



HAL
open science

Architectures électroactives polyfonctionnelles à base tétrathiafulvalène : Xérogels conducteurs et contrôle conformationnel à travers les relais calixarène et biphényle

David Canevet

► **To cite this version:**

David Canevet. Architectures électroactives polyfonctionnelles à base tétrathiafulvalène : Xérogels conducteurs et contrôle conformationnel à travers les relais calixarène et biphényle. Chimie. Université d'Angers, 2010. Français. NNT : . tel-00492345

HAL Id: tel-00492345

<https://theses.hal.science/tel-00492345>

Submitted on 15 Jun 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*Architectures électroactives polyfonctionnelles à base
tétrathiafulvalène :
Xérogels conducteurs et contrôle conformationnel à travers les relais
calixarène et biphényle*

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organique

ECOLE DOCTORALE 3MPL

par **David CANEVET**

M. Jean-Pierre DUTASTA	<i>Directeur de Recherche, Ecole Normale Supérieure, Lyon</i>	Rapporteur
M. Jean WEISS	<i>Directeur de Recherche, Institut de chimie de Strasbourg</i>	Rapporteur
M. David B. AMABILINO	<i>Directeur de Recherche, ICMA, Barcelone</i>	Examineur
M. Pierre FRÈRE	<i>Professeur à l'Université d'Angers</i>	Examineur
M. Nazario MARTÍN	<i>Professeur à l'Université Complutense de Madrid</i>	Examineur
M. Marc SALLÉ	<i>Professeur à l'Université d'Angers</i>	Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA)
UMR 6200-CNRS, Université d'Angers, bâtiment K
2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers

Mes remerciements s'adressent tout d'abord au Docteur Patrick Batail pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA).

Je tiens ensuite à remercier le Professeur Marc Sallé pour ces trois magnifiques années et à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa gentillesse, son ouverture d'esprit, sa disponibilité et bien d'autres qualités tant humaines que scientifiques.

Je remercie les Docteurs Jean-Pierre Dutasta et Jean Weiss d'avoir accepté la tâche de rapporteur de cette thèse et n'oublierai pas les Professeurs Nazario Martín et Pierre Frère qui ont eux-aussi accepté d'être membres du jury.

Je tiens également à remercier le Docteur David Amabilino pour sa participation au jury et plus encore, pour son accueil, sa sympathie et sa disponibilité lors de mon passage très instructif à l'Institut des Sciences des Matériaux.

Dans le cadre des travaux réalisés autour des gels et xérogels, j'adresse mes remerciements à Angel Perez del Pino pour l'imagerie AFM, Monserrat Vega Lloveras pour les mesures RPE, Judith Oró Solé pour la microscopie MEB et Véronique Repussard pour son efficacité à la paillasse lors de son stage effectué en 2008.

Le travail réalisé en série biphényle est le fruit d'une collaboration avec les équipes des Docteurs Giovanna Delogu (ICB, Sassari, Italie) et Deqing Zhang (ICCAS, Pékin, Chine). Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'excellent accueil qu'ils m'ont réservé pendant ma venue en seconde année de thèse ainsi que pour leur dynamisme communicatif. Pendant ces séjours, j'ai aussi eu la chance de rencontrer les Docteurs Antonella Dettori, Davide Fabbri et Guanxin Zhang que je remercie pour leur aide et leur très grande gentillesse. Guillaume Bastien a contribué à l'avancée de ce projet pendant son stage de Master I. Je profite de l'occasion pour le remercier de nouveau.

Merci également à Magali Allain pour son aide en matière de diffraction des rayons X, à Marie Lagrée pour les mesures de spectrométrie de masse et de façon générale aux membres de la plateforme PIAM.

Je veux aussi remercier l'ensemble des membres du CIMA pour l'excellente ambiance qui règne au laboratoire et ma famille pour son soutien.

Enfin, je ne peux oublier de remercier profondément ma Chère et Tendre qui, à sa façon, a très largement contribué à ce travail...

A Elodie, ma très chère et très tendre future...

*L'homme a beau étendre le cercle de ses idées,
Sa lumière n'est toujours qu'une étincelle promenée
Dans la nuit immense qui l'enveloppe...*

Pierre-Joseph Proudhon

*L'homme de sciences le sait bien, lui,
Que seule la science a pu, au fil des siècles,
Lui apporter l'horloge pointeuse
Et le parcmètre automatique
Sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible... !*

Pierre Desproges

*Chaque progrès donne un nouvel espoir,
Suspendu à la solution d'une nouvelle difficulté.
Le dossier n'est jamais clos...*

Claude Lévi-Strauss

SOMMAIRE

Partie 1 : Entités électroactives multifonctionnelles : organogels, xérogels conducteurs et intérêt pour la préparation de portes logiques moléculaires

Chapitre 1 : Organogels et xérogels électroactifs : Etat de l'Art

I. Matériaux organiques conducteurs : de l'état cristallin... aux matériaux alternatifs ..	21
II. Les fibres auto-assemblées : Une entrée vers l'électronique moléculaire.....	25
1. Utilisation d'espèces amphiphiles et bola-amphiphiles.....	26
2. Agrégation colonnaire par interactions de type π - π et/ou liaisons hydrogène ...	28
a) Interactions de type π - π	28
b) Interactions de type liaison hydrogène.....	29
III. Formation de nanofibres auto-assemblées à partir d'organogels	31
IV. Le tétrathiafulvalène dans les organogels & xérogels.....	33
V. Organogels et nanotubes de carbone	43

Chapitre 2 : Matériaux multifonctionnels pour la préparation d'organogels et xérogels conducteurs et de portes logiques moléculaires

I. Concepts.....	55
1. Organogels à base tétrathiafulvalène contenant des nanotubes de carbone	55
2. Organogels contenant une sonde fluorescente potentielle à émission modulable.....	56
II. De l'ingénierie moléculaire à la préparation d'organogels	58
1. Design.....	58
2. Synthèse du composé 1	61
a) Préparation du précurseur TTF 6	62
b) Synthèse du précurseur pyrénique 7	64
c) Association des unités TTF et pyrène	64
3. Caractérisations du composé 1	65

4.	Organogels et agrégats de composé 1	67
a)	Organogels et concentrations critiques de gélification	67
b)	Etude de formation du gel.....	68
c)	A propos des agrégats	73
III.	Etude des xérogels	76
1.	Etude des xérogels neutres	76
a)	Par microscopie électronique à transmission (MET).....	76
b)	Par microscopie électronique à balayage	77
c)	Par microscopie à force atomique (AFM) en mode contact	78
d)	Par spectroscopie infrarouge.....	79
e)	Par voltammétrie cyclique	80
2.	Etude des xérogels oxydés.....	81
a)	Suivi du dopage au diiode par spectroscopie infrarouge	82
b)	Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	83
c)	Etude en CS-AFM.....	83
3.	Etude des xérogels contenant des nanotubes de carbone	85
a)	Préparation des organogels	85
b)	Microscopie électronique à transmission.....	87
c)	Etude en CS-AFM.....	88
IV.	Rôle des groupements dans le processus de gélification	90
1.	Rôle des chaînes carbonées	91
a)	Synthèse des bis(alkylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thiones 8	91
b)	Formation du cœur TTF.....	91
c)	Introduction des unités pyrène	91
d)	Cristallisation et gélification des composés 10a et 10b	92
2.	Fonctionnement coopératif des fonctions amide	93
a)	Un analogue muni d'une unique fonction amide : 11	93
b)	Un analogue dépourvu de fonctions amide secondaire : 13	94
V.	Multifonctionnalité : Vers de nouvelles portes logiques à base TTF.....	100
1.	Fluorescence	104
a)	Etude d'un système modèle : composé 23	104

b)	Photosensibilité.....	105
2.	Comportement électrochimique et oxydations du composé 1	106
a)	Voltammétrie cyclique.....	106
b)	Oxydation chimique et absorption UV-Visible	110
3.	Reconnaissance d'anions.....	112
VI.	Conclusion et perspectives.....	116

Partie 2 : Architectures multifonctionnelles construites autour des relais biphényle et calix[4]arène

Chapitre 3 : Contrôle conformationnel au sein d'assemblages électroactifs dynamiques : Etat de l'art

I.	Introduction.....	127
1.	Contrôle du mouvement à l'échelle moléculaire : enjeu	127
a)	Introduction.....	127
b)	et l'unité TTF dans ce domaine : quels atouts ?.....	129
c)	Commutateurs non-covalents à base TTF.....	129
II.	Contrôle conformationnel dans des architectures	130
	covalentes à base TTF	130
2.	Mouvement induit par réactions redox.....	130
3.	Mouvement induit par complexation d'une espèce invitée.....	137
a)	Mouvement induit par complexation de cations.....	137
b)	Mouvement induit par complexation d'anions	142
c)	Mouvement induit par complexation de molécules neutres	145
4.	Mouvements induits par réaction photochimique	148
III.	Concept.....	149

Chapitre 4 : Architectures multifonctionnelles construites autour des relais biphényle et calixarène

I.	Fluorescence d'assemblages donneur-accepteur d'électron	155
1.	Transferts d'électron photo-induits ¹	155

2.	Transfert d'énergie ¹	156
a)	Transferts d'énergie radiatifs	156
b)	Transferts d'énergie non-radiatifs	157
3.	Extinction de fluorescence dans les dyades TTF-Accepteur.....	157
II.	Structure des molécules-cibles	159
1.	En série biphenyle	159
a)	Sélection de la structure-type.....	159
b)	Assemblages TTF-biphenyle-pyrène : concept.....	164
c)	Dérivés de coumarine : pour un contrôle photochimique et redox de la conformation.....	168
2.	En série calixarène.....	169
III.	Synthèses et études préliminaires.....	172
1.	En série biphenyle	172
a)	Synthèse du précurseur biphenyle 33	172
b)	Association des unités TTF au pivot biphenyle : préparation du précurseur central 35	174
c)	Obtention des dérivés biphenyles-cibles.....	174
d)	Caractérisations préliminaires.....	175
2.	En série calix[4]arène	182
a)	Composé 37	182
b)	Composé 38	186
c)	Composé 39	189
d)	Composé 40	191
IV.	Conclusion et perspectives	198
1.	En série biphenyle	198
2.	En série calix[4]arène	200

Glossaire

A	Accepteur
AFM	Atomic force microscopy
BV	Basse vacante
CB	Chlorobenzène
CBPQT	Cyclobis(paraquat- <i>p</i> -phenylène) ₂
CCG	Concentration critique de gélification
CNT	Carbon nanotube
CS-AFM	Current-sensing atomic force microscopy
D	Donneur
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DIC	Diisopropylcarbodiimide
DMAP	Diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DNP	DialcxyNaphtalène
EDC	1-Ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide
Fc	Ferrocène
HO	Haute Occupée
HOBt	1-Hydroxybenzotriazole
ITO	Indium tin oxide
LDA	Lithium diisopropylamide
Maldi-TOF	Matrix-assisted laser desorption ionization – Time of flight
MEB	Microscop(i)e électronique à balayage
MET	Microscop(i)e électronique à transmission
NiOEP	Nickel Octaethylporphyrin
NMF	N-Méthylformanilide
NT	Nanotube
ODCB	Orthodichlorobenzène
OPV	Oligophénylène vinylène
Pc	Phthalocyanine
PDI	Pérylène Diimide
PEG	Polyéthylène glycol
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SOMO	Singly occupied molecular orbital
T.A.	Température ambiante
TBA	Tétrabutylammonium
TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
TCQ	Trichloroquinone
TEP	Transfert d'électron photo-induit
THF	Tétrahydrofurane
TNB	1,3,5-Trinitrobenzène
TNF	2,4,7-Trinitrofluorénone
TTF	Tétrathiafulvalène

INTRODUCTION GENERALE

Le tétrathiafulvalène (TTF) est une unité redox remarquable puisqu'elle peut s'oxyder réversiblement et successivement en cation-radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ et dication TTF^{2+} et ce, dans une fenêtre de potentiels facilement accessibles. Nous proposons dans ce mémoire d'illustrer deux aspects de l'utilisation de ces propriétés, qui seront considérés au travers de deux parties successives.

Depuis maintenant plusieurs dizaines d'années, un très grand nombre de matériaux conducteurs basés sur ce motif, ont pu être préparés sous forme de sels de cations-radicaux cristallins. Une nouvelle tendance a vu très récemment le jour, avec l'apparition de matériaux en particulier plus faciles à mettre en œuvre : les xérogels conducteurs. Ces matériaux présentent un potentiel important pour la préparation de nanofils conducteurs, et s'inscrivent donc dans la quête vers la miniaturisation des composants électroniques. Dans ce contexte, la première partie de ce mémoire de thèse, se décompose en deux chapitres, présentant respectivement l'état de l'art des organogels et xérogels électroactifs (chapitre 1) puis, notre contribution à ce sujet, par l'obtention des premiers organogels et xérogels multifonctionnels en série TTF (chapitre 2).

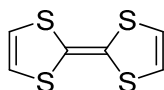
La seconde partie de manuscrit tire également parti des propriétés redox uniques du motif TTF, dans le but cette fois de contrôler la conformation d'édifices polyfonctionnels, et d'en moduler les propriétés spectroscopiques, ou encore de reconnaissance envers divers types d'invités. Le chapitre 3 s'attache à passer en revue les systèmes électroactifs covalents à conformation contrôlée, incorporant des unités TTF. On y démontre également l'intérêt de l'intégration des échafaudages calix[4]arène et biphényle dans de telles architectures dynamiques. Les travaux que nous avons initiés dans la synthèse et l'utilisation de tels systèmes multifonctionnels flexibles, utilisant les plateformes biphényle ou calixarène comme relai, sont ensuite présentés dans le chapitre 4.

**Partie 1 : Entités électroactives multifonctionnelles :
organogels, xérogels conducteurs et intérêt pour la
préparation de portes logiques moléculaires**

Chapitre 1 : Organogels et xérogels électroactifs :
Etat de l'Art

I. Matériaux organiques conducteurs : de l'état cristallin ... aux matériaux alternatifs

Il y a maintenant plus de 80 ans, la première synthèse d'un dérivé de tétrathiafulvalène TTF était décrite par Hurlley et Smiles.¹



Le tétrathiafulvalène **TTF**

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

1 – En 1969, Hünig et Coll. montrent que le dibenzotétrathiafulvalène s'oxyde successivement et réversiblement en cation-radical puis dication.² Ces oxydations sont en outre réalisées dans une gamme de potentiels aisément accessibles.

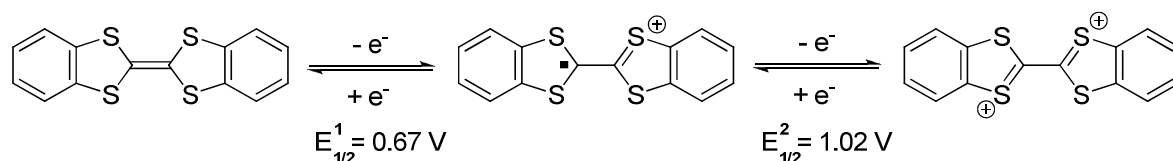


Schéma 1 : Oxydations successives du dibenzoTTF (E vs $AgCl/Ag$ – Solvant = CH_3CN)

2 – Peu de temps après la première synthèse du tétrathiafulvalène non substitué,³ Wudl *et al* décrivent la bonne stabilité⁴ des sels de radicaux-cations correspondants ($TTF^{+\bullet}$, Cl^-) et la bonne conductivité de ce matériau semi-conducteur.⁵

3 – Finalement, le premier “métal organique” est obtenu simultanément par deux équipes américaines^{6,7} grâce au complexe de transfert de charge “TTF-TCNQ” (7,7,8,8-TétraCyanoQuinoDiméthane) dont la structure cristalline se caractérise par des empilements en colonnes séparés des motifs TTF et TCNQ.

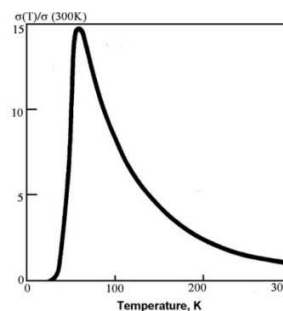
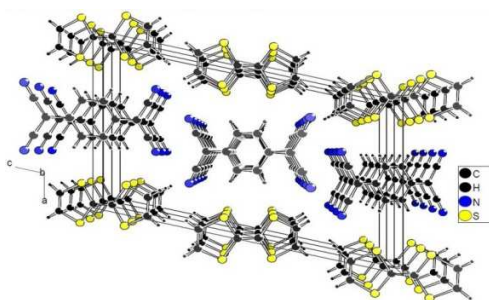


Figure 1 : Empilement des unités TTF et TCNQ au sein du complexe de transfert de charge associé (à gauche) – Evolution de la conductivité de TTF-TCNQ en fonction de la température (à droite)

A 59 K, la conductivité de ce matériau avoisine 6000 S.cm^{-1} (Figure 1) ! Cependant, comme l'avait prédit Peierls pour les conducteurs mono- ou quasi monodimensionnels, une transition métal-isolant est observée à plus basses températures.⁸ Ce comportement est en général associé à une distorsion du réseau cristallin menant à la formation de dimères de TTF d'une part, et de TCNQ, d'autre part.

Depuis, d'innombrables travaux ont été consacrés à la préparation de matériaux de plus grande dimensionnalité permettant d'éviter cette transition. Différentes pistes ont été explorées en ce sens et ont, en particulier, permis d'aboutir aux premiers supraconducteurs organiques. Le rôle du contre-ion a notamment été largement étudié avec divers dérivés de tétrachalcogénofulvalène.⁹⁻¹¹ Selon leur charge, leur forme,¹² leur éventuelle chiralité¹³ et leurs possibles propriétés magnétiques,¹⁴ les anions associés ont en effet un rôle crucial dans l'empilement des radicaux-cations et influencent par conséquent les propriétés conductrices de ces matériaux. Le Schéma 2 illustre la grande diversité des anions étudiés.

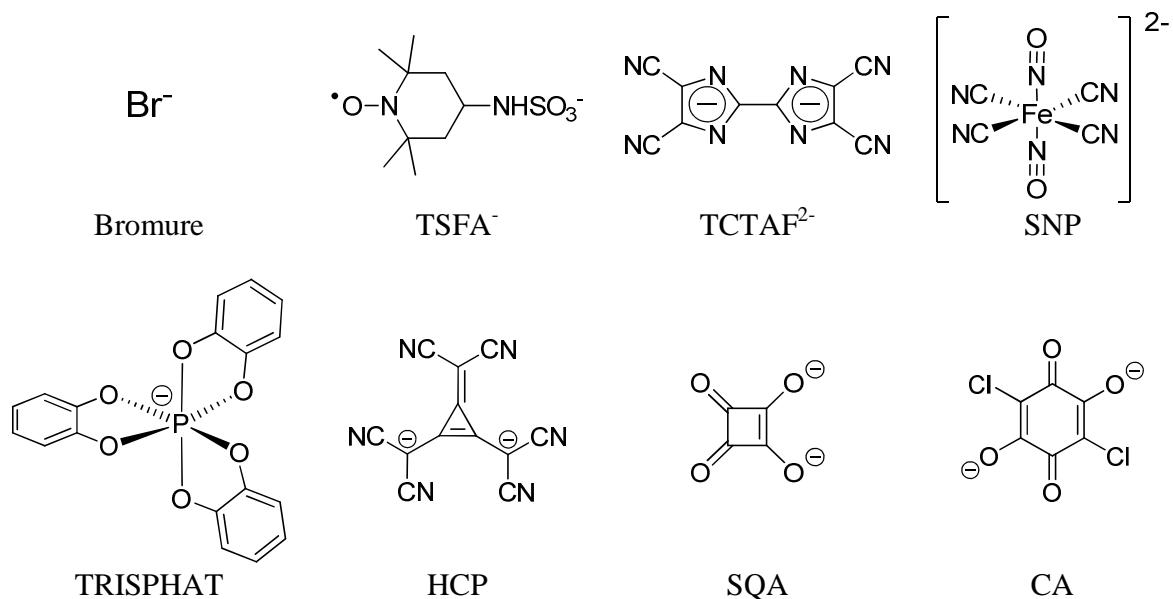


Schéma 2 : Divers exemples d'anions étudiés dans des sels de radicaux-cations dérivés de TTF

Les chimistes organiciens ont eux-aussi largement contribué à l'obtention de matériaux de plus grande dimensionnalité à travers trois grandes tendances :

1 – la fonctionnalisation du cœur fulvénoïde par des substituants permettant des liaisons faibles intermoléculaires ; diverses fonctionnalités (*vide infra*) permettent l'existence

d'interactions faibles telles les liaisons hydrogène, halogène¹⁵ ou encore les contacts orbitales type soufre-soufre ; le prototype de ces systèmes est le fameux BEDT-TTF qui a permis de générer une variété considérable de sels supraconducteurs ;

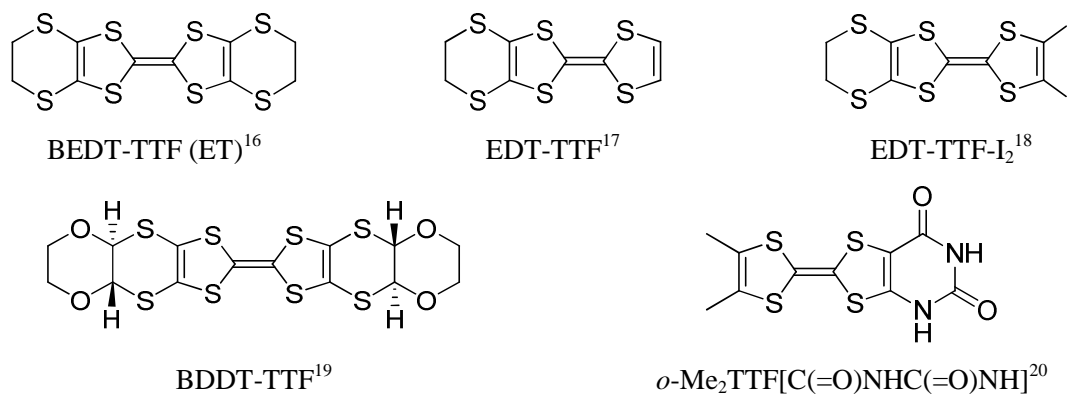


Schéma 3 : Sélection de structures dérivées de TTF conçues pour augmenter la dimensionnalité des matériaux correspondants

2 – l'extension du cœur électroactif par un système π -conjugué ; cette méthode fournit des matériaux de plus grande dimensionnalité par multiplication des interactions π liantes et renforcement des contacts inter et intrachânes (Schéma 4) ;

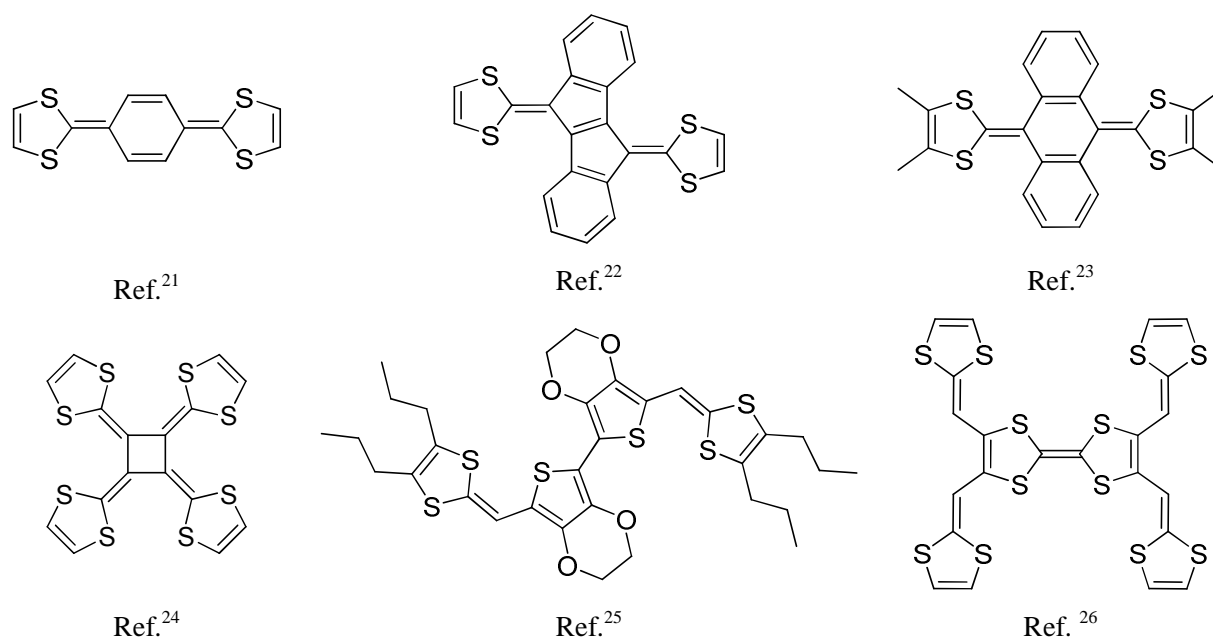


Schéma 4 : Structures diverses de tétrathiafulvalènes étendus

3- l'utilisation de chalcogènes à orbitales plus diffuses ; la présence de chalcogènes plus volumineux que le soufre (sélénium, tellure) dans le cœur fulvalène ou à sa périphérie améliore les contacts interchaînes entre donneurs et permet, une fois encore, l'accès à des matériaux de plus grande dimensionnalité. Cette méthode est illustrée ci-dessous par quelques exemples (Schéma 5), le plus célèbre étant le tétraméthyltétrasefénafulvalène (TMTSF) dont la synthèse fut décrite par Engler *et al.*²⁷ Le sel d'hexafluorophosphate (TMTSF)₂PF₆, dit « sel de Bechgaard », fut le premier supraconducteur organique jamais décrit.²⁸

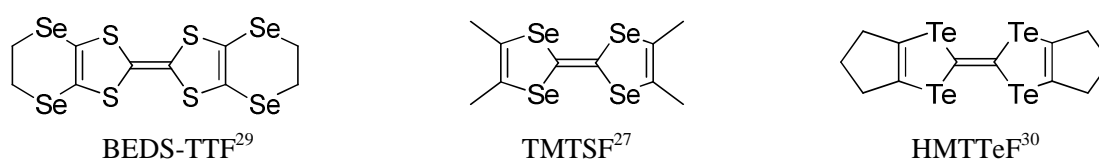


Schéma 5 : Tétrachalcogénofulvalènes à orbitales plus diffuses

La préparation de matériaux cristallins conducteurs ou supraconducteurs à partir de tétrachalcogénofulvalènes constitue encore aujourd'hui un sujet activement développé, comme l'atteste un numéro spécial récent de la revue *Chemical Reviews*,³¹ le but ultime étant l'obtention d'un supraconducteur à température et pression ambiantes. Toutefois, l'utilisation de matériaux cristallins présente des inconvénients liés à leur préparation (nécessité d'obtenir des monocristaux), à leur fragilité et à leur difficile intégration technologique. C'est pourquoi de nombreux travaux sont aussi consacrés à la préparation de nouveaux matériaux conducteurs organisés mais non cristallins.

