différents anions dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau IV-9*.

*Tableau IV-9 : SIR obtenus avec les molécules de type V*

Composé	Anion	Solvant	Intensité (μA)	T (°C)	Durée (Jour)	Résultats
V <sub>A</sub>	ClO <sub>4</sub>	DCM	0.5	15	10	Poudre noire
	PF <sub>6</sub>	THF	0.5 — 3	20	10	Aucun dépôt
	PF <sub>6</sub>	DCM	0.5 — 3	15	12	Aucun dépôt

$V_C$	$ClO_4$	DCM:ACN	0.5 — 3	15	12	Aucun dépôt
	$PF_6$	DCM:ACN	0.5 — 3	20	10	Précipité marron
$V_D$	$ClO_4$	DCM:ACN	0.5 — 3	20	7	Précipité noir
$V_F$	$PF_6$	DCM:ACN	0.5 — 3	20	10	Aucun dépôt
	$ClO_4$	DCM:ACN	0.5 — 3	20	12	Aucun dépôt
	$ClO_4$	THF	0.5 — 3	20	7	Croûte cristalline

Là encore, ces résultats montrent que sur une dizaine d'essais d'électrosynthèse, seulement quatre essais ont conduit à la formation d'un dépôt solide sur l'électrode. On peut dire que l'échec constaté est selon le cas dû à la nature de l'anion et/ou à la géométrie du donneur.

#### IV. Complexes de coordination

La synthèse de nouveaux matériaux montrant une synergie entre la conductivité électrique et les propriétés magnétiques est un sujet d'actualité qui a suscité des travaux intensifs [18]. Dans cette optique, nous avons envisagé la synthèse de matériaux hybride impliquant des précurseurs TTF à ligands aromatiques azotés. Le choix de ces systèmes réside dans la capacité des unités TTF à donner des sels conducteurs et à celle des ligands aromatiques azotés de se complexer avec les métaux de transition paramagnétiques [19,20,21].

Dans une étude préliminaire, la réaction d'oxydation-complexation de différents ligands avec divers sels métalliques, a été réalisée en utilisant une méthode de synthèse directe en solution. L'ajout d'une solution du ligand dissous dans un solvant adéquat à une solution du cation métallique, provoque un changement de couleur immédiat, qui se traduit, après une agitation pendant une nuit, par la formation d'un précipité noir.

<sup>18</sup>(a) L. Ouahab, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 9, 1909. (b) Hi-Xia Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4801-4803 (c) L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 5, 933.

<sup>19</sup> F. Setifi, L. Ouahab, S. Gohlen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1791-1793.

<sup>20</sup> S. Bouguessa, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 23 avril **2004**.

<sup>21</sup> F. Setifi, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, 18 avril **2003**.

### IV.1. Molécules de type I

Les molécules de cette série ont été complexé avec le cuivre sous plusieurs formes :  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ce métal est bien connu dans la littérature [18] pour donner de meilleurs résultats avec ce type de composés.

Le *Tableau IV-10* regroupe les résultats des différents essais de formation de ces sels.

*Tableau IV-10 : Complexes de cuivre issus des molécules de type I*

Composé		Sel	Solvant	Résultats
<b>I<sub>B</sub></b>		<b><math>\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN</b>	<b>Poudre noire</b>
			<b>MeOH/ACN</b>	<b>Poudre noire verdâtre</b>
		<b><math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN</b>	<b>Dépôt huileux verdâtre + Poudre noire</b>
			<b>MeOH/ACN</b>	
<b>I<sub>C</sub></b>	<b>1éq</b>	<b><math>\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN</b>	<b>Poudre aubergine brillante</b>
	<b>2éq</b>			<b>Poudre noire</b>
	<b>1éq</b>	<b><math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN</b>	<b>Poudre noire</b>
		<b><math>\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN/Toluène</b>	<b>Poudre cristalline noire</b>
<b>I<sub>D</sub></b>	<b><math>\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN</b>	<b>Poudre noire verdâtre</b>	
	<b><math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>DCM/ACN</b>	<b>Aiguilles marron</b>	

On observe que les ligands de cette série ont bien conduit aux complexes visés sous forme de poudre, à l'exception du complexe **I<sub>D</sub> . $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$**  obtenu sous forme des aiguilles fines marron de qualité insuffisante pour une étude structurale aux rayons X.

### IV.2. Molécules de type III et IV

Les Bis-TTF substitués par les ligands aromatiques azotés : phénanthroline, pyridine et bipyridine, connus par leur planéité et leur aptitude à former des complexes de coordination, ont été complexés par l'ajout de cation métalliques énumérés ci-dessous. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau IV-11*.

Tableau IV-11 : Caractéristiques des complexes issus des Bis-TTF

Composé	Sel	Solvant	Résultats
III <sub>A</sub>	CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
	FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	DCM/MeOH	Poudre marron
	Cu(hfac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Pas de complexe
III <sub>G</sub>	CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
	CuNO <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
	Cu(hfac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Pas de complexe
III <sub>H</sub>	CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
	CuNO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
	Cu(hfac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Pas de complexe
III <sub>I</sub>	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
	CuNO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre marron foncée
III <sub>K</sub>	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre marron
	CuNO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	DCM/ACN	Poudre noire
IV <sub>A</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	DCM	Solide marron
	FeCl <sub>2</sub>	THF	Pas de complexe
	CoCl <sub>2</sub>	THF	Oursins noirs
IV <sub>C</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	DCM	Poudre marron
	Zn(OAc) <sub>2</sub>	DCM/ACN	Poudre noire
	CoCl <sub>2</sub>	THF	Poudre cristalline noire

L'examen des résultats obtenus montre clairement que la quasi-totalité des essais réalisés ont conduit à des solides, à l'exception ceux réalisés avec le sel Cu(hfac)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O qui n'ont pas donné de complexes. Celui-ci est probablement dû au volume du sel qui empêche leur coordination avec les deux azotes de la phénanthroline.

Plusieurs tentatives de recristallisation ont été réalisées pour les solides obtenus, malheureusement, nous n'avons pas réussi à l'heure actuelle à isoler de cristaux de qualité suffisante pour effectuer une détermination structurale.

### IV.3. Molécules de type VI

Les molécules de type VI, contenant un ligand aromatique azoté bidenté, ont été engagés dans de nombreux essais de complexation avec les métaux 3d. Les résultats obtenus sont reportés dans le *Tableau IV-12*.

*Tableau IV-12 : Caractéristiques des complexes issus des composés de type VI*

Composé	Sel	Solvant	Résultats
VI <sub>A</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	DCM/ACN	Aiguilles fines jaunes
	Zn(OAc) <sub>2</sub>	DCM/MeOH	Poudre marron
	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	DCM/ACN	Poudre marron
VI <sub>D</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	DCM/ACN	Poudre jaune
	Zn(OAc) <sub>2</sub>	DCM/MeOH	Poudre orangé
	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	DCM/ACN	Poudre marron
VI <sub>F</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	DCM/ACN	Poudre orangé
	Zn(OAc) <sub>2</sub>	DCM/MeOH	Poudre verdâtre
	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	DCM/ACN	Poudre marron foncé

Comme prévu, tous les essais de complexation ont conduit à des complexes visés sous forme de poudres colorées, à l'exception du complexe VI<sub>A</sub> qui donne des aiguilles fines jaunes après une recristallisation. L'étude cristallographique, de ce dernier, est en cours de réalisation.

## V. Mesure de la conductivité électrique à température ambiante

La conductivité électrique  $\sigma$  des matériaux s'explique par un déplacement d'électrons libres le long des chaînes constituées par le donneur et l'accepteur, elle peut s'exprimer par la relation suivante :

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

avec :

- ✓  $\rho$  : résistivité en ( $\Omega \cdot cm$ )
- ✓  $R$  : résistance du matériau en ( $\Omega$ )
- ✓  $L$  : Longueur de l'échantillon en (cm)
- ✓  $S$  : aire de la section de l'échantillon en ( $cm^2$ )
- ✓  $I$  : intensité de courant traversant l'échantillon en Ampère (A)
- ✓  $V$  : tension mesurée aux bornes de l'échantillon en Volt (V)

Les meilleures conditions de mesure de la conductivité d'un matériau sont obtenues à partir d'échantillons monocristallins. En absence d'échantillons monocristallins (le cas de nos échantillons), les mesures sont effectuées sur des pastilles de poudre comprimée, à l'aide d'une technique à deux contacts. Le montage utilisé est représenté sur la figure suivante :

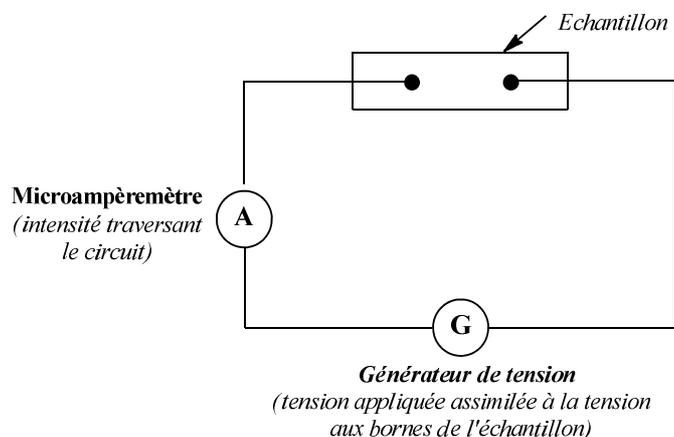


Figure IV-9 : Montage de mesure de la conductivité à deux contacts.

Les résultats des mesures de conductivité électrique à température ambiante des complexes étudiés sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau IV-13 : Conductivité des matériaux obtenus

Composé	TCNQ / Sel / Anion	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
I <sub>A</sub>	TCNQ	2.10 <sup>-7</sup>
I <sub>C</sub>	TCNQ	6,9.10 <sup>-7</sup>
	PF <sub>6</sub>	2,2.10 <sup>-7</sup>
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3,1.10 <sup>-7</sup>
III <sub>A</sub>	TCNQ	2,4.10 <sup>-6</sup>
III <sub>G</sub>	TCNQ	2,6.10 <sup>-7</sup>
III <sub>K</sub>	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,8.10 <sup>-7</sup>
III <sub>K</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	2,9.10 <sup>-7</sup>
V <sub>A</sub>	TCNQ	10 <sup>-6</sup>
V <sub>D</sub>	TCNQ	10 <sup>-8</sup>
V <sub>G</sub>	TCNQ	10 <sup>-9</sup>

Les faibles valeurs de conductivité (10<sup>-6</sup> - 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup>), nous permet de classer l'ensemble des matériaux dans la catégorie des isolants. Cela est dû soit à des performances électriques faibles, soit à un d'empilement structural défavorable (type alterné).

## VI. Relation conductivité / taux de transfert de charge (estimé par spectroscopie IR)

E. Fanghanel [22], et J. S. Chappelle [23] ont montré qu'il était possible de déterminer le taux de transfert de charge ( $\rho$ ) des complexes de type TTF-TCNQ grâce à la spectroscopie infrarouge. À noter qu'à partir des composés de références (Tableau IV-14) dont on connaît à la fois la fréquence de vibration du groupe (CN) et le taux de transfert de charge  $\rho$  (charge portée par l'accepteur ou le donneur), il est possible de tracer une droite  $\nu_{\text{CN}} = f(\rho)$ .

Tableau IV-14 : Les fréquences de vibration  $\nu_{\text{CN}}$  et les taux de transfert de charge  $\rho$  des produits de références

Composé	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\rho$ (é / molécule)
TCNQ	2227	0
TMTSF-TCNQ	2204	0,57
TTF-TCNQ	2202	0,59
TSF-TCNQ	2197	0,63
HMTTF-TCNQ	2195	0,72
HMTSF-TCNQ	2193	0,74
TCNQ <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	2187	1,00
TCNQ <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	2183	1,00

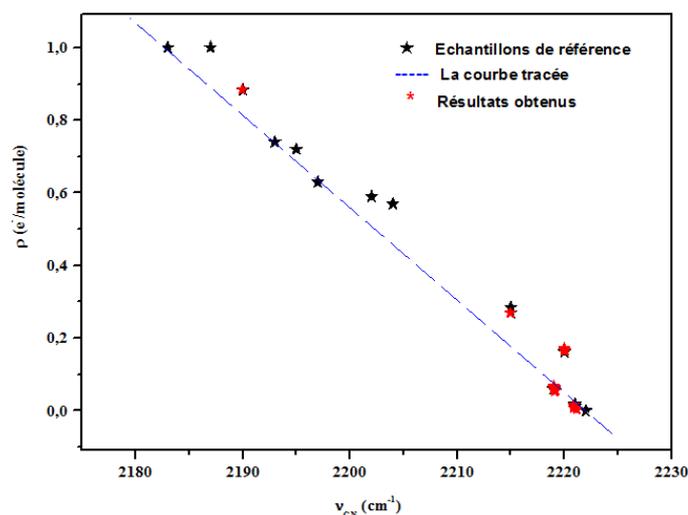


Figure IV-10 : Courbe  $\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$  du TCNQ en fonction du taux de transfert de charge  $\rho (e^- / \text{molécule})$

<sup>22</sup> E. Faanghanel, G. Shukat, J. Schuzendubel, W. Hunsch, J.Park., *Chem.*, **1983**, 325, 976.

<sup>23</sup> J. S. Chappel, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxifield, D. O. Cowan, T. O. Poehler, J. Amer, *Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2442.

À partir des spectres IR des différents complexes de transfert de charge (CTC) préparés, nous avons pu déterminer les valeurs des fréquences d'allongement ( $\nu_{CN}$ ) des groupements nitriles de l'accepteur TCNQ.

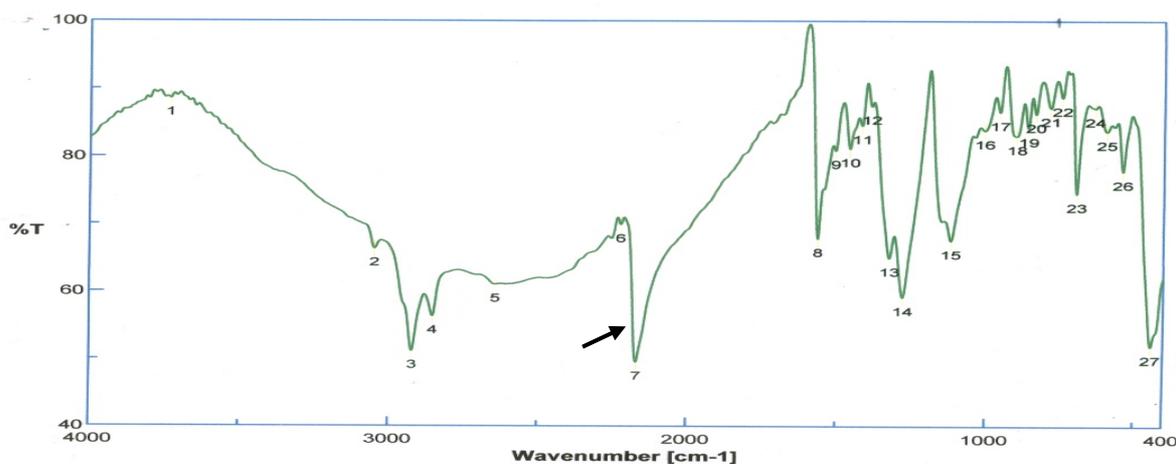


Figure IV-11 : Spectre IR de  $V_A$ -TCNQ

Les valeurs des fréquences, reportées sur la droite tracée précédemment  $\nu_{CN} = f(\rho)$  (Figure IV-11), nous a permis d'attribuer à chaque matériau une valeur approximative du taux de transfert de charge ( $\rho$ ). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau IV-15 : Les fréquences de vibration  $\nu_{CN}$  et les taux de transfert de charge  $\rho$  des CTC préparés.

CTC	$\nu_{CN}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\rho$ (é / molécule)
I <sub>A</sub> -TCNQ	2220	0,162
I <sub>C</sub> -TCNQ	2211	0,270
III <sub>A</sub> -TCNQ	2195	0,810
III <sub>G</sub> -TCNQ	2219	0,061
V <sub>A</sub> -TCNQ	2215	0,285
V <sub>D</sub> -TCNQ	2219	0,175
V <sub>G</sub> -TCNQ	2220	0,162

L'analyse de ces résultats, montre que les complexes de transfert de charge (CTC) présentent un taux de transfert de charge inférieures à 0.3 e<sup>-</sup>/molécule caractéristique des complexes de type moléculaire isolant. Ce qui explique les faibles valeurs de conductivité de ces matériaux (10<sup>-6</sup> – 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup>).

#### ➤ Conclusion

Nous avons présenté au cours de cette partie l'élaboration de différents types de matériaux : complexes de transfert de charge, sels d'ions radicaux et complexes métalliques.

Les mesures de conductivité, de quelques complexes, réalisées sur des poudres compactées révèlent que ces matériaux possèdent un comportement isolant.

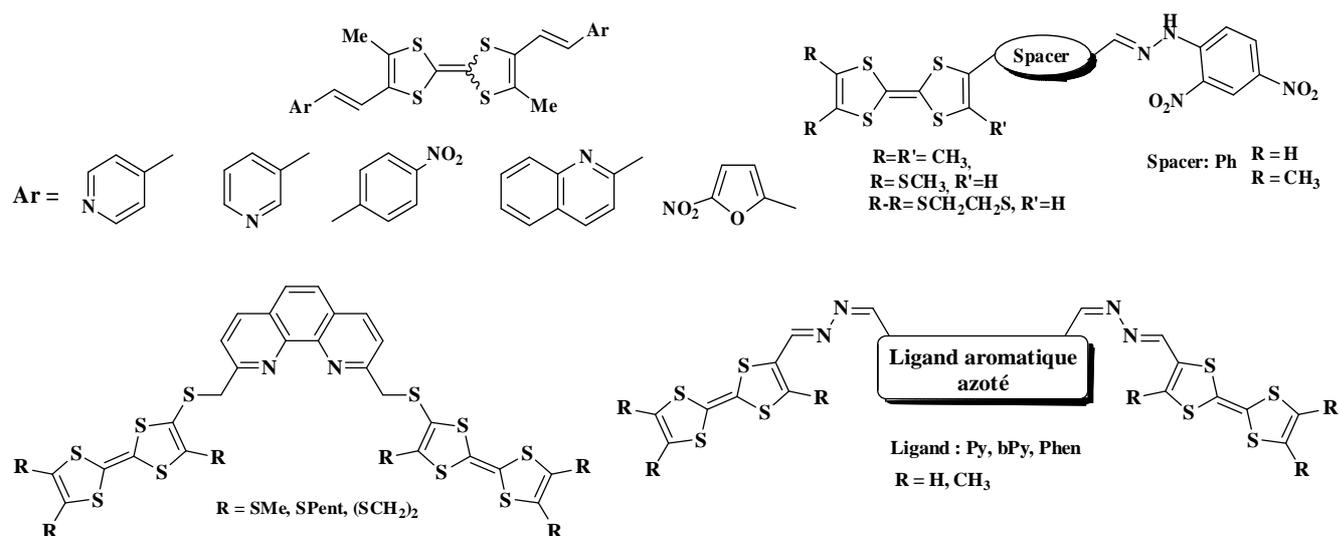
En perspectives, nous envisageons, tout d'abord, de refaire les essais d'électrocristallisation et de complexation, afin d'atteindre des cristaux de qualité suffisante ce qui permettra, via une étude structurale, de mieux comprendre les résultats des mesures de conductivité de ces systèmes. Nos efforts doivent ensuite porter sur l'étude des propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition paramagnétiques obtenus.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

L'intérêt du motif tétrathiafulvalène pour la formation de matériaux organiques à propriétés multiples s'est élargi dans un grand nombre de domaines et a donné lieu à d'intenses recherches. L'idée directrice de ces travaux de thèse était de développer de nouveaux ligands dérivés de tétrathiafulvalène (mono et bis-TTF) incorporant des noyaux aromatiques azotés capables de former des matériaux multifonctionnels.

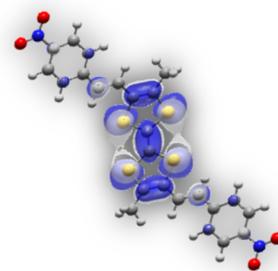
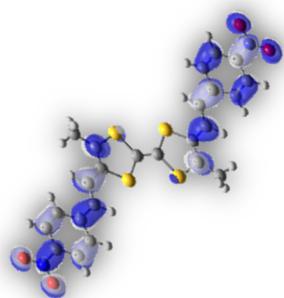
Dans cette optique, plusieurs familles de molécules ont été synthétisées et caractérisées par les méthodes spectroscopiques, électrochimique et, pour certains d'entre eux, par diffraction des rayons-X.

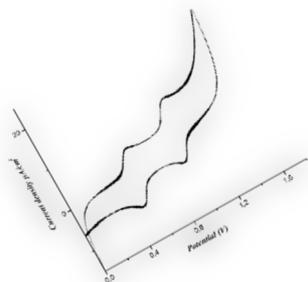


### ➤ Famille I : Accepteur- $\pi$ -TTF- $\pi$ -Accepteur

Dans le but d'augmenter la dimensionnalité et stabiliser le caractère métallique du matériau résultant, une série originale de molécules de type TTF à système  $\pi$ -conjugué a été développée.

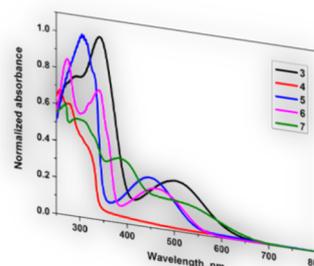
Cette famille de molécule implique des TTF doublement lié par un espaceur insaturé, à ligands aromatiques azotés, capable de complexer des métaux de transitions. L'accès à ces molécules nécessite l'emploi d'une double condensation de Wittig.





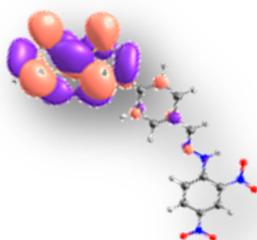
L'étude du caractère donneur des molécules de cette série, a été réalisée par une analyse électrochimique. Ces dérivés présentent un transfert de charge intramoléculaire qui a été parfaitement caractérisé expérimentalement en corrélation avec des études théoriques.

Trois types de matériaux organiques ont été obtenus : les CTC avec le TCNQ, les SIR et les complexes avec les métaux de transition. Les matériaux résultants révèlent des faibles valeurs de conductivités situées entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> plaçant ces sels au rang des isolants.

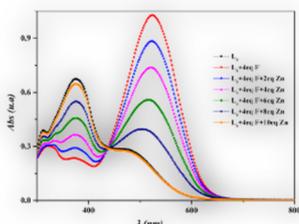
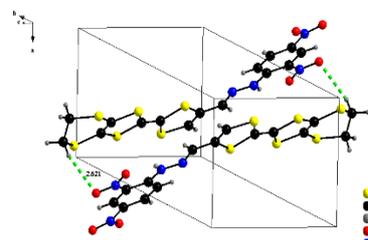


➤ *Famille II : TTF–espaceur–2.4-dinitrophénylhydrazone*

Aujourd'hui les récepteurs moléculaires synthétiques sont au cœur de la chimie supramoléculaire. Ils procurent un apport théorique important en reconnaissance moléculaire et peuvent trouver des applications en plusieurs domaines. Dans cette optique, notre objectif principal était de construire des récepteurs redox-actifs sur la base du TTF-DNPH capable de détecter les anions.

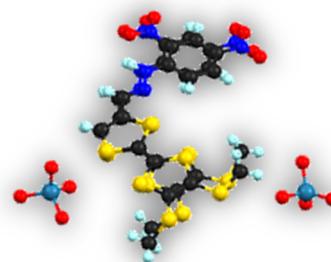


Les caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques de ces composés ont été étudiées. Également, leur géométrie est déterminée par calcul DFT ou par diffraction des rayons-X sur monocristal.



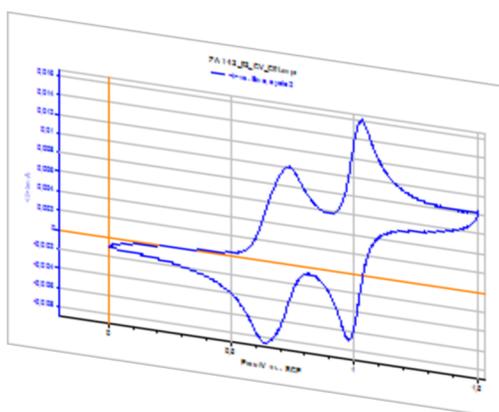
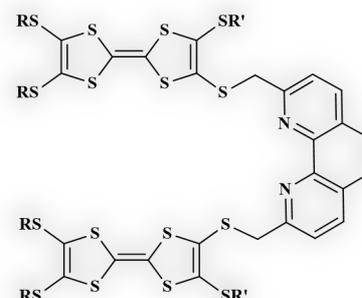
Les systèmes synthétisés faisaient également l'objet d'études de reconnaissance des ions par voie électrochimiques et spectroscopiques. L'ensemble de ces récepteurs ont montré, en général, une bonne affinité pour les anions : F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>, et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, mais une sélectivité a été, particulièrement, observée envers le fluorure par rapport aux autres anions. En revanche, aucune modification n'a été détectée en présence du bromure, chlorure et nitrate.

Un sel d'ion radical avec le perrhenate comme anion a été obtenu par électrocristallisation, et bien que son arrangement au sein du cristal n'en fasse pas un bon conducteur, il montre que des sels peuvent être formés avec ces donneurs.



➤ *Famille III : Bis-TTF acycliques à lien non conjugué flexible*

Une troisième nouvelle famille de bis-TTF acyclique a été synthétisée. Il s'agit, de deux unités TTF liées directement à la phénanthroline via un enchaînement saturé flexible.



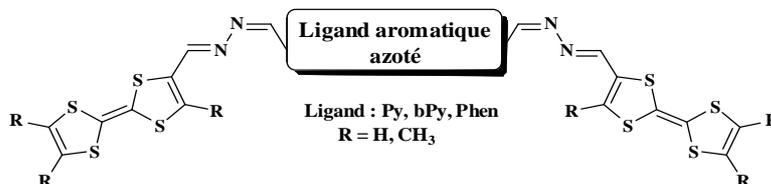
Ses composés ont été préparés avec succès à partir d'un processus de déprotection-alkylation de thiolates. Le comportement électrochimique de ces ligands a été étudié par voltammétrie cyclique. Les valeurs des potentiels d'oxydation trouvées indiquent que ces composés sont de bons candidats pour pouvoir donner des matériaux conducteurs.

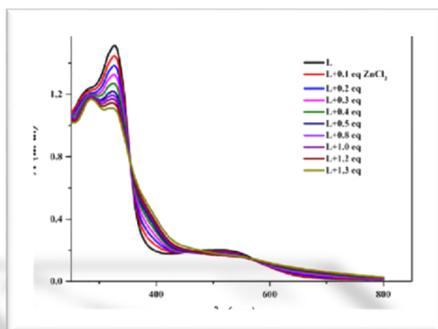
Des matériaux de type complexes de transfert de charge (CTC), sels d'ions radicaux (SIR) et complexes électroactifs à partir de ces ligands ont été également élaborés. Les mesures de la conductivité électriques, à température ambiante, ont montré un caractère isolant pour l'ensemble des matériaux obtenus.



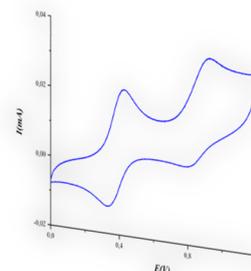
➤ *Famille IV : clip moléculaire de type Bis-TTF acycliques à lien conjugué rigide*

Dans la même ligne de recherche et dans le but de produire des matériaux multifonctionnels, une nouvelle famille de clips moléculaire a été préparée. Elle comporte une jonction azotée (=N–N=) reliant différents hétérocycles azotés à deux motifs de TTF.





Le caractère électrodonneur et la stabilité des états d'oxydation de ces nouveaux ligands, a été déterminé par voltammétrie cyclique. Leur propriété complexante a été réalisée par spectroscopie UV-Vis avec plusieurs cations métalliques.

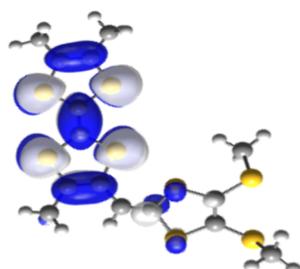
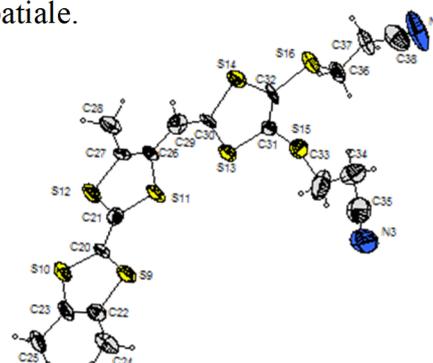


La synthèse de clips analogues avec des TTF substitués par des groupements méthylthio ou éthylènedithio, connus pour leur propension à fournir des produits cristallins, pourrait être envisagée comme perspective pour ce projet.

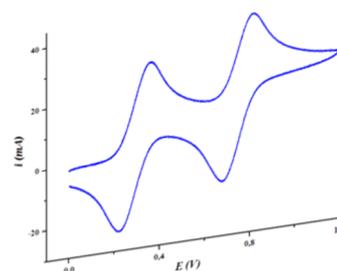
➤ *Famille V : TTF étendu avec l'unité 1,3-dithiol*

Dans cette famille de composés originaux, nous avons focalisé nos travaux sur la synthèse d'une nouvelle série de molécules à système- $\pi$  étendu à la fois riche en hétéroatomes et dotée d'une grande extension spatiale.

Pour ce faire, une première étape nécessite l'emploi d'une réaction de type Wittig pour préparer le TTF-clé. Suit, une alkylation du thiolate, générée, par des agents alkylants halogénés. Tout cela, nous a permis l'accès à une grande diversité de composés cibles.



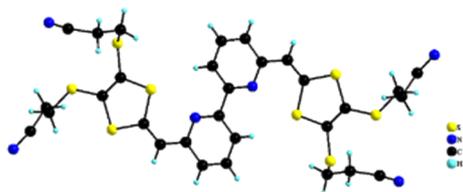
Pour appréhender la géométrie et les propriétés de ces composés à grande extension spatiale, des mesures électrochimiques et des calculs DFT ont été réalisés.



Ces divers précurseurs ont été utilisés pour préparer deux types de matériaux visés : les complexes de transfert de charge et les sels d'ions radicaux obtenus sous forme de poudre annihilant toute possibilité de résolution structurale. Les CTC révèlent de faibles valeurs de conductivités qui se situent entre  $10^{-6}$  et  $10^{-9}$  S.cm $^{-1}$ .

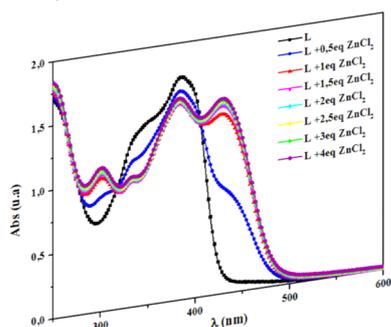
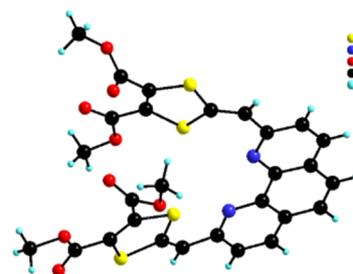
➤ *Famille VI : Ex-TTF analogues à système  $\pi$ -étendu*

Dans la dernière famille, on a inséré un espaceur conjugué, de type bipyridine et phénanthroline, entre les deux hétérocycles 1.3-dithiole, capable de former des complexes avec différentes entités métalliques.



Grâce à une condensation de Wittig, nous avons pu greffer le motif 1.3-dithiol sur différentes positions du ligand aromatique azoté (phénanthroline et bipyridine).

Les propriétés électroniques de ces molécules ont été déterminées, aussi, par spectroscopie UV-visible et par voltammétrie cyclique. Des informations structurales de certains ligands ont pu être également obtenues par diffraction des rayons X.



Des études de complexation ont été menées sur deux composés (Py et Phen) par spectroscopie UV-visible et ont donné un résultat préliminaire intéressant en présence de chlorure de zinc.

L'ensemble de ces travaux ouvrent donc de nouvelles perspectives dans plusieurs domaines d'applications : chimie supramoléculaire, optoélectronique, stockage d'informations, ...etc.

