

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2025

FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option : Chimie Physique

**Synthèse, évaluation biologique, étude électrochimique et théorique
d'une nouvelle famille de bio-donneurs basée sur les dérivées de
tétrathiafulvalènes**

Presenté par: KHAMMAR RACHIDA

Devant le jury composé de :

Président :	Mme. FERCHICHI Loubna	Prof, Univ. Badji-Mokhtar- Annaba
Directrice de thèse :	Mme. BENDJEDDOU Amel	Prof, Univ. M.C. Messaadia – Souk Ahras
Examineurs :	Mme. DJEMIL Rayenne	Prof, Univ. 8 Mai 1945- Guelma
	Mme. BENSID Nadia	MCA, Univ. Badji-Mokhtar- Annaba
	Mr. BOUCHOUK Djamel	MCA, Univ. M.C Messaadia – Souk Ahras
	Mr. GUENFOUDI Rachid	MCA, Univ. M.C Messaadia – Souk Ahras

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse Madame **Bendjeddou Amel** : Professeur à l'université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras, pour sa gentillesse, son ouverture d'esprit, sa disponibilité et ses qualités scientifiques dont j'ai beaucoup bénéficié. C'est elle qui m'a offerte l'opportunité de réaliser ma thèse de doctorat, qu'elle trouve ici l'expression de ma parfaite reconnaissance.

J'aimerais particulièrement exprimer mes vifs remerciements à monsieur **Abbaz Tahar** : Professeur à l'université Mohamed Chérif Messaadia Souk Ahras, pour sa disponibilité, son aide, ces encouragements, ces précieux conseils qui ont contribué à mener à bien l'élaboration de ce présent travail, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **M^{me} Ferchichi Loubna** Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie **M^{me} Djemil Rayenne**, **M^{me} Bensid Nadia** et **Mrs Bouchouk djamel** et **Guenfoudi Rachid**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de critiquer et d'évaluer ce travail, en participant à ce jury.

Je souhaite vivement manifester toute ma gratitude à monsieur **Nicolas Inguibert** Professeur des universités au Centre de recherche insulaire et d'observation de l'environnement (CRIOBE) à l'université de Perpignan –France- pour son aide précieuse, aussi bien dans la synthèse des molécules que dans leur caractérisation.

J'adresse une mention spéciale à Monsieur **Yusuf Atalay** Professeur et directeur de laboratoire Physique Atomique et Moléculaire à l'université de Sakarya –Turquie- pour sa contribution à la partie théorique et pour les précieuses informations qu'il a bien voulu me transmettre.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Gouasmia Abdelkrim** Professeur à l'université l'Arbi Tébessi de Tébessa, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de Matériaux Organiques et Hétéro chimie.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, en particulier Docteur **Hayahem Sakina** Maitre de conférences et **Boulahraf Dhouha** Doctorante à l'université Mohamed Chérif Messaadia Souk Ahras, pour leurs disponibilité et aide remarquables, Tous les mots que j'écris ne leur rendent pas justice.

Enfin, je ne peux oublier de remercier profondément mon époux qui, à sa façon, a pu contribuer à ce travail...

DEDICACE

A la mémoire de mon très cher père

A la mémoire de ma nièce Aya

A mes enfants : Yasmine et Zine Eddine

A mon mari

Je dédie ce modeste travail

ABSTRACT

New bisymmetric tetrathiafulvalenes (TTFs) bearing conjugated substituents (thiophene- π -pyridine) 4-6 were synthesized by condensation of TTF-thiophene-carboxaldehyde derivatives 1-3 with aromatic amines. Electrochemical studies by cyclic voltammetry showed that all these new molecules have electrochemical properties that promote the formation of charge transfer complexes (CTCs). Electrical conductivity measurements at room temperature were performed on compacted powder for all synthesized materials. It was determined that all CTCs produced behaved as semiconductors. The theoretical study of the synthesized tetrathiafulvalene-based molecules was carried out using the quantum method Density Functional Theory (DFT) with the 6-31G(d,p) basis set in order to obtain the geometric optimization, the frontier molecular orbitals (FMOs), and the molecular electrostatic potential (MEP), as well as the natural bond orbitals (NBO), nonlinear optical (NLO) properties, local reactivity, and global reactivity parameters such as the ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity (χ), electrophilicity index (ω), and hardness (η).

Keywords: Tetrathiafulvalenes, Electrochemistry, Organic materials, Conductivity, DFT

ملخص

تم إنتاج مركبات رباعي كبريتات الفولفالين (TTFS) ثنائية التناظر الجديدة الحاملة لمستبدلات مترافقة (ثيوفين- π -بيريدين) 4-6 من خلال تكثيف مشتقات TTFS -ثيوفين كربوكسالدهيد 1-3 مع الأمينات العطرية. أوضحت الدراسة الكهروكيميائية باستخدام الفولتامترية الدورية، لجميع هذه الجزيئات الحديثة، الخصائص الكهروكيميائية التي تعزز تكوين معقدات نقل الشحنة (CTCs). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي في درجة حرارة الغرفة على مسحوق مضغوط لجميع المواد المصنعة. وتم التأكد من أن جميع معقدات نقل الشحنة المنتجة تتصرف كأشباه موصلات. الدراسة النظرية للجزيئات المُحصَّرة باستخدام الطريقة الكمية نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع قاعدة 6-31G(d,p)، وذلك للحصول على التهيئة الهندسية المثلى، والمدارات الجزيئية الحدية (FMOs)، والجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP)، وكذلك مدارات الروابط الطبيعية (NBO)، والخواص البصرية غير الخطية (NLO)، والتفاعلية الموضعية والعالمية مثل: جهد التأين (I)، الألفة الإلكترونية (A)، الكهروسالبية (χ)، القدرة الكهروفيلية (ω)، والصلابة (η).

الكلمات المفتاحية: رباعي كبريتات الفولفالين، كيمياء كهربائية؛ المواد العضوية، الناقلية، نظرية الكثافة الوظيفية.

RÉSUMÉ

De nouveaux tétraathiafulvalènes (TTF) bisymétriques portant des substituants conjugués (thiophène- π -pyridine) **4-6** ont été synthétisés par condensation des dérivés TTF-thiophenecarboxaldéhyde **1-3** avec des amines aromatiques. Les études électrochimiques par voltampérométrie cyclique ont montré, pour toutes ces nouvelles molécules, des propriétés électrochimiques qui favorisent la formation de complexes à transfert de charge (CTC). Des mesures de conductivité électrique à température ambiante ont été effectuées sur poudre compactée pour tous les matériaux synthétisés. Il a été déterminé que tous les CTC produits se comportaient comme des semi-conducteurs. L'étude théorique des molécules à base Tétrathiafulvalène synthétisées a été effectuée en utilisant la méthode quantique Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la base 6-31G (d,p) pour obtenir l'optimisation géométrique, les orbitales moléculaires frontières (FMOS) et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), les orbitales des liaisons naturelles (NBO), l'optique non linéaire (NLO), la réactivité locale, et la réactivité globale tel que : le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), l'électrophilie (ω), la dureté (η),

Mots-clés : Tétrathiafulvalènes, Électrochimie, Matériaux organiques, Conductivité, DFT

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
I.1	Structure du Pérylène	04
I.2	Taux de remplissage de la dernière bande occupée	05
I.3	Représentation des bandes d'énergie dans des composés	06
I.4-a	Comportement métallique du matériau	07
I.4-b	Comportement semi-conducteur du matériau	07
I.5	Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température	07
I.6-a	Dispositif expérimental	09
I.6-b	Cellule de voltamétrie cyclique	09
I.7-a	Tracé du potentiel en voltamétrie cyclique	10
I.7-b	Voltampérogramme cyclique d'une réaction réversible	10
I.8	Forme générale d'un voltampérogramme cyclique $I = f(E)$	11
I.9	Structure du TTF	12
I.10	Allure générale d'un voltammogramme de TTF	13
I.11	Structure du TCNQ	14
I.12	Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température	14
I.13	Structure du TMTSF	15
I.14	Structure du BEDT-TTF	15
I.15	Structure de $[M(dmit)_2]^{n-}$	20
I.16	Association TTF-Fullerène C60	21
I.17	Association TTF-TCNQ par pont σ^- covalent non conjugué	22
I.18	Structure TTF-TCNQ (A 3a-b), TTF-TCNQ (A 3c)	22
I.19	Structure cristalline de type séparé du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ	26
I.20	Structure collinaire de type séparé du $(TM-TSF)_2 ClO_4$	27
I.21	Recouvrements du SIR $(TMTSF)_2 PF_6$	30
I.22	Transition supraconductrice du $(TMTSF)_2 PF_6$ sous pression de 12 kbar	31
I.23	Interférences inter et intra-colonnes du sel $(BEDT-TTF)_2 BrO_4$	32

I.24	a) TMTTF	32
	b) TMTSF	
I.25	Structure de $(\text{TMTTF})_2 \text{ClO}_4$ sans contact interchaines	33
I.26	Interactions intra et intercolonnes du $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$	33
I.27	Bidimensionnalité du sel $(\text{CPDMTSF})_2 \text{PF}_6$	34
III.1	Voltamogramme du composé 6a	67
III.2	Structures moléculaires des composés 4a-c – 6a-c	74
III.3	Surfaces des potentiels électrostatiques des composés 4a-c – 6a-c	77
III.4	Diagramme des niveaux d'énergie des composés 4a-c – 6a-c	81

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
I.1	Principales découvertes des conducteurs et supraconducteurs de type TTF	19
I.2	Principales familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π	23
I.3	Différents types d'anions utilisés dans des SIR	24
III.1	caractéristiques de composés 4a-c – 6a-c	66
III.2	Valeurs du premier et deuxième potentiel d'oxydation des composés 4a-c – 6a-c	67
III.3	Valeurs des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ des composés 4a-c – 6a-c	68
III.4	Structure des complexes de transfert de charge des dérivés de TTF-TP	70
III.5	Température de fusion et conductivité électrique des complexes de transfert de charge	71
III.6	Paramètres géométriques des composés 4a-c, 5a-c et 6-a	75
III.7	Descripteurs chimiques quantiques par la base 6-31G (d, p) des composés 4a-c – 6a-c	85
III.8	Descripteurs de la réactivité globale des composés 4a-c – 6a-c	86
III.9	Paramètres de Fukui du composé M-4a	90
III.10	Paramètres de Fukui du composé M-4b	91
III.11	Paramètres de Fukui du composé M-4c	92
III.12	Paramètres de Fukui du composé M-5a	94
III.13	Paramètres de Fukui du composé M-5b	95
III.14	Paramètres de Fukui du composé M-5c	97
III.15	Paramètres de Fukui du composé M-6a	98
III.16	Paramètres de Fukui du composé M-6b	100
III.17	Paramètres de Fukui du composé M-6c	101
III.18	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-4a	104
III.19	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-4b	105
III.20	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-4c	105
III.21	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-5a	106

III.22	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-5b	107
III.23	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-5c	107
III.24	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-6a	108
III.25	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-6b	109
III.26	Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé M-6c	109
III.27	Les moments dipolaires μ (D), la polarisation α , la polarisation moyenne α (esu), l'anisotropie de la polarisation $\Delta\alpha$ (esu) et la première hyperpolarisation β (esu)	112

LISTE DES SCHEMAS

N°	Titre	Page
I.1	Grandes familles des matériaux	05
I.2	Oxydations successives du dibenzotétrathiafulvalène	13
I.3	Modification structurale du noyau TTF	17
I.4	Domaines d'application des matériaux organiques à base de TTF	18
I.5	L'échelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux	24
I.6	Gain d'aromaticité lors du passage du TTF au TTF ⁺	28
I.7	Gain d'aromaticité lors du passage du TCNQ au TCNQ-	29
I.8	Divers chemins de synthèse du motif TTF	35
I.9	Cœur TTF fonctionnalisé	35
III.1	Molécules cibles	63
III.2	Synthèse du triméthyltétrathiafulvalényltributylstannane	64
III.3	Synthèse des dérivés de TTF thiophène	65
III.4	Voie de synthèse pour la préparation des composés 4a-c – 6a-c	65
III.5	Les structures bidimensionnelles des dérivés de TTF-TP pyridine 4a-c – 6a-c	73
III.6	Population électronique dans la molécule M-4a	91
III.7	Population électronique dans la molécule M-4b	92
III.8	Population électronique dans la molécule M-4c	93
III.9	Population électronique dans la molécule M-5a	95
III.10	Population électronique dans la molécule M-5b	96
III.11	Population électronique dans la molécule M-5c	98
III.12	Population électronique dans la molécule M-6a	99
III.13	Population électronique dans la molécule M-6b	101
III.14	Population électronique dans la molécule M-6c	102

LISTE DES ABREVIATIONS

- TTF** : tétrathiafulvalène
- TCNQ** : tétracyanoquinodiméthane
- TMTSF** : tétraméthyltétrasélénafulvalène
- σ : conductivité électrique
- S cm⁻¹** : Siemens par centimètre
- Ω** : Ohm
- T_c** : Température critique
- K** : Kelvin
- BEDT-TTF** : bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène
- σ_{RT} : température ambiante
- E_F** : niveau de Fermi
- B_v** : bande de valence
- B_C** : bande de conduction
- E_i** : potentiel initial
- I(t)** : l'évolution du courant
- V** : vitesse de balayage constante
- E** : potentiel d'électrode
- T_c** : température critique
- CTC** : complexes de transfert de charge
- D** : donneur
- A** : accepteur
- SIR** : sels d'ions radicaux
- ρ : la résistivité
- CPTTF** : cyclopentyltétrathiafulvalène
- HOMO** : La plus haute orbitale moléculaire occupée.
- LUMO** : La plus basse orbitale moléculaire inoccupée.
- TMTTF** : tétraméthyltétrasélénafulvalène
- BEDT-TTF** : biséthylène dithiotétrathiafulvalèn

MM : La modélisation moléculaire
RX : Rayon X
RMN : Résonance magnétique nucléaire
MO : orbitales moléculaires
 Ψ_{el} : fonctions d'onde électroniques
 (r) : le potentiel de Hartree
 $\Psi(r)$: la fonction d'onde mono électronique
CNDO/2: Négligence totale du chevauchement différentiel / version 2
INDO : Intermediate Neglecting of differential Overlap
NDDO : Négligence intermédiaire du chevauchement différentiel
MINDO/3: INDO modifiée, version 3
MNDO : Négligence modifiée du chevauchement différentiel diatomique
AM : Modèle d' Austin
PM : Méthode paramétrique
IC : interactions de configuration
DFT : Théorie fonctionnelle de la densité
 $\emptyset(r)$: la fonction d'onde
 $\rho(r)$: la densité électronique
 $E[\rho(r)]$: l'énergie totale du système
LSDA : approximation de la densité de spin locale
 π : L'extension de la conjugaison
LDA : la base diisopropylamide de lithium
MEP : potentiel électrostatique moléculaire
FMO : orbitales moléculaires frontières
ACN: Acétontrile
I : le potentiel d'ionisation
A : l'affinité électronique
u : le potentiel chimique électronique
X : l'électronégativité
 η : la dureté globale

S : la mollesse globale

ω : l'électrophile

NBO : orbitales naturelles de liaisons

β_{tot} : l'hyperpolarisation de premier ordre

ONL : l'optique non linéaire

χ : l'électronégativité absolue

CDD: Descripteur double condensé

PREAMBULE

Les recherches présentées dans ce manuscrit de thèse, en vue de l'obtention du titre de Docteur en Sciences, ont donné lieu à deux publications :

1- Synthesis and electrical conductivity of new organic materials bearing a tetrathiafulvalene unit.

[Rachida Khammar](#)¹, Amel Bendjeddou¹, Tahar Abbaz^{1, 2,*}, Merzoug Benahmed³, Abdelkrim Gouasmia², Rabah Rehamnia⁴, Mebrouka Dekhici⁵ and Didier Villemin⁵. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015, 7(3): 311-315

2- Electronic structure and reactivity analysis of some TTF-donor substituted molecules.

Amel Bendjeddou^{1*}, Tahar Abbaz^{1, 3}, [Rachida Khammar](#)¹, Rabah Rehamnia², Abdelkrim Gouasmia³ and Didier Villemin⁴. Der Pharmacia Lettre, 2016, 8 (4) :151-160

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : Concepts généraux sur les TTF

Introduction	4
I- Généralités	
I.1- La conductivité électrique.....	4
I.1.1- Définitions	4
I.1.2- Classification des matériaux en fonction de la conductivité.....	5
I.1.3- Influence de la température sur la conductivité.....	6
I.2- Rappel sur la méthode électrochimique utilisée.....	8
I.2.1- La voltamétrie cyclique	8
I.2.2- Principe de la voltamétrie cyclique	9
I.2.3- Expressions mathématique utilisées dans le transfert de charge.....	12
I. 3- Le Tétrathiafulvalène (TTF)	13
I.3.1- caractéristiques physicochimiques du TTF.....	16
I.3.2- Application des TTF	17
I.3.3- Principales découverte des matériaux à base de TTF.....	19
I.3.4- Classification des matériaux organiques conducteurs.....	20
I.3.4.1- Les polymères conducteurs.....	20
I.3.4.2- Les dérivés du fullerène.....	21
I.3.4.3 - Les matériaux organiques cristallins	22
I.3.4.3.1- Les complexes de transfert de charge (CTC)	22
I.3.4.3.2- Les sels d'ions radicaux (SIR).....	24
I.3.5- Conductivité électrique des matériaux à base TTF	24
I.3.5.1- Facteurs électroniques :	25
I.3.5.1.a- Complexes de transfert de charge (CTC)	26
I.3.5.1.b- Sels d'ions radicaux (SIR)	27
I.3.5.2- Facteurs structuraux	29
I.3.6- Sélection des molécules formant le système donneur-accepteur	29
I.3.6.1- Modification physique	31
I.3.6.2- Modification chimique	32

I.3.6.2.a- Accroissement du nombre d'hétéroatome dans le donneur	32
I.3.6.2.b- Substitution des atomes de soufre par des atomes de sélénium ou tellure	33
I.3.6.2.c- Intégration d'une dissymétrie dans le donneur	35
I.3.7- Les multiples procédés de synthèse du TTF	36
I.3.8- Autre approche de synthèse du TTF	37
Conclusion.....	39

CHAPITRE II : Aperçu bibliographique sur Modélisation moléculaire

Introduction.....	40
II.1- Champ d'application de la modélisation moléculaire	40
II.1.1- Etude conformationnelle	41
II.1.2- Analyse de la réactivité	41
II.1.3- Investigation structurale.....	41
II.2- Les méthodes de la modélisation moléculaire.....	42
II.2.1- Les méthodes quantiques	42
II.2.1.1- Equation de Schrödinger	43
II.2.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer	44
II.2.1.3- Approximation de Hartree	45
II.2.1.4- Approximation de Hartree- Fock	47
II.2.1.5- Equation de Hartree- Fock	48
II.2.2- Les méthodes quantiques.....	49
II.2.2.1- Méthode semi empirique	49
II.2.2.2- Méthode de Hartree Fock	50
II.2.3- La mécanique moléculaire	51
II.2.4- La dynamique moléculaire	52
II.2.4.1- Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité	52
II.2.4.1.1- Intérêt de la théorie de DFT	53
II.2.4.1.2- Principe de la théorie de DFT.....	53
II.2.4.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	55
II.2.4.3- Approche de Kohn et Sham	56
II.2.4.4- Principales fonctionnelles utilisées en DFT	56
II.2.4.4.1- Approximation de la densité locale	57
II.2.4.4.2- Approximation du gradient généralisé	57

II.2.4.3.3- Les fonctionnelles hybrides.....	58
II.3-Logiciels employés lors de calcul théorique	59
II.3.1-Gaussian 09	59
II.3.2- Gauss View 5.....	59
II.3.3. Chem Draw Ultra 8.0	60
Conclusion	61

CHAPITRE III : Synthèse, évaluation biologique, étude électrochimique et théorique des molécules visées

Introduction	
III.1- Exposition des motivations concernant le choix des molécules cibles	62
III.2- Synthèse des molécules étudiées.....	64
III.2.1- Synthèse des dérivés de tétrathiafulvalényltributylstannane	64
III.2.2- Synthèse des dérivés de TTF thiophène :.....	64
III.2.3- Synthèse des dérivés de TTF thiophène pyridine	65
III.3- Étude électrochimique	66
III.3.1- Résultats et discussion.....	67
III.4- Synthèse et étude des matériaux	68
III.4.1- Choix du système Donneur – Accepteur	68
III.4.1.1 - Les complexes de transfert de charge.....	69
III.4.1.2 - Préparation des matériaux.....	69
III.4.1.2 .a- Préparation des complexes de transfert de charge des dérivés de TTF-TP pyridine 4a-c – 6a-c.....	70
III.4.1.2 .b- Mesure de la conductivité électrique	70
III.4.1.2 .b- Etudes computationnelle des molécules cibles	71
Introduction.....	71
III.5- Résultats et discussions.....	74
III.5.1- Optimisation de la géométrie des dérivés de TTF-TP pyridine 4a-c – 6a-c.....	74
III.5.2- Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	76
III.5.3- Orbitales moléculaires frontières (FMOs).....	78
III.5.4- Réactivité globale	81
III.5.4.1- Energie de l'orbitale HOMO (E HOMO)	82

III.5.4.2- Energie de l'orbitale LUMO (E LUMO).....	82
III.5.4.3- Energie gap E gap (ΔE gap)	82
III.5.4.4- Potentiel d'ionisation (I).....	82
III.5.4.5- Affinité électronique (A)	83
III.5.4.6- Dureté globale (η)	83
III.5.4.7- Mollesse globale ou la douceur (S).....	84
III.5.4.8- Potentiel chimique électronique (μ)	84
III.5.4.9- Indice d'électrophilicité (ω)	84
III.5.5- Descripteurs de réactivité locale	87
III.5.1-La fonction de Fukui	87
III.5.6- Orbitale naturelle de liaison (Natural Bond Orbital) NBO	103
III.5.7- Optique non linéaire (NLO)	110
Conclision.....	113
Conclusion générale et perspectives	115
Partie expérimentale	118
Références bibliographiques	124
Annexe	132

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'intérêt pour certains composés organiques s'est accru depuis que leurs propriétés ont été découvertes dans des domaines inattendus tels que la conductivité, l'optique ou le magnétisme, et leurs applications possibles en électronique et en optoélectronique sont devenues un sujet de recherche très important dans les universités et l'industrie. Parmi les matériaux moléculaires organiques, on connaît aujourd'hui un grand nombre de conducteurs et de supraconducteurs tel que les complexes à transfert de charge [CTC].

Les CTC sont produits par une réaction redox entre deux molécules, un donneur d'électrons D et un autre accepteur d'électrons A. Le transfert de charge qui se produit entre ces entités dépend du potentiel d'ionisation et d'oxydation du donneur ainsi que de l'affinité électronique et du potentiel de l'accepteur réducteur. En particulier, selon le transfert de charges ρ , un matériau est conducteur ou isolant. De nombreux conducteurs et supraconducteurs sont fabriqués parmi les matériaux organiques à partir de donneurs ou d'analogues de tétrathiafulvalène (TTF) et de divers accepteurs d'électrons comme le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). [1]

Ces dernières années, les travaux des chimistes organiques se sont particulièrement concentrés sur l'amélioration des propriétés électriques des matériaux à base de tétrathiafulvalène et de ses dérivés [2]. En fait, le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé hétérocyclique largement utilisé comme molécule rédox-active dans les matériaux et la chimie supramoléculaire en raison de ses propriétés donneuses d'électrons. De plus, ils ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur conductivité électrique élevée et de leurs propriétés supraconductrices [3]. Récemment, des efforts considérables ont été déployés pour augmenter les dimensions électroniques et structurelles du matériau grâce à une modification chimique du squelette du TTF [4]. Ces modifications sont principalement réalisées en augmentant la taille du système π , soit en étendant la conjugaison du noyau électroactif puis en générant des composés appelés TTF étendus [5], soit en formant des oligomères de TTF et des TTF de fusion [6].

Par ailleurs, les composés organiques à cycles aromatiques constituent une catégorie significative de composés qui présentent une non-linéarité élevée [7]. Les électrons π -conjugués sont à la base de systèmes où les charges ne sont pas limitées dans des zones restreintes de l'espace et peuvent se déplacer sur de longues distances, ce qui accroît la polarisabilité. De plus, ils ont des non-linéarités non résonantes plus élevées, en raison des

excitations électroniques extrêmement rapides, ce qui permet des réponses extrêmement rapides [8]. Les matériaux à faible linéarité peuvent être aisément employés dans les dispositifs ONL et dans diverses applications telles que l'optique, les modulateurs, les capteurs optiques et les circuits intégrés optiques pour les processus de mélanges de fréquences.

De cette manière, la longueur des systèmes conjugués qui incluent des groupements tels que la pyridine joue un rôle crucial dans l'amélioration des effets non linéaires. Les caractéristiques physiques spécifiques de ces systèmes NLO dépendent du niveau élevé de déplacement électronique le long de l'axe de transfert de charge. En raison de leur potentiel d'utilisation dans les dispositifs photoniques, les caractéristiques optiques non linéaires des matériaux ont suscité de nombreuses études expérimentales [9] et théoriques [10]. Ainsi, afin d'obtenir des propriétés optiques non linéaires élevées, il est nécessaire que le matériau soit très polarisable et donc qu'il ait un nuage électronique qui puisse être facilement déformé par les champs électromagnétiques.

D'autre part, les progrès considérables des moyens informatiques (microprocesseurs plus performants, mémoire plus élevée, calculs scientifiques, infographie, etc.) ont permis à la chimie et à la physique de s'enrichir d'outils qui permettent à tout chimiste de mieux comprendre les problèmes liés au domaine moléculaire. La modélisation moléculaire consiste à utiliser des techniques de calcul théoriques telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, la mécanique quantique *ab initio* ou semi-empirique, afin de représenter graphiquement la géométrie ou la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques qui y sont liées [11].

Compte tenu de l'importance des conducteurs organiques dont la base est le donneurs type TTF, il nous est apparu important de préparer des dérivés de TTF dont les fonctions seraient susceptibles d'aider à l'organisation de l'état solide des matériaux organiques afin d'améliorer sa conductivité, et prenant en considération, les progrès remarquables de la modélisation moléculaire au service de la chimie en général et de la chimie organique en particulier, une étude théorique approfondie de la réactivité chimique a été réalisée dans l'espoir d'avoir un effet dans l'optique non linéaire et que ces systèmes peuvent être utilisés dans des applications photoniques

Dans cette optique, nous avons rappelé dans un premier chapitre les données bibliographiques sur les systèmes donneur-accepteur à base de tétrathiafulvalène; notamment les différents domaines d'application, les principales voies de synthèse, ainsi que les orientations courantes.

Le second chapitre fera l'objet d'un bref aperçu bibliographique sur les méthodes de chimie quantique (Hartree-Fock-Roothann et DFT) puis, nous présentons les différentes théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir, la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO), les orbitales naturelles de liaison (NBO), ONL et les indices de réactivité dérivant de la DFT.

Ensuite, nous aborderons dans le troisième chapitre, la stratégie de synthèse des dérivés de tetrathiafulvalènes thiophène pyridine ainsi que leurs précurseurs, ces derniers ont été identifiés et élucidés par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN 1H et Masse). Leur caractère électrodonneur a été déterminé par voltammetrie cyclique, puis de nouveaux concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont émergé comme des outils puissants pour la prédiction des sites réactifs du système moléculaire, la géométrie moléculaire, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), les orbitales moléculaires frontières (FMO), les descripteurs de la réactivité globale et locale, la charge atomique de Mulliken, l'analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO) et l'effet de l'optique non linéaire (ONL) en utilisant les méthodes de calcul DFT/B3LYP avec les bases 6-31G (d, p).

Pour conclure, les données expérimentales issues de cette étude sont compilées au sein de la partie expérimentale.

CHAPITRE I
CONCEPTS GÉNÉRAUX

Introduction :

Plusieurs composés organiques ont été synthétisés, et supposés avoir un caractère non conducteur, jusqu'à la trouvaille du bromure de pérylène (dont la conductivité est égale à $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante) en 1954 par des chercheurs d'origine japonais [12]. C'est ainsi que l'élaboration de nouveaux matériaux organiques conducteurs s'est développée, notamment ceux basé sur le noyau tétrathiafulvalène (TTF) [13]. La figure ci-dessous représente la structure du pérylène

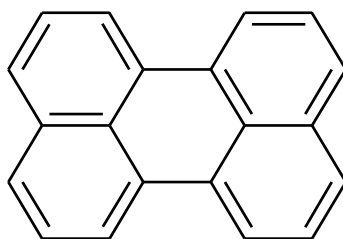


Figure I.1 : Structure du Pérylène

Dans ce chapitre nous présenterons un aperçu bibliographique sur les matériaux organiques conducteurs basés sur le TTF. Mais, il semble important de donner premièrement des notions générales sur la conductivité électrique, la technique électrochimique et biologique utilisée dans notre travail.

I- Généralités :

I.1- La conductivité électrique :

I.1.1- Définitions :

La conductivité électrique, symbolisée « σ », est une grandeur qui décrit l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à conduire le courant. L'unité de mesure de la conductivité est siemens par mètre ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) ou $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$ [14].

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle, qui sert à confectionner des objets. La nature chimique, la forme physique (phases en présence, granulométrie et forme des particules), et l'état de surface, du matériau lui attribue des propriétés particulières.

On distingue ainsi quatre grandes familles de matériaux :

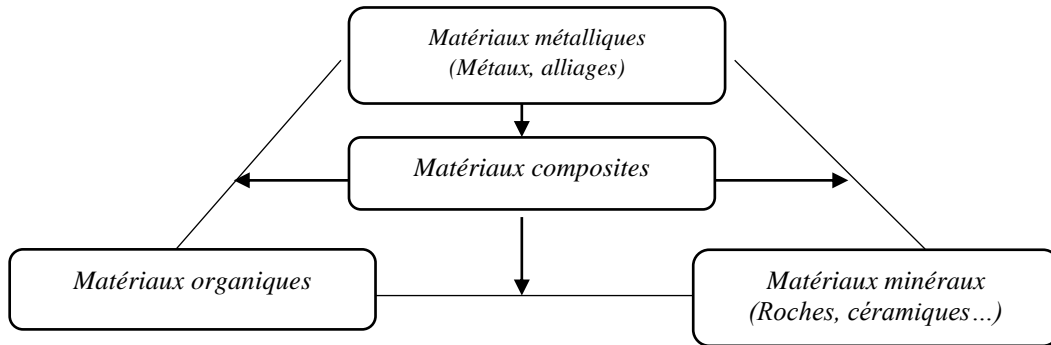


Schéma I.1 : grandes familles des matériaux

I.1.2- Classification des matériaux en fonction de la conductivité :

Suivant la conductivité électrique à une température ambiante, notée « σ_{RT} » exprimée en $(S \cdot cm^{-1})$ ou $(\Omega \cdot cm)^{-1}$, les matériaux solides sont répartis en trois familles [15] :

* **Les matériaux conducteurs** : dont les électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin : $\sigma_{RT} > 1(S \cdot cm^{-1})$ comme les métaux : cuivre, fer, mercure etc...

* **Les matériaux semi-conducteurs** : $1 > \sigma_{RT} > 10^{-5} (S \cdot cm^{-1})$, passage d'un petit nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, comme le silicium et le germanium etc...

* **Les matériaux isolants** : absence des électrons mobiles : $\sigma_{RT} < 10^{-5} (S \cdot cm^{-1})$, comme le soufre, le téflon etc...

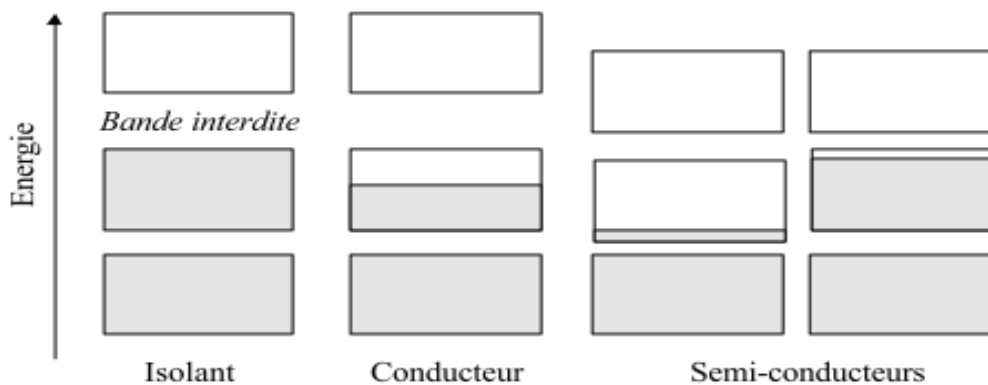


Figure I.2 : Taux de remplissage de la dernière bande occupée

Dans les isolants, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est grande (≈ 5 eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction.

Dans les conducteurs, la dernière bande occupée est partiellement remplie : il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande.

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible (≈ 1 eV). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température

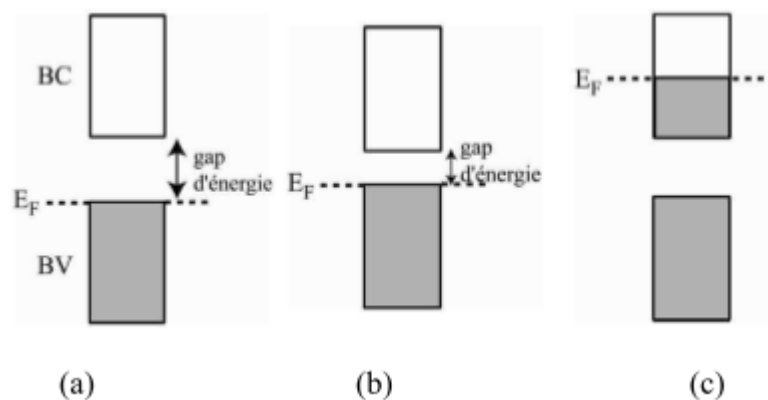


Figure I.3 : Représentation des bandes d'énergie dans des composés
(a) isolant, (b) semi-conducteur et (c) conducteur

La répartition des électrons dans les niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique.

D'où ; E_F : niveau de Fermi, B_V : bande de valence, B_C : bande de conduction).

I.1.3- Influence de la température sur la conductivité :

A température ambiante, la conductivité électrique ne peut pas caractériser un matériau, on introduit alors, la notion de la progression de la conductivité avec la température. Dans la plupart des cas, deux états sont constatés [16] :

- a-** La conductivité accroit avec la diminution de la température : comportement métallique du matériau par affinité des métaux.
- b-** La conductivité décroît avec l'augmentation de la température : comportement semi-conducteur du matériau.

Ces deux comportements sont représentés par les figures ci-dessous :

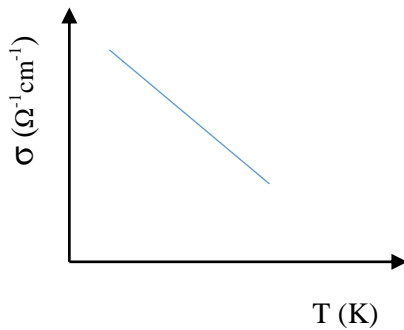


Figure I.4-a : Comportement métallique du matériau

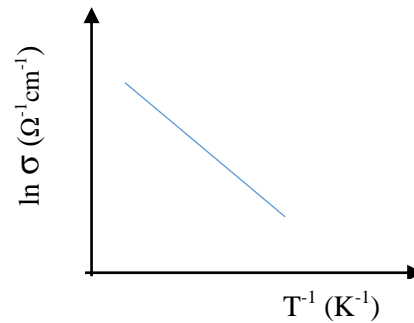


Figure I.4-b : Comportement semi-conducteur du matériau

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \text{ d'où :}$$

k : constante de Boltzman

E_a : énergie d'activation

T : la température en kelvin

D'autre part, on observe pour certains matériaux organiques, à une température donnée, le passage d'un état à un autre appelé transition, tel que :

- **Transition métal-isolant** : dans cette transition le métal se caractérise par un maximum de conductivité (σ_{\max}) à une température (T_{\max}), en dessous de laquelle la plupart des matériaux organiques se comporte comme semi-conducteurs puis isolants.

- **Transition métal supraconducteur** : Certains matériaux possèdent la propriété de conduire le courant électrique sans résistance (résistance nulle) lorsque leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_C). On parle alors d'un matériau supraconducteur (à des températures très basses. Le courant électrique peut circuler à travers un métal sans aucune dissipation d'énergie).

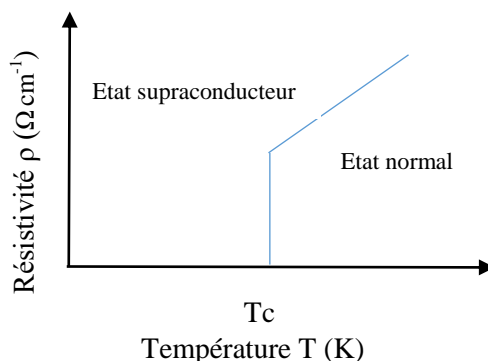


Figure I.5 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température
– transition métal supraconducteur-

I.2- Rappel sur la méthode électrochimique utilisée :

L'électrochimie consiste à l'étude des réactions qui se produisent à l'interface électrode-électrolyte (conducteurs électroniques : les métaux et les conducteurs ioniques). Elle est régie par deux branches de sciences : la thermodynamique qui donne accès à des données d'équilibre physico-chimique d'une part, et la cinétique de transferts d'électrons aux interfaces d'autre part.

L'électrochimie couvre plusieurs domaines d'application, notamment les méthodes de détection telles que la potentiométrie, l'ampérométrie et la voltamétrie. En général, la voltamétrie cyclique, la voltamétrie en régime permanent, la voltamétrie à impulsions différentielles et la voltamétrie à couches minces sont les quatre techniques électrochimiques les plus couramment utilisées.

I.2.1- La voltamétrie cyclique:

La voltampérométrie est basée sur la mesure d'une réponse en courant, à une excitation impliquée dans l'apparition d'une réaction électrochimique et générée par une modification progressive du potentiel de l'électrode de travail (balayage de potentiel). L'analyse des voltamgrammes résultants fournit les informations sur les propriétés des réactions électrochimiques impliquées, tels que les potentiels de réaction et surtensions associées, courants limites ou transferts de masse limite, la réversibilité des réactions électrochimiques, etc.

Cette technique repose sur l'établissement d'une polarisation diffusive complète des électrodes à laquelle réagit l'espèce que l'on vise étudier. La diffusion de cette dernière vers l'électrode aboutit à sa vitesse maximale et le courant prend une valeur limite.

La voltampérométrie à balayage linéaire est une technique électrique permettant d'étudier dynamiquement les systèmes électrochimiques. Dans ce système, une tension est appliquée à une électrode et l'évolution temporelle du courant qui la traverse est étudiée. Dans cette technique Le balayage s'effectue dans un sens unique soit cathodique pour mettre en relief les réactions de réduction, soit anodique pour les réactions d'oxydation.

L'utilisation la plus courante consiste à exécuter deux analyses linéaires. La première est appelée "Aller" et la deuxième est appelée "Retour" dans le sens opposé, revenant au potentiel initial après avoir réalisé un cycle. Dans cet état, on appelle cette méthode « voltamétrie cyclique », ce qui correspond à son nom standard.

La voltamétrie n'aboutit à son potentiel réel que lorsqu'elle est pratiquée à plusieurs reprises [17]. Il s'agit de voltammétrie cyclique dont la base est de procéder à un balayage linéaire (indiquée par une flèche) de tension à partir d'un potentiel initial E_i .

I.2.2- Principe de la voltamétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique est la technique électrochimique la plus universelle pour les études électrochimiques initiales de nouveaux systèmes et s'est avérée très utile pour obtenir des informations sur des réactions d'électrode assez complexes. Cette technique peut être utilisée à la fois pour expliquer les mécanismes réactionnels et comme méthode d'analyse [18]. Elle est basée sur l'étude de la relation qui se développe entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui traverse une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Les courants mesurés reflètent les mécanismes et la cinétique des différentes réactions impliquées dans le processus d'électrode et permettent une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques pertinents (thermodynamique et cinétique).

Pour effectuer les mesures, une cellule électrochimique composée de trois électrodes est utilisée.

- Une l'électrode de travail (en platine) où se déroule la réaction d'oxydation ou de réduction.
- Une électrode de référence, généralement un calomel saturé (ECS), à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré.

- Une électrode auxiliaire (platine) qui ferme le circuit électrolyse.