On peut à ce titre mentionner les avancées récentes réalisées pour l'intégration de systèmes à base TTF dans le domaine de l'électronique moléculaire. En particulier, des films conducteurs ont pu être préparés à partir de l'excellent conducteur de type p « dithiophène-tétrathiafulvalène » ($\mu_p = 1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; mobilité mesurée sur monocristal). Le motif TTF s'est également avéré efficace pour des processus de transfert électronique au sein du système fusionné Quinone-TTF-Quinone développé par Hudhomme *et al.*³² Ces résultats, associés aux propriétés électroniques remarquables de l'unité TTF, ont également été exploités dans des travaux récents visant à utiliser la molécule unique comme fil moléculaire commutable, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de l'électronique moléculaire (Schéma 6).³³⁻³⁵

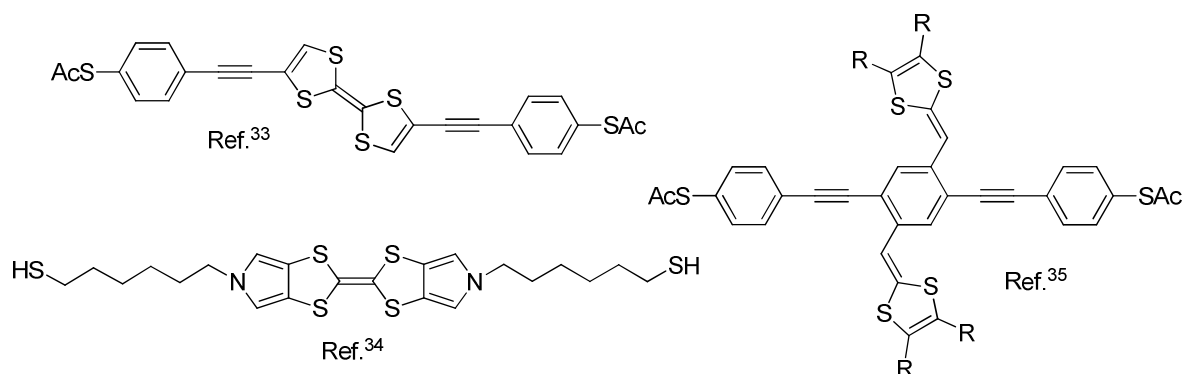


Schéma 6 : Structures de fils moléculaires dérivés du TTF, contenant des groupes terminaux thiol pour un ancrage sur surface d'or

Une alternative visant à préparer des systèmes organisés non cristallins consiste par exemple à préparer des films de Langmuir-Blodgett électroactifs³⁶ comme proposé initialement par Ruaudel-Teixier *et al.*³⁷ Cette méthode permet notamment l'obtention de matériaux de conductivités supérieures à 100 S.cm^{-1} .³⁸ Ces valeurs restent cependant modérées comparées à celles observées pour des matériaux cristallins analogues ($\sigma \approx 10000 \text{ S.cm}^{-1}$) ce qui est, en général, associé à des défauts dans l'organisation de ces matériaux. De plus, l'intégration technologique de ces films reste compliquée étant donné les contraintes techniques associées à leur préparation. En ce sens, l'apparition récente des fibres auto-assemblées semble prometteuse, leur mise en forme étant beaucoup plus aisée.

II. Les fibres auto-assemblées : Une entrée vers l'électronique moléculaire

L'électronique moléculaire^{39,40} est un domaine interdisciplinaire à la frontière entre physique, science des matériaux et chimie. L'objectif consiste à adapter les technologies actuelles (macroscopiques) à l'échelle nanométrique en utilisant une molécule ou un petit groupe de molécules comme composants, et des nanofils⁴¹ conducteurs ou semi-conducteurs pour les relier.³⁹ Ces nanocâbles assureraient la communication entre composants et doivent par conséquent être efficaces en termes de transfert électronique.⁴² Les fibres auto-assemblées sont donc de bonnes candidates étant donné leurs dimensions et leur haut degré d'organisation.^{43,44}

Différentes voies ont été explorées pour leur préparation au cours des dernières années. Dans cette introduction, nous discuterons uniquement des molécules de bas poids moléculaires (non polymères) ayant permis l'obtention de tels matériaux.

1. Utilisation d'espèces amphiphiles et bola-amphiphiles⁴⁵

Les molécules amphiphiles et bola-amphiphiles (à deux têtes polaires) possèdent des groupements antagonistes hydrophobe(s) et hydrophile(s) (Schéma 7).

Cette particularité structurale confère à ces espèces une propension à l'auto-assemblage sous diverses formes d'agrégats ordonnés dans lesquels des domaines hydrophobes d'une part, et hydrophiles d'autre part, sont formés.⁴⁶⁻⁴⁸

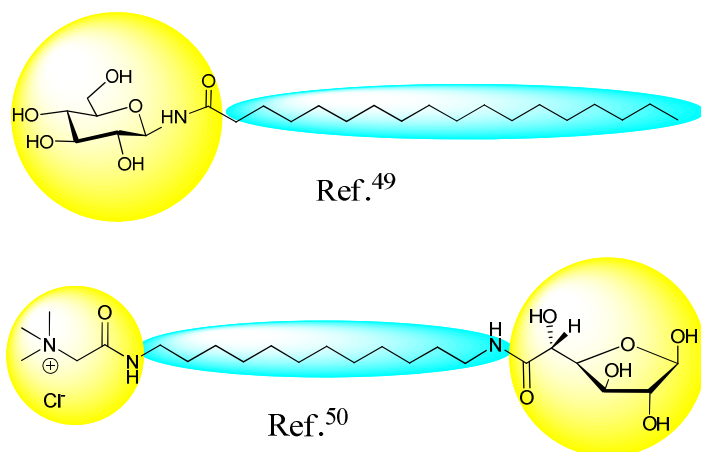


Schéma 7 : Exemples de molécules amphiphile⁴⁹ (en haut) et bola-amphiphile⁵⁰ (en bas) – Parties polaires en jaune et apolaires en bleu

Dans ces assemblages, les molécules amphiphiles s'orientent de manière à présenter en surface leur groupement ayant le plus d'affinité pour le milieu (le solvant), minimisant ainsi la tension de surface agrégat-solvant. La morphologie de ces agrégats dépend de nombreux paramètres comme le volume des parties polaires et apolaires, la concentration en amphiphile, le solvant, la température, la force ionique ou encore le pH⁵¹ du milieu. Il est par exemple possible d'obtenir des structures de type agrégat inversé (E), vésicule bicouche (D), bicouche plane (C), micelle sphérique (B) ou encore micelle cylindrique (A). (Schéma 8)

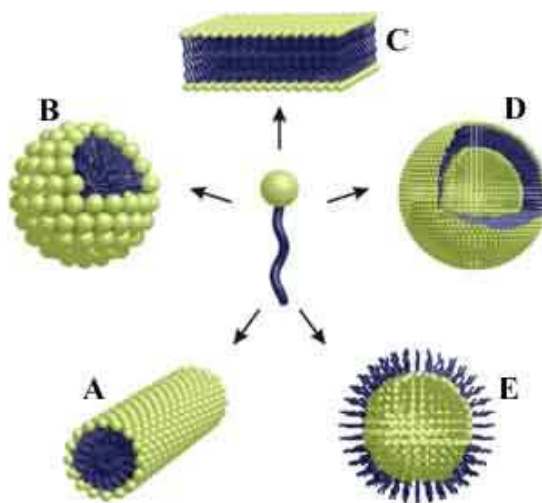


Schéma 8 : Exemples d'agrégats obtenus à partir d'espèces amphiphiles

De par sa morphologie et son haut degré d'organisation, ce dernier type d'agrégats⁵² est potentiellement intéressant pour la préparation de nanofibres conductrices. Dans cette optique, différentes équipes se sont intéressées à l'incorporation d'unités électroactives variées (*e.g.* porphyrines,^{53,54} phthalocyanines,⁵⁵ fullerènes,⁵¹ graphène,⁵⁶ pérylènes,⁵⁷ dikétopyrrolopyrroles,^{58,59} quinones,⁶⁰ tétrathiafulvalènes⁶¹, oligophénylènevinylènes (OPV),^{62,63} oligothiophènes⁶⁴⁻⁶⁶ et oligophénylènes⁶⁷) au sein d'architectures amphiphiles. L'élégance des travaux d'Aida *et al* sera ici soulignée concernant les nanofibres conductrices^{68,69} ou photoconductrices^{70,71} obtenues par auto-assemblage de dérivés amphiphiles d'hexabenzocoronène HBC.

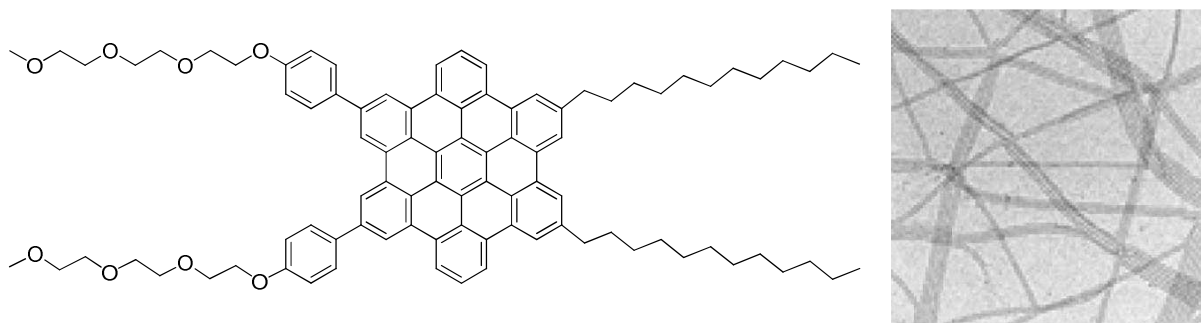


Figure 2 : Dérivé amphiphile d'hexabenzocoronène (à gauche) permettant l'obtention de fibres conductrices (observée à droite par microscopie électronique à transmission)⁶⁸

Dans l'exemple présenté ci-dessus, l'organisation supramoléculaire observée n'est pas le seul résultat du caractère amphiphile de la molécule, les interactions de type π - π entre plateformes HBC contribuant nécessairement à l'auto-assemblage. Nombreux sont d'ailleurs les

exemples où diverses interactions faibles prennent part au processus d'agrégation menant à la formation de fibres électroactives. Ces interactions sont principalement de type π - π et/ou liaisons hydrogène.

2. Agrégation colonnaire par interactions de type π - π et/ou liaisons hydrogène^{47,72-74}

a) Interactions de type π - π

L'existence de telles interactions dans les agrégats supramoléculaires électroactifs n'est que peu surprenante puisque la majeure partie de ces unités redox tendent à être planes et conjuguées. La propension de ces espèces à s'agréger se justifie donc par leur relative planéité, leur richesse en électrons π et par le gain énergétique associé à l'existence d'interactions π - π intermoléculaires. Les structures étudiées jusqu'à présent sont de natures très variées. Parmi elles, on trouve naturellement les molécules en forme de disque (« disc-like ») qui ont une tendance intrinsèque à l'empilement colonnaire. Kumar d'une part et Laschat *et al* d'autre part, ont d'ailleurs récemment fait la revue des systèmes mésogènes dérivés de tels composés.^{75,76} Les porphyrines,⁷⁷ phthalocyanines,⁷⁸ pérylènes⁷⁹ et coronènes⁸⁰ font notamment l'objet de recherches intensives (Schéma 9). De formes différentes mais tout aussi intéressants, divers dérivés d'hélicènes⁸¹ et tétrathiafulvalènes⁸²⁻⁸⁴ ont aussi permis la formation de fibres auto-assemblées par interactions π - π .

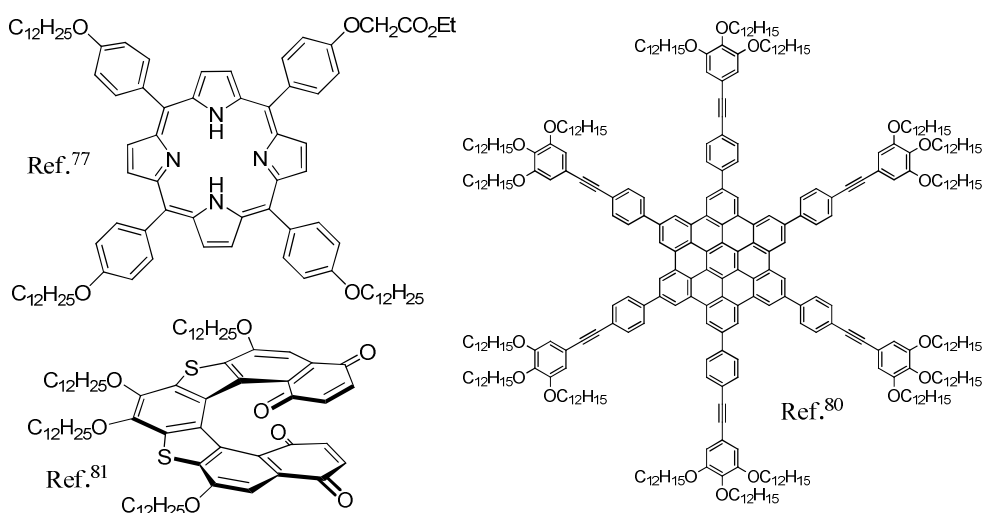


Schéma 9 : Structures électroactives fournissant des fibres auto-assemblées par interactions π - π

Ces dernières ont encore pu être mises à profit dans des architectures plus exotiques. Associés à deux dendrons polybenzyléther de 3^{ème} génération, les undécathiophène et hexadécathiophène forment, par exemple, des agrégats cylindriques contenant un nombre limité de molécules électroactives (5 ou 6).⁸⁵ Des fibres électroactives ont aussi pu être obtenues à partir de dérivés de fullerènes conçus pour l'auto-assemblage (Schéma 10).⁸⁶⁻⁹⁰ La conductivité de telles fibres a d'ailleurs été mesurée dans le cas de l'association C₆₀-phthalocyanine présentée ci-dessous.⁸⁹ Les nanofils correspondants présentent en effet une des plus faibles résistances observées dans une nanostructure supramoléculaire.

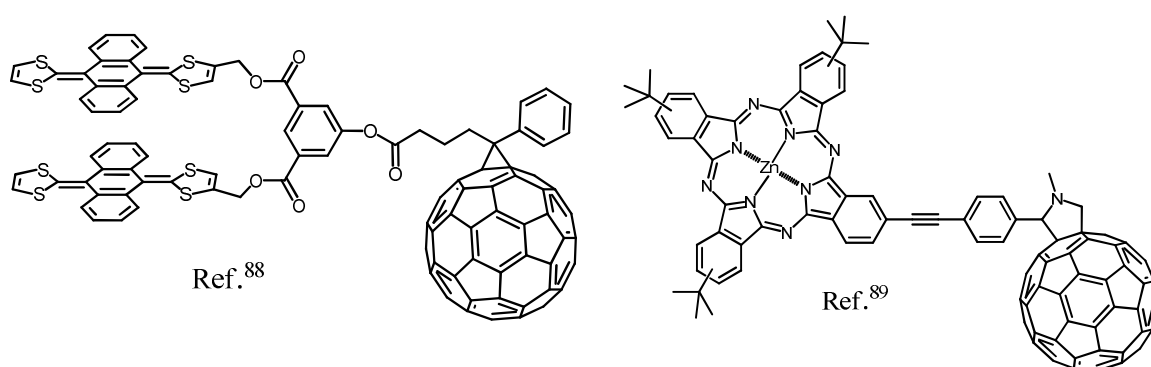


Schéma 10 : Exemples de fullerènes capables d'auto-organisation.

b) Interactions de type liaison hydrogène

Associées aux interactions π - π inhérentes aux systèmes redox organiques (*vide supra*), les liaisons hydrogène ont été très largement utilisées pour trois raisons majeures au sein d'agrégats supramoléculaires^{47,72} électroactifs :

- 1- elles permettent un meilleur contrôle de l'arrangement supramoléculaire que ne l'autorisent les interactions π - π , qu'elles interviennent au cœur ou à la périphérie de la molécule (Schéma 11) ;

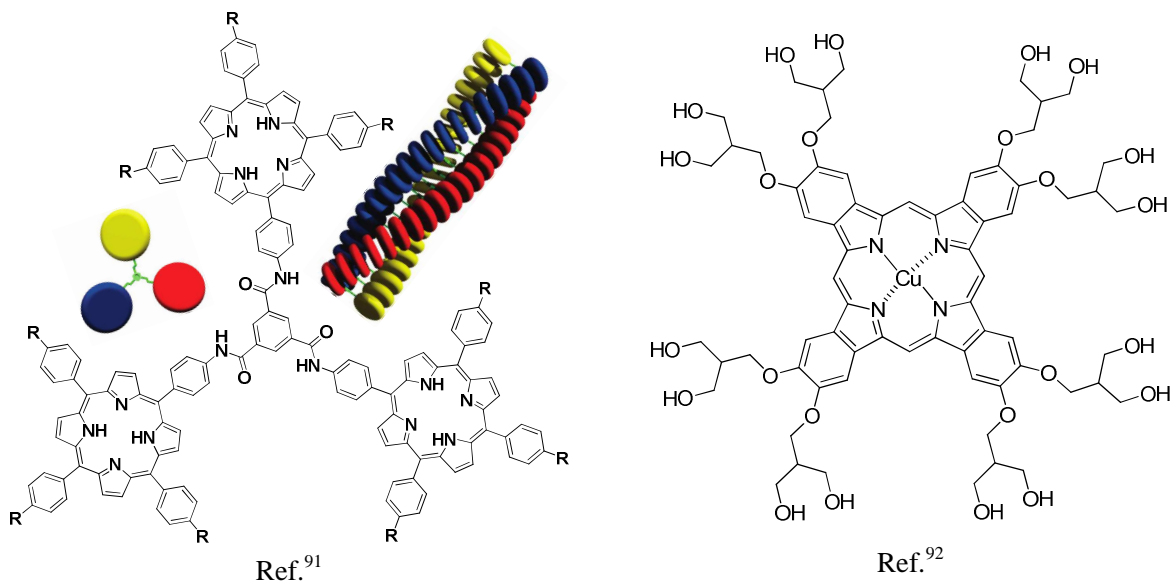


Schéma 11 : Utilisation de la liaison hydrogène favorisant l'empilement des unités électroactives

2- la présence de groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène à la périphérie du système redox peut permettre un renforcement de l'empilement de ces derniers ; la distance entre unités électroactives peut donc être diminuée facilitant un éventuel transport de charges dans les nanofibres (Schéma 12) ;⁹³

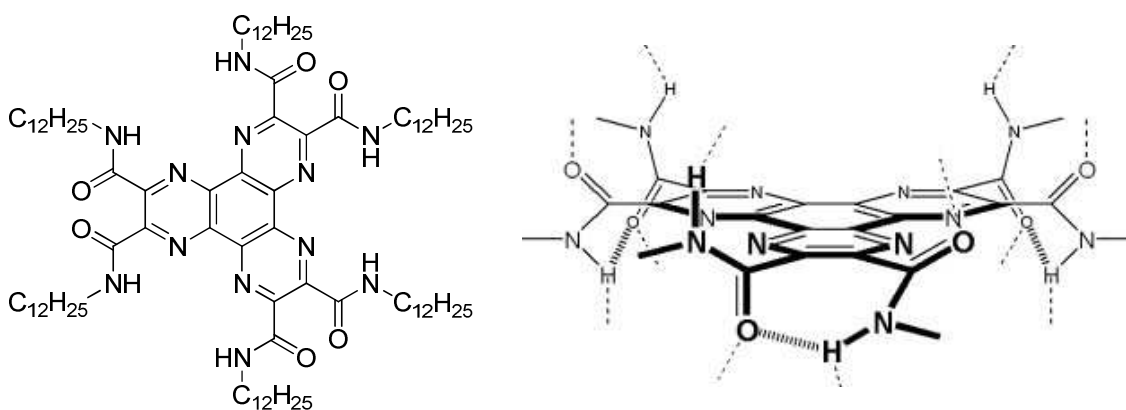


Schéma 12 : Hexaazatriphénylène tricarboxamide mésogène et description des liaisons hydrogène responsables d'une très faible distance inter-disque à l'état liquide-cristallin ($d_{\pi-\pi} = 3.18 \text{ \AA}$)⁹³

3- les interactions supramoléculaires associées autorisent la combinaison de groupements fonctionnels complémentaires comme c'est le cas dans l'ADN.

Ce dernier concept a d'ailleurs permis l'obtention de nouvelles fibres électroactives contenant deux unités analogues (homodimérisation) ou plusieurs motifs complémentaires.⁹⁴⁻⁹⁶

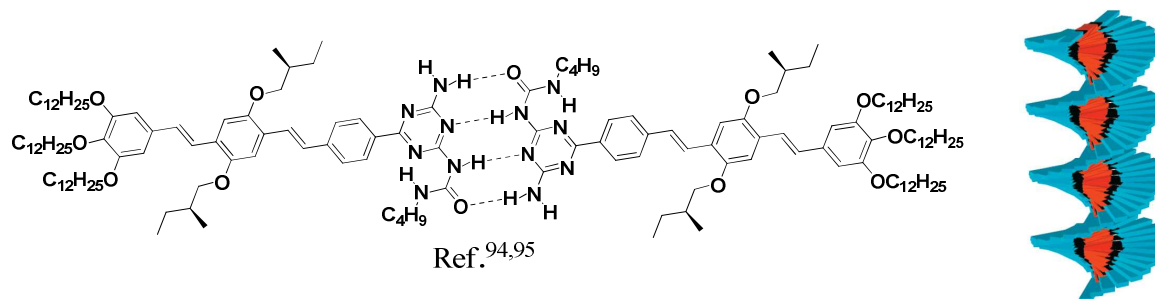


Figure 3 : Auto-association d'unités uréido-s-triazine dans une architecture électroactive

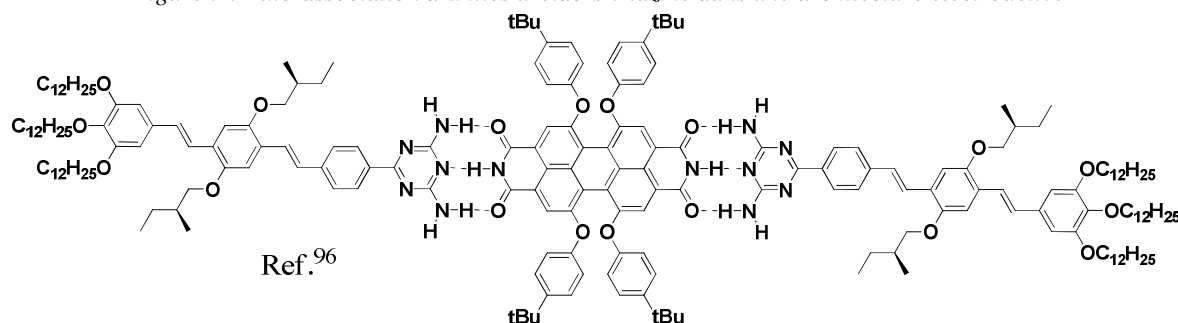


Schéma 13 : Triade D-A-D supramoléculaire auto-assemblée⁹⁶

III. Formation de nanofibres auto-assemblées à partir d'organogels

Il s'agit d'une troisième tendance intensivement développée au cours des dix dernières années. L'état de gel rend possible la préparation de nanofibres auto-assemblées dans un milieu homogène, le solvant. Un réseau de nanofibres enchevêtrées est obtenu par évaporation de ce dernier. Composées de molécules électroactives, ces nanofibres présentent un potentiel important dans le domaine des nanotechnologies en tant que fil moléculaire.

- *Organogels : définition et préparation*

Un organogel est un solide métastable constitué d'un réseau tridimensionnel de nanofibres supramoléculaires dans lequel sont piégées des molécules de solvant.⁹⁷⁻¹⁰⁰ La formation de ces nanofibres est régie par des interactions intermoléculaires de natures variées (ex : complexation, liaison hydrogène et interactions de divers types (π - π , donneur-accepteur, de van der Waals ou solvophobiques)).

Un organogel est généralement préparé de la manière suivante :

- mise en suspension d'un composé gélifiant dans un solvant adéquat ; la concentration du composé (une fois solubilisé) devra être supérieure à la concentration critique de gélification (CGC) ;
- chauffage de la solution jusqu'à dissolution complète ;
- refroidissement.

Lors de cette dernière étape, trois situations sont envisageables (Figure 4) : 1- l'espèce peut s'agréger de manière hautement organisée ce qui mène à la formation de cristaux ; 2- le composé peut se solidifier de façon aléatoire : on obtient alors un solide amorphe par précipitation ; 3- un réseau de nanofibres auto-assemblées et enchevêtrées peut se former, piégeant le solvant dans ses pores : c'est la gélification.