- Dans une première perspective, des mesures de propriétés ONL vont être réalisés, dans un futur proche, au laboratoire MOLTECH-Anjou sur les composés de la famille II.
- Il serait utile de préparer des TTF porteurs de fonctions coordinantes permettrait d'accéder à des architectures supramoléculaires originales.
- Il serait également intéressant de refaire les essais de complexation avec les sels de cations métalliques, afin d'obtenir des cristaux dont la qualité permettra, via une étude structurale, de mieux comprendre les résultats des mesures électriques et magnétiques de ces systèmes.
- Dans une autre perspective, on pourrait envisager la synthèse de nouveaux récepteurs avec un design sophistiqué où le site de reconnaissance peut s'adapter à la géométrie de l'anion visé.

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

## CONDITIONS GENERALES :

Les structures des composés décrits ont été établies grâce à la complémentarité des techniques de Résonance Magnétique Nucléaire, Infra-Rouge, UV-Visible, Spectrométrie de Masse. La voltampérométrie cyclique a permis de caractériser les propriétés électrochimiques des nouveaux composés.

Les solvants de synthèses sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels suivant : soit distillés sous argon sec et séchés selon les méthodes appropriées (Sodium/benzophénone pour le THF et Et<sub>2</sub>O - Sodium pour le toluène - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - CaH<sub>2</sub> pour CH<sub>3</sub>CN – DMF et CHCl<sub>3</sub> sont dégazés avant utilisation), soit directement prélevés au purificateur de solvants (Solvent purification system SPS-800 series).

### ➤ *Résonance Magnétique Nucléaire du proton :*

Les spectres **RMN** <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 300 ou 500. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS utilisé comme référence. Les constantes de couplage J sont données en hertz (Hz). Les abréviations utilisées pour les multiplicités des signaux sont **s, se, d, dd, t, q, qu, m** correspondent respectivement à singulet, singulet élargi, doublet, doublet de doublet, triplet, quadruplet, quintuplet et massif, respectivement.

### ➤ *Les spectres de masse*

La MALDI-TOF a été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N<sub>2</sub> (λ = 337 nm), à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Les matrices utilisées sont : le dithranol, DCTB ou α-terthiophène.

### ➤ *Spectrométrie infra-rouge :*

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SPECTRUM ONE PERKIN ELMER FT-IR.

### ➤ *Spectrométrie UV :*

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV -visible 1601PC spectrophotométrie SHIMADZUIR. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nanomètre (nm).

### ➤ *Les points de fusion*

Les PF ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540. Les températures sont données en degré Celsius (°C).

➤ **Chromatographies :**

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

➤ **Les études de voltammétrie cyclique**

Les voltammogramme ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat PGZ 301 DYNAMIC-EIS VOLTMETRY. L'analyte ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) est dissous dans un solvant contenant l'électrolyte support (NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> -  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>). La cellule d'électrochimie est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine, une électrode auxiliaire en platine et une électrode de référence au calomel saturé.

➤ **Analyse élémentaire :**

Les analyses élémentaires en carbone, en hydrogène, en oxygène et en azote ont été obtenues sur un analyseur CHNS-O Flash 2000 de Thermo Scientific au laboratoire MOLTECH-Anjou.

➤ **Études orbitales :**

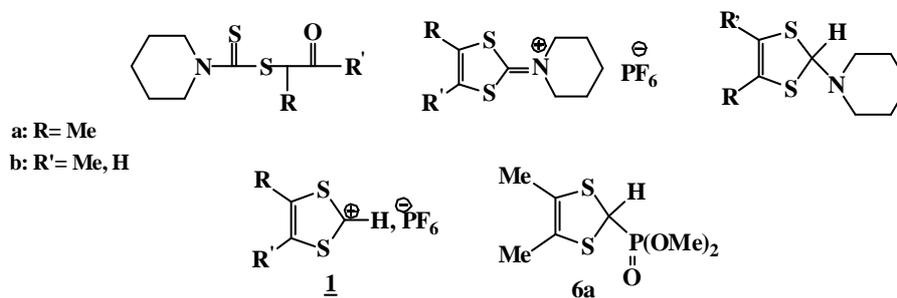
Les études orbitales ont été réalisées par le Dr J. Baffreau avec le logiciel GAUSSIAN 98.

➤ **Cristallographie :**

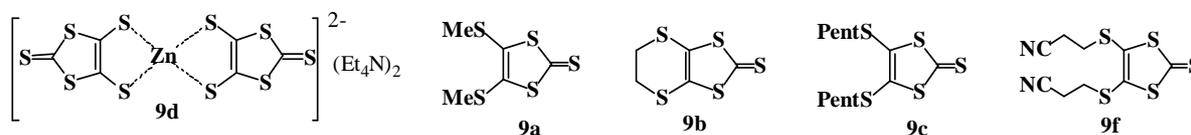
Les données de diffraction des rayons X sur le monocristal ont été collectées : 1) sur un diffractomètre Bruker Kappa CCD, équipé d'un monochromateur au graphite utilisant le rayonnement Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) ; 2) sur un diffractomètre Agilent SuperNova équipé d'un détecteur CCD Atlas et d'un rayonnement Cu-K $\alpha$  micro-focalisé monochromé ( $\lambda = 1,54184$  Å). La structure a été résolue par des méthodes directes, développées et affinées utilisant des programmes SHELXS97 (G.M. Sheldrick, 1998) et SHELXL-2013 (G.M. Sheldrick 1993-2013, Version 2013/4). Tous les atomes non-H ont été raffinés de manière anisotrope et l'absorption empirique multiscan a été corrigée en utilisant le programme CrysAlisPro (CrysAlisPro, Agilent Technologies, V1.171.37.35g, 2014). Les atomes de H ont été inclus dans le calcul sans affinement.

## I. Synthèse des précurseurs

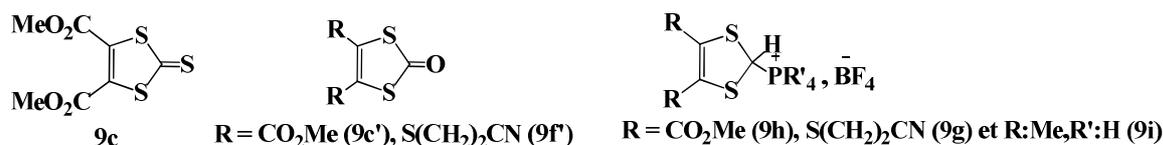
La synthèse de ces composés a été réalisée selon la littérature [1,2]



La synthèse de ces composés a été réalisée selon la littérature [3] et [4]



La synthèse de ces composés a été réalisée selon la littérature [5,6,7 et 8]



La synthèse des sels de triphénylphosphonium **a-e** a été réalisée à partir des halogénures d'alkyle en adaptant les procédures citées en littérature [9]



*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

<sup>1</sup> H. Mora, J. M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1992**, 101, 137.

<sup>2</sup> A. J. Moore, M. R. Byce, A. S. Batsanov, Jason C. Cole, Judith A. K. Howard, *Synthesis*, **1995**, 675-681.

<sup>3</sup> C. Wang, A.S. Batsanov, M.R. Bryce, J.A.K. Howard, *Synthesis*, **1998**, 1615-1618.

<sup>4</sup> (a) G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kimse, E. Hoyer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, **1979**, 7, 49. (b) N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis.*, **1994**, 809. (c) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2715.

<sup>5</sup> D. B. J. Easton, D. Leaver, *Chem. Commun.*, **1965**, 22, 585.

<sup>6</sup> F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth, R. Emmot, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 292.

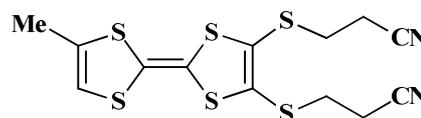
<sup>7</sup> M.Sato, N.C Gonnella et M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 930.

<sup>8</sup> L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1.*, **1996**, 783.

<sup>9</sup> (a) B.R. Baker, M.H. Doll, *J. Med. Chem.*, **1971**, 14, 793. (b) G. Doria, C. Passarotti, R. Sala, R. Magrini, P. Sberze, M. Tibolla, R. Ceserani, R. Castello, *Il Farmaco. Ed. Sc.*, **1986**. Vol 41. fasc.6. 417-428.

**2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6-méthyltétrathiafulvalène 10a***Mode opératoire :*

À une solution du composé **9g** (6,5 g, 22,5 mmole) et du sel **1a** 13,7 g (22,5 mmole) dans 80 mL d'acétonitrile sont ajoutés 20 mL de triéthylamine. Le mélange, qui devient instantanément rouge est agité à température ambiante pendant 45 min.



Après concentration sous vide, le produit obtenu est repris dans le minimum de méthanol à 0°C et le mélange est mis au congélateur. Le précipité formé est alors filtré et lavé avec du méthanol à -20°C, puis chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour donner 3,3 g du produit **10a** soit un rendement de 34%

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline jaune

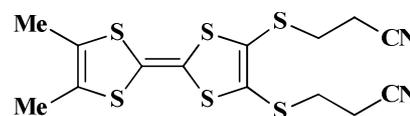
P fusion : 138-139°C

*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6,7-diméthyltétrathiafulvalène 10b***Mode opératoire :*

Même mode opératoire identique à celui du composé **10a** à partir de 170 mg (0,27 mmole) du **1b**, 74,5 mg (0,27 mmole) du sel **9g**, 1 mL de triéthylamine dans 10 mL d'acétonitrile.



Le composé **10b** est isolé sous forme de poudre orange avec 47% de rendement.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

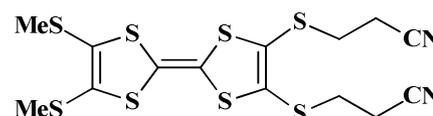
P fusion : 121-122°C

*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène 10c***Mode opératoire :*

À 6,02 g de 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **9a** (26,6 mmol, 1,3 éq.) et 5,91 g de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **9f'** (20,5 mmol, 1 éq.) en solution dans 150 mL de toluène chauffé à reflux, on ajoute 50 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé.



Le mélange est maintenu au reflux pendant 75 minutes sous courant d'azote. Après distillation du toluène sous pression réduite, un large volume de méthanol (250 mL) est ajouté, provoquant l'apparition d'un précipité. Le triéthylphosphite est alors éliminé par filtration et rinçage du

gâteau au méthanol (100 mL). Le solide est repris au dichlorométhane avant chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On obtient ainsi 5.52 g de composé désiré avec un rendement de 58 %.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : cristaux rouges

P fusion : 112-113°C

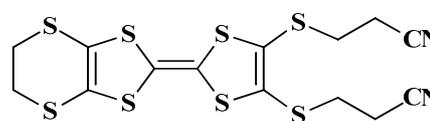
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### **2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-(éthylènedithio)tétrathiafulvalène 10d**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **10d** à partir de 3 g (13 mmol) de 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione **9b** et 3,74 g (14 mmol) de dithiolone bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **9f'**. Le composé désiré est obtenu avec un rendement de 60 %.



*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline orange

P fusion : 142-143°C

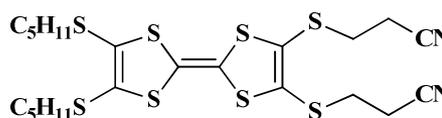
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### **2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(pentylsulfanyl)tétrathiafulvalène 10e**

*Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour **10d** avec (3g , 8.87 mmol) de 4,5-Bis (pentylsulfanyl)-2-thioxo-1,3-dithiole **9e** et (2.55g, 8.87mmol) de de dithiolone bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **9f'** dans la triéthylphosphite fraîchement distillé sous argon à 120°C.



Le brut obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane), pour donner le composé désiré sous forme d'une poudre orangée avec un rendement de 62%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Poudre orange

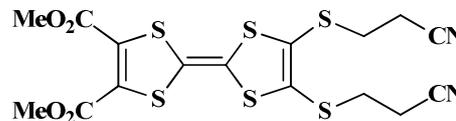
P fusion : 95-97°C

*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7- bis(2-cyanoéthylthio) tétrathiafulvalène 10f***Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **10d** à partir de 3g (0,013mol) de 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-thione **9c'** et 3,74g (0,013mol) de dithiolone bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **9f'**.



Le composé désiré est obtenu sous forme de cristaux aubergine avec un rendement de 49 %.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : cristaux aubergine

P fusion : 177-178°C

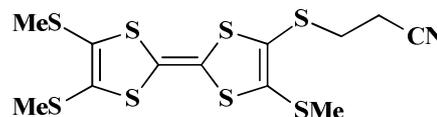
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène 11a***Mode opératoire :*

Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

À 3 g de 2,3-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **10c** (6,43 mmole) dans 150 mL de diméthylformamide, on ajoute 1,1g d'hydroxyde de césium monohydrate (6,57 mmole, 1,02 éq.) en solution dans 15 mL de méthanol.



Le milieu réactionnel vire alors au rouge sang. Le barbotage d'azote est maintenu et le milieu est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, 6,41 mL (102,88 mmole, 16éq.) d'iodure de méthyle sont ajoutés. La solution redevenue orange est agitée trois heures supplémentaires. Les solvants sont évaporés sous pression réduite, le résidu est repris au dichlorométhane et chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On isole ainsi le composé désiré **11a** avec un rendement de 82 %.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

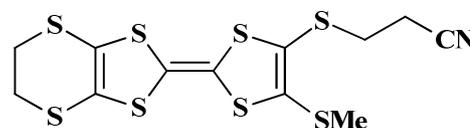
P fusion : 104-105°C

*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-(2-cyanoéthylthio)-6,7-(éthylènedithio)-3-méthylthiotétrathiafulvalène 11b***Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour le TTF **11a** réalisé à partir de 2.27 g (1,25 mmole) de **10d**, avec 856 mg (1,05 éq.) de CsOH.H<sub>2</sub>O et 3 mL (16 éq) d'iodure de méthyle.



Le composé **11b** est isolé sous forme de poudre rouge avec 94% de rendement.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Poudre rouge

P fusion : 109-110°C

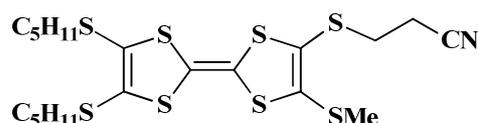
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### 2-(2-cyanoéthylthio)-3-méthylthio-6,7-dipentylthiotétrathiafulvalène 11c

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **11a** à partir de 1,50 g (2,59 mmole) de **10e** dans 20 mL de DMF, 0,479 g (1,1 éq.) de CsOH.H<sub>2</sub>O dans 5 mL de MeOH et 2,68 mL (16 éq.) d'iodure de méthyle.



Le composé **11c** est isolé sous forme d'une poudre orangé 1,2 g (Rdt = 86%).

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

P fusion : 87-89°C

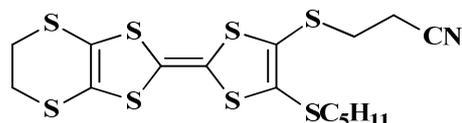
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### 2-(2-cyanoéthylthio)-6,7-(éthylènedithio)-3-pentylthiotétrathiafulvalène 12a

*Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour le TTF **11a** réalisé à partir de 250 mg (0,53 mmole) de **10d**, avec 96mg (0,576mmole, 1,07 éq.) de CsOH.H<sub>2</sub>O et 0,7 mL (16 éq) d'iodure de penthyle.



Le composé **12a** est isolé sous forme de poudre orange avec 70% de rendement.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

P fusion : 95-97°C

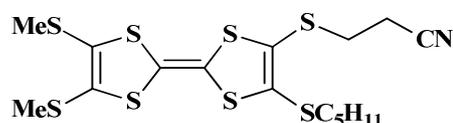
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### 2-(2-cyanoéthylthio)-3-pentylthio-6,7-diméthylthiotétrathiafulvalène 12b

*Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour le TTF **11a** réalisé à partir de 250 mg (0,536mmole) de **10c**, avec 96 mg (0,573mmole.) de CsOH.H<sub>2</sub>O et 0,7 mL (16 éq.) d'iodure de penthyle.



Le composé **12b** est isolé sous forme de poudre orange avec 83% de rendement.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

P fusion : 80-82°C

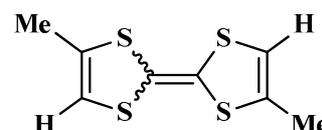
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2,6-dimethyl-tétrathiafulvalène 2**

*Mode opératoire :*

À une solution de 10 g (38 mmol, 1 éq) d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium **1b** dans 100 mL d'Acétonitrile sont ajoutés à 0°C, 35 mL de triéthylamine. À la fin de l'ajout on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante tout en maintenant l'agitation pendant 1 heure.



Après évaporation du solvant le résidu obtenu est traité à l'eau et extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> avant d'être concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographie sur une courte colonne de silice avec le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) comme éluant. Le DMTTF **2** est isolé sous forme des aiguilles orange après recristallisation dans l'Acétonitrile avec un rendement de 75%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Aiguilles orange

P fusion : 103-105°C

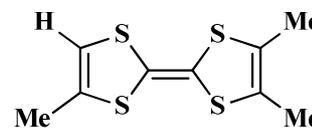
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**3,6,7-triméthyl-tétrathiafulvalène 6**

*Mode opératoire :*

À une solution de 30 g de 2-diméthoxyphosphinyl-4,5-diméthyl-1,3-dithiole **6a** (125 mmol, 1 éq) dans 500 mL de THF anhydre, sous atmosphère d'azote et refroidie à -78°C sont additionnés 14 g (125 mmol, 1 éq) de *t*-BuOK sublimés et conservés sous azote.



Après une heure d'agitation à basse température, 43,1 g (125 mmol, 1 éq) de l'hexafluorophosphates de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est poursuivie une heure à -78°C, puis laissée revenir à température ambiante pendant toute la nuit. Le mélange réactionnel est dilué avec 500 mL d'éther et l'agitation est maintenue pendant une heure. Après filtration sur célite, le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite (100 mL) avant d'être dilué avec 500 mL de toluène. Ensuite 30 mL d'acide acétique sont rajoutés et l'agitation est encore pour suivie pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5x 150), séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée sous

vide (100 mL) avant d'être filtrée sur colonne de silice pour donner le TriMe-TTF sous forme des cristaux orange avec un rendement de 77% après recristallisation dans l'Acétonitrile.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Cristaux orange

P fusion : 103-104°C

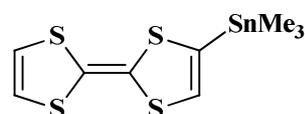
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### **2-(triméthylétain)-tétrathiafulvalène 6b**

*Mode opératoire :*

Dans un schlenk, 1,0 g de TTF (4,9 mmol) est dissous dans 30 mL d'Et<sub>2</sub>O sec. À cette solution, préalablement refroidie à -78 °C, est ajoutée par cannulation une solution de LDA préparée auparavant (0,77 mL de diisopropylamine : 5,5 mmol soit 1,1 équiv. et 3,1 mL de nbutyllithium à 1,6 M dans le cyclohexane : 5,0 mmol soit 1 équiv. dans 10 mL d'Et<sub>2</sub>O pendant 30 min.).



L'agitation est conservée à -78 °C et un précipité jaune clair apparaît rapidement dans le mélange. Après 1h30, on ajoute rapidement une solution 7, 5 mL de chlorure de triméthylétain à 1 M (7,5 mmol soit 1,5 équiv.). On laisse la température du mélange remonter lentement durant la nuit jusqu'à l'ambiante. L'agitation est encore maintenue 2h après ajout de 150 mL d'une solution saturée de NaF. On ajoute ensuite au mélange 150 mL d'acétate d'éthyle, on sépare les deux phases, la phase aqueuse est encore extraite pas 2\*50 mL d'AcOEt. Les phase organiques regroupées sont lavées par 2\*100 mL d'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrées sous vide. On obtient 1,67g d'une huile orange dont l'analyse RMN <sup>1</sup>H révèle qu'elle est constituée d'un mélange du produit et du TTF de départ (pureté = 95 % ; Rendement : 90%). Néanmoins, les R<sub>f</sub> identiques et l'instabilité du produit sur silice nous ont conduit à l'utiliser tel quel pour les réactions suivantes.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : huile jaune

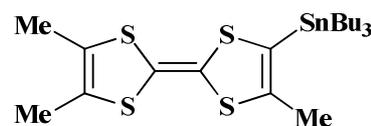
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

### **3,6,7-triméthyl-2-(tributylstannyl)tétrathiafulvalène 6c**

*Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour le composé **6b** réalisé avec 1.5 g (6.1 mmole) de triméthyltétrathiafulvalène dans 80ml de THF anhydre, (9.14 mmole, 1.5eq) de diisopropylamide de lithium et 2.58 g (7.9 mmole) de chlorure de tributyl étain.



Le produit désiré est isolé sous forme d'une huile orangée avec un rendement de 79%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : huile orange

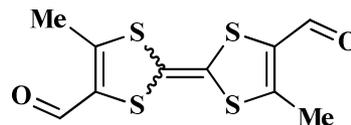
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**4,4'(5')- Bisformyl- 3,7-diméthyltétrathiafulvalène 3**

*Mode opératoire :*

Le diméthyltétrathiafulvalène **4** (1 g, 4.31 mmol, 1 éq) est dissous dans 70 mL de THF séché sur sodium. Sous azote, à  $-80^\circ\text{C}$ , 8.62 mL (17.24 mmol, 4 éq) de LDA 2M (dans hexane) sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité à  $-80^\circ\text{C}$  pendant 40 min (apparition d'un précipité jaune). on laisse sous agitation à  $-80^\circ\text{C}$  pendant 2h.



On additionne par la suite 1,33 mL (17,24 mmol, 4 éq) de DMF et on laisse sous agitation à  $-80^\circ\text{C}$  pendant 2h, après retour à température ambiante une hydrolyse du mélange est alors effectuée avec une solution d'HCl 2N. Le résidu obtenu est traité à l'eau et extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$  avant d'être concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographie sur une colonne de silice avec comme éluant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), et le composé **3** (isomère E/Z) est isolé sous forme d'une poudre cristalline rouge-grenat avec un rendement de 30%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline rouge-grenat

P fusion :  $> 260^\circ\text{C}$

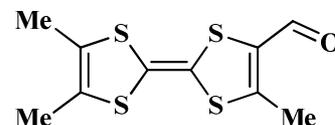
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$ , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**4-Formyl-3,6,7-Triméthyltétrathiafulvalène 4a**

*Mode opératoire :*

À une solution de TriMeTTF (580 mg, 2.2mmol), dans 50 mL de THF anhydre à  $-78^\circ\text{C}$  et sous une atmosphère d'azote, est ajoutée à l'aide d'une seringue une solution de diisopropylamide de lithium (LDA) 1.5-éq. (1.6M dans l'hexane).



Un précipité jaune épis de lithio TriMeTTF commence à former après 5min, l'agitation est poursuivie pendant 2h à  $-78^\circ\text{C}$ . À la suspension, on ajoute (1 mL, 8.13 mmol) du N-méthyl-N-phénylformamide. Le mélange réactionnel est agité à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 2h sous azote. Puis laissé remonter à température ambiante environ 12heures. On ajoute ensuite 100 mL d'eau puis 10 mL d'une solution d'HCl (2M). La solution devienne rouge foncé. La phase organique est séparée, la phase aqueuse est extraite avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 \* 100 mL). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau (2 \* 100 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrées sous vide. Une

chromatographie sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 4/1) permet d'isoler le composé désiré avec un rendement de 50%. Des traces de produit de départ ont été récupérées.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Cristaux violets

P fusion : 217-218°C

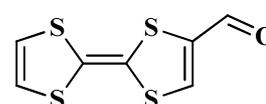
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$ , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.

#### **4-Formyltétrathiafulvalène 4b**

*Mode opératoire :*

Dans un schlenk, 1 g de tétrathiafulvalène (4.9 mmol) chauffé préalablement sous vide est dissous dans 100 mL d'éther diéthylique fraîchement distillé. Le milieu est refroidi à  $-78^\circ\text{C}$  et mis sous vide pendant 5 minutes. Sous pression d'azote, on ajoute goutte à goutte 1.2 équivalent de LDA 2M commerciale (2.9 mL – 5.88 mmol).



Après 30 minutes d'agitation à  $-78^\circ\text{C}$ , on ajoute à la suspension jaune obtenue 2 mL de N-méthylformanilide (2.18 g – 16 mmol – 3.3 éq.) et on maintient l'agitation pendant 40 minutes supplémentaires. Après retour à température ambiante, 100 mL d'éther diéthylique et 100 mL d'acide chlorhydrique 10 % sont ajoutés. Le milieu vire alors du jaune au rouge. Après lavage à l'acide chlorhydrique 10 % (3 x 100 mL) et à l'eau (3 x 100 mL), la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole / triéthylamine : 80/19/1), on isole 1.034 g de formyltétrathiafulvalène avec un rendement de 91%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Cristaux pourpre

P fusion : 110-111°C

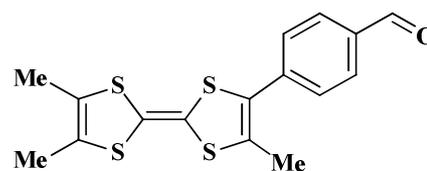
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$ , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.

#### **3,6,7-triméthyl-2-(4-benzaldehyde)tétrathiafulvalène 5b**

*Mode opératoire :*

199 mg (1.07 mmole) de 4-bromobenz-aldehyde et de 62 mg tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (15% mol.) sont placés dans 20 mL de toluène sec. Sous agitation, on dégaze le mélange pendant 15 min par un bullage d'argon. Une solution de 575 mg (1.07 mmole) de 3,6,7-triméthyltributylstannyltétrathiafulvalène **6c** dans 5 mL de toluène préalablement dégazé est ajoutée.



Le mélange est agité à reflux pendant 48h, la solution initialement orangée est devenue brune. Le solvant est ensuite concentré sous vide et le résidu est extrait au DCM, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée sous pression réduite. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice en éluant au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le produit désiré est isolé sous forme de poudre cristalline violette avec un rendement de 85%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline violette

P fusion : 149-150°C

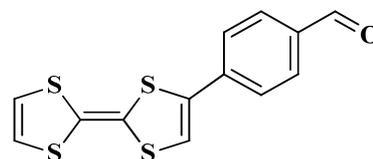
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H, IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-(4-benzaldehyde) tétrathiafulvalène 5a**

*Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour le composé **5b** réalisé avec 414 mg (0.84 mmole) de triméthylstannyltétrathiafulvalène **6b**, 155 mg (0.84 mmole) de 4-bromobenzaldehyde dans 30 mL de toluène anhydre et 49 mg (5%) de palladium de tetrakistriphenylphosphine.



Le produit désiré est isolé avec un rendement de 73% après une chromatographie sur silice en utilisant le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme éluant.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Aiguilles noires violettes

P fusion : 157-158°C

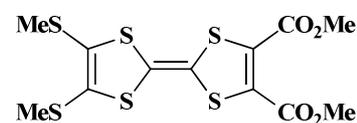
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H, IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7-di(méthylthio tétrathiafulvalène) 8a**

*Mode opératoire :*

Une solution de 200 mL de phosphite de triméthyle fraîchement distillé contenant 4,68 g de (20 mmol) de 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **9a** et 4,53g (20 mmol) de 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **9c** est chauffée à reflux sous atmosphère d'azote pendant 4h.



Après évaporation du phosphite de triméthyle, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 2/8). Le composé dissymétrique est alors isolé sous forme de cristaux violets avec un rendement de 56%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : cristaux violets

P fusion : 93-95°C

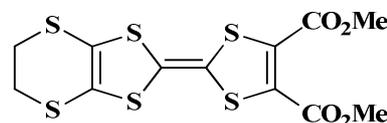
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7-(2thylénedithio) tétrathiafulvalène 8b**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **8a** à partir de 6,76 g (20 mmol) de 4,5-éthylénedithio-1,3-dithiole-2-thione **9b** et de 4,68 g (20 mmol) de 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **9c**.



Le produit dissymétrique est ainsi isolé avec un rendement de 59%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Cristaux pourpre

P fusion : 117-119°C

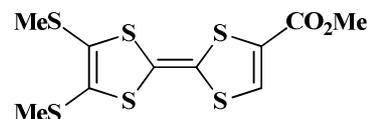
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-Méthoxyoxycarbonyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène 7a**

*Mode opératoire :*

Un mélange de 1,87 g (4,53 mmol) de TTF diester **8a** et de 7,07 g (81,4 mmol- 18éq) de LiBr dans 49 mL de DMF est chauffé 2h à 120°C. Le bain d'huile est alors retiré et après 10 min d'agitation 10 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl sont ajoutés.



Après extraction par 250 mL d'AcOEt, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NaCl (3x 100 mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée avant d'effectuer une chromatographie sur gel de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane :2/1). Le composé **7a** est ainsi isolé sous forme d'une huile rouge avant d'être cristallisé pour donner une poudre rouge (Rdt :89%).

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Poudre rouge

P fusion : 90-92°C

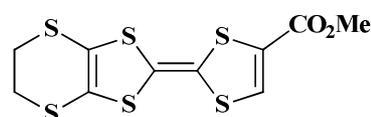
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-Méthoxyoxycarbonyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène 7b**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **7a**, réalisé à partir de 2.87 g (4.53 mmole) de **8b** et 10.82 g (18 éq.) de LiBr dans 80 mL de DMF.



Le composé **7b** est isolé sous forme d'une poudre rouge foncée (Rdt = 65%).

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Poudre rouge

P fusion : 90-92°C

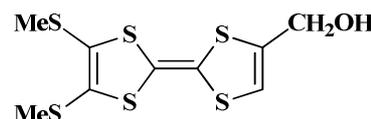
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-Hydroxyméthyl-6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène 7c**

*Mode opératoire :*

À une solution sous atmosphère d'azote de 1.92g (5.42mmol – 1 éq.) de TTF monoester **7a** dans 300 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , sont additionnés lentement 16.5 ml (16,29 mmol- 3 éq) de DIBAL-H (1M dans l'hexane).



Après 45 min d'agitation à une température toujours inférieur toujours à  $-78^\circ\text{C}$ , la réaction est hydrolysée par 2 mL d'un mélange HCl aq. (6N)/ MeOH (1/1). À température ambiante et après dilution par du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la solution organique est lavée par 30 mL d'une solution aqueuse de HCl (1N) et par la saumure (3x 50), séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir le TTF monoalcool **7c** désiré avec un rendement de 83%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Aiguilles orange

P fusion : 112-113°C

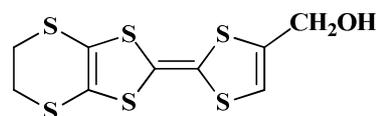
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-Hydroxyméthyl-6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène 7d**

*Mode opératoire :*

Même mode opératoire que pour le composé **7c** réalisé avec 1g (2.8 mmole) de TTF **7b** avec 4,65 ml (8.4 mmole, 3 éq.) de DIBAL-H (1 M dans l'hexane). Après 45 min d'agitation à une température toujours inférieur toujours à  $-78^\circ\text{C}$ , la réaction est hydrolysée par 4 ml d'un mélange HCl aq. (6N)/ MeOH (1/1).



À température ambiante et après dilution par du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la solution organique est lavé par 30 ml d'une solution aqueuse de HCl (1N) et par la saumure (3x 50), séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  : 9/1) pour fournir le TTF monoalcool **7d** désiré sous forme de poudre rouge avec un rendement de 68%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre rouge

P fusion : 166-167°C

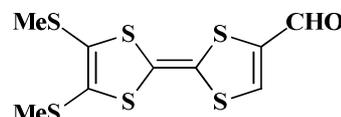
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-Formyl-6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène 4c**

*Mode opératoire :*

À une solution de 1 g (3.07 mmol) de **7c** dans 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre, sont additionnés sous atmosphère d'azote, 4.64 g (55.28 mmol- 18 éq) de Magtreive.



Le mélange est alors porté à reflux pendant 1h30. On laisse revenir à température ambiante avant d'éliminer le Magtreive par filtration sur fritté et le lavé abondamment avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , le filtrat recueilli est concentré sous vide, puis chromatographié sur gel de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane) pour donner 0.235 g (Rdt : 85%) de TTF aldéhyde **4c**.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : cristaux noirs

P fusion : 143-144°C

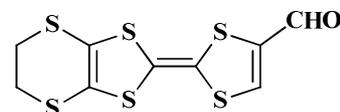
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**2-Formyl-6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène 4d**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **4c**, réalisé à partir de 0,6 g (1,54 mmole) de **7d** et 2,87 g (18 éq.) de Magtreive dans 18 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Le TTF aldéhyde **4d** est isolé sous forme d'une huile foncée (Rdt = 65%) avant d'être cristallisé pour donner des cristaux aubergine.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : cristaux aubergine

P fusion : 191-192°C

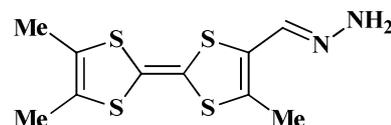
*Données spectrales :*

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et SM sont en accord avec les données de la littérature.