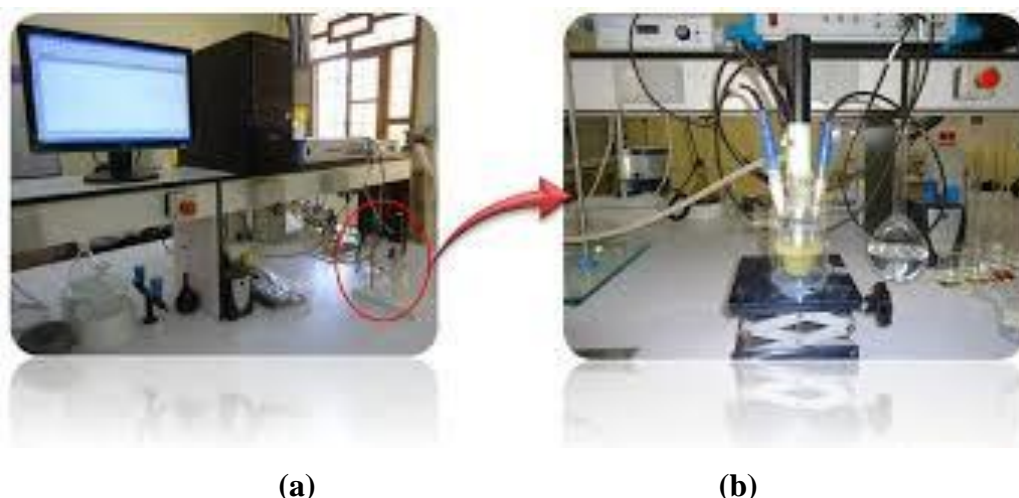


Figure I.6 : a- Dispositif expérimental, b- Cellule de voltamétrie cyclique

Le diagramme qui montre l'évolution du courant $I(t)$ circulant dans un système électrochimique lors de la voltamétrie en fonction de la valeur de $E(t)$, également appelé voltampérogramme ou courbe de polarisation. Ce dernier résulte d'un balayage aller- retour avec une vitesse de balayage constante v , selon une grimpette ascendante de potentiel, dont la forme est : $E = E_i + vt$; ensuite descendante $E = E_i - vt$. Le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs.

On passe donc d'un potentiel où aucune réaction n'existe à un potentiel où la réaction d'intérêt est limitée par la diffusion. Effectuez ensuite un retour au potentiel initial

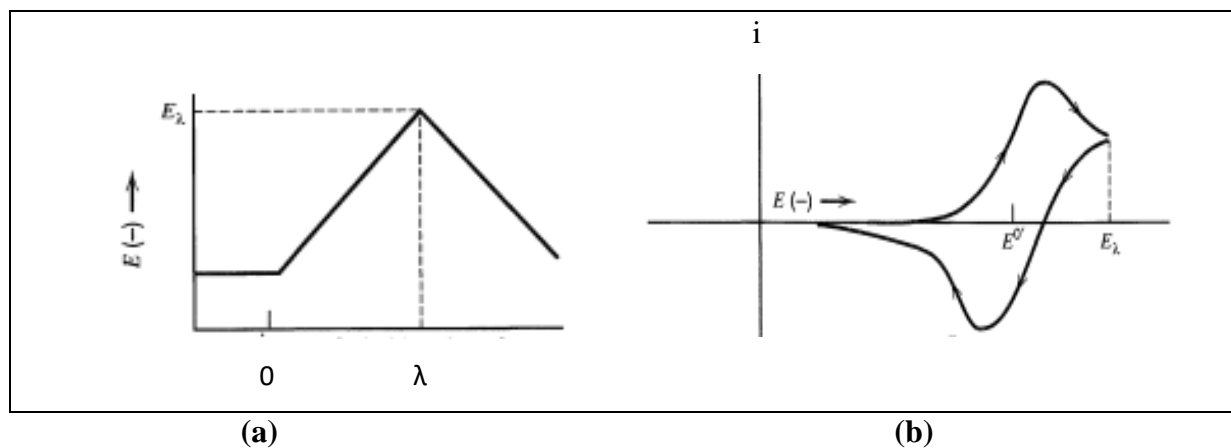


Figure I.7 : a- Tracé du potentiel en voltamétrie cyclique, b- Voltampérogramme cyclique d'une réaction réversible

Le potentiel de l'électrode varie linéairement en plusieurs pas entre deux valeurs limites E_{min} et E_{max} à vitesse de balayage constante v . (i) La diminution du potentiel de la valeur initiale E_i à la valeur minimale E_{min} . Il est généralement noté E_λ . Ici, λ est le temps pour atteindre E_{min} , (ii) augmenter le potentiel de E_λ jusqu'à la valeur maximale E_{max} , (iii) diminuer le potentiel de E_{max} jusqu'à la valeur finale E_f , et (iv) répéter le cycle si nécessaire. [19]

Lorsque le potentiel augmente pour la première fois, une oxydation apparaît car le courant est positif. La réaction électrochimique est limitée par le transfert de charge, le courant augmente donc rapidement. Le gradient de concentration (proportionnel à l'intensité du courant) augmente uniquement au sein de la couche diffuse. Le courant diminue ensuite progressivement jusqu'à un certain niveau car il n'y a pas suffisamment d'espèces électro-actives au niveau de l'électrode et la réaction est limitée par la diffusion. À mesure que la couche de diffusion s'étend, le gradient de concentration diminue progressivement. Après la vague inverse, cela devient une courbe en forme de canard [20].

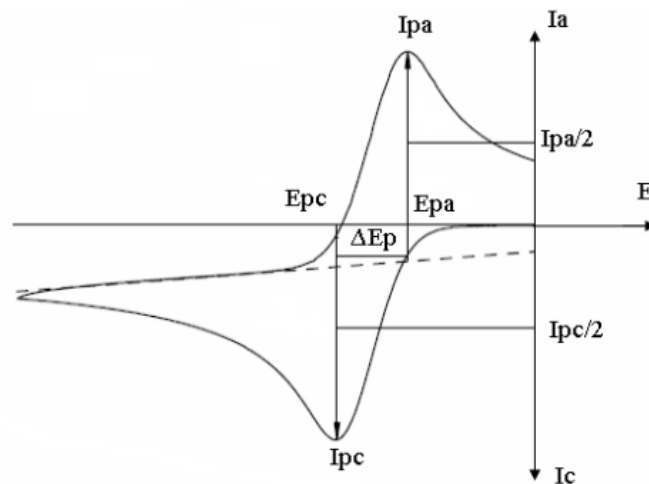


Figure I.8: Forme générale d'un voltampérogramme cyclique $I = f(E)$

I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique,

E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique,

$E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,

ΔE_p ; différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

I.2.3- Expressions mathématique utilisées dans le transfert de charge :

Les formules mathématiques de courant et de potentiel de pointe ont été développées pour la première fois par Randals et al. Conçu pour le balayage vers l'avant (voltampérométrie linéaire) pour les systèmes à grande vitesse et par Delahay pour les systèmes à faible vitesse. Cette théorie est développée par Matsuda et al, et étendu aux Système semi-rapide. Une étude de Nickolson et al, ont permis le développement d'une relation pour décrire la courbe expérimentale d'un balayage cyclique. Avec un transfert de charge rapide [21-23]

Pour des réactions réversibles de la forme $Ox + né \Leftrightarrow Re d$, les valeurs de potentiels et de courant sont liées aux paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction électrochimique par les équations suivantes :

$$i_{pc} = 0.4463 \left(\frac{F}{RT}\right)^{3/2} n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2} \quad \text{Equation 1}$$

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} \approx \frac{28.5}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad \text{Equation 2}$$

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} \approx 1 \quad \text{Equation 3}$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{Y_O}{Y_R}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation 4}$$

L'équation 4 permet de prévoir que le courant pic est en relation avec les concentrations de espèces électro actifs présents. D'où :

D_O , D_R sont les coefficients de diffusion respectifs des espèces oxydante et réductrice (cm^2/s)

Y_O , Y_R leurs coefficients d'activités moyens, C: concentration, V: Vitesse de balayage (V/s),

A: Surface d'électrode (cm^2), n: Nombre d'électron.

L'exploration des variations de courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage : $I_p = f(v_{1/2})$ et $E_p = f(\log V)$ peut nous renseigner sur la nature de l'étape limitante du courant mesurée, ainsi que sur le mécanisme à l'électrode.

Des techniques complémentaires ont été employées pour identifier les espèces oxydées ou réduites, notamment les méthodes par analyse thermique différentielle avec la variation de la vitesse de balayage, et la comparaison des résultats à ceux prédits par les considérations thermodynamiques des diagrammes de Pourbaix.

I. 3- Le Tétrathiafulvalène (TTF) :

Le TTF est un composé organique hétérocyclique, de formule chimique simple $C_6H_4S_4$, il est considéré comme donneur d'électron π d'où la diversité de ses applications dans le domaine des matériaux conducteurs et supraconducteurs.

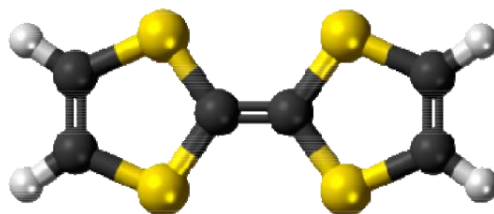


Figure I.9 : Structure du TTF

La première apparition d'un dérivé de TTF était en 1926 par Hurtley et Smith [24]. Mais, c'est en 1969 que Hunig et ses collaborateurs ont mis en évidence les propriétés électrochimiques remarquables d'un dérivé de TTF (dibenzotétrathiafulvalène) qui présente deux oxydations mono-électronique réversible successivement en espèces cation radical TTF^+ , puis dication TTF^{2+} à des potentiels peu élevés [25].

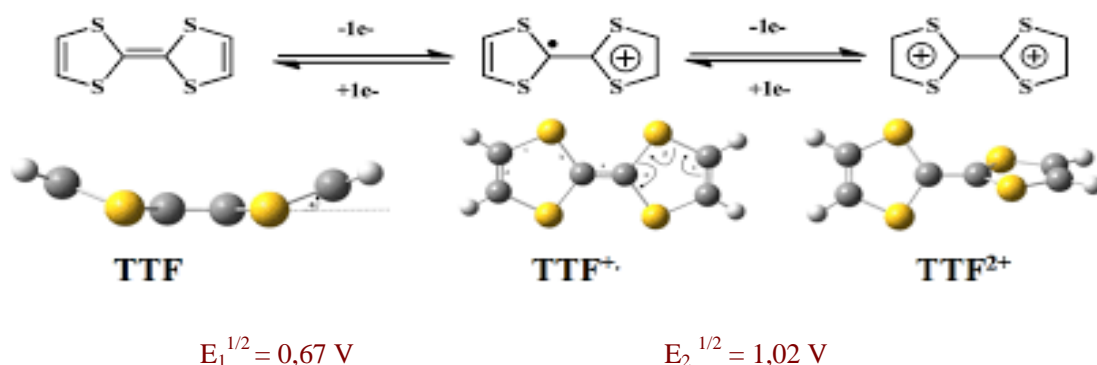


Schéma I.2 : Oxydations successives du dibenzotétrathiafulvalène.

Le courant d'oxydation ou de réduction est donné par l'équation de Sevcik-Randles

$$i = k. A . n^{3/2} . D v^{1/2} c$$

i : intensité

A : surface de l'électrode

n : nombre d'électrons échangés

v : vitesse de balayage

c : concentration de l'espèce électroactive.

k : coefficient dépendant des unités choisies Les méthodes de mécanique quantique qui

Notant que plus le noyau TTF est remplacé par des groupements de donneurs d'électrons, plus ces potentiels (positifs) sont faibles plus le donneur TTF s'oxyde facilement.

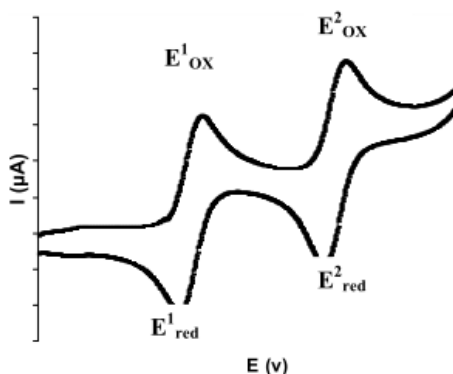


Figure I.10 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF

En 1973, Cowan et coll [26] ont élaboré le premier métal organique, c'est un complexe de transfert de charge : TTF-TCNQ obtenu en associant un donneur d'électron- π le tétrathiafulvalène (TTF) et un accepteur d'électron- π le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) (Figure I.6). Ce complexe de transfert de charge a une conductivité électrique $\sigma = 500 \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante, sa structure cristalline est caractérisée par des empilements en colonnes séparées des motifs TTF et TCNQ (voir figure I.7) [27].

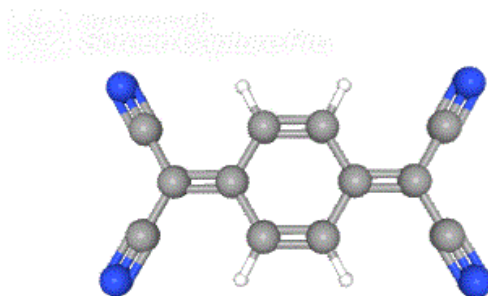


Figure I.11 : Structure du TCNQ

La conductivité électrique de ce complexe qui est similaire d'un métal monodimensionnel, augmente de $5 \cdot 10^2$ à 10^4 S.cm^{-1} lorsque la température est baissée de 300 à 55 K (Figure I.8) [28]. Au-dessous de 58K a lieu une transition métal-isolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe [29]

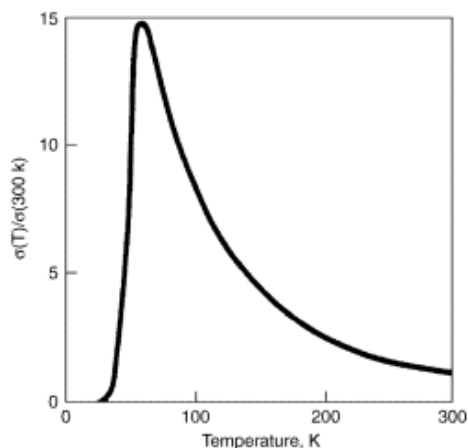


Figure I.12 : Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

Entre 1979 et 1980, K.Bechgaard et D.Jerome, ont synthétisé le premier supraconducteur organique le $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ à partir du sel TMTSF (figure I.9) dont la supraconductivité à $T_c = 1,1 \text{ K}$ sous une pression de 13 K.bar [30-32]. L'utilisation d'un donneur d'électron- π le BEDT-TTF (figure I.10) a permis d'améliorer cette température critique (T_c) [34,35].

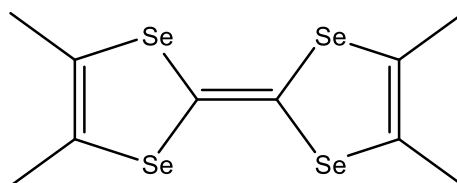


Figure I.13 : Structure du TMTSF

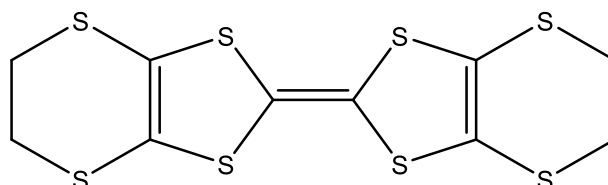


Figure I.14 : Structure du BEDT-TTF

Les premiers comportements supraconducteurs des dérivés séléniés du TTF ont été représentés dans des sels organiques sous pression (anion PF_6^-), puis à la pression ambiante (anion ClO_4^-) [36] :

Plusieurs études théoriques [37] et expérimentales [38] ont montré qu'il existe une forte dépendance entre les propriétés électriques de ces sels (conductivité) et leur grandeur électronique et structurale. En effet, une élévation de la dimensionnalité pouvait se traduire par une progression de T_c dans les sels supraconducteurs et par une stabilisation de l'état métallique pour les sels conducteurs [39]. Actuellement les recherches sont dirigées vers le domaine d'obtention des matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs stable à des T_c plus élevée.

I.3.1-- caractéristiques physicochimiques du TTF :

Le TTF se présente sous forme de poudre, ces cristaux ont une couleur orange, il présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

- **Masse molaire** : 204.36 g/mol.
- **Point de fusion** : 190,1 à 191,3 °C.
- **Solubilité** : Soluble dans les solvants organique (chloroforme, éthanol, benzène, acétonitrile) mais insoluble dans l'eau.
- **Structure** : l'unité TTF a une tournure légèrement incurvée qui devient parfaitement plane pour l'état radical cation.
- **Réactivité chimique** : stable chimiquement, il réagit avec l'oxygène de l'air mais ne réagit pas avec les acides et les bases. Il peut former des complexes de transfert de la charge avec électron qui retire des composés comme le TCNQ.
- **Stabilité** : A l'exception des milieux réactionnels fortement. Acides ou oxydants, le TTF est stable sous de nombreuses conditions synthétiques.
- **Oxydation** : Le TTF s'oxyde successivement d'une façon réversible et séquentielle en donnant deux formes oxydées radical cation puis dication, Les deux espèces oxydées sont d'une grande stabilité

- Les deux potentiels d'oxydation du TTF peuvent être descendus ou augmentés grâce à l'interaction respective sur les positions latérales de substituant donneurs ou accepteurs.
- Les dérivés du TTF peuvent former des dimères, des empilements ordonnés ou des feuilletts bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions π - π et soufre-soufre intermoléculaires [40].

I.3.2- Application des TTF :

Par ailleurs, la synthèse de nouveaux analogues de TTF à extension π étendue, applicable dans les procédés électroniques et optoélectroniques, a fait l'objet de travaux appréciables, durant des décennies. En raison des faibles potentiels d'oxydation des TTF étendus par rapport aux simples dérivés du tétrathiafulvalène, leur confère une attention particulière, en fait, l'extension la plus large de la structure π permet non seulement la génération facile de l'état radical cationique, mais également celle des états di- et poly cationiques supérieurs, en raison de la diminution des répulsions de Coulomb sur site [41].

Plusieurs possibilités de modifications structurales ont été apportées au noyau TTF pour aboutir à des matériaux organiques à propriétés électroniques spécifiques (figure I.12) [42]

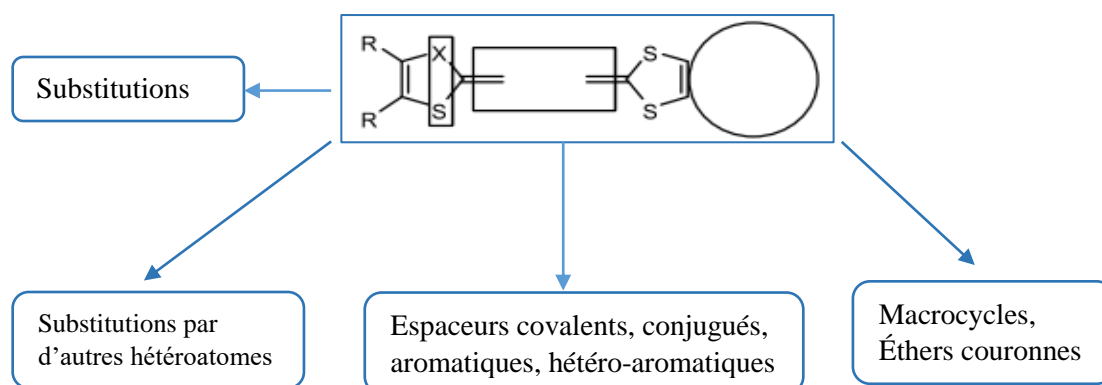


Schéma I.3 : Modification structurale du noyau TTF

Depuis plusieurs années l'application du TTF par les chercheurs organiciens, a pu aboutir à multiples nouvelles architectures de taille moléculaire, supramoléculaire et

macromoléculaire afin d'améliorer des comportements physiques spécifiques : conductivité métallique et supraconductivité.

Les dérivés TTF sont des molécules électro-actives très polyvalentes largement utilisées dans la préparation des matériaux organiques à caractère supramoléculaires et en électronique moléculaire. En outre, ils sont largement utilisés dans les matériaux de transfert de charge inter et intramoléculaires [43].

En effet, dernièrement, de nouveaux dispositifs moléculaires, incluant des dérivés de TTF fonctionnalisés, exhibant des propriétés inédites de magnétisme et d'optique, ont été développés. Les exemples les plus connus sont, entre autres, les interrupteurs moléculaires, les capteurs moléculaires et les cellules photovoltaïques [42].

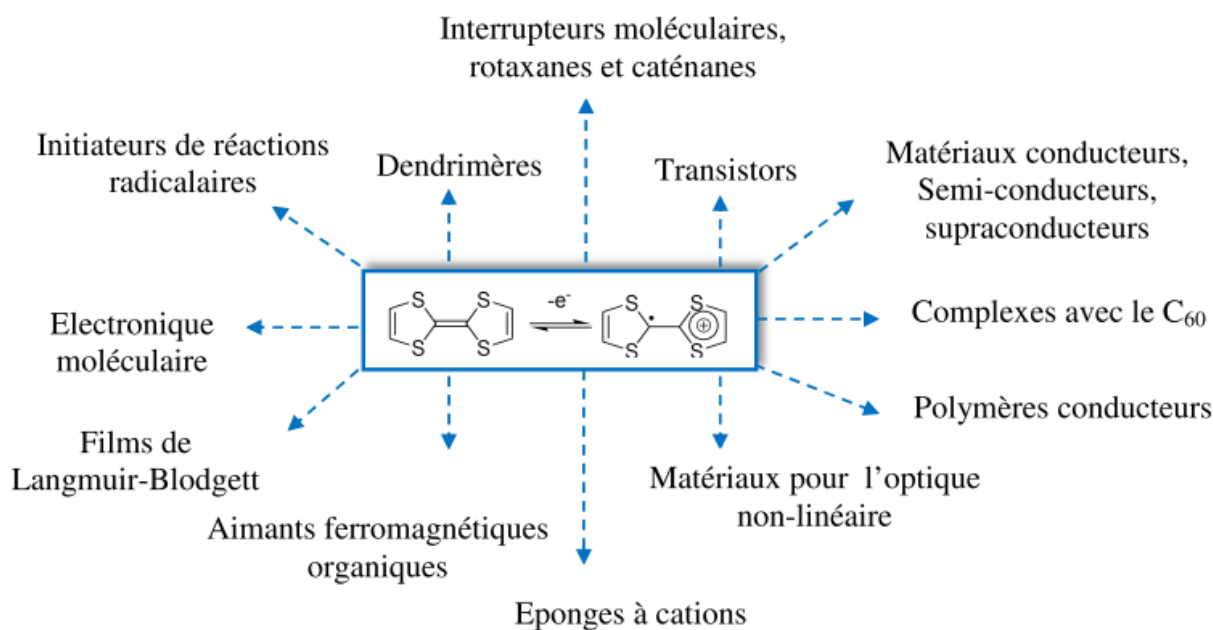
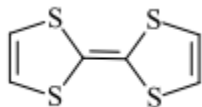
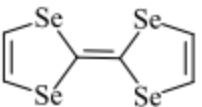
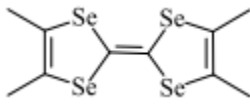
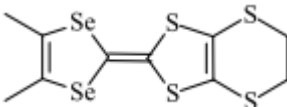
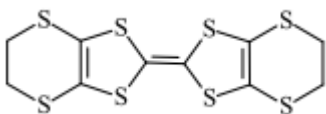


Schéma I.4 : Domaines d'application des matériaux organiques à base de TTF [44]

I.3.3- Principales découverte des matériaux à base de TTF :

Le tableau ci-dessous regroupe les découvertes les plus importantes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs de type TTF.

Tableau I.1 : Principales découvertes des conducteurs et supraconducteurs de type TTF [45]

Donneur- π	Matériaux : CTC ou SIR
	1973 TTF-TCNQ [15] Premier métal organique: $\sigma_{RT} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$; $T_{M-I} = 58 \text{ K}$
	1974 TSF-TCNQ [30] État métallique stabilisé au-dessous de 28 K
	1980 (TMTSF) ₂ PF ₆ [20] Premier supraconducteur organique sous pression: 12 kbar; $T_c = 0,9 \text{ S.cm}^{-1}$
	1981 (TMTSF) ₂ ClO ₄ [21] Premier supraconducteur organique à pression atmosphérique : $T_c = 1,4 \text{ K}$
	1987 (DMET) ₂ AuCl ₂ [31] Premier supraconducteur organique obtenu à partir d'un TTF dissymétrique : $T_c = 0,83 \text{ K}$
	1983 (BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ [32] Premier supraconducteur organique sous pression : 4,5 kbar ; $T_c = 2 \text{ K}$ obtenu à partir d'un BEDTTTF
	1990 (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl [23] Record actuel sous pression : 0,3 kbar ($T_c = 12,8 \text{ K}$) (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br [33] Record actuel sous pression atmosphérique ($T_c = 11,6 \text{ K}$).

En outre, on peut aussi citer les complexes de dithiolènes de métaux de transition de type $[M(\text{dmit})_2]^{2-}$ (avec $M = \text{Ni}, \text{Pd}$; dmit: 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione) dont multiples sels sont supraconducteurs tel que $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ [45] avec $T_c = 5 \text{ K}$ sous 7kbar et $\beta\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ [46] avec $T_c = 6,2 \text{ K}$ sous 6,5 kbar.

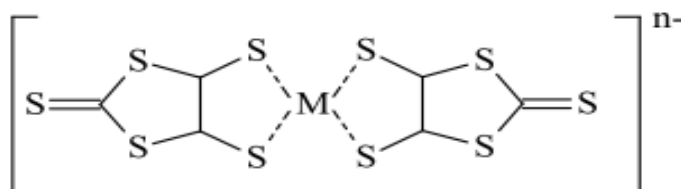


Figure I.15 : Structure de $[M(\text{dmit})_2]^{n-}$

Finalement, quelques sels alcalins du fullerène tel que le sel RbxC_60 ont montré une supraconductivité remarquable à des températures considérablement plus élevée [47]

I.3.4- Classification des matériaux organiques conducteurs :

Les conducteurs organiques peuvent se regrouper sous trois grandes familles essentielles :

I.3.4.1- Les polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs sont des macromolécules transporteurs des charges (électrons). Ils se caractérisent par une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. On peut citer :

- Les polymères conjugués dopés tels que : le polyacétylène, le polythiophène, le polyphénylène et le polypyrole [48].
- Les polymères de type $(\text{SN})_x$ [49].
- Les polymères organométalliques [50].

I.3.4.2- Les dérivés du fullerène :

Les fullerènes ont été découverte par Kroto, Smalley et Curl en 1985 [51]. La molécule composé de 60 atomes de carbone qui sont arrangés dans une sphère de diamètre 7.1°, ces atomes forment vingt hexagonale et douze pentagonal, avec des liaisons de type C-C : pentagonal-hexagonal par $d = 1.46^\circ$ et hexagonal-hexagonal par $d = 1.4^\circ$ [52].

Les sites interstitiels des structures cristallines sont suffisamment volumineux pour accueillir des atomes ou des molécules et former « des alliages interstitiels ordonnés ». Ainsi les sites tétraédriques peuvent être occupés par des atomes alcalins (A) tel que Na, K, Rb, Cs et forment des composés A_3C_{60} . [53]

Les investigations concernant l'association du TTF au fullerène C60 sont en plein développement. En effet, le transfert électronique au sein de l'entité D-A peut aboutir à des matériaux ayant des propriétés électroniques, optiques et magnétiques, susceptibles d'avoir des applications technologiques, notamment dans l'élaboration de cellules photovoltaïques. [54]

De nouvelles diades supramoléculaires donneur-accepteur thermodynamiquement stables ont été synthétisées. En particulier, par l'assemblage du C60, en tant qu'accepteur d'électrons, avec le fort donneur d'électrons TTF via une paire d'ions guanidinium-carboxylate complémentaire. Le transfert d'électrons démontre que cette approche peut ajouter des avantages exceptionnels à la construction de systèmes photosynthétiques artificiels qui ressemblent davantage au système naturel. [55]

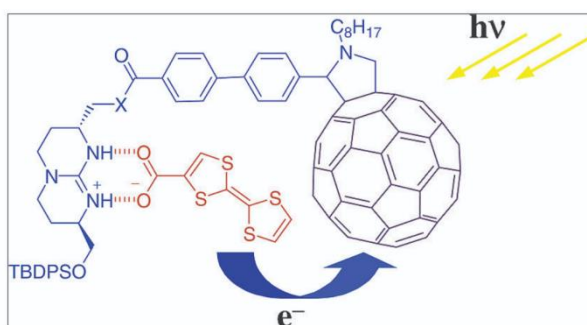


Figure I.16 : Association TTF-Fullerène C60

I.3.4.3 - Les matériaux organiques cristallins :

Ce type de matériau se compose de deux catégories : les complexes de transfert de charge et les sels d'ions radicaux.

I.3.4.3.1- Les complexes de transfert de charge (CTC) :

Les CTC sont des composés stables résultant d'un transfert d'électron entre un donneur riche en électron π , noté D, tel que le TTF, et un accepteur pauvre en électrons π , noté A, tel que le TCNQ.

Le complexe de transfert de charge qui se produit par une réaction d'oxydo-réduction entre D et A selon l'équation suivante :



Le premier système covalent TTF-TCNQ proposé est celui présenté par la figure I.11. Dans cette diade constituée d'une molécule unique (A1), le donneur est relié à l'accepteur par un pont σ - covalent non conjugué. [56]

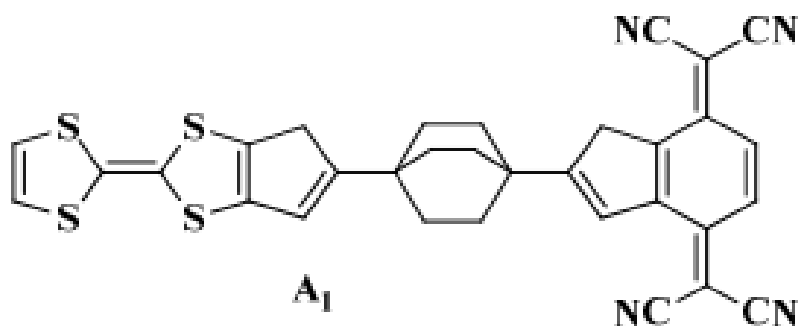


Figure I.17 : Association TTF-TCNQ par pont σ - covalent non conjugué.

La première diade idéalement caractérisée est : TTF-TCNQ (A 3a-b) [57], La triade TCNQ-TTF-TCNQ (A 3c) a été étudiée après deux années.

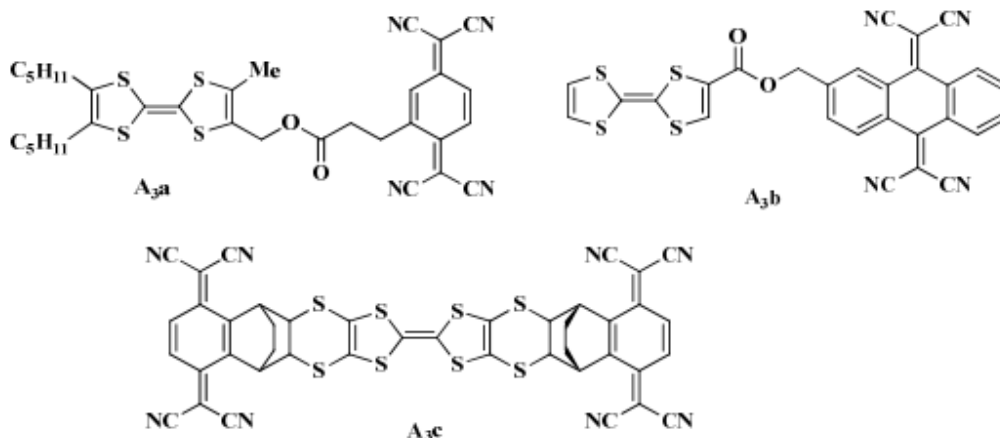


Figure I.18 : Structure TTF-TCNQ (A 3a-b), TTF-TCNQ (A 3c)

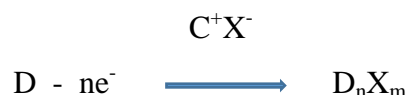
les familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons π les plus prédominante sont regroupées dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Principales familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π [58]

Donneurs d'électrons π	Accepteurs d'électrons π
<p>Composé isoélectronique de l'héptafulvalène</p> <p>Tétrachalcogènofulvalène</p> <p>Bis(chalcogènopyranylidène)</p>	<p>Tétracyanoquinodimathane (TCNQ) et dérivés</p> <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p>
<p>Arènes condensés et polythioarènes</p> <p>Pérylène</p> <p>tétrathiatétracène</p>	<p>Quinones et ses dérivés</p> <p>Quinone</p>
<p>Composés organométalliques</p> <p>Phtalocyanine</p>	<p>Composés organométalliques type complexes dithiolènes</p> <p>$[M(dmit)_2]^{n-}$</p>

I.3.4.3.2- Les sels d'ions radicaux (SIR) :

Les SIR sont des entités stables résultant de l'association d'un donneur d'électron π oxydé tel que le cation radical d'un TTF et d'un contre-ion, généralement un anion inorganique, qui assure la neutralité électrique du sel (matériau cristallin obtenu). Le sel d'ion radical résulte d'une réaction d'oxydation selon l'équation suivante :



Le tableau ci-dessous regroupe les différents types d'anions utilisés dans les SIR.

Tableau I.3 : différents types d'anions utilisés dans des SIR [59]

Anions monovalents		Anions métalliques à valence variable	
Géométrie	Exemples	Valence	Exemples
Sphérique	Br ⁻ , Cl ⁻ , ...	Monovalent	Au(X) ₂ ⁻ , X = I, Br, CN, ...
Octaédrique	PF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , ...		M(SCN) ₂ ⁻ , M = Ag, Cu, ...
Tétraédrique	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , ...		MnCl ₃ ⁻ , ...
Planaire	NO ₃ ⁻ , ...	Divalent	MCl ₄ ²⁻ , M = Mn, Co, ...
Linéaire	SCN ⁻ , AuBr ₂ ⁻ , ...		Hg(X) ₈ ²⁻ , X = Br, Cl, ...
		Trivalent	M ₆ O ₁₉ ²⁻ , M = Mo, W, ...
			NbCl ₁₈ ³⁻ , ...

I.3.5- Conductivité électrique des matériaux à base TTF :

L'échelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux (figure I.16) illustre les performances de conductivités des matériaux électroniques organiques. La conductivité du TTF-TCNQ est supérieur 10² Scm⁻¹ cette valeur montre une augmentation remarquable si la température diminue jusqu'à 80 °c, ce qui montre son caractère conducteur.

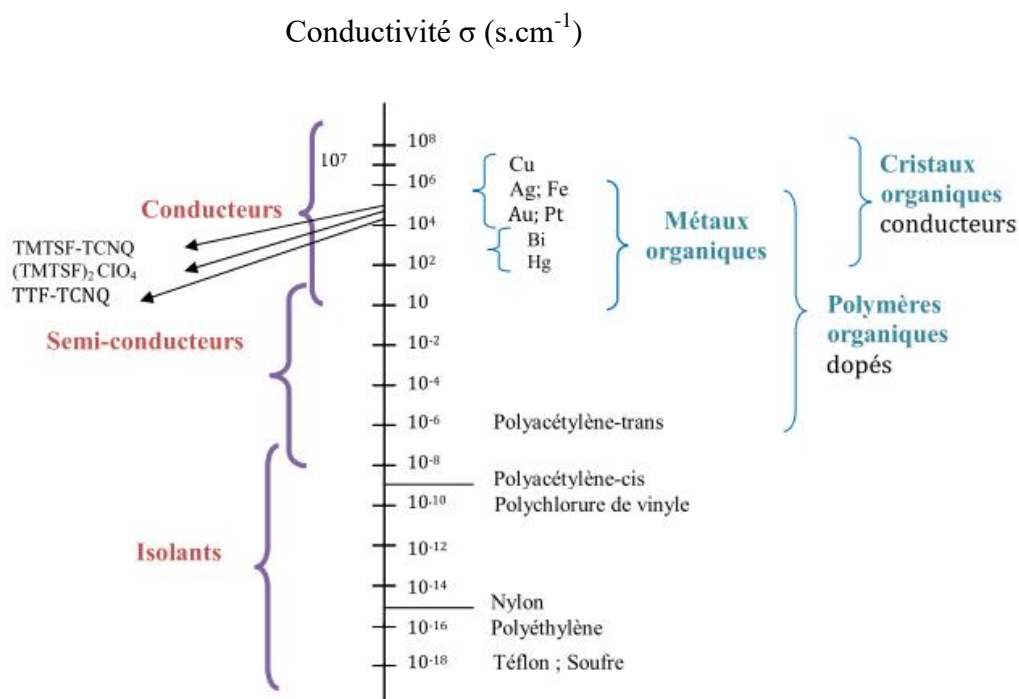


Schéma I.5 : L'échelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux [60]

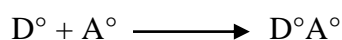
Plusieurs études ont prouvé que la conductivité des systèmes organiques est liée essentiellement à deux principaux facteurs : l'un structural et l'autre électronique

I.3.5.1- Facteurs électroniques :

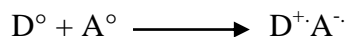
I.3.5.1.a- Complexes de transfert de charge (CTC) :

La conductivité électrique des matériaux dépend des mouvements plus ou moins ordonnés des électrons libres. Les mouvements des matériaux conducteurs, sont liés au taux de transfert de charge électrique entre le donneur D et l'accepteur A, ce qui caractérise un taux de transfert de charge ρ qui varie entre 0 et 1. [61]

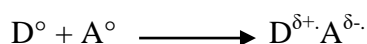
- Pour $\rho=0$: le transfert de charge est nul, le Complexe D^0A^0 est isolant (aucun électron à délocaliser)



- Pour $\rho=1$: le transfert de charge est total, le Complexe D^+A^- est semi-conducteur ou isolant (la délocalisation électronique implique le passage par des états doublements chargés défavorables : dications ou dianions).



- Pour $0 < \rho < 1$: le transfert de charge est partiel, le Complexe $D^{\delta+}A^{\delta-}$ est conducteur si la condition structurale est respectée (les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique se fait aisément)



I.3.5.1.b- Sels d'ions radicaux (SIR) :

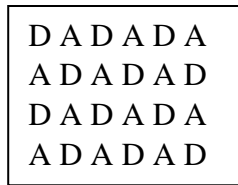
Généralement les SIR présentent un état de valence mixte des systèmes conducteurs. Ainsi pour les SIR de la classe des TTF représentés par la formule D_nX_m et ayant une structure favorable, si la stœchiométrie est telle que $n > m$ le matériau est conducteur. C'est le cas du sel à valence mixte $(TTF)Cl_{0,68}$ et de bien d'autres sels qui possèdent la stœchiométrie $(TTF)_2X$, comme le $(TMTTF)_2Br$. Par contre en absence de valence mixte les sels de type $(TTF)_1Cl_1$ assimilables à un CTC ionique et dont le donneur est totalement oxydé sont des matériaux isolants. [62]

I.3.5.2- Facteurs structuraux :

I.3.5.2.a- Complexes de transfert de charge (CTC) :

L'analyse structurale par diffraction des rayons X des CTC a fait apparaître deux types d'empilements des molécules pour les matériaux de classe TTF-TCNQ :

Le premier est un empilement colonnaire alterné entre le donneur D et l'accepteur A. Ce genre d'arrangement désavantage la délocalisation des électrons libres ; ce qui conduit à des composés isolants.