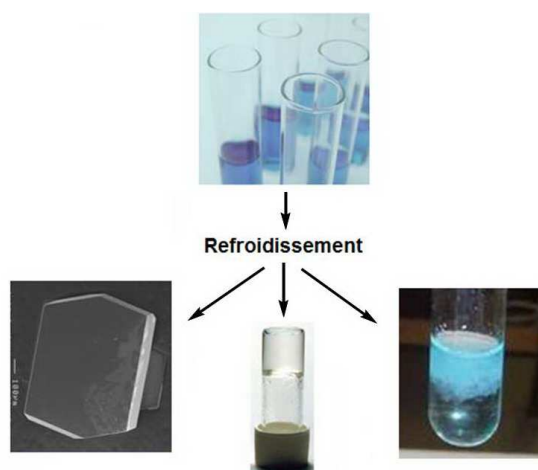


Figure 4 : Représentation des différents états accessibles après refroidissement

A pression atmosphérique ou réduite, le solvant piégé dans le réseau peut alors être éliminé sans destruction des fibres formées lors de la gélification : on obtient un xérogel (du grec « xeros », sec). Les fibres auto-assemblées ainsi obtenues sont organisées et donc potentiellement intéressantes en électronique moléculaire, à condition de disposer des fonctionnalités adéquates.¹⁰¹

Dans cette optique, un effort croissant est donc consacré actuellement à la préparation de molécules à la fois électroactives et gélifiantes.^{102,103} La méthode adoptée généralement est l'association de l'unité redox choisie à un motif déjà connu pour ses propriétés gélifiantes¹⁰⁴ : les

groupements les plus utilisés, en ce sens, sont de loin les stéroïdes,¹⁰⁵ les amides aliphatiques, l'urée¹⁰⁶ et les trialcoxybenzènes. Les unités redox étudiées jusqu'à présent sont très variées¹⁰⁴ (*vide infra*) : on peut citer entre autres, les unités phthalocyanine,^{78,107-109} porphyrine,¹¹⁰⁻¹²⁰ C₆₀,¹²¹⁻¹²³ pérylène diimide,¹²⁴⁻¹³⁰ pyrène,¹³¹⁻¹³⁸ BODIPY,^{139,140} oligophénylènevinylène,¹⁴¹⁻¹⁵⁹ thiophène,¹⁶⁰⁻¹⁶⁸ ferrocène¹⁶⁹⁻¹⁷¹ et tétrathiafulvalène, unité qui nous intéresse plus particulièrement dans ce travail.

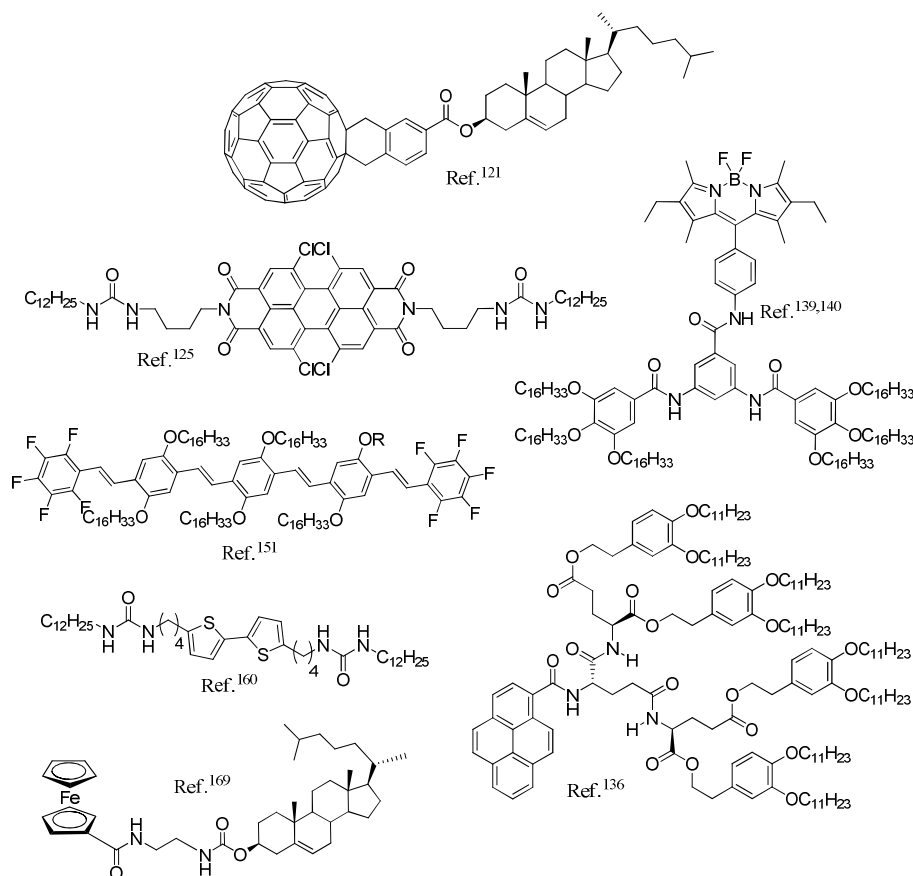


Schéma 14 : Molécules électroactives gélifiantes

IV. Le tétrathiafulvalène dans les organogels & xérogels

Le premier organogel préparé à partir d'un dérivé TTF fut décrit en 1994.¹⁷² Inspirés par des travaux antérieurs,^{173,174} Jørgensen et Coll. préparent un tétrathiafulvalène fonctionnalisé par deux unités arborol connues pour leurs propriétés structurantes (Figure 5). La présence de sites accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène au sein de ces unités favorise la formation des fibres auto-assemblées nécessaires à la formation d'un gel. La nature bolaamphiphile de la

molécule et les calculs théoriques réalisés suggèrent une organisation supramoléculaire dans laquelle les unités TTF forment un fil conducteur entouré d'une gaine isolante constituée des groupements arborol. La morphologie du xérogel associé a d'ailleurs été étudiée par microscopie à force atomique (AFM). L'agrégation de plusieurs fils moléculaires au sein des fibres observées est confirmée, le diamètre de ces dernières étant environ dix fois supérieur à la longueur d'une molécule. L'oxydation chimique de ces fibres a pu être réalisée en présence d'iode et confirmée par spectroscopie UV-Visible.

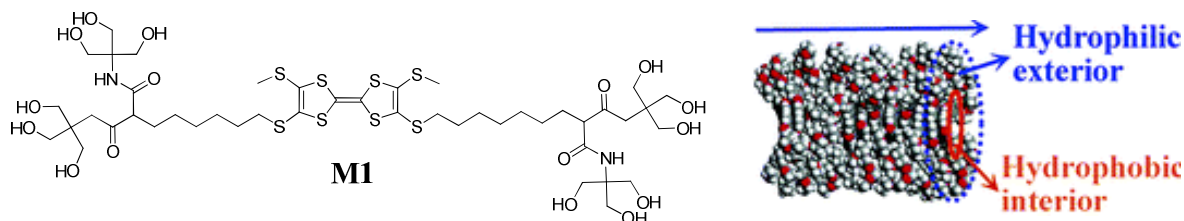


Figure 5 : Premier dérivé TTF gélifiant et potentiel arrangement supramoléculaire

Comme le mentionne Bryce *et al.*,^{175,176} le composé **M1** présente l'inconvénient d'exister sous la forme d'un mélange cis/trans perturbant l'organisation des fibres (Schéma 15), le processus d'isomérisation pouvant intervenir aussi bien suite à la protonation spontanée de la double liaison centrale, enrichie en électrons, ou suite à l'oxydation de l'unité TTF en cation-radical.

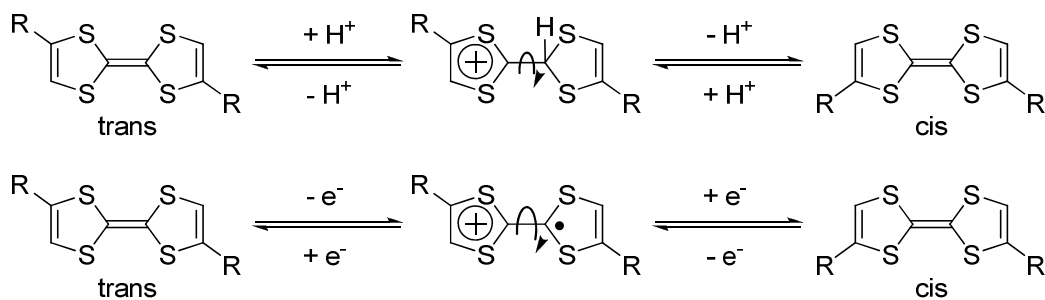


Schéma 15 : Isomérisation du tétrathiafulvalène par réactions acide-base (en haut) et d'oxydoréduction (en bas)

C'est pourquoi de nouvelles associations TTF-arborol (**M2** et **M3**) ne présentant pas cet inconvénient ont ensuite été proposées (Schéma 16)^{175,176} mais ces composés n'ont pas permis l'obtention d'organogels, et donc de fibres auto-assemblées. Les auteurs ont toutefois pu obtenir des films de qualité par « spin-coating » et étudier leur conductivité une fois dopés.

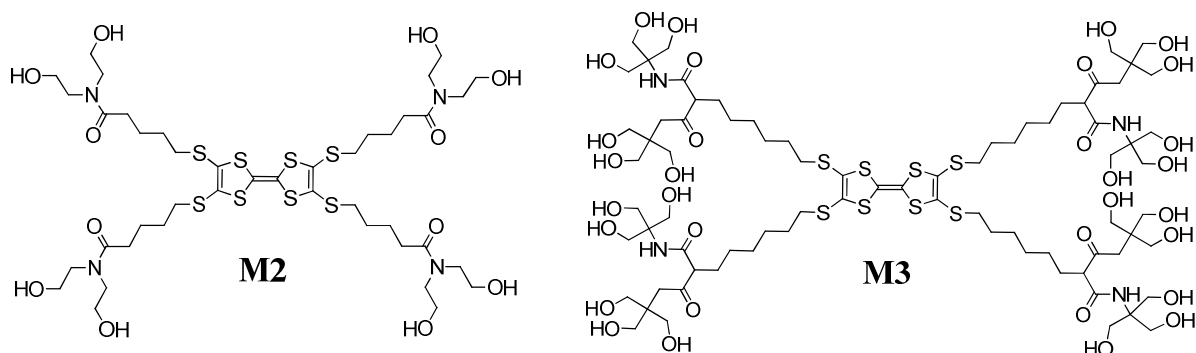


Schéma 16 : Associations TTF-arborol ayant permis l'obtention de films conducteurs

Plus récemment, l'association du tétrathiafulvalène à un autre groupement connu pour ses propriétés gélifiantes a été réalisée avec le composé **M4** (Figure 6).¹⁷⁷ Une phthalocyanine analogue (sans unité TTF) avait en effet permis l'obtention d'organogels et de fibres auto-assemblées ;¹⁰⁷ la présence de groupements éther-couronne hydrophiles à la périphérie de la large plateforme aromatique hydrophobe favorise un empilement monodimensionnel dans lequel les interactions π - π sont maximales. Substituée par quatre unités TTF, la phthalocyanine **M4** s'organise de façon sensiblement différente de la précédente car une compétition entre interactions phthalocyanine-phthalocyanine (Pc-Pc), TTF-phthalocyanine (TTF-Pc) et TTF-TTF existe. Un organogel de **M4** pu être obtenu dans un mélange chloroforme/dioxane refroidi à 5°C. Les fibres obtenues après évaporation du solvant ont une longueur de l'ordre du micromètre et un diamètre avoisinant 20 nm : environ cent mille molécules y seraient donc associées. Le dopage de ces fibres a été réalisé en présence de TCNQ (pour le composé **M4a**) ou de vapeurs de diiode (pour **M4b**). Son efficacité a pu être vérifiée par spectroscopies d'absorption UV-Visible et infrarouge ; en particulier, la bande d'absorption associée aux fonctions nitrile de TCNQ⁰ (2223 cm⁻¹) disparaît au profit d'une nouvelle absorption à 2179 cm⁻¹ attribuée à TCNQ⁻. Cependant, aucune mesure de conductivité n'est décrite dans ce travail.

Le composé **M4** constitue un des deux seuls exemples d'organogélateurs TTF dépourvus de sites donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. Ce sont ici les interactions π - π , les contacts S...S intermoléculaires et le caractère « amphiphile » de la molécule qui gouvernent le processus de gélification.

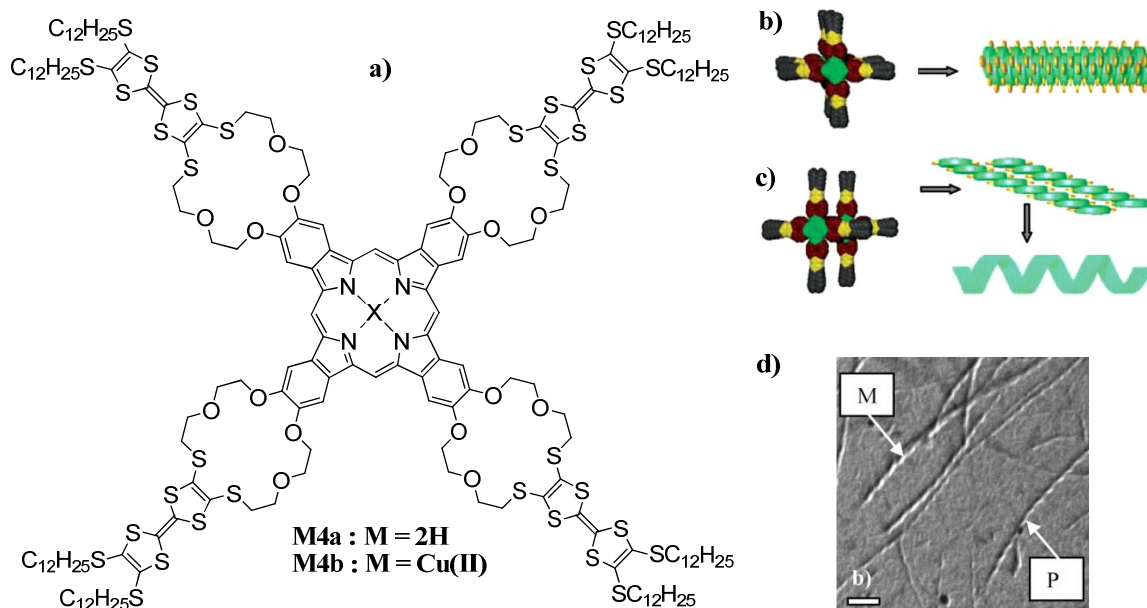


Figure 6 : a) Structure du composé **M4** et ses possibles arrangements supramoléculaires :
 b) Interactions TTF-TTF et Pc-Pc prédominantes et c) Interactions TTF-TTF et TTF-Pc prédominantes -
 d) Hélicité des fibres observée au microscope électronique à transmission (MET)

Il en va de même pour le TTF **M5a** (Figure 7), décrit peu de temps après, dont la synthèse est beaucoup plus simple.¹⁷⁸

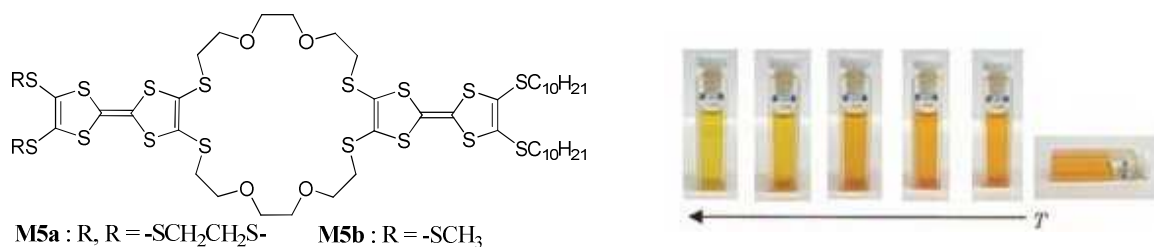


Figure 7 : Structure des composés amphiphiles **M5** et effet de la température sur la gélification de **M5a**

Bien que très proche de **M5a** d'un point de vue structural, le composé **M5b** (R = -SCH₃) analogue ne permet pas la formation d'organogels. Cette observation souligne l'importance du groupement terminal éthylènedithio- qui permet des contacts S...S intermoléculaires soutenant le processus de gélification. On notera également la grande sensibilité du processus de gélification aux variations structurales des molécules : c'est d'ailleurs pourquoi nombre d'organogels décrits ont été découverts fortuitement.¹⁰²

Dans leur étude, Akutagawa et Coll. décrivent la morphologie du xérogel de **M5a** et son caractère isolant à l'état neutre. Les auteurs n'ont cependant décrit ni l'étude de conductivité ni

même de dopage (oxydation) du xérogel obtenu. C'est finalement dans le travail d'Iyoda *et al* que l'on trouve la première mesure de conductivité sur un xérogel dopé contenant l'unité TTF et ne présentant pas de sites donneurs et accepteurs de liaisons H.¹⁷⁹

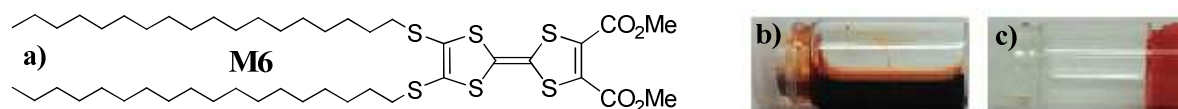


Figure 8 : a) Structure du composé **M6** – b) solution de **M6** ($10 \text{ g.L}^{-1} - 1.12 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à 60°C et b) l'organogel correspondant après retour à température ambiante

Ces auteurs décrivent la molécule **M6** qui présente elle-aussi un caractère amphiphile avec de longues chaînes octadécyle et un cœur TTF pour la partie apolaire et deux fonctions ester pour la tête polaire. Des organogels ont pu être obtenus dans l'hexane, le cyclohexane, la décane et l'éther diéthylique à température ambiante. Une mesure de conductivité a été réalisée après dopage au diiode sur un échantillon de **M6** dont la morphologie n'est pas décrite ; la conductivité mesurée de $2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ est relativement bonne compte tenu des faibles interactions mises en jeu. Cette équipe a également décrit l'obtention d'organogels à l'aide de l'acide carboxylique **M7**, qui comporte un groupement donneur-accepteur de liaison hydrogène.¹⁸⁰ De façon intéressante, la nature du solvant utilisé pour la préparation des organogels influence le spectre d'absorption des xérogels associés (Figure 9).

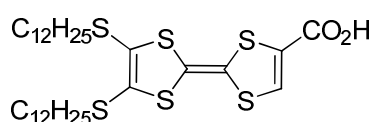
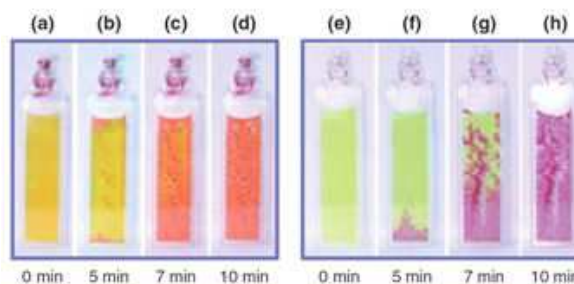


Figure 9 : Structure et solvatochromisme du composé **M7** – Formation des fibres dans l'hexane (a-d) et dans l'acétonitrile (e-h)



La liaison hydrogène, contenue dans cet exemple, est une meilleure candidate pour la préparation d'organogels électroactifs. Discutés au paragraphe 2) b) de ce chapitre (page 29), nous ne reviendrons pas sur les avantages de ce type d'interactions au sein de fibres auto-assemblées. Mise à contribution en 1994 dans le système TTF-arborol **M1** de Jørgensen et Coll., la liaison hydrogène n'est réapparue qu'en 2005 dans cette famille de xérogels conducteurs, conduisant à une série de résultats spectaculaires. Les dérivés de tétrathiafulvalène ayant permis l'obtention de tels matériaux sont rassemblés ci-dessous.

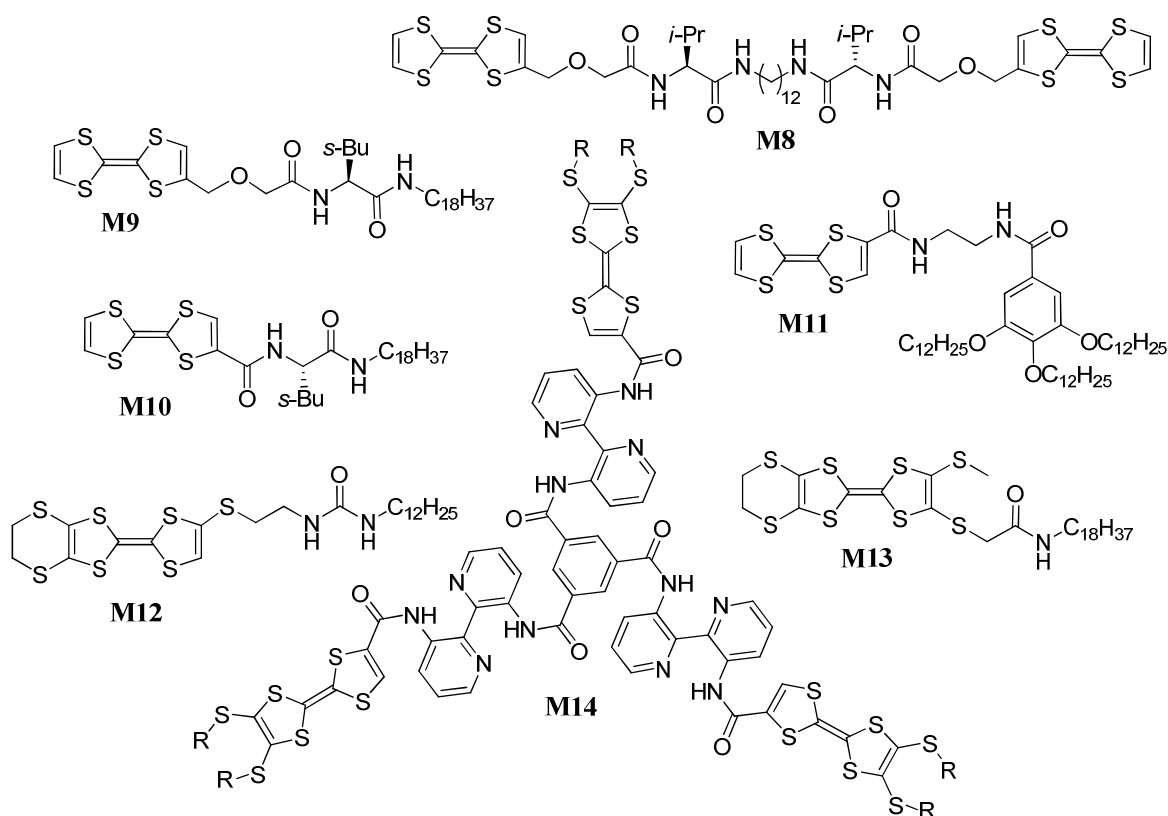


Schéma 17 : Structures des dérivés TTF ayant permis l'obtention d'organogels et xérogels comportant des sites accepteurs et donneurs de liaison hydrogène.

Les dérivés de L-valine **M8** et de L-isoleucine **M9-M10** ne présentent pas de très bonnes propriétés gélifiantes.¹⁸¹ Par exemple, le composé **M9** ne forme de gels qu'en dessous de 10°C dans l'acétate d'éthyle et le toluène. En revanche, des gels ont pu être obtenus à de faibles pourcentages massiques en **M9-M10** dans les cristaux liquides de **LC1** et **LC2**.



Après élimination des espèces mésogènes **LC1** et **LC2** par immersion dans l'hexane, différentes techniques ont permis l'étude des xérogels obtenus et notamment la spectroscopie infrarouge polarisée. Les résultats mettent en évidence l'alignement des chaînes de liaisons hydrogène formées par le TTF **M9** avec l'axe de la fibre, comme illustré en Figure 10. Le suivi du dopage aux vapeurs de diiode par spectroscopie UV-Visible confirme l'efficacité de ce processus. Immédiatement après dopage, une bande intense caractéristique de transitions

électroniques entre TTF radicaux-cations apparaît à 850 nm : toutes les unités TTF sont oxydées. Cet état n'est cependant pas stable comme le montre l'évolution du spectre UV-Visible en fonction du temps. La bande apparue à 850 nm diminue au profit d'une seconde bande plus large centrée sur 2300 nm : le xérogel dopé relargue du diiode afin de gagner un état plus stable dans lequel une unité TTF sur deux est oxydée. Le matériau est alors dans un état de valence mixte, habituellement recherché dans le domaine des conducteurs moléculaires.