**4- hydrazono -4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène 13a**

*Mode opératoire :*

À une solution de 0.55 g (2mmol) de 4-Formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène **4a** dans 50 mL d'acétonitrile, anhydre, on rajoute sous atmosphère d'azote, 0.64g (20mmol, 10éq.) d'hydrazine bihydraté.



Après 3h d'agitation, le solvant est évaporé et le solide résiduel est repris au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée par MgSO<sub>4</sub>, puis concentrée au rotavapor. Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre marron jaune avec un rendement de 52%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron jaune

P fusion : 214-215°C

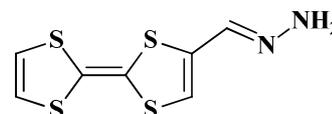
*Données spectrales :*

Les analyses RMN <sup>1</sup>H et SM sont en accord avec les données de la littérature.

#### **4- hydrazono tétrathiafulvalène 13b**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **13a** à partir de 100 mg (4.3 mmol) de 4-Formyl-TTF et de (10 éq.) d'hydrazine bihydraté.



Le produit désiré est obtenu sous forme d'une huile jaune qui est directement engagée pour l'étape suivante, avec un rendement de 40%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : huile jaune

*Données spectrales :*

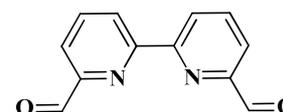
La forte dégradation du produit a empêché toute analyse

**MS (MALDI-TOF) m/z:** 246.3 (M+).

#### **6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine 16a**

*Mode opératoire :*

Un mélange de 6,6' -diméthyl-2,2' -bipyridine (1,54 g, 8,38 mmol) et de dioxyde de sélénium (4.65 g, 41.9 mmol) dans l'acide acétique glacial (150 mL) est chauffé à reflux pendant 24 heures.



Le mélange est filtré à chaud sur célite puis lavé abondamment avec l'acide acétique chaud. Le solvant est évaporé sous pression réduite, le solide blanc est recueilli, lavé avec de l'eau puis l'éthanol et séché sous vide avec du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **16a** est obtenu sous forme d'un solide blanc (0.65g, 36%).

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : solide blanc

P fusion : 236-237°C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz) :** δ = 10.14 (s, 2H, CHO), 8.83 – 8.78 (m, 2H, 3-Py), 8.30 (t, J = 7.7 Hz, 2H, 4-Py), 8.08 (d, J = 7.6 Hz, 2H, 5-Py).

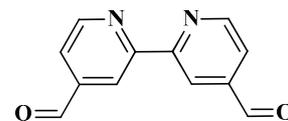
**ESI-MS m/z :** 212 [M]<sup>+</sup>

### 4,4'-diformyl-2,2'-bipyridine 16b

#### Mode opératoire :

Mode opératoire identique à celui du composé **16a** à partir de 0.5 g (2.7 mmol) de 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine et de (2.4 g, 13.5mmol) de dioxyde de sélénium dans 100 mL d'acide acétique glacial.

Le 4,4'-diformyl-2,2'-bipyridine **16b** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 45%.



#### Caractéristiques physico-chimiques :

Aspect : poudre blanche

P fusion : 236-237°C

#### Données spectrales :

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)** : δ = 10.19 (s, 1H, CHO), 8.83 (d, J = 6.7 Hz, 1H, 5Py), 8.12 – 7.97 (m, 4H, 3,4-Py).

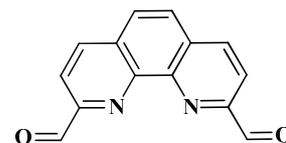
**ESI-MS m/z** : 212 [M]<sup>+</sup>

### 2,9-Carboxhaldehyde-1,10-phénanthroline 13b

#### Mode opératoire :

Un mélange de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (4 g, 18,41 mmol) et de dioxyde de sélénium (10 g; 89,36 mmol) dans du dioxane /eau 4% (200 mL) est chauffé sous reflux pendant deux heures.

Après filtration à chaud sur célite, le produit est mis à cristalliser à froid. Après filtration, on obtient **13b** sous forme des aiguilles beiges avec un rendement de 74 %.



#### Caractéristiques physico-chimiques :

Aspect : Aiguilles beiges

P fusion : 236-237°C

#### Données spectrales :

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz)**: δ = 10.30 (s, 2H, CHO), 8.77 (d, 2H, J=8.7, 4,7-phenH), 8.30 (d, 2H, J= 8.5, 3,8-phenH), 8.26 (s, 2H, 5,6-phenH).

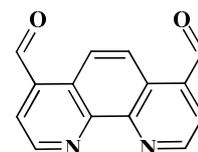
**ESI-MS m/z**: 236.0 ([M + H]<sup>+</sup>).

### 4,7-Carboxhaldehyde-1,10-phénanthroline 13c

#### Mode opératoire :

Mode opératoire identique à celui du composé **13b** à partir de (4 g, 18,41 mmol) de 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline et de dioxyde de sélénium (10 g, 89,36 mmol).

Après recristallisation, le composé **13c** est isolé sous forme d'une poudre cristalline jaune avec un rendement de 88%.



*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline jaune

P fusion : 160-161°C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** δ = 10.65 (s, 2H, CHO), 9.54 (d, 2H, 3.8-phenH), 9.23 (s, 2H, 5.6-phenH), 8.10 (d, 2H, 2.9-phenH).

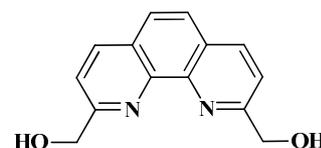
**ESI-MS m/z:** 236.0 ([M]<sup>+</sup>).

**2,9-Bis(hydroxyméthyl)-1,10-phenanthroline 13b'**

*Mode opératoire :*

Une solution de 6 (3,22 g, 14,82 mmol) et de borohydrure de sodium (0,64 g, 16,91 mmol) dans 300 mL d'éthanol absolu, est chauffée sous reflux pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est concentré, et le résidu est cristallisé dans l'eau à froid.

Après filtration et lavage avec l'eau le produit est séché par un mélange (toluène / éthanol). Le produit **13b'** est obtenu avec un rendement de 17 % sous forme d'un solide jaune orange.



*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Solide jaune orange

P fusion : 184-185°C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):** δ = 8.46 (d, 2H, J=8.6, 4,7-phenH), 7.91 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.85 (d, 2H, J=8.1, 3,8-phenH), 4.86 (s, 4H, 2,9-phenCH<sub>2</sub>).

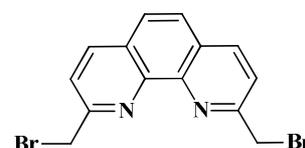
**EI MS m/z:** 240 ([M]<sup>+</sup>).

**2,9-bis(bromométhyl)-1,10-phenanthroline 13c'**

*Mode opératoire :*

Une solution de **13b'** (24 mg, 0,1 mmol) et d'acide bromhydrique (15 mL, 47%) est chauffée au reflux pendant une heure, puis refroidie à l'aide d'un bain de glace et traitée avec du carbonate de sodium solide jusqu'à pH=10.

Le mélange est extraite avec du dichlorométhane, puis lavée à l'eau (2 x 200 mL). Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, filtration et évaporation sous pression réduite, le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / acétate d'éthyle 5: 1). On isole le composé **13c'** sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 25 %.



*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : Solide jaune

P fusion : 105-106°C

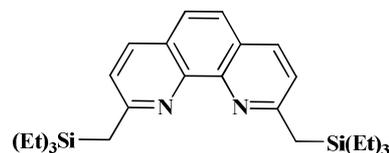
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) :** δ = 8.29 (d, J = 8,5 Hz, 2 H, 4,7-phenH), 7.92 (s, 2 H, 5,6-phenH), 7.82 (d, J = 8,5 Hz, 2 H, 3,8-phenH), 4.97 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>).

### **2,9-Bis[(triéthylsilyl)méthyl]-1,10-phénanthroline 13d**

*Mode opératoire :*

Une solution de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (1,04 g, 5,0 mmol) dans du 30 de THF anhydre est refroidie à 0 ° C sous azote. Une solution de LDA 2M (2.9 mL – 5.88 mmol) est additionnée rapidement, le mélange est agité 15 min d'agitation à 0°C puis une heure à température ambiante.



1,72 mL (10,2 mmol) de chlorotriéthylsilane est ajoutés, le mélange est agité à température ambiante 30 min pendant supplémentaire.

La réaction est ensuite quenchée par addition d'eau (20 ml), la phase organique est récupérée et le reste de produit est extrait avec le THF. Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et le solvant évaporé. L'huile obtenue est ensuite chromatographiée sur gel de silice (éluant : hexane / acétate d'éthyle / triéthylamine, 100: 10: 1) pour donner 1,87 g de **13d** (Huile jaune) avec un rendement de 88%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : huile jaune

*Données spectrales :*

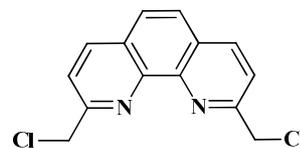
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :** δ = 7.99 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.59 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.28 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 3,8-phenH), 2.77 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, J = 8.2 Hz, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.61 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**MS (EI) :** m/z (%) = 436 (38) [M<sup>+</sup>], 407 (100) [M<sup>+</sup> – Et]

### **2,9-bis(chlorométhyl)-1,10-phénanthroline 13d'**

*Mode opératoire :*

Une solution de 2,9-bis [(triéthylsilyl) méthyl] -1,10-phénanthroline (4,3 mmol, 1,87 g) et hexachloéthane (8,6 mmol, 2,03 g) dans 150 ml de DMF anhydre est agitée sous courant d'azote et à température ambiante pendant 6 heures.



Le mélange réactionnel est ensuite versé dans un mélange de EtOAc / eau (200 ml chacun), la phase organique est récupérée et la phase aqueuse est extraite trois fois avec 100 ml d'EtOAc. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de sodium et concentrées au rotavapor. Le solide obtenu est purifié par lavage avec du toluène froid pour donner un solide blanc avec un rendement de 88%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : solide blanc

P fusion : 196-198°C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ = 8.31 (d, 2H, 8.6, 4,7-phenH), 7.94 (d, 2H, J = 8.6, 3,8-phenH), 7.82 (s, 2H, 5,6-phenH), 4.96 (s, 4H, 2,9-phenCH<sub>2</sub>).

**MS (MALDI-TOF) (m/z) :** 276.8 [M<sup>+</sup>].

### 2,9-Diméthylènehydrazine-1,10-phénanthroline

#### Mode opératoire :

Adaptant d'une procédure de la littérature, le 2,9-dicarbaldéhyde-1,10-phénanthroline (1 mmol, 236 mg) est dissout dans 30 mL d'éthanol anhydre puis (80%, 0.5mL) d'hydrazine hydraté dans 30 mL d'éthanol est introduit. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 8 h, un précipité jaune clair apparaît dans le mélange.

Après retour à température ambiante, le précipité obtenu est ensuite filtré, rincée soigneusement par du l'éther diéthylique et séché sous vide. Le produit désiré est obtenu sous forme d'un solide orangé avec un rendement de 70%.

#### Caractéristiques physico-chimiques :

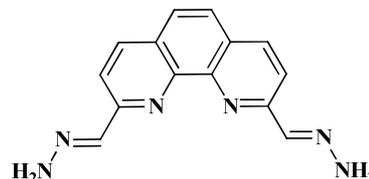
Aspect : solide orange

P fusion : >280°C

#### Données spectrales :

**RMN<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz)** δ = 9.52 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 8.49 (d, 2H, J = 8.6, 4,7-phenH), 8.02 (d, 2H, J = 8.6, 3,8-phenH), 7.67(s, 2H, 5,6-phenH), 7.53 (s, 2H, CH).

**ESI-MS (m/z):** 263.3 (M-H)<sup>-</sup>



### 2,6-Bis((E)-hydrazonométhyl)pyridine

#### Mode opératoire :

Le 2,6- dicarbaldéhyde pyridine (1.000 g, 7.40 mmol) est dissout dans 20ml d'éthanol anhydre à chaud, puis (0.75 mL, 15.54 mmol, 2.1 equiv) d'hydrazine hydraté dans 5mL d'éthanol est introduit goutte à goutte.

Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 3 h puis refroidi à l'aide d'un bain de glace, un précipité clair apparaît dans le mélange. Le précipité est ensuite filtré, lavé avec de l'éthanol anhydre (7 ml) et de l'éther diéthylique (10 ml) pour donner 0.95 g d'une poudre beige, soit un rendement de 79%.

#### Caractéristiques physico-chimiques :

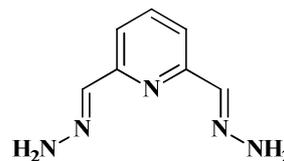
Aspect : poudre beige

P fusion : 186-188°C

#### Données spectrales :

**RMN<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) :** δ = 7.67 (2H, s, CH), 7.61 (1H, t, J = 8.00, 4-py), 7.49 (2H, d, J = 8.0, 3-py), 7.19 (4H, s, NH<sub>2</sub>)

**ESI-MS (m/z) :** 164.10 [M+ H]<sup>+</sup>.



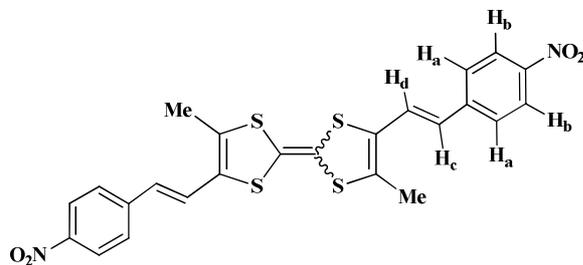
## II. Synthèse des molécules cibles

### 4,4'(5')- [Bis[2 - (4-nitrobenzène)éthényl] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène **I<sub>A</sub>**

#### Mode opératoire :

À une suspension de chlorure de (4-Nitrobenzyl) triphenylphosphonium **a** (239 mg, 0.5 mmol) dans 100 mL d'acétonitrile anhydre sous atmosphère inerte, est introduite goutte à goutte (7mmol, 20éq) de triéthylamine fraîchement distillée. Après 15 min d'agitation, 100 mg (0,35 mmol, 1éq) de 4,4'(5')-bisformyl-3,7-diméthyltétrathiafulvalène **3** sont ajoutés et le mélange porté à reflux pendant 24 heures.

Après retour à température ambiante et concentration sous pression réduite le résidu est purifié par chromatographie flash sur gel de silice en éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Une poudre cristalline aubergine du composé **I<sub>A</sub>** est isolée avec un rendement de 63%.



#### Caractéristiques physico-chimiques :

Aspect : poudre cristalline aubergine

P fusion : 200-220 °C

#### Données spectrales :

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)** : δ = 8.14 (d, 4H, J = 8.8 Hz Ar-H<sub>b</sub>), 7.56 (d, 4H, J = 8.8 Hz, Ar-H<sub>a</sub>), 7.29 (d, 2H, J= 15.4 Hz, CH =CH<sub>c</sub>), 6.86 (d, 2H, J= 15.4 Hz, CH<sub>d</sub> = CH), 2.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**IR** ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3080, 2919, 1611, 1585, 1508, 1436, 1376, 1300, 856, 639.

**MS (FAB<sup>+</sup>)** m/z = 526.2 calculée pour C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, trouvée : 526.67 (M<sup>+</sup>).

**HRMS (M)**: calculée pour C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: 526.0144, trouvée 526.0147.

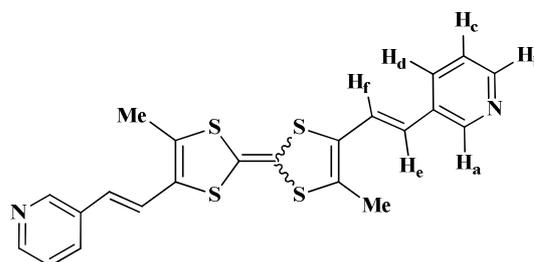
**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 604, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1040

### 4,4'(5')- [Bis(3-pyridineméthényl)] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène **I<sub>B</sub>**

#### Mode opératoire :

Mode opératoire identique à celui du composé **I<sub>A</sub>** à partir de chlorure de (3-pyridylmethyl) triphenylphosphonium **b** (680 mg, 1.74 mmol) et de 4,4'(5')-bisformyl-3,7-diméthyltétrathiafulvalène **3** (100 mg, 0.35 mmol).

Le composé **I<sub>B</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 52%.



#### Caractéristiques physico-chimiques :

Aspect : poudre marron

P fusion : 255-270 °C

#### Données spectrales :

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)** : δ = 8.63 (d, 2H, H<sub>a</sub>-Py), 8.47 (dd, 2H, H<sub>b</sub>-Py), 7.7 (t, 2H, J = 8.4 Hz, H<sub>c</sub>-Py), 7.4 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>d</sub>-Py), 7.31 (d, 2H, J = 15,2 Hz, CH = CH<sub>e</sub>), 6.89 (d, 2H, J = 15,2 Hz, CH = CH<sub>f</sub>), 2.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**IR ν<sub>max</sub>**/ (cm<sup>-1</sup>): 3075, 2921, 1617, 1548, 1465, 1436, 1368, 677

**MS (FAB<sup>+</sup>)** m/z = 438.3 calculée pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, trouvée : 438.6 (M<sup>+</sup>)

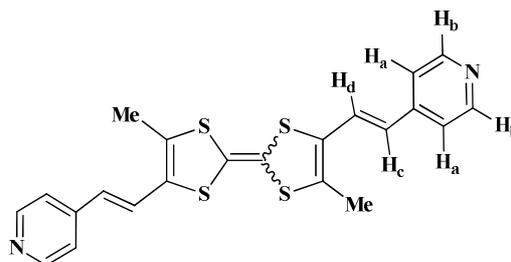
**HRMS (M)** : calculée pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : 438.0348, trouvée : 438.0349.

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 492, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1021

#### **4, 4'(5')- [Bis-(4-pyridineméthényl)] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène Ic**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **IA** à partir de chlorure de (4-pyridylmethyl) triphenylphosphonium **c** (680 mg, 1.74 mmol) et de 4,4'(5')-bisformyl-3,7-diméthyltétrathiafulvalène **3** (100 mg, 0.35 mmol).



Le composé **Ic** précipite dans le milieu réactionnel, après filtration et séchage, une poudre aubergine noire est obtenue avec un rendement de 29%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre aubergine noire

P fusion : 200-220 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)** : δ = 8.57 (d, 4H, J = 4.81 Hz, H<sub>a</sub>-Py), 7.29 (d, 4H, J = 4.81 Hz, H<sub>b</sub>-Py), 7.12 (d, 2H, J = 15.7 Hz, CH = CH<sub>c</sub>), 6.5 (d, 2H, J = 15.7 Hz, CH = CH<sub>d</sub>), 2.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**IR ν<sub>max</sub>**/ (cm<sup>-1</sup>): 3075, 2961, 1594, 1560, 1493, 1436, 1377, 600.

**SM (FAB<sup>+</sup>)** m/z = 438.3 calculée pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, trouvée : 438.6 (M<sup>+</sup>).

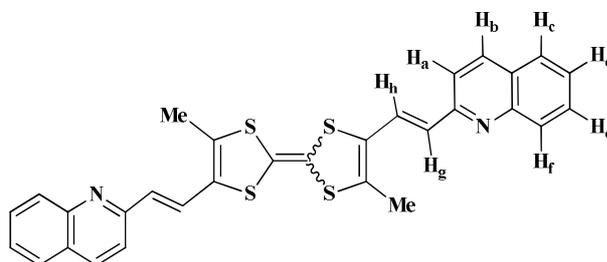
**HRMS (M)** : calculée pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : 438.0348, trouvée : 438.0349.

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 583, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1049

#### **4,4'(5')- [Bis(2-quinolylméthényl)] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène Id**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **IA** à partir de chlorure de (2-quinolylmethyl) triphenylphosphonium **d** (770 mg, 1.74 mmol) et de 4,4'(5')-bisformyl-3,7-diméthyltétrathiafulvalène **3** (100 mg, 0.35 mmol).



Le composé **Id** est obtenu sous forme d'une poudre aubergine avec un rendement de 45%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre aubergine

P fusion : 269-270 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)** : δ = 7.83 (d, 2H, J= 8,6 Hz, H<sub>a</sub>-Py), 7.76 (d, 2H, J= 8,6 Hz, H<sub>b</sub>-Py), 7.6 -7.4 (m, 4H, H<sub>c-f</sub>-Ar), 7.10 (d, 2H, J= 15.3 Hz, CH = CH<sub>g</sub>), 6.62 (d, 2H, J= 15,3 Hz, CH = CH<sub>h</sub>), 2.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**IR ν<sub>max</sub>** / (cm<sup>-1</sup>): 3080, 2917, 1588, 1547, 1483, 1437, 1483, 1374, 635.

**MS (FAB<sup>+</sup>)** m/z = 538.1 calculée pour C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, trouvée : 538.76 (M<sup>+</sup>).

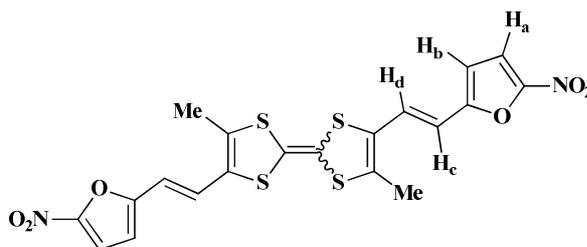
**HRMS (M)** : calculée pour C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : 538.06, trouvée : 538.067.

Voltammétrie cyclique (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 492, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1132

### 4,4'(5')- [Bis[2-nitrofuranyl] 3,7-dimethyltetrathiafulvalene **IE**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **IA** à partir de bromure de (5-nitro-2-furyl)méthyl-triphenyl-phosphonium **e** (239 mg, 0.5 mmol) et de 4,4'(5')-bisformyl-3,7-dimethyltetrathiafulvalene **3** (100 mg, 0.35 mmol).



Le composé **IE** précipite dans le milieu réactionnel, après filtration et séchage, une poudre cristalline noire est obtenue avec un rendement de 35%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline noire

P fusion : 200-220 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)** : δ = 8.25 (d, 2H, J= 3.8 Hz, H<sub>a</sub>-furyl), 7.38 (d, 2H, J= 3.8 Hz, H<sub>a</sub>-furyl), 7.21 (d, 2H, J= 15.4, CH = CH<sub>c</sub>), 6.65 (d, 2H, J= 15.4, CH = CH<sub>d</sub>), 2.2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**IR ν<sub>max</sub>** / (cm<sup>-1</sup>): 3080, 2928, 1611, 1534, 1503, 1436, 1378, 1342, 1247, 728, 604.

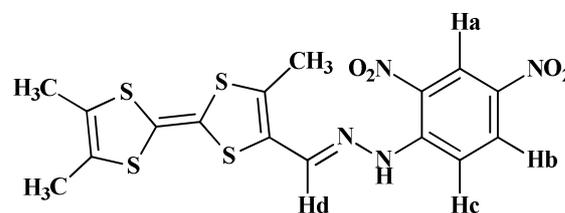
**MS (FAB<sup>+</sup>)** m/z = 526.4 calculée pour C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, trouvée : 526.7 (M<sup>+</sup>).

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 500, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1095

### 2-(2, 4-dinitrophénylhydrazo)-3,6,7-triméthyltétrathiafulvalène **IIA**

*Mode opératoire :*

À une suspension de 4-formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène **4a** (200 mg, 0.73 mmol) dans 100 mL d'éthanol anhydre sous atmosphère inerte, est introduite goutte à goutte (147 mg, 1.05 éq) de 2,4-dinitrophénylhydrazine dans 10 mL d'éthanol.



Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures, l'avancement de la réaction est suivi par CCM avec une élution à DCM/éther de pétrole. Après retour à température ambiante, le précipité formé est recueilli par filtration, lavé soigneusement avec du l'éthanol puis séché sous vide pour donner le produit désiré sous forme d'un solide foncé avec un rendement de 92%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline noire

P fusion: 303-304 °C

TLC:  $R_f = 0.85$  (DCM/EP)(4:1)

*Données spectrales:*

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 300 MHz):**  $\delta = 11.73$  (s, 1H, NH), 8.88 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, Ar- $H_a$ ), 8.47 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H, Ar- $H_b$ ), 7.81 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H, Ar- $H_c$ ), 7.02 (s, 1H,  $\text{CH}_d=\text{C}$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**MALDI-TOF MS** calculée :  $m/z = 454.5$ . Trouvée :  $m/z = 454.1$   $[\text{M}]^+$ .

**HRMS (M):** calculée pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$ : 453.9910, trouvée: 453.9885

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3276, 1613, 1590, 1319, and 1133.

**Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$  : % calculé : C 42.28, H 3.10, N 12.33, S 28.22, O 14.08. % trouvé : C 42.02, H 3.04, N 11.88, S 28.74, O 13.74.

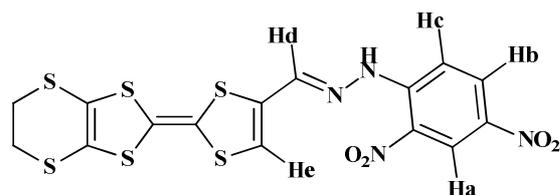
**UV-visible** (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) : 378, 514

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E^1_{\text{ox}} = 703$ ,  $E^2_{\text{ox}} = 1021$

### 2-(2, 4-dinitrophénylhydrazo)- 6,7-(éthylènedithio) tétrathiafulvalène **II<sub>B</sub>**

*Mode opératoire :*

La réaction de condensation est réalisée suivant la même procédure que **II<sub>A</sub>** à partir de 2-formyl-6,7-(éthylènedithio)tétrathiafulvalène **4d** (100 mg, 0.31 mmol) et (64 mg, 1.05 éq) de 2,4-dinitrophénylhydrazine.



Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre cristalline aubergine avec un rendement de 77%. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit **II<sub>B</sub>** dissout dans THF.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline aubergine

P fusion : 265-266 °C

TLC :  $R_f = 0.75$  (DCM/EP)(4:1)

*Données spectrales :*

**RMN  $^1\text{H}$  (THF, 300 MHz):**  $\delta = 9.67$  (s, 1H, NH), 7.15 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H, Ar- $H_a$ ), 6.54 (dd,  $J = 9.5, 2.6$  Hz, 1H, Ar- $H_b$ ), 6.46 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H, Ar- $H_c$ ), 6.10 (s, 1H,  $\text{CH}_d=\text{C}$ ), 5.32 (s, 1H,  $\text{CH}_e=\text{C}$ ), 1.51 (s, 4H,  $\text{SCH}_2$ ).

**MALDI-TOF MS** : calculée :  $m/z = 502.65$ , trouvée :  $m/z = 502.1$   $[\text{M}]^+$ .

**HRMS (M):** calculée pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6$ : 501.9026, trouvée: 501.9023

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3276, 1612, 1598, 1369, and 1133.

**Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$  : % calculé : C 35.85, H 2.01, N 11.15, S 38.27.

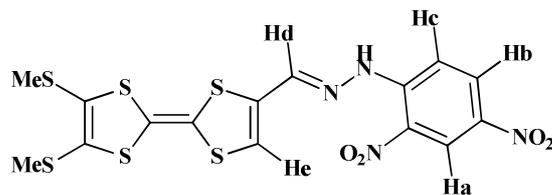
% trouvé : C 35.21, H 1.99, N 10.99, S 38.56.

**UV-visible** (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) : 374, 471

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E^1_{\text{ox}} = 784$ ,  $E^2_{\text{ox}} = 1022$

**2-(2, 4-dinitrophénylhydrazo)- 6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène IIc***Mode opératoire :*

La réaction de condensation est réalisée suivant la même procédure que **IIA** à partir de 2-formyl-6,7-(diméthythio)tétrathiafulvalène **4c** (100 mg, 0.30 mmol) et (63 mg, 1.05 éq) de 2,4-dinitrophénylhydrazine.



Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre cristalline aubergine avec un rendement de 83%. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit **IIc** dissout dans l'acétate d'éthyle.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline noire

P fusion: 294-295 °C

TLC:  $R_f = 0.80$  (DCM/EP) (4:1)

*Données spectrales:*

**RMN  $^1\text{H}$  (THF, 300 MHz):**  $\delta = 11.70$  (s, 1H, NH), 8.90 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H, Ar-H<sub>a</sub>), 8.29 (dd,  $J = 9.5, 2.6$  Hz, 1H, Ar-H<sub>b</sub>), 8.21 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H, Ar-H<sub>c</sub>), 7.84 (s, 1H, CH<sub>d</sub>=), 7.07 (s, 1H, CH<sub>e</sub>=C), 3.52 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>).

**MALDI-TOF MS :** calculée :  $m/z = 504.6$ , trouvée :  $m/z = 504.2$  [M]<sup>+</sup>.

**HRMS (M):** calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>: 503.9182, trouvée: 503.9180

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3282, 1693, 1650, 1316 et 1130.

**Analyse élémentaire** pour C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub> : % calculé : C 35.70, H 2.40, N 11.10, S 38.12.

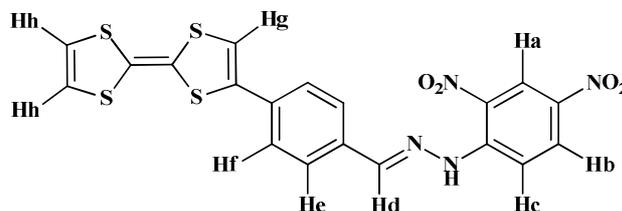
% trouvé : C 35.40, H 2.40, N 11.05, S 38.42.

**UV-visible** (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) : 371, 479

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E^1_{\text{ox}} = 806$ ,  $E^2_{\text{ox}} = 1022$

**2-(1-benzylidene-2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazo)tétrathiafulvalène IIp***Mode opératoire :*

La réaction de condensation est réalisée suivant la même procédure que **IIA** à partir de 2-(4-benzaldehyde) tétrathiafulvalène **5a** (50 mg, 0.16 mmol) et (33,7 mg, 1.05 éq) de 2,4-dinitrophénylhydrazine.



Le produit désiré **IIp** est obtenu sous forme d'une poudre marron foncé avec un rendement de 79%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron foncé

P fusion: 293-294 °C

TLC:  $R_f = 0.69$  (DCM/EP)(4:1)

*Données spectrales:*

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz):**  $\delta$  = 11.70 (s, 1H, NH), 8.87 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, Ar-H<sub>a</sub>), 8.69 (s, 1H, CH<sub>d</sub>=), 8.39 (dd,  $J$  = 9.6, 2.7 Hz, 1H, Ar-H<sub>b</sub>), 8.12 (d,  $J$  = 9.6 Hz, 2H, Ar-H<sub>c</sub>), 7.82 (d,  $J$  = 8.41 Hz, 2H, Ar-H<sub>f</sub>), 7.57 (d,  $J$  = 8.36 Hz, 2H, Ar-H<sub>e</sub>), 7.44 (s, 1H, CH<sub>g</sub>=C), 6.76 (s, 2H, CH<sub>h</sub>=C).

**MALDI-TOF MS :** calculée :  $m/z$  = 487.97, trouvée :  $m/z$  = 488.10 [M]<sup>+</sup>.

**HRMS (M):** calculée pour C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: 487.9741, trouvée: 487.9740

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 3279, 1649, 1613, 1330 et 1135.

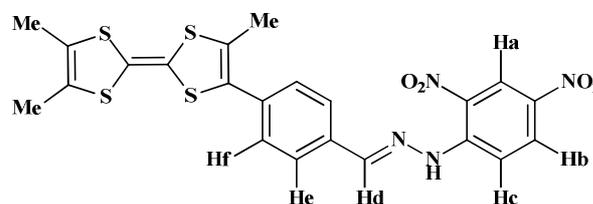
**UV-visible (THF)  $\lambda_{\max}$  (nm) :** 388

**Voltammétrie cyclique (mV)  $E^1_{\text{ox}}$  = 663,  $E^2_{\text{ox}}$  = 964**

### **3,6,7-triméthyl -2-(1-benzylidene-2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazo)tétrathiafulvalène II<sub>E</sub>**

*Mode opératoire :*

La réaction de condensation est réalisée suivant la même procédure que II<sub>A</sub> à partir de 3,6,7-triméthyl-(4-benzaldehyde) tétrathiafulvalène **5b** (100 mg, 0.28 mmol) et (58.5 mg, 1.05 éq) de 2,4-dinitrophenylhydrazine.