Le second est un empilement colonnaire séparé formé de colonnes juxtaposées de donneurs et d'accepteurs. Les molécules de donneurs et d'accepteurs doivent donc être plutôt planes avec un faible encombrement stérique pour favoriser un empilement régulier de type séparé. Cette caractéristique semble être essentielle à la conductivité de ces systèmes. [63]

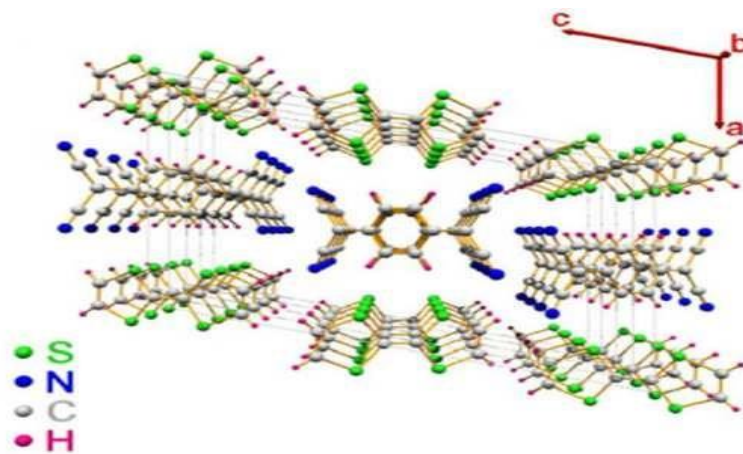
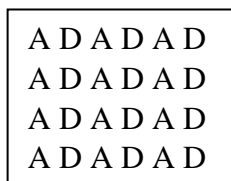


Figure I.19 : Structure cristalline de type séparé du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ [28]

I.3.5.2.b- Sels d'ions radicaux (SIR) :

Les analyses structurales des SIR, ont abouti à des matériaux conducteurs présentant généralement des structures homogènes de donneurs. Les anions (X), qui assurent la neutralité électrique du système seulement, se positionnent entre les colonnes de donneurs. En fonction de son volume et de sa géométrie, le contre ion peut alors influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs, ce qui peut modifier les propriétés de conduction [64]

L'exemple le plus illustratif c'est le cas de $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$ (figure ci-dessous)

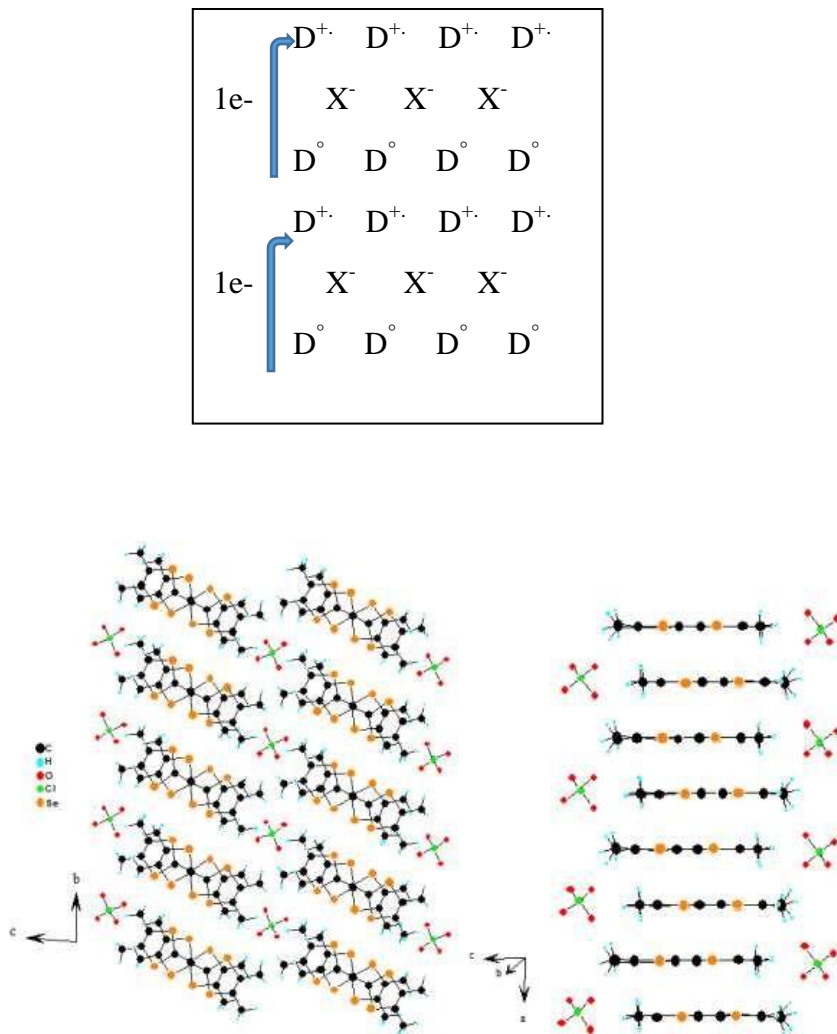


Figure I.20 : Structure collinaire de type séparé du $(\text{TM-TSF})_2 \text{ClO}_4$ [65]

En outre, les sels à base de cyclopentyltétrathiafulvalène (CPTTF : donneur d'électrons- π), tel que le tétrafluoroborate (CPTTF)₂ BF₄ montre un empilement irrégulier en formant de tétramères, est un semi-conducteur ($\sigma = 0,3^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). [66]

Tandis que, le hexafluorophosphate (CPTTF)₂AsF₆ qui présente un empilement pseudo-régulier des entités CPTTF est un conducteur ($\sigma = 10^{-20} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). [67]

Le paramètre structural déterminant pour aboutir à un matériau de type TTF-TCNQ ou (TTF)₂ X conducteur s'avère un empilement colonnaire aussi régulier que possible, ayant pour les complexes de transfert de charge une structure de type séparé. Ce qui nous amène à penser au choix des molécules pouvant favoriser de telles structures.

I.3.6- Sélection des molécules formant le système donneur-accepteur :

Afin de pouvoir donner une relation entre la conductivité du complexe de transfert de charge (TCT) et la nature des composés de départ (donneur D – accepteur A), il faut que leur pouvoirs électrodonneur et électro accepteur soit pondéré. Les molécules constituant le système doivent être choisis de tel manière que la différence entre les premiers potentiels d'oxydation du donneur et celui de la réduction de l'accepteur, ne soit ni trop faible, ni trop élevé. [68]

$$|E^1_{1/2}(\text{A}) - E^1_{1/2}(\text{D})| \leq 0,25 \text{ V}$$

Avec : $0,1 \leq E^1_{1/2}(\text{D}) \leq 0,4 \text{ V}$ et $-0,02 \leq E^1_{1/2}(\text{A}) \leq 0,35 \text{ V}$

La nature réductrice des molécules de genre TTF dépend de l'hétéroatome introduit dans le squelette et le caractère des constituants fixés sur celui-ci.

En effet, le caractère réducteur des molécules de type TTF est lié à un gain d'aromaticité lors du passage de la molécule neutre au cation radical (schéma I.6). [69]

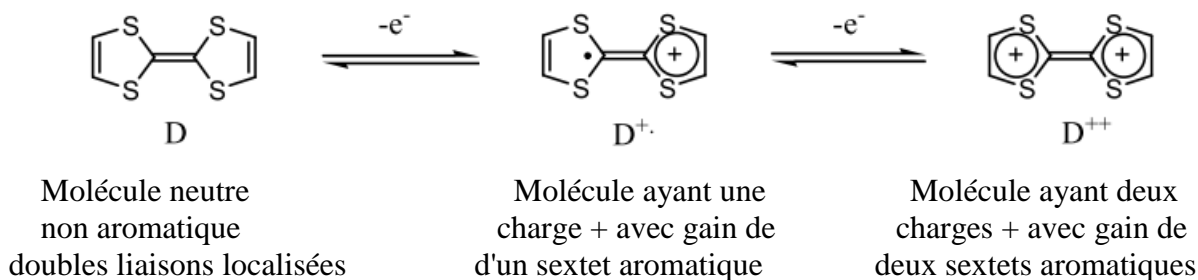


Schéma I.6 : Gain d'aromaticité lors du passage du TTF au TTF⁺.

Pour aboutir à un CTC de configuration structurale de type séparé il faut que :

- La forme du donneur soit plane, présentant un faible encombrement stérique pour permettre un empilement régulier de type séparé recherché.
- La forme de l'accepteur soit plane, présentant un faible encombrement stérique afin de favoriser l'empilement des molécules plan contre plan, constituant ainsi des chaînes régulières.

Ces deux conditions sont favorisées par la molécule de TCNQ dont le caractère oxydant s'explique par une stabilisation mésomère de l'anion radical qui confère au noyau une structure aromatique.

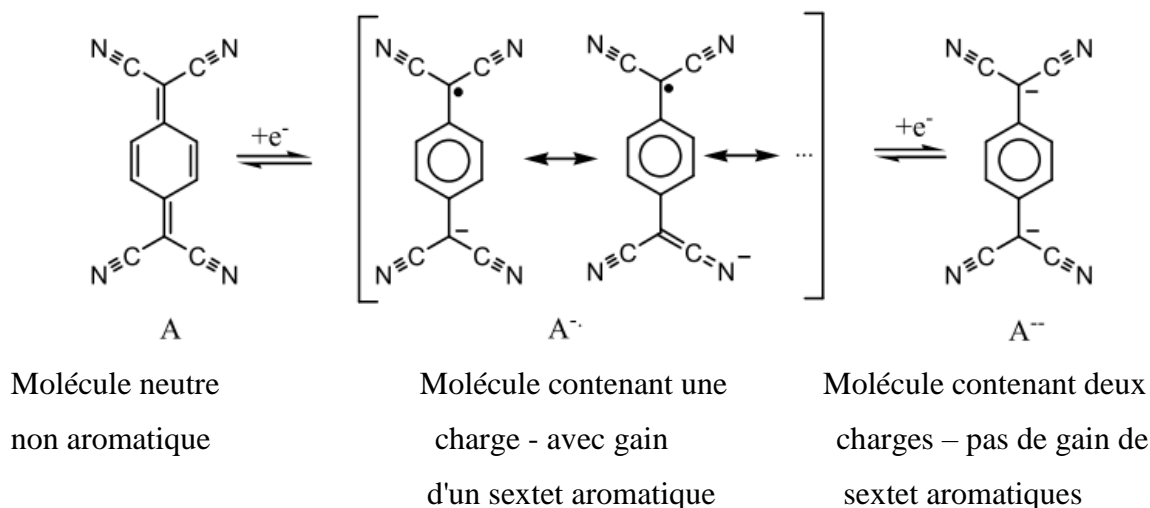


Schéma I.7 : Gain d'aromaticité lors du passage du TCNQ au TCNQ⁻. [70]

- le volume et la géométrie du contre ion dans les sels d'ions radicaux, influence la régularité et le type d'empilement des donneurs TTF : cas des sels du CPTTF : $(\text{CPTTF})_2\text{BF}_4$ et $(\text{CPTTF})_2\text{PF}_6$.

De nombreux systèmes unidimensionnels, tels que matériaux organiques conducteurs de type TTF-TCNQ ont une conductivité élevée à température ambiante, à basse température ces matériaux subissent une transition métal-isolant. Celle-ci est liée à une distorsion structurale appelée distorsion de « Peierls » [71]. Au-dessous de la température de transition métal-isolant, le réseau cristallin subit des vibrations dues au couplage électron-phonon créant un gap énergétique important entre l'HOMO et la LUMO. Les spins d'ions radicaux vont alors se coupler en modifiant ainsi la périodicité du réseau et les distances intermoléculaires le long des chaînes de donneurs ou d'accepteurs. Ce qui donne un système semi-conducteur voire isolant. Pour faire face à ce phénomène (distorsion structurale) il faut augmenter la dimensionnalité du matériau par l'ajout aux contacts intra chaînes déjà existants (complexe monodimensionnel) des interactions inter-chaînes aussi fortes que possible afin de garantir la stabilité du réseau cristallin. Deux méthodes sont habituellement utilisées : l'une physique et l'autre chimique. [31]

I.3.6.1- Modification physique :

Par l'application de haute pression sur le matériau, la distorsion structurale peut être éliminée, le cas le plus connu est celui du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dont les molécules TMTSF s'empilent les unes au-dessus des autres telles des assiettes formant des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques PF_6^- . On remarque un fort recouvrement entre nuages électroniques de molécules voisines suivant l'axe d'empilement. Tandis que les recouvrements sont 10 à 100 fois plus faibles suivant les directions perpendiculaires à l'axe d'empilement des colonnes ; le phénomène de transport est alors pratiquement unidimensionnel. [72]

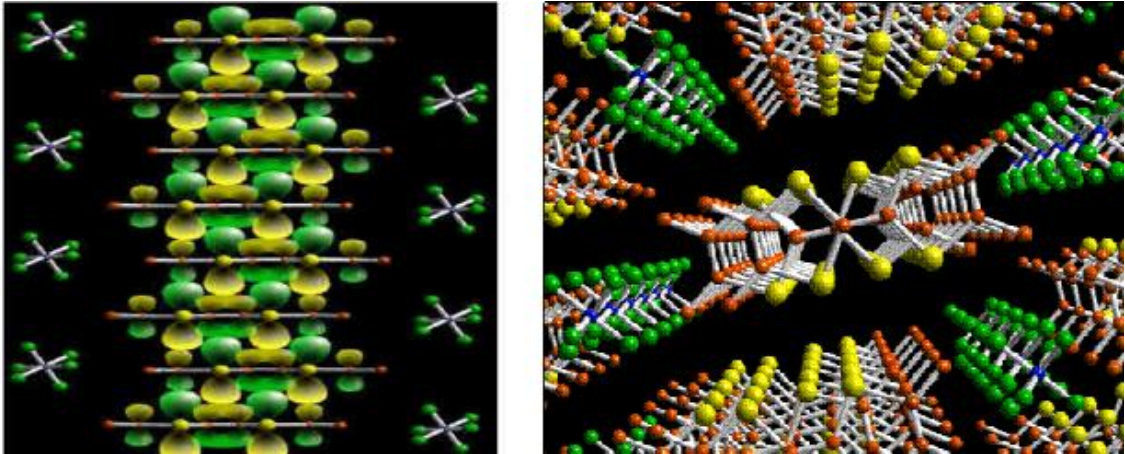


Figure I.21 : Recouvrements du SIR $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ [30]

Le $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ qui subit une transition métal-isolant à environs 12K à la pression atmosphérique, devient supraconducteur sous une pression de 12 Kbar avec une $T_c=0,9\text{K}$.

En revanche, dans les systèmes bidimensionnels (2D), où les interactions intra et inter chaînes existent, cette distorsion est rarement observée et l'état supraconducteur est obtenu uniquement par abaissement de la température. [73]

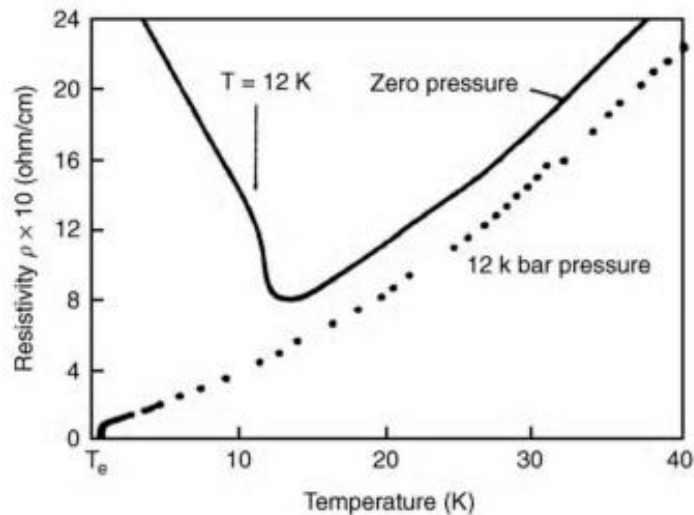


Figure I.22: Transition supraconductrice du $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ sous pression de 12 kbar.

I.3.6.2- Modification chimique :

Pour accéder à la bi dimensionnalité, différentes modifications chimiques ont été apportées au motif TTF de base. Certaines consistent à joindre deux ou plusieurs unités TTF par des liaisons covalentes pour former le réseau structural bidimensionnel souhaité. D'autres consistent en une poly chalcogénéation et/ou une fonctionnalisation de ces unités pour favoriser la formation d'interactions moléculaires, à travers de liaisons de Van der Waals. [74]

I.3.6.2.a- Accroissement du nombre d'hétéroatome dans le donneur :

L'existence de nombreux hétéroatomes aux orbitales plus ou moins diffuses, comme le soufre et le sélénium, chez les donneurs augmente les contacts entre les donneurs dans le réseau cristallin, permettant la formation de matériaux bidimensionnels. Le biséthylène dithiotetrathiafulvalène (BEDT-TTF), qui contient huit atomes de soufre, est à l'origine de plusieurs matériaux électriquement conducteurs et même supraconducteurs, tels que : $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{BrO}_4$. [75]

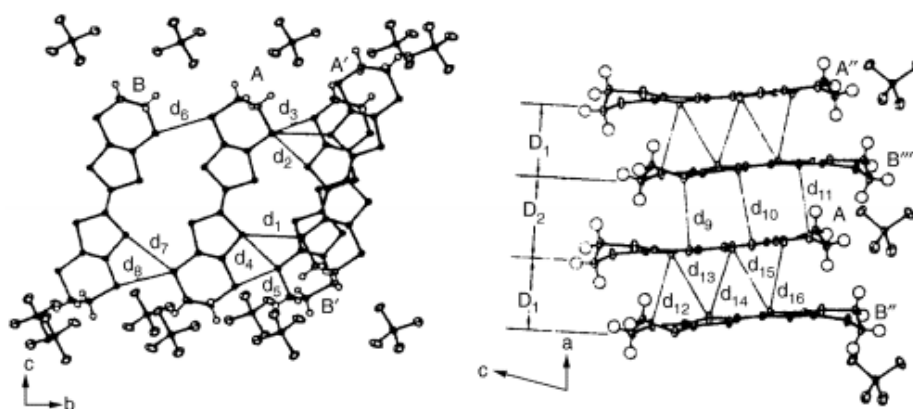


Figure I.23 : Interférences inter et intra-colonnes du sel $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{BrO}_4$

I.3.6.2.b- Substitution des atomes de soufre par des atomes de sélénium ou tellure :

Étant donné que les chalcogènes tels que le sélénium et le tellure ont des orbitales atomiques plus diffuses que les atomes de soufre, l'introduction de ces atomes dans le donneur favorise les interactions moléculaires intra et interchaînes dans les CTC résultants. La transformation du tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF) en tétraméthyltétrasélénafulvalène (TMTSF) démontre clairement ce phénomène.



Figure I.24 : Structure de : a) TMTTF

b) TMTSF

Le $(\text{TMTTF})_2 \text{ClO}_4$ subit une transition métal-isolant à 228 K, tandis que son analogue sélénié $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$ est supraconducteur ($T_c=1,2 \text{ K}$). [76]

D'une manière opposée au $(\text{TMTTF})_2 \text{ClO}_4$ qui est unidimensionnel, le $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$, sel correspondant au donneur de tétra-sélénium a tendance à être de nature bidimensionnelle en raison des interactions moléculaires intra et inter-chaînes des atomes de sélénium. Des interactions intercolonnes se produisent également via contacts cation-anion (interactions $\text{Se}\dots\text{O}$).

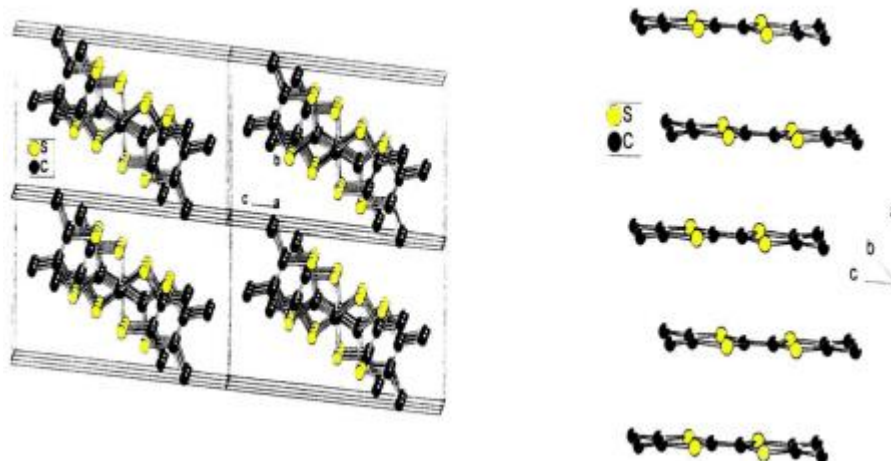


Figure I.25 : Structure de $(\text{TMTTF})_2 \text{ClO}_4$ sans contact interchaînes.

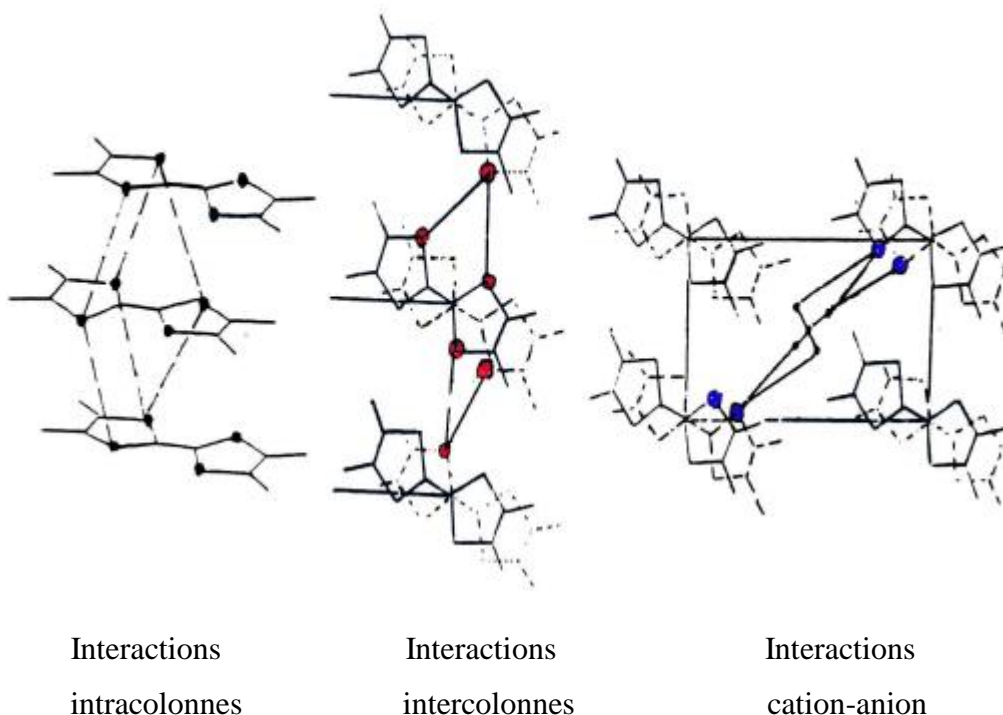


Figure I.26 : Interactions intra et intercolonne du $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$

I.3.6.2.c- Intégration d'une dissymétrie dans le donneur :

L'augmentation de la dimensionnalité semble fréquemment avantageée dans le cas de TTF dissymétriquement substitués du TTF, par la formation des dimères centro-symétriques au sein des matériaux correspondants, observé avec le sel $(\text{CPDMTSF})_2 \text{PF}_6$ qui ne présente pas de transition métal-isolant (Figure I.18). Cette stabilisation métallique à basse température est liée à la nature bidimensionnelle de la structure colonnaire de ce sel, et a été montrée lors de l'étude de la résistivité électrique en fonction de la température du sel $(\text{CPDMTSF})_2 \text{PF}_6$.

Il s'avère que plusieurs sels issus de donneurs dissymétriques tels que le DMET-TTF présentent des propriétés de supraconducteurs. [77]

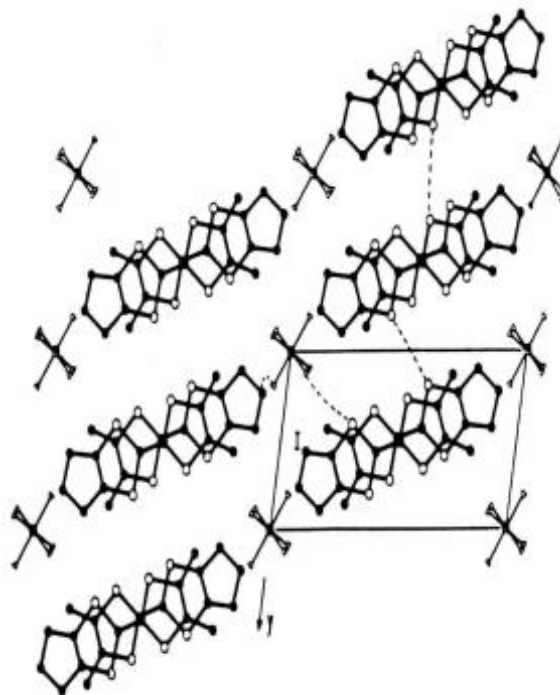


Figure I.27 : bidimensionnalité du sel $(\text{CPDMTSF})_2 \text{PF}_6$.

I.3.7- Les multiples procédés de synthèse du TTF :

Compte tenu de l'importance portée au TTF et à ses dérivés, plusieurs procédés de synthèses ont été développés. L'élaboration du noyau TTF est réalisée selon différentes méthodes qui ont été mise en œuvre en utilisant divers réactifs et aboutissant à un rendement de 90 %. La majorité de ces préparations utilise le couplage de molécules possédant un noyau C_3S_2 cyclique comme les 1,3-dithiol-2-thiones ou les 1,3-dithiol-2-ones associées. [78]

Les principales méthodes de synthèse du TTF reposent sur plusieurs approches chimiques:

I.3.7.1- Couplage de disulfures :

C'est l'une des voies les plus utilisées pour obtenir des dérivés spécifiques du TTF. Elle consiste à faire réagir des précurseurs disulfures portant des groupements fonctionnels adaptés afin de former le noyau TTF.

I.3.7.2- Oxydation de complexes carboniques :

Cette méthode fait intervenir l'oxydation d'un complexe carbonique à l'aide de diiode. Le complexe initial est généralement issu d'un composé ferreux de type η^2 -CS et d'autres réactifs organosulfurés.

I.3.7.3- Réactions de cyclo-addition :

Des stratégies basées sur des cycloadditions 4+2 ont été développées pour obtenir des analogues de TTF à structure plus élaborée. Par exemple, la réaction entre un monoacétal d'acétylènedicarbaldéhyde et le 2,4,5-trithioxo-1,3-dithiole permet de construire efficacement le squelette du TTF.

I.3.7.4- Voies utilisant le disulfure de carbone (CS₂) :

Certaines synthèses reposent sur la réaction du CS₂ avec d'autres réactifs organiques. Une méthode en plusieurs étapes (jusqu'à cinq) fait intervenir le disulfure de carbone, la soude et l'hexahydropyridine, permettant d'obtenir le TTF avec un rendement global supérieur à 37 %.

I.3.8- Autres approches de synthèse

I.3.8.1- Synthèse stéréosélective :

Des TTF asymétriques peuvent être obtenus à partir de précurseurs spécifiques, comme le composé 4 mentionné dans certaines études.

I.3.8.2- Synthèse d'analogues substitués :

Les méthodes existantes peuvent être modifiées pour introduire divers substituants sur le squelette du TTF, tels que des groupements dialdéhydes, estérifiés ou cyanosubstitués.

Dans le schéma ci-dessous nous rapporterons les divers chemins de synthèse de TTF.

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est la synthèse d'un nouveau système moléculaire donneur-accepteur basé sur le TTF. Neuf nouveaux composés incorporant le motif TTF à des ligands accepteurs ont été préparés.

Ce chapitre présente les approches les plus importantes de la synthèse du tétrathiafulvalène et ses domaines d'application décrits dans la littérature. Il a également signalé un intérêt pour la sélection de ces molécules représentant différentes orientations actuelles et applications fonctionnelles dans la préparation de nouveaux systèmes conducteurs.

CHAPITRE II
MODELISATION MOLECULAIRE

Introduction

L'évolution des scientifiques et les besoins de la synthèse de nouveaux composés chimique, entre autres les matériaux organiques, en particulier en matière de d'investigation de différents paramètres caractéristiques, implique actuellement l'accréditation à procéder à une étude par modélisation moléculaire.

La modélisation (MM), la simulation ou calcul théorique sont aujourd'hui une pratique habituelle dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques, notamment en chimie. Ils sont souvent nécessaires lorsque l'expérience elle-même est dangereuse, coûteuse, difficile, trop longue, trop rapide ou impossible à réaliser.

La modélisation moléculaire s'est évolué entant qu'un outil d'analyse très sollicité, pour prédire les réactions chimiques et étudier les propriétés physicochimiques, biochimiques et structurales. Elle peut aussi offrir des caractéristiques thermodynamiques, des mesures géométriques (données RX), des fréquences vibratoires et des constantes de couplage (spectres infrarouges et RMN) en procédant à des calculs. En effet, l'avancement des logiciels et notamment l'augmentation de la puissance de calcul facilitent l'implémentation de modèles complexes qui étaient auparavant réservés aux très grands Datacenter.

Les calculs de chimie théorique constituent un meilleur outil qui fournit des connaissances théoriques fascinantes sur la structure et la réactivité des molécules, offrant la possibilité de prédire les comportements et les modèles à travers des comparaisons avec les résultats expérimentaux.

II.1- Champ d'utilisation de la modélisation moléculaire :

La mécanique moléculaire constitue une méthode de base pour effectuer des calculs de modélisation moléculaire des molécules complexes. Cela a été grandement amélioré et permet la caractérisation des conformations moléculaires, des propriétés thermodynamiques et structurels. Additivement, il s'agit d'une méthode empirique puisque les résultats expérimentaux sont ajustés (filtrés) à l'aide de fonctions mathématiques simples. La méthode utilisée dépend du type de calcul effectué et de la taille de la molécule. En ce qui concerne la taille des molécules, les calculs ab initio sont limités aux molécules contenant environ dix (10) atomes, alors que les calculs semi-empiriques ciblent des structures

contenant des atomes spécifiques, alors que la mécanique moléculaire peut être appliquée à des structures contenant plusieurs milliers d'atomes. [81]

Certains chercheurs combinent la mécanique moléculaire et la mécanique quantique. Nous devons comprendre que la mécanique moléculaire ne peut pas être un outil autonome. Par exemple, il est possible de réaliser des calculs ab initio sur des systèmes très simplifiés et d'intégrer les résultats dans des champs de force de mécanique moléculaire. La MM peut également être utilisée comme un point de départ pour des calculs quantiques ultérieurs. [82]

Les domaines d'application de la MM sont rangés en trois familles

II.1.1- Etude conformationnelle :

L'inter conversions conformationnelles se prêtent particulièrement à l'explication par MM, lorsqu'aucune liaison n'est rompue ou formée et qu'aucun intermédiaire chargé n'est impliqué. Cette analyse permet d'obtenir des informations structurales sous forme de profils énergétiques (comme les angles dièdres) ou de cartes énergétiques 3D

II.1.2- Etude de réactivité :

L'analyse des impacts stériques sur la réactivité est effectuée par le biais de la MM. On distingue deux approches : l'une consiste à examiner les liens entre les modifications de structure ou de substituants et la réactivité à travers des comparaisons d'une série de molécules similaires, et l'autre sert à prédire les voies de réarrangement, la régiosélectivité ou la stéréosélectivité selon des comparaisons intramoléculaires.

II.1.3- Investigation structurale :

Plus couramment, la mécanique moléculaire est utilisée pour obtenir la géométrie visée. Bénéficier d'un contrôle précis et affiner l'interprétation des résultats obtenue à partir des études structurales par diffraction des rayons X et diffraction électronique. Il est également prêt à l'emploi pour modéliser des molécules utilisées en infographie.

II.2- Les techniques de modélisation moléculaire:

Elles sont classées en trois catégories [83]:

- Quantiques.
- Moléculaire.
- La dynamique moléculaire.

La transformation du modèle de départ au modèle achevé se fait par le biais de diverses phases d'optimisation en utilisant plusieurs méthodes de calcul en mécanique moléculaire et/ou en dynamique des molécules.

II.2.1- Les méthodes quantiques :

Les approches de la mécanique quantique sont employées dans les systèmes moléculaires en chimie théorique pour analyser les réactions chimiques et leurs caractéristiques. Le comportement des électrons et des noyaux au sein des molécules, qui détermine leurs attributs chimiques, ne peut être correctement appréhendé qu'en résolvant l'équation quantique du mouvement (équation de Schrödinger) et d'autres principes fondamentaux de la mécanique quantique. Cela a inspiré l'élaboration de concepts (notamment les orbitales moléculaires) et de techniques de calcul numérique qui ont facilité à la chimie contemporaine de réaliser des avancées notables tant dans la compréhension du phénomène que dans ses applications. Grâce aux contributions de Planck, interprétées par Einstein et intégrées dans la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld, la mécanique quantique, qui est en fait une extension de la théorie quantique, a vu le jour.

Cela a permis de clarifier le principe d'exclusion de Pauli et d'expliquer la quantification de certaines grandeurs telles que l'énergie et le moment cinétique, ainsi que l'élaboration de nouvelles particules en s'appuyant sur la dualité onde-corpuscule qui a conduit à la mécanique ondulatoire [84].

Les techniques de mécanique quantique qui examinent la distribution des électrons sur les orbitales autour des molécules nécessitent dans la plus part des temps une durée de calcul prolongés, ce qui restreint leur utilisation à de petites molécules ou impose l'adoption d'un grand nombre d'approximations. Elles se révèlent particulièrement efficaces pour représenter les mécanismes réactionnels, estimer les charges et les potentiels électrostatiques, approcher

les mécanismes de réaction ou évaluer la polarisabilité. La mécanique quantique est majoritairement utilisée pour caractériser l'énergie et la distribution électronique [85].

II.2.1.1- Equation de Schrödinger :

La chimie quantique établit la configuration moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, illustrés par des orbitales et décrits par la probabilité de leur présence à un moment donné [86]. La résolution de l'équation de Schrödinger constitue la pierre angulaire des équations de la chimie quantique, se manifestant pour les états stationnaires de la manière suivante [87] :

$$\mathbf{H} \Psi_{(r,R)} = \mathbf{E} \Psi_{(r,R)} \quad (1)$$

H : L'opérateur Hamiltonien d'une molécule composée de N noyaux et de n électrons se divise en cinq termes : la cinétique des électrons, la cinétique des noyaux, la répulsion entre les électrons, la répulsion entre les noyaux, ainsi que l'attraction entre les électrons et les noyaux.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (2)$$

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{e^2 Z_K Z_L}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_K}{4\pi\epsilon_0 r_{Ki}}}_{\hat{V}_{eN}} \quad (3)$$

En unités atomiques ($\hbar = m_e = e = 1$, et aussi $4\pi\epsilon_0 = 1$), l'Hamiltonien \hat{H} se réduit :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{e^2 Z_K Z_L}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_K}{4\pi\epsilon_0 r_{Ki}} \quad (4)$$

Seuls l'atome d'hydrogène et le système électronique peuvent donner une solution exacte à cette équation. Généralement pour les systèmes polyatomiques et multiélectroniques, il est nécessaire d'utiliser des techniques d'approximation numérique permettant d'obtenir une solution approximative de l'équation de Schrödinger. [88]

I.2.1.2-Approche de Born-Oppenheimer:

Conformément à l'évaluation de Born et Oppenheimer, on débute par minimiser le déplacement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci résulte du rapport :

$$M_n/m_e \approx 1800$$

Cette observation offre la possibilité de dissocier les mouvements des noyaux et des électrons. Dans ce cas, la fonction d'onde globale du système $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde qui illustre les noyaux $\phi(\mathbf{R})$ et d'une autre fonction d'onde représentant les électrons $\Psi(\mathbf{r})$

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}) \quad (5)$$

Ce qui signifie que les électrons sont traités de manière adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger le terme de couple ($i \neq j$) résultant de l'opérateur de mouvement nucléaire agissant sur la fonction d'onde électronique $\Psi(\mathbf{r})$. De plus, l'énergie potentielle internucléaire devient une constante V_{nn} , et nous choisissons V_{nn} comme nouveau critère d'énergie potentielle. Il s'agit donc d'un nouvel hamiltonien obtenu à partir de l'approche de Born-Oppenheimer: [89]

\hat{H}_{el} : Hamiltonien électronique, d'où :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^n h_i^e + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

Un système, est caractérisé par L'hamiltonien : $H = H_{el} + V_{NN}$ (8)

$$E(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + V_{NN} \quad (9)$$

Cette énergie permet de résoudre l'équation nucléaire suivante.

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + E(R) \right] \psi_N(R) = E_N \psi_N(R) \quad (10)$$

Cependant, il est important de signaler que le terme biélectronique pose des complications pour le traitement des fonctions d'onde électroniques Ψ_{el} . [90] Une approche pour surmonter cette difficulté consiste à appliquer l'approximation des orbitales moléculaires (approximation MO), qui suggère de décomposer la fonction d'onde à plusieurs électrons Ψ_{el} en une combinaison de fonctions d'onde pour un seul électron, chacune représentant un électron. L'approximation la plus élémentaire suppose que l'électron évolue de manière autonome sur son orbitale et ne prend en compte que la moyenne des champs générés par tous les autres électrons. Cela permet de remplacer le potentiel biélectronique par un potentiel moyen lié à un seul électron. Cette approche est désignée sous le nom d'approximation indépendante des particules ou approximation de Hartree. [91]

I.2.1.3-Approche de Hartree:

Cette approximation [92] suppose que chaque électron du système poly électronique peut être caractérisé par fonction d'onde individuelle. Tout électron est soumis à un potentiel global (moyen) qui résulte des autres électrons. [93]

La fonction d'onde globale d'un système de N électrons ($\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$) est décomposé en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (11)$$

Ce qui signifie que les électrons sont considérés indépendants, par conséquence, chacun d'eux se ment dans le potentiel moyen crée par les autre électrons (N-1é) L'équation de Schrödinger relative à un électron appelée équation de H

$$H_i\Psi_i=E_i\Psi_i \quad (12)$$

Où

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ee} + V_{ei} + V_{nn} \quad (13)$$

L'équation de Schrödinger relative à un électron est défini par :

$$H_i\Psi_i=E_i\Psi_i \quad (14)$$

Où

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ei}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{nn}(\vec{R}) \quad (15)$$

Le potentiel de Hartree (\mathbf{r}) est déterminé en supposant qu'une densité des électrons ρ_i est associée à chaque électron. cette densité représente la probabilité de localisation de l'électron est décrit par sa densité

$$V_i(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (16)$$

La densité d'électrons (\mathbf{r}) est définit par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17)$$

L'équation de Hartree mono électronique est :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\right)\Psi_i(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\sum_{j\neq i}^N \iiint \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (18)$$

Le potentiel de Hartree (\mathbf{r}) donné par l'expression relationnelle (15) détermine la fonction d'onde mono électronique (\mathbf{r}), qui est exprimée par l'équation (16) en utilisant la même fonction d'onde. Par conséquent, cette approximation est appelée approximation de champ auto-cohérente pour trouver des solutions auto-cohérentes en utilisant la formulation Hartree. Si le nombre d'états mono-électroniques (\mathbf{r}) occupés important, la densité électronique unique est considérée comme étant équivalente à la densité électronique totale (\mathbf{r}).

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (19)$$

I.2.1.4-Approximation de Hartree- Fock:

Hartree a introduit L'approximation des orbitales, qui consiste à décrire la fonction d'onde d'un système poly électronique comme un produit d'orbitales de spin mono électronique. Ce concept a par la suite été étendu par Hartree et Fock, qui ont exprimé la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater, construit à partir de la fonction d'onde de chaque électron, afin de respecter le principe de Pauli [94]. Ainsi, il devient possible de déterminer la fonction d'onde optimale pour un tel système, en minimisant l'énergie à l'aide de principes vibrationnels.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{r}_N) & \Psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (20)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation pour la fonction, n étant le nombre d'électrons.

Le déterminant de Slater est donné par :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(i) & \chi_2(i) & \cdots & \chi_n(i) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (21)$$

La problématique est donc de trouver les spin-orbitales qui rendent l'énergie du système aussi faible que possible. Cet objectif est atteint grâce à la méthode Hartree-Fock auto-cohérente

Parmi les difficultés rencontrées dans le calcul de la structure des anneaux énergétiques, se trouve la détermination du potentiel au sein du cristal.

I.2.1.5 -Equation de Hartree- Fock:

La fonction d'onde multiélectronique à n électrons, exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater formé à partir de n orbitales de spin, est donnée par :

$$\Psi = | \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_n | \quad (22)$$

L'énergie, à l'état fondamental, d'un système moléculaire peut alors s'écrire:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (23)$$

L'énergie, à l'état fondamental, d'un système moléculaire peut alors s'écrire

$$E = \langle | \chi_1 \cdots \chi_n | | -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} | | \chi_1 \cdots \chi_n | \rangle \quad (24)$$

En appliquant le principe variationnel [95], la meilleure fonction d'onde pour décrire le système doit être celle correspondant à l'énergie la plus basse. L'écriture de cet état limite d'énergie pour chaque spin orbital conduit à un ensemble d'équations appelées équations de Hartree-Fock

$$\forall_i \frac{\partial E}{\partial \chi_i} = 0 \Leftrightarrow \forall_i F(\mathbf{1})\chi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{1}) \quad (25)$$

A l'inverse, ces équations de Hartree-Fock définissent un ensemble de fonctions, y compris les spin-orbitaux, forme le déterminant de Slater qui représente de manière optimale la fonction d'onde multiélectronique du système étudié. Ces équations définissent l'opérateur mono-électronique F , l'opérateur Hartree-Fock-Hamilton, confirment la relation suivante :

$$F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i [J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})] \quad (26)$$

Où : $H^c(\mathbf{1})$ est l'Hamiltonien de cœur relatif à l'électron

J_i est un opérateur coulombien défini par :

$$J_i(\mathbf{1}) = \int_{(2)} \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (27)$$

$K_i(\mathbf{1})$: un opérateur d'échange décrit par son impact sur la fonction $\chi_i(2)$

$$K_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{1}) = \left[\int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_i(\mathbf{1}) \quad (28)$$

On obtient :

$$E = \sum_K e_K - \sum \sum_{L>K} [\langle \chi_K \chi_L | \chi_L \chi_K \rangle - \langle \chi_K \chi_L | \chi_K \chi_L \rangle] \quad (29)$$

II.2.2- Les méthodes quantiques :

II.2.2.1- Méthode semi-empirique :

Elle est dérivée de la méthode ab initio [96], consiste à ne prendre en compte que les électrons présents dans la couche de valence de chaque atome, en négligeant le calcul de l'intégrale en raison du chevauchement orbital entre eux. Ainsi, le choix de la méthode dépend principalement de la taille des molécules, des informations nécessaires (telles que la charge, la forme optimisée, le potentiel d'ionisation, le chemin de réaction, etc.), de la précision souhaitée pour ces paramètres et du temps de calcul disponible [97]. De plus, selon notre théorie, ces méthodes peuvent être divisées en deux classes:

- La première classe consiste à l'application de la loi de Huckel étendue [98].
- La deuxième classe contient un très grand nombre de méthodes connues sous différents acronymes tels que : PM3, AM1 [99], MNDO [100,102]

- **Méthode CNDO/2**: Elle repose sur l'approche valentielle et ZDO (Zero- differential overlap). [103]

-**Méthode INDO** 1967: Elle permet de différencier les états singulets et les états triplets d'un système en préservant les intégrales d'échange.

-**Méthode NDDO** 1965 : ou toutes les intégrales biélectroniques bicentrées sont retenues.

-**Méthode MINDO/3** 1975: Elle est configurée pour reproduire les données expérimentales et utiliser un algorithme Davidon- Fletcher qui est plus avancé.

-**Méthode MNDO**: donnée par Dewar en 1977.