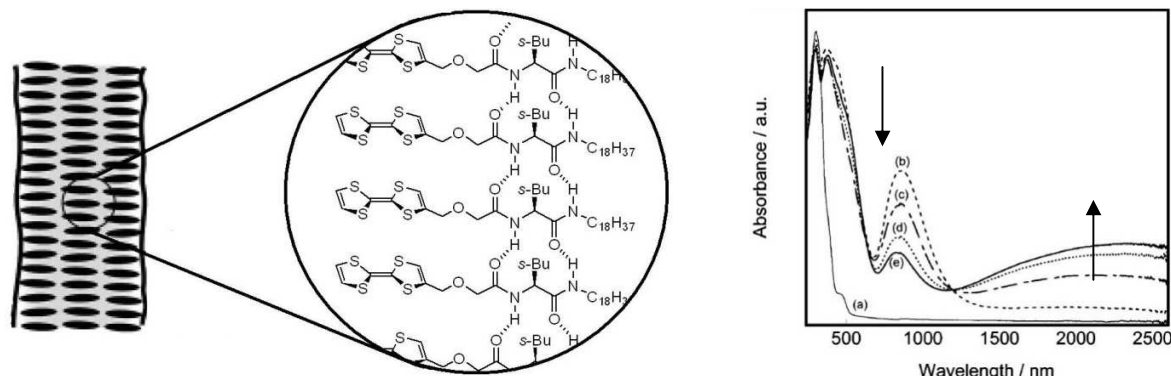


Figure 10 : Arrangement supramoléculaire de **M9** déduit de l'étude de spectroscopie infrarouge (à gauche) – Evolution de l'absorption UV-Visible du xérogel avant et après dopage à l'iode ; (a) avant dopage ; (b) $t = 0$; (c) $t = 5h$; (d) $t = 24h$; (e) $t = 1$ semaine (à droite)

Les mesures de conductivité effectuées sont en accord avec cette interprétation : la conductivité du film immédiatement après dopage est de $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ et atteint $3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ une fois l'état stationnaire atteint ($t = 1$ semaine).

Un autre diamide (**M11**) a permis l'obtention d'organogels et xérogels contenant l'unité TTF.¹⁸² Le dopage de ce xérogel a été effectué, cependant aucune mesure de conductivité n'a été réalisée. Les nanofibres décrites ont pourtant un potentiel certain ; le xérogel obtenu à haute concentration (100 g.L^{-1}) présente en effet la caractéristique unique (en série TTF) d'être composé de fibres alignées (Figure 11) : ce xérogel pourrait donc permettre de couvrir une surface de nanofils orientés parallèlement et donc propices à une conductivité anisotrope.

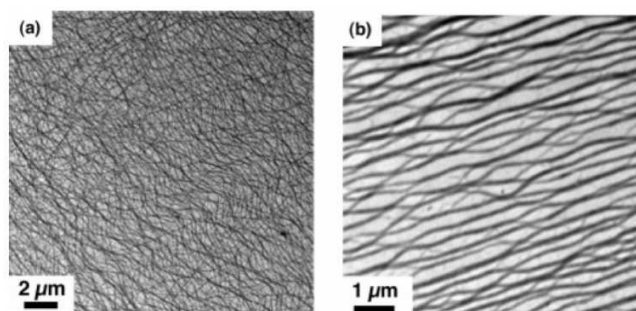


Figure 11 : Microscopie électronique à transmission des xérogels de **M11** préparés dans l'hexane –
(a) $C = 50 \text{ g.L}^{-1}$; (b) $C = 100 \text{ g.L}^{-1}$

Par ailleurs, la préparation d'organogels adressables connaît actuellement un essor important. Ces organogels peuvent répondre à différents stimuli qui peuvent être, par exemple, de natures thermique, photochimique ou chimique (variations de pH, reconnaissance, réaction redox,...). C'est dans cette optique que sont décrites la préparation de **M12** et la caractérisation de l'organogel correspondant par l'équipe chinoise de Deqing Zhang.¹⁸³ Comme l'illustre la Figure 12, cet organogel peut être réversiblement détruit et préparé par oxydation et réduction, respectivement (cette dernière étant alors associée à un nouveau cycle chauffage / refroidissement).

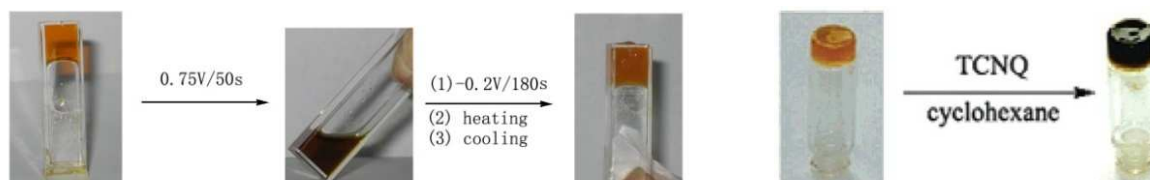


Figure 12 : Formation réversible du gel contrôlée électrochimiquement (à gauche) ;
Persistance du gel contenant le complexe de transfert de charge TTF-TCNQ (à droite)

Ce travail décrit aussi pour la première et unique fois, l'existence d'un organogel de complexe de transfert de charge TTF-TCNQ et la morphologie du xérogel correspondant. Ce résultat est particulièrement prometteur pour la préparation de nanofibres conductrices.

Utilisant une plateforme connue pour ses propriétés gélifiantes à cœur benzène tricarboxamide,^{184,185} le composé **M14**, décrit très récemment, a permis la préparation d'organogels et xérogels électroactifs.¹⁸⁶ Ainsi, des fibres auto-assemblées semi-conductrices ont pu être caractérisées par microscopie à force atomique conductrice. La symétrie C_3 de ce composé garantit au sein des fibres l'existence de trois chemins de conduction parallèles

(cf. Schéma 11) et présente donc un fort intérêt pour la préparation de fibres conductrices auto-assemblées.

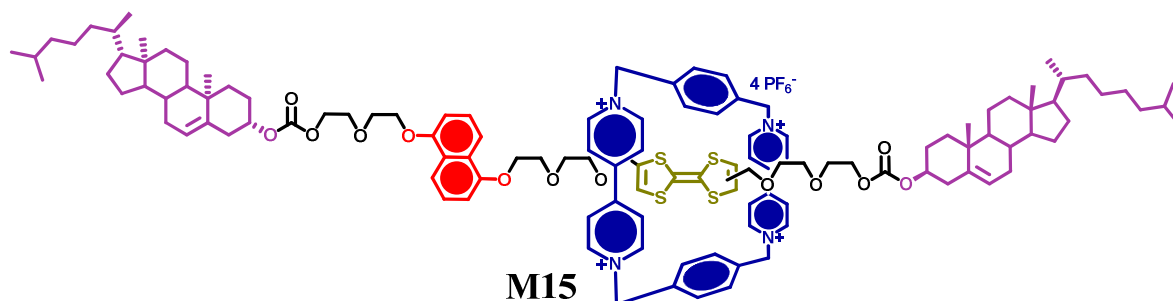


Schéma 18 : [2]rotaxane gélifiant décrit par Stoddart et al¹⁸⁷

Un [2]rotaxane bistable **M15** contenant l'unité TTF a aussi récemment permis l'obtention de nanofibres au potentiel intéressant, cette espèce contenant un accepteur et un donneur d'électron.¹⁸⁷

Cette revue des organogels électroactifs contenant l'unité tétrathiafulvalène ne serait pas complète sans mentionner le travail majeur de l'équipe de David Amabilino qui s'intéresse notamment aux nanostructures fonctionnelles et à leurs organisations microscopique et macroscopique.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰

Le composé **M13**, qui présente de bonnes propriétés gélifiantes (CCG = 2 g.L⁻¹ – 2.9 x 10⁻³ mol.L⁻¹ – solvant : hexane) a notamment permis l'obtention de fibres électroactives dont la conductivité à l'état dopé a été estimée à $\sigma_{298} = 3 - 5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (phase α).¹⁹¹ Des transitions de phase peuvent être induites par recuit permettant l'accès à de nouvelles phases (β , γ , δ) moins résistantes (Figure 13). Leur étude détaillée par AFM, CS-AFM et résonance paramagnétique électronique a très récemment fait l'objet d'une publication.¹⁹²

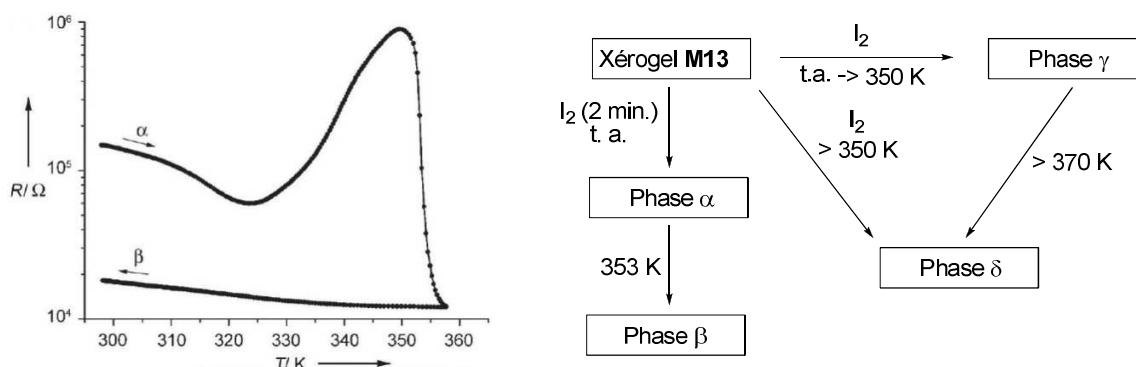


Figure 13 : Transition de phase ($\alpha > \beta$) observée par mesure de la résistance en fonction de la température (à gauche) – Accès aux différentes phases du xérogel de **M13** dopé à l'iode

Une extension de ce travail a aussi pu être réalisée avec l'incorporation de nanoparticules d'or (GNP) au sein de xérogels électroactifs. Meskers, Schenning *et al* avait précédemment décrit une telle association avec un oligophénylènevinylène géifiant.¹⁴⁸ De longs rubans hybrides OPV-GNP potentiellement intéressants pour le transport de charges avaient ainsi pu être préparés. Suivant un concept analogue, des nanoparticules d'or ont pu être insérées dans un xérogel de **M13**.¹⁹³ Pour ce faire, l'équipe espagnole a préparé des nanoparticules d'or fonctionnalisées **M16-Au** par un TTF analogue à **M13** et donc, appropriées pour interagir avec **M13** dans les fibres auto-assemblées.

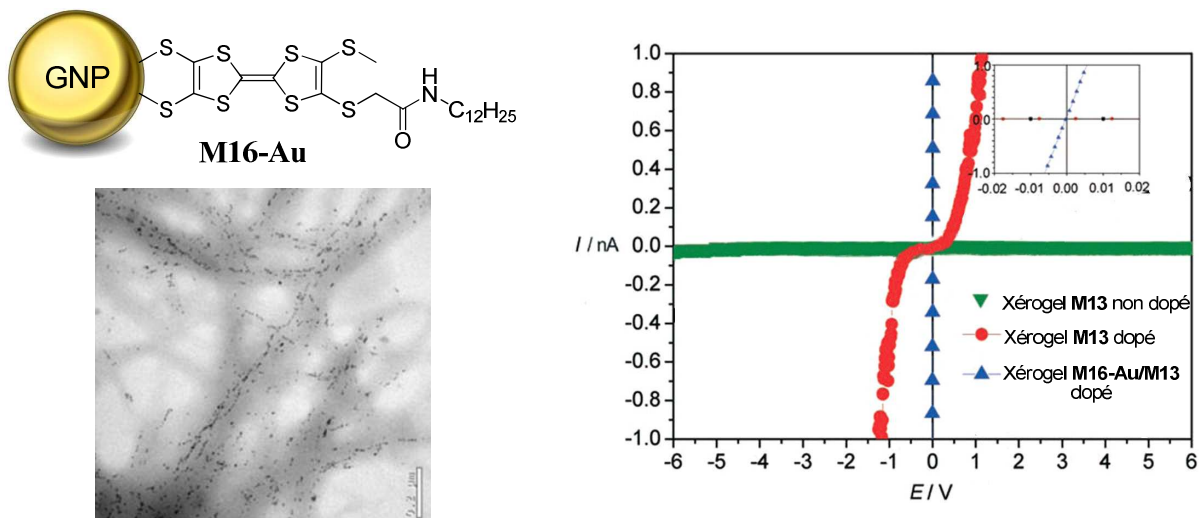


Figure 14 : Structure de **M16-Au** (en haut à gauche), xérogel de **M16-Au / M13** (1/99) observé en microscopie électronique à transmission (en bas à gauche) et caractéristiques $I = f(E)$ mesurées en CS-AFM (à droite)

L'étude (MET, AFM, RPE) des xérogels correspondants (contenant 1% de **M16-Au** dilué dans **M13**) montre :

- l'insertion des nanoparticules dans les fibres ;
- une augmentation de la longueur des fibres comparée à celles observées dans le xérogel de **M13** seul ;
- l'obtention de la phase β plus conductrice sans recuit et ce, dans l'ensemble du matériau, même si certaines zones ne contiennent pas de nanoparticules ;
- une conductivité métallique des nanofibres dopées avec une conductivité record de 10 S.cm^{-1} pour un tel matériau.

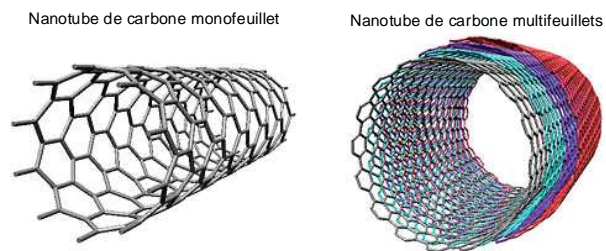
Ces observations soulignent le rôle structurant des nanoparticules d'or qui induisent une organisation supramoléculaire favorable au transport de charges ! L'insertion de nanoparticules semblent donc un moyen approprié pour l'obtention de fibres auto-assemblées plus structurées.

V. Organogels et nanotubes de carbone

Dans le prolongement des résultats précédents relatifs à l'incorporation de nanoparticules d'or dans des organogels, d'autres types de particules peuvent être utilisés dont, les nanotubes de carbone.

Découverts en 1991, les nanotubes de carbone^{194,195} (NT) font l'objet d'un intérêt croissant dans différentes disciplines tels l'optique non linéaire,^{196,197} l'ingénierie des tissus cellulaires,¹⁹⁸⁻²⁰⁰ le traitement des eaux,²⁰¹ le stockage de l'hydrogène,²⁰² l'immunologie²⁰³⁻²⁰⁵ ou les domaines des biosenseurs²⁰⁶⁻²⁰⁹ et de l'électronique organique.²¹⁰⁻²¹³ Une telle diversité repose principalement sur leurs propriétés mécaniques et électroniques fantastiques, largement étudiées depuis leur apparition.^{214,215} En particulier, leur conductivité incroyable a encouragé leur incorporation en électronique moléculaire au sein de cellules solaires, de transistors à effet de champ ou de diodes électroluminescentes. Leur utilisation dans des composants nanométriques fait aussi actuellement l'objet de nombreux travaux.

Schéma 19 : On distingue deux types de nanotubes de carbone. Constitué d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même, on parle de nanotube de carbone « monofeuillet ». Si plusieurs feuillets de graphène s'enroulent de façon concentrique ou si un feuillet s'enroule en spirale, on parle de nanotubes de carbone « multifeuillets ».



Cependant leur faible solubilité rend leur mise en forme quelque peu difficile. Différentes approches ont été développées pour répondre à ce problème et éviter leur agrégation.²¹⁶ Une première possibilité consiste à greffer des chaînes solubilisantes de manière covalente. Ce procédé présente cependant l'inconvénient de générer des centres sp^3 à la surface du nanotube et modifie par conséquent leur structure électronique. Au contraire, la méthode initialement proposée par Chen *et al*, consistant à fonctionnaliser les nanotubes par interactions π - π avec de larges plateformes aromatiques,²¹⁷ ne change pas significativement leurs propriétés.

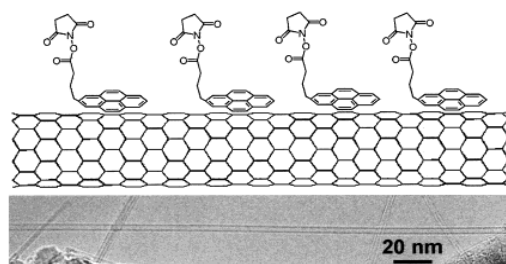


Figure 15 : Interactions π - π entre une unité pyrène fonctionnalisée et un nanotube de carbone simple paroi ayant permis l'accroche de protéines à ces matériaux révolutionnaires²¹⁷

De telles interactions sont en effet comparables à celles existant entre nanotubes ou au sein même d'un nanotube de carbone multi-parois.²¹⁸ Cette stratégie de fonctionnalisation des nanotubes a été appliquée au greffage d'unités porphyrine,²¹⁹⁻²²¹ phthalocyanine,²²² anthracène²²³ ou pyrène²²⁴ et a permis l'intégration des nanotubes de carbone dans divers systèmes organisés tels les micelles,^{225,226} les cristaux liquides,²²⁷ les organogels et xérogels.²²⁸⁻²³⁰

Différents exemples d'incorporation de nanotubes de carbone au sein d'organogels et xérogels ont été décrits dans la littérature.²²⁸⁻²³⁰ Ces travaux montrent le rôle structurant des nanotubes de carbone dont la présence facilite le processus de gélification et contribue à la plus grande stabilité de ces gels. Les espèces gélifiantes utilisées dans ces études sont électroactives (ferrocène, OPV) cependant, l'influence des nanotubes de carbone sur les propriétés conductrices des xérogels correspondants n'a, à ce jour, pas été explorée.

Nous proposons donc dans ce travail, l'étude d'organogels et de xérogels polyfonctionnels, incorporant une unité tétrathiafulvalène. Ces architectures supramoléculaires cumulent plusieurs caractéristiques (activité redox, complexation de nanotubes de carbone, contrôle de l'organisation sous champs électrique), dont la combinaison est de nature à offrir un large panel de propriétés originales et pour certaines, inédites dans la famille des organogels.

1. W. R. H. Hurtley and S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2262.
2. S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich and D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10, 2271.
3. D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11, 2633.
4. F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453.
5. F. Wudl, D. Wobschall and E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670.
6. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
7. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125.
8. R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press: London **1955**.
9. H. Kobayashi, H. Cui and A. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5265.
10. U. Geiser and J. A. Schlueter, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5203.
11. R. P. Shibaeva and E. B. Yagubskii, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5347.
12. T. J. Kistenmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 136, 361.
13. N. Avarvari and J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4061.
14. E. Coronado and P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419.
15. M. Fourmigué and P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5379.
16. G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi and H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, **1982**, 42, 557.
17. M. Fourmigué, F. C. Krebs and J. Larsen, *Synthesis*, **1993**, 509.
18. B. Domercq, T. Devic, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier and E. Canadell, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1570.
19. A. I. Kotov, C. Faulmann, P. Cassoux and E. B. Yagubskii, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 2626.
20. O. Neilands, S. Belyakov, V. Tilika and A. Edzina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 325.
21. M. Sato, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava and A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2084.
22. W. Frank and R. Gompper, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3083.
23. M. R. Bryce and A. J. Moore, *Synth. Met.*, **1988**, 25, 203.
24. T. Sugimoto, H. Awaji, Y. Misaki, Z. I. Yoshida, Y. Kai, H. Nakagawa and N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5792.
25. P. Leriche, M. Turbiez, V. Monroche, P. Frère, P. Blanchard, P. J. Skabara and J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 649.
26. M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault and Y. Gouriou, *Synth. Met.*, **1991**, 42, 2575.
27. E. M. Engler, V. V. Patel and R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 835.
28. D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lettres*, **1980**, 41, 95.
29. P. J. Nigrey, B. Morosin and E. Duesler, *Synth. Met.*, **1988**, 27, 481.
30. F. Wudl and E. Aharon-Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1154.
31. P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, *Special Issue on Molecular Conductors*.
32. N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira and P. Hudhomme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2765.
33. F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agrait and N. Martín, *Chem. Commun.*, **2007**, 4854.
34. E. Leary, S. J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R. J. Nichols, S. Nygaard, J. O. Jeppesen and J. Ulstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12204.
35. J. K. Sørensen, M. Vestergaard, A. Kadziola, K. Kilså and M. B. Nielsen, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1173.
36. D. R. Talham, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5479.
37. A. Barraud, P. Lesieur, A. Ruau-del-Teixier and M. Vandevyver, *Thin Solid Films*, **1985**, 134, 195.
38. N. Reitzel, D. R. Greve, K. Kjaer, P. B. Howes, M. Jayaraman, S. Savoy, R. D. McCullough, J. T. McDevitt and T. Bjørnholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5788.
39. R. L. Carroll and C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4378.
40. C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram, *Nature*, **2000**, 408, 541.
41. N. Robertson and C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 96.

42. F. Fages, J. A. Wytko and J. Weiss, *C. R. Chimie*, **2008**, *11*, 1241.
43. B. K. Cho, H. J. Kim, Y. W. Chung, B. I. Lee and M. Lee, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, *219*, 69.
44. C. C. Lee, C. Grenier, E. W. Meijer and A. P. H. J. Schenning, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 671.
45. J.-H. Fuhrhop and T. Wang, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 2901.
46. D. F. Evans and B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 226.
47. F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer and A. Schenning, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1491.
48. A. Meister and A. Blume, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *12*, 138.
49. S. Kamiya, H. Minamikawa, J. H. Jung, B. Yang, M. Masuda and T. Shimizu, *Langmuir*, **2005**, *21*, 743.
50. M. Berchel, L. Lemiègre, S. Trépout, O. Lambert, J. Jeftic and T. Benvegna, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 7419.
51. S. Burghardt, A. Hirsch, B. Schade, K. Ludwig and C. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2976.
52. T. Shimizu, M. Masuda and H. Minamikawa, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1401.
53. E. Tsuchida, T. Komatsu, N. Toyano, S. I. Kumamoto and H. Nishide, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1731.
54. G. Lu, X. Zhang, X. Cai and J. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2417.
55. Z. Ali-Adib, G. J. Clarkson, N. B. McKeown, K. E. Treacher, H. F. Gleeson and A. S. Stennett, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2371.
56. V. Palermo, S. Morelli, C. Simpson, K. Müllen and P. Samorì, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 266.
57. J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf and B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14966.
58. B. Song, Z. Wang, S. Chen, X. Zhang, Y. Fu, M. Smet and W. Dehaen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4731.
59. B. Song, H. Wei, Z. Wang, X. Zhang, M. Smet and W. Dehaen, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 416.
60. J. H. Fuhrhop, H. Hungerbühler and U. Siggel, *Langmuir*, **1990**, *6*, 1295.
61. T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, C. A. Christensen and J. Becher, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, *99*, 5028.
62. H. Wang, H. Hau Wang, V. S. Urban, K. C. Littrell, P. Thiyagarajan and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6855.
63. J. M. H. Freek, O. S. Igor, J. P. Maarten, E. Hans, P. H. J. S. Albertus, C. M. C. Peter, C. M. Jan and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, *45*, 1232.
64. A. F. M. Kilbinger, A. P. H. J. Schenning, F. Goldoni, W. J. Feast and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1820.
65. O. Henze, W. J. Feast, F. Gardebien, P. Jonkheijm, R. Lazzaroni, P. Leclère, E. W. Meijer and A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5923.
66. A. P. H. J. Schenning, A. F. M. Kilbinger, F. Biscarini, M. Cavallini, H. J. Cooper, P. J. Derrick, W. J. Feast, R. Lazzaroni, P. Leclère, L. A. McDonell, E. W. Meijer and S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1269.
67. J. Bae, J.-H. Choi, Y.-S. Yoo, N.-K. Oh, B.-S. Kim and M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9668.
68. J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii and T. Aida, *Science*, **2004**, *304*, 1481.
69. T. Yamamoto, T. Fukushima, A. Kosaka, W. Jin, Y. Yamamoto, N. Ishii and T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1672.
70. Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai and T. Aida, *Science*, **2006**, *314*, 1761.
71. Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, N. Ishii and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9276.
72. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 4071.
73. H. M. Keizer and R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 226.
74. F. Vera, J. Luis Serrano and T. Sierra, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 781.

75. S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 83.
76. S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4832.
77. T. Wang and M. Liu, *Soft Matter*, **2008**, *4*, 775.
78. H. Engelkamp, S. Middelbeek and R. J. M. Nolte, *Science*, **1999**, *284*, 785.
79. X. Li, L. E. Sinks, B. Rybtchinski and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10810.
80. J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. Wang and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 177.
81. A. J. Lovinger, C. Nuckolls and T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 264.
82. H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. I. Fukui and M. Iyoda, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1917.
83. A. S. Andersson, K. Kilsa, T. Hassenkam, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, M. B. Nielsen and F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 8451.
84. M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata and M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3072.
85. J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6916.
86. T. Haino, Y. Matsumoto and Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8936.
87. T. Nakanishi, W. Schmitt, T. Michinobu, D. G. Kurth and K. Ariga, *Chem. Commun.*, **2005**, 5982.
88. G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez and N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1094.
89. G. Bottari, D. Olea, C. Gómez-Navarro, F. Zamora, J. Gómez-Herrero and T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2026.
90. A. Molina-Ontoria, G. Fernández, M. Wielopolski, C. Atienza, L. Sánchez, A. Gouloumis, T. Clark, N. Martín and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12218.
91. R. Van Hameren, A. M. Van Buul, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micall, P. Schön, S. Speller, L. M. Scolaro, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans and R. J. M. Nolte, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 253.
92. M. Kimura, T. Muto, H. Takimoto, K. Wada, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai and N. Kobayashi, *Langmuir*, **2000**, *16*, 2078.
93. R. I. Gearba, M. Lehmann, J. Levin, D. A. Ivanov, M. H. J. Koch, J. Barberá, M. G. Debije, J. Piris and Y. H. Geerts, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1614.
94. P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. van Herrikhuizen, A. P. H. J. Schenning and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15941.
95. P. Jonkheijm, A. Miura, M. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter, A. Schenning, F. C. De Schryver and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 74.
96. A. P. H. J. Schenning, J. van Herrikhuizen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10252.
97. P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 3133.
98. D. J. Abdallah and R. G. Weiss, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1237.
99. O. Gronwald, E. Snip and S. Shinkai, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *7*, 148.
100. L. A. Estroff and A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1201.
101. J. R. Heath, P. J. Kuekes, G. S. Snider and R. S. Williams, *Science*, **1998**, *280*, 1716.
102. J. H. Van Esch and B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2263.
103. N. M. Sangeetha and U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 821.
104. T. Ishi-I and S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *258*, 119.
105. M. Žinić, F. Vögtle and F. Fages, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *256*, 39.
106. F. Fages, F. Vögtle and M. Žinić, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *256*, 77.
107. C. F. Van Nostrum, S. J. Picken, A. J. Schouten and R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9957.
108. D. Díaz Díaz, T. Torres, R. Zentel, R. Davis and M. Brehmer, *Chem. Commun.*, **2007**, 2369.
109. D. Díaz Díaz, J. J. Cid, P. Vázquez and T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9261.
110. T. Ishi-i, R. Iguchi, E. Snip, M. Ikeda and S. Shinkai, *Langmuir*, **2001**, *17*, 5825.
111. E. Snip, S. Shinkai and D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 2153.