Le produit désiré II<sub>E</sub> est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 81%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre noire

P fusion: 282-283 °C

TLC : R<sub>f</sub> = 0.87 (DCM/EP)(4:1)

*Données spectrales:*

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz):**  $\delta$  = 11.28 (s, 1H, NH), 8.93 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, Ar-H<sub>a</sub>), 8.35 (d,  $J$  = 9.8 Hz, 1H, Ar-H<sub>b</sub>), 8.08 (d,  $J$  = 9.6 Hz, 1H, Ar-H<sub>c</sub>), 8.35 (s, 1H, CH<sub>d</sub>=C), 7.75 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, Ar-H<sub>e</sub>), 7.39 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, Ar-H<sub>f</sub>), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**MALDI-TOF MS** calculée :  $m/z$  = 530.02, trouvée :  $m/z$  = 530.30 [M]<sup>+</sup>.

**HRMS (M):** calculée pour C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: 530.0210, trouvée: 530.0214

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 3276, 1613, 1580, 1325 et 1186.

**Analyse élémentaire** pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> : % calculé : C 49.79, H 3.42, N 10.56, S 24.17, O 12.06.

% trouvé : C 49.02, H 3.35, N 10.16, S 24.13, O 11.47.

**UV-visible (THF)  $\lambda_{\max}$  (nm) :** 382

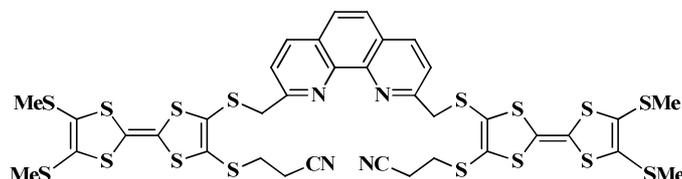
**Voltammétrie cyclique (mV)  $E^1_{\text{ox}}$  = 610,  $E^2_{\text{ox}}$  = 897**

**Procédure générale de la déprotection /alkylation pour la synthèse de Bis-TTF****Voie A :**

Sous atmosphère inerte, le TTF doublement protégé par le groupement cyanoéthylthio (1 équiv.) est solubilisé dans le DMF anhydre puis une solution de CsOH.H<sub>2</sub>O (1,05 équiv.) dans du méthanol sec est ajoutée goutte à goutte sur une période de 20min. Après 15 min d'agitation supplémentaire, (0.5 équiv.) de 2,9-bis (halogénométhyl) -1,10-phénanthroline est additionné. Après avoir maintenu la solution sous agitation à température ambiante pendant la nuit, de l'eau est ajoutée et le milieu est extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et évaporées sous pression réduite, ce qui conduit à l'obtention d'un solide foncé. Le brut réactionnel est soit purifié par chromatographie flash sur gel de silice (dichlorométhane), soit par recristallisation dans un mélange DCM/Hexane pour donner le Bis-TTF désiré.

**Voie B :**

Sous atmosphère inerte, une suspension du TTF protégé par le groupement cyanoéthylthio (1 équiv.) dans l'éthanol est ajoutée goutte à goutte une solution d'éthylate de sodium (10 équiv.), la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après avoir maintenu la solution sous agitation sept heures, (0.5 équiv.) de 2,9-bis (halogénométhyl) -1,10-phénanthroline est additionné. L'ensemble est agité une nuit à température ambiante, un solide jaune précipite. Le solide est ensuite recueilli par filtration, lavé avec du méthanol et séché sous vide pour donner le Bis-TTF souhaité.

**2,9-bis[3(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(méthylthio) -2-méthylthio TTF]-1.10-phenantroline****III<sub>A</sub>****Mode opératoire :**

La réaction de déprotection-alkylation est réalisée suivant la voie A, à partir de 2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **10c** (200 mg, 0.429 mmol) et (72.10 mg, 1.05 équ) de CsOH.H<sub>2</sub>O et (59.06 mg, 0.214 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>A</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 32%.

**Caractéristiques physico-chimiques :**

Aspect : poudre marron

P fusion : 102-103 °C

**Données spectrales :**

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.91 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.82 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.06 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 2.74 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (m/z) :** m/z = 1030.5 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>S<sub>16</sub>

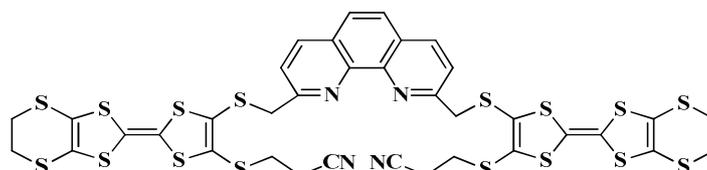
HRMS (M): calculée pour C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>S<sub>16</sub>: 1029.8821, trouvée: 1030.2323

Analyse élémentaire pour C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>S<sub>16</sub> : % calculé : C 41.91, H 2.93, % trouvé : C 41.23, H 2.88

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 647, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1007.

**2,9-bis[3(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(éthylèthio)-2-méthylthio TTF]-1,10-phenantroline**

**III<sub>B</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>A</sub>** à partir de 2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène **10d** (300 mg, 0.652 mmol) et (119 mg, 1.05 éq) de CsOH,H<sub>2</sub>O et (91 mg, 0.326 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>B</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre orangé avec un rendement de 26%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orangé

P fusion : 129-130 °C.

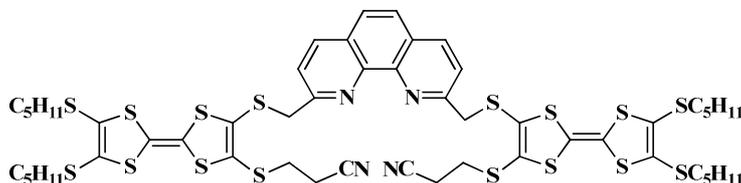
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.43 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.89 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.85 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.67 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.29 (t, J = 4.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 3.08 (t, J = 7.1 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.82 – 2.69 (m, 8H, SCH<sub>2</sub>).

**ESI-MS (m/z) :** m/z = 1026.77 [M+1] pour C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>16</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 734, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1066.

**2,9-bis[3(2-cyanoéthylthio)-6,7-bis(pentylsulfanyl) -2-méthylthio TTF]-1,10-phenantroline** **III<sub>C</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>A</sub>** à partir de 2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(pentylsulfanyl)tétrathiafulvalène 10e (300 mg, 0.541 mmol) et (95 mg, 1.05 éq) de CsOH,H<sub>2</sub>O et (74.6 mg, 0.270 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>C</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre orangé avec un rendement de 20%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orangé

P fusion : 122-123°C

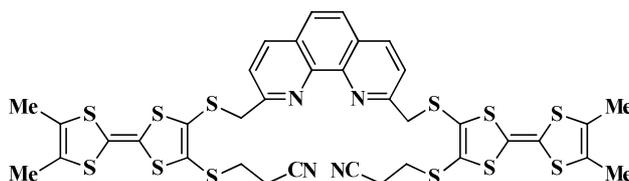
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.89 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.60 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.86 (t, 8H, *J* = 7,3 Hz, SCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,4 (m, 16H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>); 0,93 (t, 12H, *J* = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**ESI-MS (m/z) :** m/z = 1255 [M+1] pour C<sub>52</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>S<sub>16</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 597, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 997.

**2,9-bis[3(2-cyanoéthylthio)-6,7- diméthyl] -2-méthylthio TTF]-1,10-phenantroline III<sub>D</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>A</sub>** à partir de 2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6,7-diméthyltétrathiafulvalène **10b** ( 100mg, 0.248 mmol) et (43.7 mg, 1.05 éq) de CsOH,H<sub>2</sub>O et (34 mg, 0.124 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénantroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>D</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 12%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron

P fusion : 121-123 °C

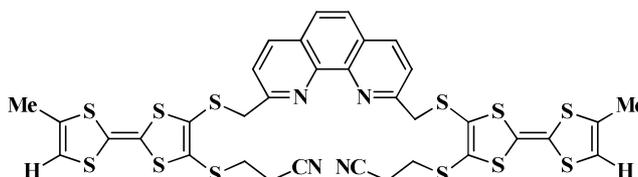
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.05 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.62 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.68 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.38 (t, *J* = 4.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 3.01 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.78 (s, 12H, CH<sub>3</sub> ).

**ESI-MS (m/z) :** m/z = 902 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>S<sub>12</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 553, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 938.

**2,9-bis[3(2-cyanoéthylthio)-6- méthyl] -2-méthylthio TTF]-1,10-phénantroline III<sub>E</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>A</sub>** à partir de 2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6-méthyltétrathiafulvalène **10a** (100mg, 0.257 mmol) et (45.3 mg, 1.05 éq) de CsOH,H<sub>2</sub>O et (35

mg, 0.128 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>E</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 24%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

P fusion : 168-169 °C

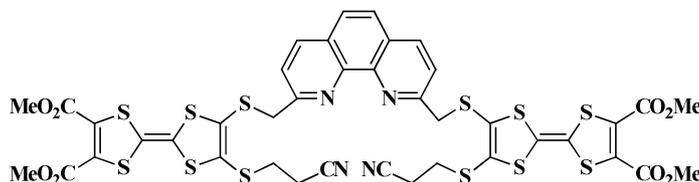
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.74 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.73 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.41 (t, *J* = 4.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 3.04 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.75 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**MS (MALDI-TOF):** m/z = 876 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>S<sub>12</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 569, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 944.

**2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7-bis(2-cyanoéthylthio) 2-méthylthioTTF]-1.10-phenanthroline III<sub>F</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>A</sub>** à partir de 2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7-bis(2-cyanoéthylthio) tétrathiafulvalène **10f** (200mg, 0.408 mmol) et (72 mg, 1.05 éq) de CsOH,H<sub>2</sub>O et (56 mg, 0.204 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>F</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 15%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre orange

P fusion : 177-178 °C

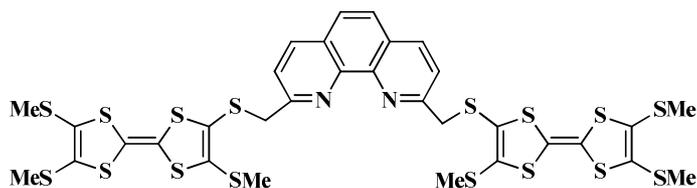
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.95 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.89 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 3.16 (t, *J* = 4.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CN), 2.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>),.

**MS (MALDI-TOF):** m/z = 1078 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>12</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 758, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1086.

**2,9-bis[3, 6, 7-triméthylthio -2-méthylthio TTF]-1.10-phenanthroline III<sub>G</sub>**



*Mode opératoire :*

La réaction de déprotection-alkylation est réalisée suivant la voie B, à partir de 2-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **11a** (300 mg, 0.700 mmol) et (7 mmol, 10 éq) d'éthylate de sodium (97 mg, 0.350 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>G</sub>** est obtenu sous forme des aiguilles rouge brique avec un rendement de 37%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : aiguilles rouge brique

P fusion : 107-108 °C

*Données spectrales:*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.24 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 3,8-phenH), 7.77 (s, 2H, 5,6-phenH), 4.58 (s, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 153, 143, 137, 131.3, 128, 126, 125.7, 124, 121, 40, 18.

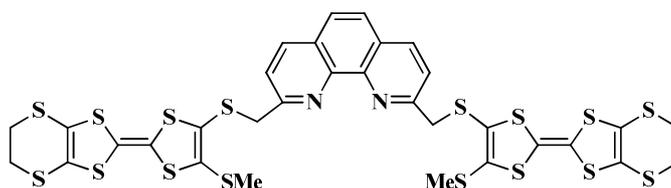
**MS (MALDI-TOF) m/z :** 952[M<sup>+</sup>] pour C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>16</sub>

**Analyse élémentaire** pour C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>16</sub> : % calculé : C 40.30, H 2.96, N 2.94

% trouvé : C 39.86, H 2.79, N 2.74.

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 734, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1027.

**2,9-bis[3-méthylthio-6,7-éthylènedithio-2-méthylthioTTF]-1.10-phénantroline **III<sub>H</sub>****



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>G</sub>** à partir de 2-(2-cyanoéthylthio)- 3-méthylthio-6,7-(éthylènedithio)tétrathiafulvalène **11b** (200mg, 0.470 mmol) et (4.7 mmol, 10 éq) d'éthylate de sodium (64.8 mg, 0.235 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>H</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 35%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre rouge

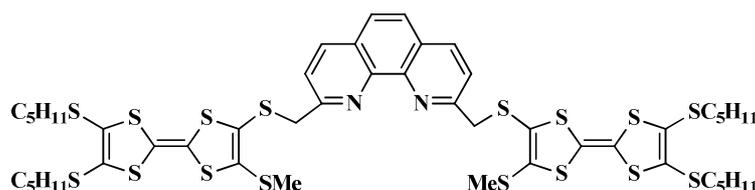
P fusion : 110-111 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, 3,8-phenH), 7.73 (s, 2H, 5,6-phenH), 4.24 (s, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.32 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>).

**MS (MALDI-TOF) :** m/z = 948 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>16</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 704, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1030

**2,9-bis[3-méthylthio-6,7-dipentylthio-2-méthylthio TTF]-1,10-phenantroline III<sub>I</sub>**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>G</sub>** à partir de 2-(2-cyanoéthylthio)-3-méthylthio-6,7-dipentylthiotétrathiafulvalène **11c** (200mg, 0.370 mmol) et (3.7 mmol, 10 éq) d'éthylate de sodium (51.06 mg, 0.185 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>I</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 28%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

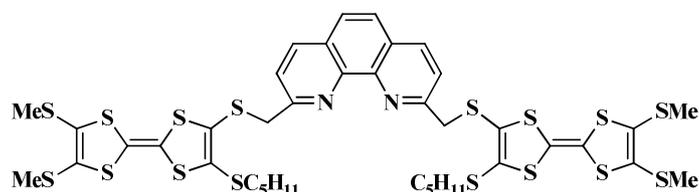
Aspect : huile

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.89 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.60 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.86(t, 8H, *J* = 7,3 Hz, SCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.45(s, 6H, S CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,3 (m, 16H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 0,91 (t, 12H, *J* = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**MS (MALDI-TOF) :** *m/z* = 1076 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>48</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>S<sub>16</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 697, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1077.

**2,9-bis[3-pentylthio-6,7-diméthylthio-2-méthylthioTTF]-1,10-phenantroline III<sub>I</sub>**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>G</sub>** à partir de 22-(2-cyanoéthylthio)-3-pentylthio-6,7-diméthylthiotétrathiafulvalène **12a** (200mg, 0.413 mmol) et (4.13 mmol, 10 éq) d'éthylate de sodium (57 mg, 0.206 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>I</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre rouge brique avec un rendement de 30%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre rouge brique

P fusion : 117-118 °C

*Données spectrales:*

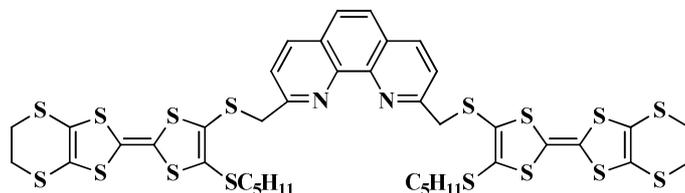
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.89 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.58 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.45(s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 2.85(t, 4H, *J*

=7,3 Hz, SCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.59-1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.2-1.4 (m, 8H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0,92 (t, 6H, *J* = 6,7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**MS (MALDI-TOF)** *m/z* : 1064[M<sup>+</sup>] pour C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>16</sub>

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 656, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 995.

**2,9-bis[3-pentylthio-6,7-éthylènedithio-2-méthylthioTTF]-1,10-phenantroline III<sub>K</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **III<sub>G</sub>** à partir de 2-(2-cyanoéthylthio)-6,7-(éthylènedithio)-3-pentylthiotétrathiafulvalène **12b** (200mg, 0.415 mmol) et (4.15 mmol, 10 éq) d'éthylate de sodium (57 mg, 0.207 mmol) de 2,9-bis (chlorométhyl) -1,10-phénanthroline **13d'**. Le Bis-TTF **III<sub>K</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 24%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre rouge

P fusion : 116-117 °C

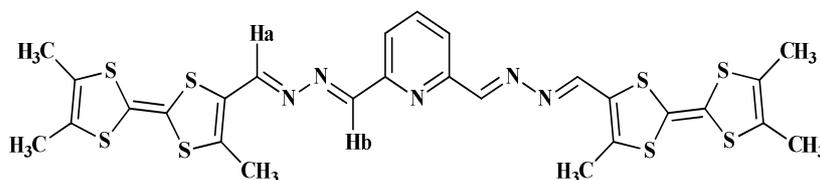
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.86 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 3,8-phenH), 4.48 (se, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.32(s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.83(t, 4H, *J* = 7,3 Hz, SCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.2-1.5 (m, 8H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0,92 (t, 6H, *J* = 6,7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**MS (MALDI-TOF) :** *m/z* = 1060 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>16</sub>

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 735, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1090.

**2,6-bis[(3,6,7-triméthyltétrathiafulvalèn-2-yl) méthylène hydrazonométhyl]pyridine IV<sub>A</sub>**



*Mode opératoire :*

Le TriMeTTF-hydrazone **13a** (100 mg, 0.34 mmol) est dissous dans 50 mL de THF distillé et 2,6- dicarbaldéhyde pyridine commerciale (26 mg, 0.55 éq) est ajouté sous atmosphère inerte. La réaction est portée à reflux pendant 24h (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 1/1). Après évaporation du solvant 20 mL du pentane sont ajoutés afin de faire précipiter le composé souhaité. Le précipité obtenu est filtré et lavé soigneusement par du pentane pour fournir 29 mg de solide marron, soit un rendement de 23%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : solide marron

P fusion : 117-118 °C

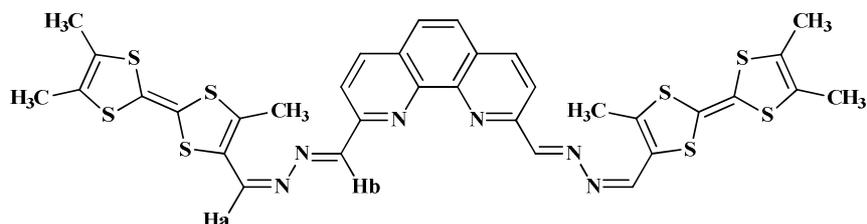
*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 8.28 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, 3,5-Py), 8.13 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz, 1H, 4-Py), 7.04 (s, 2H, N=CH<sub>b</sub>), 6.60 (s, 2H, N=CH<sub>a</sub>), 2.30 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**MS (MALDI-TOF) m/z :** 676 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 542, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1060.**

**2,9-bis[(3,6,7-triméthyltétrathiafulvalèn-2-yl) méthylène hydrazonométhyl] 1,10-phénanthroline IV<sub>C</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé IV<sub>A</sub> à partir de TriMeTTF-hydrazone **13a** (100 mg, 0.34 mmol) et (45 mg, 0.55 éq) 2,9-dicarboxhaldehyde-1,10-phénanthroline **13b**. le Bis-TTF IV<sub>B</sub> est obtenu sous forme d'une poudre marron foncée avec un rendement de 21%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron foncée

P fusion : 117-118 °C

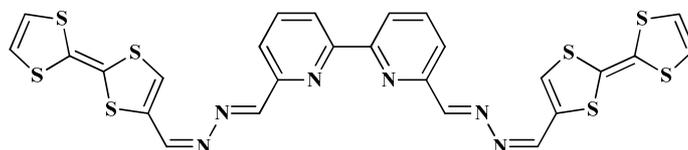
*Données spectrales:*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 4,7-phenH), 7.57 (s, 2H, 5,6-phenH), 7.45 (se, 2H, 3,8-phenH), 6.38 (s, 2H, N=CH<sub>b</sub>), 6.16 (s, 2H, N=CH<sub>a</sub>), 1.95-1.89 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

**MS (MALDI-TOF) m/z :** 777[M<sup>+</sup>] pour C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

**Voltammétrie cyclique (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 523, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 1027.**

**6,6'-bis[(tétrathiafulvalèn-2-yl) méthylène hydrazonométhyl]-2,2'-bipyridine IV<sub>E</sub>**



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé IV<sub>A</sub> à partir de TTF-hydrazone **13b** (100 mg, 0.41 mmol) et (47 mg, 0.55 éq) 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **13b**. le produit désiré IV<sub>E</sub> est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 10%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron

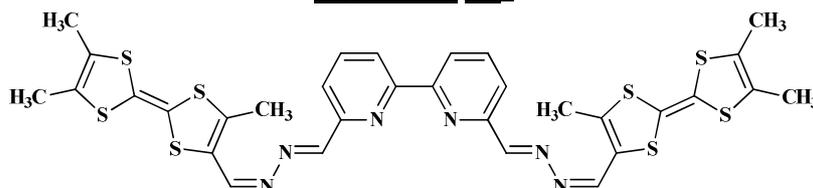
P fusion : 189-190 °C

*Données spectrales:*

**RMN <sup>1</sup>H** : problème de solubilité

**MS (MALDI-TOF)** m/z : 669[M<sup>+</sup>] pour C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

**6,6'-bis[(3,6,7-triméthyltétrathiafulvalène-2-yl) méthylène hydrazonométhyl]-2,2'-bipyridine **IV<sub>F</sub>****



*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **IV<sub>A</sub>** à partir de TriMeTTF-hydrazone **13a** (100 mg, 0.37 mmol) et (40 mg, 0.55 éq) 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **13b**. le produit désiré **IV<sub>F</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 16%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron

P fusion : 200-202 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H** : problème de solubilité

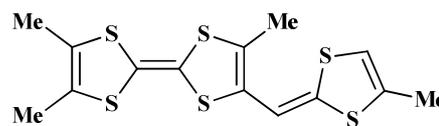
**MS (MALDI-TOF)** m/z : 753[M<sup>+</sup>] pour C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

**2-(4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidène)-3,6,7-triméthyltétrathiafulvalène **V<sub>A</sub>****

*Mode opératoire :*

Le sel de phosphonium **9i** (0,335 g, 0,54 mmol) est dissout dans 50 mL d'ACN anhydre, puis maintient sous azote et refroidi à -78°C, 60,5 mg (0,54 mmol) de *t*BuOK est ajouté à cette température.

Après 30 min d'agitation on ajout le 4-formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène **4a** (100 mg, 0,36 mmol, dissout dans 10 mL de THF anhydre) on laisse rementé à température ambiante pendant la nuit. Après évaporation du solvant, le résidu est filtré sur gel de silice ( éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé **V<sub>A</sub>** est isolé sous forme d'une poudre orangé avec un rendement de 62%.



*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre rouge

P fusion : 158-160 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 6.25 (s, 1H, HC=), 5.56 (s, 1H, HC=), 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

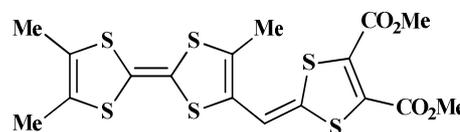
**MS (FAB<sup>+</sup>)** :  $m/z = 374$  (M<sup>+</sup>) pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>6</sub>.

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E^1_{ox} = 293$ ,  $E^2_{ox} = 723$ .

**2-(4,5-cyanoéthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- triméthyltétrathiafulvalène V<sub>B</sub>**

*Mode opératoire :*

À une solution de 0,6 g (1,184 mmol, 3,25 éq) de sel de phosphonium **9h** dans un mélange d'ACN/THF (1/3), sont successivement ajoutés, 6 mL (42,6 mmol, 36 éq) de triéthylamine distillé et 0,100 g (0,364 mmol, 1 éq) du 4-formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène **4a**.



L'agitation est maintenue pendant une nuit sous azote à température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu est solubilisé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis lavé plusieurs fois à l'eau. Le mélange est ensuite filtré et le solvant est évaporé pour conduire le composé **V<sub>B</sub>** sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 77%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre Violette

P fusion : 243-245 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)**:  $\delta = 6.2$  (s, 1H, HC=), 3.9 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.2 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>).

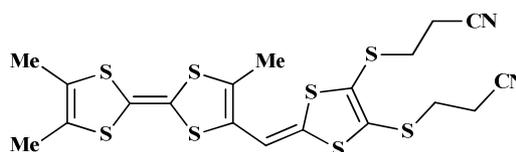
**MS (FAB<sup>+</sup>)**:  $m/z = 476$  (M<sup>+</sup>) pour C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E^1_{ox} = 463$ ,  $E^2_{ox} = 818$ .

**2-(4,5-cyanoéthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- triméthyltétrathiafulvalène V<sub>C</sub>**

*Mode opératoire :*

Le sel de phosphonium **9g** (0.35 g, 0.56 mmol) est dissout dans 50 mL d'ACN anhydre, puis maintient sous azote et refroidi à -78°C, 60 mg (0,56 mmol) de *t*BuOK est ajouté à cette température.



Après 30 min d'agitation on ajout le 4-formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène **4a** (100 mg, 0,36 mmol, dissout dans 10 mL de THF anhydre) on laisse rementé à température ambiante pendant 6h. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice ( éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ Hexane 2:1). Le composé **V<sub>C</sub>** est isolé sous forme des aiguilles rouge orangé avec un rendement de 83%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : aiguilles rouge orangé

P fusion : 161-162 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)**:  $\delta = 7.25$  (s, 1H, HC=), 3.12 (t, 4H, SCH<sub>2</sub>, J = 6 Hz), 2.75 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-CN, J=5 Hz), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

**MS (FAB<sup>+</sup>):** m/z = 530 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>8</sub>.

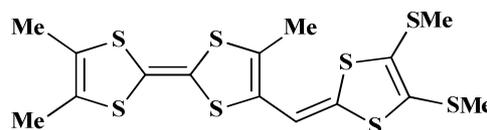
**Analyse élémentaire** pour C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>8</sub> : % calculé : C 43.02, N 5.28. % trouvé : C 43.51, N 5.78

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 483, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 827.

**2-(4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- triméthyltétrathiafulvalène V<sub>D</sub>**

*Mode opératoire :*

Sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) à 20°C, le TTF V<sub>C</sub> (100 mg, 0,19 mmol) est mise en suspension dans 10 mL d'éthanol anhydre préalablement dégazé et une solution de sodium (1.9 mmol, 10 éq) dans 4 mL d'éthanol est additionnée goutte à goutte.



Après 4h d'agitation à température ambiante, l'iodure de méthyle (3 éq) est additionné. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est repris par du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau. La phase aqueuse est extraite par du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 40 mL). Les phases organiques sont rassemblées, puis séchées par MgSO<sub>4</sub> et concentrées. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hexane : 2/1). Le produit pur V<sub>D</sub> est obtenu sous forme d'une poudre marron noire avec un rendement 65%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron

P fusion : 138-139 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.25 (s, 1H), 3.10 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 2.10(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30(s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

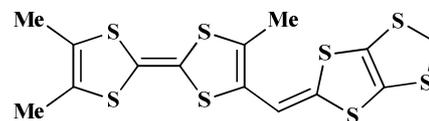
**MS (FAB<sup>+</sup>)** m/z : 452 [M<sup>+</sup>] pour C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>S<sub>8</sub>

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 526, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 874.

**2-(4,5-méthylènedithio-1,3-dithiol-2-ylidène)méthyl 3,6,7triméthyltétrathiafulvalène V<sub>E</sub>**

*Mode opératoire :*

Suivant la procédure décrite pour V<sub>D</sub>, à partir de 100 mg (0,19 mmol) de TTF V<sub>C</sub> dans 20 mL d'éthanol et 1,9 mmol (10 éq) de sodium et 44 mg (3 éq) de dibromométhane.



Seule modification : l'éluant utilisé pour la chromatographie sur colonne est CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. on obtient le composé V<sub>E</sub> sous forme de poudre marron avec un rendement de 52%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron

P fusion : 119.5-120 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.25 (s, 1H, HC=), 3.6 (s, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

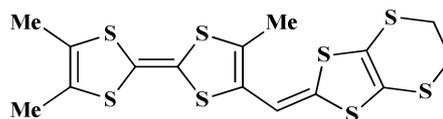
**MS (FAB<sup>+</sup>):** m/z = 436 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S<sub>8</sub>.

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 525, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 944.

**2-(4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- triméthyltétrathiafulvalène V<sub>F</sub>**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **V<sub>D</sub>**, à partir de 100 mg (0,19 mmol) de **V<sub>C</sub>**, d'éthanol et 21 mg (1.9 mmol, 10 éq) de sodium et 48,69 mg (3 éq) de dibromoéthane.



Le composé **V<sub>F</sub>** est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement 68%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron

P fusion : 138.5 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.25 (s, 1H, HC=), 3.12 (t, 4H, SCH<sub>2</sub>, J = 6 Hz), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

**MS (FAB<sup>+</sup>):** m/z = 450 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S<sub>8</sub>.

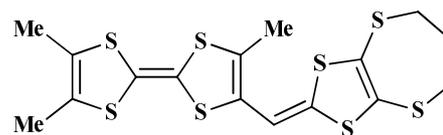
**Analyse élémentaire** pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S<sub>8</sub> : % calculé : C 39.9, H 3.13. % trouvé : C 41.67, H 3.83

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 512, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 909.

**2-(4,5-propylènedithio-1,3-dithiole-2-ylidène)-3, 6,7- triméthyltétrathiafulvalène V<sub>G</sub>**

*Mode opératoire :*

Mode opératoire identique à celui du composé **V<sub>D</sub>**, à partir de 100 mg (0,19 mmol) de **V<sub>C</sub>**, d'éthanol et 1.9 mmol (10 éq) de sodium et 48,69 mg (3 éq) de dibromopropane.



Le composé **V<sub>G</sub>** est obtenu sous forme de poudre marron claire avec un rendement 74%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre marron claire

P fusion : 133 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ = 7.25 (s, 1H, HC=), 3.60 (t, 4H, SCH<sub>2</sub>, J = 7 Hz), 2.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

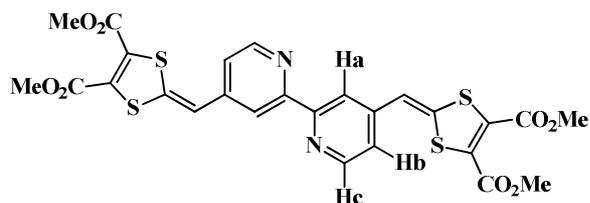
**MS (FAB<sup>+</sup>):** m/z = 464 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>8</sub>.

**Analyse élémentaire** pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>8</sub> : % calculé : C 40.39, H 3.47. % trouvé : C 40.03, H 3.83

**Voltammétrie cyclique (mV)** E<sup>1</sup><sub>ox</sub> = 553, E<sup>2</sup><sub>ox</sub> = 970.

**4,4'-Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-2,2'-bipyridine VI<sub>A</sub>***Mode opératoire :*

À une solution de 0,6 g (160 mmol, 2.2 éq) de sel de phosphonium **9h** dans un mélange d'ACN/THF (1/3), sont successivement ajoutés, 1.2 ml (10 éq) de triéthylamine distillé et 0,100 g (47 mmol, 1éq) du 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **13b**.



Le précipité jaune est récupéré par filtration sur frittée N°4 et lavé avec 50 mL d'éther. Après séchage au dessiccateur, le composé **VI<sub>A</sub>** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement 82 %. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **VI<sub>A</sub>** dissout dans le DCM.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre jaune

P fusion : 247-245 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 8.65 (d,  $J$  = 5.3 Hz, 2H, H<sub>c</sub>Py), 8.20 (s, 2H, H<sub>a</sub>Py), 7.14 (dd,  $J$  = 5.3, 1.7 Hz, 2H, H<sub>b</sub>Py), 6.52 (s, 2H, CH=), 3.88 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**MS (MALDI-TOF)**  $m/z$  = 616 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>.

**Analyse élémentaire** pour C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> : % calculé : C 50.64, H 3.27, N 4.54, S 20.80.

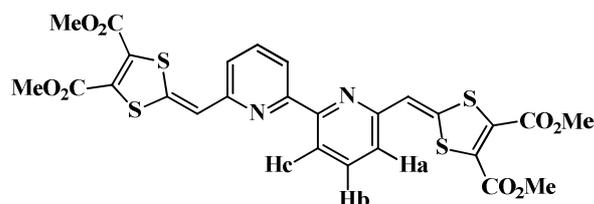
% trouvé : C 49.88, H 3.26, N 4.55, S 20.43.

**UV-visible** (DCM)  $\lambda_{\max}$  (nm) : 376, 291

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E_{\text{ox}}$  = 936,  $E_{\text{red}}$  = 718.

**6,6'-Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-2,2'-bipyridine VI<sub>B</sub>***Mode opératoire :*

La réaction de Wittig est réalisée suivant la même procédure que **VI<sub>A</sub>** à partir de 0,6 g (2.2 éq) de sel de phosphonium **9h**, 10éq de triéthylamine et 0,100 g (1éq) du 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **13b**.