-**Méthode AM1**: décrite par Dewar en 1985 : Elle rectifie l'expression de répulsion entre les cœurs.

-**Méthode PM3**: découverte par Stewart en 1989. Elle fait appel à une paramétrisation automatique pendant les calculs.

-**Méthode PM3**: Il s'agit de la procédure la plus nouvelle proposée en 2007 par James J. P. Stewart [104], utilisée en chimie quantique, elle a été réécrite à partir de la base avec un

paramétrage récent plus détaillé pour l'ensemble éléments principaux et les métaux de transition.

II.2.2.2- Méthode de Hartree Fock :

En 1927 Hartree a proposé une méthode pour calculer Une fonction d'onde polyélectronique peut être exprimée comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques [105]. En 1930, Fock prouva que la méthode de Hartree ne respectait pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde. En réalité, conformément au principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique en même temps. Plusieurs méthodes post-Hartree-Fock [106] ont été proposées pour améliorer la représentation des systèmes électroniques obtenus à partir des approximations Hartree-Fock.

L'objectif de ces méthodes est de rendre compte des corrélations entre électrons, ce qui n'est pas possible pour les fonctions d'onde à un seul déterminant. Deux catégories de méthodes qui ont été mises au points sont la théorie des interactions de configuration (IC) et la théorie des perturbations (Moller-Plesset) [107]. L'interaction des configurations est connue par la combinaison linéaire des déterminants de Slater, où certaines orbitales occupées sont remplacées par des orbitales inoccupées pour créer la configuration électronique considérée dans le calcul. D'autre part, la théorie des perturbations de Moeller-Plesset divise l'ensemble du hamiltonien en deux parties : une partie H_0 avec des fonctions claires et des valeurs propres déterminées par Hartree-Fock, ainsi qu'une portion de perturbation. De plus, l'énergie exacte est définie comme étant la somme de ces contributions.

II.2.3- La mécanique moléculaire:

Apparue en 1930 [108] mais son évolution a été remarquée dès les années 1960 lorsque les ordinateurs permettant d'obtenir des résultats préliminaires sur la géométrie et l'énergie des molécules en recourant à la mécanique classique. La méthode de la mécanique moléculaire (MM) repose sur l'approximation de Born-Oppenheimer, qui suppose que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. La mécanique moléculaire se focalise sur les systèmes à grande échelle. Comme pour les systèmes biologiques, cela ne peut être réalisé grâce à des méthodes quantiques, chaque degré de liberté de la molécule est lié à une fonction d'énergie potentielle, qui peut correspondre à des changements d'angle de valence, des variations de dièdres ou des modifications de l'élongation de liaison. Ces

fonctions sont de nature empirique. L'optimisation de l'ensemble des paramètres, réalisée par minimisation de l'énergie, permet d'obtenir les structures d'équilibre de différents conformères et leurs énergies relatives sont fournies. Une méthode automatique pour trouver les minimums d'énergie locaux [109] est utilisée pour les molécules procédant un grand nombre de conformères.

II.2.4- La dynamique moléculaire:

Elle a fait ses premiers pas grâce à l'introduction des premiers ordinateurs en 1957 [110], Rahman [111]. Des simulations ont été faites en 1964 Cela a débuté en simulant de l'argon liquide avec un temps de simulation de 10–11 s, suivi par la simulation de l'eau liquide en 1971 [112]. Les positions des atomes et des molécules sont déterminées par la mécanique moléculaire à 0° K, un état d'énergie minimale où il n'y a ni mouvement ni vibration. La dynamique moléculaire, quant à elle, vise à reproduire le mouvement des atomes et des molécules au fil du temps à des températures supérieures à 0° K. Son principe repose sur l'étude des trajectoires des molécules en appliquant les lois de Newton de la mécanique classique, ce qui permet d'analyser les oscillations autour d'un minimum d'énergie ou les transitions d'un minimum à un autre.

Cela permet de simuler les mouvements intramoléculaires qui se produisent lors de la synthèse. Ces mouvements peuvent être visualisés en temps réel.

II.2.4.1- Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité:

La DFT est la technique la plus populaire dans la collectivité scientifique des physiciens et des chimistes. Il s'agit d'une méthode de chimie quantique qui s'est développée au cours des dernières décennies comme une technique puissante de simulation de systèmes chimiques, en raison de sa capacité généralisée à gérer de grands systèmes contenant jusqu'à des centaines d'atomes sans nécessiter de grandes ressources informatiques. L'idée de DFT est basée sur la détermination des quantités observables d'un système quantique à l'état fondamental en utilisant comme paramètre la densité électronique, qui est fonction de trois variables spatiales.

La DFT a été découverte pour la première fois suite aux travaux de Thomas [113] et Fermi [114] durant les années vingt. Ils suggérèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la densité électronique. La formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [115], puis par Kohn et Sham en 1965 [116].

Cette approche propose une nouvelle alternative en remplaçant la description basée sur la fonction d'onde $\Psi(r)$ par la densité électronique $\rho(r)$ [117], qui dépend uniquement de trois l'exploration de grands systèmes et repose principalement sur deux théorèmes. Elle exprime l'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ en fonction de la densité électronique.

II.2.4.1.1- L'importance de la théorie de DFT :

La DFT peut fournir des résultats d'une précision proche similaires à celles des calculs de Hartree-Hock tout en étant moins coûteuses. De plus, des systèmes relativement grands contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons peuvent être étudiés, ce qui ne peut pas être géré à l'aide des calculs de Hartree-Fock. Cela explique pourquoi la DFT est désormais variables (x, y, z).

Cela réduit appréciablement le temps de calcul et facilite largement utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires et biologiques.

II.2.4.1.2- Principe de la théorie de DFT :

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer [118], l'énergie électronique totale se décompose en la somme des fonctionnelles suivantes : l'énergie cinétique, l'énergie potentielle d'attraction électron-noyaux et l'énergie de répulsion électron-électron

$$E[\rho] = T_c[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (30)$$

La densité électronique d'un système de n électrons, au point r_1 de l'espace, est exprimée par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n)|^2 \quad (31)$$

II.2.4.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont démontré que pour un système considéré, l'énergie à l'état fondamental et toutes les autres propriétés peuvent être déterminées en fonction de la densité électronique à chaque point de l'espace.

La densité électronique d'un système composé de n_e électrons au point r_1 de l'espace, peut-être écrite comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (32)$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (33)$$

$$T_c[\rho(\mathbf{r})] = \int \left[-\frac{1}{2}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad (34)$$

La fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron est donnée par :

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (35)$$

Les interactions coulombiennes classiques électron-électron sont donnée par:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (36)$$

L'échange-corrélation entre toutes les interactions électron-électron non classiques est décrit par :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) (g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1) \quad (37)$$

g est la fonction de corrélation linéaire moyenne [119] Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [120] stipule : La densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie selon le principe vibrationnelle.

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \text{mi}_{\rho(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] \quad (38)$$

II.2.4.3- Approche de Kohn et Sham :

Kohn et Sham considèrent un système fictif d'électrons sans interactions, dans lequel le potentiel effectif V_{eff} est choisi afin que ce système ait la même densité que le système réel. L'avantage de cette méthode c'est de décrire correctement l'énergie cinétique du système fictif, en prenant en compte la différence avec l'énergie cinétique électronique réelle dans le terme inconnu d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

En 1965, Kohn et Sham [121] ont proposé une équation mono-électronique ϕ_i similaire aux équations de Hartree-Fock :

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r})\phi_i = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (39)$$

Le point de départ est l'opérateur Hamiltonien de référence HKS (Hamiltonien pour un système hypothétique), dans lequel les électrons ne subissent pas d'interactions mutuelles et se déplacent uniquement sous l'influence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. L'objectif est d'exprimer la densité de l'état fondamental comme étant la somme des N densités orbitales initialement occupées, laquelle correspond à la densité exacte de l'état fondamental du système d'électrons en interaction [122].

$$\rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_{\text{exact}}(\mathbf{r}) \quad (40)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) + V_{KS}(\mathbf{r}_i) \quad (41)$$

V_{KS} : potentiel de Hartree V_H ,

V_{xc} : le dérivé fonctionnel de l'échange-corrélation fonctionnelle

La densité exacte du système est donnée par :

$$\hat{V}_{KS}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) + \delta_\mu \quad (42)$$

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (43)$$

$$\hat{V}_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (44)$$

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (45)$$

II.2.4.4- Principales fonctionnelles utilisées en DFT :

L'objectif de proposer plusieurs familles de fonctionnelles c'était de réaliser une approximation du potentiel d'échange-corrélation. Il y a aussi d'autres méthodes dérivées qui ont été développées dans le cadre d'une approche non locale. De nombreuses études réalisées ces dernières années ont montré que les calculs DFT appliqués à des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, etc.) fournissent de résultats satisfaisants pour propriétés (structure moléculaire, fréquence vibrationnelle, potentiel d'ionisation, etc.) [123]

II.2.4.4.1- Approximation de la densité locale :

Toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes sont basées sur la LDA ou l'approximation locale de la densité. Ce modèle simple découle de l'assimilation du système à un gaz d'électrons homogène. Cette fonctionnelle peut être définie par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (46)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: densité d'énergie d'échange-corrélation relative à un électron.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (47)$$

$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ reproduit par Dirac [66] puis par Slater [60] est précisé par :

$$\varepsilon_x^D[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (48)$$

Pour exprimer $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ avec exactitude, plusieurs approches ont été données par Perdew et Zinger [124] et Perdew et Wang (PW) [125], la plus utilisée est celle du Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [126]. Fondée sur calculs Monte Carlo sur un gaz uniforme d'électrons proposé par D. M. Ceperley et B. J. Alder [127].

D'où la distinction des densités de spin α et β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (49)$$

La densité électronique est généralement uniforme à l'échelle locale (ρ change lentement en fonction de la position). Toutefois, elle n'est pas uniforme dans un système moléculaire et peut varier rapidement dans l'espace.

II.2.4.4.2- Approximation du gradient généralisé :

La première amélioration qui peut être apportée à la méthode LDA est d'introduire un gradient de densité dans la configuration énergétique d'échange-corrélation. En réalité, le gradient de densité permet de tenir compte des variations de densité autour de chaque point. Cette méthode est appelée approximation du gradient généralisé GEA, qui prend en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. La description des fonctionnelles d'échange-corrélation est optimisée par l'introduction du gradient de la densité $\nabla \rho$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (50)$$

Les fonctionnelles les plus connues incluent celle d'A. D. Becke (B) [128] pour l'échange, ainsi que celles de J. P. Perdew (P) [129] et de Lee-Yang-Parr (LYP) [130] pour la corrélation, sans oublier les variantes de Perdew et Wang (PW) [128], avec les versions 86 et 91. Ces méthodes sont souvent désignées par les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Comparées aux méthodes précédentes, elles donnent de meilleurs résultats que le LSDA, en particulier en réduisant considérablement la surestimation des énergies de liaison.

II.2.4.4.3- Les fonctionnels hybrides :

Constituées par une série de fonctionnalités d'échange et de corrélation provenant de la troisième génération, elles contiennent de l'échange non local qui provient de la méthode Hartree-Fock dans le théorème de Kohn et Sham. La plus célèbre est la B3LYP [129,130] qui contient 25% du terme d'échange Hartree-Fock.

Par ailleurs, la première fonctionnelle de type hybride c'était la fonctionnelle dite « half and half » [131] introduite par Becke, où le pourcentage de l'échange Hartree-Fock est de 50%.

Dans l'objectif d'améliorer la description des systèmes chimiques, d'autres fonctionnelles hybrides ont été conçues comme à titre d'exemple, les fonctionnelles PBE0 [132] et B98 [133] qui sont avérées performantes en ce qui concerne le calcul des énergies. Les systèmes multi-configurationnels et les interactions faibles (Van der Waals, interactions π - π ...) ne sont pas décrits correctement par la DFT. De diverses fonctionnelles de type hybride méta-GGA ont été développées en but de traiter les interactions non covalentes, Ces fonctionnelles comme celle de Zhao et Truhlar M05 [134], M06 [135], M08 [136] et de Head-Gordon de type wB97 [137] et ses dérivées sont récemment introduites dans les codes de calcul. La première fonctionnalité hybride comporte trois paramètres décrit par Becke, en 1993 [138]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + \alpha_0(E_x^{\text{exact}} - E_x^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_x^{B88} + \alpha_c E_c^{PW91} \quad (51)$$

Les orbitales de Hartree-Fock ont été substitués par les orbitales de Kohn et Sham :

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \phi_i^{KS}(1) \phi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j^{KS}(1) \phi_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (52)$$

E_x^{LSDA} : Energie d'échange (densité locale de spin).

E_x^{888} : Energie d'échange (gradient corrigé) Becke1988 [139].

E_x^{PW91} : Fonctionnelle de corrélation (GGA) Perdew-Wang [140].

B3LYP est maintenant la fonctionnelle la plus populaire est celle de Perdew-Wang, contenue dans celle de Becke (Eq.45) est remplacée par Lee-Yang-Parr [130,132]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + \alpha_0(E_x^{\text{exact}} - E_x^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_x^{B88} + \alpha_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (53)$$

E_e^{VWN} : Fonctionnalité de Vosko, Wilk et Nusair [141].

II.3- Logiciels employés pour le calcul théorique :

Au cours de l'élaboration de notre travail, nous avons utilisé le programme Gaussian 09 [142] et son interface graphique GaussView (version 5.0.8) [143] utilisé pour les calculs, ainsi que le programme Chem Draw Ultra version 8.0.3 [144] pour dessiner les molécules.

II.3.1-Gaussian 09 :

Gaussian 09 [145] est un logiciel de chimie numérique développé par John Pople et al. Les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres peuvent étudier des molécules dans diverses conditions, y compris des espèces et composés complexes ou inaccessibles à l'observation expérimentale en raison de la durée de vie très courte des structures intermédiaires et transitionnelles.

En utilisant les principes fondamentaux de la mécanique quantique, le logiciel Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, ainsi que les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, en plus de nombreuses propriétés moléculaires dérivées de ces calculs de base

II.3.2- Gauss View 5:

GaussView [146] est une interface graphique complète permettant d'utiliser le gaussien de manière plus intuitive et de analyser les résultats. Les fonctionnalités de construction de molécules offertes par GaussView permettent de construire rapidement et efficacement des systèmes moléculaires d'intérêt. Il peut également être utilisé pour configurer et démarrer des calculs gaussiens et visualiser divers résultats. GaussView comprend un excellent générateur de molécules qui permet de construire rapidement même de grosses molécules.

II.3.3. Chem Draw Ultra 8.0 :

C'est un logiciel inventé en 2003 par Cambridge Soft. Cet outil offre à l'utilisateur de l'opportunité de concevoir des modèles 3D, de visualiser, d'analyser les propriétés des molécules. Il s'agit d'un modèle complet qui offre une modélisation avancée ainsi qu'une interface intuitive et conviviale [147].

Conclusion

Ce chapitre décrit les techniques informatiques quantiques utilisées et les approximations théoriques sous-jacentes. Ces méthodes quantiques divulguées donnent aux chimistes théoriciens un accès à toutes les propriétés électroniques d'un système moléculaire et à son évolution au cours des processus chimiques. Ils permettent ainsi une analyse extrêmement précise de la structure électronique des molécules et des produits issus de ces processus chimiques.

De plus, l'utilisation de la MM est limitée par les facteurs suivants : le paramétrage du champ de force, ou une base expérimentale appropriée est requise. Contrairement aux méthodes quantiques, la MM ne permet pas d'obtenir d'informations sur des types de molécules inexistantes, des formes de déformations ou des interactions spécifiques qui ne sont pas paramétrées. La modélisation moléculaire ne sert qu'à étudier des molécules proches des molécules utilisées pour construire le champ de force. Si les paramètres MM sont améliorés. Il est difficile d'avoir un champ de force général.

CHAPITRE III

*Synthèse, évaluation biologique, étude
électrochimique et théorique des molécules
visées*

Introduction :

La synthèse des tetrathiafulvalènes a connu un grand essor depuis quelques décennies à nos jours en raison de leur intérêt. Ainsi, l'étude s'oriente surtout vers la création de matériaux innovants dérivés du type TTF. En apportant des altérations à la molécule de TTF fondamentale ou en ajoutant des liaisons intermédiaires.

Dans la recherche de nouvelles structures pouvant conduire à des nouveaux matériaux ou avoir des effets de l'optique non linéaire, nos efforts se sont orientés vers l'élaboration de nouvelle série de tetrathiafulvalène thiophène-pyridine **4a-c** – **6a-c**.

Les travaux personnels que nous avons effectués font l'objectif de ce chapitre, en présentant le choix des molécules cibles, les voies de synthèses détaillées des dérivés de tetrathiafulvalène thiophène-pyridine **4a-c** – **6a-c** ainsi que la synthèse de leurs précurseurs, suivi par une étude électrochimique et enfin une étude computationnelle détaillée de la nouvelle série synthétisée.

III.1- Exposition des motivations concernant le choix des molécules cibles :

La composition des unités TTF impliquées dans ces TTF thiophène-pyridine d'une part, et celle de l'élément de liaison d'autre part, devrait jouer un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de chaque donneur, s'adaptant ainsi de manière optimale à l'objectif spécifique recherché concernant la dimensionnalité et les caractéristiques physiques du matériau CTC résultant. La nature et l'ordre des substituants associés à chaque unité TTF peuvent ajuster les propriétés redox de celle-ci et en particulier la rendre plus ou moins apte à donner des électrons ou à attirer des électrons.

La relation entre la structure et la conductivité électrique des matériaux organiques de type TTF est clairement établie. Il en découle donc que l'objectif principal des recherches actuelles dans ce domaine est d'augmenter la dimensionnalité de ces matériaux si l'on souhaite stabiliser leur état métallique et améliorer leur conductivité. À l'échelle moléculaire des donneurs concernés, cela passe notamment par la modification des substituants, l'introduction d'hétéroatomes variés et en plus grand nombre et/ou l'augmentation du nombre d'unités TTF.

Nos molécules cibles TTF thiophène-pyridine possèdent un lien espaceur non saturé, cette non saturation induirait une certaine rigidité du précurseur, ce qui pourrait s'avérer bénéfique pour restreindre au sein du matériau le désordre habituellement nuisible à la conductivité. En outre, dans cette situation, l'in-saturation d'une chaîne π étendue du récepteur visé faciliterait une interaction électronique entre les unités TTF interconnectées, ce qui devrait réduire les répulsions coulombiennes au sein du matériau, améliorant ainsi ses performances électriques. Les intermédiaires insaturés peuvent imposer trois points essentiels qui justifient l'intérêt pour ces molécules.

- ✓ L'éloignement de la partie TTF électro active de l'entité azotée, ce qui peut limiter la gêne stérique autour du ligand et ainsi faciliter sa complexation avec un métal.
- ✓ Le maintien au travers du lien d'une conjugaison π entre les composantes TTF et ligand, ce qui peut préserver la possibilité d'une interaction π -d dans les sels résultants.
- ✓ L'élargissement de la conjugaison π sur toute la molécule devrait lui donner une certaine rigidité qui peut réduire le désordre dans les sels et minimiser les répulsions coulombiennes au sein des matériaux conducteurs obtenus.

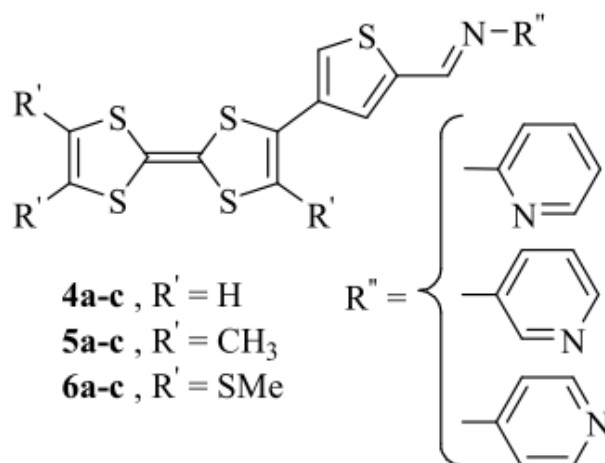


Schéma III.1: Molécules cibles

III.2- Synthèse de molécules étudiées :

Suite à l'exposition de nos raisons pour le choix des molécules cibles, nous proposons un aperçu succinct des diverses approches de synthèse des donneurs- π de type TTF. Suite à une revue de la littérature sur les points forts et les contraintes de chaque approche, nous avons choisi la technique la plus adaptée pour la synthèse des molécules sélectionnées.

III.2.1- Synthèse des dérivés de tétrathiafulvalényltributylstannane:

Dans un premier temps nous avons préparés les dérivés de tétrathiafulvalényltributylstannane qui ne sont pas stables et doivent subir directement une réaction de de type couplage de Stille.

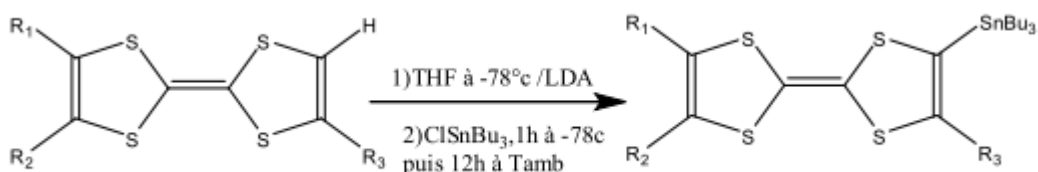


Schéma III.2: Synthèse du triméthyltétrathiafulvalényltributylstannane

Le processus impliquant l'utilisation de la base diisopropylamide de lithium (LDA) à basse température et du chlorure de tributylétain dans le THF pour traiter les dérivés TTF (Schéma III.2), conduits aux dérivés de tributylstannyllTTF **1**, **2** et **3** sous forme d'huile avec des rendements 70%, 79% et 74% respectivement.

III.2.2- Synthèse des dérivés de TTF thiophène :

Pour réaliser les couplages de Stille directement sur les dérivés de tétrathiafulvalényltributyl-stannane **1**, **2** et **3** préparés précédemment, nous avons choisi d'utiliser le bromure soufré : 4-bromo-2-thiophène carboxaldhyde, Ainsi, une série (TTF-TP) de 4 à 6 est obtenue et étudiée. Chaque composé montre une relation directe entre les unités TTF dérivées et la position α (4 à 6), avec des rendements respectifs de 62%, 70% et 65% présentés sous forme solide avec des points de fusion respectifs de 153°C, 165°C et 179°C.

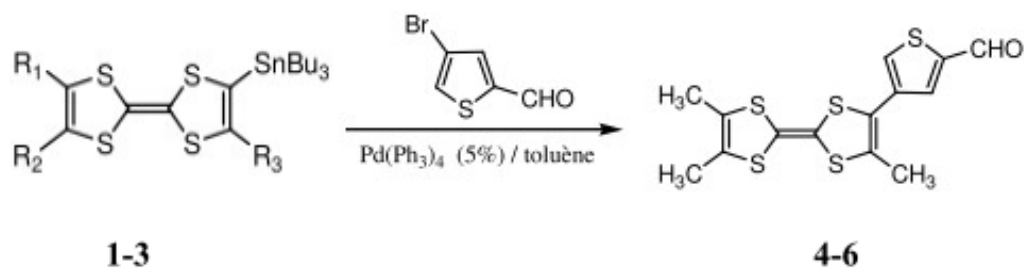


Schéma III. 3: Synthèse des dérivés de TTF thiophène

III.2.3- Synthèse des dérivés de TTF thiophène pyridine :

Les dérivés de TTF-thiophenecarboxaldehyde ont été préparé à partir d'un équivalent de l'amine aromatique (pyridine) dans du dichlorométhane anhydre, puis des tamis moléculaires (4Å) ont été ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 h sous azote. Suite à l'évaporation du solvant sous vide, le résidu est purifié grâce à une chromatographie sur colonne de gel de silice.

Les dérivés de TTF-thiophenecarboxaldehyde ont été préparé à partir d'un équivalent de l'amine aromatique (pyridine) dans du dichlorométhane anhydre, puis des tamis moléculaires (4Å) ont été ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 h sous azote. Suite à l'évaporation du solvant sous vide, le résidu est purifié grâce à une chromatographie sur colonne de gel de silice.

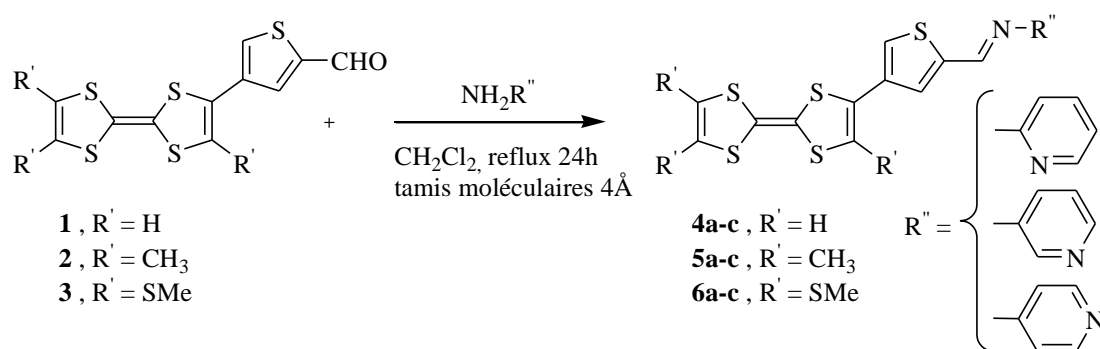


Schéma III. 4: Voie de synthèse pour la préparation des composés **4a-c** – **6a-c**

Le tableau suivant résume les résultats obtenus lors de cette synthèse :

Tableau III. 1: caractéristiques de composés **4a-c – 6a-c**.

Composé	Rendement (%)	Température de fusion F (°C)
4a	57	129
4b	63	135
4c	33	143
5a	67	299
5b	71	236
5c	42	241
6a	78	163
6b	84	177
6c	45	186

III.3- Analyse électrochimique :

Pour assurer que les nouveaux donneurs préparés pouvaient facilement s'oxyder pour produire des matériaux conducteurs, l'étude de leur pouvoir réducteur en solution a été réalisée par deux méthodes électrochimiques analytiques, La méthode de la voltammétrie cyclique et celle connue sous le nom de technique de la vague carrée. La première offre la possibilité de surveiller la stabilité des états d'oxydation obtenus (réversibilité des systèmes redox, et dans ce contexte, identification des potentiels de demi-vague). La seconde, qui est complémentaire, offre un accès plus précis aux pics d'oxydation des espèces électro actives examinées et permet également de distinguer plus facilement les vagues d'oxydation très proches qui sont difficiles à observer par voltammétrie cyclique.

III.3.1- Résultats et discussion :

Les propriétés redox (le potentiel de demi vague $E_{1/2}$) de dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c – 6a-c** mesurés par voltammétrie cyclique (CV) sont montrées dans le tableau III.2.

Tableau III. 2: Valeurs du premier et deuxième potentiel d'oxydation des composés 4a-c – 6a-c

Composé	E^1_{ox} (mV)	E^2_{ox} (mV)
BEDT-TTF	666	1080
4a	632	1129
4b	648	1245
4c	646	1132
5a	418	918
5b	427	984
5c	424	932
6a	525	1048
6b	536	1137
6c	534	1028

Les composés 4a-c – 6a-c conduisent à des voltammogrammes présentant deux vagues d'oxydo-réduction réversibles illustrés dans la figure III.1. Les valeurs des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont déterminées à partir des voltammogrammes et les résultats sont rapportées dans le tableau III.3

Les résultats montrent clairement deux pics d'oxydation et de réduction des composés 4a-c – 6a-c. La distinction réelle entre les pics d'oxydation et de réduction est évidemment due à la différence entre les effets donneur et attracteur des substituants portés par les unités TTF.

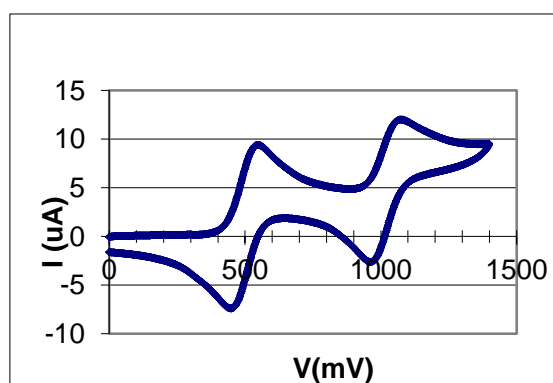


Figure III.1 : Voltammogramme du composé 6a

Solvant: CH_2Cl_2 ; Electrolyte support: nBu_4NClO_4 (0,1M);

Electrode de travail et contre électrode: platine;

Electrode de référence: ECS; Vitesse de balayage: 100 mV/s.

Tableau III. 3: Valeurs des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ des composés 4a-c – 6a-c

Composé	$E^1_{1/2}$ (mv)	$E^2_{1/2}$ (mv)	$\Delta E_{1/2} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$ (mv)
BEDT-TTF	333	540	207
4a	366	564	198
4b	324	622	298
4c	323	566	243
5a	209	459	250
5b	213	492	279
5c	212	466	254
6a	262	524	262
6b	268	568	300
6c	267	514	247

Les potentiels de demi oxydation des composés 4a-c et 6a-c sont légèrement supérieurs à ceux du composé 5a-c. ($E^2_{1/2} = 0.648V$) pour le composé 4-b et du composé 6-b ($E^1_{1/2} = 0.536 V$). Alors que, le composé 4-b présente une valeur de potentiel supérieure à celle des composés et 4-a et 4-c et ce qui est de même pour le composé 6-b qui possède un potentiel supérieur à celui des composés 6-a et 6-c, cela peut être dû aux capacités de la formation des électrons donneurs de ces composés par la présence de groupes liés au noyau donneur.

III.4- Synthèse et études des matériaux :

III.4.1- Choix du système Donneur – Accepteur :

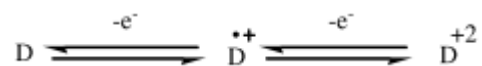
Les molécules participant aux complexes de transfert de charge Donneur-Accepteur doivent posséder certaines propriétés afin de promouvoir une structure configurée en mode séparé au sein du complexe.

III.4.1.1 - Les complexes de transfert de charge.

a- Le donneur- π :

Pour assurer un empilement distinct et régulier des entités donneuses d'électrons, les molécules doivent être assez planes et générer une certaine compacité limitée [148].

Le schéma suivant illustre le processus d'oxydation des donneurs- π :



b- L'accepteur:

Pour prendre en compte une structure distincte, l'accepteur doit adhérer aux mêmes normes géométriques que le donneur, à savoir la planéité et un encombrement stérique minimal. La molécule de TCNQ, qui est à l'origine de nombreux complexes de transfert de charge, remplit parfaitement ces critères. Sa nature oxydante peut être expliquée par la stabilisation mésomère de l'anion radical créé suite à la perte d'un électron, ce qui confère au noyau une structure aromatique [149].



c- Les sels d'ions radicaux:

On peut obtenir des sels d'ions radicaux dérivés de type TTF en procédant à une oxydation chimique ou électrochimique du donneur.

III.4.1.2 - Préparation des matériaux

Pour aboutir à des complexes de transfert de charge (CTC), nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydo-réduction en solution [150,151]. On dissout séparément les deux composants (le donneur et l'accepteur) dans l'acétonitrile à haute température, avant de combiner les deux solutions chaudes. Suite à un refroidissement progressif et à une évaporation partielle du solvant, nous avons réussi à extraire un solide typique correspondant au complexe escompté.

III.4.1.2 .a- Préparation des complexes de transfert de charge des dérivés de TTF-TP pyridine 4a-c – 6a-c:

Le tableau II.4 présente l'aspect morphologique de cette famille de donneurs.

Tableau III. 4 : Structure des complexes de transfert de charge dérivés du TTF-TP pyridine

Complexe	Solvant	Aspect Morphologique
4a-TCNQ	ACN	Poudre noire
4b-TCNQ	ACN	Poudre noire
4c-TCNQ	ACN	Poudre marron
5a-TCNQ	ACN	Poudre noire
5b-TCNQ	ACN	Poudre marron
5c-TCNQ	ACN	Poudre marron
6a-TCNQ	ACN	Poudre noire
6b-TCNQ	ACN	Poudre orange
6c-TCNQ	ACN	Poudre orange

III.4.1.2 .b- Mesure de la conductivité électrique :

On obtient les conditions idéales pour mesurer la conductivité d'un matériau à partir d'échantillons monocristallins. Ici, la conductivité est influencée par l'orientation du champ électrique en relation avec les axes du cristal. Habituellement, l'axe de croissance du cristal, qui correspond à l'axe sur lequel les molécules s'empilent, est celui présentant la plus grande conductivité. Néanmoins, en l'absence d'échantillons monocristallins, les mesures se font sur des barres de poudre compactée. On calcule donc une valeur moyenne de la conductivité du matériau. Il est à noter qu'un barreau de poudre comprimée a généralement une conductivité dix fois inférieure à celle d'un monocristal.

Le tableau III.5 compile les résultats des tests de conductivité effectués sur la poudre, spécifiquement pour les CTC isolés.

Tableau III.5 : Température de fusion et conductivité électrique des matériaux obtenus

Matériau	T _f °C	Conductivité σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
4a-TCNQ	228	$7,14 \cdot 10^{-3}$
4b-TCNQ	235	$4,58 \cdot 10^{-3}$
4c-TCNQ	244	$3,65 \cdot 10^{-3}$
5a-TCNQ	216	$4,84 \cdot 10^{-3}$
5b-TCNQ	231	$2,23 \cdot 10^{-3}$
5c-TCNQ	224	$1,47 \cdot 10^{-3}$
6a-TCNQ	195	$8,35 \cdot 10^{-4}$
6b-TCNQ	207	$5,49 \cdot 10^{-4}$

L'évaluation des résultats révèle que l'ensemble des matériaux élaborés s'inscrit dans la catégorie des semi-conducteurs. En réalité, leur conductivité mesurée sur un échantillon de poudre comprimée oscille entre 10^{-4} et 10^{-3} S.cm-1, ce qui laisse entrevoir une conductivité potentiellement dix fois plus élevée sur un monocristal.

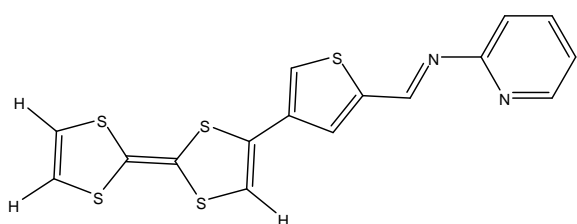
III.4.1.2 .b- Analyse computationnelle de molécules étudiées :

Introduction:

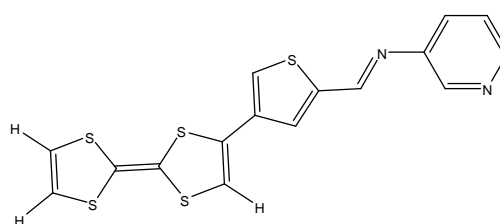
La simulation moléculaire consiste à appliquer des techniques théoriques et computationnelles pour résoudre des problématiques liées à la configuration moléculaire ainsi qu'à la réactivité chimique ou à l'activité biologique [152]; elle fournit des informations qui ne peuvent pas être obtenues par des méthodes expérimentales, jouant ainsi un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Par conséquent, la simulation moléculaire peut, par exemple, permettre d'obtenir une image précise de la structure de l'état de transition pour une réaction spécifique, un défi que la chimie expérimentale peine à relever, voire qui lui est impossible.

Dans cette recherche, nous allons fournir une analyse exhaustive de divers aspects de la réactivité chimique des dérivés de TTF-TP pyridine 4-6 en utilisant le logiciel Gaussian 09. Ces aspects ont été établis grâce au calcul de la géométrie moléculaire, du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), des orbitales moléculaires frontières (FMO), des indicateurs globaux de réactivité tels que : le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique

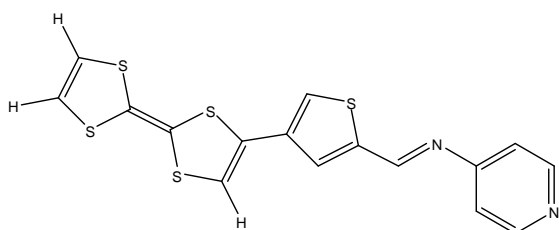
(A), le potentiel chimique électronique (μ), l'électronégativité (X), la dureté (η), la mollesse globale (S) et l'électrophilicité (ω), ainsi que par l'analyse de la réactivité locale, de la charge atomique de Mulliken, des orbitales naturelles de liaison (NBO) et de l'hyperpolarisation de premier ordre (β_{tot}) pour évaluer les effets de l'optique non linéaire (ONL) en utilisant les méthodes DFT/B3LYP et Hartree-Fock avec les bases 6-31G(d,p), 6-311G(d,p). Les structures bidimensionnelles de ces dérivés sont illustrées dans le schéma III.5. [153]



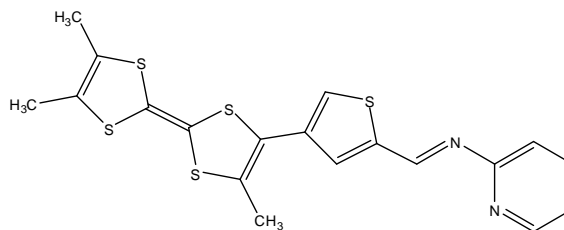
Composé 4-a



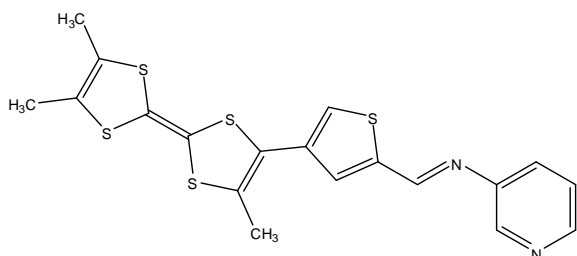
Composé 4-b



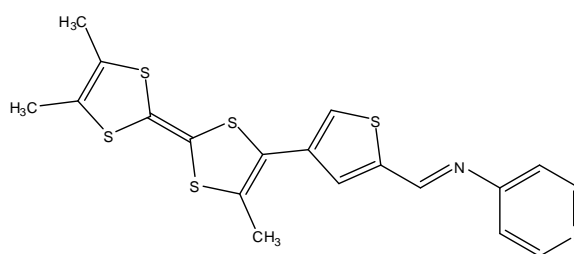
Composé 4-c



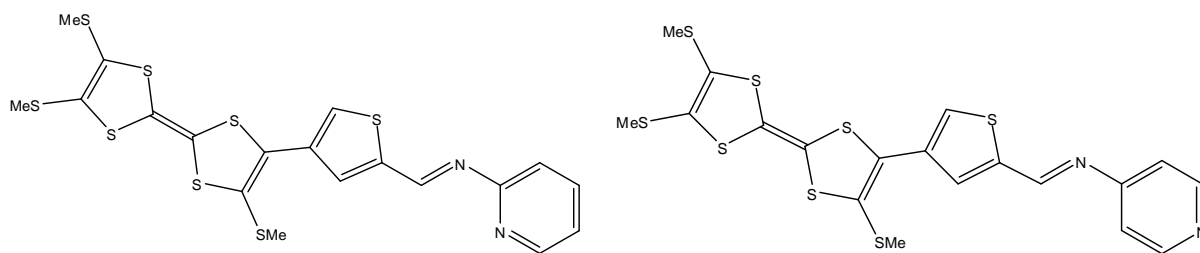
Composé 5-a



Composé 5-b

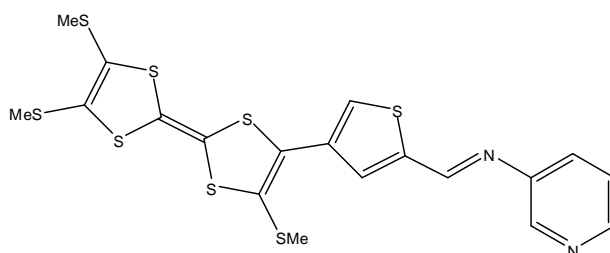


Composé 5-c



Composé 6-a

Composé 6-b



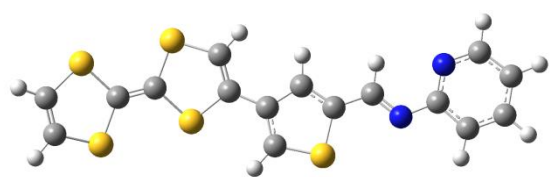
Composé 6-c

Schéma III.5: Les structures bidimensionnelles des dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c** – **6a-c**

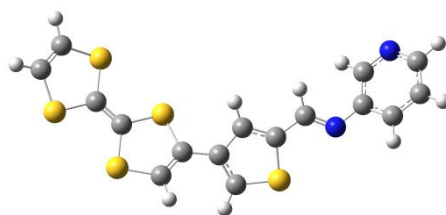
III.5- Résultats et discussions :

III.5.1- Optimisation de la géométrie des dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c** – **6a-c**:

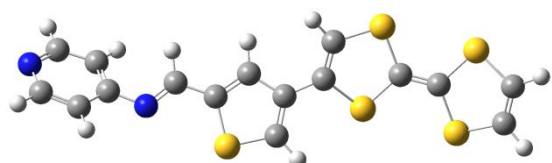
Les structures moléculaires des dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c** – **6a-c** sont optimisées par la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d, p) et les schémas de numérotation des atomes sont représentés à la figure III.2. Les caractéristiques structurales perfectionnées, telles que les distances de liaison, les orientations angulaires et les angles dièdres des molécules étudiées, sont présentées dans les tableaux ci-dessous.