112. S. I. Tamaru, M. Nakamura, M. Takeuchi and S. Shinkai, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 3631.
113. S. I. Tamaru, S. Y. Uchino, M. Takeuchi, M. Ikeda, T. Hatano and S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 3751.
114. M. Shirakawa, N. Fujita and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9902.
115. M. Shirakawa, N. Fujita and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4164.
116. S. Tanaka, M. Shirakawa, K. Kaneko, M. Takeuchi and S. Shinkai, *Langmuir*, **2005**, *21*, 2163.
117. Y. Li, T. Wang and M. Liu, *Soft Matter*, **2007**, *3*, 1312.
118. S. Malik, S.-i. Kawano, N. Fujita and S. Shinkai, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 7326.
119. H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Hachisako and H. Ihara, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 3987.
120. M. Shirakawa, N. Fujita, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda and S. Shinkai, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2016.
121. K. Oishi, T. Ishi-i, M. Sano and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1999**, 1089.
122. T. Ishi-i, Y. Ono and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **2000**, 808.
123. R. Tsunashima, S. I. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, H. Kawakami and K. Toma, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8169.
124. K. Sugiyasu, N. Fujita and S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1229.
125. F. Würthner, B. Hanke, M. Lysetska, G. Lambright and G. S. Harms, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 967.
126. X. Q. Li, V. Stepanenko, Z. Chen, P. Prins, L. D. A. Siebbeles and F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2006**, 3871.
127. S. Yagai, Y. Monma, N. Kawauchi, T. Karatsu and A. Kitamura, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1137.
128. X. Q. Li, X. Zhang, S. Ghosh and F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8074.
129. T. Seki, S. Yagai, T. Karatsu and A. Kitamura, *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 764.
130. G. Suhrit, L. Xue-Qing, S. Vladimir and W. Frank, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 11343.
131. U. Maitra, P. V. Kumar, N. Chandra, L. J. D'Souza, M. D. Prasanna and A. R. Raju, *Chem. Commun.*, **1999**, 595.
132. T. Sagawa, S. Fukugawa, T. Yamada and H. Ihara, *Langmuir*, **2002**, *18*, 7223.
133. P. Babu, N. M. Sangeetha, P. Vijaykumar, U. Maitra, K. Rissanen and A. R. Raju, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1922.
134. H. Ihara, T. Yamada, M. Nishihara, T. Sakurai, M. Takafuji, H. Hachisako and T. Sagawa, *J. Mol. Liq.*, **2004**, *111*, 73.
135. C. Wang, Z. Wang, D. Zhang and D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *428*, 130.
136. Y. Kamikawa and T. Kato, *Langmuir*, **2007**, *23*, 274.
137. W. Cai, G.-T. Wang, P. Du, R.-X. Wang, X.-K. Jiang and Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13450.
138. A. Hahma, S. Bhat, K. Leivo, J. Linnanto, M. Lahtinen and K. Rissanen, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 1438.
139. F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz and R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4548.
140. F. Camerel, L. Bonardi, G. Ulrich, L. Charbonnière, B. Donnio, C. Bourgoigne, D. Guillon, P. Retailleau and R. Ziessel, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 5009.
141. A. Ajayaghosh and S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5148.
142. S. J. George, A. Ajayaghosh, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3422.
143. S. J. George and A. Ajayaghosh, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3217.
144. J. F. Hulvat, M. Sofos, K. Tajima and S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 366.
145. A. Ajayaghosh, C. Vijayakumar, R. Varghese and S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 456.
146. V. K. Praveen, S. J. George and A. Ajayaghosh, *Macromol. Symp.*, **2006**, *241*, 1.
147. A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, S. Srinivasan and R. Varghese, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 411.
148. J. Van Herrikhuyzen, S. J. George, M. R. J. Vos, N. A. J. M. Sommerdijk, A. Ajayaghosh, S. C. J. Meskers and A. P. H. J. Schenning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1825.
149. A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar and S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6260.

150. A. Ajayaghosh and V. K. Praveen, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 644.
151. S. S. Babu, V. K. Praveen, S. Prasanthkumar and A. Ajayaghosh, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9577.
152. S. Yagai, S. Kubota, T. Iwashima, K. Kishikawa, T. Nakanishi, T. Karatsu and A. Kitamura, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5246.
153. S. S. Babu, V. K. Praveen, S. Prasanthkumar and A. Ajayaghosh, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9577.
154. S. S. Babu, S. Mahesh, K. K. Kartha and A. Ajayaghosh, *Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 824.
155. S. K. Samanta, A. Pal and S. Bhattacharya, *Langmuir*, **2009**, *25*, 8567.
156. C. Vijayakumar, V. K. Praveen and A. Ajayaghosh, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2059.
157. Y. Hirai, S. S. Babu, V. K. Praveen, T. Yasuda, A. Ajayaghosh and T. Kato, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4029.
158. D. Dasgupta, S. Srinivasan, C. Rochas, A. Ajayaghosh and J. M. Guenet, *Langmuir*, **2009**, *25*, 8593.
159. S. Srinivasan, P. A. Babu, S. Mahesh and A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15122.
160. F. S. Schoonbeek, J. H. Van Esch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. De Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg and B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1393.
161. J. Bras, S. Guillerez and B. Pépin-Donat, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2372.
162. B. W. Messmore, J. F. Hulvat, E. D. Sone and S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14452.
163. S. I. Kawano, N. Fujita and S. Shinkai, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4735.
164. C.-C. Tsou and S.-S. Sun, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 387.
165. O. J. Dautel, M. Robitzer, J. C. Flores, D. Tondelier, F. Serein-Spirau, J. P. Lère-Porte, D. Guérin, S. Lenfant, M. Tillard, D. Vuillaume and J. J. E. Moreau, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 4201.
166. K. Sugiyasu, S.-i. Kawano, N. Fujita and S. Shinkai, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2863.
167. W.-W. Tsai, L.-s. Li, H. Cui, H. Jiang and S. I. Stupp, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8504.
168. J. P. Hong, M. C. Um, S. R. Nam, J. I. Hong and S. Lee, *Chem. Commun.*, **2009**, 310.
169. J. Liu, P. He, J. Yan, X. Fang, J. Peng, K. Liu and Y. Fang, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2508.
170. J. Liu, J. Yan, X. Yuan, K. Liu, J. Peng and Y. Fang, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *318*, 397.
171. G. Ghini, L. Lascialfari, C. Vinattieri, S. Cicchi, A. Brandi, D. Berti, F. Betti, P. Baglioni and M. Mannini, *Soft Matter*, **2009**, *5*, 1863.
172. M. Jørgensen, K. Bechgaard, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, L. G. Hansen and K. Schaumburg, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5877.
173. G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips and L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8458.
174. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, R. K. Behera, G. H. Escamillia and M. J. Saunders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 917.
175. T. Le Gall, M. R. Bryce, A. J. Moore, C. Pearson and M. C. Petty, *Synth. Met.*, **2001**, *121*, 1409.
176. T. Le Gall, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, H. Dahlgaard and J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3562.
177. J. Sly, P. Kasák, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Górriz, P. Thordarson, D. B. Amabilino, A. E. Rowan and R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, **2005**, 1255.
178. T. Akutagawa, K. Kakiuchi, T. Hasegawa, S. I. Noro, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko and J. Becher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7283.
179. Y. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Enozawa and M. Iyoda, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 720.
180. H. Enozawa, Y. Honna and M. Iyoda, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 1434.
181. T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14769.
182. T. Kitahara, M. Shirakawa, S. I. Kawano, U. Beginn, N. Fujita and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14980.
183. C. Wang, D. Zhang and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16372.
184. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet and E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 300.

185. J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14759.
186. I. Dánilá, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez Del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino and N. Avarvari, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4495.
187. Y.-L. Zhao, I. Aprahamian, A. Trabolsi, N. Erina and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6348.
188. D. B. Amabilino, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 924.
189. E. Gomar-Nadal, J. Puigmartí-Luis and D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 490.
190. D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 669.
191. J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, Á. Pérez Del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina and D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 238.
192. J. Puigmartí-Luis, E. E. Laukhina, V. N. Laukhin, Á. Pérez Del Pino, N. Mestres, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira and D. B. Amabilino, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 934.
193. J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez del Pino, E. Laukhina, J. Esquena, V. Laukhin, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, A. G. Kanaras, R. J. Nichols, M. Brust and D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1861.
194. M. Monthieux and V. L. Kuznetsov, *Carbon*, **2006**, *44*, 1621.
195. S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56.
196. W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, X. D. Li, Y. Z. Lan, D. G. Chen and H. X. Wang, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 13100.
197. A. Martinez, S. Uchida, Y. W. Song, T. Ishigure and S. Yamashita, *Optics Express*, **2008**, *16*, 11337.
198. M. A. Correa-Duarte, N. Wagner, J. Rojas-Chapana, C. Morscbeck, M. Thie and M. Giersig, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 2233.
199. B. S. Harrison and A. Atala, *Biomaterials*, **2007**, *28*, 344.
200. S. L. Edwards, J. S. Church, J. A. Werkmeister and J. A. M. Ramshaw, *Biomaterials*, **2009**, *30*, 1725.
201. M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marías and A. M. Mayes, *Nature*, **2008**, *452*, 301.
202. H. M. Cheng, Q. H. Yang and C. Liu, *Carbon*, **2001**, *39*, 1447.
203. D. Pantarotto, C. D. Partidos, R. Graff, J. Hoebeke, J. P. Briand, M. Prato and A. Bianco, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6160.
204. D. Pantarotto, C. D. Partidos, J. Hoebeke, F. Brown, E. Kramer, J. P. Briand, S. Muller, M. Prato and A. Bianco, *Chemistry and Biology*, **2003**, *10*, 961.
205. X. Yu, B. Munge, V. Patel, G. Jensen, A. Bhirde, J. D. Gong, S. N. Kim, J. Gillespie, J. S. Gutkind, F. Papadimitrakopoulos and J. F. Rusling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11199.
206. J. J. Davis, K. S. Coleman, B. R. Azamian, C. B. Bagshaw and M. L. H. Green, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3732.
207. J. Wang, *Analyst*, **2005**, *130*, 421.
208. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *385*, 452.
209. Y. Wang and J. Li, *Anal. Chim. Acta*, **2009**, *650*, 49.
210. A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker, *Science*, **2001**, *294*, 1317.
211. P. Avouris, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 1026.
212. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba and C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 471.
213. V. Sgobba and D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 165.
214. P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge, **1999**.
215. K. Tanaka, T. Yamabe and K. Fukui, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Oxford, **1999**.
216. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1105.
217. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3838.
218. D. A. Britz and A. N. Khlobystov, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 637.
219. H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard and Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1014.
220. A. Satake, Y. Miyajima and Y. Kobuke, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 716.

221. F. D'Souza, R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, N. K. Subbaiyan, L. D'Souza, Y. Araki and O. Ito, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 8277.
222. X. Wang, Y. Liu, W. Qiu and D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1636.
223. J. Zhang, J. K. Lee, Y. Wu and R. W. Murray, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 403.
224. F. J. Gomez, R. J. Chen, D. Wang, R. M. Waymouth and H. Dai, *Chem. Commun.*, **2003**, 190.
225. V. Krstic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard and S. Roth, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2338.
226. N. Nakashima, H. Kobae, T. Sagara and H. Murakami, *ChemPhysChem*, **2002**, *3*, 456.
227. S. Meuer, L. Braun and R. Zentel, *Chem. Commun.*, **2008**, 3166.
228. J. Chen, C. Xue, R. Ramasubramaniam and H. Liu, *Carbon*, **2006**, *44*, 2142.
229. S. Srinivasan, S. S. Babu, V. K. Praveen and A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5746.
230. S. Meuer, L. Braun, T. Schilling and R. Zentel, *Polymer*, **2009**, *50*, 154.

Chapitre 2 : Matériaux multifonctionnels pour la préparation d'organogels et xérogels conducteurs et de portes logiques moléculaires

I. Concepts

Comme l'illustre le chapitre précédent, la préparation d'organogels contenant l'unité TTF fait l'objet de recherches intensives depuis 2005, en particulier pour l'obtention de nouveaux matériaux conducteurs. En outre, les caractéristiques propres au TTF font de cette unité un motif de choix dans de nombreux champs de recherches.¹⁻⁶ L'innovation proposée dans ce travail réside dans l'introduction d'un caractère polyfonctionnel dans de nouveaux gels construits autour de l'unité tétrathiafulvalène.

1. Organogels à base tétrathiafulvalène contenant des nanotubes de carbone

L'accès à ce type de matériau nécessite l'introduction d'un ou plusieurs autres groupements fonctionnels. Notre choix s'est porté sur l'unité pyrène.

Le pyrène est une plateforme aromatique à grande extension spatiale connue pour interagir de façon non covalente mais néanmoins intense avec les nanotubes de carbone.⁷⁻⁹ Ce type d'interactions a notamment été mis à profit pour solubiliser ces derniers et empêcher leur réaggrégation^{10,11} : s'il comporte des chaînes solubilisantes (alkyle, polyéther, ω -chargées), le dérivé pyrénique interagit avec les nanotubes de carbone par interaction π - π tout en présentant à l'environnement extérieur les chaînes qui empêchent les contacts inter-nanotubes et par conséquent, leur agrégation.¹⁰⁻¹³ Cette stratégie autorise aussi l'accroche d'un large éventail d'espèces à la surface de nanotubes, fonctionnalisations qui, par ailleurs, sont très difficiles à réaliser de manière covalente. L'introduction de la cellulose,¹⁴ de protéines,¹⁵⁻¹⁷ de fullerènes,¹⁸ de porphyrines^{19,20} et autres nanoparticules d'or^{15,21} ou de séléniure de cadmium²² à la surface des nanotubes a ainsi pu être effectuée grâce au pyrène. Des dérivés de tétrathiafulvalène ont aussi pu être greffés aux nanotubes de carbone par ce biais.²³⁻²⁶ Une des idées proposées dans ce travail réside dans l'extension de ce concept aux organogels et leurs xérogels associés. De tels matériaux présenteraient un intérêt majeur pour la préparation de nanofibres autoassemblées conductrices. A notre connaissance, les nanotubes de carbone n'ont en effet jamais été incorporés à ce type de nanofibres. Les nanotubes pourraient participer au transport de charges mais aussi, structurer le matériau comme cela avait été observé avec les nanoparticules d'or et le composé **M16**.²⁷

Le TTF étant un bon donneur (D) d'électrons et les nanotubes de carbone, de bons accepteurs (A) d'électrons, l'association D-A correspondante pourrait aussi être intéressante²⁸

comme modèle pour la préparation de cellules photovoltaïques de type réseaux interpénétrés. Dans notre système, l'empilement colonnaire habituellement observé dans les organogels et xérogels de TTF pourrait faciliter le transport des trous. Le matériau bénéficierait, de plus, des propriétés hautement absorbantes des nanotubes de carbone.²⁹

2. Organogels contenant une sonde fluorescente potentielle à émission modulable

Une seconde raison motivant le choix de l'unité pyrène réside dans les propriétés luminescentes de cette unité.³⁰

Quand un fluorophore est en présence d'un groupement donneur (D) d'électron (comme le TTF), l'émission de fluorescence est généralement éteinte par transfert d'électron photo-induit (TEP) ou d'énergie du donneur (D) vers l'accepteur fluoescnt (A).³¹ Les mécanismes de relaxation d'un fluorophore A (seul) ou d'une dyade D-A par TEP sont présentés ci-après.

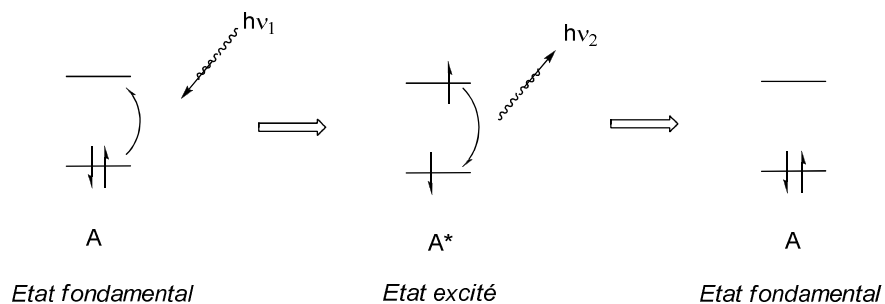


Figure 16 : Processus classique d'excitation et relaxation d'un fluorophore

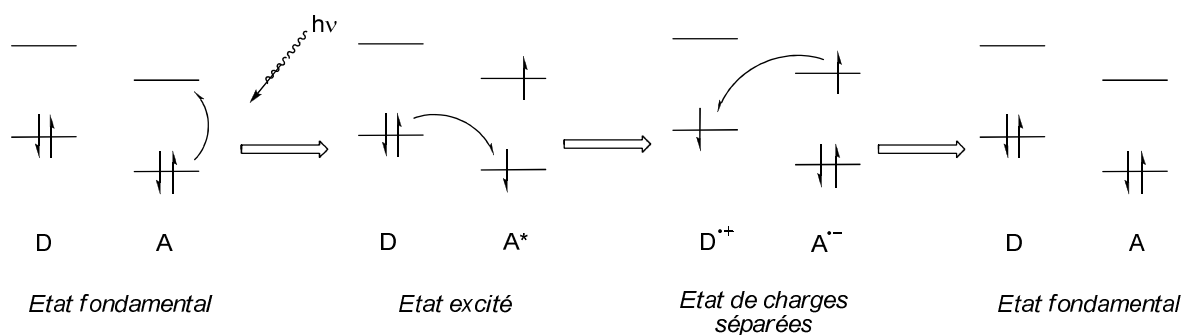


Figure 17 : Processus classique d'excitation et relaxation d'une association D-A contenant un fluorophore (A)

Pour une association D-A de type tétrathiafulvalène-pyrène, on ne s'attend donc pas à une relaxation par émission de fluorescence mais à une extinction de la fluorescence par transfert

d'électron du TTF vers l'unité pyrène.^{26,32,33} Ce résultat constitue donc un obstacle à l'utilisation de la dyade comme sonde fluorescente. Cependant, la possibilité de contrôler les propriétés fluorescentes de dyades TTF-fluorophore variées, en fonction du degré d'oxydation de l'unité TTF, a été récemment décrite à plusieurs reprises.^{6,33-42}

A l'état radical-cation ou dication, le TTF présente naturellement un caractère donneur moindre. Le transfert d'électron photo-induit précédemment discuté n'est alors plus possible, permettant parfois le retour au moins partiel de l'émission singulet. Une fois oxydé, le dérivé TTF-pyrène proposé pourrait donc servir de sonde fluorescente au sein d'organogels ou xérogels. Les microscopie de fluorescence à balayage, confocale ou à deux photons pourraient alors constituer des techniques additionnelles de choix pour étudier la morphologie des gels obtenus et l'arrangement supramoléculaire des nanofibres auto-assemblées correspondantes.

Le pyrène est un aussi un motif fluorescent aux caractéristiques particulières puisqu'il peut se relaxer de manière radiative suivant deux chemins de relaxation.³⁰ Isolé, en solution hautement diluée, il émet classiquement sous forme « monomère ». Après excitation (absorption d'un photon $h\nu_I$), un électron de son orbitale haute occupée (HO) est promu sur l'orbitale basse vacante (BV) : le pyrène est alors dans sa forme excitée Pyr*. S'en suit une relaxation radiative (émission d'un photon d'énergie $h\nu_M$) permettant le retour du pyrène à l'état fondamental Pyr. Ce chemin de relaxation est le plus fréquemment observé dans les systèmes fluorescents.



Figure 18 : Mécanisme de relaxation radiative du pyrène sous sa forme monomère

Par contre, si la fluorescence est observée en solution plus concentrée ou si deux unités pyrène (ou plus) font partie d'une même espèce chimique, le chemin de relaxation pourra varier. Dans ces conditions, le pyrène excité Pyr* aura en effet tendance à s'associer à une molécule analogue non excitée, pour former un excimère (Pyr, Pyr)* dont le spectre d'émission diffère de celui du monomère (Figure 19). Cette association permet la stabilisation de l'espèce excitée qui émet, par conséquent, vers de plus hautes longueurs d'onde : l'émission monomère présente une structure fine résolue à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 420 nm tandis que l'émission excimère apparaît sous la forme d'une large bande centrée sur 460 nm. Les longueurs d'onde mentionnées ici ne sont qu'indicatives, dépendant naturellement de la substitution du motif pyrénique.

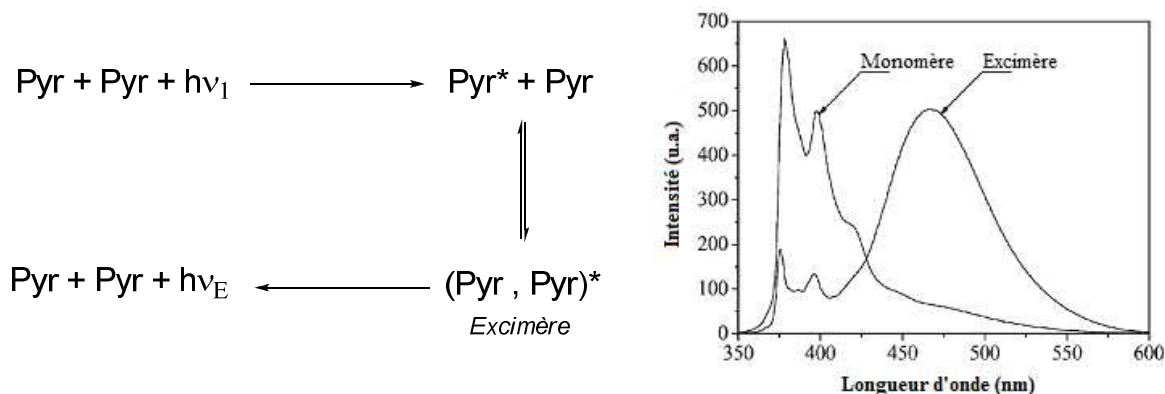


Figure 19 : Emissions monomère et excimère observées dans un système conformationnellement flexible

Grâce à ces caractéristiques, l'analyse en spectroscopie de fluorescence d'un composé gélifiant contenant l'unité pyrène pourrait renseigner sur l'arrangement supramoléculaire adopté dans les fibres composant le gel de deux manières :

- l'allure du spectre d'émission indiquerait si les unités pyrène présentes dans le gel sont isolées de leurs homologues ou non ;⁴³⁻⁴⁵
- la comparaison des spectres d'absorption et d'émission de la molécule libre ou agrégée indiquerait à travers d'éventuels déplacements hypsochromes ou bathochromes des maxima d'absorption et d'émission, une agrégation de type H ou J, respectivement.^{46,47}

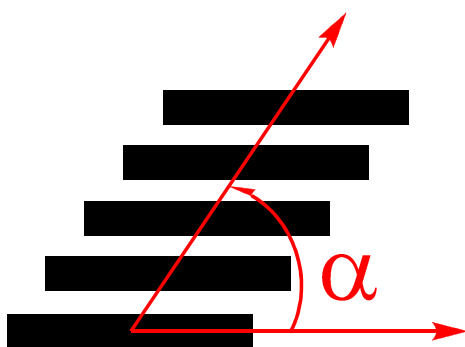


Figure 20 : Représentation schématique d'un agrégat en arrangement « escalier » - Si α est inférieur à 32° , l'agrégat est de type J (pour Jelley, l'un des premiers à les avoir étudiés) ; si α est compris entre 32° et 90° , l'empilement est de type H (pour Hypsochrome).

II. De l'ingénierie moléculaire à la préparation d'organogels

1. Design

Comme décrit dans le chapitre précédent, la cohésion observée à l'état de gel est le résultat d'un processus coopératif entre molécules de gélifiant qui tissent un réseau tridimensionnel dans le solvant.⁴⁸⁻⁵¹ L'existence d'interactions entre molécules gélifiantes est donc cruciale pour l'obtention de tels matériaux. En s'inspirant des divers exemples de gélifiants

TTF, il est possible d'extraire certains paramètres structuraux favorisant ce type d'interactions et par conséquent, l'obtention d'organogels.

Cahier des charges

Sur la base des résultats récents de la littérature, nous souhaitons développer une nouvelle famille d'organogels, construits sur la base structurale suivante.

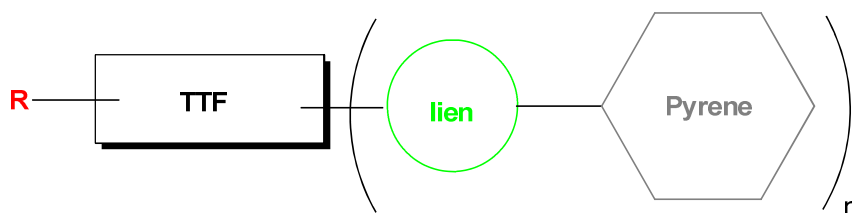


Schéma 20

Un travail d'optimisation du *design* de la molécule cible est donc à réaliser sur chacune des sous-unités impliquées, en accord avec le cahier des charges ambitieux suivant, qui est construit sur la base d'un double objectif :

- obtention de nouveaux organogels redox-actifs incorporant l'unité TTF et possédant une structure optimisée tenant compte des précédents décrits récemment dans la littérature ;
- introduction d'un caractère polyfonctionnel ; celui-ci sera amené par l'unité pyrène, bien connue pour ses propriétés de fluorescence mais aussi, dans un registre complètement différent, pour sa forte affinité avec les nanotubes de carbone. Une dimension supplémentaire sera également apportée par l'introduction de « liens » complexants, qui permettront, par reconnaissance d'anions ou de cations, d'altérer l'efficacité du transfert d'électron du TTF vers le pyrène, et donc d'exalter la fluorescence de ce dernier.