Le composé **VI<sub>B</sub>** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement 74 %.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre jaune

P fusion : 228-229 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 8.43 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, H<sub>a</sub>Py), 7.82 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, H<sub>b</sub>Py), 7.14 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, H<sub>c</sub>Py), 6.72 (s, 2H, CH=), 3.91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**MS (MALDI-TOF)**  $m/z$  = 616 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>.

**Analyse élémentaire** pour C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> : % calculé : C 50.64, H 3.27, N 4.54, S 20.80.

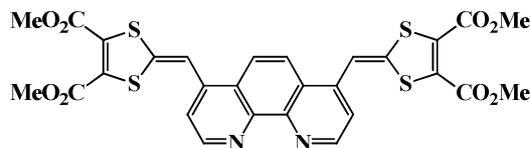
% trouvé : C 50.31, H 3.33, N 4.52, S 20.26.

**UV-visible** (DCM)  $\lambda_{\max}$  (nm) : 387, 344

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E^1_{\text{ox}}$  = 1168,  $E^2_{\text{ox}}$  = 717.

**4,7-Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-1.10-phénanthroline VIc***Mode opératoire :*

La réaction de Wittig est réalisée suivant la même procédure que **VIa** à partir de de 0,473 g (2.2 éq) de sel de phosphonium **9h**, 10éq de triéthylamine et 0,1 g (1éq) du 4.7-dicarboxhaldehyde-1,10-phénanthroline **13c**.



Après une nuit d'agitation à  $T_{amb}$ , la solution orangée concentrée sous vide, 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, du pentane est ajouté jusqu'à précipitation du produit. La solution est alors filtrée pour fournir 125 mg de produit **VIc**, soit un rendement de 75%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre rouge

P fusion : 226-228 °C

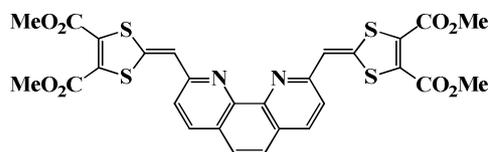
*Données spectrales :*

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)** : En raison de la faible solubilité du composé dans les différents solvants deutérés, aucun spectre net n'a été obtenu.

**MS (MALDI-TOF)**  $m/z = 641$  (M+1) pour  $C_{28}H_{20}N_2O_8S_4$ .

**2,9-Bis(4,5-diméthylcarboxycarbonyl)-1.10-phénanthroline VIb***Mode opératoire :*

La réaction de Wittig est réalisée suivant la même procédure que **VIa** à partir de 0,473 g (2.2 éq) de sel de phosphonium **9h**, 10éq de triéthylamine et 0,100 g (1éq) du 2,9-dicarboxhaldehyde-1,10-phénanthroline **13b**



Le produit désiré **VIb** est obtenu sous forme d'une poudre orangé avec un rendement de 88%. Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : cristaux rouge

P fusion : 193-194 °C

*Données spectrales :*

**RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)**:  $\delta = 8.32$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, 4,7-phenH ), 7.78 (s, 2H, 5.8-phenH), 7.56 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, 3.8-phenH), 7.15 (s, 2H, CH=), 3.32 (s, 12H,  $CH_3$ )

**MS (MALDI-TOF)**  $m/z = 641$  (M+1) pour  $C_{28}H_{20}N_2O_8S_4$ .

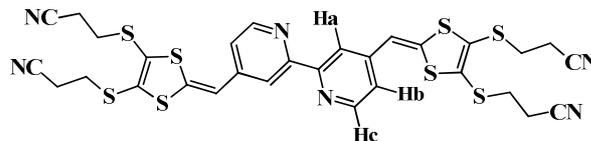
**UV-visible** (DCM)  $\lambda_{max}$  (nm) : 440, 347

**Analyse élémentaire** pour  $C_{28}H_{20}N_2O_8S_4$  : % calculé : C 52.49, H 3.15, N 4.37, S 20.02. % trouvé : C 52.46, H 3.07, N 4.24, S 19.98.

**Voltammétrie cyclique** (mV)  $E_{ox} = 1329$ ,  $E_{red} = 906$ .

**4,4'-Bis[4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl]-2,2'-bipyridine VI<sub>E</sub>***Mode opératoire :*

La réaction de Wittig est réalisée suivant la même procédure que **VI<sub>A</sub>** à partir de de 0,644 g (2.2 éq) de sel de phosphonium **9g** et 0,100 g (1éq) du 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **13b**.



Le produit désiré **VI<sub>E</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre cristalline marron avec un rendement de 53%.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

Aspect : poudre cristalline marron

P fusion : 245-247 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)** : δ = 8.65 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, H<sub>c</sub>Py), 8.20 (s, 2H, H<sub>a</sub>Py), 7.14 (dd, *J* = 5.3, 1.7 Hz, 2H, H<sub>b</sub>Py), 6.72 (s, 2H, CH=), 3.2 – 3.16 (m, 8H, CH<sub>2</sub>S), 2.88 – 2.80 (m, *J* = 7.5 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>CN).

**MS (MALDI-TOF)** *m/z* = 724 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

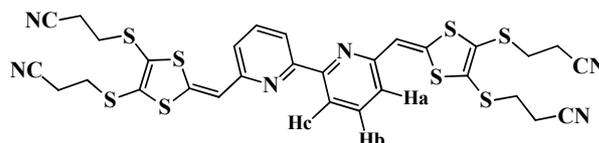
**Analyse élémentaire** pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub> : % calculé : C 49.69, H 3.43, S 35.38. % trouvé : C 49.67, H 3.53, S 35.49.

**UV-visible** (DCM) λ<sub>max</sub> (nm) : 374, 343

**Voltammétrie cyclique** (mV) E<sub>ox</sub> = 695, E<sub>red</sub> = 557.

**6,6'-Bis[4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-yl]-2,2'-bipyridine VI<sub>F</sub>***Mode opératoire :*

La réaction de Wittig est réalisée suivant la même procédure que **VI<sub>A</sub>** à partir de 0,644 g (2.2 éq) de sel de phosphonium **9g** et 0,100 g (1éq) du 6,6'-diformyl-2,2'-bipyridine **13b**.



Le produit désiré **VI<sub>F</sub>** est obtenu sous forme d'une poudre doré avec un rendement de 68%. Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de dichlorométhane.

*Caractéristiques physico-chimiques :*

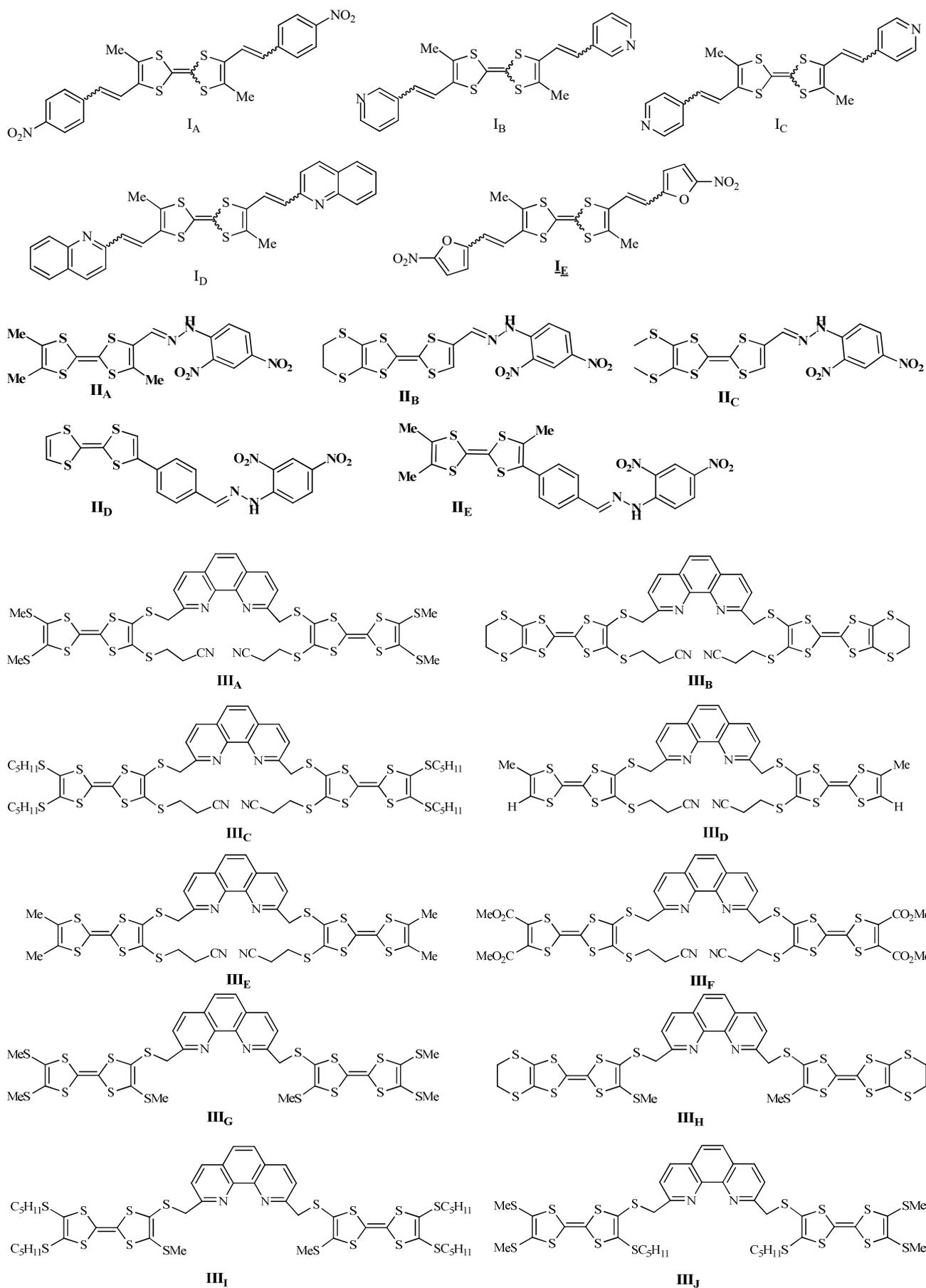
Aspect : cristaux dorés

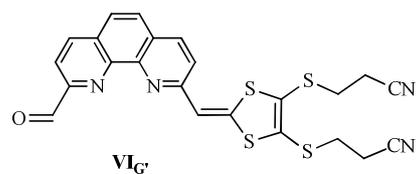
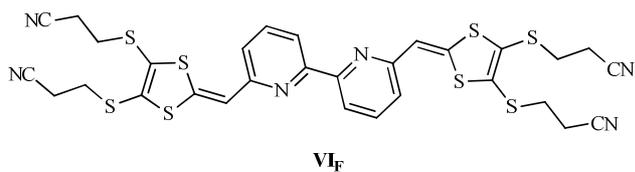
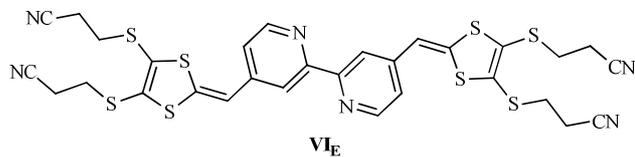
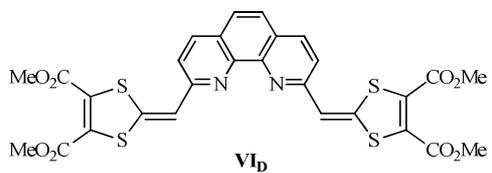
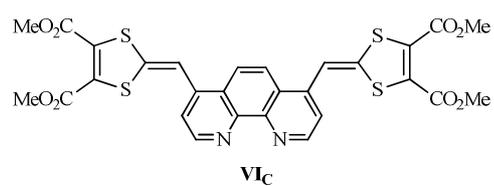
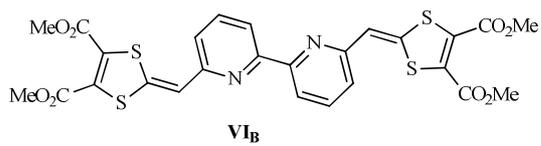
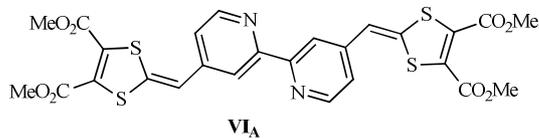
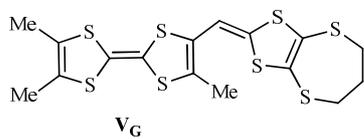
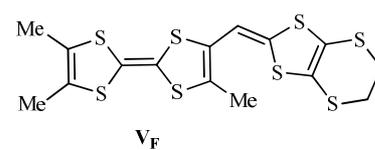
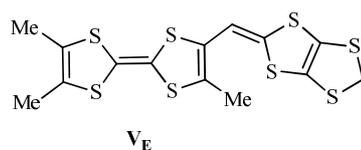
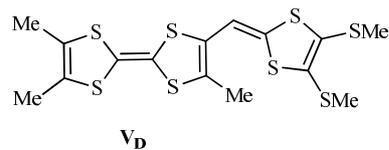
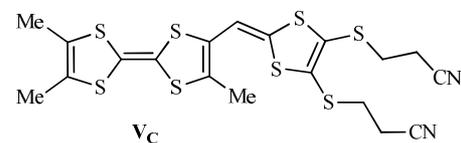
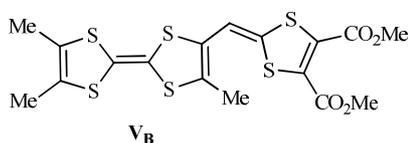
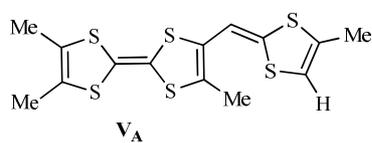
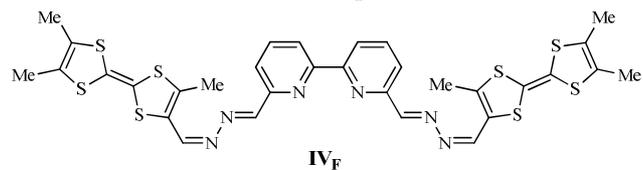
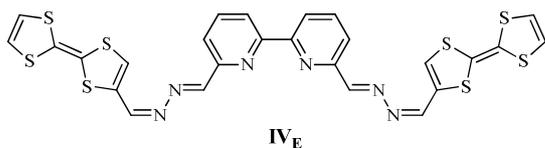
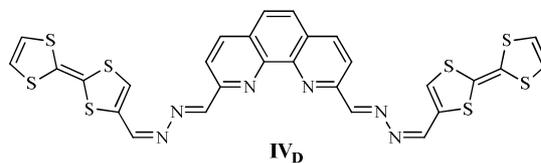
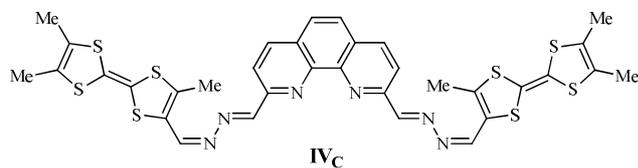
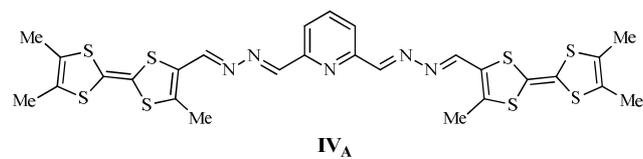
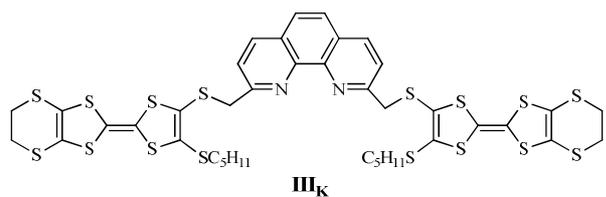
P fusion : 234-236 °C

*Données spectrales :*

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)**: δ = 8.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>a</sub>Py), 7.829 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>b</sub>Py), 7.14 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H<sub>c</sub>Py), 6.74 (s, 2H, CH=), 3.16 – 3.11 (m, 8H, CH<sub>2</sub>S), 2.80 – 2.77 (m, *J* = 7.5 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>CN).

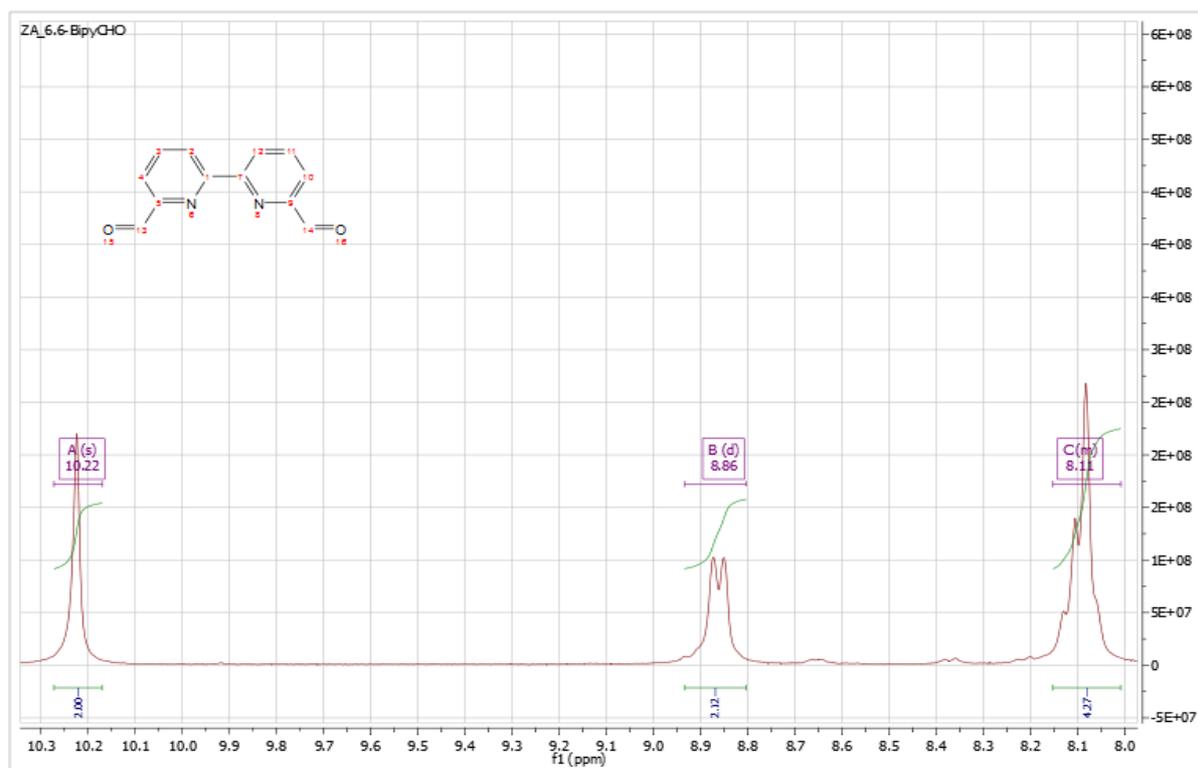
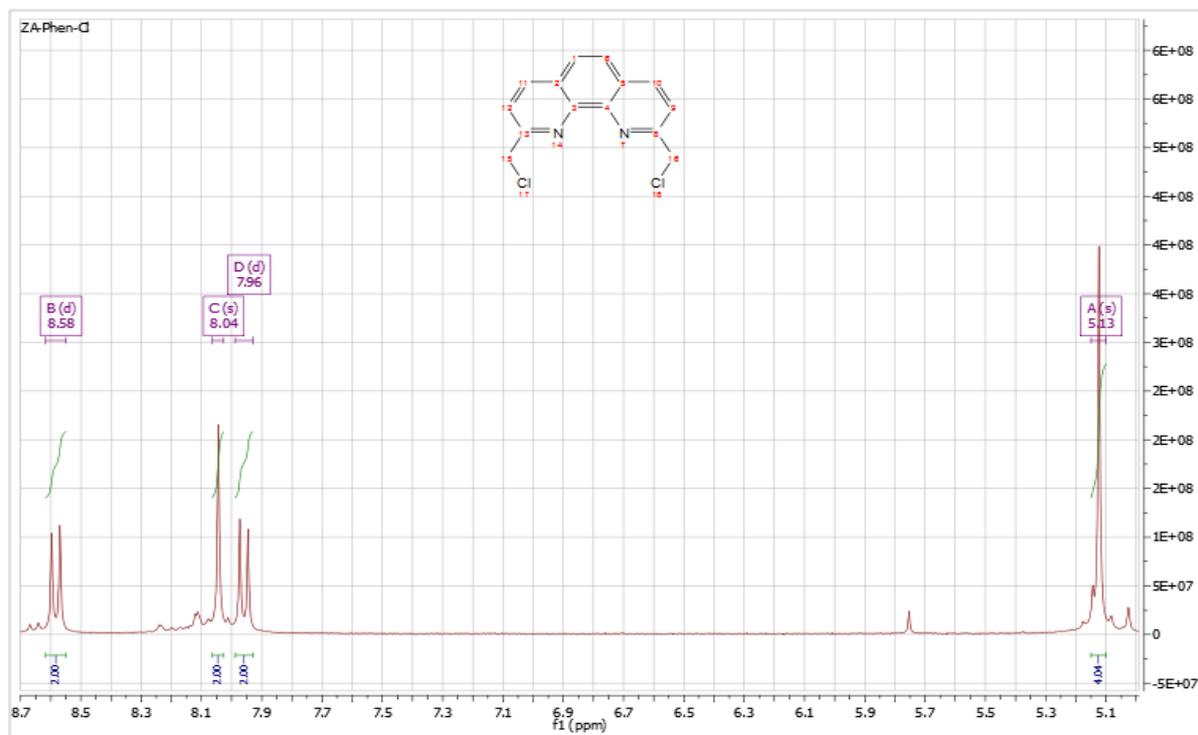
**MS (MALDI-TOF)** *m/z* = 724 (M<sup>+</sup>) pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

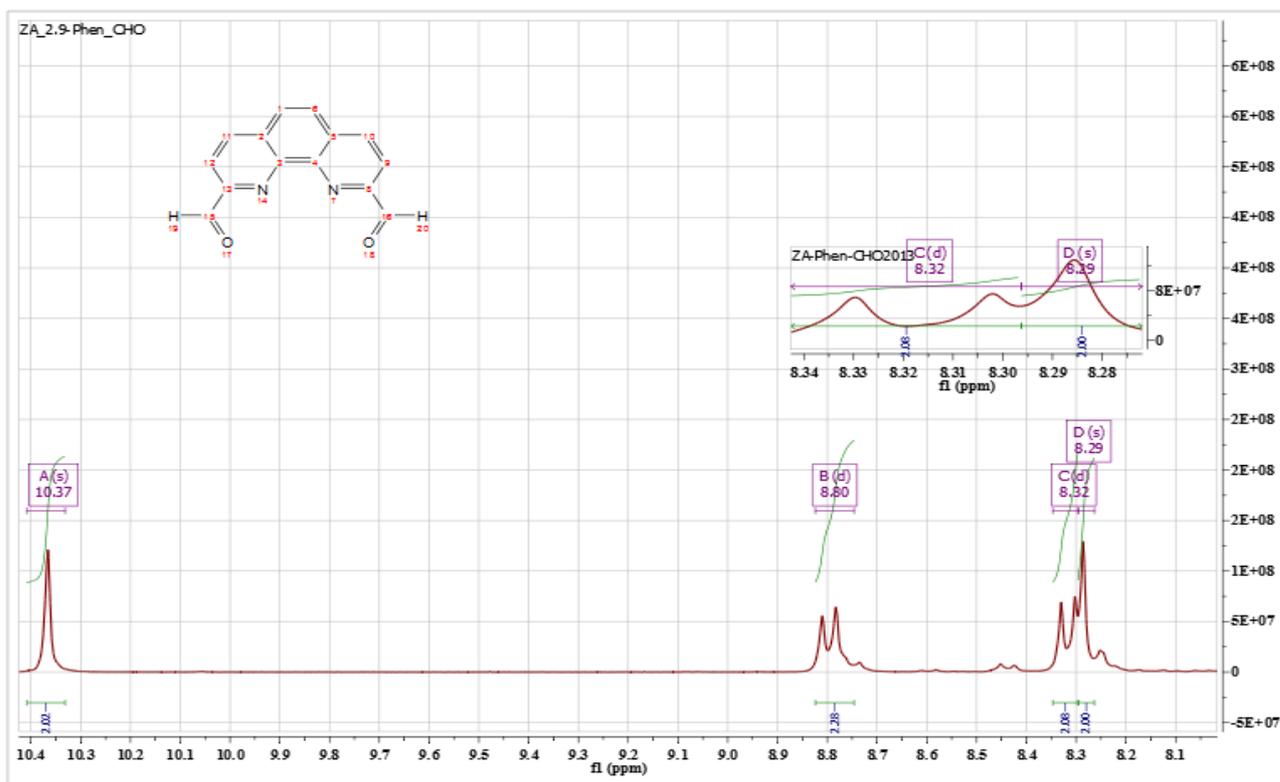
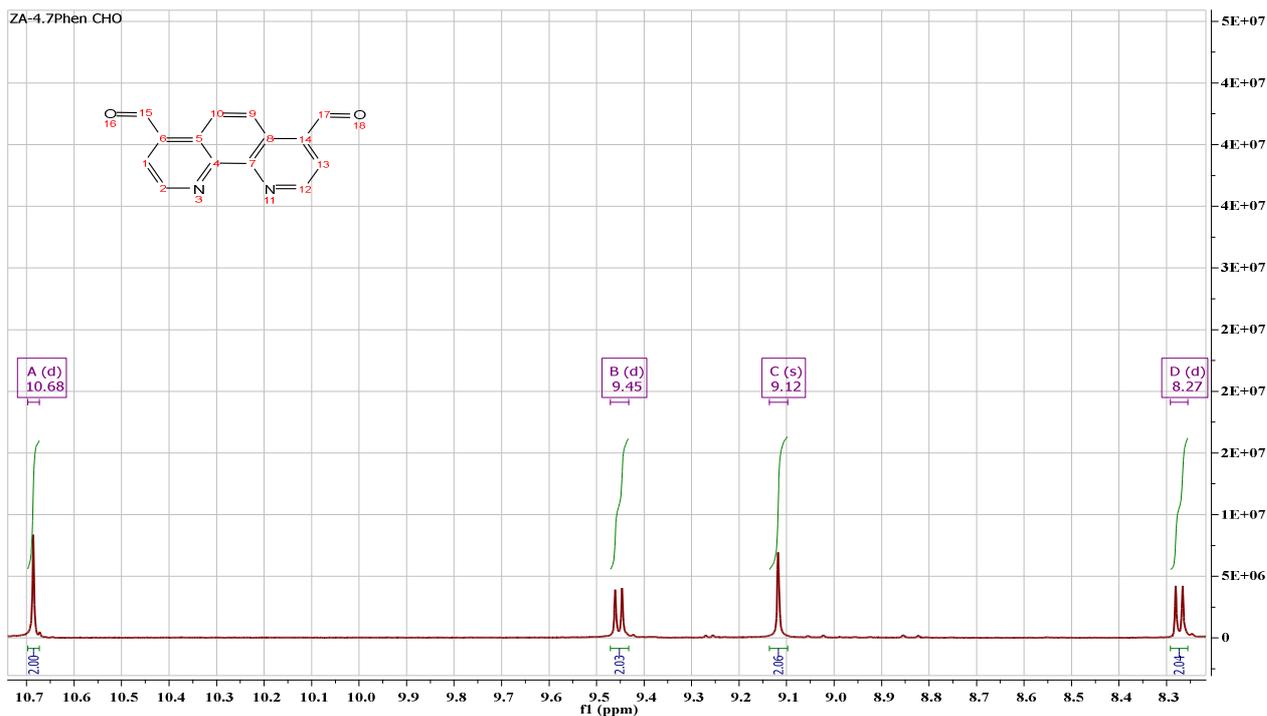