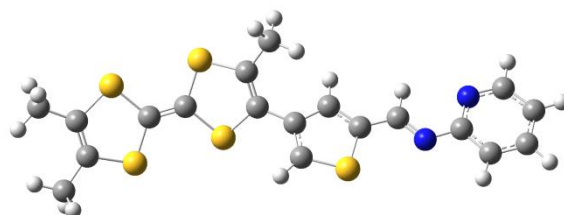
Composé 4-a



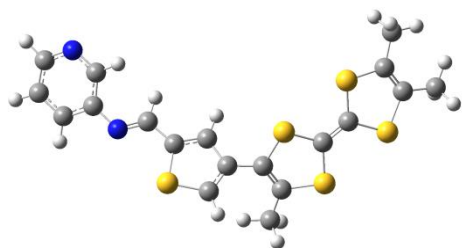
Composé 4-b



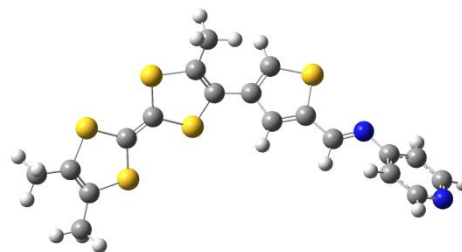
Composé 4-c



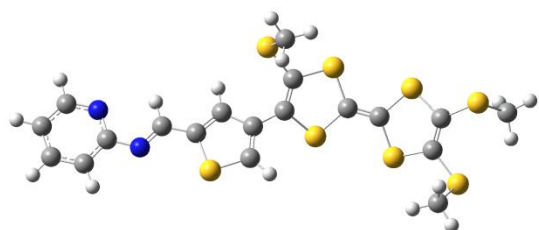
Composé 5-a



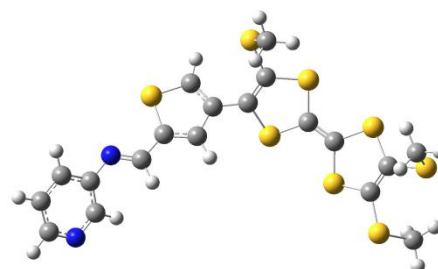
Composé 5-b



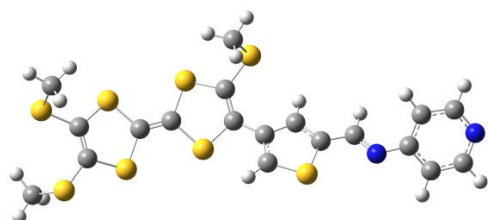
Composé 5-c



Composé 6-a



Composé 6-b



Composé 6-c

Figure III.2 : Structures moléculaires des composés 4a-c – 6a-c

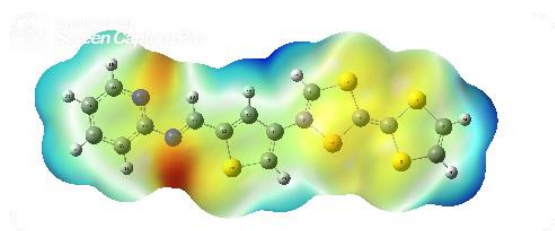
L'absence d'analyse expérimentale des rayons X nous limite nécessairement à l'interprétation et à la comparaison des résultats théoriques. Les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus montrent la valeur de la longueur de liaison —C=C— dans le noyau TTF pour les neuf composés est constante. Les angles de la liaison dans —C:C—N— du benzène varie d'un composé à un autre; cela indique que la substitution par un groupement volumineux et la cyclisation entraînent une augmentation des angles de liaisons. L'angle dièdre dans —S—C=C—S— des deux composés sont plus élevés que ceux des autres composés. Cela indique que la substitution avec un groupe attracteur directement attaché au noyau TTF conduit à une augmentation de l'angle de torsion.

Tableau III-6 : Paramètres géométriques des composés 4a-c, 5a-c et 6-a

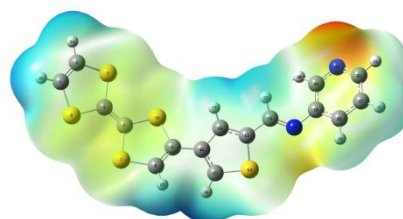
composé	Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)		Angles diédriques (°)	
4-a	R(1,2)	1.3395	A(2,1,5)	117.8942	D(5,1,2,3)	-0.0264
	R(1,5)	1.7635	A(1,2,24)	124.8182	D(2,3,4,5)	11.2535
	R(2,24)	1.0833	A(3,4,5)	113.7111	D(3,4,6,7)	-0.1754
	R(3,4)	1.7856	A(6,10,9)	94.9695	D(5,4,6,10)	0.5523
	R(7,8)	1.7577	A(11,12,27)	123.9614	D(10,6,7,8)	-15.8812
	R(9,11)	1.4646	A(12,13,14)	111.087	D(6,7,8,25)	-170.5951
	R(14,15)	1.7255	A(12,13,16)	126.6236	D(8,9,11,15)	157.9664
	R(16,17)	1.2877	A(13,14,15)	91.0521	D(17,18,23,22)	179.9832
	R(16,29)	1.0956	A(11,15,28)	127.0451	D(17,18,23,33)	0.0079
R(17,18)	1.4074	A(17,18,19)	120.7997	D(21,22,23,33)	-179.9959	
5-a	R(1,2)	1.3467	A(5,1,26)	115.0264	D(5,1,2,3)	0.0326
	R(1,26)	1.5034	A(1,2,24)	127.985	D(2,1,5,4)	8.2294
	R(9,10)	1.7877	A(1,5,4)	95.5386	D(2,1,26,40)	116.1383
	R(13,14)	1.7497	A(9,11,12)	124.9564	D(2,1,26,42)	124.438
	R(13,16)	1.4437	A(13,12,27)	122.6295	D(9,8,25,38)	6.5267
	R(16,17)	1.2882	A(12,13,14)	110.948	D(17,18,23,33)	-0.0064
	R(20,21)	1.3985	A(13,14,15)	91.1488	D(19,18,23,22)	0.0521
	R(20,30)	1.0885	A(11,15,28)	126.7602	D(30,20,21,22)	-179.9386
	R(22,23)	1.3921	A(17,18,19)	120.8318	D(30,20,21,31)	0.0059
R(24,34)	1.0968	A(18,23,33)	118.9201	D(32,22,23,18)	179.9852	
6-a	R(6,7)	1.7538	A(2,1,5)	117.4745	D(5,1,2,3)	1.1557
	R(11,12)	1.4328	A(2,1,28)	125.0153	D(5,4,6,10)	-0.0367
	R(14,15)	1.709	A(4,6,10)	122.9654	D(12,11,15,14)	-0.8992
	R(16,17)	1.2931	A(12,13,16)	127.1157	D(19,20,21,34)	179.9949
	R(16,32)	1.1065	A(14,13,16)	121.4532	D(33,20,21,22)	-179.4565
	R(17,18)	1.3971	A(13,14,15)	92.197	D(33,20,21,34)	0.2392
	R(20,33)	1.0864	A(11,15,14)	112.5797	D(20,21,22,23)	0.1582
	R(22,23)	1.3923	A(11,15,31)	128.3966	D(35,22,23,36)	-0.5275
	R(28,29)	1.8089	A(28,29,44)	110.9353	D(1,28,29,44)	-60.8574
R(29,45)	1.0936	A(44,29,45)	109.2536	D(1,28,29,45)	60.574	

III.5.2- Potentiel électrostatique moléculaire (MEP):

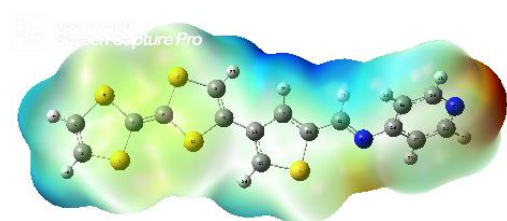
Les surfaces MEP des dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c** – **6a-c** sont calculées avec la méthode DFT B3LYP au niveau de la base 6-31G (d,p), afin d'expliquer les distributions de la charge utilisée pour visualiser les sites chimiquement actifs et pour déterminer comment les molécules interagissent les unes avec les autres, et les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.3 ci-dessous.



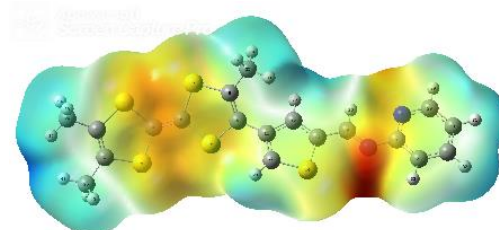
Composé 4-a



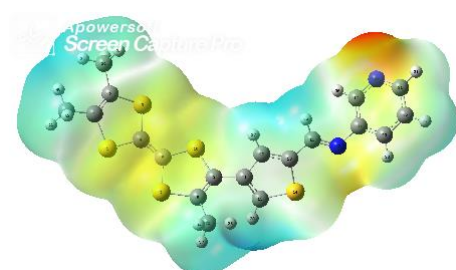
Composé 4-b



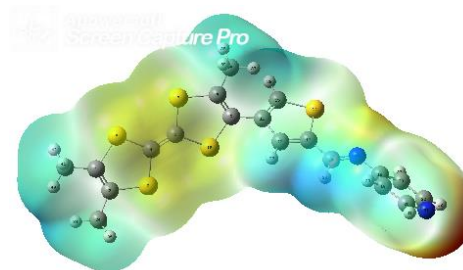
Composé 4-c



Composé 5-a



Composé 5-b



Composé 5-c

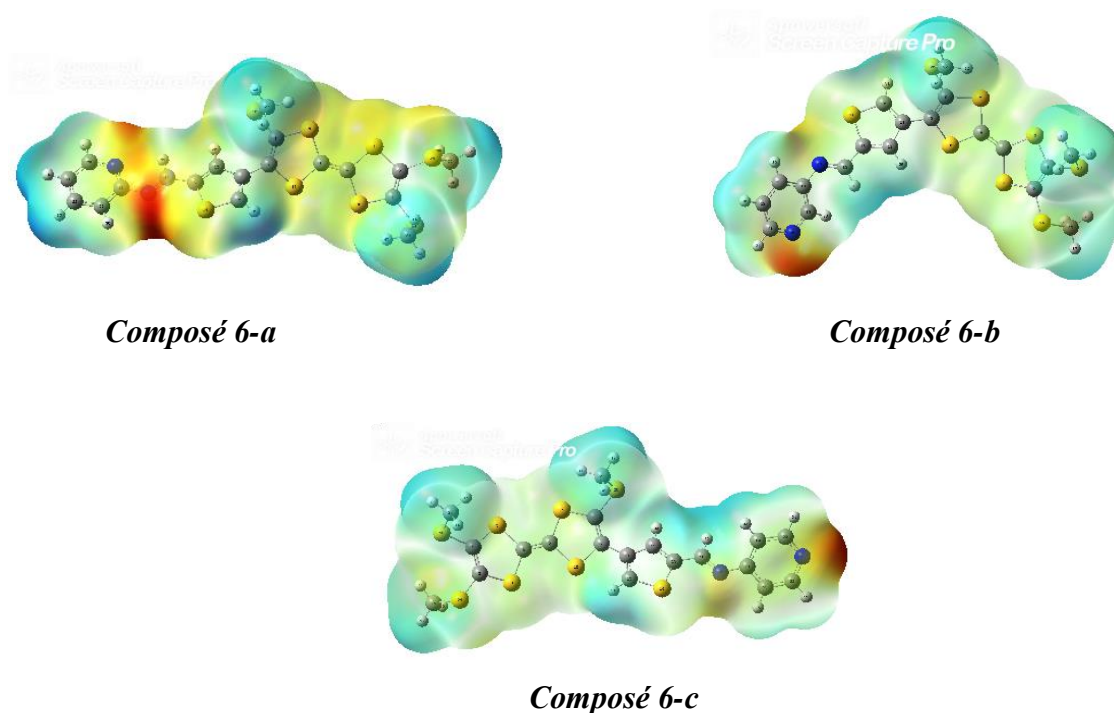


Figure III.3 : Surfaces des potentiels électrostatiques des composés 4a-c – 6a-c

Le diagramme de contour du produit initial et des produits finaux, offre une représentation visuelle des sites chimiquement actifs ainsi que de la réactivité relative des différents atomes.

Les valeurs du potentiel électrostatique sont illustrées par un code couleur : le rouge indique les zones de potentiel électrostatique le plus négatif, tandis que le bleu correspond aux régions de potentiel le plus positif. Le vert représente les zones de potentiel proche de zéro.

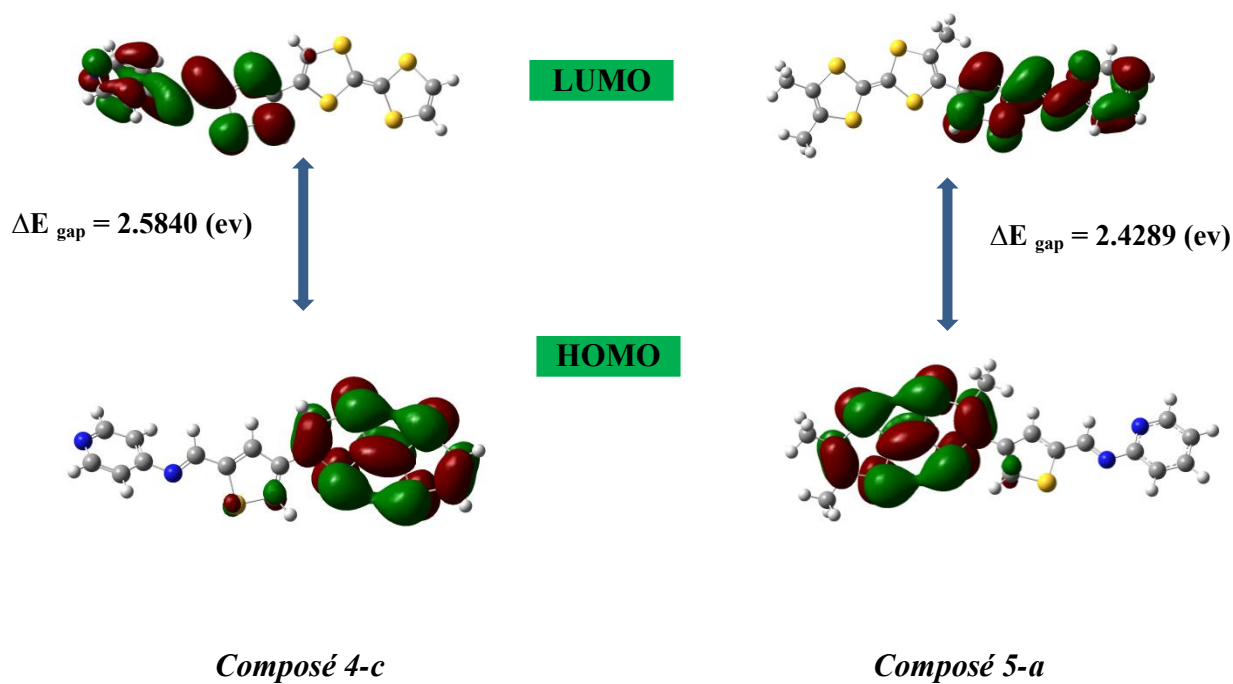
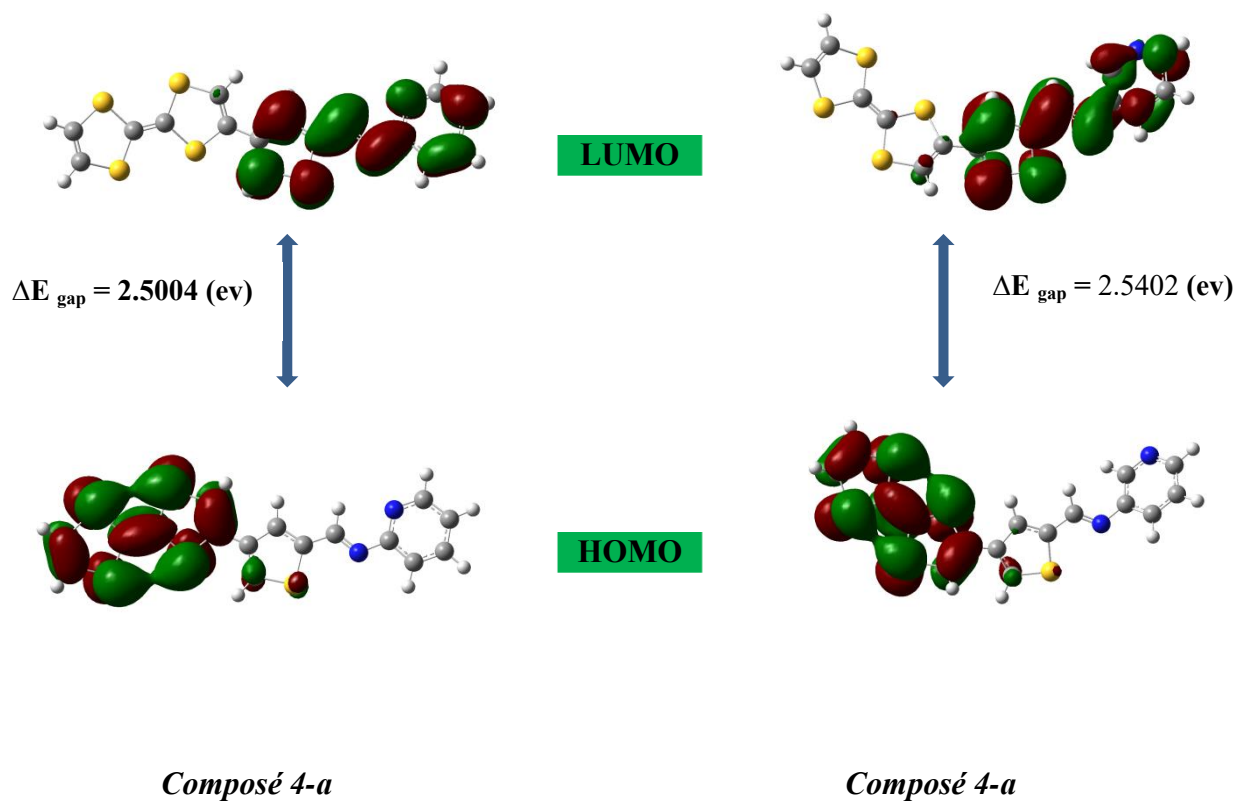
Les zones négatives (en rouge) et positives (en bleu) du potentiel électrostatique sont respectivement associées à une réactivité électrophile et nucléophile. Les régions négatives se concentrent principalement autour des atomes de l'azote, tandis que les régions de potentiel positif maximal sont localisées sur les atomes d'hydrogène des groupes méthyles.

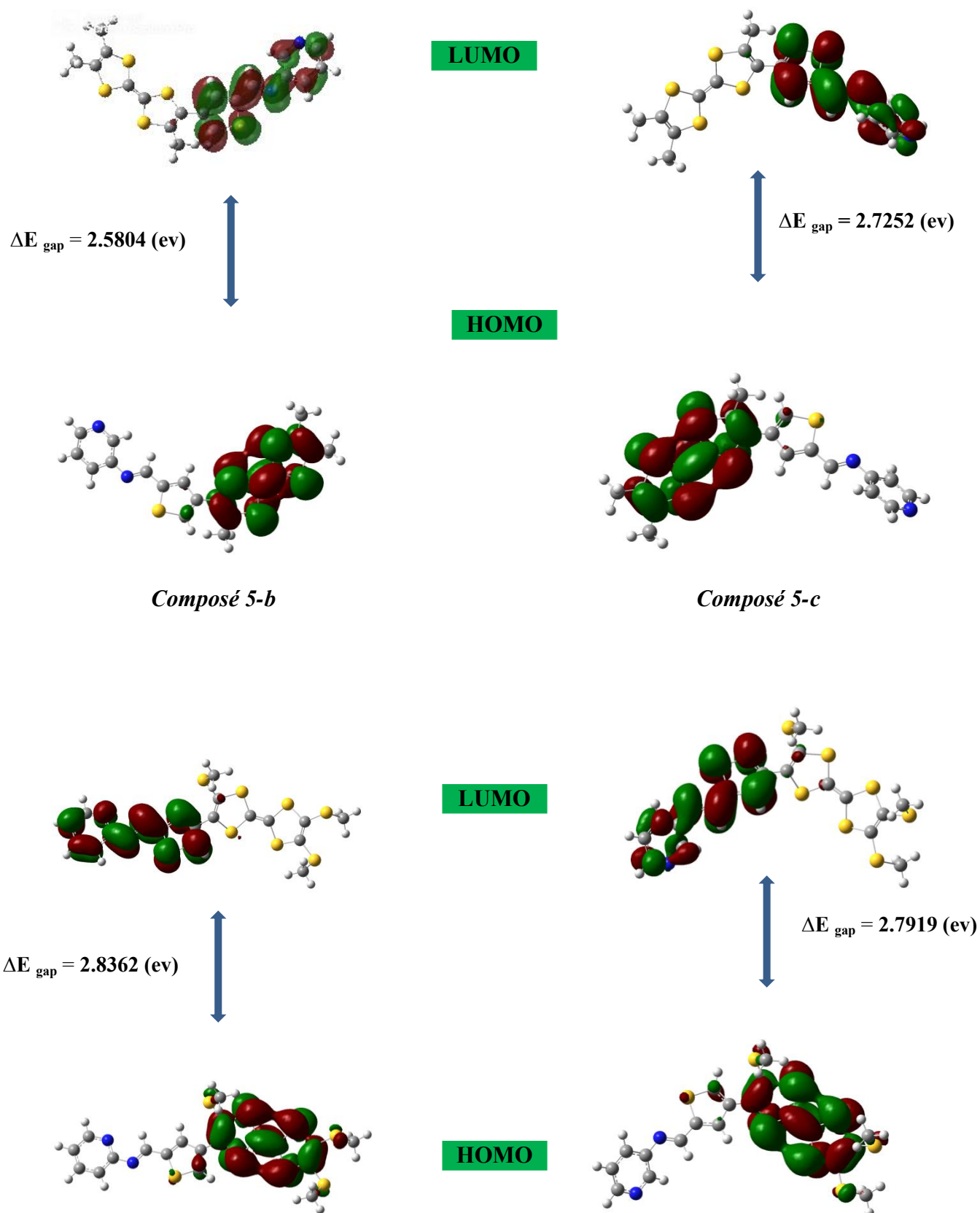
III.5.3- Orbitales moléculaires frontières (FMOs):

Afin d'expliquer plusieurs types de réactions et de prédire la position la plus réactive dans une molécule, un système conjugué et/ou les composés qui contiennent la conjugaison, on fait usage des orbitales moléculaires et de leurs caractéristiques comme l'Énergie [154]. Les orbitales moléculaires les plus remplies (HOMO) et celles qui ne sont pas remplies (LUMO) sont désignées comme orbitales moléculaires limites (FMO). De plus, l'HOMO est l'orbite qui agit principalement comme donneur des électrons et le LUMO est l'orbite qui joue le plus souvent le rôle d'accepteur des électrons [155]. Par ailleurs, le FMO joue un rôle important dans les propriétés optiques et électriques, ainsi que dans la chimie quantique. De plus, cela permet aussi de décrire la réactivité chimique ainsi que la stabilité cinétique de la molécule [156], et illustre les potentielles interactions de transfert de charge au sein de celle-ci. Une molécule présentant un faible écart des orbitales frontières est généralement plus polarisable et se relie souvent à une réactivité chimique accrue (moins stable). Par ailleurs, une diminution de la différence d'énergie souligne qu'un transfert de charge potentiel se produit au sein de la molécule [157]. L'absorption électronique fait référence à la transition de l'état fondamental vers le premier état excité, généralement décrite par une excitation électronique du HOMO vers le LUMO ; plus l'écart d'énergie entre le LUMO et le HOMO est restreint, plus il devient simple pour les électrons du HOMO d'être excités.

Les distributions et les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO pour les dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c** – **6a-c** sont calculés au moyen de la méthode DFT/B3LYP et la base 6-31G (d, p) et représentés dans les figures III.4.

L'énergie des orbitales limites des divers produits **4a-c** – **6a-c** a été estimée en se fondant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Figure III.5). Les niveaux d'énergie des HOMO indiquent que les composés **5a-c** se révèlent être les meilleures molécules émettrices pour la formation de complexes de transfert de charge TTF-TCNQ.

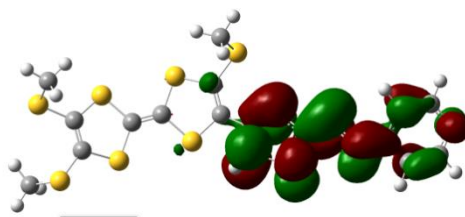




Composé 6-a

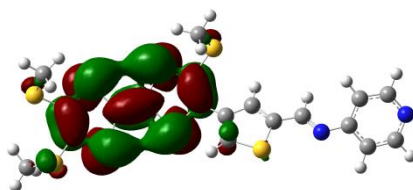
Composé 6-b

LUMO



$$\Delta E_{\text{gap}} = 2.7105 \text{ (ev)}$$

HOMO



Composé 6-c

Figure III.4 : Diagramme des niveaux d'énergie des composés 4a-c – 6a-c

III.5.4- Réactivité globale :

La maîtrise du dynamisme chimique et de la sélectivité des sites au sein des systèmes moléculaires a été brillamment abordée grâce à la théorie de la densité fonctionnelle conceptuelle (DFT) et au théorème de Koopmans [158]. Les indicateurs de réactivité fondés sur la DFT ont été largement exploités pour la clarification et l'analyse de plusieurs facettes de la liaison chimique, des mécanismes de réaction et des sites réactifs. Ces descripteurs chimiques quantiques sont liés à la structure électronique des composés et au mécanisme impliqué dans la formation de liaisons covalentes à la suite d'une réaction entre les nucléophiles et les électrophiles. Le potentiel chimique, la dureté globale, la douceur globale, l'électronégativité et l'électrophilicité sont des descripteurs de la réactivité globale, qui permettent de prédire avec beaucoup d'efficacité les tendances de la réactivité chimique globale des molécules.

III.5.4.1- Energie de l'orbitale HOMO (E HOMO)

L'orbitale HOMO est la plus haute orbitale moléculaire occupée.

III.5.4.2- Energie de l'orbitale LUMO (E LUMO)

L'orbitale LUMO est la plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

III.5.4.3- Energie gap E gap (ΔE_{gap}) :

L'écart énergétique séparant HOMO et LUMO est déterminée par la disparité entre le niveau le plus élevé occupé et le niveau le plus bas inoccupé dans le schéma global des niveaux d'énergie.. Il est connu dans la littérature que la valeur de l'écart HOMO-LUMO diminue dans les grands systèmes. En général, à mesure que la taille du système augmente, les interactions entre les orbitales moléculaires augmentent, augmentant l'énergie du niveau HOMO tout en diminuant quelque peu l'énergie du niveau LUMO. En conséquence, l'écart HOMO-LUMO devient plus petit. Récemment, l'écart d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire remplie (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vide (LUMO) a été exploité pour démontrer l'activité biologique via le transfert de charge intramoléculaire. (TIC) [159]. La formule utilisée pour calculer l'énergie E gap est comme suit [160] :

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Les molécules avec un petit espace orbital frontière sont plus sensibles à la polarisation et sont généralement associées à une réactivité chimique plus élevée et à une stabilité cinétique plus faible. Aussi appelées molécules molles. [161].

III.5.4.4- Potentiel d'ionisation (I) :

Le potentiel d'ionisation représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron d'un système, en particulier d'un atome ou d'une molécule, signifiant ainsi l'énergie requise pour le transférer d'une molécule neutre à un ion chargé positivement. L'énergie HOMO (E HOMO) est intimement liée au potentiel d'ionisation et détermine la sensibilité d'une molécule face

aux attaques des électrophiles. [162]. Le potentiel d'ionisation (IP) [163] se définit comme suit :

$$I = -E_{HOMO}$$

La valeur élevée de l'énergie d'ionisation traduit une grande stabilité et une inertie chimique, tandis qu'une faible énergie d'ionisation signifie une réactivité accrue des atomes et des molécules.

III.5.4.5- Affinité électronique (A) :

L'énergie d'affinité électronique se manifeste lorsqu'un électron est accueilli, entraînant ainsi la création d'un ion de charge négative. L'énergie LUMO (E_{LUMO}) est intimement associée à cette affinité électronique, définissant la propension d'une molécule à subir l'attaque de nucléophiles [164]. L'affinité électronique A [165] se calcule de la manière suivante :

$$A = -E_{LUMO}$$

Les molécules ou les atomes ayant une affinité électronique positive sont souvent appelés accepteurs d'électrons et peuvent subir des réactions de transfert de charge.

En utilisant les valeurs d'énergie HOMO et LUMO pour une molécule, l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation sont déterminés. Ces derniers sont utilisés en plus pour calculer la dureté globale (η) et l'électronégativité absolue (χ).

III.5.4.6- Dureté globale (η) :

La dureté chimique représente une évaluation de la capacité à la Transmission de charge [166], et est intimement associée à la stabilité ainsi qu'à la réactivité d'un système chimique dans son état fondamental. Par ailleurs, la résistance est équivalente à la moitié de la différence entre HOMO et LUMO [167]. Elle se formule par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

III.5.4.7- Mollesse globale ou la douceur (S) :

La Mollesse représente une caractéristique de la molécule qui évalue le degré de la réactivité chimique. De plus, elle exprime la facilité avec laquelle la molécule cationique A^+ peut recevoir des électrons, ou anionique A^- pour perdre des électrons [168]. L'inverse de la dureté est exprimé en tant qu'une douceur ou bien une mollesse globale comme suit:

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

De manière générale, les molécules ayant des η élevés et de basses valeurs de S montrent des caractéristiques d'attaque électrophile inactives. Les molécules qui nécessitent un petit gap énergétique pour s'exciter sont également appelées molécules molles. Les molécules molles sont plus réactives que les molécules dures [169].

III.5.4.8- Potentiel chimique électronique (μ) :

Le potentiel chimique électronique (μ) fournit un indice de réactivité global [170], il est lié à la capacité de transfert de charge d'un système à potentiel chimique élevé à un potentiel chimique inférieur. La valeur du potentiel chimique d'une molécule peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\mu = -\left(\frac{I+A}{2}\right)$$

Une molécule en tant que bon électrophile est caractérisée par des valeurs élevées de μ , tandis qu'une molécule en tant que bon nucléophile se caractérise par des faibles valeurs de μ .

III.5.4.9- Indice d'électrophilicité (ω) :

L'indice d'électrophilicité fournit des informations à la fois sur le transfert d'électrons (potentiel chimique) et sur la stabilité (dureté) d'une molécule, décrivant ainsi mieux sa réactivité chimique globale. Parr et coll. [171] ont proposé l'indice d'électrophilicité (ω) comme mesure de la réduction d'énergie due au flux électronique maximal entre donneur et accepteur. Ils ont défini l'indice d'électrophilicité(ω) comme :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Un électrophile est une espèce chimique capable d'accepter les électrons des molécules environnantes et lorsqu'elle reçoit une charge, son énergie doit diminuer. Son potentiel électrochimique doit donc être négatif et la valeur de l'indice d'électrophilicité doit être positive.

Les descripteurs globaux de la réactivité tel que : E HOMO , E LUMO , ΔE_{gap} , A, I, η , μ , S, et ω des dérivés de TTF-TP pyridine **4a-c** – **6a-c** sont calculés en utilisant la méthode DFT/B3LYP et l'ensemble de deux bases 6-31G (d,p) afin de décrire leurs réactivité chimique et d'estimer leurs caractère électrophile/nucléophile. Les résultats sont regroupés dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III-7 : Descripteurs chimiques quantiques des composés **4a- 6c**

Composés	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	I (eV)	A (eV)
M-4a	-4.8948	-2.3943	2.5004	4.8948	2.3943
M-4b	-4.9429	-2.4049	2.5380	4.9429	2.4049
M-4c	-5.01941	-2.5089	2.5105	5.0194	2.5089
M-5a	-4.6926	-2.3638	2.3287	4.6926	2.3638
M-5b	-4.77097	-2.3331	2.4379	4.7710	2.3331
M-5c	-4.81397	-2.4553	2.3587	4.8140	2.4553
M-6a	-5.06595	-2.3617	2.7043	5.0660	2.3617
M-6b	-5.1340	-2.3421	2.7929	5.1340	2.3421
M6-c	-5.18051	-2.4700	2.7105	5.1805	2.4700

Tableau III.8 : Descripteurs de la réactivité globale des composés 4a-6c

Composés	μ (eV)	X (eV)	η (eV)	S (eV)	ω (eV)
M-4a	-3.6445	3.6445	1.2502	0.3999	5.3121
M-4b	-3.6739	3.6739	1.2690	0.3940	5.3183
M-4c	-3.7641	3.7641	1.2553	0.3983	5.6438
M-5a	-3.5282	3.5282	1.1644	0.4294	5.3455
M-5b	-3.5520	3.5520	1.2189	0.4102	5.1754
M-5c	-3.6346	3.6346	1.1793	0.4240	5.6008
M-6a	-3.7138	3.7138	1.3521	0.3698	5.1002
M-6b	-3.7380	3.7380	1.3959	0.3582	5.0048
M6-c	-3.8252	3.8252	1.3553	0.3689	5.3984

III.5.4.10- Interprétation des résultats :

Le potentiel chimique (μ) :

Le calcul du potentiel chimique (μ) montre que le composé **M-5a** présente la valeur la plus élevée de ce paramètre ($\mu = -3.5282$ eV), indiquant qu'il s'agit du composé le plus donneur d'électrons. À l'inverse, le composé **M-6c**, dont le potentiel chimique est le plus faible ($\mu = -3.8252$ eV), se distingue comme le plus accepteur d'électrons.

L'indice d'électronégativité (χ) :

Le calcul de ce paramètre révèle que le composé **M6-c** présente la valeur d'électronégativité la plus élevée ($\chi = 3,8252$ eV), ce qui indique qu'il s'agit du composé le plus attracteur d'électrons. À l'inverse, le composé **M-5a** affiche la valeur d'électronégativité la plus faible ($\chi = 3.5282$ eV), traduisant ainsi son caractère le moins attracteur d'électrons, voire le plus donneur.

La dureté globale (η) :

Le calcul du paramètre de dureté globale montre que le composé **M6-b** présente la valeur la plus élevée ($\eta = 1.3959$ eV), indiquant qu'il s'agit du composé le plus dur. À l'inverse, le composé **M-5a** affiche la valeur la plus faible ($\eta = 1.1644$ eV), ce qui traduit sa plus grande mollesse (c'est donc le composé le moins dur).

La mollesse globale (S) :

Le calcul de ce paramètre révèle que le composé présentant la valeur la plus élevée est le **M5-a** ($S = 0.4294$ eV). Cette valeur importante indique qu'il s'agit du composé le plus mou. À l'inverse, le composé **M6-b**, dont la valeur est la plus faible ($S = 0.3582$ eV), est le moins mou, ce qui concorde avec les résultats précédents montrant qu'il s'agit du composé le plus dur.

L'indice d'électrophilie (ω) :

Le calcul de l'indice d'électrophilie révèle que la valeur la plus élevée est observée pour le composé **M4-ca** ($\omega = 5.6438$ eV), indiquant qu'il s'agit du composé le plus électrophile de la série. À l'inverse, la valeur la plus faible, obtenue pour le composé **M6-b** ($\omega = 5.0048$ eV), montre que ce dernier est le moins électrophile (et donc le plus nucléophile).

Ainsi, l'ordre de classement des composés selon leur électrophilie est le suivant : **M4-c > M5-c > M6-c > M5-a > M4-b > M4-a > M5-b > M6-a > M6-b.**

III.5.5- Descripteurs de réactivité locale :

III.5.1-La fonction de Fukui :

La fonction de Fukui [151] est l'un des descripteurs locaux de la densité électronique les plus utilisés pour modéliser la réactivité chimique et la sélectivité de site. L'atome présentant la valeur la plus élevée de cette fonction est considéré comme le plus réactif au sein de la molécule.