Ainsi, ce travail constitue une démarche préliminaire vers des « organogels intelligents », pour lesquels les propriétés intrinsèques de gélification ou de luminescence (signal de sortie) pourront, au final, être contrôlées par des paramètres d'entrée aussi différents que le degré d'oxydation du motif TTF, ou encore l'éventuelle présence d'espèces invitées comme des anions ou des NTCs.

Pour répondre à ce cahier des charges, l'optimisation structurale a été menée sur chacune des sous-unités du système cible présenté en Schéma 20. Ce travail permettra d'évaluer l'impact sur les propriétés gélifiantes de :

i) la longueur de la chaîne « R » (C_nH_{2n+1}) et de la balance hydrophile-hydrophobe nécessaire à l'obtention d'un organogel ; l'étude a porté sur différentes longueurs de R ;

ii) la nature du « lien » associant les unités fonctionnelles TTF et pyrène, et de l'éventuelle participation de ce lien à la formation d'un complexe ; l'étude a notamment porté sur la comparaison entre des fonctions amide secondaire et ester ;

iii) le nombre « n » d'ensembles « pyrène- liens », éléments propices à l'établissement d'interactions moléculaires cruciales pour le gel ; l'étude a porté sur $n=1$ ou $n=2$.

Une telle présentation est évidemment simpliste car tous ces paramètres interagissent fortement et sont interdépendants, mais est utile car elle va permettre de conforter pour chacun de ces paramètres, le choix de la structure optimisée **1**. Ces différentes études (*i*, *ii* et *iii*) seront présentées à la suite de l'étude approfondie de **1**.

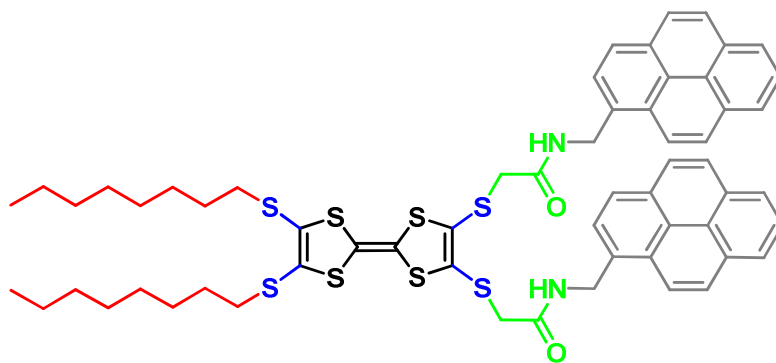


Schéma 21 : Structure du composé **1** souhaité

La structure du composé **1** a été conçue pour multiplier les sites d'interactions intermoléculaires qui permettront l'obtention d'un gel d'une part, et l'association non covalente aux nanotubes de carbone, d'autre part.

- La fonctionnalisation du cœur TTF par quatre atomes de soufre est bien connue pour favoriser des contacts de type $S \cdots S$ à l'état cristallin.⁵²
- Contenant chacune un site donneur et un second, accepteur de liaison hydrogène, deux fonctions amide autorisent l'existence de liaisons hydrogène plus robustes et permettront l'interaction du composé **1** avec différents anions.^{53,54}
- Les unités pyrène ont elles-aussi un rôle double, puisqu'elles permettent l'interaction du composé **1** avec les nanotubes de carbone, tout en participant à la cohésion du gel par interactions $\pi-\pi$. La présence de deux unités pyrène devraient renforcer ces deux types d'interaction. Par ailleurs, la symétrie de la molécule en rendra la synthèse plus aisée.

- De longues chaînes alkyles pourront aider le processus de gélification par interactions de van der Waals et améliorer la solubilité du composé **1**.
- Finalement, notons la tendance naturelle du TTF à l'empilement par interactions π - π avec ses homologues.

Néanmoins, la multiplication des sites d'interactions intermoléculaires doit être effectuée de façon réfléchie car l'existence d'une compétition entre interactions intermoléculaires de différents types a déjà été décrite : l'état de gel est en effet souvent le résultat d'un équilibre délicat entre ces différentes interactions. Dans le cas du tétrathiafulvalène 4,5-Bis(carboxamide) **M10**,⁵⁵ une étude en spectroscopie infrarouge a d'ailleurs montré que les interactions π - π entre unités TTF déstabilisent les liaisons hydrogène entre fonctions amide. L'introduction d'un espaceur flexible -CH₂OCH₂- entre groupements amide et TTF (composé **M9**) avait, dans ce cas, permis la synergie de ces interactions, augmentant de 19°C la température critique de formation du gel. Dans le cas du composé **1**, des ponts -SCH₂- (entre groupements amide et TTF) et méthyléniques (entre pyrènes et fonctions amide) devraient limiter de telles compétitions.

Enfin, l'insertion de fonctions amide secondaire reliant unités TTF et pyrène nous a semblé judicieuse. Ces groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène sont en effet propices à la formation de gels. Ils sont, d'autre part, connus pour leur aptitude à complexer certains anions^{53,54} (e.g. halogénures, carboxylates, phosphates) ce qui permet d'envisager l'introduction d'un nouveau paramètre d'entrée (« input ») dans l'édifice polyfonctionnel.

2. Synthèse du composé 1

La rétrosynthèse envisagée pour la synthèse du composé **1** s'appuie sur le schéma rétrosynthétique suivant (Schéma 22). La préparation des intermédiaires **6** & **7** est préalablement nécessaire et permettra l'association des unités TTF et pyrène dans la dernière étape.

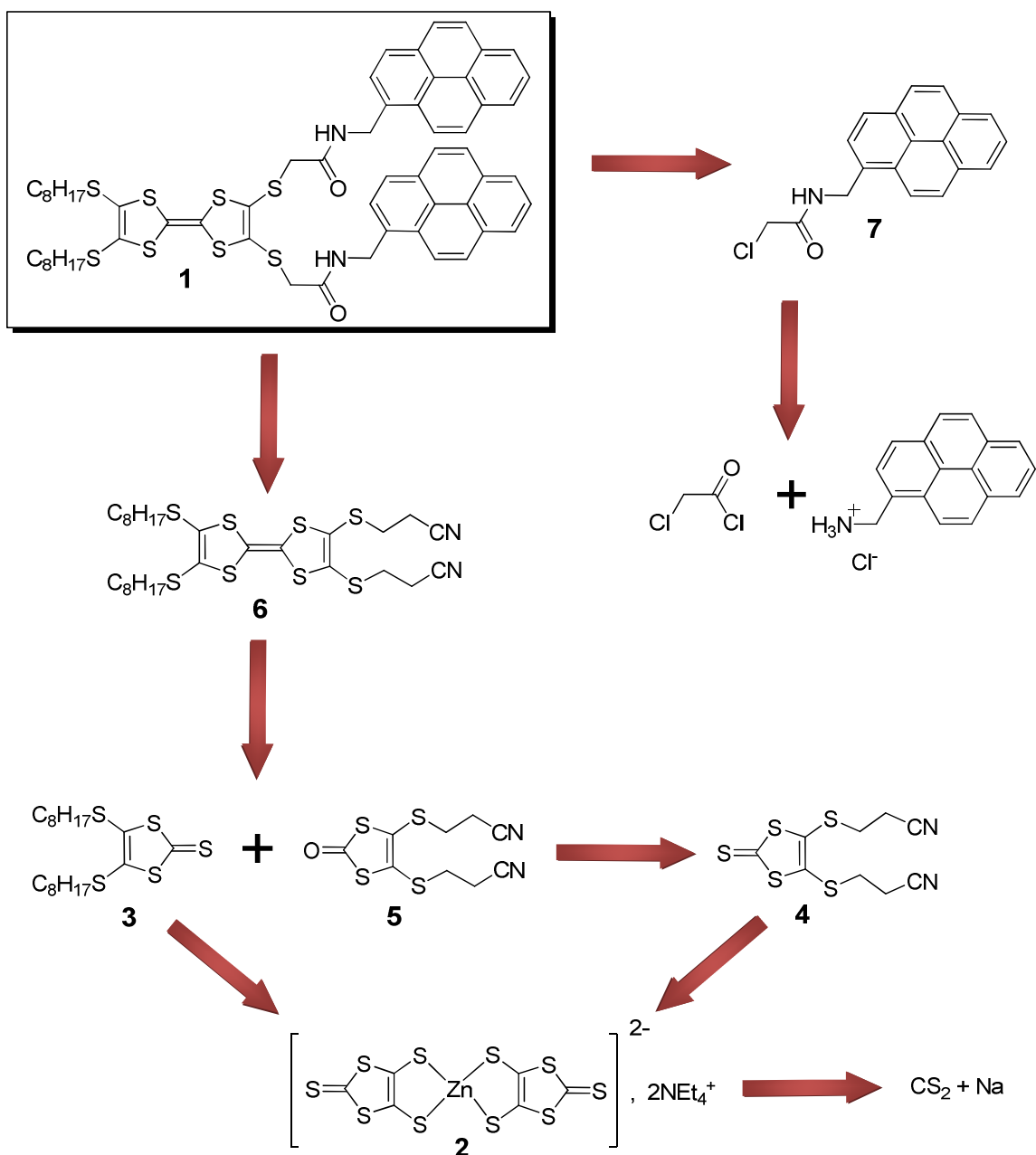


Schéma 22 : Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse du composé **1**

a) Préparation du précurseur TTF **6**

La séquence réactionnelle menant au composé **6** débute avec la synthèse du bis(2-thio-1,3-dithiole-4,5-dithio)zincate de tétraéthylammonium **2**.^{56,57} Ce sel est obtenu par réaction redox entre le disulfure de carbone et le sodium métal puis, précipitation du dithiolate obtenu sous forme d'un sel de zinc (II) et de tétraéthylammonium (Schéma 23).

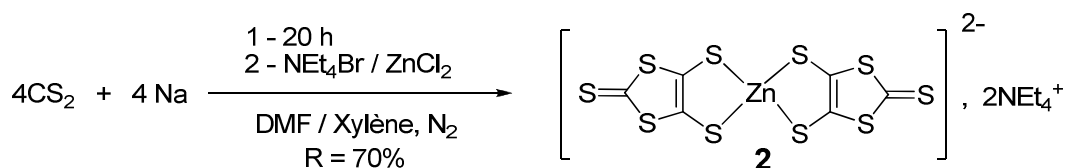


Schéma 23

L'alkylation du composé **2** est ensuite menée en présence de 1-bromooctane (2.2 équiv.) et donne la 1,3-dithiol-2-thione **3** avec un rendement de 70%.

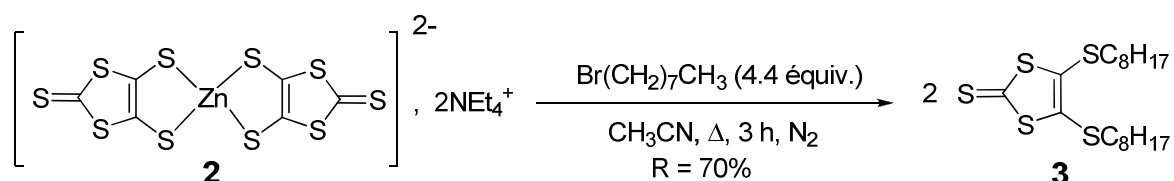


Schéma 24

De façon analogue, la réaction de substitution nucléophile entre le composé **2** et quatre équivalents de 3-bromopropionitrile permet d'isoler la 1,3-dithiole-2-thione **4** avec un rendement de 85%.

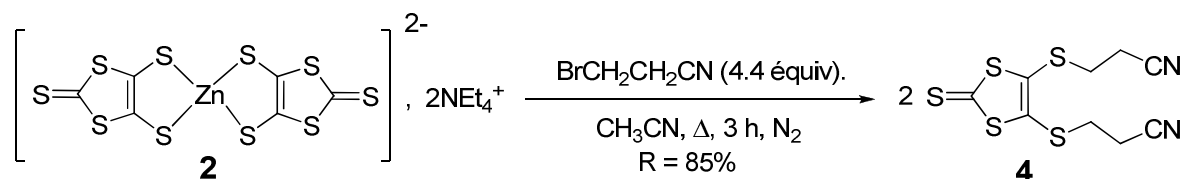


Schéma 25

La conversion du composé **4** en 1,3-dithiole-2-one **5** est ensuite réalisée en présence d'acétate mercurique dans un mélange 3 : 1 de chloroforme et d'acide acétique. Cette étape de transchalcogénéation permettra la formation majoritaire du TTF dissymétrique **6** lors du couplage subséquent.

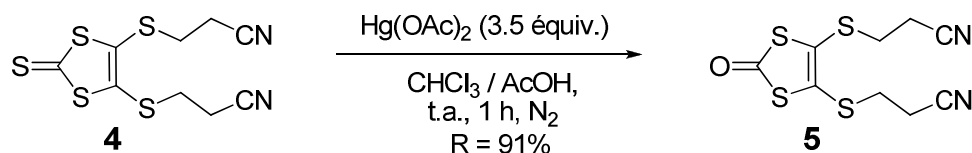


Schéma 26

Ce dernier est réalisé par réaction croisée des espèces **3** et **5** dans un mélange 1 : 3 de triméthylphosphite et de toluène. Après trois heures de chauffage à reflux sous atmosphère inerte, le composé **6**, dont la synthèse n'avait pas été décrite, est isolé des produits d'homocouplage **6a** et **6b** par chromatographie sur gel de silice (R = 51%).

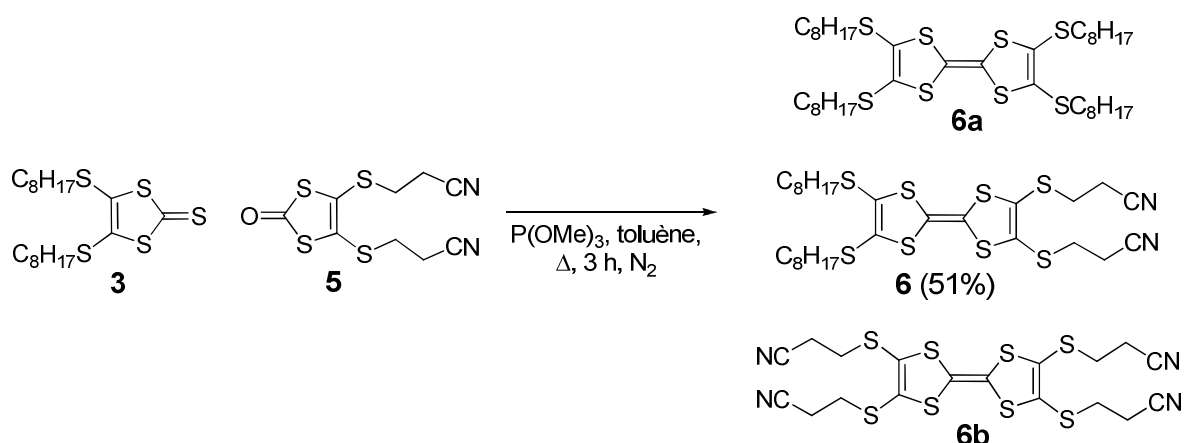


Schéma 27

b) Synthèse du précurseur pyrénique 7

La synthèse du précurseur **7** a été effectuée dans les conditions décrites par van Veggel, Reinhoudt *et al.*⁵⁸ Ce composé est préparé en deux temps : le chlorure de 1-pyrénylméthylammonium est mis en suspension dans un mélange biphasique constitué d'une solution aqueuse de carbonate de sodium d'une part, et d'acétate d'éthyle d'autre part. Une réaction acide-base entraîne alors la solubilisation de l'amine qui réagit ensuite avec le chlorure de chloroacétyle lentement ajouté. Ces conditions permettent la préparation du composé **7** de manière quantitative.

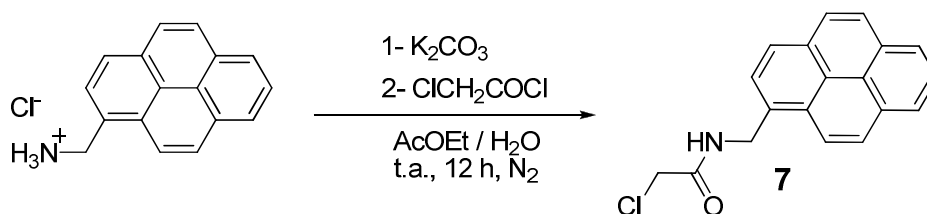
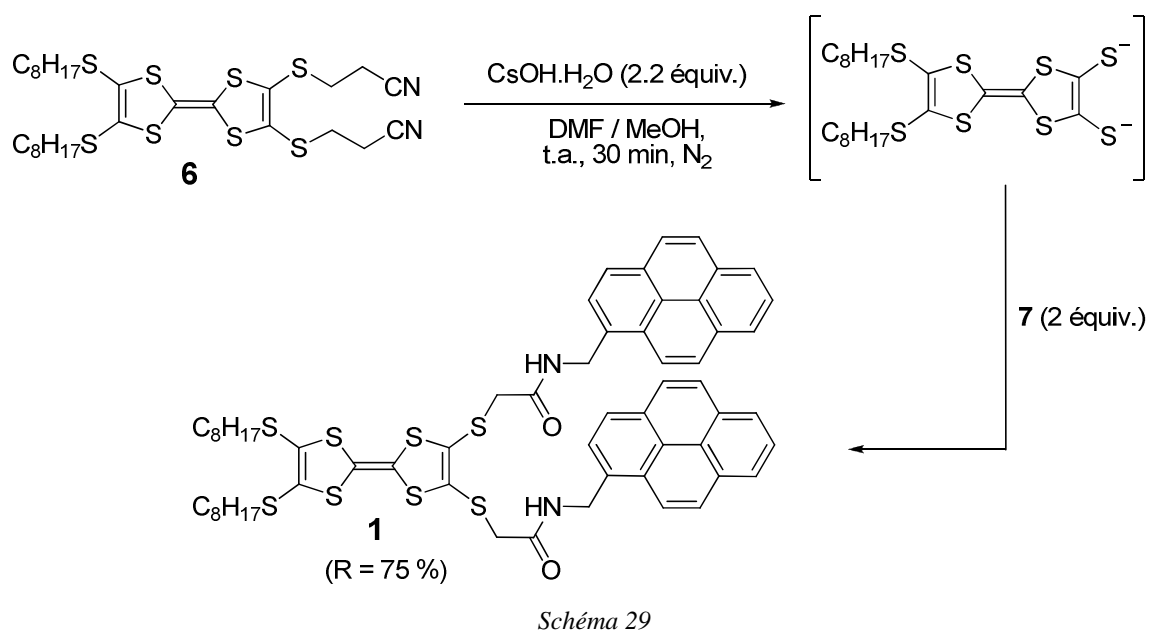


Schéma 28

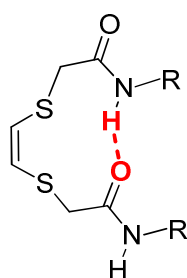
c) Association des unités TTF et pyrène

La dernière réaction mise en jeu dans la synthèse de **1** s'appuie sur la chimie développée par Becher *et al.*⁵⁹ La conversion des groupements cyanoéthylsulfanyl de **6** en fonction thiolate est aisément réalisée en présence d'hydroxyde de césium monohydrate. Le nucléophile généré réagit alors *in situ* avec l'amide **7**, permettant l'obtention du composé **1** avec un rendement de 75%.



3. Caractérisations du composé **1**

La structure du composé **1** a été confirmée par différentes techniques dont la spectrométrie de masse haute résolution et les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les protons des fonctions amide secondaire apparaissent en RMN ^1H sous la forme d'un triplet ($^3J = 5.3$ Hz) intégrant pour 2 et de déplacement chimique $\delta(\text{N-H}) = 6.54$ ppm. Leur équivalence et la faible valeur de δ associée plaident pour l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire dans le chloroforme qui obéirait au modèle suivant :



Ces protons sont par conséquent disponibles pour établir un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires qui participera au processus de gélification.

Le comportement du composé **1** a aussi été étudié par voltammétrie cyclique (Figure 21). Le voltammogramme présente deux vagues d'oxydation réversible caractéristiques du groupement TTF à 0.01 et 0.4 V (par rapport au couple Fc^+/Fc). Une troisième vague ($E = 0.76$ V vs Fc^+/Fc) est attribuée à l'oxydation d'une première unité pyrène en radical-cation ;

ce processus redox est lui-aussi réversible comme le montre le voltammogramme déconvolué du composé **1**. Enfin, une quatrième vague d'oxydation ($E_p = 1.04 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) non réversible est attribuée à l'oxydation de la seconde unité pyrène. Une étude plus approfondie du comportement redox de ce composé est proposée au paragraphe V.2.a).

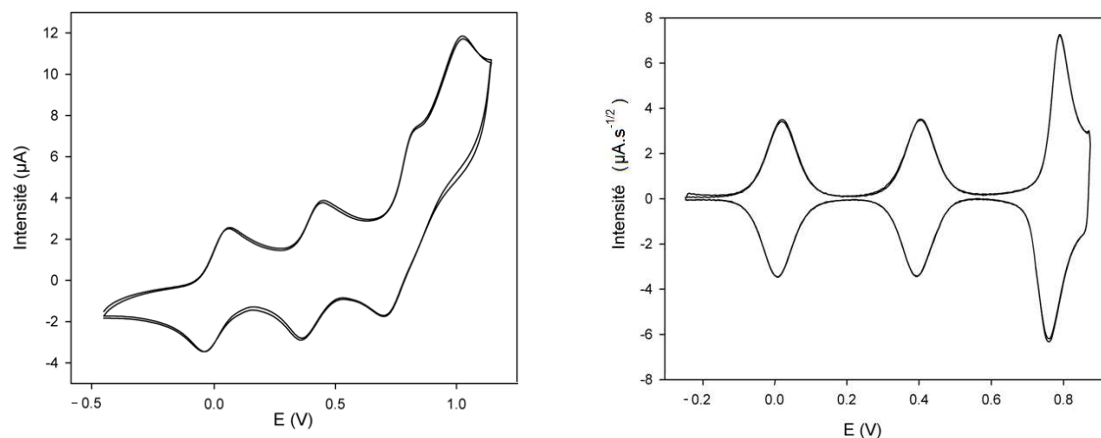


Figure 21 : Voltammogrammes cycliques du composé **1** non déconvolué (à gauche) et déconvolué (à droite) ($C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{TBAPF}_6 (0.1 \text{ mol.L}^{-1})$; CH_2Cl_2 ; $E \text{ vs Fc}^+/\text{Fc}$; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les propriétés spectroscopiques de ce matériau ont aussi pu être étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et d'émission. Le spectre d'absorption du composé **1** correspond approximativement la somme des spectres d'absorption du 2,3,6,7-tétrakis(octylsulfanyl)-tétrathiafulvalène et du composé **7**. L'absorption observée dans le domaine du visible est associée à une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur le TTF. A de plus faibles longueurs d'onde, on retrouve les bandes d'absorption caractéristiques des unités pyrényle et leur structure fine associée.

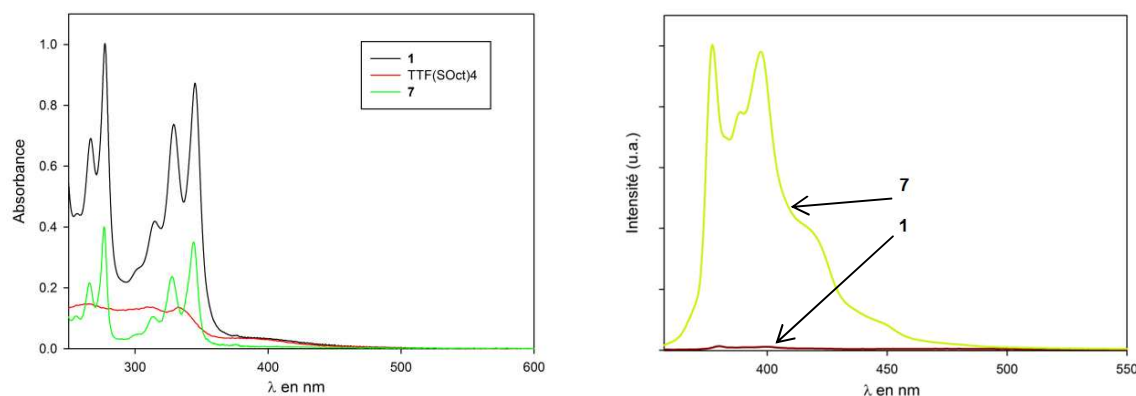


Figure 22 : (à gauche) Spectres d'absorption UV-Visible des composés **1**, **7** et $\text{TTF}(\text{SOct})_4$; (à droite) Spectres d'émission des composés **1** (en noir) et **7** (en jaune) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 - 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} - \lambda_{\text{exc}} = 347 \text{ nm}$)

Les spectres d'émission des composés **1** et **7** ont également pu être enregistrés. Leur comparaison montre l'extinction de fluorescence attendue pour l'espèce **1**.

4. Organogels et agrégats de composé 1

a) *Organogels et concentrations critiques de gélification*

La préparation des organogels est réalisée selon les trois étapes précédemment décrites (cf. chapitre 1).

L'étude de formation des organogels a été réalisée de manière systématique avec une large gamme de solvants. L'ensemble des expériences menées est résumé dans le Tableau 1. Les concentrations critiques de gélification ont été déterminées par ajouts successifs de composé gélifiant (incrément de 1 mg.mL⁻¹). La concentration critique de gélification est atteinte quand l'ensemble du solvant est inclus dans le gel.