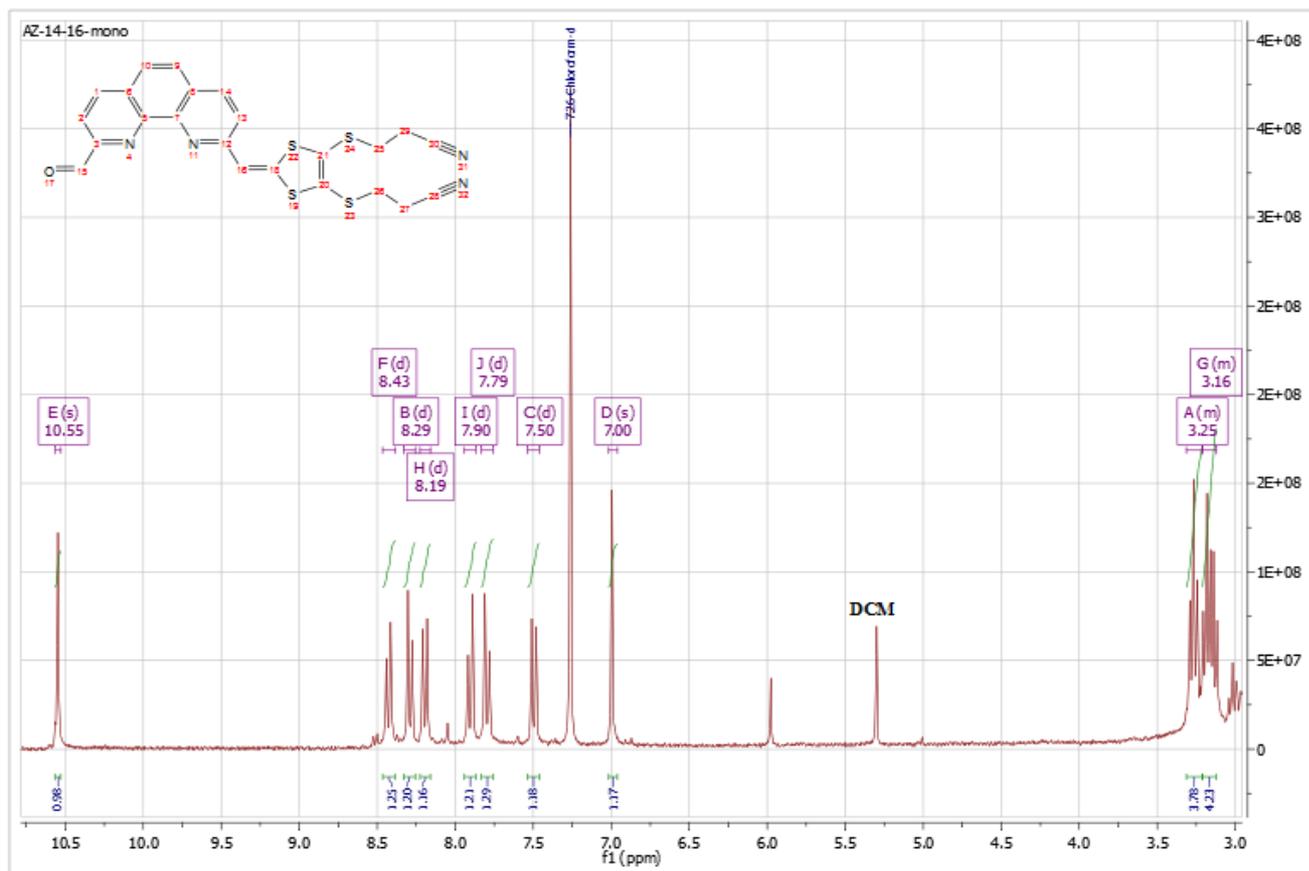
# ANNEXES

## I. Annexe A : Spectres RMN, Masse et IR

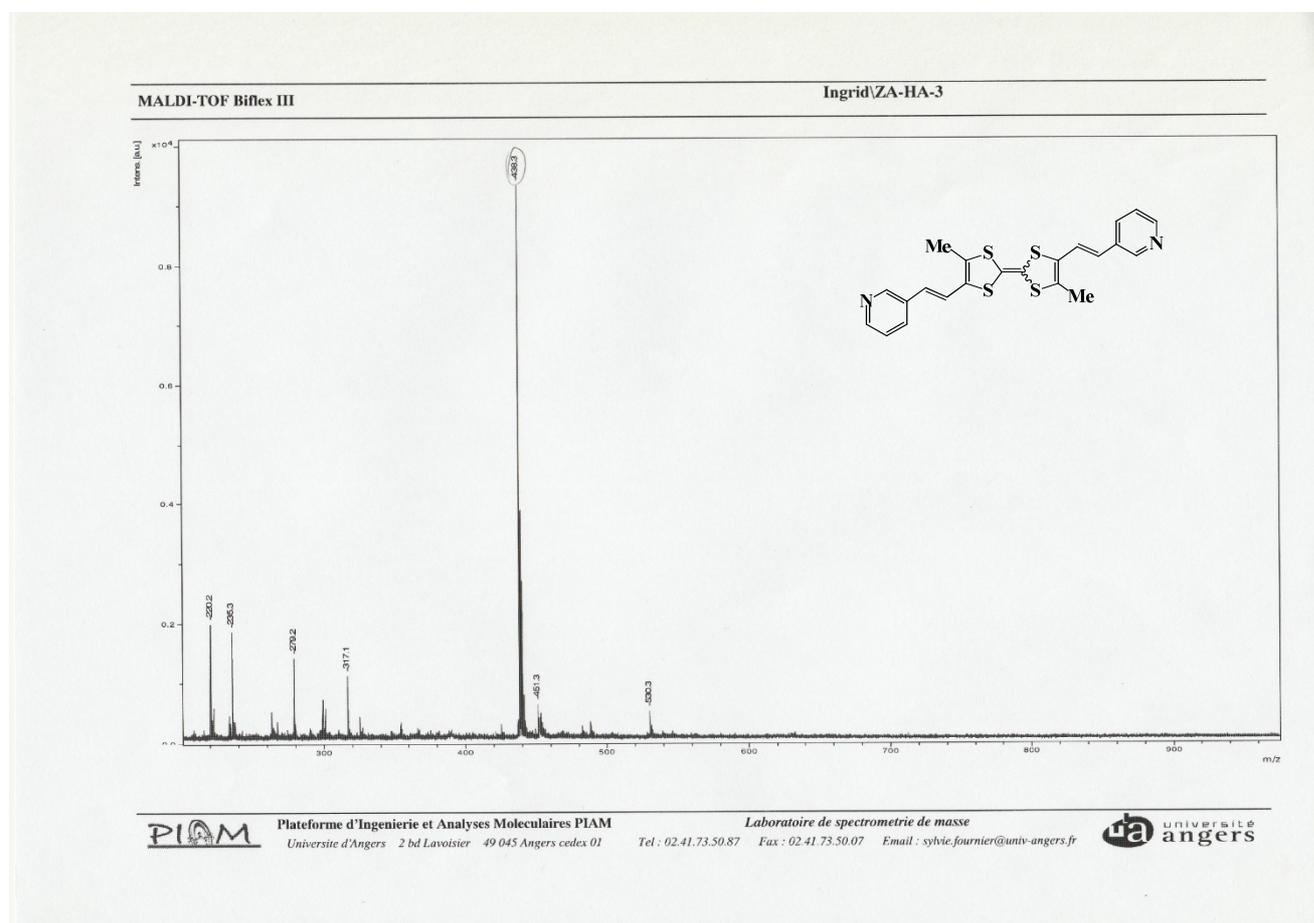
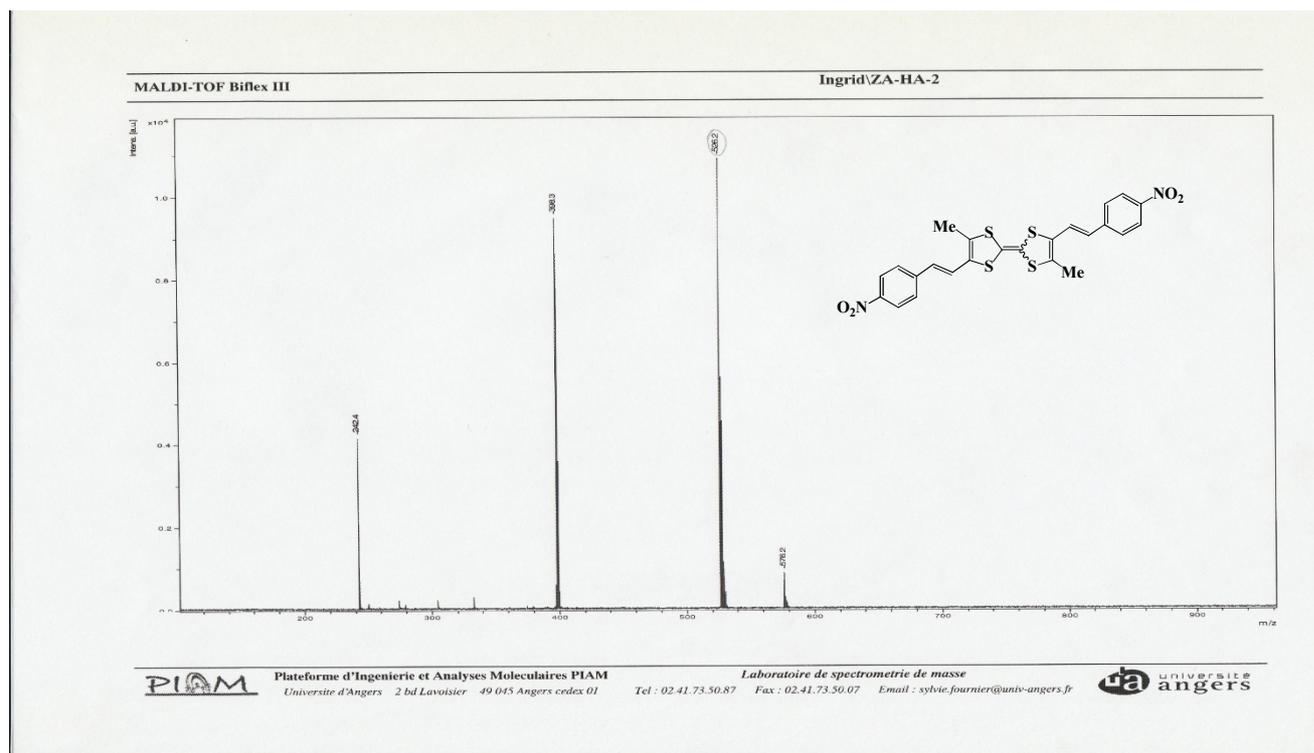
I.1. Spectres RMN<sup>1</sup>H

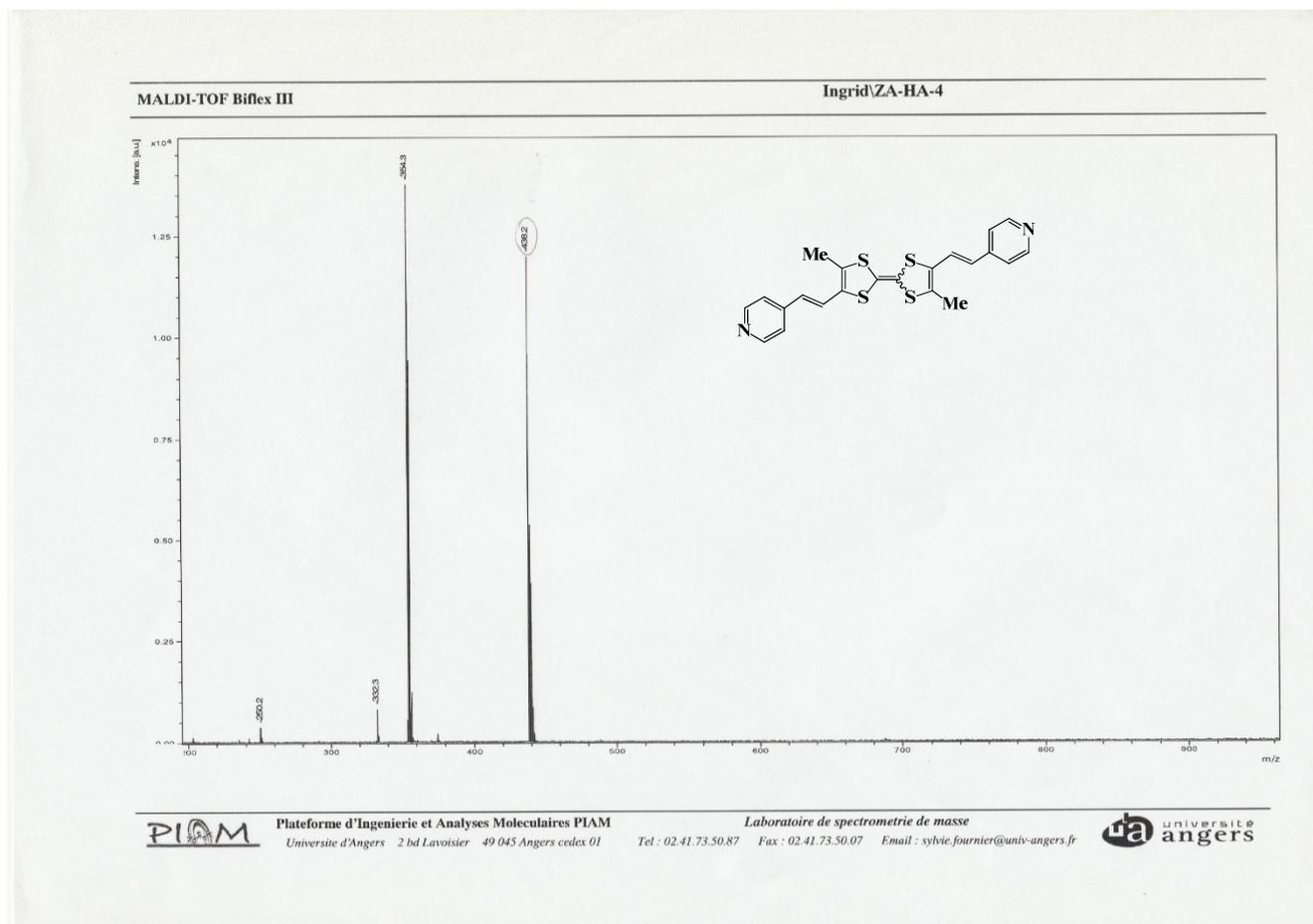






## I.2. Spectres de masse

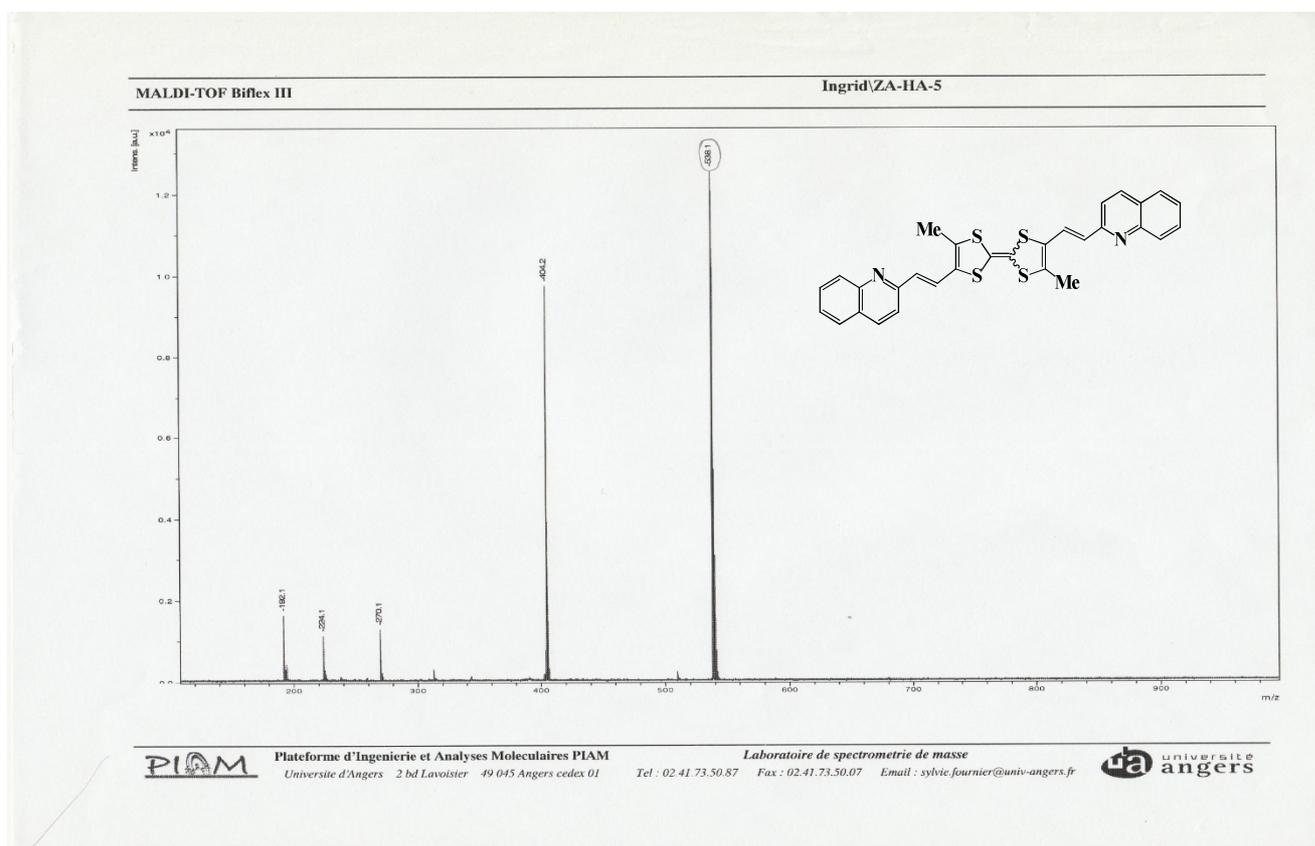




Plateforme d'Ingenierie et Analyses Moleculaires PIAM  
Universite d'Angers 2 bd Lavoisier 49 045 Angers cedex 01

Laboratoire de spectrometrie de masse

Tel : 02.41.73.50.87 Fax : 02.41.73.50.07 Email : sylvie.fournier@univ-angers.fr

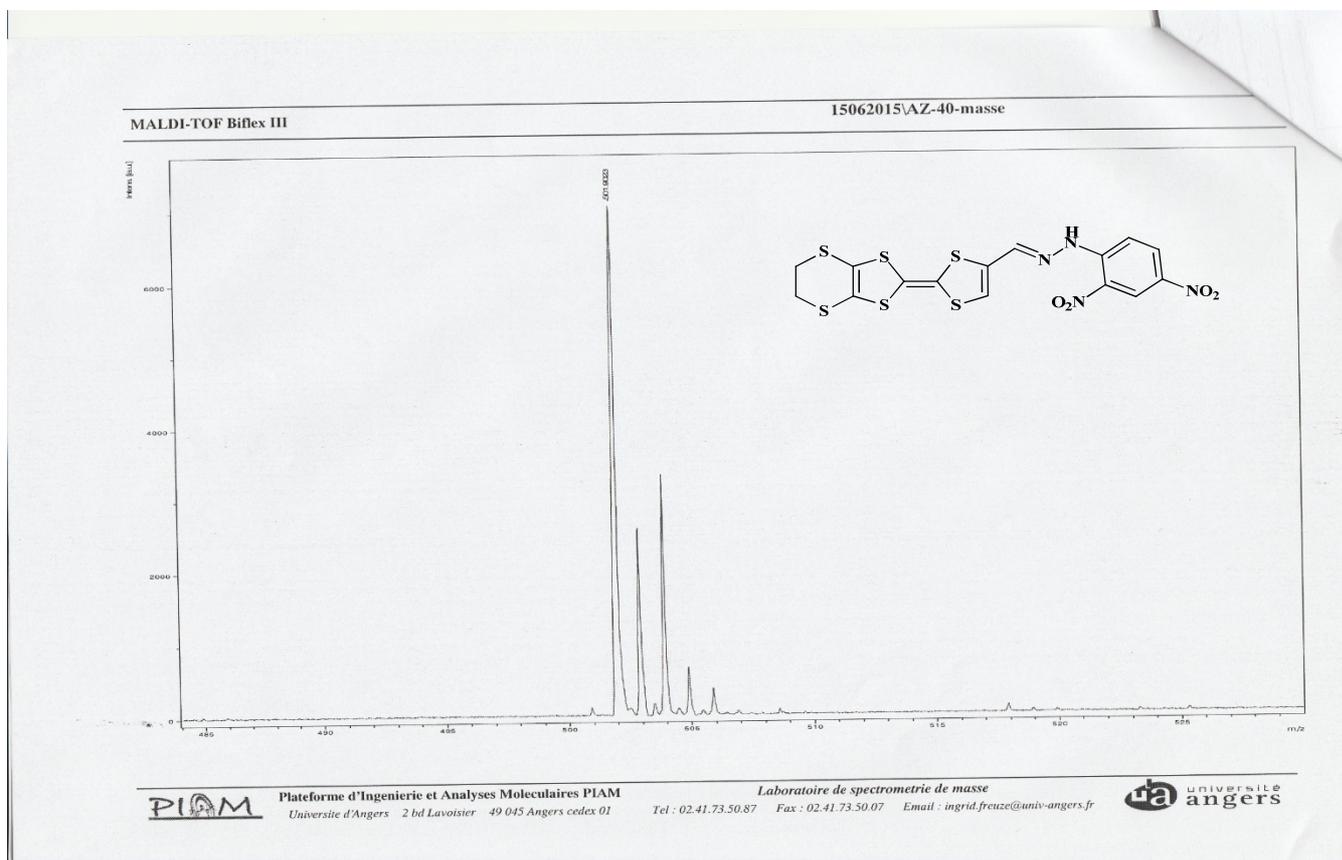
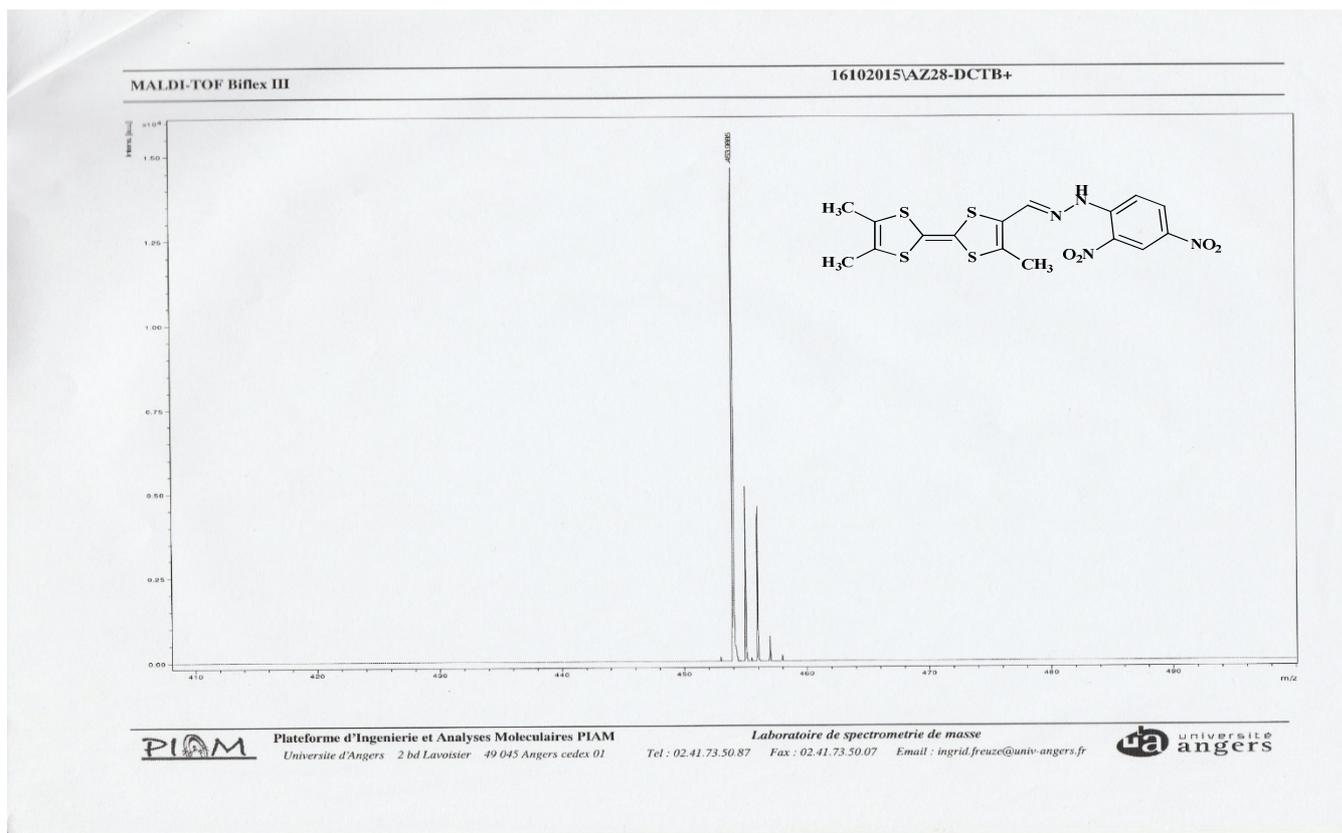


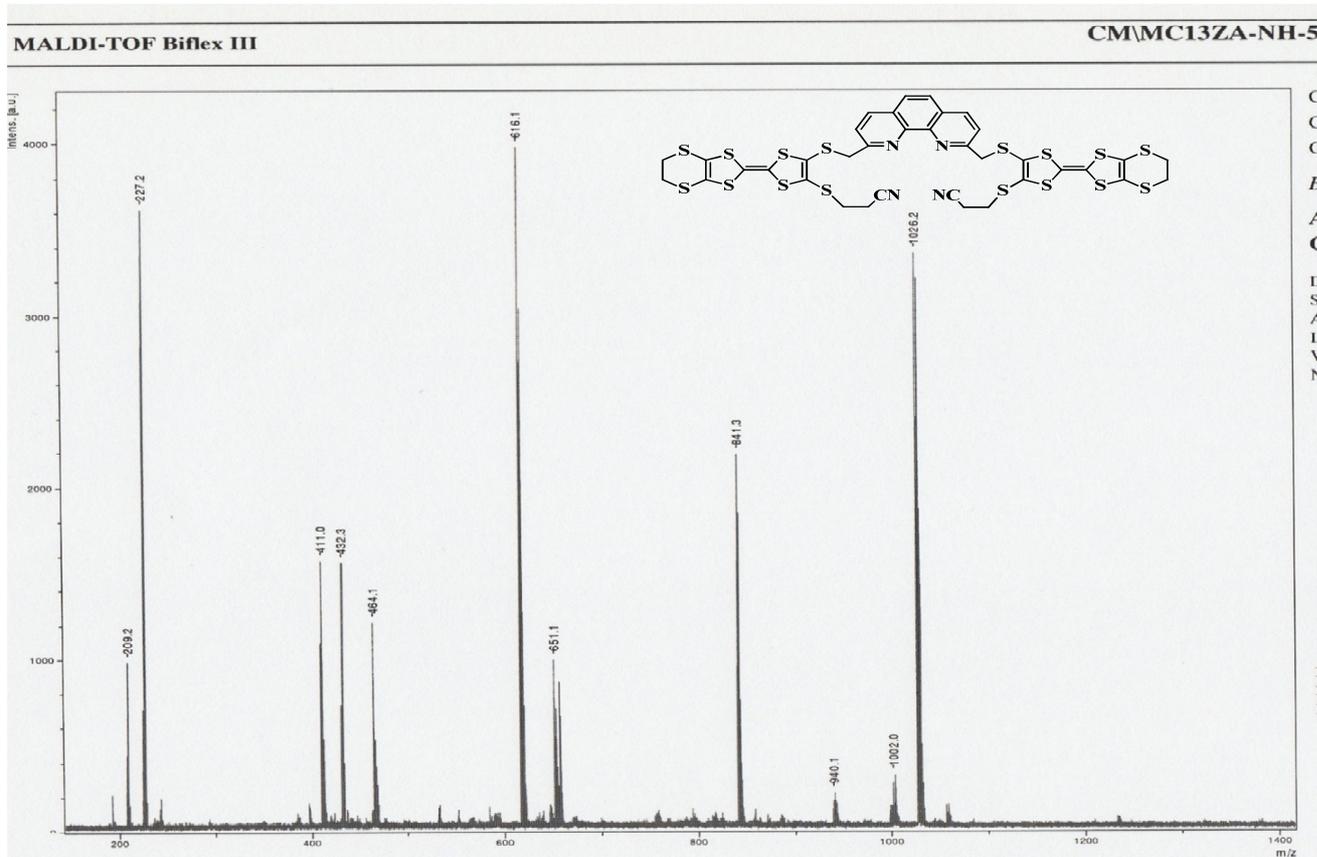
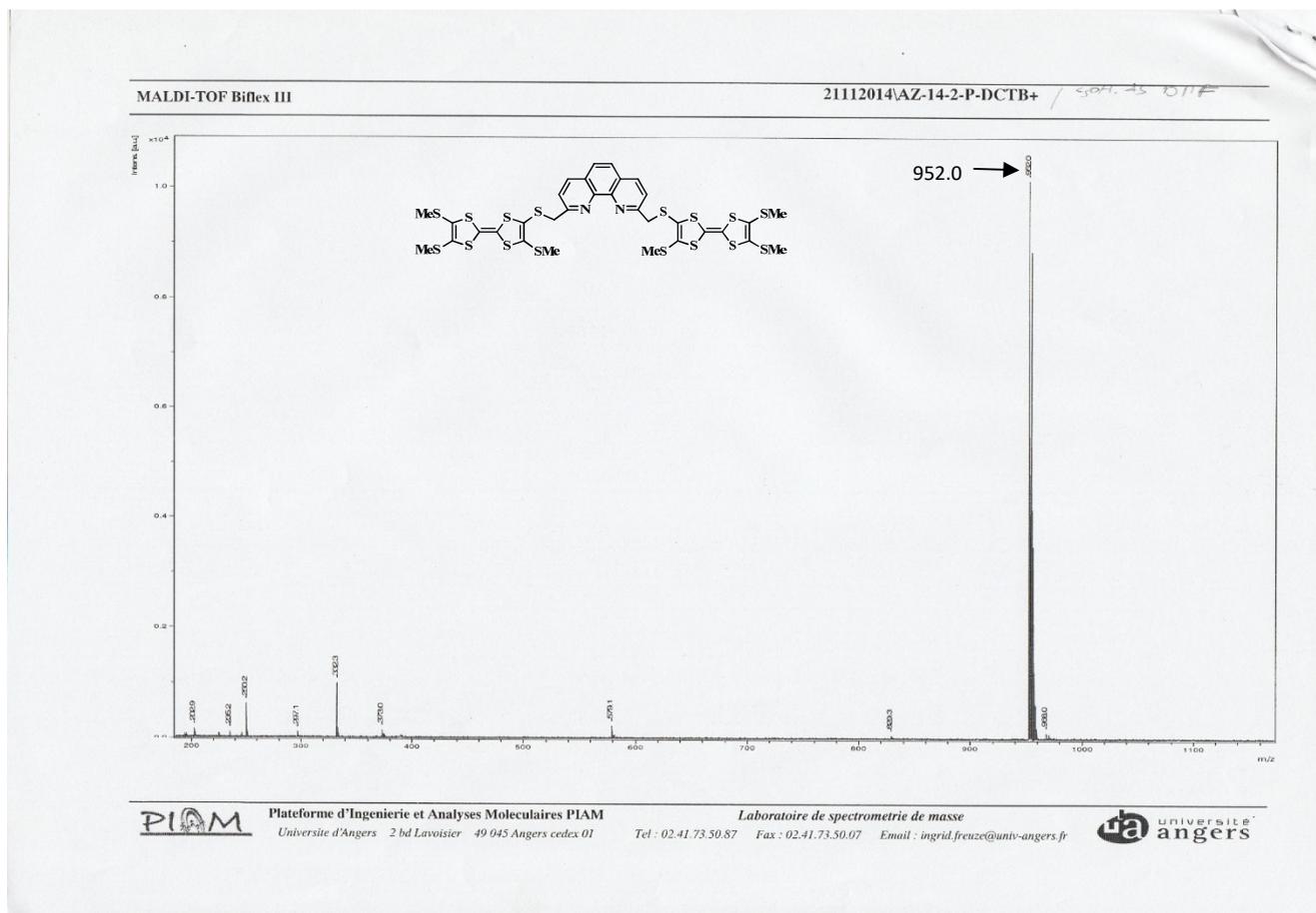
Plateforme d'Ingenierie et Analyses Moleculaires PIAM  
Universite d'Angers 2 bd Lavoisier 49 045 Angers cedex 01

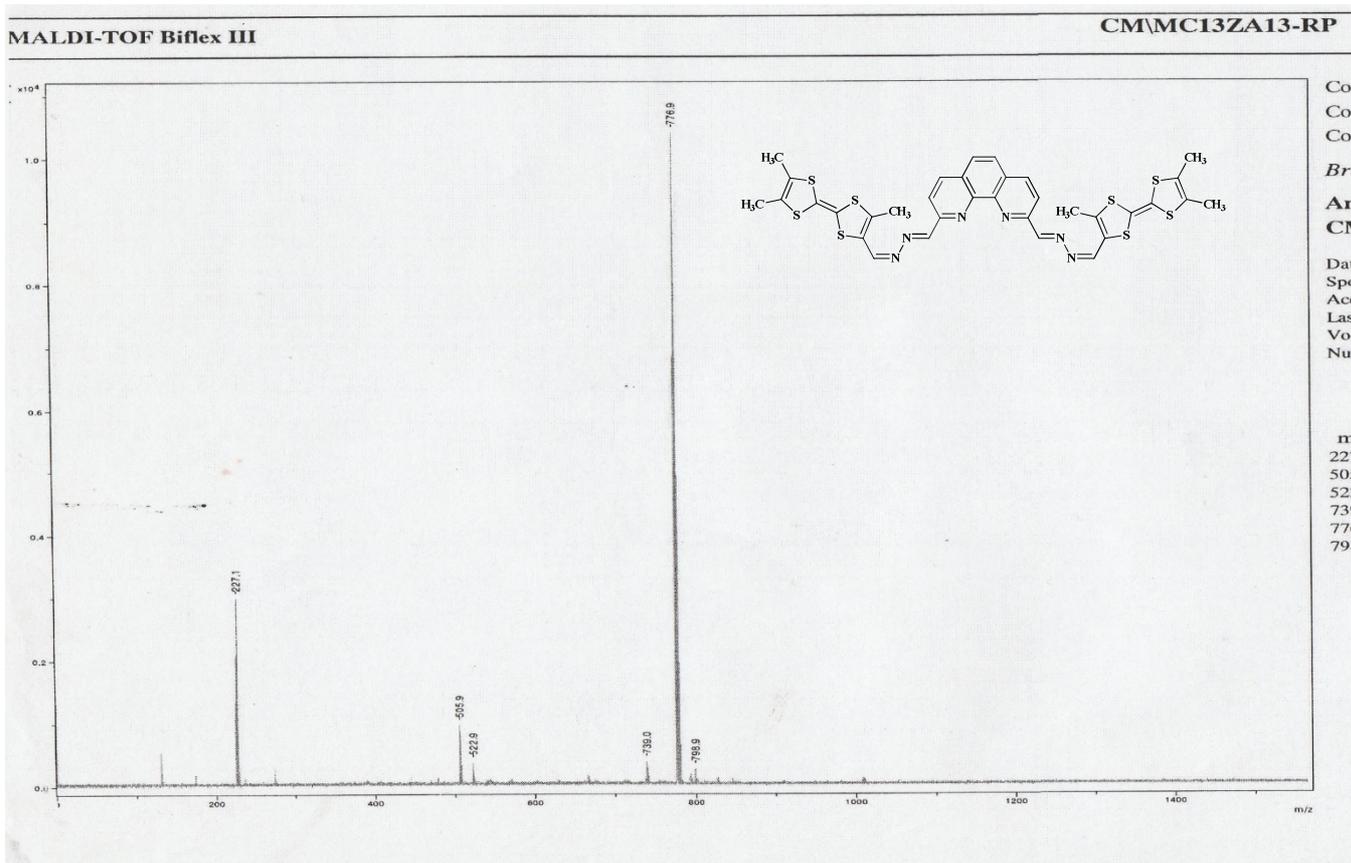
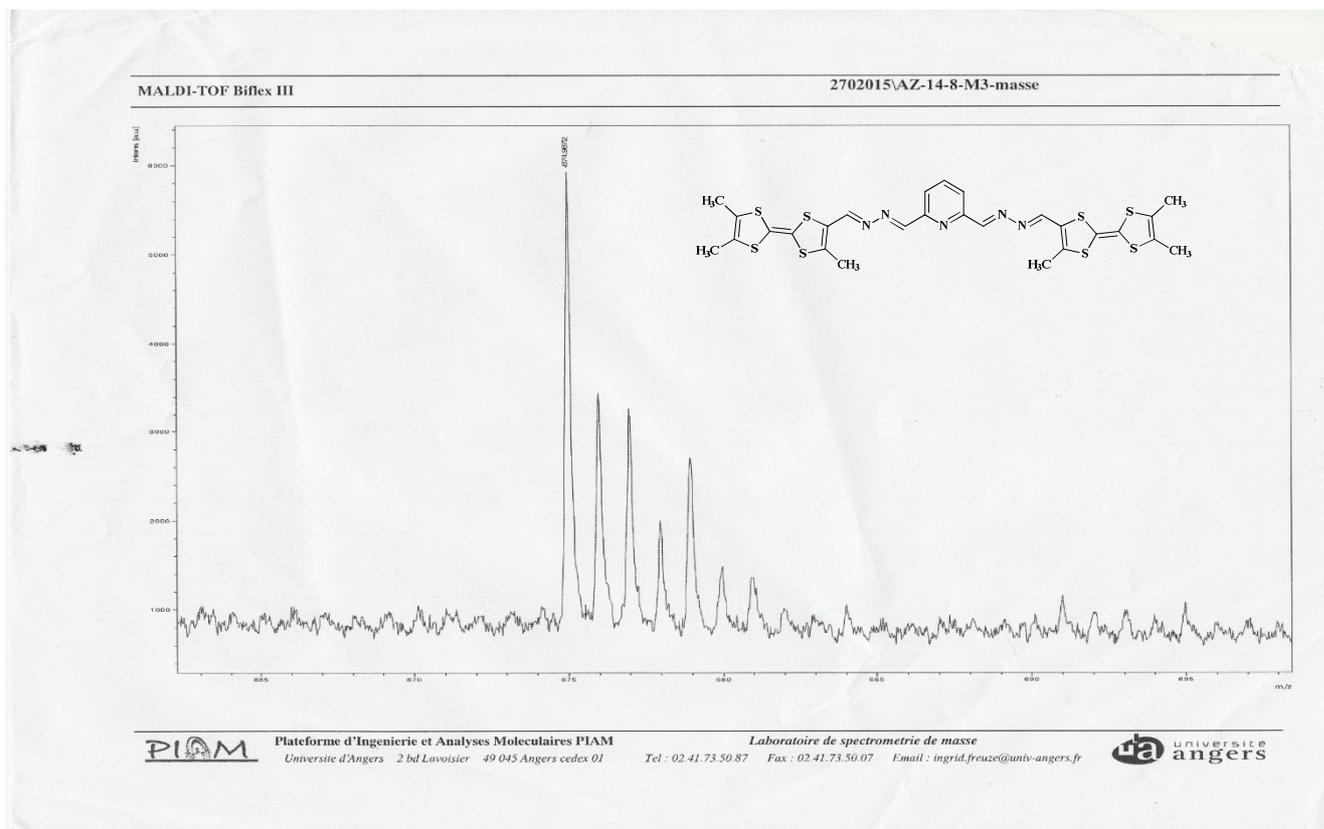
Laboratoire de spectrometrie de masse