La fonction de Fukui est définie comme la dérivée de la densité d'électrons $\rho(\mathbf{r})$ par rapport au nombre total d'électrons N dans le système, à potentiel externe constant $v(\mathbf{r})$ agissant sur un électron dû à tous les noyaux dans le système où μ est le potentiel chimique du système [172]

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v}$$

Le potentiel chimique électronique correspond à la dérivée de l'énergie totale E par rapport à la densité électronique. Il est souvent plus pratique d'exprimer les valeurs des fonctions de Fukui sous la forme d'une valeur unique associée à chaque site atomique, permettant ainsi de caractériser les atomes au sein d'une molécule, à savoir : $f^+(r)$, $f^-(r)$ et $f^0(r)$, correspondant respectivement aux attaques nucléophile, électrophile et radicalaire. Ces fonctions peuvent être évaluées selon [173] comme suit :

$$f^+(\vec{r}) = P_{(N+1)}(\vec{r}) - P_N(\vec{r})$$

$$f^-(\vec{r}) = P_N(\vec{r}) - P_{(N-1)}(\vec{r})$$

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(P_{(N+1)}(\vec{r}) - P_{(N-1)}(\vec{r}) \right)$$

À l'échelle atomique, l'étude de la réactivité s'effectue à partir des formes condensées de la fonction de Fukui pour un atome k dans la molécule, définies par les expressions suivantes [174]:

Pour l'attaque nucléophile :

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$$

Pour l'attaque électrophile :

$$f_k^- = q_k - q_k(N-1)$$

Pour l'attaque radicalaire

$$f_k^{\circ} = \frac{1}{2}(q_k(N+1) - q_k(N-1))$$

Dans les équations précédentes, q_k représente la charge atomique déterminée à partir de la population de Mulliken ou des charges électrostatiques dérivées portée par l'atome k dans l'espèce chimique considérée : neutre (N), anionique ($N+1$) ou cationique ($N-1$), autrement dit [175] :

- $q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.
- $q_k(N+1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.
- $q_k(N-1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

III.5.2-Les résultats calculés :

Après avoir déterminé les charges atomiques à partir de la population de Mulliken ou des charges électrostatiques dérivées, les fonctions de Fukui condensées f^+ , f^- et f^0 ont été calculées pour les atomes des molécules M4a–M6c en utilisant la méthode DFT, avec le fonctionnel B3LYP et la base 6-31G (d,p). Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.9: Paramètres de Fukui du composé M-4a

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f^-	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.3996	-0.42764	-0.43548	-0.00784	-0.02804	-0.01794	0.0202
C 2	-0.39793	-0.42735	-0.43708	-0.00973	-0.02942	-0.019575	0.01969
S 3	0.52882	0.39025	0.366	-0.02425	-0.13857	-0.08141	0.11432
C 4	-0.41511	-0.44433	-0.46733	-0.023	-0.02922	-0.02611	0.00622
S 5	0.52946	0.39018	0.3725	-0.01768	-0.13928	-0.07848	0.1216
C 6	-0.43351	-0.45248	-0.43912	0.01336	-0.01897	-0.002805	0.03233
S 7	0.56031	0.40216	0.35981	-0.04235	-0.15815	-0.10025	0.1158
C 8	-0.39793	-0.41786	-0.45376	-0.0359	-0.01993	-0.027915	-0.01597
C 9	-0.15053	-0.19703	-0.1641	0.03293	-0.0465	-0.006785	0.07943
S 10	0.52482	0.38764	0.37482	-0.01282	-0.13718	-0.075	0.12436
C 11	-0.15399	-0.13225	-0.15159	-0.01934	0.02174	0.0012	-0.04108
C 12	-0.23183	-0.21557	-0.29139	-0.07582	0.01626	-0.02978	-0.09208
C 13	-0.22231	-0.24991	-0.25961	-0.0097	-0.0276	-0.01865	0.0179
S 14	0.58551	0.51905	0.42227	-0.09678	-0.06646	-0.08162	-0.03032
C 15	-0.38661	-0.405	-0.49424	-0.08924	-0.01839	-0.053815	-0.07085
C 16	0.07314	0.09613	-0.01487	-0.111	0.02299	-0.044005	-0.13399
N 17	-0.44337	-0.47841	-0.55841	-0.08	-0.03504	-0.05752	-0.04496
C 18	0.33015	0.34416	0.32891	-0.01525	0.01401	-0.00062	-0.02926
N 19	-0.48059	-0.48689	-0.53603	-0.04914	-0.0063	-0.02772	-0.04284
C 20	0.03497	0.03016	0.02176	-0.0084	-0.00481	-0.006605	-0.00359
C 21	-0.2585	-0.28219	-0.36494	-0.08275	-0.02369	-0.05322	-0.05906
C 22	-0.19325	-0.19824	-0.23998	-0.04174	-0.00499	-0.023365	-0.03675
C 23	-0.2344	-0.24936	-0.26925	-0.01989	-0.01496	-0.017425	-0.00493

D'après les résultats obtenus, on constate que l'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16 comme l'indique le schéma ci-après :

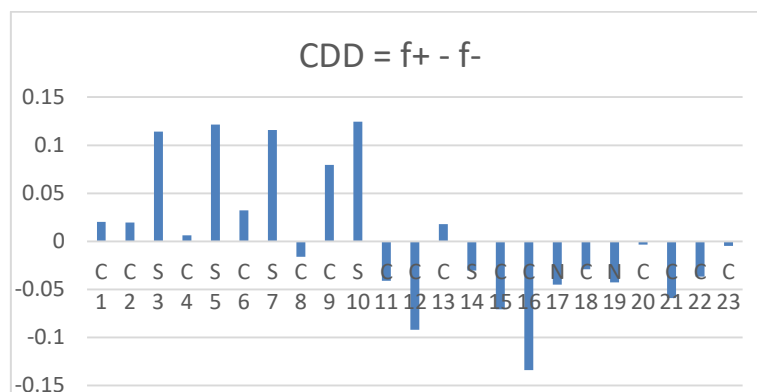


Schéma III.6 : Population électronique dans la molécule M-4a

Tableau III.10 : Paramètres de Fukui du composé M-4b

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f+	f-	f ⁰	CDD = f+ - f-
C 1	-0.39715	-0.42709	-0.43834	-0.01125	-0.02994	-0.020595	0.01869
C 2	-0.39873	-0.42743	-0.43533	-0.0079	-0.0287	-0.0183	0.0208
S 3	0.53385	0.3902	0.37328	-0.01692	-0.14365	-0.080285	0.12673
C 4	-0.41678	-0.4453	-0.46771	-0.02241	-0.02852	-0.025465	0.00611
S 5	0.53304	0.39018	0.3654	-0.02478	-0.14286	-0.08382	0.11808
C 6	-0.43097	-0.45254	-0.43986	0.01268	-0.02157	-0.004445	0.03425
S 7	0.55499	0.39915	0.35628	-0.04287	-0.15584	-0.099355	0.11297
C 8	-0.39137	-0.4106	-0.4549	-0.0443	-0.01923	-0.031765	-0.02507
C 9	-0.17047	-0.21772	-0.18309	0.03463	-0.04725	-0.00631	0.08188
S 10	0.5309	0.38895	0.37982	-0.00913	-0.14195	-0.07554	0.13282
C 11	-0.14097	-0.11378	-0.13871	-0.02493	0.02719	0.00113	-0.05212
C 12	-0.23098	-0.21323	-0.2939	-0.08067	0.01775	-0.03146	-0.09842
C 13	-0.26017	-0.28789	-0.29411	-0.00622	-0.02772	-0.01697	0.0215
S 14	0.58808	0.52535	0.40801	-0.11734	-0.06273	-0.090035	-0.05461
C 15	-0.38114	-0.40057	-0.5056	-0.10503	-0.01943	-0.06223	-0.0856
C 16	0.07373	0.09392	-0.00544	-0.09936	0.02019	-0.039585	-0.11955
N 17	-0.40712	-0.44212	-0.54475	-0.10263	-0.035	-0.068815	-0.06763
C 18	0.06951	0.08216	0.09403	0.01187	0.01265	0.01226	-0.00078
C 19	0.00516	-0.00398	-0.03319	-0.02921	-0.00914	-0.019175	-0.02007
N 20	-0.43473	-0.44239	-0.46639	-0.024	-0.00766	-0.01583	-0.01634
C 21	0.02639	0.00658	-0.06244	-0.06902	-0.01981	-0.044415	-0.04921
C 22	-0.26252	-0.26915	-0.28481	-0.01566	-0.00663	-0.011145	-0.00903
C 23	-0.18671	-0.19709	-0.23295	-0.03586	-0.01038	-0.02312	-0.02548

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16 comme schématisé ci-dessous :

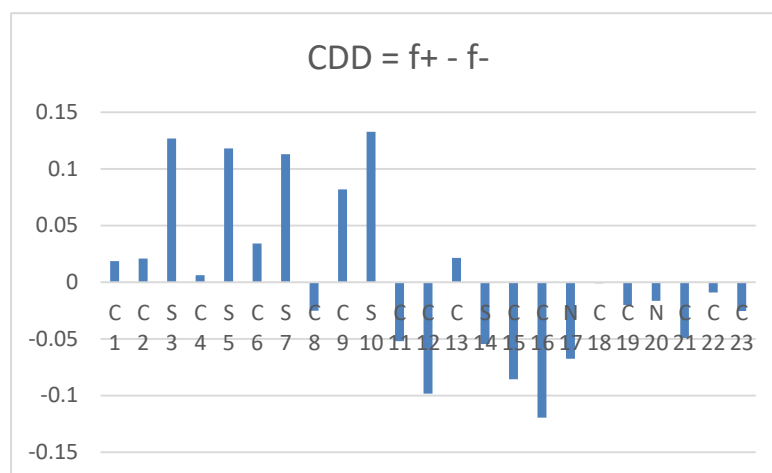


Schéma III.7 : Population électronique dans la molécule M-4b

Tableau III.11 : Paramètres de Fukui du composé M-4c

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f^-	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.39635	-0.42683	-0.437	-0.01017	-0.03048	-0.020325	0.02031
C 2	-0.39782	-0.42718	-0.43539	-0.00821	-0.02936	-0.018785	0.02115
S 3	0.53669	0.39184	0.37324	-0.0186	-0.14485	-0.081725	0.12625
C 4	-0.41558	-0.44259	-0.46686	-0.02427	-0.02701	-0.02564	0.00274
S 5	0.53647	0.39204	0.36646	-0.02558	-0.14443	-0.085005	0.11885
C 6	-0.4304	-0.45338	-0.43978	0.0136	-0.02298	-0.00469	0.03658
S 7	0.56358	0.40475	0.35883	-0.04592	-0.15883	-0.102375	0.11291
C 8	-0.39493	-0.41169	-0.45033	-0.03864	-0.01676	-0.0277	-0.02188
C 9	-0.16606	-0.21466	-0.18075	0.03391	-0.0486	-0.007345	0.08251
S 10	0.52798	0.38634	0.37551	-0.01083	-0.14164	-0.076235	0.13081
C 11	-0.13707	-0.11184	-0.13355	-0.02171	0.02523	0.00176	-0.04694
C 12	-0.21924	-0.20556	-0.29173	-0.08617	0.01368	-0.036245	-0.09985
C 13	-0.26175	-0.28889	-0.28563	0.00326	-0.02714	-0.01194	0.0304
S 14	0.59369	0.52756	0.41833	-0.10923	-0.06613	-0.08768	-0.0431
C 15	-0.39089	-0.40663	-0.50321	-0.09658	-0.01574	-0.05616	-0.08084

C 16	0.08158	0.10158	-0.01297	-0.11455	0.02	-0.047275	-0.13455
N 17	-0.40589	-0.43962	-0.54349	-0.10387	-0.03373	-0.0688	-0.07014
C 18	0.1352	0.14997	0.15799	0.00802	0.01477	0.011395	-0.00675
N 19	-0.29659	-0.30328	-0.33414	-0.03086	-0.00669	-0.018775	-0.02417
C 20	0.02648	0.02183	0.0016	-0.02023	-0.00465	-0.01244	-0.01558
C 21	-0.43753	-0.45876	-0.53098	-0.07222	-0.02123	-0.046725	-0.05099
C 22	0.02542	0.01918	-0.00604	-0.02522	-0.00624	-0.01573	-0.01898
C 23	-0.26321	-0.27203	-0.29988	-0.02785	-0.00882	-0.018335	-0.01903

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

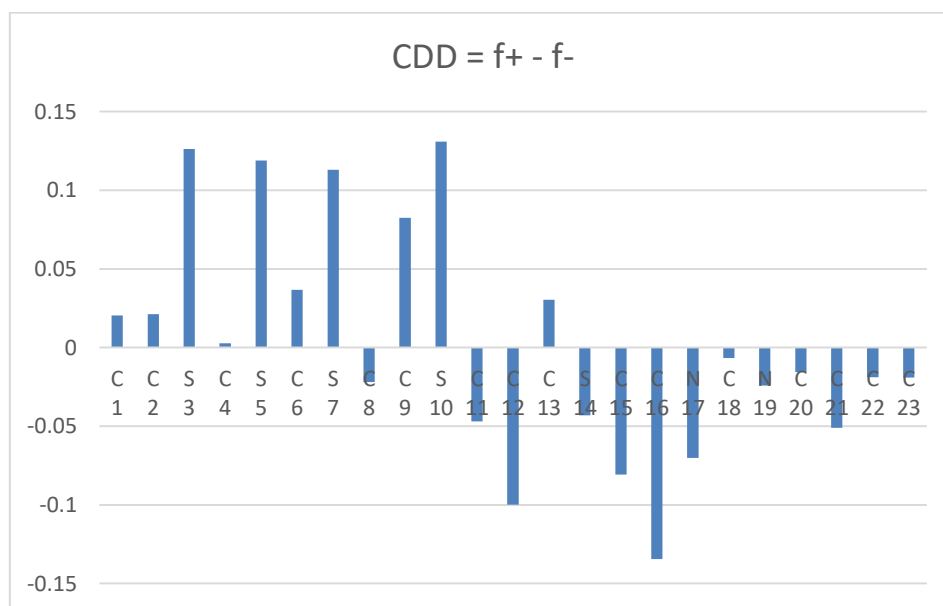


Schéma III.8 : Population électronique dans la molécule M-4c

Tableau III.12: Paramètres de Fukui du composé **M-5a**

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f^-	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.18246	-0.21276	-0.22082	-0.00806	-0.0303	-0.01918	0.02224
C 2	-0.18169	-0.21268	-0.22244	-0.00976	-0.03099	-0.020375	0.02123
S 3	0.52015	0.38093	0.35664	-0.02429	-0.13922	-0.081755	0.11493
C 4	-0.40396	-0.43192	-0.45477	-0.02285	-0.02796	-0.025405	0.00511
S 5	0.52066	0.38097	0.36472	-0.01625	-0.13969	-0.07797	0.12344
C 6	-0.43228	-0.45606	-0.44481	0.01125	-0.02378	-0.006265	0.03503
S 7	0.53225	0.38925	0.34899	-0.04026	-0.143	-0.09163	0.10274
C 8	-0.16849	-0.19779	-0.22826	-0.03047	-0.0293	-0.029885	-0.00117
C 9	-0.16481	-0.20749	-0.17259	0.0349	-0.04268	-0.00389	0.07758
S 10	0.53107	0.39024	0.38127	-0.00897	-0.14083	-0.0749	0.13186
C 11	-0.16247	-0.13179	-0.15321	-0.02142	0.03068	0.00463	-0.0521
C 12	-0.21781	-0.22133	-0.29823	-0.0769	-0.00352	-0.04021	-0.07338
C 13	-0.26256	-0.25602	-0.24763	0.00839	0.00654	0.007465	0.00185
S 14	0.57488	0.52056	0.41974	-0.10082	-0.05432	-0.07757	-0.0465
C 15	-0.39034	-0.39626	-0.49387	-0.09761	-0.00592	-0.051765	-0.09169
C 16	0.08382	0.09642	-0.0142	-0.11062	0.0126	-0.04901	-0.12322
N 17	-0.44515	-0.4805	-0.55726	-0.07676	-0.03535	-0.056055	-0.04141
C 18	0.32977	0.34469	0.33077	-0.01392	0.01492	0.0005	-0.02884
C 19	-0.48141	-0.48739	-0.53458	-0.04719	-0.00598	-0.026585	-0.04121
N 20	0.03396	0.03	0.02185	-0.00815	-0.00396	-0.006055	-0.00419
C 21	-0.26152	-0.2831	-0.36291	-0.07981	-0.02158	-0.050695	-0.05823
C 22	-0.19368	-0.19847	-0.23853	-0.04006	-0.00479	-0.022425	-0.03527
C 23	-0.23618	-0.25003	-0.26922	-0.01919	-0.01385	-0.01652	-0.00534
C 24	-0.68763	-0.67515	-0.67294	0.00221	0.01248	0.007345	-0.01027
C 25	-0.69356	-0.6812	-0.67819	0.00301	0.01236	0.007685	-0.00935
C 26	-0.68751	-0.67511	-0.67324	0.00187	0.0124	0.007135	-0.01053

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

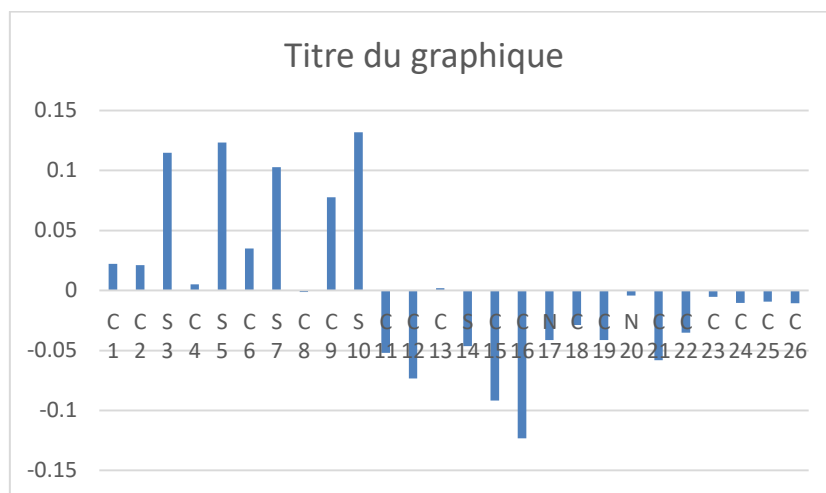


Schéma III.9 : Population électronique dans la molécule M-5a

Tableau III.13 : Paramètres de Fukui du composé M-5b

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f^-	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.1802	-0.21243	-0.22289	-0.01046	-0.03223	-0.021345	0.02177
C 2	-0.18084	-0.21241	-0.21946	-0.00705	-0.03157	-0.01931	0.02452
S 3	0.52788	0.38278	0.36746	-0.01532	-0.1451	-0.08021	0.12978
C 4	-0.40571	-0.4307	-0.45338	-0.02268	-0.02499	-0.023835	0.00231
S 5	0.52693	0.38235	0.35809	-0.02426	-0.14458	-0.08442	0.12032
C 6	-0.42866	-0.45722	-0.44663	0.01059	-0.02856	-0.008985	0.03915
S 7	0.53299	0.38983	0.35102	-0.03881	-0.14316	-0.090985	0.10435
C 8	-0.16317	-0.18854	-0.22818	-0.03964	-0.02537	-0.032505	-0.01427
C 9	-0.17979	-0.22341	-0.16952	0.05389	-0.04362	0.005135	0.09751
S 10	0.5333	0.38857	0.38377	-0.0048	-0.14473	-0.074765	0.13993
C 11	-0.14441	-0.11316	-0.15477	-0.04161	0.03125	-0.00518	-0.07286
C 12	-0.229	-0.2095	-0.29735	-0.08785	0.0195	-0.034175	-0.10735
C 13	-0.2661	-0.28963	-0.29195	-0.00232	-0.02353	-0.012925	0.02121
S 14	0.57434	0.51753	0.40894	-0.10859	-0.05681	-0.0827	-0.05178

C 15	-0.39441	-0.40415	-0.49587	-0.09172	-0.00974	-0.05073	-0.08198
C 16	0.075	0.09469	-0.01087	-0.10556	0.01969	-0.042935	-0.12525
N 17	-0.41272	-0.44345	-0.54661	-0.10316	-0.03073	-0.066945	-0.07243
C 18	0.0697	0.08272	0.09332	0.0106	0.01302	0.01181	-0.00242
C 19	0.00213	-0.0043	-0.03369	-0.02939	-0.00643	-0.01791	-0.02296
N 20	-0.43625	-0.44263	-0.46693	-0.0243	-0.00638	-0.01534	-0.01792
C 21	0.02189	0.00593	-0.06445	-0.07038	-0.01596	-0.04317	-0.05442
C 22	-0.26352	-0.26939	-0.28512	-0.01573	-0.00587	-0.0108	-0.00986
C 23	-0.1889	-0.19757	-0.23427	-0.0367	-0.00867	-0.022685	-0.02803
C 24	-0.6881	-0.67525	-0.6738	0.00145	0.01285	0.00715	-0.0114
C 25	-0.69319	-0.68146	-0.6782	0.00326	0.01173	0.007495	-0.00847
C 26	-0.68818	-0.67524	-0.67282	0.00242	0.01294	0.00768	-0.01052

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

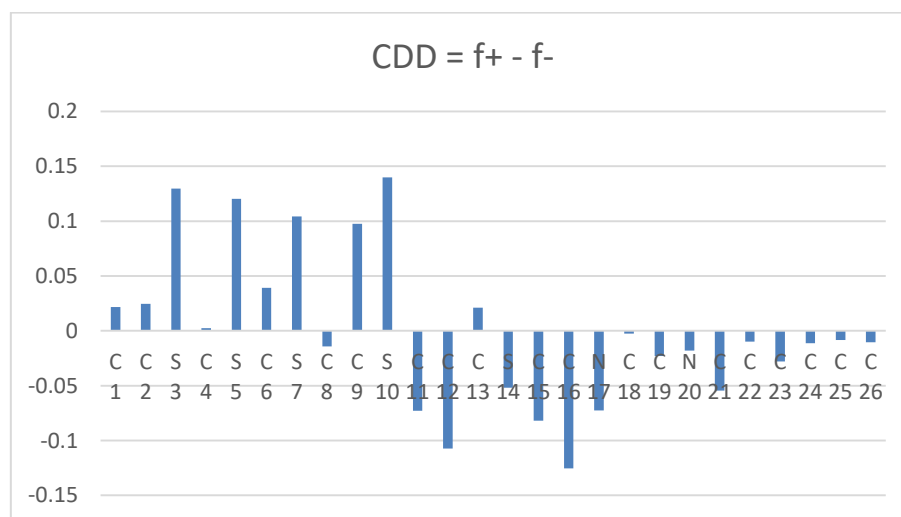


Schéma III.10 : Population électronique dans la molécule **M-5b**

Tableau III.14 : Paramètres de Fukui du composé M-5c

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f^-	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.17978	-0.21219	-0.22208	-0.00989	-0.03241	-0.02115	0.02252
C 2	-0.18043	-0.21235	-0.21891	-0.00656	-0.03192	-0.01924	0.02536
S 3	0.52885	0.38282	0.36968	-0.01314	-0.14603	-0.079585	0.13289
C 4	-0.40611	-0.43057	-0.45288	-0.02231	-0.02446	-0.023385	0.00215
S 5	0.52871	0.38299	0.36031	-0.02268	-0.14572	-0.0842	0.12304
C 6	-0.42803	-0.45758	-0.44598	0.0116	-0.02955	-0.008975	0.04115
S 7	0.53406	0.39095	0.35299	-0.03796	-0.14311	-0.090535	0.10515
C 8	-0.16836	-0.19313	-0.22683	-0.0337	-0.02477	-0.029235	-0.00893
C 9	-0.16697	-0.21122	-0.16915	0.04207	-0.04425	-0.00109	0.08632
S 10	0.53338	0.38827	0.38614	-0.00213	-0.14511	-0.07362	0.14298
C 11	-0.16177	-0.12947	-0.15482	-0.02535	0.0323	0.003475	-0.05765
C 12	-0.22129	-0.20258	-0.29779	-0.09521	0.01871	-0.03825	-0.11392
C 13	-0.26939	-0.29224	-0.29024	0.002	-0.02285	-0.010425	0.02485
S 14	0.57848	0.52155	0.41417	-0.10738	-0.05693	-0.082155	-0.05045
C 15	-0.38886	-0.39799	-0.49486	-0.09687	-0.00913	-0.053	-0.08774
C 16	0.08444	0.10255	-0.01251	-0.11506	0.01811	-0.048475	-0.13317
N 17	-0.41153	-0.44228	-0.54683	-0.10455	-0.03075	-0.06765	-0.0738
C 18	0.13739	0.15075	0.15845	0.0077	0.01336	0.01053	-0.00566
C 19	-0.29838	-0.30346	-0.33443	-0.03097	-0.00508	-0.018025	-0.02589
C 20	0.02554	0.02158	0.00113	-0.02045	-0.00396	-0.012205	-0.01649
N 21	-0.44075	-0.45963	-0.53241	-0.07278	-0.01888	-0.04583	-0.0539
C 22	0.02474	0.01885	-0.00649	-0.02534	-0.00589	-0.015615	-0.01945
C 23	-0.26484	-0.27247	-0.30069	-0.02822	-0.00763	-0.017925	-0.02059
C 24	-0.68824	-0.67528	-0.67352	0.00176	0.01296	0.00736	-0.0112
C 25	-0.69325	-0.68163	-0.67816	0.00347	0.01162	0.007545	-0.00815
C 26	-0.68832	-0.67529	-0.67261	0.00268	0.01303	0.007855	-0.01035

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

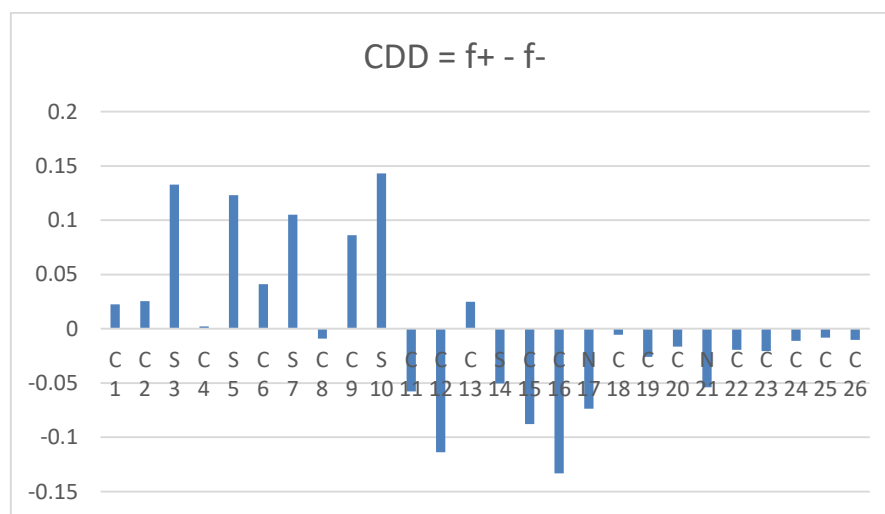


Schéma III.11 : Population électronique dans la molécule M-5c

Tableau III.15: Paramètres de Fukui du composé M-6a

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.40842	-0.42296	-0.43745	-0.01449	-0.01454	-0.014515	5E-05
C 2	-0.4052	-0.41497	-0.43019	-0.01522	-0.00977	-0.012495	-0.00545
S 3	0.53984	0.42222	0.39657	-0.02565	-0.11762	-0.071635	0.09197
C 4	-0.41138	-0.43975	-0.45819	-0.01844	-0.02837	-0.023405	0.00993
S 5	0.51998	0.4032	0.38921	-0.01399	-0.11678	-0.065385	0.10279
C 6	-0.43593	-0.45497	-0.44561	0.00936	-0.01904	-0.00484	0.0284
S 7	0.54094	0.40552	0.36402	-0.0415	-0.13542	-0.08846	0.09392
C 8	-0.39884	-0.41023	-0.44574	-0.03551	-0.01139	-0.02345	-0.02412
C 9	-0.15392	-0.20197	-0.17486	0.02711	-0.04805	-0.01047	0.07516
S 10	0.51652	0.39685	0.38737	-0.00948	-0.11967	-0.064575	0.11019
C 11	-0.15951	-0.11894	-0.14001	-0.02107	0.04057	0.00975	-0.06164
C 12	-0.19878	-0.20731	-0.26487	-0.05756	-0.00853	-0.033045	-0.04903
C 13	-0.26231	-0.25641	-0.25022	0.00619	0.0059	0.006045	0.00029
S 14	0.57794	0.52189	0.4259	-0.09599	-0.05605	-0.07602	-0.03994

C 15	-0.38744	-0.4032	-0.49827	-0.09507	-0.01576	-0.055415	-0.07931
C 16	0.08625	0.09764	-0.00038	-0.09802	0.01139	-0.043315	-0.10941
N 17	-0.44625	-0.48169	-0.54795	-0.06626	-0.03544	-0.05085	-0.03082
C 18	0.33057	0.34481	0.33608	-0.00873	0.01424	0.002755	-0.02297
N 19	-0.48021	-0.48652	-0.52808	-0.04156	-0.00631	-0.023935	-0.03525
C 20	0.03464	0.03018	0.0228	-0.00738	-0.00446	-0.00592	-0.00292
C 21	-0.26019	-0.28304	-0.35353	-0.07049	-0.02285	-0.04667	-0.04764
C 22	-0.19403	-0.19863	-0.23367	-0.03504	-0.0046	-0.01982	-0.03044
C 23	-0.23541	-0.25028	-0.26734	-0.01706	-0.01487	-0.015965	-0.00219
S 24	0.33189	0.28313	0.2645	-0.01863	-0.04876	-0.033695	0.03013
C 25	-0.78265	-0.78457	-0.78811	-0.00354	-0.00192	-0.00273	-0.00162
S 26	0.32568	0.27249	0.27102	-0.00147	-0.05319	-0.02733	0.05172
C 27	-0.78188	-0.78384	-0.79055	-0.00671	-0.00196	-0.004335	-0.00475
S 28	0.32421	0.27718	0.25334	-0.02384	-0.04703	-0.035435	0.02319
C 29	-0.78258	-0.78465	-0.78678	-0.00213	-0.00207	-0.0021	-6E-05

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

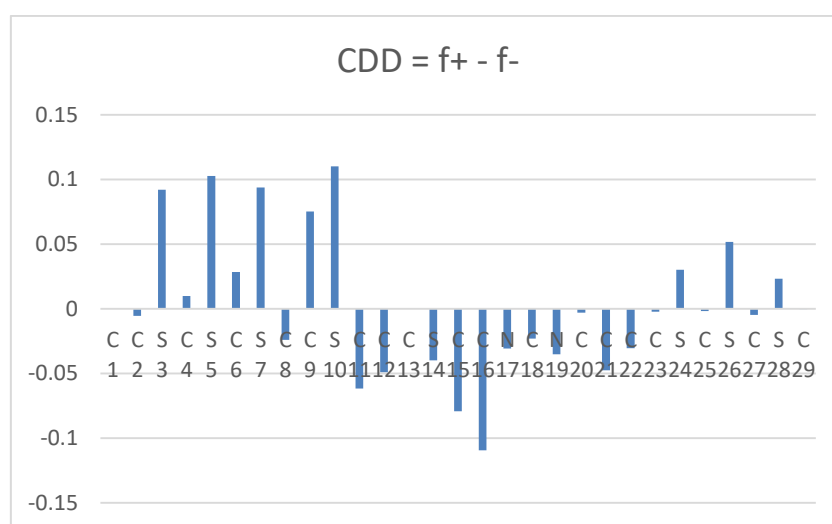


Schéma III.12 : Population électronique dans la molécule **M-6a**

Tableau III.16 : Paramètres de Fukui du composé M-6b

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.40703	-0.42286	-0.44585	-0.02299	-0.01583	-0.01941	-0.00716
C 2	-0.40516	-0.41557	-0.43422	-0.01865	-0.01041	-0.01453	-0.00824
S 3	0.54535	0.42357	0.40504	-0.01853	-0.12178	-0.070155	0.10325
C 4	-0.41214	-0.43885	-0.45222	-0.01337	-0.02671	-0.02004	0.01334
S 5	0.5261	0.40589	0.38307	-0.02282	-0.12021	-0.071515	0.09739
C 6	-0.4333	-0.45576	-0.44822	0.00754	-0.02246	-0.00746	0.03
S 7	0.53664	0.40088	0.36714	-0.03374	-0.13576	-0.08475	0.10202
C 8	-0.3992	-0.40867	-0.44763	-0.03896	-0.00947	-0.024215	-0.02949
C 9	-0.15638	-0.20514	-0.17597	0.02917	-0.04876	-0.009795	0.07793
S 10	0.52384	0.39778	0.3894	-0.00838	-0.12606	-0.06722	0.11768
C 11	-0.16312	-0.12252	-0.14291	-0.02039	0.0406	0.010105	-0.06099
C 12	-0.22491	-0.21121	-0.27591	-0.0647	0.0137	-0.0255	-0.0784
C 13	-0.26655	-0.29108	-0.29515	-0.00407	-0.02453	-0.0143	0.02046
S 14	0.58215	0.52598	0.42077	-0.10521	-0.05617	-0.08069	-0.04904
C 15	-0.36347	-0.38198	-0.47492	-0.09294	-0.01851	-0.055725	-0.07443
C 16	0.07573	0.09437	0.01057	-0.0838	0.01864	-0.03258	-0.10244
N 17	-0.41214	-0.4437	-0.53196	-0.08826	-0.03156	-0.05991	-0.0567
C 18	0.07039	0.08263	0.09323	0.0106	0.01224	0.01142	-0.00164
N 19	0.00297	-0.00443	-0.02921	-0.02478	-0.0074	-0.01609	-0.01738
C 20	-0.43582	-0.44248	-0.46302	-0.02054	-0.00666	-0.0136	-0.01388
C 21	0.02309	0.00597	-0.05312	-0.05909	-0.01712	-0.038105	-0.04197
C 22	-0.26334	-0.26935	-0.28299	-0.01364	-0.00601	-0.009825	-0.00763
C 23	-0.18859	-0.19765	-0.22837	-0.03072	-0.00906	-0.01989	-0.02166
S 24	0.33318	0.28362	0.26602	-0.0176	-0.04956	-0.03358	0.03196
C 25	-0.78243	-0.7844	-0.7893	-0.0049	-0.00197	-0.003435	-0.00293
S 26	0.32883	0.27762	0.26929	-0.00833	-0.05121	-0.02977	0.04288
C 27	-0.783	-0.78527	-0.79084	-0.00557	-0.00227	-0.00392	-0.0033
S 28	0.32658	0.27805	0.25444	-0.02361	-0.04853	-0.03607	0.02492
C 29	-0.78247	-0.78467	-0.78722	-0.00255	-0.0022	-0.002375	-0.00035

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

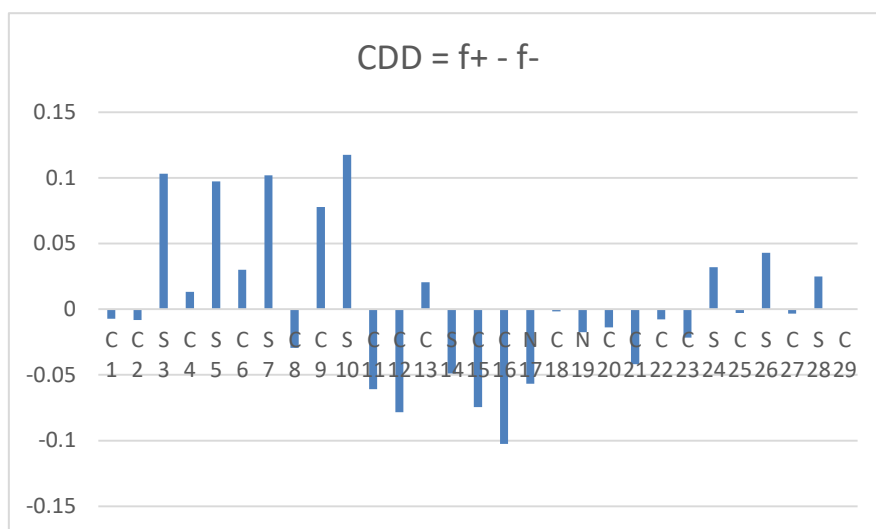


Schéma III.13 : Population électronique dans la molécule M-6b

Tableau III.17 : Paramètres de Fukui du composé M-6c

Atome	q(N-1) (cation)	q(N) (neutre)	q(N+1) (anion)	f^+	f^-	f^0	CDD = $f^+ - f^-$
C 1	-0.40653	-0.42229	-0.43757	-0.01528	-0.01576	-0.01552	0.00048
C 2	-0.40524	-0.41534	-0.42984	-0.0145	-0.0101	-0.0123	-0.0044
S 3	0.54619	0.42102	0.40732	-0.0137	-0.12517	-0.069435	0.11147
C 4	-0.41247	-0.43823	-0.43841	-0.00018	-0.02576	-0.01297	0.02558
S 5	0.52751	0.40632	0.37659	-0.02973	-0.12119	-0.07546	0.09146
C 6	-0.43307	-0.4565	-0.4602	-0.0037	-0.02343	-0.013565	0.01973
S 7	0.54119	0.40519	0.35994	-0.04525	-0.136	-0.090625	0.09075
C 8	-0.39545	-0.40957	-0.44918	-0.03961	-0.01412	-0.026865	-0.02549
C 9	-0.16955	-0.20389	-0.17639	0.0275	-0.03434	-0.00342	0.06184
S 10	0.52413	0.39964	0.38861	-0.01103	-0.12449	-0.06776	0.11346
C 11	-0.13899	-0.11782	-0.14153	-0.02371	0.02117	-0.00127	-0.04488
C 12	-0.20712	-0.19341	-0.25069	-0.05728	0.01371	-0.021785	-0.07099
C 13	-0.26979	-0.29516	-0.29616	-0.001	-0.02537	-0.013185	0.02437
S 14	0.58409	0.5306	0.42103	-0.10957	-0.05349	-0.08153	-0.05608
C 15	-0.39255	-0.39999	-0.50487	-0.10488	-0.00744	-0.05616	-0.09744

C 16	0.08511	0.10299	0.01353	-0.08946	0.01788	-0.03579	-0.10734
N 17	-0.41168	-0.44286	-0.53052	-0.08766	-0.03118	-0.05942	-0.05648
C 18	0.13738	0.15066	0.15959	0.00893	0.01328	0.011105	-0.00435
C 19	-0.29741	-0.30346	-0.32919	-0.02573	-0.00605	-0.01589	-0.01968
C 20	0.02583	0.02157	0.00442	-0.01715	-0.00426	-0.010705	-0.01289
N 21	-0.43975	-0.45951	-0.52172	-0.06221	-0.01976	-0.040985	-0.04245
C 22	0.02476	0.01893	-0.00264	-0.02157	-0.00583	-0.0137	-0.01574
C 23	-0.26422	-0.27238	-0.29681	-0.02443	-0.00816	-0.016295	-0.01627
S 24	0.33465	0.28403	0.26708	-0.01695	-0.05062	-0.033785	0.03367
C 25	-0.78244	-0.78438	-0.78913	-0.00475	-0.00194	-0.003345	-0.00281
S 26	0.32345	0.26979	0.26716	-0.00263	-0.05366	-0.028145	0.05103
C 27	-0.78153	-0.78342	-0.79106	-0.00764	-0.00189	-0.004765	-0.00575
S 28	0.32861	0.27901	0.25651	-0.0225	-0.0496	-0.03605	0.0271
C 29	-0.78265	-0.78479	-0.78799	-0.0032	-0.00214	-0.00267	-0.00106

L'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

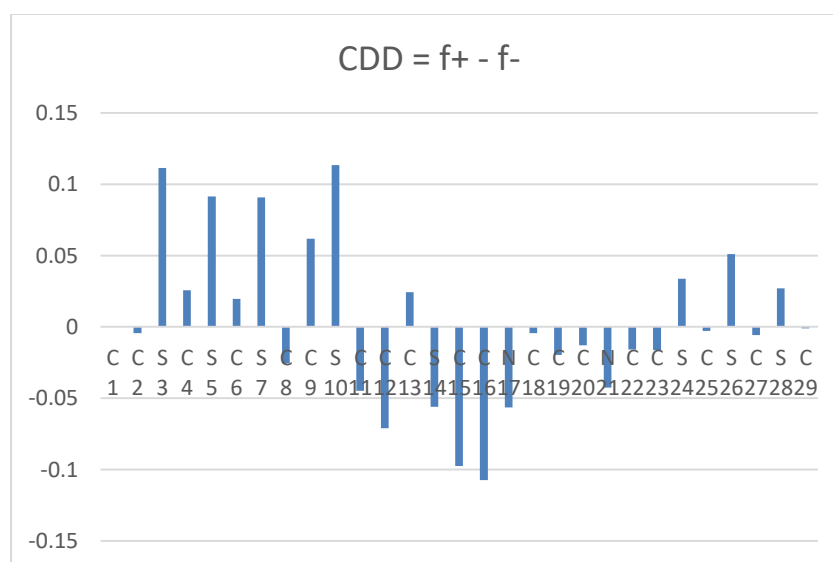


Schéma III.14 : Population électronique dans la molécule **M-6c**

III.5.6- Orbitale naturelle de liaison (Natural Bond Orbital) NBO :

L'analyse **NBO** (Natural Bond Orbital) constitue une méthode efficace pour étudier les interactions intra- et intermoléculaires, ainsi que les interactions entre liaisons. Elle offre également une base pratique pour examiner les transferts de charge et les interactions de conjugaison au sein des systèmes moléculaires [176].

L'analyse des orbitales de liaison naturelle est un outil précieux pour comprendre la délocalisation de la densité électronique entre des NBO de type **Lewis** (donneurs) occupées et des NBO de type **non-Lewis** (accepteurs) inoccupées au sein d'une molécule, ce qui correspond à des interactions donneur-accepteur stables [177]

La stabilisation résultant de ces interactions orbitales est proportionnelle à la différence d'énergie entre les orbitales impliquées. Ainsi, les interactions les plus fortes se produisent entre des donneurs et des accepteurs particulièrement efficaces [178].

Le rôle des interactions **hyperconjugatives** dans la stabilisation des conformations observées pour le composé étudié a été examiné à l'aide de l'analyse NBO. L'hyperconjugaison correspond au transfert d'un électron d'une paire libre ou d'une orbitale de liaison vers une orbitale anti-liante.

L'énergie $E(2)$ représente l'énergie d'interaction hyperconjugative (ou énergie de stabilisation). Elle est estimée à partir de l'élément hors diagonale de la matrice de Fock NBO. Plus la valeur de $E(2)$ est élevée, plus l'interaction entre les orbitales donneuses et accepteurs est intense, et plus la conjugaison du système est étendue [179].

Pour évaluer ces interactions donneur-accepteur, on utilise la matrice de Fock de **second ordre** [186]. L'énergie de stabilisation $E(2)$ associée à la délocalisation i (donneur) \rightarrow j (accepteur) est estimée à l'aide de l'approche de **perturbation du second ordre**, selon la relation suivante :

$$E(2) = \Delta E_i = q_i \frac{F^2(i, j)}{E_j - E_i}$$

Où q_i représente l'occupation orbitale du donneur, E_j et E_i désignent les éléments diagonaux (énergies orbitales) et l'élément matriciel Fock est désigné par $F(i,j)$.

- Interprétation des résultats :

L'analyse de NBO a été effectuée sur les molécules cibles par la méthode de DFT au niveau de la base 6-31G (d, p), pour étudier la délocalisation de l'électron et l'interaction intensive possible, et les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau III.18 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé **M-4a**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
π (1) C23-H33	π^* (1) C18-C23	293.95
π (1) C22-C23	π^* (1) C18-C23	246.95
π (1) C23-H33	π^* (1) C9-C11	245.47
π (1) C18-C23	π^* (1) C18-C23	205.25
π (1) C18-C23	π^* (1) C9-C11	190.58
π (1) C22-C23	π^* (1) C9-C11	183.48
π^* (2) C18 -N19	π^* (2) C20-C21	156.3
π^* (2) C12-C13	π^* (1) C18-C23	145.6
π (1) C22-H32	π^* (1) C18 -C23	135.76
π (1) C22-H32	π^* (1) C9-C11	79.63

Les premières transitions pour le composé **M-4a** sont à partir de la liaison π (1) C23-H33 vers π^* (1) C18-C23 dont l'énergie de transition est égale à 293.95 Kcal/mol.

Tableau III.19 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l’NBO du composé **M-4b**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi^*(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C18-C19	251.07
$\pi^*(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C22-C23	191.37
$\pi^*(2)$ C12-C13	$\pi^*(2)$ C16-N17	143.13
$\pi(2)$ C22-C23	$\pi^*(2)$ N20-C21	25.46
$\pi(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C18-C19	24.81
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C11-C15	23.91
$\sigma(2)$ S5	$\pi^*(2)$ C1-C2	21.75
$\sigma(2)$ S3	$\pi^*(2)$ C1-C2	21.73
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C12-C13	21.41
$\sigma(2)$ S7	$\pi^*(2)$ C8-C9	20.32

Les premières transitions pour le composé **M-4b** sont à partir de la liaison $\pi^*(2)$ N20-C21 vers $\pi^*(2)$ C18-C19 dont l’énergie de transition est égale à 251.07 Kcal/mol.

Tableau III.20 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l’NBO du composé **M-4c**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi^*(2)$ C18-C19	$\pi^*(2)$ C22-C23	202.58
$\pi^*(2)$ C12-C13	$\pi^*(2)$ C16-N17	122.81
$\pi^*(2)$ C20-N21	$\pi^*(2)$ C22-C23	117.25
$\pi(2)$ C18-C19	$\pi^*(2)$ C20-N21	28.97
$\pi(2)$ C20-N21	$\pi^*(2)$ C22-C23	26.12
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C11-C15	23.93
$\pi(2)$ C22-C23	$\pi^*(2)$ C18-C19	23.47
$\sigma(2)$ S5	$\pi^*(2)$ C1-C2	21.7
$\sigma(2)$ S3	$\pi^*(2)$ C1-C2	21.65
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C12-C13	21.63

Les premières transitions pour le composé **M-4c** sont à partir de la liaison $\pi^*(2)$ C18-C19 vers $\pi^*(2)$ C22-C23 dont l'énergie de transition est égale à 202.58Kcal/mol.