Solvant	Etat à chaud	Etat à température ambiante	Masse (en mg) de 1 utilisée pour 1 mL de solvant
Cyclohexane	P	P	1
Hexane	P	P	1
Limonène	P	P	1
Toluène	S	P	1
Chlorobenzène	S	G	6
1, 2-Dichlorobenzène	S	G	5
Dichlorométhane	S	G	8
Chloroforme	S	G	6
1,2-dichloroéthane	S	P	3
Dioxane	S	P	1
Acétate d'éthyle	S	P	1
Acétone	S	P	1
Tétrahydrofurane	S	G	12
Méthanol	P	P	1
Ethanol	P	P	1
Isopropanol	P	P	1
Acétonitrile	P	P	1
Diméthylformamide	S	P	20
Diméthylsulfoxyde	S	P	4

Tableau 1 : Tests de gélification réalisés – P pour précipité, S pour solution, G pour gel – Dans le cas des gels, les masses mentionnées correspondent aux valeurs minimales pour l'obtention d'un gel

Des organogels ont pu être obtenus dans différents solvants chlorés (dichlorométhane, chloroforme, chlorobenzène et orthodichlorobenzène) et, pour la première fois en série TTF, dans le tétrahydrofurane (THF).

Pour distinguer ces gels, tous préparés à partir du même gélifiant **1**, la nomenclature suivante sera adoptée : le type de gel sera mentionné et sera affecté du solvant utilisé pour sa préparation (exemple : organogel THF, xérogel ODCB).

L'observation visuelle de ces organogels met en évidence le caractère légèrement trouble des gels obtenus dans le chlorobenzène (CB), le 1,2-dichlorobenzène (ODCB) et le THF ainsi que la parfaite limpidité du gel préparé dans le chloroforme. La préparation du gel dans le dichlorométhane souffrant d'un manque de reproductibilité, nous nous sommes concentrés sur l'étude des gels obtenus avec d'autres solvants.

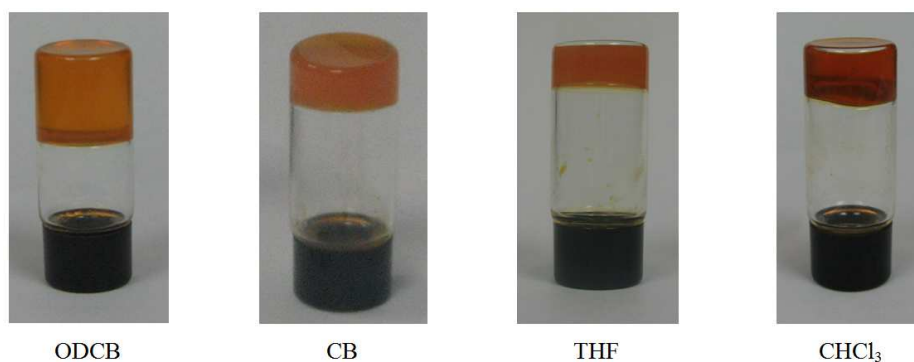


Figure 23 : Organogels obtenus et leur turbidité

b) Etude de formation du gel

- Par spectroscopie d'absorption UV-Visible

La formation d'associations supramoléculaires (*e.g.* les agrégats) peut s'accompagner de déplacements bathochromes (agrégats J) ou hypsochromes (agrégats H) des bandes d'absorption en spectroscopie UV-Visible. L'état de gel résultant d'une polymérisation supramoléculaire, ce type de spectroscopie nous a semblé opportun pour sonder et suivre la formation de l'organogel. Cependant, même la plus faible des concentrations critiques de gélification (CCG) égale à $4.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (*i.e.* 5 mg.mL^{-1} dans le 1,2-dichlorobenzène) demeure bien supérieure au domaine de concentrations de travail en spectroscopie UV-Visible. Pour limiter ce problème, des cuves de faible chemin optique ($l = 2 \text{ mm}$) ont été utilisées pour limiter l'absorption de l'échantillon, et l'analyse a été faite dans l'ODCB, solvant pour lequel la CCG est la plus faible.

Une première série de mesures a été réalisée en fonction de la température de l'échantillon. L'échantillon pour lequel la concentration en **1** ($5.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est supérieure à la CCG dans le 1,2-dichlorobenzène est chauffé à 140°C , température à laquelle il se présente sous la forme d'une solution homogène, et son spectre d'absorption est enregistré avec retour progressif à température ambiante (aspect gel). Dans un premier temps, l'évolution du spectre d'absorption se traduit par l'apparition de deux épaulements aux alentours de 440 et 530 nm (entourés en Figure 24) et par une augmentation globale de la ligne de base. Cette dernière peut être associée à des phénomènes de diffusion. En effet, l'organogel se formant, la turbidité du milieu augmente et par conséquent, on peut s'attendre à une augmentation de l'absorbance ne dépendant pas de la longueur d'onde de mesure.

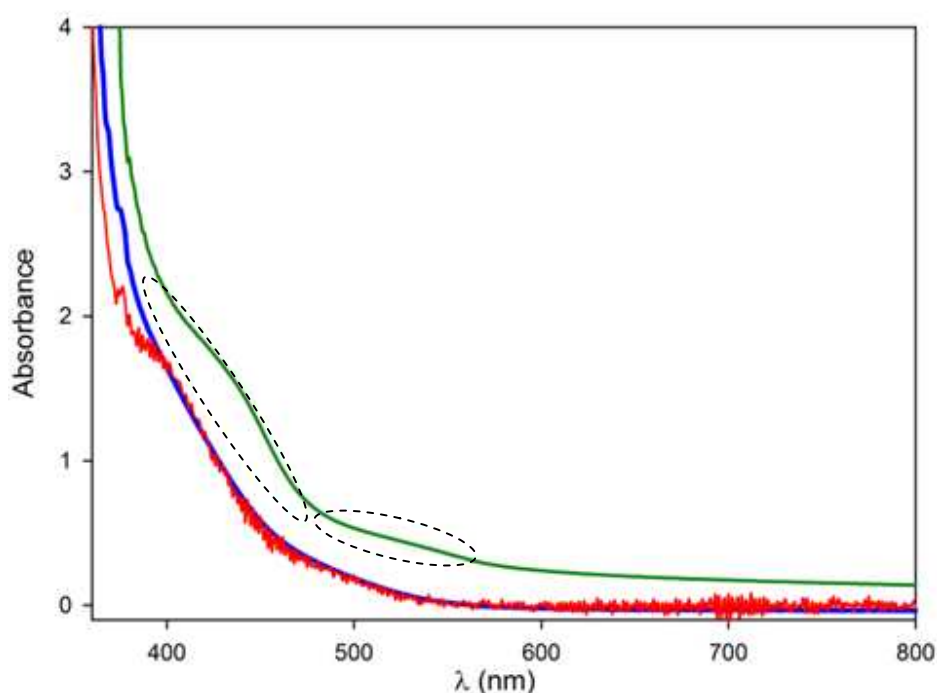


Figure 24 : Suivi en spectroscopie UV-Visible de l'absorption d'une solution de composé **1** ($C = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > \text{CCG}$) lors de son refroidissement ($140^\circ\text{C} > T > 25^\circ\text{C}$) ; Solvant = ODCB ; $l = 2 \text{ mm}$)

La Figure 24 permet la comparaison de trois spectres d'absorption :

- celui d'une solution de concentration $C = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($C > \text{CCG}$) chauffée à 140°C (en bleu) ;
- celui de ce même échantillon, gélifié, après retour à température ambiante (en vert) ;
- et enfin, celui d'une solution « diluée » de composé **1** de concentration $C' = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dont l'ordonnée a été multipliée par 50 (en rouge).

L'apparition sur la courbe verte (gel) des épaulements à 440 et 530 nm est attribuée à l'unité TTF, seul chromophore de cette molécule absorbant dans le domaine du visible (cf. Figure 22). On remarque que ces épaulements, observés pour la solution « diluée » à 400 et 490 nm, sont déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde (440 et 530 nm, respectivement) à l'état d'organogel. Cette observation est confirmée plus nettement par la mesure du spectre d'absorption du xérogel déposé sur ITO (Figure 25). On y retrouve ces deux absorptions, plus intenses, aux mêmes longueurs d'onde. Le déplacement bathochrome des bandes d'absorption dans le domaine du visible suggère une agrégation de type J des unités TTF qui par conséquent semblent s'empiler de façon décalée avec un angle α inférieur à 32° .⁴⁷

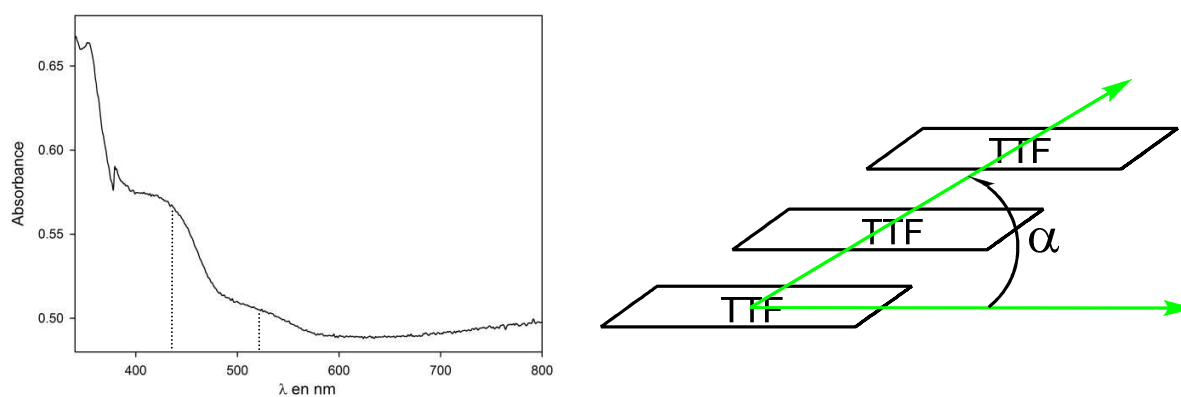


Figure 25 : Spectre d'absorption du xérogel ODCB déposé sur ITO

Cependant, l'étude réalisée en fonction de la température ne permet pas d'observer de telles variations des maxima d'absorption des unités pyrényle étant donné leurs coefficients d'extinction molaire élevés. C'est pourquoi l'évolution du spectre d'absorption UV-Visible a également été suivie en fonction de la concentration en composé **1** (Figure 26).

Aucune variation des maxima d'absorption associés aux unités pyrène n'a été détectée au cours de cette étude. Néanmoins, en comparant les spectres d'absorption d'une solution de concentration $C = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (6 mg.mL⁻¹, soit $C > \text{CCG}$) et d'une seconde de concentration $C' = 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (3 mg.mL⁻¹, $C' < \text{CCG}$), première concentration pour laquelle l'échantillon est liquide, on observe l'importante atténuation, voire la disparition des épaulements à 440 et 530 nm, qui semblent donc caractéristiques de l'état de gel dans le cas d'organogels de composé **1**. Des études théoriques sont actuellement en cours pour corroborer cette assertion.

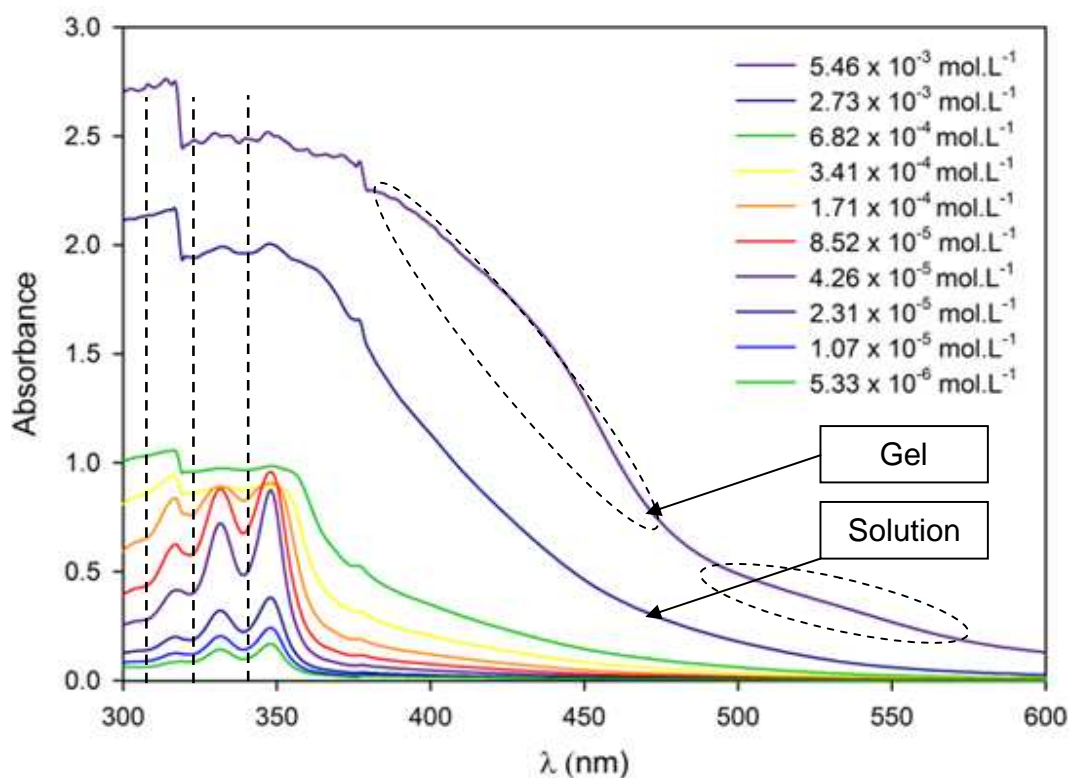


Figure 26 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de **1** à différentes concentrations (Solvant : ODCB)

- Par spectroscopie RMN

Deux expériences ont été réalisées grâce à cette technique. La première (réalisée par Benjamin Siegler) consiste à suivre l'évolution des déplacements chimiques des différents signaux en fonction de la température de l'échantillon. Cette étude a été menée entre 296 et 333 K à une concentration telle, que l'échantillon est un organogel à température ambiante et un liquide à plus haute température (ex. : 333 K) (Figure 27). Il est intéressant de noter qu'une variation des déplacements chimiques n'est observée que pour les protons voisins des groupements amide et ceux des cycles pyréniques. En comparant les spectres extrêmes, à 296 et 333 K, on note une faible variation des déplacements chimiques et ce, quel que soit le signal considéré. Néanmoins, une tendance se dégage puisque l'augmentation de la température s'accompagne :

- du blindage des signaux associés aux protons **b** ($\Delta = - 0.04$ ppm) des fonctions amide secondaire ;
- du déblindage des signaux associés aux protons **a** ($\Delta = + 0.04$ ppm) et **c** ($\Delta = + 0.08$ ppm) voisins des fonctions amide.

La variation observée pour les protons de type **b** peut être rationalisée en terme d'implication ou non du N-H dans des liaisons hydrogène intermoléculaires. En augmentant la température de l'échantillon, on augmente l'entropie globale du système ce qui limite globalement la formation de liaisons hydrogène. A plus hautes températures, les protons **b** sont partiellement libérés des interactions de type liaison hydrogène, qui diminuent la densité électronique à leur périphérie ; c'est pourquoi le signal est blindé avec l'augmentation de la température.

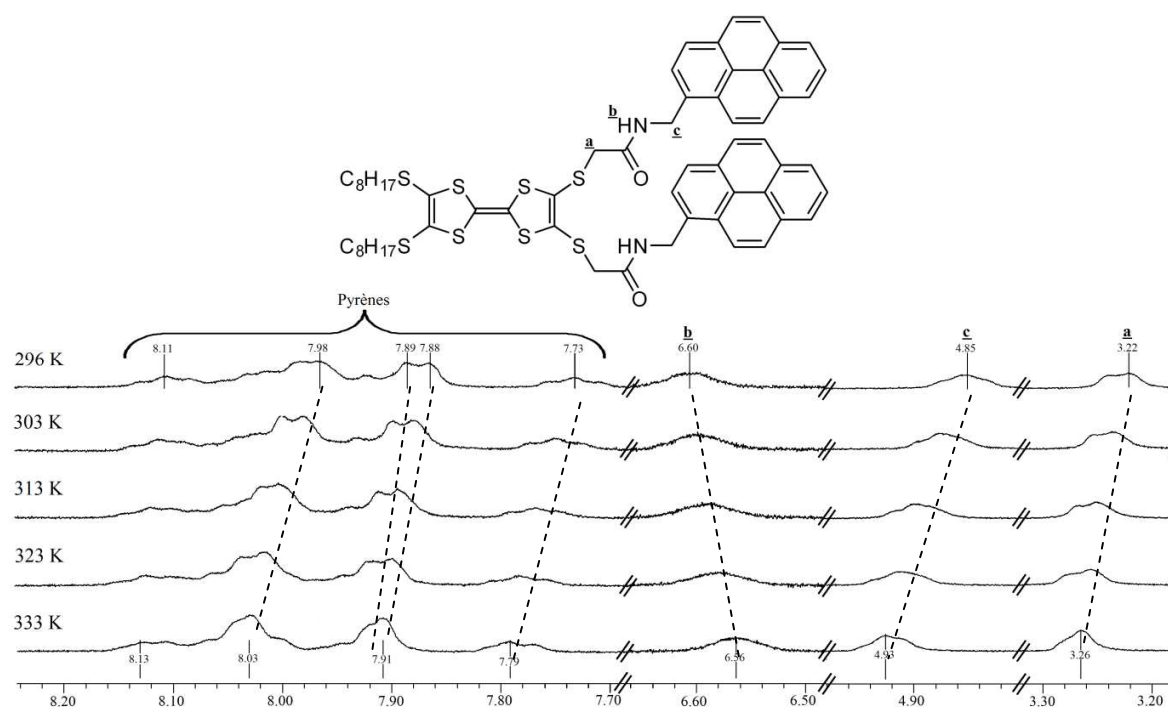


Figure 27 : Evolution du spectre RMN ^1H du composé **1** en fonction de la température
($C_m = 9 \text{ mg.mL}^{-1} > CCG - \text{CDCl}_3$)

L'évolution du spectre RMN ^1H a aussi pu être suivie en fonction de la concentration en composé **1** (Figure 28). Après chauffage de l'échantillon jusqu'à dissolution complète du composé **1**, le spectre RMN ^1H a pu être enregistré à 20°C dans le chloroforme deutéré à des concentrations comprises entre 9.1×10^{-4} (1 mg.mL^{-1}) et 6.4×10^{-3} mol.L^{-1} (7 mg.mL^{-1}). Ces concentrations sont donc inférieures ou supérieures à la concentration critique de gélification (5.5×10^{-3} mol.L^{-1} ; 6 mg.mL^{-1}). Bien que faibles, les variations observées de déplacements chimiques sont révélatrices des interactions mises en jeu dans le processus de gélification. - Tout d'abord que seul un signal varie significativement par variation de la concentration. Il s'agit de

celui correspondant au groupement N-H de la fonction amide, qui subit un déblindage progressif avec l'augmentation de la concentration. Cette signature illustre bien la mise en place progressive de liaisons hydrogène intermoléculaires et leur contribution essentielle dans le processus de gélification. On remarque également que cette variation de δ_{NH} est plus particulièrement marquée dans les expériences initiales inférieures à la CCG ($C = 1$ à 4 mg.mL^{-1}), pour lesquelles le gel n'est pas encore formé ; en effet, à ce stade les interactions intermoléculaires de type liaisons-H progressent avec la concentration. Par contre, la variation de δ_{NH} s'atténue à partir du spectre enregistré à 6 mg.mL^{-1} (CCG). Ce résultat s'explique par la saturation du réseau de liaisons-H dès lors que la CCG est atteinte. On peut enfin noter que cette étude est cohérente avec l'étude en température précédente, qui montre un déblindage de δ_{NH} avec les paramètres favorisant le processus de gélification (diminution de température, augmentation de la concentration).

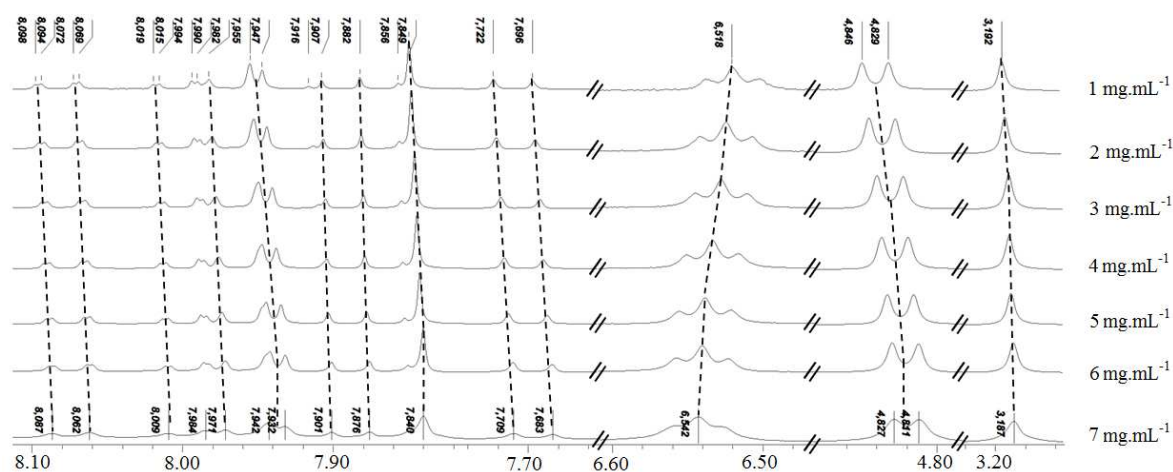


Figure 28 : Evolution du spectre RMN ^1H en fonction de la concentration en composé **1** (CDCl_3)

c) A propos des agrégats

Nous nous sommes aussi intéressés à la morphologie de certains agrégats obtenus lors des tests de gélification. Pour ce faire, 1 mg de composé **1** a été solubilisé à chaud dans divers solvants. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur lame de verre. Après évaporation du solvant, la morphologie des différents agrégats obtenus est étudiée grâce à divers type de microscopie.

Ces études, comme toutes les analyses de microscopie menées dans ce travail (MET, MEB, AFM, CS-AFM), ont été réalisées en particulier dans le cadre d'un séjour dans le groupe du Dr D. Amabilino à Barcelone (ICMAB).

En utilisant le toluène ou l'acétate d'éthyle, dans lesquels le produit n'est soluble qu'à chaud, une morphologie plus ou moins globulaire a été observée après retour à température ambiante (Figure 29). Ces objets, à l'apparence amorphe, polarisent pourtant la lumière ce qui montre l'anisotropie de ces matériaux dans lesquels une organisation supramoléculaire doit exister. La situation est bien différente dans le cas des agrégats préparés dans le dioxane. Dans ce cas, un réseau dense de fibres construit autour d'îlots eux-aussi fibreux est généré (Figure 29). Cette morphologie semble intermédiaire entre celles d'agrégats et de xérogels puisqu'à l'image de ces derniers, l'existence de fibres est observée. Cependant, la répartition homogène des fibres attendue à l'état de xérogel n'a pas été observée. D'autres tentatives de gélification dans le dioxane ont été tentées à de plus hautes concentrations (*e.g.* $C_m = 12 \text{ mg.mL}^{-1}$) mais aucune n'a permis l'obtention d'organogels.

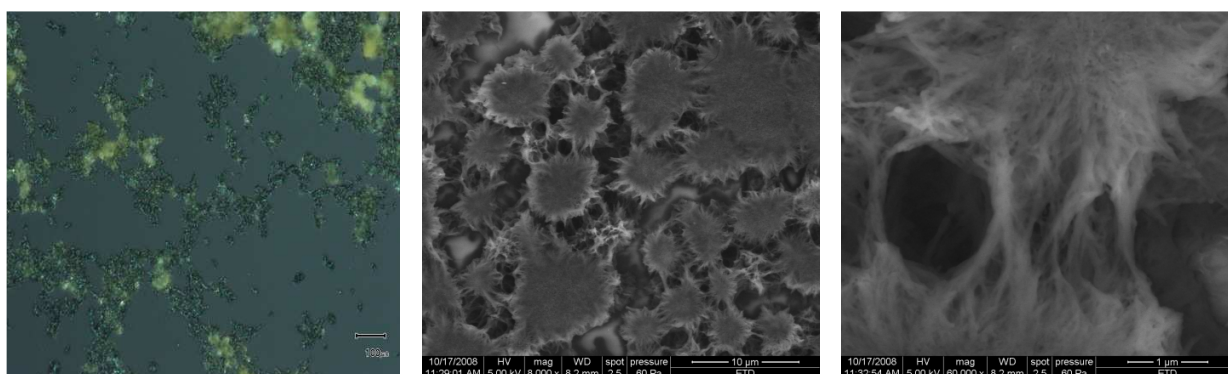


Figure 29 : Microscopie à lumière polarisée d'agrégats préparés dans l'acétate d'éthyle et déposés sur lame de verre (à gauche) – Microscopie électronique à balayage des agrégats obtenus dans le dioxane et déposés sur lame de verre (au milieu et à droite)

Un autre solvant a permis l'obtention d'objets remarquables : l'acétone. La préparation de l'échantillon, importante pour l'obtention des structures observées, est décrite ci-après.

Un milligramme de composé **1** est dissous dans un millilitre d'acétone porté à ébullition. A l'aide d'une pipette Pasteur, deux gouttes de cette solution chaude sont déposées sur une lame de verre, celles-ci étant suffisamment proches pour permettre leur contact. Une fois ce contact établi et le solvant évaporé, on distingue deux types de structures remarquables. A la jonction entre les deux

gouttes, une très longue fibre, atteignant parfois 3 mm de longueur et jusqu'à 25 μm de diamètre, se forme (Figure 30).