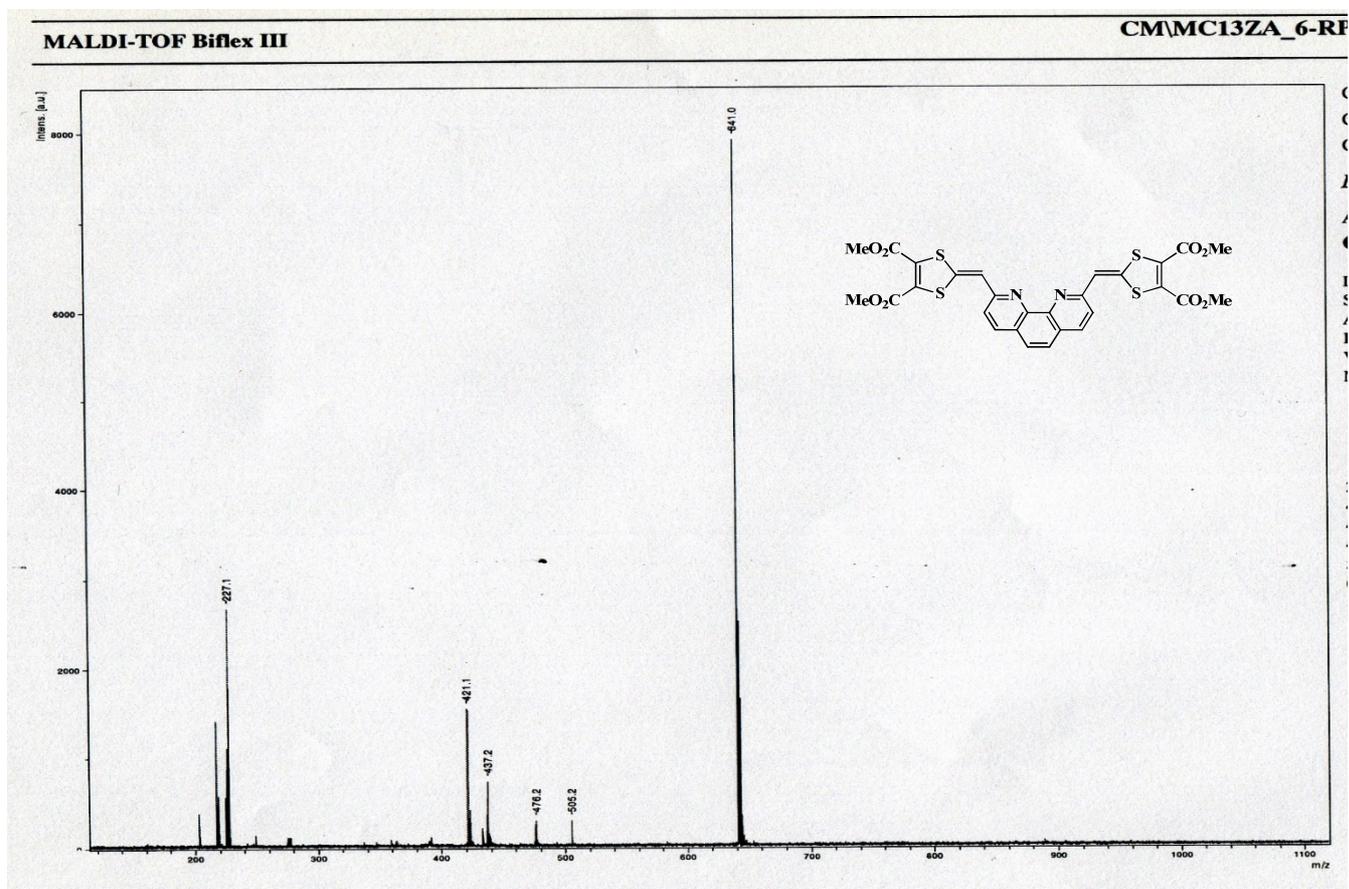
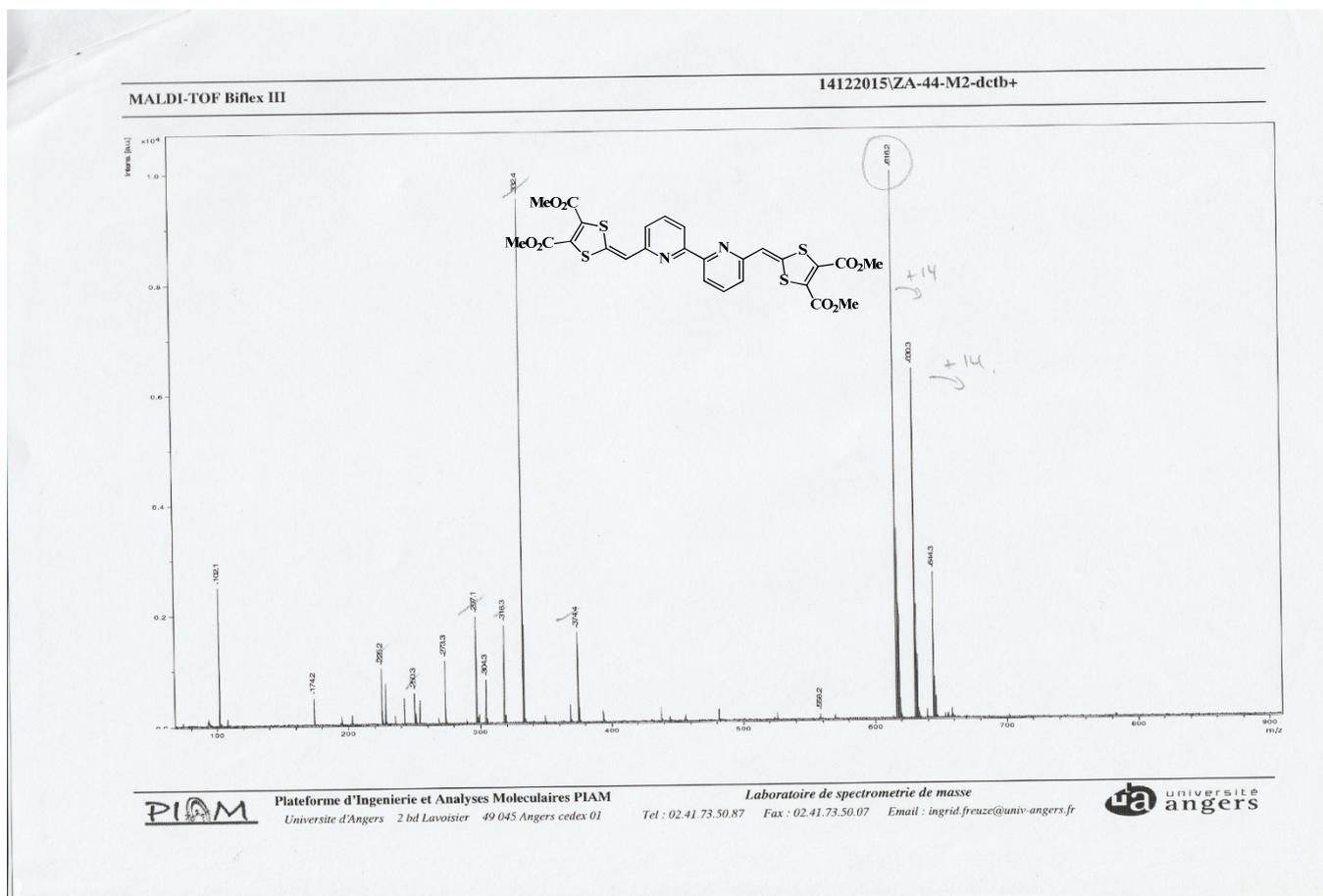
Tel : 02.41.73.50.87 Fax : 02.41.73.50.07 Email : sylvie.fournier@univ-angers.fr

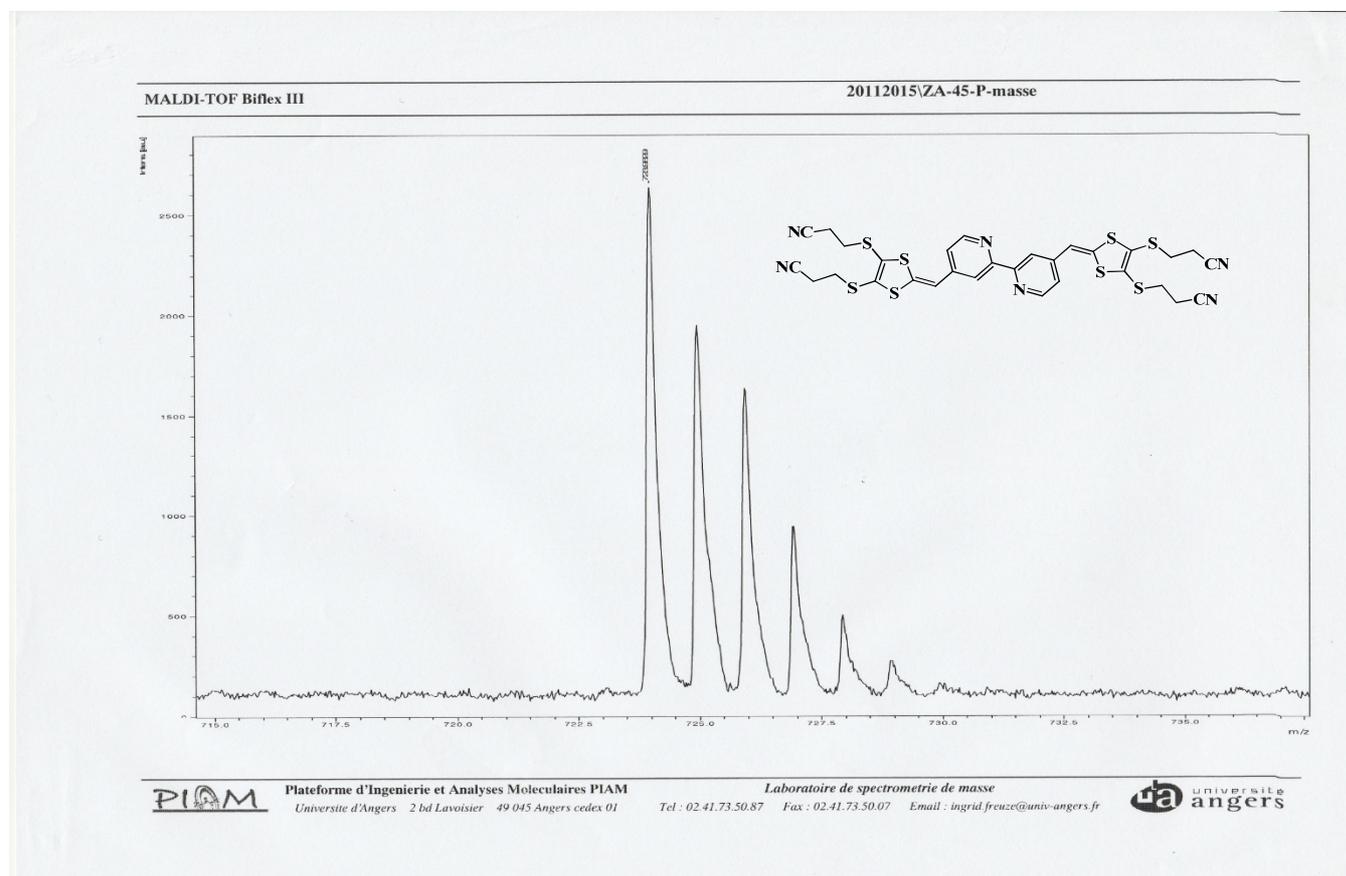
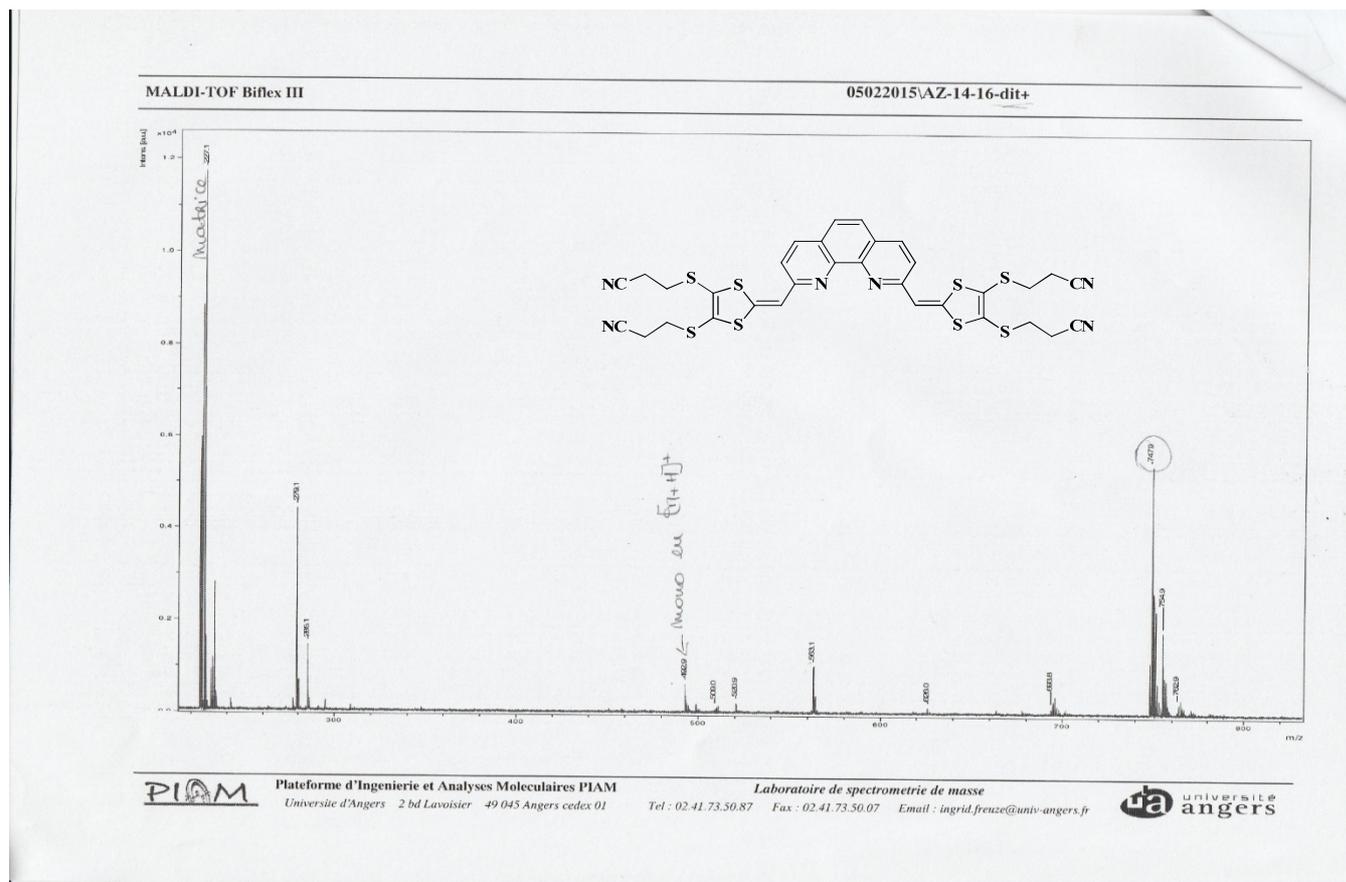






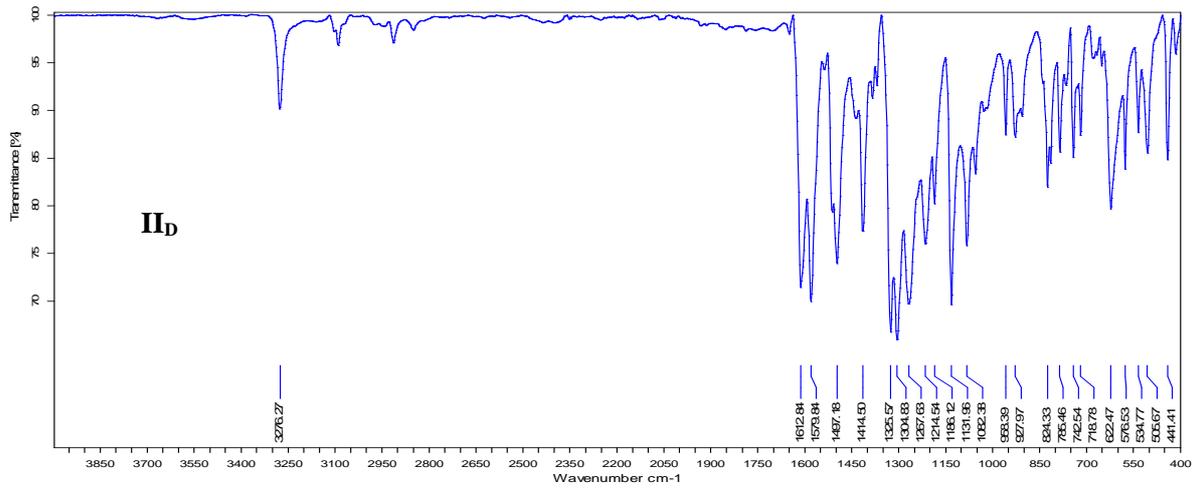






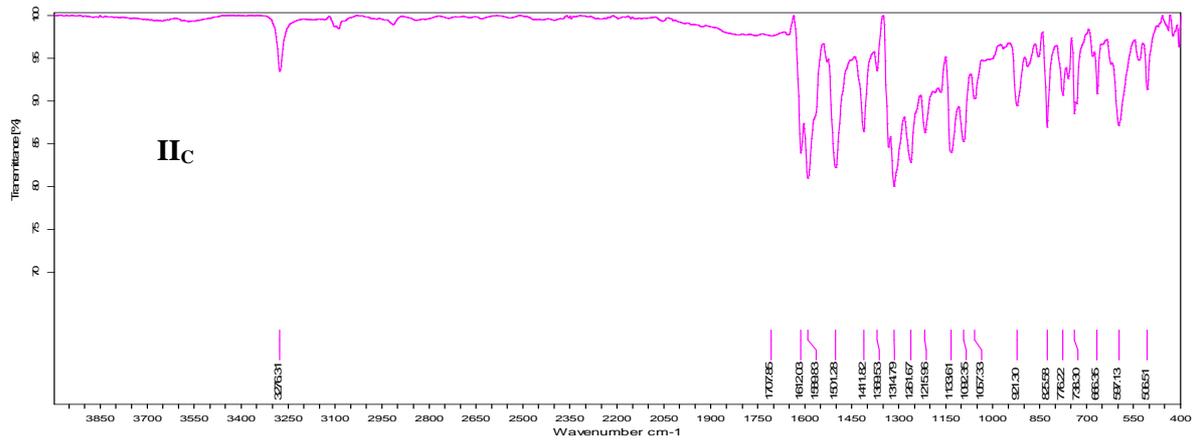
### I.3. Spectres Infrarouge

FACULTE DES SCIENCES - ANGERS



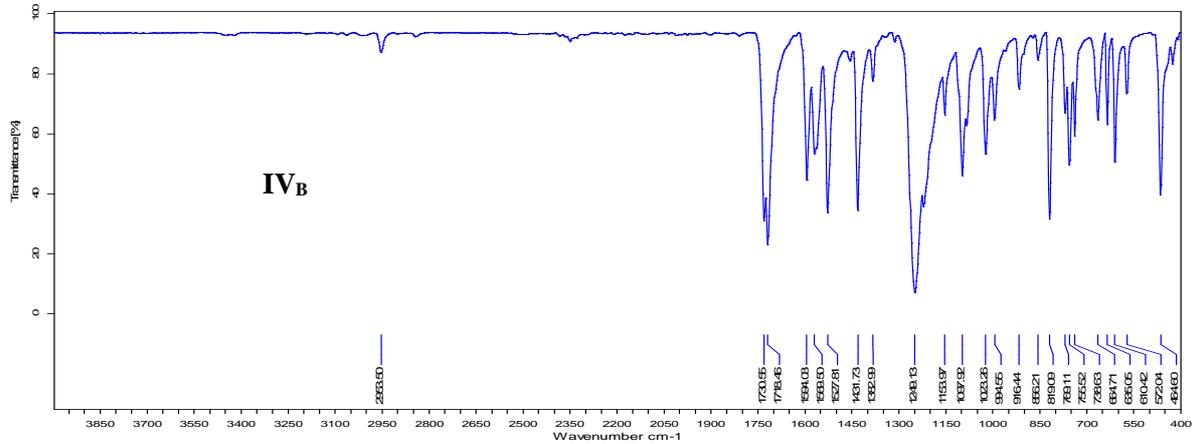
Echantillon : <b>ZA-31</b>	Spectre : ZA-31.0 ( dans C:\spectres\Zitouni Amel\2015\Jun)
mesuré le 16/06/2015 sur VERTEX 70	Technique : ATR BRUKER
résolution : 4 cm-1 ( 16 scans )	Opérateur : Zitouni Amel

FACULTE DES SCIENCES - ANGERS

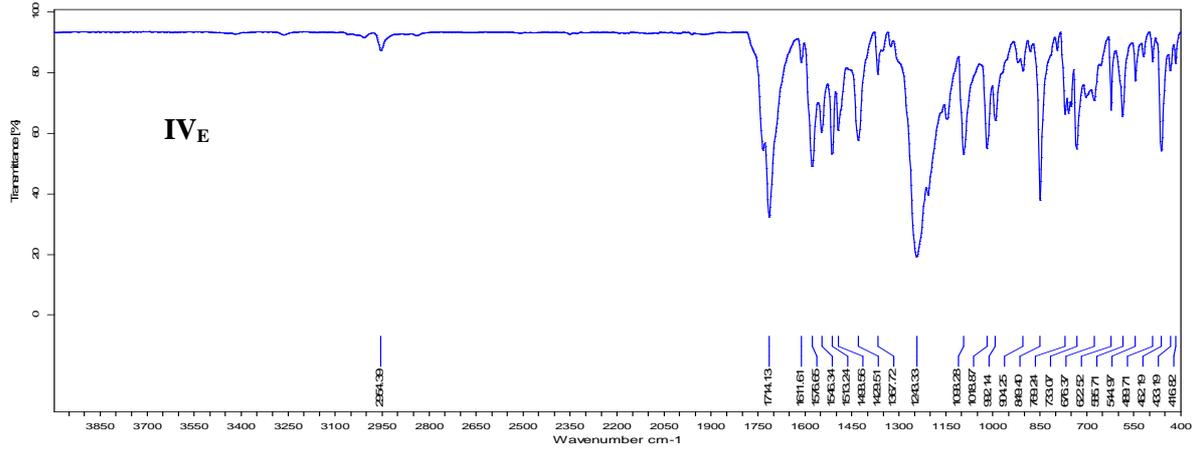


Echantillon : <b>ZA-40</b>	Spectre : ZA-40.0 ( dans C:\spectres\Zitouni Amel\2015\Jun)
mesuré le 16/06/2015 sur VERTEX 70	Technique : ATR BRUKER
résolution : 4 cm-1 ( 16 scans )	Opérateur : Zitouni Amel

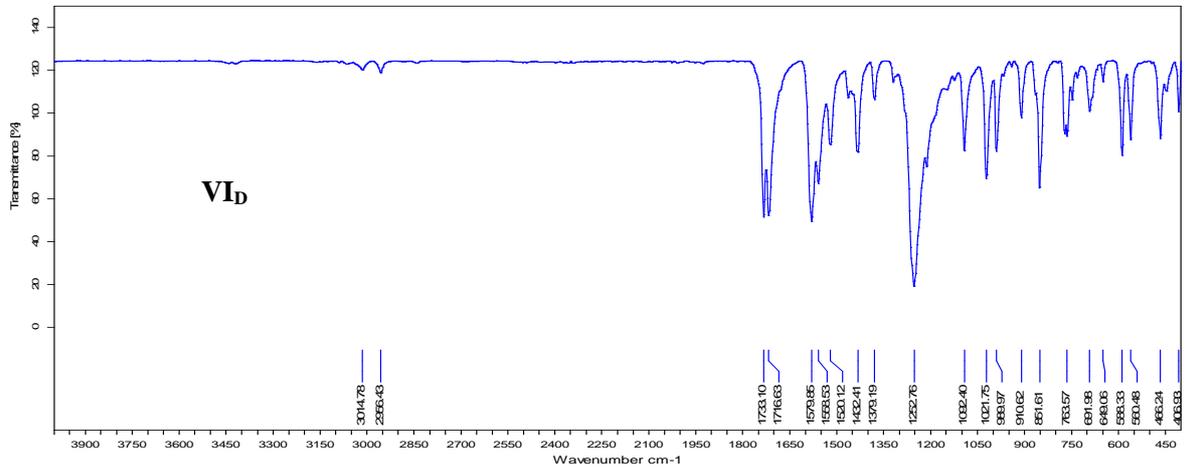
FACULTE DES SCIENCES - ANGERS



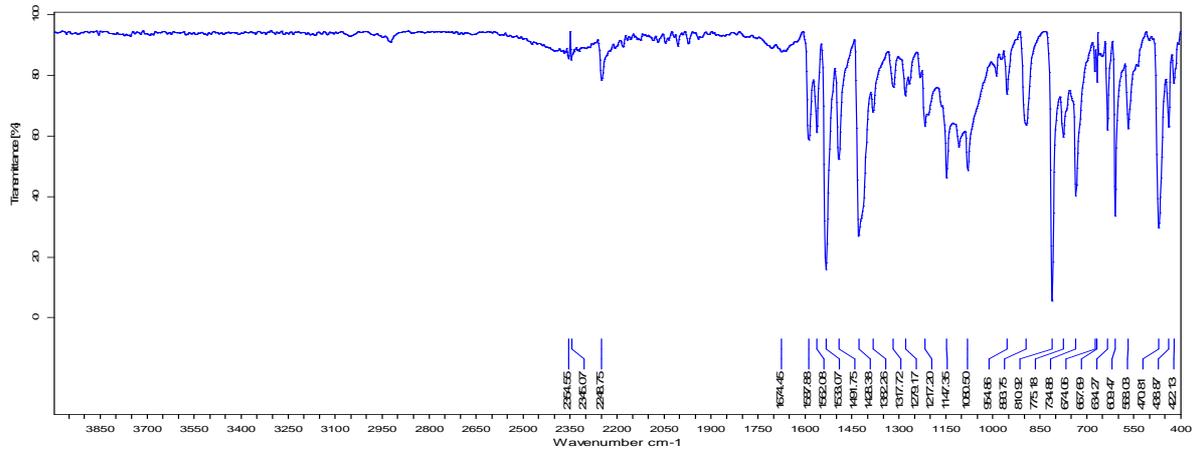
Echantillon : <b>ZA-47</b>	Spectre : ZA-47.0 ( dans C:\spectres\Zitouni Amel\2016\Jul)
mesuré le 22/07/2016 sur VERTEX 70	Technique : ATR BRUKER
résolution : 4 cm-1 ( 16 scans )	Opérateur : Zitouni Amel



Echantillon : **ZA-7** Spectre : ZA-7.0 ( dans C:\spectres\Zitouni Amel\2016\Jul)  
 mesuré le 22/07/2016 sur VERTEX 70 Technique : ATR BRUKER  
 résolution : 4 cm-1 ( 16 scans ) Opérateur : Zitouni Amel

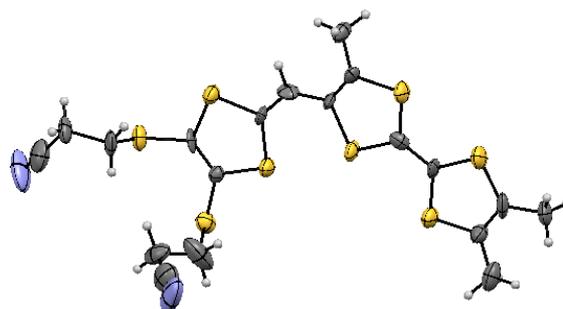


Echantillon : **ZA-44** Spectre : ZA-44.0 ( dans C:\spectres\Zitouni Amel\2016\Jul)  
 mesuré le 22/07/2016 sur VERTEX 70 Technique : ATR BRUKER  
 résolution : 4 cm-1 ( 16 scans ) Opérateur : Zitouni Amel

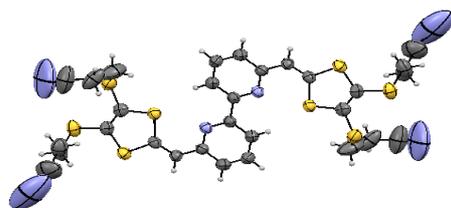


Echantillon : **ZA-45F1** Spectre : ZA-45F1.0 ( dans C:\spectres\Zitouni Amel\2016\Jul)  
 mesuré le 22/07/2016 sur VERTEX 70 Technique : ATR BRUKER  
 résolution : 4 cm-1 ( 16 scans ) Opérateur : Zitouni Amel

## II. Annexe B : Données cristallographiques



Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
Formula weight	530.83
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P c
Unit cell dimensions	a = 28.270(2) Å    alpha = 90 deg. b = 7.9004(7) Å    beta = 98.703(7)deg. c = 10.4799(7) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2313.7(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.524 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.782 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1096
Crystal size	0.36 x 0.21 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.58 to 27.51 deg.
Limiting indices	-36<=h<=34, -10<=k<=10, -12<=l<=13
Reflections collected / unique	31025 / 8637 [R(int) = 0.0391]
Completeness to theta = 25.00	96.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.954 and 0.840
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8637 / 2 / 529
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0727 [5458 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0811, wR2 = 0.0864
Absolute structure parameter	0.45(12)
Largest diff. peak and hole	0.333 and -0.233 e.Å <sup>-3</sup>



Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> S <sub>8</sub>
Formula weight	256.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 5.1696(8) Å    alpha = 83.207(7) deg. b = 10.4514(10) Å    beta = 85.160(9) deg. c = 16.0173(13) Å    gamma = 76.054(9) deg.
Volume	832.60(17) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.023 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.012 mm <sup>-1</sup>
F(000)	262
Crystal size	0.3 x 0.16 x 0.05 mm
Theta range for data collection	4.95 to 76.62 deg.
Limiting indices	-5 ≤ h ≤ 4, -13 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	3049 / 2194 [R(int) = 0.0559]
Completeness to theta = 76.62	62.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2194 / 150 / 199
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1018, wR2 = 0.2467
R indices (all data)	R1 = 0.1284, wR2 = 0.2833
Largest diff. peak and hole	0.706 and -0.395 e.Å <sup>-3</sup>

### III. Annexe C : Électrocristallisation

L'électrocristallisation est une technique permettant de synthétiser des monocristaux de sels d'ions radicaux qu'ils soient isolants, conducteurs ou bien encore supraconducteurs.