Tableau III.21: Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé **M-5a**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
π (1) C8-C9	$\pi^*(1)$ C23-H33	5789.88
π (1) C4-S5	$\pi^*(1)$ C23-H33	5305.59
π (2) C12-C13	$\pi^*(1)$ C23-H33	5071.45
π (1) C24-H36	$\pi^*(1)$ C20-H30	3001.85
σ (1) S5	$\pi^*(1)$ C20-H30	1834.37
π (2) C16-N17	$\pi^*(1)$ C20-H30	1814.22
π (1) C1-S5	$\pi^*(1)$ C20-H30	1713.16
π (1) C1-C26	$\pi D^*(1)$ C20-H30	1585.96
π (2) C12-C13	$\pi^*(1)$ C20-H30	1325.99
π (1) C4-S5	$\pi^*(1)$ C20-H30	1319.52

Les premières transitions pour le composé **M- 5a** sont à partir de la liaison π (1) C8-C9 vers $\pi^*(1)$ C23-H33 dont l'énergie de transition est égale à 5789.88 Kcal/mol.

Tableau III.22 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l’NBO du composé **M-5b**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi^*(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C18-C19	251.94
$\pi^*(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C22-C23	187.18
$\pi^*(2)$ C11-C15	$\pi^*(2)$ C8-C9	43.96
$\pi(2)$ C22-C23	$\pi^*(2)$ N20-C21	25.69
$\pi(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C18-C19	24.74
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C11-C15	23.94
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C12-C13	21.34
$\pi(2)$ C12-C13	$\pi^*(2)$ C16-N17	20.1
$\pi(2)$ C18-C19	$\pi^*(2)$ C22-C23	19.97
$\sigma(2)$ S3	$\pi^*(2)$ C1-C2	19.54

Les premières transitions pour le composé **M-5b** sont à partir de la liaison $\pi^*(2)$ N20-C21 vers $\pi^*(2)$ C18-C19 dont l’énergie de transition est égale à 251.94 Kcal/mol.

Tableau III.23 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l’NBO du composé **M-5c**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi^*(2)$ C20-N21	$\pi^*(2)$ C22-C23	146.5
$\pi^*(2)$ C12-C13	$\pi^*(2)$ C16-N17	137.01
$\pi^*(2)$ C11-C15	$\pi^*(2)$ C8-C9	42.06
$\pi(2)$ C18-C19	$\pi^*(2)$ C20-N21	29.08
$\pi(2)$ C20-N21	$\pi^*(2)$ C22-C23	26.47
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C11-C15	23.92
$\pi(2)$ C22-C23	$\pi^*(2)$ C18-C19	23.45
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C12-C13	21.24
$\pi(2)$ C12-C13	$\pi^*(2)$ C16-N17	20.14
$\sigma(2)$ S7	$\pi^*(2)$ C8-C9	19.6

Les premières transitions pour le composé **M-5c** sont à partir de la liaison $\pi^*(2)$ C20-N21 vers $\pi^*(2)$ C22-C23 dont l'énergie de transition est égale à 146.5 Kcal/mol.

Tableau III.24 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé **M-6a**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi(2)$ C12-C13	$\pi^*(1)$ C21-H34	47198.98
π D(1) C6-S7	$\pi^*(1)$ C21-H34	5451.44
$\pi(1)$ C29-H45	$\pi^*(1)$ C25-H38	1973.74
$\pi(2)$ C16-N17	$\pi^*(1)$ C25-H38	1233.33
$\pi(1)$ C29-H43	$\pi^*(1)$ C25-H38	1141.99
$\pi(1)$ C29-H44	$\pi^*(1)$ C25-H38	1101.8
$\pi(2)$ C12-C13	$\pi^*(1)$ C25-H38	1052.52
$\pi(1)$ C6-S7	$\pi^*(1)$ C25-H38	998.43
$\pi(1)$ S28-C29	$\pi^*(1)$ C25-H38	953.38
$\pi(1)$ C4-S5	$\pi^*(1)$ C25-H38	911.65

Les premières transitions pour le composé **M-6a** sont à partir de la liaison $\pi(2)$ C12-C13 vers $\pi^*(1)$ C21-H34 dont l'énergie de transition est égale à 47198.98 Kcal/mol

Tableau III.25 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé **M-6b**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi^*(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C18-C19	240.93
$\pi^*(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C22-C23	157.74
$\pi^*(2)$ C12-C13	$\pi^*(2)$ C16-N17	145.95
$\pi(2)$ C22-C23	$\pi^*(2)$ N20-C21	25.94
$\pi(2)$ N20-C21	$\pi^*(2)$ C18-C19	24.74
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C11-C15	24.66
$\sigma(2)$ S3	$\pi^*(2)$ C1-C2	21.94
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C12-C13	21.19
$\sigma(2)$ S5	$\pi^*(2)$ C1-C2	20.55
$\sigma(2)$ S10	$\pi^*(2)$ C8-C9	20.16

Les premières transitions pour le composé **M-6b** sont à partir de la liaison $\pi^*(2)$ N20-C21 vers $\pi^*(2)$ C18-C19 dont l'énergie de transition est égale à 240.93 Kcal/mol.

Tableau III.26 : Analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock sur l'NBO du composé **M-6c**

Donneur (i)	Accepteur (j)	E(2) Kcal/mol
$\pi^*(2)$ C20-N21	$\pi^*(2)$ C22-C23	137.45
$\pi(2)$ C18-C19	$\pi^*(2)$ C20-N21	29.14
$\pi(2)$ C20-N21	$\pi^*(2)$ C22-C23	26.38
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C11-C15	24.73
$\pi(2)$ C22-C23	$\pi^*(2)$ C18-C19	23.48
$\sigma(2)$ S3	$\pi^*(2)$ C1-C2	21.86
$\pi(2)$ C12-C13	$\pi(2)$ C16-N17	20.97
$\sigma(2)$ S14	$\pi^*(2)$ C12-C13	20.75
$\sigma(2)$ S10	$\pi^*(2)$ C8-C9	20.55
$\sigma(2)$ S5	$\pi^*(2)$ C1-C2	20.53

Les premières transitions pour le composé **M-6C** sont à partir de la liaison $\pi^*(2)$ C20-N21 vers $\pi^*(2)$ C22-C23 dont l'énergie de transition est égale à 137.45 Kcal/mol.

III.5.7- Optique non linéaire (NLO):

Les effets optiques non linéaires résultent des interactions entre des champs électromagnétiques dans divers milieux, conduisant à la génération de nouveaux champs dont la fréquence, la phase, l'amplitude ou d'autres caractéristiques de propagation diffèrent de celles des champs incidents.

L'approche computationnelle constitue une méthode à la fois économique et performante pour la conception de molécules, car elle permet d'évaluer leur potentiel et d'en déduire les propriétés optiques non linéaires (NLO). Dans ce cadre, la première hyperpolarisabilité statique (β_{tot}) ainsi que les grandeurs associées (μ_{tot} , α et $\Delta\alpha$) ont été calculées pour les deux composés (initial et final) à l'aide de la méthode DFT, au niveau de la base 6-31G(d,p), selon l'approche des champs finis. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Ces études s'inscrivent dans un domaine de recherche de pointe, en raison de leur importance dans le développement d'applications telles que le décalage de fréquence, la modulation optique, la commutation et la logique optiques, ainsi que la mémoire optique autant de fonctions clés pour les technologies émergentes dans les domaines des télécommunications, du traitement du signal et des interconnexions optiques [180].

L'hyperpolarisabilité est fortement dépendante du jeu de bases et du niveau théorique employés [181], la corrélation électronique pouvant modifier sa valeur.

Pour le calcul du moment dipolaire et des composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité d'un système donné, le choix du système de coordonnées cartésiennes $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ est effectué de façon à ce que l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule.

La polarisabilité d'un système moléculaire est dite isotrope lorsque les composantes principales sont égales ($\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$). Dans ce cas, la polarisation (P) et le champ électrique (E) ont la même direction, et la polarisabilité se réduit alors à une simple grandeur scalaire. En revanche, lorsque $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$, la polarisation n'est plus alignée avec le champ appliqué.

L'hyperpolarisabilité de premier ordre est représentée par un tenseur d'ordre trois, pouvant être exprimé sous la forme d'une matrice $3 \times 3 \times 3$, soit 27 composantes. En vertu de la symétrie de Kleinman [179], ce nombre peut être réduit à 10 composantes indépendantes.

$$E = E^{\circ} - \mu_i F_i - \frac{1}{2\alpha_i} F_i F_j - \frac{1}{\beta_i} F_i F_j F_k e^{-t_i}$$

Où E_0 représente l'énergie des molécules non perturbées. F_i désigne le champ appliqué, tandis que μ_i , α_{ij} , β_{ijk} et γ_{ijkl} correspondent respectivement aux composantes du moment dipolaire, de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités d'ordre supérieur.

Le moment dipolaire statique total (μ_{tot}), la polarisabilité moyenne (α), l'anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$) ainsi que la première hyperpolarisabilité moyenne (β_{tot}) peuvent être déterminés à partir des composantes x , y et z en utilisant les équations suivantes [181] :

$$\mu_{t_i} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (35)$$

$$\alpha = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) / 3 \quad (36)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2} \left[(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2 + 6\alpha_x^2 + 6\alpha_y^2 + 6\alpha_z^2 \right]^{1/2}$$

$$\beta_{t_i} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (38)$$

$$\beta_x = \beta_x + \beta_x + \beta_x \quad (39)$$

$$\beta_x = \beta_y + \beta_x + \beta_y \quad (40)$$

$$\beta_x = \beta_z + \beta_x + \beta_y \quad (41)$$

- Résultat et discussion :

Étant donné que la valeur des polarisations α et l'hyperpolarisation de la sortie gaussienne sont rapportés dans des unités de masse atomique (a.u), les valeurs calculées ont été converties en unités électrostatiques (esu) (α : 1.a.u = 0.1482×10^{-24} esu ; β : 1.a.u = 8.6393×10^{-33} esu). Les résultats du moment dipolaire électronique μ (D), polarisation $\Delta\alpha$ et hyperpolarizabilité du premier ordre β sont listés dans le tableau en dessous. L'urée est la molécule prototypique utilisée pour enquêter sur les propriétés NLO du composé. Pour cette raison, l'urée est souvent utilisée comme valeur seuil à des fins comparatives

Les résultats du moment dipolaire électronique $\mu(D)$, polarisation $\Delta\alpha$ et hyperpolarizabilité de premier ordre β sont listés dans le tableau en dessous.

Tableau III.27 : Les moments dipolaires μ (D), la polarisation α . la polarisation moyenne α (esu), l'anisotropie de la polarisation $\Delta\alpha$ (esu) et la première hyperpolarisation β (esu)

Paramètres	M-4a	M-5a	M-6a
β xxx	463.928610	-47.413299	-2056.266414
B yyy	2704.046908	2106.582282	102.286305
B zzz	-96.550495	-157.784647	-201.733619
B xyy	616.569386	139.805713	-234.665693
B xxy	-413.373484	-103.271492	-20.749276
B xxz	14.637388	-9.792852	-28.293435
B xzz	1124.452746	745.457143	97.359797
B yzz	-54.408440	-57.282066	-254.586977
B yyz	-112.475074	6.278936	-93.557062
B xyz	45.266466	-66.994020	10.956667
B_{tot} (esu) $\times 10^{-33}$	29088.6561	19227.8578	19273.4093
μ x	0.3789	-0.3255	-5.0734
μ y	0.0986	0.0536	1.6749
μ z	0.7550	1.0986	1.9116
μ tot (D)	0.8505	1.1470	5.6744
α xx	51.1929	53.1973	108.3298
α yy	17.8320	17.6727	10.0306
α zz	84.6595	90.8916	57.3687
α xy	-2.5624	10.3598	-2.0899
α xz	-7.8926	9.1722	9.7999
α yz	24.6102	34.9772	43.1300
α (esu) $\times 10^{-24}$	51.2281	53.9205	58.5764
$\Delta\alpha$ (esu) $\times 10^{-24}$	57.8744	63.4187	85.1489

Conclusion

Tous les dérivés de TTF-TP pyridine sont obtenus par la méthode de couplage de Stille avec de bons rendements.

L'étude électrochimique de ces dérivés montre deux vagues d'oxydation réversible attendus (figure III.1) avec des valeurs comparables à celles de bis-éthylènedithiotétrathiafulvalène (BEDT-TTF) utilisé comme une référence qui est à l'origine de nombreux supraconducteurs.

Le comportement électronique des donneurs synthétisés montrent dans l'ensemble un caractère électro donneur suffisamment proche de celui du triméthyl-TTF. Cela devrait permettre, grâce à ces nouvelles molécules, la création de sels d'ions radicaux et de complexes de transfert de charge présentant une conductivité électrique élevée.

L'énergie des orbitales frontalières des différents produits 4a-c – 6a-c a été déterminée en employant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les niveaux d'énergie de l'HOMO révèlent que les composés 5a-c sont les molécules les plus efficaces en tant que donneurs pour l'élaboration de complexes de transfert de charge TTF-TCNQ.

Le potentiel électrostatique est représenté en graphique 3D. Les régions négatives se concentrent principalement autour des atomes de de l'azote, tandis que les régions de potentiel positif maximal sont localisées sur les atomes d'hydrogène des groupes méthyles.

Les fonctions de Fukui condensées f^+ , f^- et f^0 ont été calculées pour les atomes des molécules M4a–M6c en utilisant la méthode DFT, avec le fonctionnel B3LYP et la base 6-31G (d,p). Les résultats de ces calculs montrent que l'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

L'analyse NBO, les interactions donneur– accepteur sont prises en considération en examinant les interactions possibles entre les NBOs occupés type de Lewis et les NBOs inoccupés (non-Lewis) et l'estimation de leurs énergies par la théorie de la perturbation de deuxième ordre. Cette analyse fournit une évaluation des énergies de ces effets de délocalisation et d'hyper conjugaison. Nous avons identifiés les différentes transitions des composés M4a-M6c avec leur énergie.

L'étude de l'optique non linéaire (NLO) montre que la valeur du moment dipolaire des composés 4a, 5a et 6a est égale respectivement à 0.8505D, 1.1470D et 5.6744D ce qui montre que la valeur du composé 6a est proche de l'urée ($\mu = 1.3732$ D) ce qui explique que ce composé est le plus probablement biologiquement actif.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La phase initiale de ces travaux visait la conception de biodonneurs innovants par fonctionnalisation covalente du tétrathiafulvalène (TTF) un donneur d'électron remarquable-avec des entités bioactives. Cependant, la voie de synthèse envisagée n'a pas permis de réaliser ce couplage de manière efficace. Face à cette limitation, nos recherches se sont réorientées vers le développement de matériaux organiques conducteurs de dimension étendue. L'objectif central de cette nouvelle voie était d'élargir la dimension des matériaux organiques conducteurs afin de solidifier leur état métallique et d'optimiser leurs performances en matière d'électricité. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi un ensemble de molécules cibles.

Les dérivés de tetrathiafulvalène thiophène-pyridine **4a-c** – **6a-c** (ligands aromatiques hétérocycliques). La sélection de ces molécules cibles a été faite sur la base d'une revue de littérature mettant en lumière les propriétés structurales et électrochimiques qui peuvent favoriser la création de matériaux organiques possédant des caractéristiques électriques. Sur le plan de la synthèse, nous avons opté pour une méthode basée sur la réaction de Stille entre des trialkylstannyltétrathiafulvalènes et le 4-bromo-2-thiophène carboxaldéhyde en présence d'un catalyseur à base de palladium.

Les analyses électrochimiques par voltammétrie cyclique et vague carrée démontrent, pour chacune de ces nouvelles molécules, la présence de propriétés électrochimiques favorables à la formation de complexes de transfert de charge.

Ces complexes de transfert de charge ont été préparés par association des précurseurs TTF avec le TCNQ, à partir des molécules cibles synthétisées. Les mesures de conductivité électrique à température ambiante pour tous les matériaux obtenus ont été réalisées sur de la poudre compactée. Les résultats indiquent que tous les matériaux synthétisés peuvent être classés dans la catégorie des semi-conducteurs.

Toutes les structures des molécules synthétisées au cours de ce travail ont été élucidées et confirmées par les méthodes spectroscopiques usuelles.

Les résultats de la géométrie moléculaire ont révélé que la présence d'un groupement à effet mésomère attracteur conduit à des grands angles dièdres (angle de torsion). Les potentiels électrostatiques moléculaires montrent que les régions du potentiel négatives sont

situées autour des groupements électroattracteurs et le noyau TTF, tandis que les régions du potentiel positives se trouvent sur les atomes d'hydrogène.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières a dévoilé que les orbitales HOMO et LUMO sont situés autour du TTF, alors que les orbitales HOMO⁻¹ et LUMO⁺¹ couvrent toute la molécule. La répartition des orbitales frontières a mis en évidence la délocalisation des électrons π dans le système conjugué des molécules. Les résultats des descripteurs de la réactivité globale ainsi que les niveaux énergétiques d'HOMO indiquent que les composés 5a-c se révèlent être les meilleurs donneurs pour la formation de complexes de transfert de charge TTF-TCNQ.

La réactivité chimique des composés M4a-M6c a été effectuée via l'étude de la géométrie et les différentes propriétés structurales et électronique telles que : le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), les orbitales moléculaires frontières (FMO), les descripteurs de la réactivité globale et locale, l'analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO) et l'effet de l'optique non linéaire (ONL) en utilisant les méthodes de calcul DFT/B3LYP avec la bases 6-31G (d, p) .

Le potentiel électrostatique est représenté en graphique 3D. Les régions négatives se concentrent principalement autour des atomes de de l'azote, tandis que les régions de potentiel positif maximal sont localisées sur les atomes d'hydrogène des groupes méthyles.

Les fonctions de Fukui condensées f^+ , f^- et f^0 ont été calculées pour les atomes des molécules M4a-M6c en utilisant la méthode DFT, avec le fonctionnel B3LYP et la base 6-31G (d,p). Les résultats de ces calculs montrent que l'attaque nucléophile s'effectue préférentiellement sur l'atome S10, l'attaque électrophile sur l'atome C16.

L'analyse NBO a montré que les interactions entre les orbitales donneur/accepteur, tous les dérivés **4a-c** – **6a-c** sont réciproques ce qui traduit une grande stabilisation de ces molécules.

Les résultats de l'effet de l'optique non linéaire ont montré que le composé **6a** a une valeur supérieure que celle de l'urée, ceci signifie qu'il a un effet non négligeable dans l'ONL, contrairement aux composés **4a** et **5a** qui a des valeurs très faibles par rapport à l'urée et par conséquent, n'ont pas un effet dans l'ONL.

PERSPECTIVES

- Exploitation des informations structurales et électroniques (sites de Fukui, MEP, NBO) pour concevoir de nouvelles générations de matériaux
- Modulation des groupements fonctionnels pour améliorer simultanément la conductivité et les propriétés optiques
- Développement de composants électroniques organiques (transistors, cellules photovoltaïques)

PARTIE
EXPERIMENTALE

IV.1- Indications générales :

➤ IV.1.1- Résonance magnétique nucléaire :

- Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil de RMN 400 WP (Bruker BioSpin GmbH, Silberstreifen 4, 76287 Rheinstetten, Allemagne).

Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés :

s : singulet, d: doublet, t: triplet, q: quintuplet, m: multiplet, dd: doublet dédoublé, td: triplet dédoublé. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz.

➤ Spectrométrie de masse

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

➤ Chromatographies

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

➤ Points de fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-510.

➤ Analyse élémentaire

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

➤ Voltamétrie cyclique et vague carrée

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant sur un potentiostat / galvanostat PAR-273 (Alltest Instruments, Inc. 500 Central Ave. Farmingdale, NJ, USA).. Les potentiels d'oxydation sont exprimés en mV.

➤ Les calculs théoriques

Ont été effectués avec le package de programme Spartan et Gaussian 09. Tous les solvants ont été séchés par des procédés classiques et les réactifs commerciaux utilisés sans purification. Toutes les réactions ont été effectuées sous une atmosphère inerte d'azote.

➤ **Obtention des solvants anhydres**

THF : distillation sur Na / benzophénone

CH₂Cl₂ : distillation sur P₂O₅

Acétonitrile : distillation sur P₂O₅

DMF : distillation sur CaH₂

Toluène : distillation sur Na / benzophénone

EtOH : séchage sur CaCl₂ et distillation sur Mg

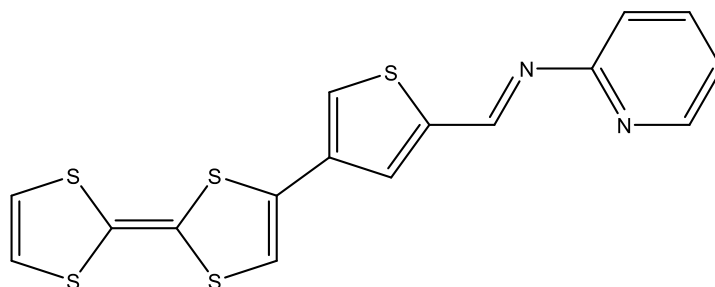
IV.2- Partie Synthèse :

IV.2.1- Préparation des composés 4a-c – 6a-c.

Procédure générale :

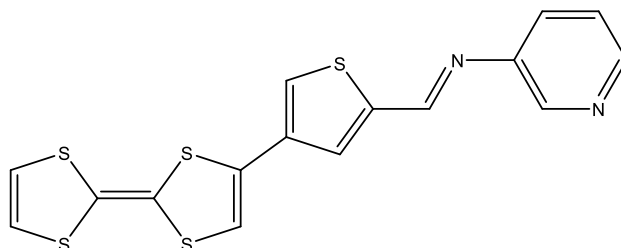
Le TTF-thiophenecarboxaldehyde et un équivalent de l'amine aromatique ont été dissous dans du dichlorométhane anhydre, puis des tamis moléculaires (4Å) ont été ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 h sous azote. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (CH₂Cl₂ / CH₃OH).

1-TTF-thiophene-π-ortopyridyl 4a:



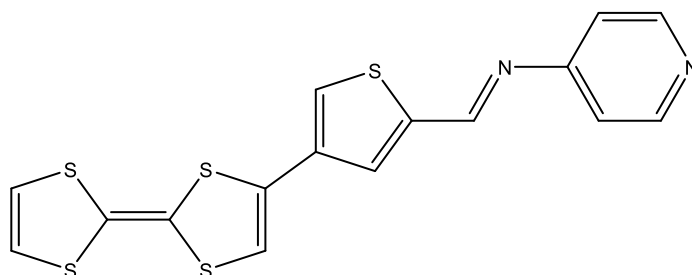
R_f = 0.79 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN¹H (CDCl₃) δ ppm: 6.58(S, 2H, HTTF); 7.24(S, 1H, HTTF); 7.35(m, 2H, Hpy); 7.49(S, 1H, Hthio); 7.60(S, 1H, Hthio); 7.92(t, 1H, Hpy); 8.51(d, 1H, Hpy); 9.13(S, 1H, CH=N); SM (FAB⁺) = 390 (M⁺); AE : calculé : C, 49.20; H, 2.58; S, 41.05; trouvé: C, 49.19; H, 2.45; S, 41.29.

2-TTF-thiophene- π -metapyridyl 4b:



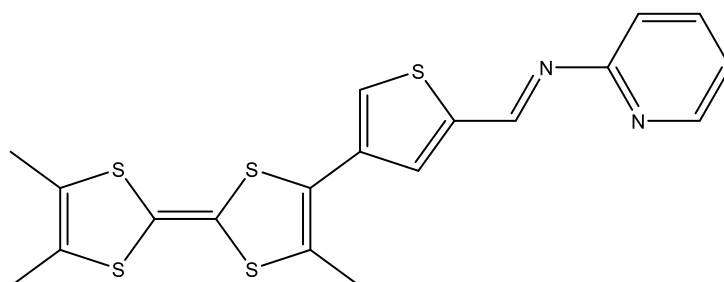
Rf = 0.76 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 6.56(S, 2H, HTTF); 7.37(m, 1H, Hpy); 7.43(S, 1H, HTTF); 7.54(S, 1H, Hthio); 7.66(S, 1H, Hthio); 7.71(m, 1H, Hpy); 8.41(m, 2H, Hpy); 8.66(S, 1H, CH=N); SM (FAB+) = 390 (M⁺); AE : calculé : C, 49.20; H, 2.58; S, 41.05; found: C, 48.90; H, 2.43; S, 41.28.

3-TTF-thiophene- π -parapyridyl 4c:



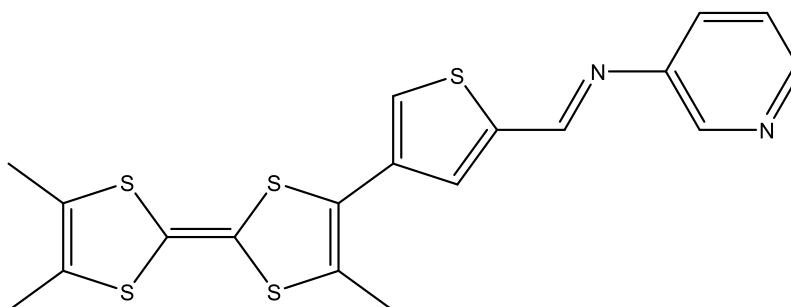
Rf = 0.74 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 6.57(S, 2H, HTTF); 7.15(d, 2H, Hpy); 7.49(S, 1H, HTTF); 7.57(S, 1H, Hthio); 7.68(S, 1H, Hthio); 8.53(d, 2H, Hpy); 8.59(S, 1H, CH=N); SM (FAB+) = 390 (M⁺); AE : calculé : C, 49.20; H, 2.58; S, 41.05; found: C, 49.15; H, 2.45; S, 41.36.

4- TriméthylTTF-thiophene- π -ortopyridyl 5a:



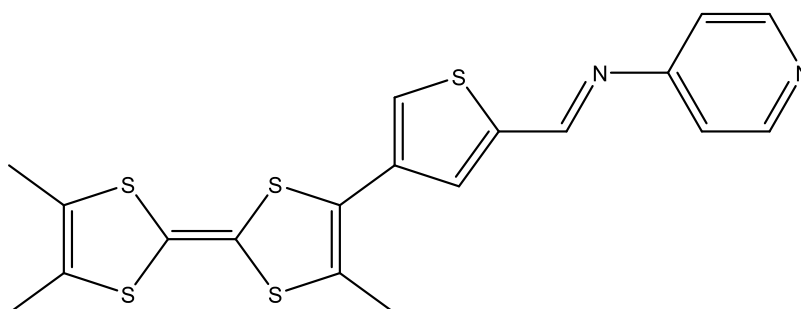
R_f = 0.83 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 1.97(S, 6H, HTTF); 2.21(S, 3H, HTTF); 7.31(m, 2H, Hpy); 7.44(S, 1H, Hthio); 7.57(S, 1H, Hthio); 7.89(t, 1H, Hpy); 8.47(d, 1H, Hpy); 9.06(S, 1H, CH=N); SM (FAB+) = 432 (M+); AE : calculé : C, 52.74; H, 3.73; S, 37.06; found: C, 52.51; H, 3.62; S, 37.23.

5- Triméthyl TTF-thiophene-π-metapyridyl 5b:



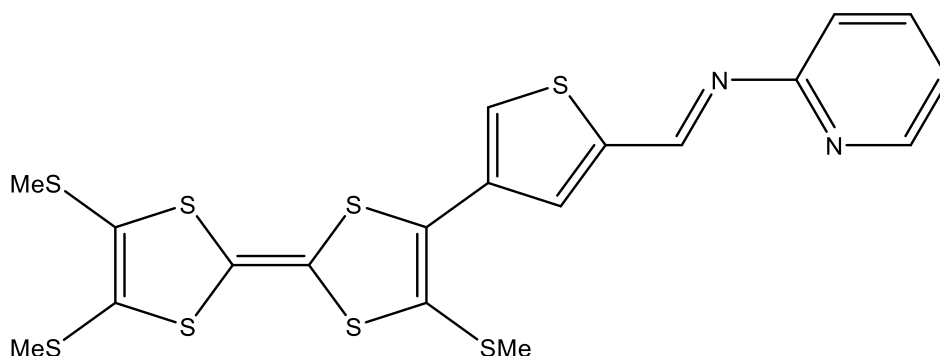
R_f = 0.80 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 1.95(S, 6H, HTTF); 2.26(S, 3H, HTTF); 7.34(m, 1H, Hpy); 7.51(S, 1H, Hthio); 7.64(S, 1H, Hthio); 7.68(m, 1H, Hpy); 8.39(m, 2H, Hpy); 8.63(S, 1H, CH=N); SM (FAB+) = 432 (M+); AE : calculé : C, 52.74; H, 3.73; S, 37.06; found: C, 52.61; H, 3.57; S, 37.31.

6- TriméthylTTF-thiophene-π-parapyridyl 5c:



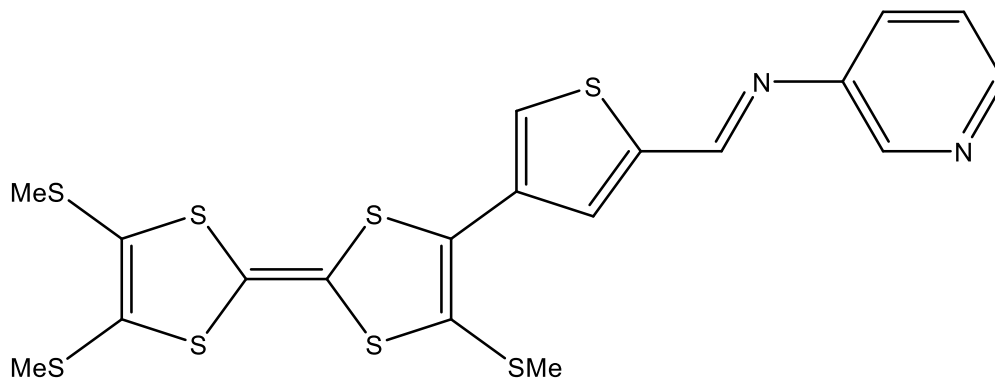
R_f = 0.78 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 1.96(S, 6H, HTTF); 2.34(S, 3H, HTTF); 7.11(d, 2H, Hpy); 7.54(S, 1H, Hthio); 7.63(S, 1H, Hthio); 8.49(d, 2H, Hpy); 8.56(S, 1H, CH=N); SM (FAB+) = 432 (M+); AE : calculé : C, 52.74; H, 3.73; S, 37.06; found: C, 52.65; H, 3.52; S, 37.37.

7- TriméthylthioTTF-thiophene- π -ortopyridyl 6a:



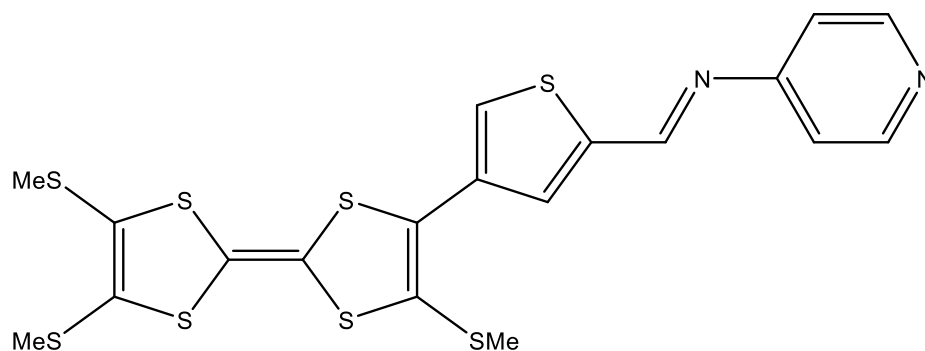
Rf = 0.87 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 2.43(S, 6H, HTTF); 2.48(S, 3H, HTTF); 7.28(m, 2H, Hpy); 7.39(S, 1H, Hthio); 7.54(S, 1H, Hthio); 7.85(t, 1H, Hpy); 8.42(d, 1H, Hpy); 8.94(S, 1H, CH=N); SM (FAB⁺) = 528 (M⁺); AE : calculé : C, 43.15; H, 3.05; S, 48.50; found: C, 43.01; H, 2.92; S, 48.69.

8- TriméthylthioTTF-thiophene- π -metapyridyl 6b:



Rf = 0.85 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN1H (CDCl₃) δ ppm: 2.41(S, 6H, HTTF); 2.56(S, 3H, HTTF); 7.31(m, 1H, Hpy); 7.47(S, 1H, Hthio); 7.58(S, 1H, Hthio); 7.64(m, 1H, Hpy); 8.36(m, 2H, Hpy); 8.57(S, 1H, CH=N); SM (FAB⁺) = 528 (M⁺); AE : calculé : C, 43.15; H, 3.05; S, 48.50; found: C, 42.92; H, 2.94; S, 48.71.

9- TriméthylthioTTF-thiophene- π -parapyridyl 6c:



R_f = 0.84 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); RMN¹H (CDCl₃) δ ppm: 2.40(S, 6H, HTTF); 2.58(S, 3H, HTTF); 7.08(d, 2H, Hpy); 7.49(S, 1H, Hthio); 7.59(S, 1H, Hthio); 8.47(d, 2H, Hpy); 8.52(S, 1H, CH=N); SM (FAB⁺) = 528 (M⁺); AE : calculé : C, 43.15; H, 3.05; S, 48.50; found: C, 43.09; H, 2.93; S, 48.83.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Qin .X-L.Li, J, Xing. L-B, Construction of supramolecular hyperbranched polymers based on a tetrathiafulvalene derivative: Self-assembly and charge transfer interaction with TCNQ, *Tetrahedron Letters*, **2021**.
- [2] Jie .Wang, Shangxi .Z, Lei .L, Construction of Spiro Systems from Tetrathiafulvalene Derivatives by a Pinacol-Like Rearrangement, *European Journal of Organic Chemistry*, **2025**
- [3] Jeppesen. J, Becher. O, Pyrrolo. J, Tetrathiafulvalenes and Their Applications in Molecular and Supramolecular Chemistry”. *Eur. J. Org. Chem*, **2003**, 3245-3266.
- [4] Xiong. W, Shen. S, Xiao. X, Progressive framework designing and photocurrent responsive tuning based on tetra(4-pyridyl)-tetrathiafulvalene ligand, *Journal of Solid State Chemistry*, **2022**.
- [5] Nielsen. M, Lomholt.B, Becher.C.J, Tetrathiafulvalenes as Building Blocks in Supramolecular Chemistry II. *Chem. Soc. Rev.* V 29, **2000**, 153-164
- [6] Segura. J. L, Martín.N, New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry. *Angew.Chem. Int. Ed.* 40, **2001**, 1372-1409.
- [7] Bryce. M. R, Functionalised Tetrathiafulvalenes: New Applications as Versatile π -electron Systems in Materials Chemistry. *J. Mater. Chem.* V10, **2000**, 589-598.
- [8] Misaki. T, Yoshimura. A, Fujiwara. H, Synthesis, structures, Electrochemical and Optical Properties of vinyl-Extended Derivatives Functionalized with Two 2,6-Dicyano- λ 5-Phosphonine Units, *European Journal of Organic Chemistry*, **2024**.
- [9] Lougdali. M, Zazoui. M, Abboud.Y,EL Bouari.A, Zawadzka.A, Płóciennik.P, Strzelecki.J, Strzałkowski. K, MigalskaZalas. A, Waszkowska. K, Sahraoui. B, El kouari.Y, (2022). Linear and nonlinear optical properties of Manganese bis-(8- hydroxyquinoline) thin films for optoelectronic devices: experimental and computational studies, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1249, **2022**, 131558
- [10] Daho.N, Benhalima.N, Khelfaoui.F, Sadouki.O, Elkeurti.M, Akil.Z, (2021). Theoretical investigation on tautomerism and NLO properties of salicylideneaniline derivatives, *Canadian Journal of Physics* *99*, Issue 12, **2024**, Pages 1095-1104
- [11] Debord.J, Introduction à la Modélisation Moléculaire, **2004**, 37-41.
- [12] Inokuchi. H, Akamatu, H. Electrical conductivity of organic semiconductors. *Solid State Physics*, *12*, **1961**, 93-148.
- [13] Wudl. F, Wobschall. D, Hufnagel. E. J, *Journal of the American Chemical Society*, V94 (2), **1972**, 671.

- [14] Rochaix.C, *Électrochimie : Thermodynamique et cinétique*. Éditions Nathan, **1996**.
- [15] Bouguessa, S. Synthèse de TTF et BI-TTF à ligands azotés, précurseurs potentiels de sels à propriétés électriques et magnétiques : Étude préliminaire des matériaux résultants, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, **2004**.
- [16] Miller. J. S, Epstein. A. J, Synthesis and properties of low-dimensional materials. *Annals of the New York Academy of Sciences*, V313 (1), **1978**, 25-36.
- [17] Le Gorrec. B, *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*. Édition Masson, **2005**.
- [18] Allen.J, Bard.L, Faulkner.R, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, Second Edition; USA, **2000**, Page 245
- [19] Hubert H. Girault, (2001). *Electrochimie physique et analytique*, Presse polytechniques Universitaires Romandes CH-1015 Lausanne, **2001**.
- [20] Leconte. M, (2020). *Méthodes d'analyses non stationnaires*, ENSA de Lyon.
- [21] Khodorkovsky.V, Neilands.O, Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et des dérivés ; *J. Mol. Electron.*, **1989**, 5, 33.
- [22] J.E. B. Rindles, *Trans. Faraday.Soc*; 44. **1948**.327.
- [23] A. Sevic et coll.CZ, *Chem.Com*, 13. **1948**.349.
- [24] P. Delahey, *J. Am.Chem.Soc*, 75 **1953** 311.
- [25] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford University Press, **1989**.
- [26] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 498.
- [27] T. Mineva, T. Heine, *J. Phys. Chem. A*. 108. **2004** .11086J
- [28] J. Melin, F. Aparicio, V. Subramanian, M. Galvan, P.K. Chattaraj, *J. Phys.Chem. A*. 108 **2004**. 2487.
- [29] T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch, D.O. Cowan, J.P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, **1973**, 471.
- [30] L.Kaboub, Nouveaux donneurs π de type tétrathiafulvalène TTF et bi-TTF fonctionnalisés et dissymétriquement substitués : synthèse, étude électrochimique et élaboration de matériaux organiques, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, **2008**, p 16
- [31] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1980**, t290, B-27.
- [32] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Letts.*, **1980**, 41, L95.

- [33] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.
- [34] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *Phys. Rev. Letts.*, **1983**, 50, 270.
- [35] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. Synthesis, superconductivity, X-ray structure and electronic band structure of λ -(BETS)₂GaCl₄, *physica C: supraconductivity*, volume 219, **1994**.
- [36] J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M. H. Whangbo, From semiconductor-semiconductor transition (42 K) to the highest-T_c organic superconductor, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (T_c = 12.5 K), *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3272.
- [37] M.L.Doublet, N.Gallego-Planas, P.H.T.Philipsen, R.Brec and S.Jobic, Density functional theory analysis of the local chemical bonds in the periodic tantalum dichalcogenides *J.Chem.Phys.* **1998**,108,649.
- [38] A.K.Gouasmia, J.M.Fabre, L.Boudiba, L.Kaboub and C.Carcel, *Synthetic Metals*,**2001**, 120,809.
- [39] R.Andreu; J.Garín; C.López; J.Orduna; E.Levillain, E. Aza ; Analogues of Extended Tetrathiafulvalenes, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45(44), 8211-8214.
- [40] M.R.Bryce, Tetrathiafulvalenes as π -Electron Donors for Intermolecular Charge-Transfer Materials ». *J. Adv. Mater.* **1999**, 11(1), 11-23.
- [41] J. M. Fabre, *Actualité chimique*, octobre **2000**, 4-13.
- [42] Golhen.S, Cador.O, Ouahab.L, “Electroactive Paramagnetic Complexes as Molecular Bricks for π -d Conducting Magnets”, *Topics in Organomet. Chem.* **2009**, 27, 55,
- [43]Ray, L; Shatruk, M. *Dalton Trans.* **2010**, 11105,
- [44]Liu.W, Xiong.J, Wang.Y, Zhou, X.-H., Wang, R., Zuo, J.-L.,You, X. Z. Synthesis, Structures, and Properties of Tricarbonyl (Chloro) Rhenium (I) Complexes with Redox-Active Tetrathiafulvalene–Pyrazole Ligands, *Organometallics*, **2009**, 28, 755.
- [45]Abe, M; Inatomi, A.; Hisaeda, Y. *Dalton Trans.* 2011, 40, 2289.
- [46] H.Tebbi, Etude théorique de la réactivité chimique des composés hétérocyclique, thèse de doctorat 3eme cycle, université Mohamed Cherif Messaadia SoukAhras, **2020**, p37
- [47] E.M. Engler, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7376.
- [48] K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.

- [49] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, Superconductivity in a New Family of Organic Conductors., Phys. Rev. Lett., **1983**, 50, 270.
- [50] A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, Inorg. Chem., **1990**, 29, 2555.
- [51] Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, Chem. Lett., **1987**, 931.
- [52] A. Kobayashi, H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, R.A. Clark, A.E. Underhill, Chem. Lett., **1991**, 2163.
- [53] C. Carcel, « Synthèse d'oligoTTF à lien structurale, fonctionnalisé et conjugué caractérisation électrochimique et formation de matériaux » Thèse de doctorat, Université Montpellier II, **2004**, p11
- [54] F. Garnier, Les Polymères Conducteurs, La Recherche, **1987**, 28, 513.
- [55] M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, « Polysulfur nitride - a metallic, superconducting polymer », **1979**, 79, 3.
- [56] H. Charles. Pennington et Victor A. Stenger., Rev. Mod. Phys., Vol. 68, No. 3, July **1996**
- [57] A. Zitouni, Synthèse et caractérisation des composés hétérocycliques à propriétés spécifiques, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine I, **2018**, p4
- [58] M. Segure, L. Sanchez, J.D. Mendoza, M. Nazario, D.M. Guldi, « Hydrogen bonding interfaces in fullerene-TTF ensembles », *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 49, 15093–15100
- [59] H.S. Nalwa, « Electrically conducting organometallic polymers », *Applied organometallic Chem*, **1990**, 4, 91
- [60] A. Aviram, M. Ratner, “Molecular rectifiers » , Chem. Phys. Lett., **1974**, 29, 277.
- [49] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E.C. Smalley, Buckminsterfullerene, Nature 318, **1985**, 162-3.
- [61] P. Holsten, C. Roman, T. Harper, « Fullerènes » Cientifica LTD. **2003**, 6, 12.
- [62] C. Galaine, Préparation des TTFs vanillés, thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier II, Sciences et techniques du Languedoc, **1982**.
- [63] J.M. Fabre, *J. Solid. State Chem.*, **2002**, 168, 363-383
- [53] Gouasmia.A, Thèse de doctorat d'état de l'université de Montpellier II, **1988**.
- [64] D. O. Cown, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. New*, **1986**, 64, 28.
- [65] B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. H. Torrance, B. D. Silverman, B. Wolber, *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6631

- [66] E.M. Engler, V.V. Patel, J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 7376.
- [67] R. C. Wheland, J. Amer. Chem. Soc., **1976**, 3926.
- [68] J. H. Perlstein, Angew. Chem., Int. Ed., **1977**, 16, 519.
- [69] R. E. Peierls, Quantum theory of solid, Oxford University Press, London, **1955**, 108.
- [70] N. Benbellat, Nouveaux ligands pyridines dérivés de tétrathiafulvalène : Synthèse, étude électrochimique et élaboration de matériaux hybrides, thèse de doctorat en sciences, Université de Mentouri-Constantine, **2008**, p
- [71] J. M. Williams, K. Carneiro, Adv. In Inorg. Chem. And Radiochem., **1985**, 29, 249.
- [72] C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J. M. Fabre, J. Phys, **1982**, 43, 1059.
- [73] K. Kikichi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, J. Phys, Soc. Jpn., **1987**, 56, 4241
- [74] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics, Chemical Reviews, (**2004**) 104, 4891- 4945.
- [75] 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.
- [76] Schukat, G.; Fanghänel, E. Synthesis, Reactions, and Selected Physico-Chemical Properties of 1,3-and 1,2-Tetrachalcogenafulvalenes. Sulfur reports. **1996**, 18(1), 1-278
- [77] D. Liotta. Advances in Molecular Modeling, Ed, JAI Press, 1, **1988**
Hu C., Chong D. P, Encyclopedia of computational chemistry, on Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, **1998**.
- [78] H.S. De, S. Krishnamurty, S. Pal, A Methanol-Tolerant Carbon-Supported Pt–Au Alloy Cathode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells and Its Evaluation by DFT J. Phys. Chem. C. 113. **2009**.7101.
- [79] A.Zitouni, « synthèse et caractérisation des composés hétérocycliques à propriétés spécifiques » Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine I, **2018**, p 4
- [80] O.Abdelmalek, Etude structurale et électronique par modélisation moléculaire des nouveaux matériaux organiques à base de TTF, thèse de doctorat université de Batna, **2007**, p19
- [81] H.Tebbi ;« Etude théorique de la réactivité chimique des composés hétérocyclique » ; thèse de doctorat 3eme cycle, université Mohamed Cherif Messaadia SoukAhras, **2020**, p37
- [82] J Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, **2004**, 37- 41.
- [83] L.De Broglie, « Waves and quanta », Nature.com, **1923**

- [84]. H. Dugas, « Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques », Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie ,quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, **1996**.
- [85]. Donald B. Boyd. K. B. Lipkowitz, Molecular Mechanics. "The Method and its Underlying Philosophy" . J. Chem. Educ, **1982**, 59,269.
- [86] E. Schrödinger, " The Schrödinger atom", Ann.Phys. Leipzig, **1926**, 79, 361, 489, 734.
- [87] J.Bartol, P. Comba, M.Melter, M.Zimmer, "Conformational Searching of Transition Metal Compounds". J. Comput. Chem. **1999**, 20, 14, 1549-1558.
- [88] Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. **1927**, 84, 45
- [89] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc 24, 89, **1928**
- [90] J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, 1989.
- [91] Derety, E. Computational Support for The double Activation mechanism of Macrolide Ring Closure. J. Mol. Struct.(Theochem). **1999**, 459, 273-286.
- [92] Belaidi, S. Nouvelle Approche de la Stéréosélectivité dans les Macrolides Antibiotiques Dissymétriques par la Modélisation Moléculaire. Thèse de Doctorat, Université de Batna, **2002**.
- [93] Liotta, D. Advances in Molecular Modeling, 1, JAI Press, Greenwich, 1988.
- [94] Tsai, CS. "An Introduction to Computational Biochemistry", Wiley-Liss, New York, **2003**.
- [95] Höltje, H. D.; Folkeis, G. Molecular Modeling: Basic Principles and Applications. VCH, New-York, **1997**.
- [96] Bartol, J.; Comba, P.; Melter, M.; Zimmer, M. Conformational Searching of Transition Metal Compounds. J. Comput. Chem. **1999**, 20(14), 1549-1558.
- [97] Boukebbous, K. Etude de Complexes Métalliques des Ligands Soufrés, Azotés et D'autres Molécules Halogénés. Thèse de Magister, Universite Mentouri Constantine, **2009**.
- [98] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. J.Am. Chem. Soc. **1992**, 114(25), 10024-10035.
- [99] Kollman, P. Theory of Complex Molecular Interactions: Computer Graphics, Distance Geometry, Molecular Mechanics, and Quantum Mechanics. Acc.Chem.Res. **1985**, 18(4), 105-111.
- [100] Allinger, N. L.; Li, F.; Yan, L.; Tai, J. C. Molecular Mechanics (MM3) Calculations on

Conjugated Hydrocarbons. *J. Am. chem. Soc.*, **1990**, 11(7), 868-895.

[101] Mierke, D. F.; Said-Nejad, O. E.; Schiller, P. W.; Goodman, M. Enkephalin Analogues Containing β -Naphthylalanine at the Fourth Position. *Biopolymers*. **1990**, 29(1), 179-196.

[102] Benyoub Fatima. Elaboration et Caractérisation d'un Réseau de Polymères à Base de Polystyrène de Différentes Architectures, thèse magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen UABT, **2009**.

[103] Dugas, H. Principes de Base en Modélisation Moléculaire, Aspects Théoriques et Pratiques, Chapitre 3, introduction aux méthodes de minimisation d'énergie, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, **1996**.

[104] Marle, C. M. De la Mécanique Classique à la Mécanique Quantique: Pourquoi et Comment Quantifier. Dans Feuilletages-Quantification Géométrique. Université Pierre et Marie Curie Paris, France, **2003**, 1-18.

[105] Ouahes, C. *Chimie Organique*, **2009**, 31.

[106] Heisenberg, W. *The Physical Principles of the Quantum Theory*. Courier Corporation, **1949**.

[107] Schrödinger, E. Quantisierung Als Eigenwertproblem. *Ann. Phys. Leipzig*. **1926**, 385(13), 437-490.

[108] Landis, P. S. The Chemistry of 1, 2-dithiole-3-thiones. *Chem. Rev.* **1965**, 65(2), 237-245.

[109] Pedersen, C. T. 1, 2-Dithiole-3-thiones and 1, 2-Dithiol-3-ones. *ADV. Heterocycl. Chem.* **1982**, 31, 63-113.

[110] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1989.

[111] Born M., Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389(20), 457-484.

[112] Chéron, N. Approche Théorique de la Réactivité des Isonitriles en Chimie Organique. Thèse de doctorat, **2011**.

[113] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and methods. *Proc. Cam. Phil. Soc.* **1928**, 24, 89-110.

[114] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part II. Some results and discussion. *Proc. Cam. Phil. Soc.* **1928**, 24, 111-132.

- [115] Hehre, W. J.; Lathan, W. A.; Ditchfield, R.; Newton, M. D.; Pople, J. A. Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 236, **1970**.
- [116] Fock V. Näherungsmethode Zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik.* **1930**, 61(1-2), 126-148.
- [117] Pauli, W. On the Connexion Between the Completion of Electron Groups in an Atom with the Complex Structure of Spectra. *Z. Physik.* **1925**, 31, 765.
- [118] Stewart, J. J. Semiempirical Molecular Orbital Methods. **1990**, 1, 45-81.
- [119] Mathis, H. Reconnaissance de Formes Moléculaires dans les Relations Structure-Activité. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1, **1992**.
- [120] Awasthi, S. S.; Kumar, T. G.; Manisha, P.; Preeti, Y.; Kumar, S. S. Development of Meloxicam Formulation Utilizing Ternary Complexation for Solubility Enhancement. *Pak. J. Pharm. Sci.* 2011, 24(4), 533–538.
- [121] Szejtli, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* **1998**, 98(5), 1743-1754.
- [122] Loftsson, T.; Brewster, M. E. Pharmaceutical Applications of Cycloextrins. 1. Drug Solubilization and Stabilization. *J. Pharm. Sci.* **1996**, 85(10), 1017-1025.
- [123] Pastarekova, S.; Parkkila, S.; Pastorek, J.; Supuran, C. T. Carbonic Anhydrases, Current State of the Art, Therapeutic Applications and Future Prospects. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* **2004**, 119(3), 199-229.
- [124] Supuran, C. T. Structure-Based Drug Discovery of Carbonic Anhydrase Inhibitors. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* **2012**, 27(6), 759-772.
- [125] Aggarwal, M.; Boone, C. D.; Kondeti, B.; McKenna, R. Structural Annotation of Human Carbonic Anhydrases. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* **2013**, 28(2), 267-277.
- [126] Hassan, M. I.; Shajee, B.; Waheed, A.; Ahmad, F.; Sly, W. S. Structure, Function and Applications of Carbonic Anhydrase Iso-Zymes. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21(6), 1570-1582.
- [127] Lock, F.; McDonald, P.; Lou, Y.; Serrano, I.; Chafe, S. Targeting Carbonic Anhydrase IX Depletes Breast Cancer Stem Cells within the Hypoxic Niche. *Oncogene.* **2013**, 32(44), 5210.
- [128] Durgun, M.; Turkmen, H.; Ceruso, M.; Supuran, C. T. Synthesis of Schiff Base Derivatives of 4-(2-aminoethyl)-benzenesulfon-amide with Inhibitory Activity Against Carbonic Anhydrase Iso-Forms I, II, IX and XII. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, 25(11), 2377-2381.

- [129] Krall, N.; Pretto, F.; Neri, D. A Bivalent Small Molecule-Drug Conjugate Directed Against Carbonic Anhydrase IX Can Elicit Complete Tumour Regression in Mice. *Chem. Sci.* **2014**, 5(9), 3640-3644.
- [130] Stiti, M.; Cecchi, A.; Rami, M.; Abdaoui, M.; Barragan-Montero, V. Carbonic Anhydrase Inhibitor Coated Gold Nanoparticles Selectively Inhibit the Tumor-Associated Isoform IX Over the Cytosolic Isozymes I and II. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(48), 16130-16131.
- [131] Maeda, H.; Onodera, T.; Nakayama, H. Inclusion Complex of a Lipoic Acid and Modified Cyclodextrins. *J. Incl. Phenom. Macro-cycl. Chem.* **2010**, 68(1-2), 201-206.
- [132] Dewar, M. J.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909.
- [133] Stewart, J. J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *J. Mol Model.* **2007**, 13(12), 1173-1213.
- [134] Floare, C. G.; Pirnau, A.; Bogdan, M. ¹H NMR Spectroscopic Characterization of Inclusion Complexes of Tolfenamic and Flufenamic Acids with β -cyclodextrin. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1044, 72-78.
- [135] Vavia, P. R.; Adhage, N. A. Freeze-Dried Inclusion Complexes of Tolfenamic Acid with β -cyclodextrins. *Pharm Dev Technol.* **2000**, 5(4), 571-574.
- [136] Burkert, U.; Allinger, N. *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177. American Chemical Society, Washington DC, **1982**.
- [137] Fermi, E. Statistical Method to Determine Some Properties of Atoms. *Rend. Accad. Lincei.* **1927**, 6(602-607), 5.
- [138] Dirac, P. A. M. Quantised Singularities in the Electromagnetic Field. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 133(821), 60-72.
- [139] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys Rev.* **1951**, 81(3), 385.
- [140] Hohenberg, P.; Kohn, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [141] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. i. Use of Gaussian Expansions of Slater-type Atomic Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51(6), 2657-2664.
- [142] Hohenberg, P.; Kohn, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.

- [143] Verma, P.; Perera, A.; Bartlett, R. J. Increasing the Applicability of DFT I: Non-Variational Correlation Corrections from Hartree–Fock DFT for Predicting Transition States. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 524, 10-15.
- [144] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems. *Phys. Rev.* **1981**, B23, 5048.
- [145] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [146] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Gaussview Version5, Semichem. Inc., Shawnee Missions KS, **2009**.
- [147] ChemDraw Ultra ver. 8.0.3, September 24, by CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, USA, **2003**.
- [148] Bing. H, Ruixiang. M, Zhou. M, High pressure investigations on TTF-TCNQ charge-transfer complexes, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular pectroscopy* **2022**
- [149] Bhupal. K, Wang. T, Wai-Lun. C, The thickness of the two-dimensional charge transfer state at the TTF-TCNQ interface, *Organic Electronics*, **2017**
- [150] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- [151] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(18), 3865.
- [152] Katan. C, First-Principles Study of the Structures and Vibrational Frequencies for Tetrathiafulvalene TTF and TTF-d 4 in Different Oxidation States. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103(10), 1407-1413.
- [153] Sergey Y.K, Electronic structures of transition metal sandwich complexes revisited by high-resolution laser spectroscopy coupled with DFT; *Mendelevov Communications Volume 34, Issue 3*, **2024**, Pages 307-315
- [154] Macrae. R.M, Free Radical Probes of Organic Conductor Constituents: Electronic Structures and Hyperfine Properties. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, 38(13), 33-42.
- [155] Adlin. D, Steffy. D, Arul. D, Balachandran. S, Theoretical investigations on structural, spectral, NBO, NLO and topology exploration (AIM, ELF, LOL, RDG) of piperazine-2,5-dione oxalic acid monohydrate, *Journal of Molecular Structure* 5 January **2024**
- [156] Nielsen. M.B, Becher. J, Two- and Three-Dimensional Tetrathia-fulvalene Macrocycles. *Liebigs Ann./Recueil.* **1997**, (11), 2177-2187.
- [157] Segura. J.L, Martin. N, New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(8), 1372-1409.

- [158] Patro. B, Merrett. M, Makin. S, Murphy. J, Parkes. K, Radical-Polar Crossover Reactions with a Water-Soluble Tetrathiafulvalene Derivative. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(3), 421-424.
- [159] Abbaz . T, Bendjeddou. A, Gouasmia. A, Bouchouk. D, Boualleg. C, Villemin. D, Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Cyclic Sulfamide Linked to Tetrathiafulvalene (TTF). *Lett. Org. Chem.* **2014**, 11(1), 59-63.
- [160]Irto.A, P.Cardiano, K.Chand, R.M.Cigala, F.Crea, C.DeStefano, L. Gano, G.Gattuso, S. Sammartano, M.A. Santos, New bis-(3-hydroxy-4-pyridinone)-NTA-derivative: Synthesis, binding ability towards Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} and biological assays, *Journal of Molecular Liquids Volume 272*, **2018**, Pages 609-624
- [161] Rabilloud, F. thèse de doctorat, Etude Théorique et Expérimentale des Agrégats de Bromure D'argent, université de Paul Sabatier Toulouse III, **2000**.
- [162] Van Faassen, M.; Burke, K.J. A New Challenge for Time-dependent Density Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 431(4-6), 410-414.
- [163] Zainab K. A. Ahmed ,T. Ermiş, E. Ermiş ; Theoretical and experimental study on (E)-N'-(2-hydroxy-5-(thiophen-3-yl)benzylidene)benzohydrazide compound: Its optimization with DFT and Fuzzy logic approach (FLA), structural and spectroscopic investigation, HOMO-LUMO, MEP, atomic charge, and NBO analysis, *Journal of Molecular Structure*, **2024**.
- [164]Vidyashree. G , Manjunatha.K, BharathK. D, Shweta G.M, Lokesha. P, Praveen. B.M, Manohar. R, Sunil. K, Vijaylaxmi.T, Synthesis, characterization and corrosion inhibition evaluation of a new chalcone derivative 2-3-(3-hydroxyphenyl)-1-[4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl] prop-2-en-1-one for mild steel corrosion in 1M HCl assessment with DFT and MD studies, *Results in Surfaces and Interfaces Volume 17*, **2024**, 100336
- [165] K.Wolinsky, J.F.Hinton .P.Pulay, *J. Am.Chem.Soc.* **1990** 112, 8251-8260.
- [166] J.LGazquez, *Structure and Bonding: Hardness and Softness in DFT theory*, .80, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1993**.
- [167] L.A. Flippin, D.W. Gallagher, K. Jalali-Araghi, *J. Org. Chem.* **1989** 54, 1430-1432.
- [168] P.W. Ayers, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. 122, 2010-2018.
- [169]E. Kavita, N. Sundarangesan,, S. Sebastian, *Indian J.Pure Appl. Phys.***2010**. 48, 20-30.
- [170] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. Hubert Joe, N. Sekar, VS. Jayakumar. *Spectrochim. Acta. A.* **2009**, 72, 654.
- [171] C. James, A. Amal Raj, R. Reghunathan, IH. Joe, VS. Jayakumar. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 1381.

- [172] J. N. Liu, ZR. Chen, SF. Yuan, J. Zhejiang. Univ. Sci. **2005**, 6, 584.
- [173] D. M. Gil, ME. Tuttolomondo, AB. Altabef. Spectrochimica. Acta. A. **2015**, 149, 408.
- [174] V. Geskin, M, Lambert, C, Bredas, J. Am. Chem. Soc, **2003**, 125, 15651.
- [175] Ghomri. A, Atmani. A, Synthesis of phosphoenol pyruvates. Theoretical and experimental study Comptes Rendus Chimie, **2014**.
- [176] Maleki. K, Hamedani. S, Shadi. M, Comprehensive DFT and NBO study of hydralazine adsorption on pristine and COOH-functionalized SWCNTs, Chemical Physics Impact, **2025**
- [177] Parimala. K, Experimental and Computational Study on the Spectroscopic Approach, Hyperpolarizabilities, NBO Analysis, ADMET Studies, and In-Silico Ligand-Protein Docking of 2,4,6-Trifluoro-5-Chloro Pyrimidine Polycyclic Aromatic Compounds, **2024**
- [178] M. Adant, L. Dupuis, L. Bredas, Int. J. Quantum Chem, **2004**, 56, 497.
- [179] SK. Pathak, R. Srivastava, AK. sachan, O. Prasad, L. Sinha, AM. Asiri, M. Karabacak, spectroscopic analysis, **2015**, 135, 283.
- [180] Ferrer. M, Pedrosa. A, Rodríguez. L, Rossell. O, Vilaseca. M, New Insights into the Factors that Govern the Square/Triangle Equilibria of Pd (II) and Pt (II) Supramolecules. Unexpected Participation of a Mononuclear Species in the Equilibrium. Inorg. Chem. **2010**, 49(20), 9438-9449.
- [181] Chebli.A, Djafri.A, Djafri.A ; Synthesis, crystal structure, DFT calculations, NBO, Fukui function, NCI-RDG, Hirshfeld surface analysis, NLO properties and molecular docking analysis on (E)-N'-(3-methoxybenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide, Journal of Molecular Structure, **2024**

ANNEXE



Synthesis and electrical conductivity of new organic materials bearing a tetrathiafulvalene unit

Rachida Khammar¹, Amel Bendjeddou¹, Tahar Abbaz^{1,2,*}, Merzoug Benahmed³, Abdelkrim Gouasmia², Rabah Rehamnia⁴, Mebrouka Dekhici⁵ and Didier Villemin⁵

¹Laboratory of Aquatic and Terrestrial Ecosystems, University of Souk Ahras, Algeria

²Laboratory of Organic Materials and Heterochemistry, University of Tebessa, Algeria

³Laboratory of Bioactive Molecules and Applications, University of Tebessa, Algeria

⁴Laboratory of Nanomaterials-Corrosion and Surface Treatment, University of Annaba, Algeria

⁵Laboratory of Molecular and Thio-Organic Chemistry, UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, Labex EMC3, ENSICAEN & University of Caen, Caen 14050, France

ABSTRACT

New bisymmetric tetrathiafulvalenes (TTFs) containing conjugated substituents (thiophene- π -pyridine) **4-6** were synthesized by the condensation of TTF-thiophenecarboxaldehyde derivatives **1-3** with aromatic amines. Electrochemical studies based on cyclic voltammetry demonstrated, for all these new molecules, electrochemical characteristics favoring the formation of charge transfer complexes (CTCs). Measurements of electrical conductivity at room temperature were carried out on compacted powder, for all the materials obtained. All the CTCs synthesized were found to be semiconductors.

Keywords: Tetrathiafulvalenes, Electrochemistry, Organic materials, Conductivity

INTRODUCTION

One of the key axes of research in modern organic synthesis is the design of molecules for the development of materials destined for use in particular, precisely defined fields [1]. The optimization of materials with multiple properties [2-5] requires careful consideration of the choice of molecules and of synthesis strategies to be used.

The tremendous utility of highly conductive organic materials [6,7] justifies the intense research in this domain. Charge transfer complexes (CTCs) or radical ion salts (RISs) obtained from tetrathiafulvalene (TTF) or its analogs and various electron acceptors, such as tetracyanoquinodimethane (TCNQ), are considered good models for the development of organic conductors [8-10].

Building on the previous work of our group [11-17], we developed an approach to the synthesis of large electron donors with a conjugated bond. These molecules were synthesized by a condensation reaction between aromatic amines and TTF-thiophenecarboxaldehyde derivatives. We were able to obtain a large number of compounds, generally in high yields, and the donor characteristics of each of these molecules were studied by cyclic voltammetry.

Different types of CTCs were obtained by formation of complexes with TCNQ. However, we were unable to determine the structure of these CTCs, because mono-crystals were not obtained. Electrical conductivity was measured on compacted powder and indicated that our organic materials were semiconductors.

EXPERIMENTAL SECTION

General

NMR spectra were recorded on an RMN 400 WP apparatus (Bruker BioSpin GmbH, Silberstreifen 4, 76287 Rheinstetten, Germany). FAB-MS spectra were recorded on a JOEL JMS-DX 300 spectrophotometer (JEOL Europe, Planet II, Gebouw B., Leuvensestreenweg 542, B-1930 Zaventem, Belgium). Uncorrected points of fusion were assessed with a Buchi 510 apparatus (BÜCHI Labortechnik AG, Meierseggrasse 40, 9230 Flawil, Switzerland). Cyclic voltammetry was carried out on a PAR-273 potentiostat/galvanostat (Alltest Instruments, Inc. 500 Central Ave. Farmingdale, NJ, USA). All computations were performed with the Gaussian 09 program package (Gaussian, Inc. 340 Quinipiac St Bldg 40 Wallingford, CT, USA) using the 6-31G(d,p) basis set. Density functional theory (DFT) calculations were carried out using a B3LYP method (public field method). All the solvents were dried by standard procedures and commercial reagents were used without further purification. All reactions were carried out under an inert nitrogen atmosphere.

General procedure for the synthesis of compounds 4-6

TTF-thiophene carboxaldehyde and an equivalent amount of aromatic amine were dissolved in anhydrous dichloromethane. Molecular sieves (4Å) were then added. The mixture was heated under reflux for 24 h, under a nitrogen atmosphere. The solvent was evaporated off under vacuum and the residue was purified by chromatography on a silica gel column (CH₂Cl₂ / CH₃OH).

N-((4-TTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-2-amine 4a: Yield = 57%; Rf = 0.79 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); red-orange powder; Mp = 129°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 6.58(s, 2H, H_{TTF}); 7.24(s, 1H, H_{TTF}); 7.35(m, 2H, H_{py}); 7.49(s, 1H, H_{thio}); 7.60(s, 1H, H_{thio}); 7.92(t, 1H, H_{py}); 8.51(d, 1H, H_{py}); 9.13(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 390 (M⁺); EA : calculated : C, 49.20; H, 2.58; S, 41.05; found: C, 49.19; H, 2.45; S, 41.29.

N-((4-TTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-3-amine 4b: Yield = 63%; Rf = 0.76 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); red-orange powder; Mp = 135°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 6.56(s, 2H, H_{TTF}); 7.37(m, 1H, H_{py}); 7.43(s, 1H, H_{TTF}); 7.54(s, 1H, H_{thio}); 7.66(s, 1H, H_{thio}); 7.71(m, 1H, H_{py}); 8.41(m, 2H, H_{py}); 8.66(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 390 (M⁺); EA : calculated: C, 49.20; H, 2.58; S, 41.05; found: C, 48.90; H, 2.43; S, 41.28.

N-((4-TTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-4-amine 4c: Yield = 33%; Rf = 0.74 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); red-orange powder; Mp = 143°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 6.57(s, 2H, H_{TTF}); 7.15(d, 2H, H_{py}); 7.49(s, 1H, H_{TTF}); 7.57(s, 1H, H_{thio}); 7.68(s, 1H, H_{thio}); 8.53(d, 2H, H_{py}); 8.59(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 390 (M⁺); EA : calculated: C, 49.20; H, 2.58; S, 41.05; found: C, 49.15; H, 2.45; S, 41.36.

N-((4-trimethylTTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-2-amine 5a: Yield = 67%; Rf = 0.83 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); pink powder; Mp = 229°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.97(s, 6H, H_{TTF}); 2.21(s, 3H, H_{TTF}); 7.31(m, 2H, H_{py}); 7.44(s, 1H, H_{thio}); 7.57(s, 1H, H_{thio}); 7.89(t, 1H, H_{py}); 8.47(d, 1H, H_{py}); 9.06(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 432 (M⁺); EA : calculated: C, 52.74; H, 3.73; S, 37.06; found: C, 52.51; H, 3.62; S, 37.23.

N-((4-trimethylTTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-3-amine 5b: Yield = 74%; Rf = 0.80 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); pink powder; Mp = 236°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.95(s, 6H, H_{TTF}); 2.26(s, 3H, H_{TTF}); 7.34(m, 1H, H_{py}); 7.51(s, 1H, H_{thio}); 7.64(s, 1H, H_{thio}); 7.68(m, 1H, H_{py}); 8.39(m, 2H, H_{py}); 8.63(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 432 (M⁺); EA : calculated: C, 52.74; H, 3.73; S, 37.06; found: C, 52.61; H, 3.57; S, 37.31.

N-((4-trimethylTTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-4-amine 5c: Yield = 42%; Rf = 0.78 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); pink powder; Mp = 241°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.96(s, 6H, H_{TTF}); 2.34(s, 3H, H_{TTF}); 7.11(d, 2H, H_{py}); 7.54(s, 1H, H_{thio}); 7.63(s, 1H, H_{thio}); 8.49(d, 2H, H_{py}); 8.56(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 432 (M⁺); EA : calculated: C, 52.74; H, 3.73; S, 37.06; found: C, 52.65; H, 3.52; S, 37.37.

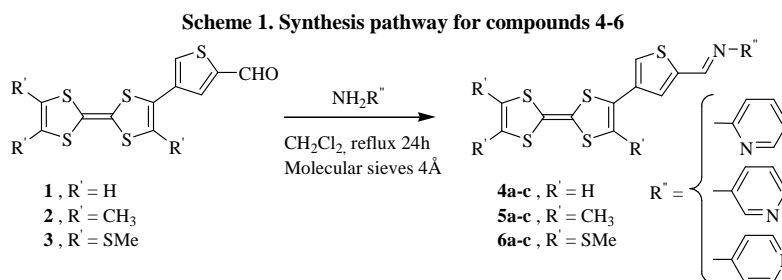
N-((4-trimethylthioTTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-2-amine 6a: Yield = 78%; Rf = 0.87 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); purple powder; Mp = 163°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.43(s, 6H, H_{TTF}); 2.48(s, 3H, H_{TTF}); 7.28(m, 2H, H_{py}); 7.39(s, 1H, H_{thio}); 7.54(s, 1H, H_{thio}); 7.85(t, 1H, H_{py}); 8.42(d, 1H, H_{py}); 8.94(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 528 (M⁺); EA : calculated: C, 43.15; H, 3.05; S, 48.50; found: C, 43.01; H, 2.92; S, 48.69.

N-((4-trimethylthioTTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-3-amine 6b: Yield = 84%; Rf = 0.85 (CH₂Cl₂ / CH₃OH); purple powder; Mp = 177°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.41(s, 6H, H_{TTF}); 2.56(s, 3H, H_{TTF}); 7.31(m, 1H, H_{py}); 7.47(s, 1H, H_{thio}); 7.58(s, 1H, H_{thio}); 7.64(m, 1H, H_{py}); 8.36(m, 2H, H_{py}); 8.57(s, 1H, CH=N); MS (FAB⁺) = 528 (M⁺); EA : calculated: C, 43.15; H, 3.05; S, 48.50; found: C, 42.92; H, 2.94; S, 48.71.

N-((4-trimethylthioTTFthiophen-2-yl)methylene)pyridine-4-amine 6c: Yield = 45%; $R_f = 0.84$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$); purple powder; $M_p = 186^\circ\text{C}$; PNMR (CDCl_3) δ ppm: 2.40(s, 6H, H_{TTF}); 2.58(s, 3H, H_{TTF}); 7.08(d, 2H, H_{py}); 7.49(s, 1H, H_{thio}); 7.59(s, 1H, H_{thio}); 8.47(d, 2H, H_{py}); 8.52(s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); MS (FAB^+) = 528 (M^+); EA : calculated: C, 43.15; H, 3.05; S, 48.50; found: C, 43.09; H, 2.93; S, 48.83.

RESULTS AND DISCUSSION

Compounds **4-6** were synthesized according to the chemical synthesis pathway shown in scheme 1. TTF-thiophenecarboxaldehyde derivatives **1-3** [11, 16, 18] were condensed with aromatic amines in refluxing dichloromethane in the presence of a 4\AA inert molecular sieve, to generate the corresponding derivatives of TTF-thiophene- π -pyridine **4-6**, with moderate yields.



Electrochemical study

Cyclic voltammetry involves a linear sweep towards anodic potentials and then towards cathodic potentials (in the case of TTFs), for the range of potentials in which the product is oxidized and reduced. Peaks are observed, corresponding to the various stages of oxido-reduction [19, 20]. If the species formed at the electrode remains stable over the time period of the analysis, allowing a passage backwards and forwards under tension, then the system is reversible.

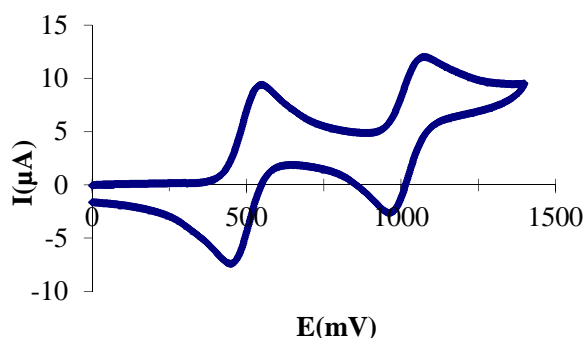
We evaluated the reducing power of the new donors in solution by cyclic voltammetry to test whether they could readily be oxidized to generate new potentially conductive materials. This also allowed the stability of the oxidation states obtained (reversibility of redox systems and determination of oxidation potentials, as appropriate) to be tested.

Table 1. First and second oxidation potentials for compounds 4-6

Compound	E^1_{ox} (mV)	E^2_{ox} (mV)
BEDT-TTF	666	1080
4a	525	1048
4b	536	1137
4c	534	1028
5a	418	918
5b	427	984
5c	424	932
6a	632	1129
6b	648	1245
6c	646	1132

Figure 1. Voltammogram for compound 4a

Solvent: CH_2Cl_2 ; *Electrolyte support:* $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.1M); *Working electrode and counterelectrode:* platinum; *Reference electrode:* saturated calomel electrode (SCE); *Scan speed:* 100 mV/s.



All the compounds isolated (**4-6**) displayed the expected two reversible waves of oxidation (figure 1); the values obtained were similar to those for bis-ethylenedithiotetrathiafulvalene (BEDT-TTF), which was used here as a reference and has been used to produce a large number of superconductors (table 1).

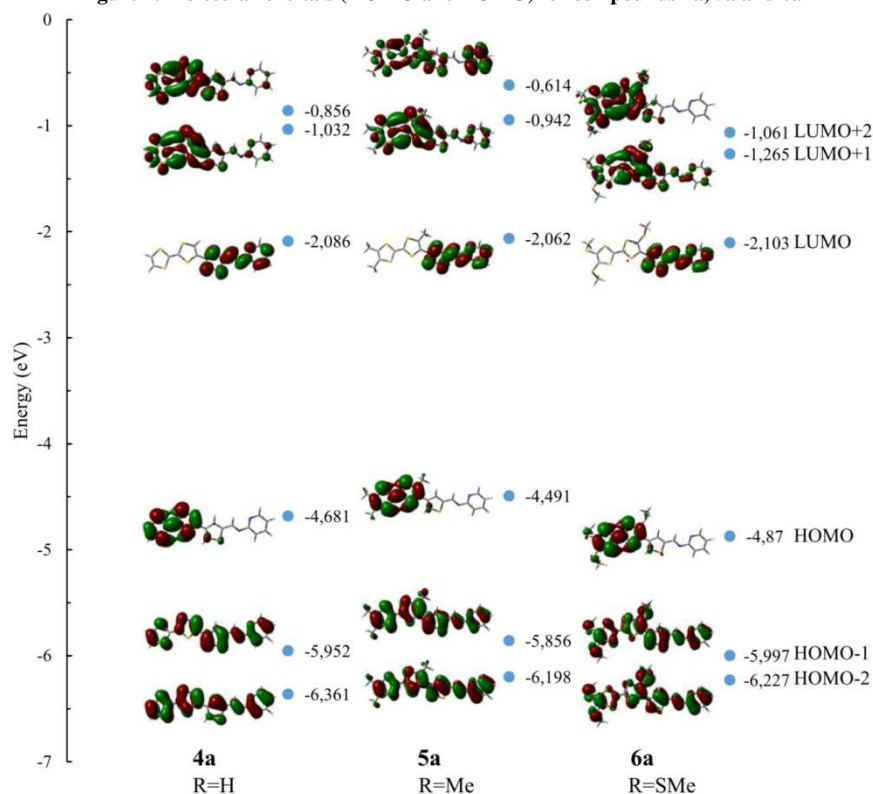
Theoretical calculation

The energy of the frontier orbitals of the various products (**4-6**) was calculated according to density functional theory (DFT; base 6-31G, method B3LYP Figure 2). Based on the energy levels of the highest occupied molecular orbital (HOMO), compounds **5a-c** were identified as the best donor molecules for the formation of TTF-TCNQ CTCs.

Table 2. Energy level (eV) of the molecular orbitals for products **4a-6c**

Compound	LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO	HOMO-1	HOMO-2
4a	-0.856	-1.032	-2.086	-4.681	-5.952	-6.361
4b	-0.936	-1.096	-2.087	-4.757	-6.086	-6.428
4c	-0.997	-1.159	-2.211	-4.802	-6.194	-6.634
5a	-0.614	-0.942	-2.062	-4.491	-5.856	-6.198
5b	-0.650	-0.995	-2.064	-4.562	-5.969	-6.297
5c	-0.704	-1.054	-2.189	-4.607	-6.041	-6.513
6a	-1.061	-1.265	-2.103	-4.870	-5.997	-6.227
6b	-1.134	-1.321	-2.102	-4.937	-6.101	-6.315
6c	-1.181	-1.385	-2.220	-4.978	-6.169	-6.521

Figure 2. Molecular orbitals (HOMO and LUMO) for compounds **4a**, **5a** and **6a**



Preparation of the materials

We used the direct synthesis method based on oxido-reduction in solution [1, 2, 21] to prepare the CTCs. The two components (the electron donor and acceptor) were dissolved separately in boiling acetonitrile and the two hot solutions were then mixed. The mixture was allowed to cool slowly and some of the solvent was allowed to evaporate, and we thereby isolated a solid with the characteristics of the expected complex.

The conductivity of materials is best measured with mono-crystal samples. In this situation, conductivity is dependent on the direction of the electric field with respect to the axes of the crystal. In general, the growth axis of the crystal, which corresponds to the axis along which the molecules are stacked, is the most conductive. However, in the absence of such mono-crystals, bars of compressed powder can be used for these measurements. This approach provides a mean value for the conductivity of the material. It should be noted, however, that bars of compacted powder are generally about an order of magnitude less conductive than single crystals.

Table 3. Fusion temperature and electrical conductivity of charge transfer complexes

Material	T _f °C	Conductivity σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
4a-TCNQ	228	7.14×10^{-4}
4b-TCNQ	235	4.58×10^{-4}
4c-TCNQ	244	3.65×10^{-4}
5a-TCNQ	216	4.84×10^{-4}
5b-TCNQ	231	2.23×10^{-4}
5c-TCNQ	224	1.47×10^{-4}
6a-TCNQ	195	8.35×10^{-3}
6b-TCNQ	207	5.49×10^{-3}
6c-TCNQ	192	4.63×10^{-3}

All the materials synthesized were classified as semiconductors (table 3). The conductivity measured for a bar of compacted powder was 10^{-4} to 10^{-3} S.cm⁻¹ for these materials. Values of conductivity 10 times higher could be anticipated for single crystals.

CONCLUSION

During the course of this work, we developed new precursors of organic materials. A series of π -donors containing thiophene- π -pyridine units was synthesized by condensing TTF-thiophenecarboxaldehyde derivatives with aromatic amines. All the donors synthesized were characterized by routine spectroscopy techniques and their oxidation potentials were determined by cyclic voltammetry. The charge transfer complexes of the donors synthesized with TCNQ were prepared and the electrical conductivity of these materials was measured. All the complexes prepared were classified as semiconductors.

Acknowledgments

This work received funding from the Directorate General for Scientific Research and Technological Development, DGRSDT.

REFERENCES

- [1] JL Segura; N Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372–1409.
- [2] JM Fabre, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 367–383.
- [3] H Nishikawa; A Machida; T Morimoto; K Kikuchi; T Kodama; I Ikemoto; JI Yamada; H Yoshino; K Murata, *Chem. Commun.*, **2003**, 494–495.
- [4] E Coronado; JR Galan-Mascaros; C Gimenez-Saiz; CJ Gomez-Garcia; C Ruis-Perez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2290–2298.
- [5] M Otero; MA Herranz; C Seoane; N Martin; J Garin; J Orduna; R Alcalá; B Villacampa, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 7463–7475.
- [6] D Canevet; M Sallé; G Zhang; D Zhang; D Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 17, 2245–2269.
- [7] J Singleton, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 675–689.
- [8] T Devic; M Evain; Y Moelo; E Canadell; P Auban-Senzier; M Fourmigué; P Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3295–3301.
- [9] W Suzuki; E Fujiwara; A Kobayashi; Y Fujishiro; E Nishibori; M Takata; M Sakata; H Fujiwara; H Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1486–1487.
- [10] JI Yamada; T Toita; H Akutsu; S Nakatsuji; H Nishikawa; I Ikemoto; K Kikuchi; ES Choi; D Graf; JS Brooks, *Chem. Commun.*, **2003**, 2230–2231.
- [11] T Abbaz; A Bendjeddou; Ak Gouasmia; D Villemin; T Shirahata, *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, 15, 4550–4564.
- [12] T Abbaz; A Bendjeddou; Ak Gouasmia; D Bouchouk; C Boualleg; N kaouachi; N Inguibert; D Villemin, *Lett. Org. Chem.*, **2014**, 11, 59–63.
- [13] T Abbaz; A Bendjeddou; Ak Gouasmia; D Villemin, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2013**, 5, 262–266.
- [14] T Abbaz; A Bendjeddou; Ak Gouasmia; Z Regainia; D Villemin, *Int. J. Mol. Sci.*, **2012**, 13, 7872–7885.
- [15] T Abbaz; A Bendjeddou; Ak Gouasmia; Z Regainia; D Villemin, *Der Chemica Sinica*, **2012**, 3, 717–721.
- [16] T Abbaz; Ak Gouasmia; H Fujiwara; T Hiraoka; T Sugimoto; M Taillefer; JM Fabre, *Synth. Met.*, **2007**, 157, 508–516.
- [17] T Abbaz; A Bendjeddou; N Nait Said; R Khammar; D Bouchouk; S Bouacherine; N Sedira; S Maache; Ak Gouasmia; R Rehamnia; M Dekhici; D Villemin, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2014**, 6, 1385–1389.
- [18] J Nakazaki; MM Matsushita; A Izuoka; T Sugawara, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 5027–5030.
- [19] M Iyoda; Y Kuwatani; N Ueno; M Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 158–159.
- [20] R Gomper; J Hock, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 339–340.
- [21] P Frère; P Skabara, *J. Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 69–68.