#### Principe :

Le principe consiste à appliquer un courant faible entre deux électrodes afin d'oxyder ou de réduire un précurseur moléculaire électroactif en espèce ionique stable. Cette espèce ionique générée à l'électrode de travail peut si les conditions sont favorables précipiter ou cristalliser avec un contre-ion issu de l'électrolyte support.

La figure suivante illustre le cas où l'espèce électroactive D est un donneur d'électrons, comme par exemple un dérivé du TTF. D est oxydé à l'anode en radical cation  $D^{\bullet+}$  (ou  $D^{2+}$  le cas échéant) et  $A^-$  est le contre-anion provenant de l'électrolyte support. Le sel de cations radicaux formé possède dans ce cas une stoechiométrie 1/1.

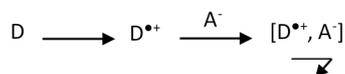


Schéma : Formation d'un sel de cation radicalux  $[D^{\bullet+}, A^-]$ .

#### Technique :

##### ➤ La cellule

Une cellule d'électrocristallisation (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) classique est constituée par un tube de verre en forme de U (contenance  $\approx 15$  mL). Un verre fritté sépare les deux compartiments anodique et cathodique. L'ensemble de la cellule contient la solution du sel de fond, le compartiment de travail contient en plus l'espèce électroactive. Le verre fritté évite la diffusion de l'espèce électroactive dans les deux compartiments et surtout empêche la diffusion des espèces réduites (oxydées) à la cathode (anode) qui pourraient polluer le sel.

L'utilisation de cellules extrêmement propres est primordiale. Leur nettoyage est réalisé en plongeant les cellules dans des bains successifs d'un mélange ( $H_2SO_4/H_2O_2$ ) puis dans un bain d'eau. Elles sont, par la suite lavées successivement à l'eau, à l'éthanol, au méthanol et enfin à l'acétone.



Figure : Photo d'une cellule d'électrocristallisation.

##### ➤ Les électrodes

Elles sont constituées par un fil de platine de 1 mm de diamètre et de 2 cm de longueur. La surface des électrodes doit être extrêmement propre car elle est le siège de la cristallisation. Les électrodes sont nettoyées mécaniquement à l'aide de papier de verre puis électrochimiquement par électrolyse d'une solution de  $H_2SO_4$  1 M. Les impuretés sont ainsi décrochées par dégagement gazeux alternatif de  $H_2$  et  $O_2$  à la surface de l'électrode.

**Paramètres :**

## - Le solvant

De préférence, il faut que le solvant permette de solubiliser au moins partiellement le donneur, et totalement le sel de fond. Il est également préférable d'utiliser des solvants dans lesquels le donneur à l'état oxydé n'est pas (ou moins) soluble. Des mélanges de solvants peuvent être utilisés. La pureté des solvants est également un paramètre important. Dès lors, les solvants utilisés sont de la gamme HPLC et sont systématiquement filtrés sur de alumine (basique, neutre ou acide selon les solvants). Avant de sceller la cellule, un dégazage à l'argon est réalisé.

## - La densité de courant

Deux modes d'électrocrystallisation existent : le mode galvanostique (intensité contrôlée) et le mode potentiostatique (potentiel contrôlé). Lors des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, le mode galvanostique a été utilisé. L'intensité délivrée permet de contrôler le nombre d'électrons délivrés à la cathode, et donc de contrôler le nombre de cations formés à l'anode. Par conséquent, la vitesse de croissance cristalline est constante et permet l'obtention de cristaux de meilleure qualité. Les intensités appliquées sont généralement de l'ordre du  $\mu\text{A}$ . Il est possible de déterminer le temps nécessaire pour oxyder totalement le composé introduit par l'équation suivante :

$$Q = i \cdot t = nNF$$

$$t = \frac{nNF}{i}$$

Avec :

$Q$  : La charge (s.A)

$i$  : Le courant (A)

$t$  : Le temps (s)

$n$  : Le nombre d'électrons mis en jeu dans le processus

$N$  : Le nombre de moles de composé donneur

$F$  : La constante de Faraday = 96 500 s.A.mol<sup>-1</sup>

De fait, plus le courant appliqué est faible et plus la vitesse de cristallisation est faible : il faudra donc favoriser des densités de courant faible qui favoriser la formation de cristaux de qualité.

## - La concentration

Les espèces électroactives sont généralement introduites à des concentrations comprises entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-3}$  M. Le sel de fond quant à lui est en excès ( $10^{-1}$  M) car en plus d'apporter un contre-ion, il doit assurer la conductivité ionique dans la cellule.

## - La température

C'est un facteur essentiel qui permet également de contrôler la vitesse de cristallisation du sel formé. Le produit de solubilité est une fonction thermodynamique de la température, plus elle est élevée, et plus la solubilité du sel augmente. Ainsi, la croissance des cristaux est plus lente lorsque la température est élevée. Une précipitation lente favorise la cristallisation et permet aussi d'obtenir des cristaux de plus grande taille. Dans la pratique, les cellules d'électrocrystallisation sont placées dans des bains ou des armoires thermostatés dont les températures sont généralement comprises entre 10 et 45°C.

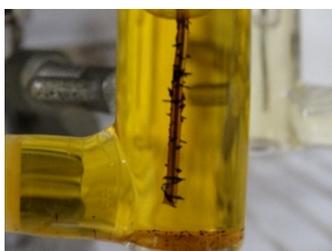
## - La nature de l'anion

Présent dans l'électrolyte support, il sert à compenser dans les cristaux du sel obtenu, les charges positives liées à l'oxydation de l'espèce organique. Il est généralement utilisé sous forme de sel de tétrabutylammonium (ou de tétraphényl phosphonium) de l'anion. Son impact sur la cristallisation est difficile à anticiper.

## Conditions expérimentales utilisés lors des manipulations d'électrocristallisation

Donneur	<b>Ic</b>	3 mg
Anion	$n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$	25 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 puis 1 $\mu\text{A}$
Température		20°C
Durée		8 jours
Résultat		Croute noire

Donneur	<b>IIA</b>	3 mg
Anion	$n\text{Bu}_4\text{NReO}_4$	32 mg
Solvant	THF : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-1 $\mu\text{A}$
Température		10°C
Durée		4 jours
Résultat		Aiguilles noires brillantes



Donneur	<b>IIA</b>	3 mg
Anion	$n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$	22 mg
Solvant	THF : ACN : DCM (5 : 1 : 1) (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,2 $\mu\text{A}$ puis 1 $\mu\text{A}$
Température		35°C
Durée		3 jours
Résultat		Cristaux noirs

Donneur	<b>IIB</b>	3 mg
Anion	$n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$	20 mg
Solvant	THF : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,2-0,5 $\mu\text{A}$
Température		20°C
Durée		10 jours
Résultat		Croute cristalline

Donneur	<b>IIC</b>	3 mg
Anion	$n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$	20 mg
Solvant	THF : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,2-0,5 $\mu\text{A}$
Température		30°C
Durée		10 jours
Résultat		Oursins noirs

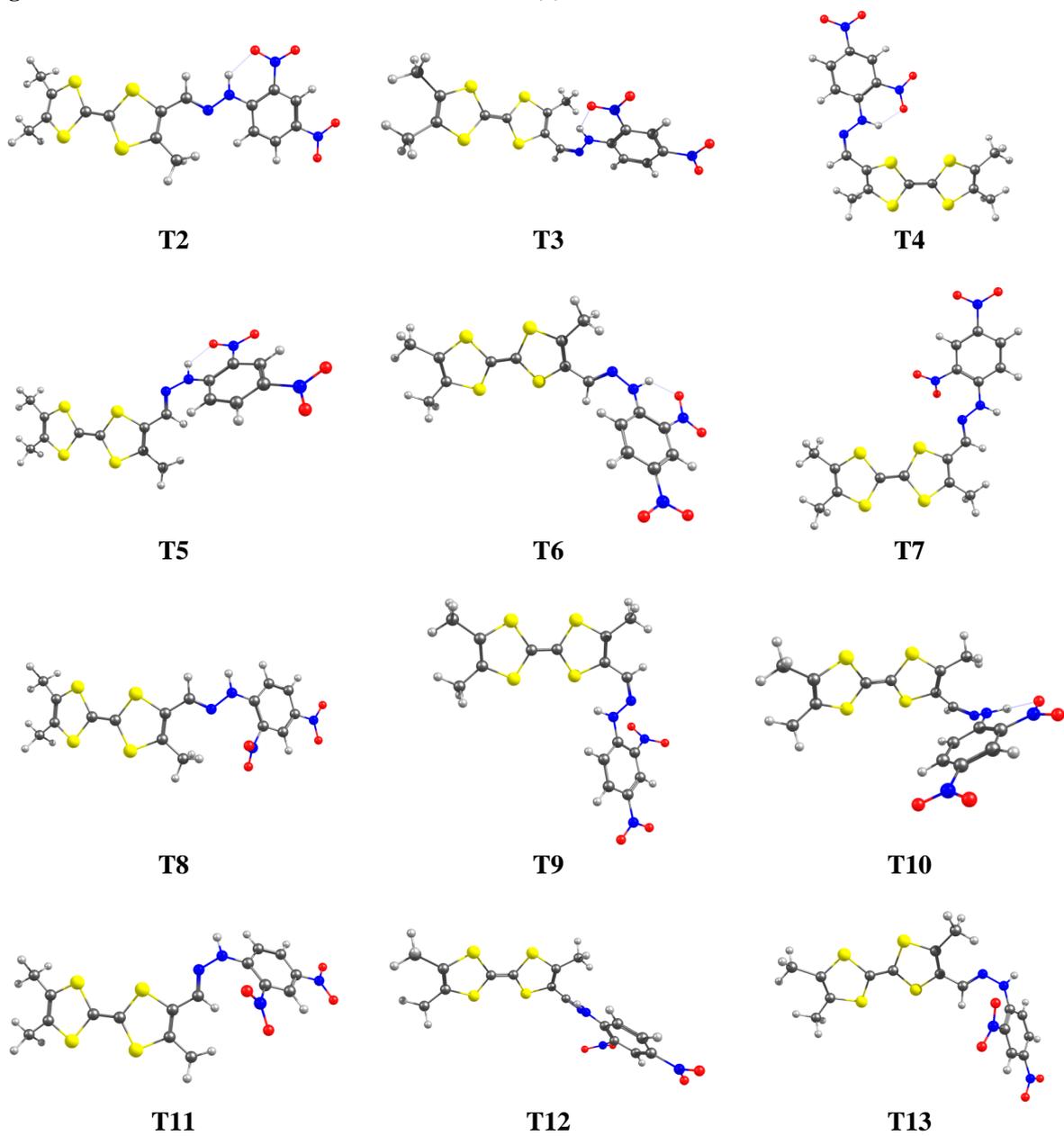
Donneur	<b>IIC</b>	3 mg
Anion	$n\text{Bu}_4\text{NReO}_4$	29 mg
Solvant	THF : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,2-0,5 $\mu\text{A}$
Température		20°C
Durée		5 jours
Résultat		Aiguilles violet foncé

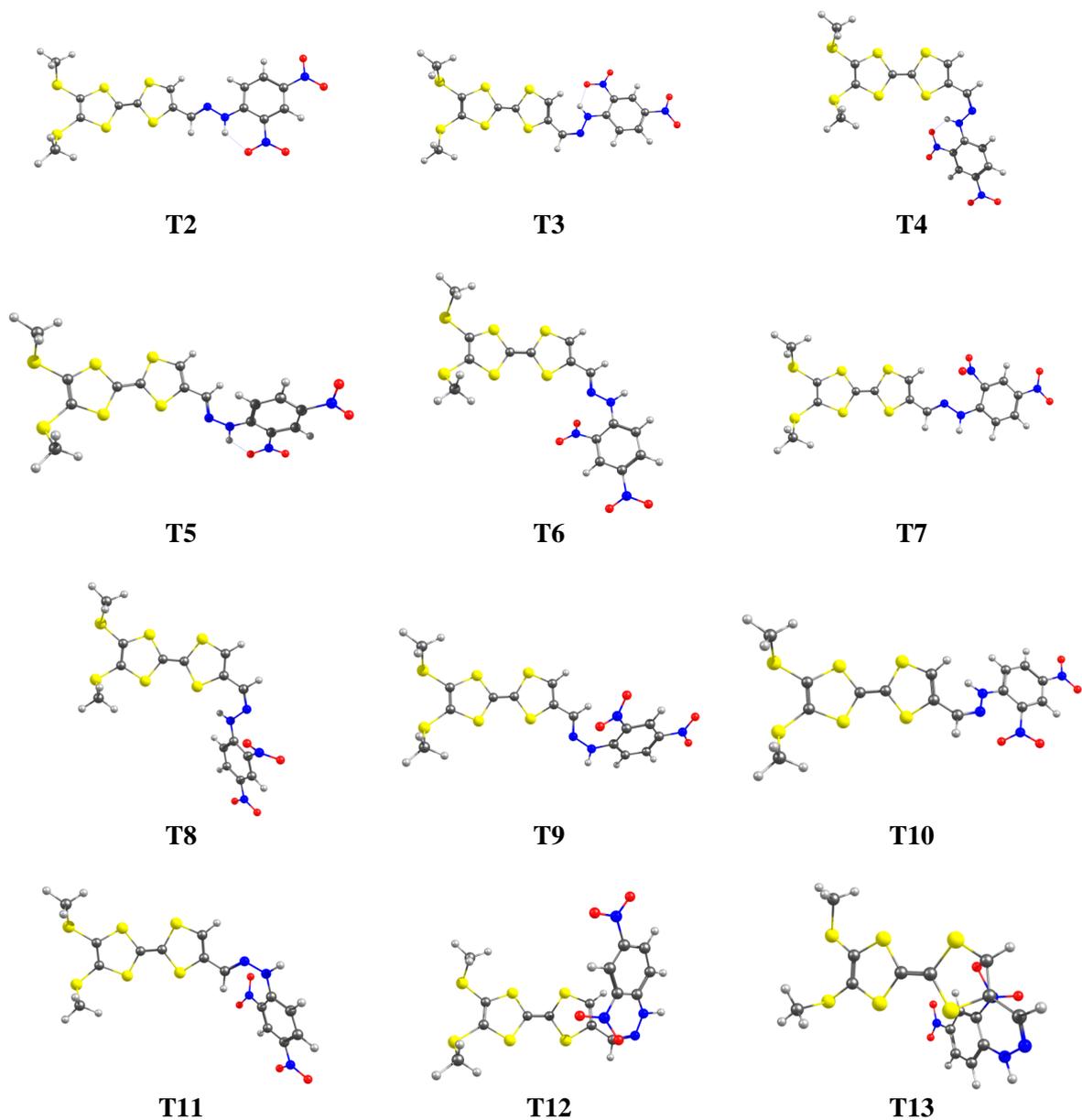
Donneur	<b>III<sub>A</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>	66 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-3 μA
Température		22°C
Durée		3 jours
Résultat		Pellicules noires
Donneur	<b>III<sub>G</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>	68 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-3 μA
Température		20°C
Durée		7 jours
Résultat		Précipité noir
Donneur	<b>III<sub>A</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>	68 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-3 μA
Température		20°C
Durée		7 jours
Résultat		Précipité noir
Donneur	<b>III<sub>A</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	71 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-3 μA
Température		20°C
Durée		7 jours
Résultat		Précipité noir
Donneur	<b>V<sub>A</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>	68 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 μA
Température		15°C
Durée		10 jours
Résultat		Poudre noir
Donneur	<b>V<sub>C</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	59 mg
Solvant	DCM : ACN (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-3 μA
Température		20°C
Durée		7 jours
Résultat		Précipité marron
Donneur	<b>V<sub>F</sub></b>	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>	56 mg
Solvant	THF (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5-3 μA
Température		20°C
Durée		7 jours
Résultat		Croute cristalline

## IV. Annexe D : Étude théorique

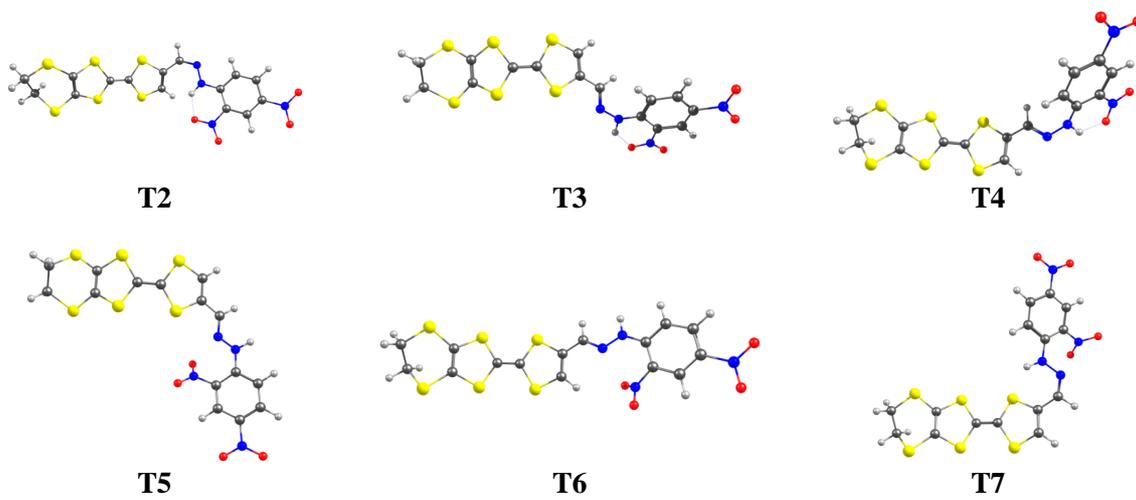
### 1. Optimized geometry of less stable conformers of $\Pi_{A-E}$

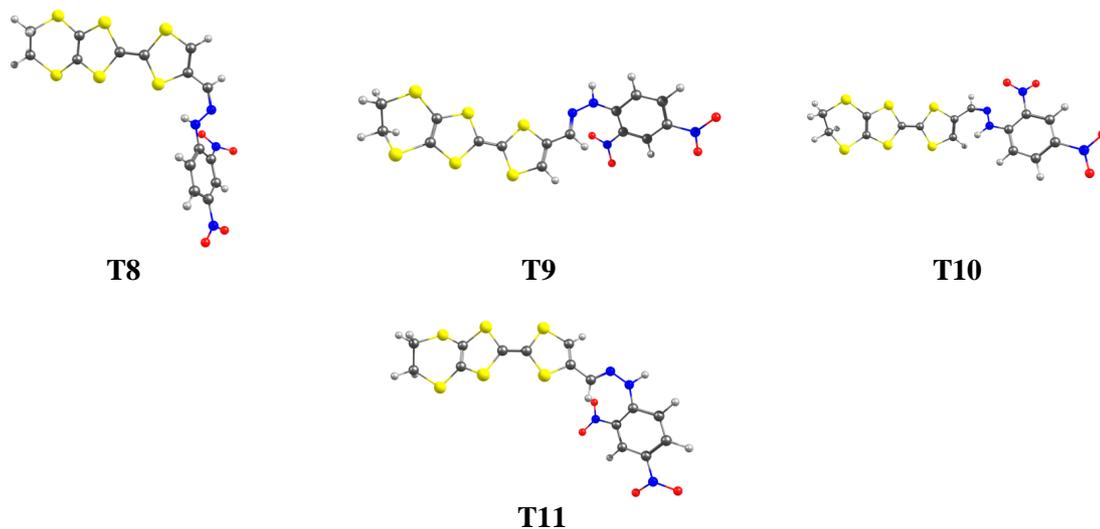
Figure 1. Less stable conformers of  $\Pi_A$ . B3LYP/6-311G(d).



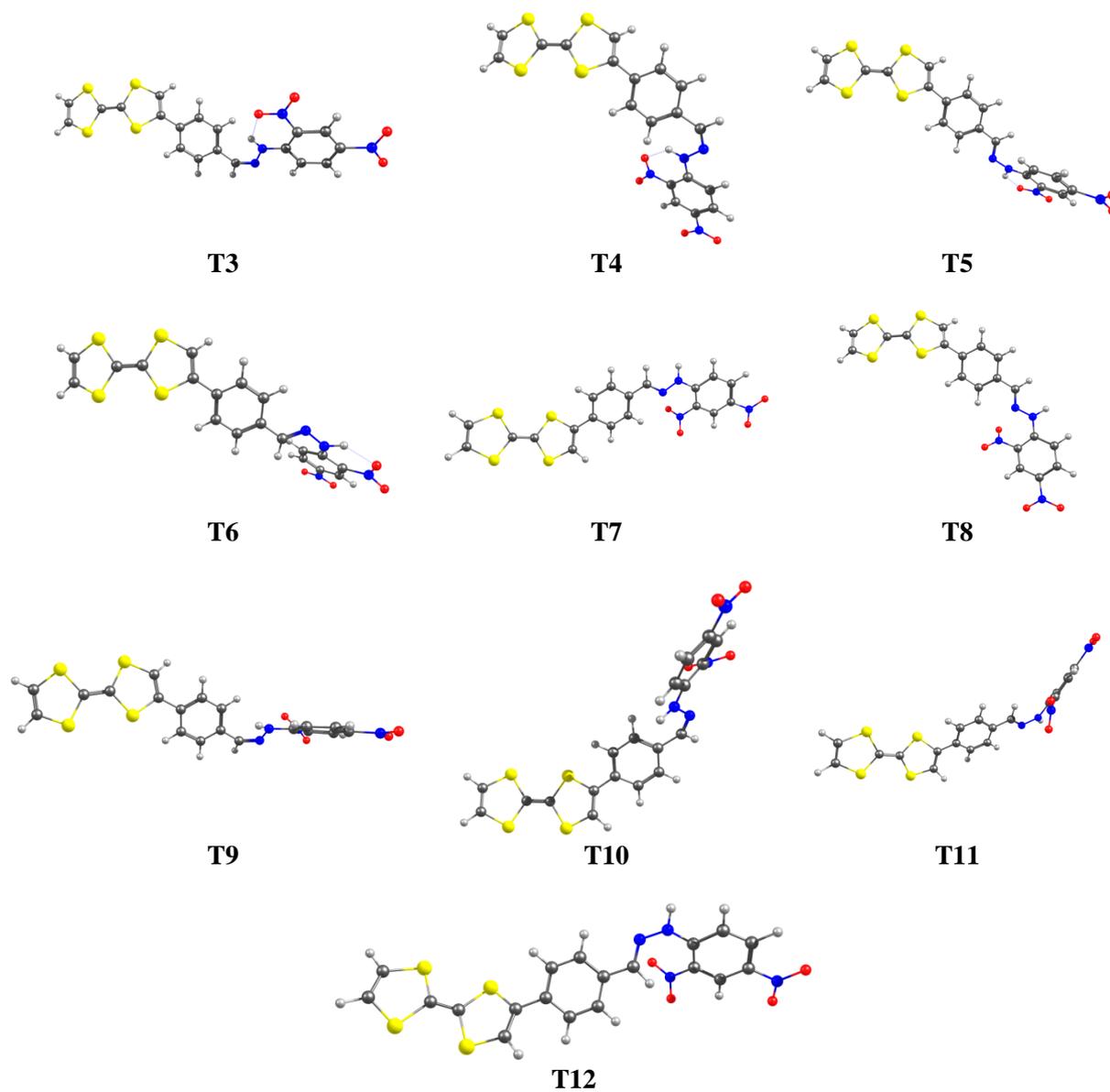


**Figure 2.** Less stable conformers of II<sub>B</sub>. B3LYP/6-311G(d).

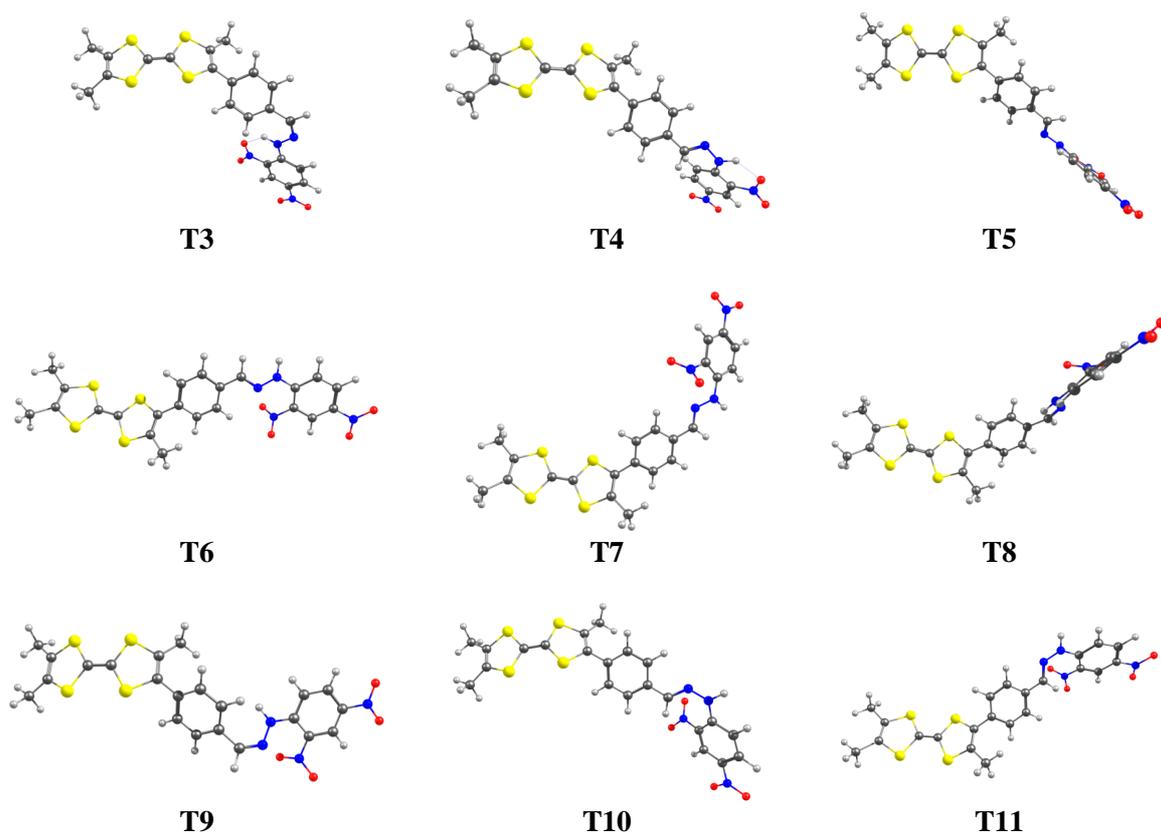




**Figure 3.** Less stable conformers of IIc. B3LYP/6-311G(d).



**Figure 4.** Less stable conformers of  $\Pi_D$ . B3LYP/6-311G(d)



**Figure 5.** Less stable conformers of  $\Pi_E$ . B3LYP/6-311G(d).

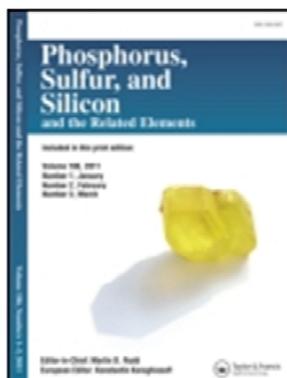
# PUBLICATIONS

This article was downloaded by: [University of Rostock]

On: 07 February 2012, At: 11:33

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpss20>

### New $\pi$ -Extended Donors: Synthesis, Characterization, Electrochemical and Electrical Conductivity Studies

Amel Zitouni <sup>a</sup>, Abdelkrim Gouasmia <sup>a</sup>, Sabrina Bouguessa <sup>a</sup>, Lakhémici Kaboub <sup>a</sup> & Louiza Boudiba <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie, Université de Tébessa, Tébessa, Algeria

Available online: 11 Aug 2011

To cite this article: Amel Zitouni, Abdelkrim Gouasmia, Sabrina Bouguessa, Lakhémici Kaboub & Louiza Boudiba (2011): New  $\pi$ -Extended Donors: Synthesis, Characterization, Electrochemical and Electrical Conductivity Studies, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 186:8, 1744-1754

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2010.530899>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



## Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of new covalent assemblies between TTF and various acceptors



Amel Zitouni<sup>a,\*</sup>, Aziza Hamel<sup>a</sup>, Sabrina Bouguessa<sup>a</sup>, Abdelkrim Gouasmia<sup>a,\*</sup>,  
Abdelkrim El-Ghayoury<sup>b</sup>, Pierre Frère<sup>b</sup>, Marc Sallé<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Matériaux Organique et Hétérochimie, université Larbi Tébessa, 12000 Tébessa, Algeria

<sup>b</sup> Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOCTECH-Angou, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 April 2014

Received in revised form 8 February 2015

Accepted 27 February 2015

Available online 28 March 2015

#### Keywords:

TTF

Donor-acceptor

Wittig olefination

Electronic absorption

Cyclic voltammetry

### ABSTRACT

Five new acceptor- $\pi$ -TTF- $\pi$ -acceptor (A-D-A) triads that contain pyridine, quinoline, nitrophenyl or nitrofuryl groups as acceptor unit have been synthesized by two-fold Wittig olefination reactions and their electrochemical behavior has been studied by cyclic voltammetry (CV). The intramolecular charge transfer (ICT) band in these molecules was characterized by UV-visible electronic absorption spectroscopy and these studies were completed by DFT calculations in the gas phase. These materials appear to be good candidates for the preparation of electroactive discrete metal complexes or coordination polymers as well as for the preparation of radical cations salts.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Tetrathiafulvalene (TTF) and its derivatives have attracted attention for many years because of their excellent electron-donating properties which results in two sequential and reversible oxidation processes affording stable radical cation (TTF<sup>•+</sup>) and dication (TTF<sup>2+</sup>) species. Therefore, they have been successfully used for the preparation of molecular conductors and superconductors at the solid state [1]. Recently, they have been integrated as redox switches in molecular and supramolecular architectures [2]. One of the ongoing challenges lies on the preparation of multifunctional molecular materials involving interplay and synergy between two or more physical properties such as magnetism and electrical conductivity [3]. As was very recently reported in two comprehensive review articles by Lorcy et al. [4] and by Shatruk et al. [5], one possibility of forming these hybrid materials consists of functionalizing the TTF framework with appropriate coordination functions and to use the resulting redox-active ligands for coordinating various metal cations. For this purpose, pyridine has been widely used as a metal binding unit in the preparation of TTF based ligands [6]. Also, a strong interest has emerged in combining the donor TTF with an acceptor,

affording D-A systems that are covalently grafted through a  $\pi$ - or  $\sigma$ -bonded molecular bridge [7]. Such systems are of particular interest in fields such as molecular electronics, nonlinear optics and photovoltaics. Because of its acceptor character, the pyridine unit appears as a valuable candidate for such systems since an intermolecular charge transfer band (ICT) is observed. The TTF donor has been also combined with a nitro withdrawing unit for the preparation of D-A systems designed for non-linear optical applications [8]. Surprisingly, mainly monosubstituted TTF have been reported with those units. Herein we report on the multistep synthesis of new class of  $\pi$ -extended TTF electron donors substituted by two coordinating groups such as pyridines and quinoline or substituted by two nitrophenyl or nitrofuryl acceptor groups.

### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

All reactions were carried out under nitrogen atmosphere in dried solvents. All the reagents and solvents were of reagent grade quality obtained from commercial suppliers. (4-nitrobenzyl)triphenylphosphonium bromide (**a**) is commercially available while triphenyl(pyridin-3-ylmethyl)phosphonium chloride (**b**), triphenyl(pyridin-4-ylmethyl)phosphonium chloride (**c**), triphenyl(quinolin-3-ylmethyl)phosphonium chloride (**d**) [9] and (5-nitro-furan-2-yl)methyl-triphenylphosphonium chloride (**e**) [10] were

\* Corresponding authors. Tel.: +213 665940944; fax: +213 37490268.  
E-mail addresses: [akgouasmia@hotmail.com](mailto:akgouasmia@hotmail.com), [akgouasmia@univ-tebessa.dz](mailto:akgouasmia@univ-tebessa.dz) (A. Gouasmia).