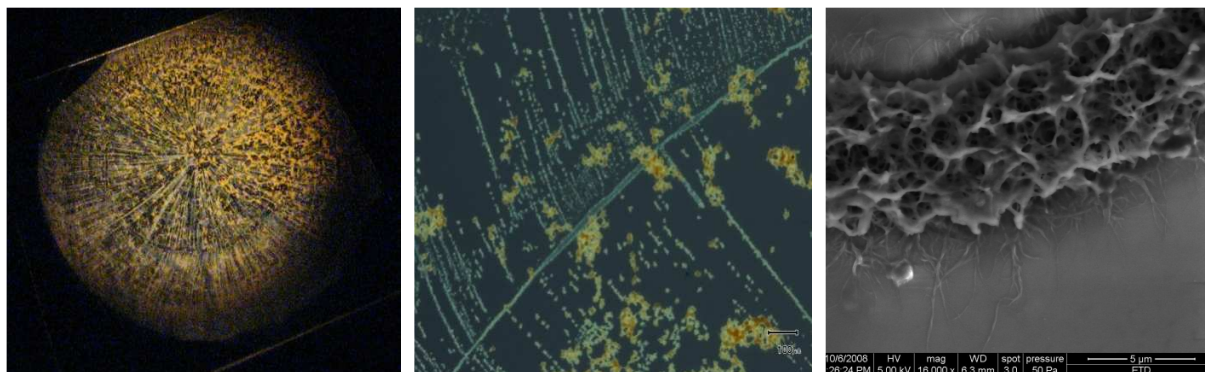


Figure 30 : Agrégats obtenus après précipitation du composé **1** dans l'acétone – Echantillon sur lame de verre observé à l'œil nu (à gauche), par microscopie à lumière polarisée (au centre) et par microscopie électronique à balayage (à droite)

Comme le montre la microscopie électronique à balayage (Figure 30), ce fil a une structure spongieuse et est constitué d'une multitude de nanofibres entrelacées de diamètres voisins de 30 nm. La croissance unidimensionnelle de cet objet anisotrope (Figure 30) reste encore obscure. A notre connaissance, une telle structure n'a encore jamais été décrite dans la littérature. Le second type de structure observée dans ces échantillons est composée de fibres parallèles entre elles et de plus faibles dimensions dont la direction est quasi perpendiculaire à la fibre précédente (Figure 30). Le parallélisme de ces fibres ne va pas sans rappeler les travaux de Alan E. Rowan autour de systèmes porphyriniques au comportement similaire (Figure 31).⁶⁰

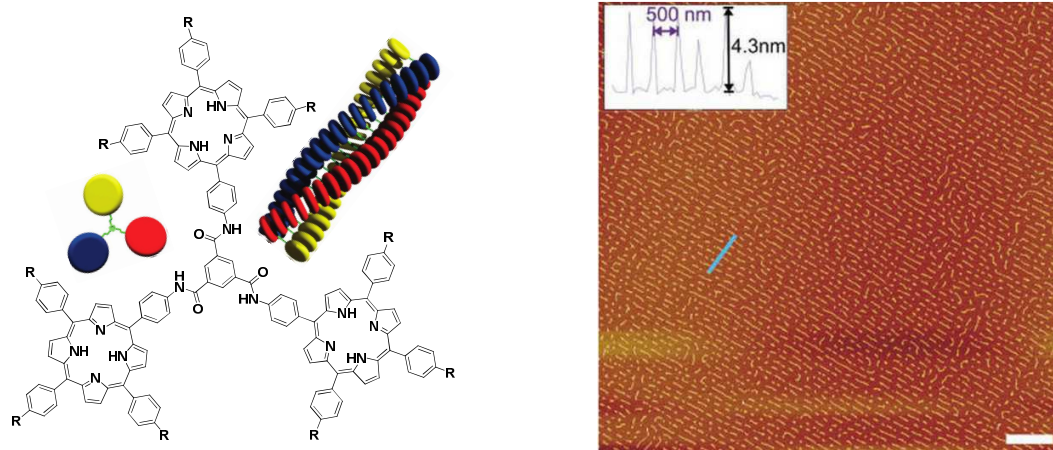


Figure 31 : Système porphyrinique de symétrie C_3 et leur organisation sur mica observée par microscopie AFM

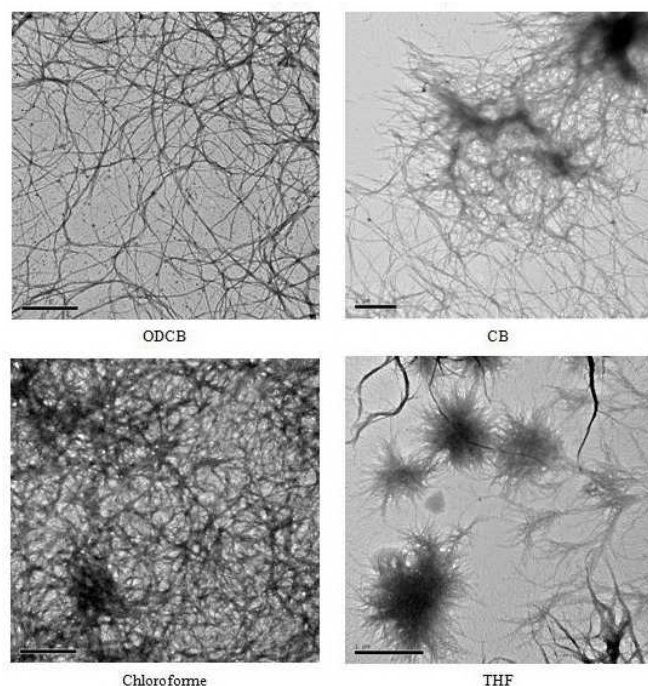
III. Etude des xérogels

La morphologie et les propriétés des xérogels dépendent intimement de la nature du solvant de préparation du gel précurseur. Les caractérisations présentées ci-après correspondent à une sélection significative de xérogels de **1**, obtenus à l'aide de différents solvants. Les clichés obtenus par microscopie électronique ou à lumière polarisée ont été effectués à l'Institut des Sciences des Matériaux à Barcelone. Ces mesures ont été initiées lors d'un stage (2 semaines) réalisé à Barcelone et ont été poursuivies par les Docteurs Angel Perez del Pino et David B. Amabilino.

1. Etude des xérogels neutres

a) *Par microscopie électronique à transmission (MET)*

Les images obtenues par cette technique présentent la morphologie caractéristique d'un xérogel dans le cas des gels préparés dans le 1,2-dichlorobenzène, le chlorobenzène et le chloroforme (Figure 32). Ces xérogels présentent, en effet, une structure fibreuse composée de nanofibres entrelacées. Le diamètre de ces dernières est de l'ordre de quelques nanomètres pour les plus fines et avoisine 70 nm pour les plus épaisses. L'évaluation de la longueur des fibres est rendue difficile par leur enchevêtrement, cependant des fibres de plusieurs micromètres de long ont été observées dans ces trois échantillons.



*Figure 32 : Images obtenues par microscopie électronique à transmission - Les échantillons ont été préparés de la manière suivante : 1- Chauffage de l'organogel jusqu'à obtention d'une solution ; 2- Immersion d'une grille de carbone dans une solution de **1** ($[1] > CCG$) ; 3- Retour à température ambiante et éventuelle mise sous vide pour assister l'évaporation du solvant.*

Quant à l'échantillon préparé par évaporation de THF, il présente une morphologie comparable à celle observée précédemment par Akutagawa et Coll. et qualifiée de « neuron-like » pour sa ressemblance avec le tissu nerveux.

Dans notre cas, l'obtention d'organogels préparés dans le THF s'est montrée plus délicate, nécessitant un long temps d'attente entre chauffage et formation du gel lorsque les expériences étaient menées à concentration critique de gélification. Pour cette expérience de microscopie électronique, l'état d'organogel n'a donc a priori pu être atteint dans le THF avant évaporation de ce dernier. Il serait envisageable d'effectuer un dépôt d'organogel préalablement préparé sur les grilles de carbone mais cette méthode fournit généralement des échantillons épais, et donc peu perméables au passage des électrons. Dans ce cas, l'étude des xérogels par microscopie électronique à balayage (MEB) est une alternative de choix.

b) Par microscopie électronique à balayage

Par opposition aux analyses en transmission précédentes, l'étude d'échantillons plus épais est rendue possible par microscopie électronique à balayage. Cette caractéristique a été mise à profit pour l'analyse d'échantillons plus épais, préparés par dépôt d'une portion d'organogel sur le substrat. Contrairement aux xérogels obtenus par immersion d'un substrat dans une solution de composé gélifiant, l'expérimentateur a l'assurance de travailler avec un xérogel dont la morphologie ne dépend que peu du substrat utilisé.

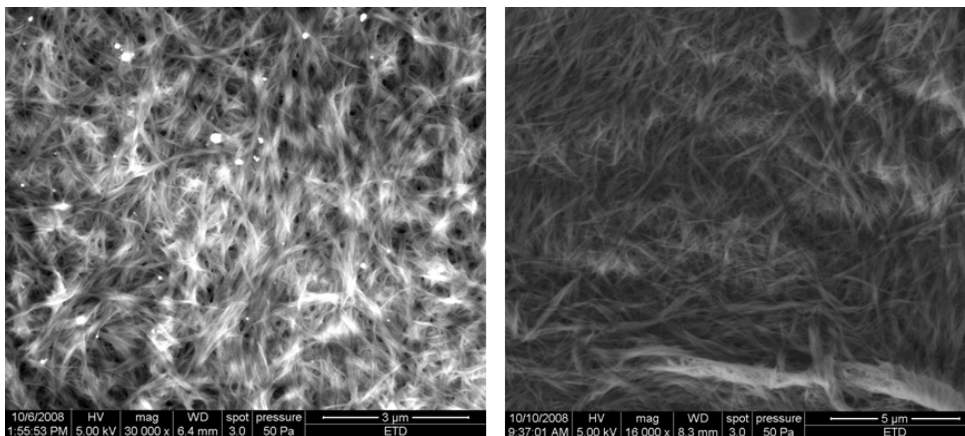


Figure 33 : Morphologies des xérogels obtenus par évaporation d'ODCB (à gauche) et de THF (à droite) observées par MEB (dépôt réalisé sur lame de verre)

Les fibres ainsi obtenues (Figure 33) ont une morphologie voisine de celle observée par MET, leurs diamètres (10 - 60 nm) et leurs longueurs (de l'ordre du micron) étant du même ordre

de grandeur. L'observation du xérogel obtenu par évaporation de THF a pu, cette fois, être réalisée montrant l'existence caractéristique d'un réseau de nanofibres entrelacées de morphologie similaire aux autres xérogels étudiés.

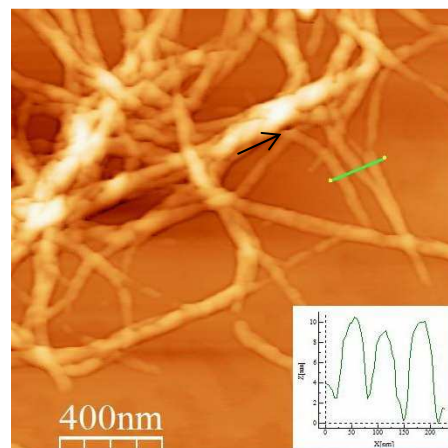
c) Par microscopie à force atomique (AFM) en mode contact

Ce type de microscopie est aussi une technique de choix pour la caractérisation de xérogels puisqu'elle permet une caractérisation tridimensionnelle de l'échantillon. On peut ainsi accéder à de nouvelles grandeurs telles que la rugosité du matériau ou l'épaisseur des fibres. Ces paramètres sont importants pour la préparation et l'évaluation des éventuelles performances conductrices de nouveaux matériaux. Les échantillons ont été préparés par dépôt d'une portion d'organogel sur un substrat de mica et évaporation du solvant.

Des mesures ont été effectuées sur les xérogels obtenus dans le chloroforme, le chlorobenzène et le 1,2-dichlorobenzène. Le xérogel ODCB est celui de plus grande homogénéité avec une rugosité moyenne R_a de 15.2 nm alors que le xérogel $CHCl_3$ présente une rugosité moyenne de 65.2 nm. Cette différence importante est en partie liée à la plus grande épaisseur de la couche xérogel $CHCl_3$. Les rapports de la rugosité moyenne sur l'épaisseur moyenne de l'échantillon ($R_a / \langle z \rangle$) permettent une comparaison plus significative, indiquant des rugosités relatives proches, quel que soit le solvant de préparation. L'étude du xérogel CB en microscopie AFM n'a pas été possible étant donné son importante rugosité. Cependant, les bords de l'échantillon présentent, eux-aussi, une structure fibreuse présentée en Figure 34. Ces fibres ont une largeur de 30 à 60 nm, une épaisseur voisine de 10 nm et une longueur de l'ordre du micron.

	ODCB	$CHCl_3$
R_a (nm)	15.2	65.2
$\langle z \rangle$ (nm)	64.7	191.4
R_a / \hat{z}	0.23	0.34

Figure 34 : Tableau reprenant certaines caractéristiques de surface des xérogels ODCB, et $CHCl_3$ (ci-dessus) - Image AFM du xérogel CB déposé sur mica (à droite) et profil



d) *Par spectroscopie infrarouge*

Quel que soit le solvant utilisé pour la préparation des organogels, les spectres d'absorption infrarouge des xérogels correspondants sont très proches. Dans la région s'étalant de 1350 à 3500 cm^{-1} , les absorptions caractéristiques sont conservées (Figure 35). Ce constat va dans le sens d'un arrangement supramoléculaire identique (ou du moins, très proche) quel que soit le solvant utilisé pour la préparation de l'organogel.

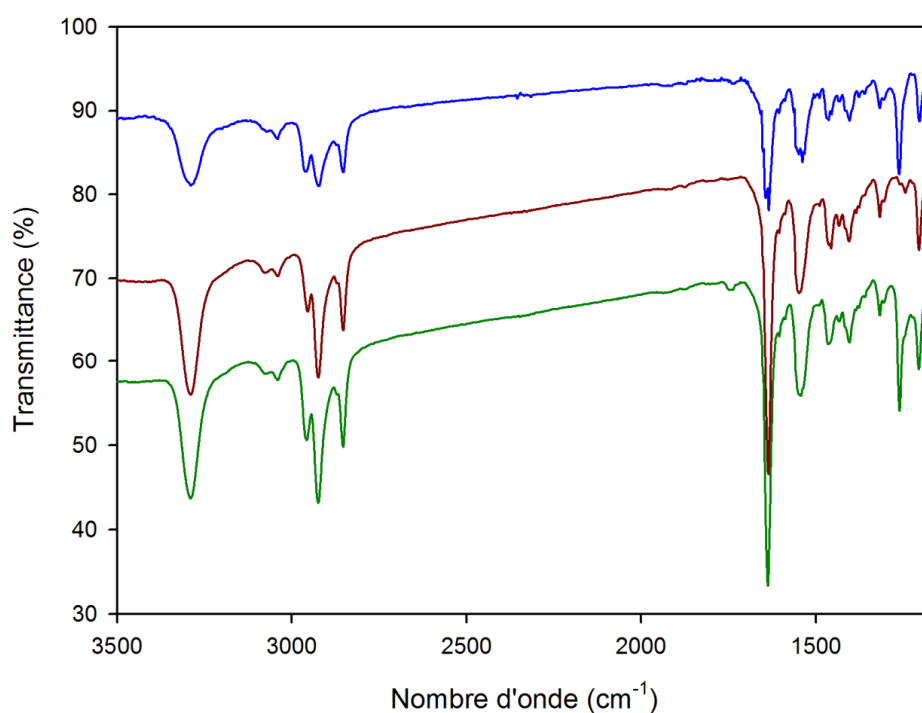


Figure 35 : Spectres d'absorption infrarouge des xérogels CB (en vert), ODCB (en rouge) et CHCl_3 (en bleu) déposés sur pastille de KBr

Les énergies associées aux vibrations des fonctions amide sont en accord avec celles observées dans la littérature pour d'autres amides gélifiants contenant l'unité TTF (**M8**, **M9**, **M11** et **M13**) comme l'illustre le tableau suivant :


	N-H (Elongation)	C = O (Elongation)	
1	3289	1636	1549
M8 ⁵⁵	3280	1638	NC
M9 ⁵⁵	3280	1638	NC
M11 ⁶¹	3297	1630	1542
M13 ⁶²	3300	1645	1551

Tableau 2 : Energies (en cm^{-1}) associées aux déformations vibrationnelles de groupements amide de différents TTF géliants (NC : Non Communiqué).

Les faibles valeurs d'énergie observées pour les élongations N-H et C=O confirment l'implication des groupements amide du composé **1** dans des liaisons hydrogène. Avec les composés **M8-M10**, Kato *et al* avait en effet décrit l'augmentation de ces énergies vibrationnelles lorsque ces composés n'interagissaient pas de façon intermoléculaire (3400 cm^{-1} et 1678 cm^{-1} pour les élongations N-H et C=O, respectivement).⁵⁵

e) *Par voltammétrie cyclique*

Afin d'étudier les propriétés redox des gels obtenus, une première approche consistant à obtenir un organogel contenant un électrolyte support, l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium, a été envisagée. Cependant, les différentes tentatives réalisées en ce sens ont systématiquement provoqué la précipitation du composé **1**. Par conséquent, l'étude électrochimique de ce composé a été effectuée sous forme xérogel. Pour ce faire, une portion d'organogel CHCl_3 (environ 5 mm^3) a été déposée sur une électrode de travail en platine. Après évaporation du solvant, la réponse de l'électrode modifiée a pu être enregistrée dans une solution d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0.1 M (solvant : CH_2Cl_2). La réponse électrochimique du xérogel est présentée en Figure 36. Les potentiels observés pour ce matériau sont identiques à ceux mesurés en solution (§ II.3). Le dernier processus d'oxydation (non réversible) détecté en solution n'a pas été observé sur l'électrode modifiée par le xérogel, celui-ci se décrochant du platine à de tels potentiels. L'allure de la courbe intensité-potential n'est pas celle habituellement observée pour une espèce redox immobilisée à l'électrode, mais un

comportement analogue a été observé par Deqing Zhang *et al* avec un xérogel de **M12**⁶³ ; celui-ci est donc lié à l'état de xérogel ou à la possible dissolution progressive du xérogel dans le milieu.

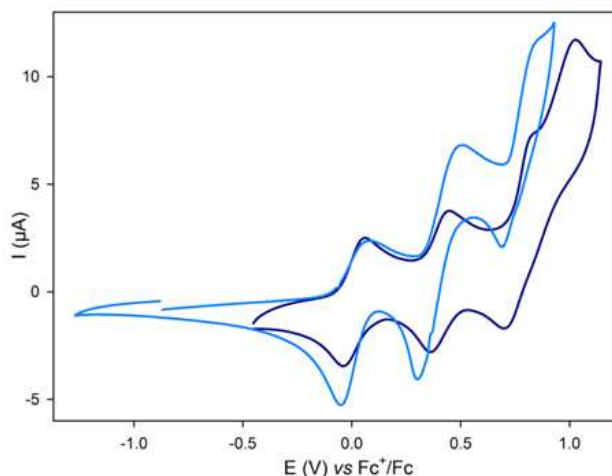


Figure 36 : Voltammétrie cyclique du composé **I** en solution (en bleu foncé) et sous forme de xérogel déposé à l'électrode de travail (en bleu ciel)

2. Etude des xérogels oxydés

Les meilleurs conducteurs obtenus à l'état cristallin en série TTF sont des sels de radicaux-cations de formule $\{(TTF_2)^+, X^-\}$ appelés sels à valence mixte car deux unités TTF y partagent une charge positive. Par extrapolation, on peut donc espérer de plus faibles résistances au sein de xérogels conducteurs si cet état de valence mixte est atteint. Il semble donc judicieux d'utiliser un oxydant de potentiel redox supérieur à celui du couple $TTF^{+•}/TTF$ (0.01 V vs Fc^+/Fc) mais inférieur à celui du couple $TTF^{2+}/TTF^{+•}$ (0.40 V vs Fc^+/Fc). Nous avons choisi le diiode qui répond à ce critère et présente différents avantages :

- le processus de dopage (oxydation) peut s'effectuer par simple immersion du xérogel dans une atmosphère saturée en vapeurs d'iode ; il est donc possible de contrôler le taux de dopage en fonction du temps d'immersion ;
- par spectroscopie Raman, on a accès à la teneur en diiode, iodure et ion I_3^- de l'échantillon ;
- le volume d'une molécule de diiode est suffisamment faible pour permettre la diffusion de cet espèce dans le xérogel et laisse une plus grande liberté que les autres oxydants pour une éventuelle réorganisation supramoléculaire après dopage ;

- après oxydation à l'aide de vapeurs de diiode sur les TTF **M9** et **M11**, les équipes de T. Kato et S. Shinkai ont montré que l'état de valence mixte était thermodynamiquement le plus stable (cf. Chapitre 1).

Le dopage est réalisé en soumettant le xérogel, déposé sur lame de verre ou sur pastille de bromure de potassium, à des vapeurs d'iode, l'ensemble du dispositif étant maintenu à l'intérieur d'une enceinte fermée.

a) Suivi du dopage au diiode par spectroscopie infrarouge

L'étude du xérogel dopé (devenu brun après oxydation au diiode) par spectroscopie infrarouge permet de vérifier l'efficacité du dopage, l'état de valence mixte étant caractérisé par l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption (Figure 37). La première, large, s'étale de 1500 cm^{-1} à 5500 cm^{-1} et est caractéristique d'un transfert de charge entre unités TTF de degré d'oxydation 0 et +I. La seconde, plus fine et apparaissant à 1230 cm^{-1} , est due au couplage d'un électron de conduction avec un mode vibratoire d'une unité TTF.^{64,65}

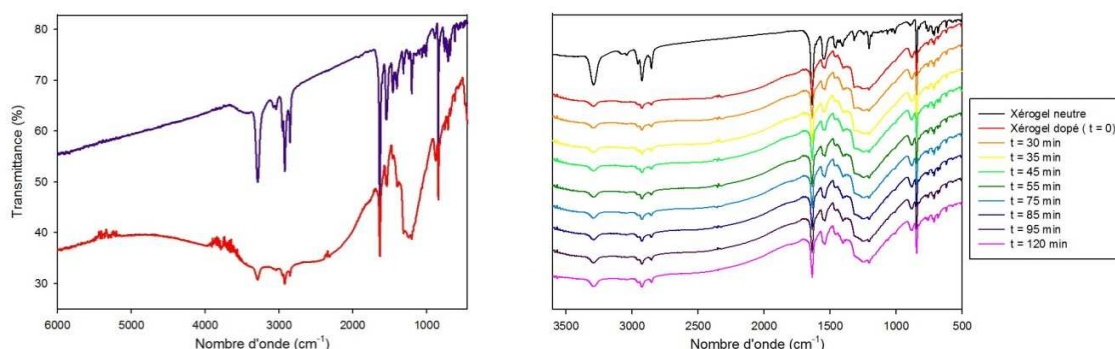


Figure 37 : a) Spectre d'absorption infrarouge du xérogel déposé sur KBr avant (en bleu) et après dopage (I_2) (en rouge) – b) Evolution du spectre d'absorption infrarouge après dopage (I_2)

Par ailleurs, le suivi de l'absorption infrarouge du xérogel dopé en fonction du temps ne montre que peu d'évolution. En particulier, les bandes IR associées au groupe amide (3289 , 1636 et 1549 cm^{-1}) ne changent pas après dopage du xérogel à l'iode et n'évoluent pas dans le temps. Cette observation indique que le réseau de liaisons hydrogène impliquant les fonctions amide n'est pas détruit lors du processus d'oxydation. Ce constat souligne également la faible réorganisation du matériau après dopage.

b) Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Ce type de spectroscopie est particulièrement intéressant pour l'étude de conducteurs moléculaires à couche ouverte. L'étude RPE permet naturellement de confirmer l'existence d'espèces paramagnétiques mais renseigne aussi sur la dimensionnalité des échanges électroniques au sein du matériau. Différentes études ont en effet montré l'augmentation de la largeur de raie pic-à-pic ΔH_{pp} avec la dimensionnalité de conducteurs de ce type : l'interaction spin-orbite est en effet plus importante dans les matériaux de haute dimensionnalité.

Dans notre cas, la mesure du signal RPE d'un xérogel ODCB dopé (I_2) (Figure 38) montre une largeur de raie pic-à-pic de 10 G, qui témoigne de la faible dimensionnalité de ce matériau.⁶⁶ Cette mesure va dans le sens d'un empilement unidimensionnel des unités TTF dans lequel les colonnes formées par ces dernières interagissent faiblement. Ce point sera corroboré par l'étude des propriétés gélifiantes de divers analogues du composé **1** au paragraphe IV.

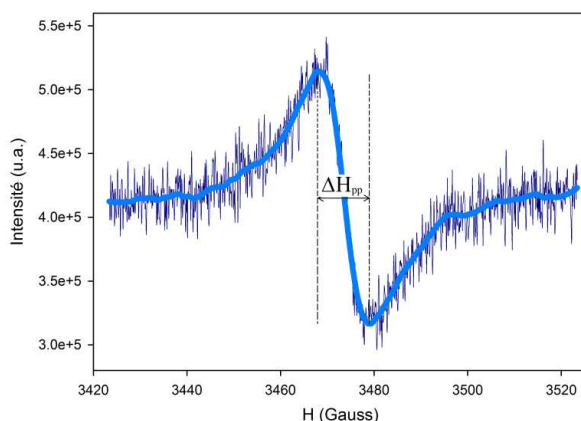


Figure 38 : Signal RPE du xérogel ODCB- I_n dopé (I_2)

c) Etude en CS-AFM

Les études spectroscopiques présentées au paragraphe précédent confirment l'efficacité du processus de dopage au diiode et donc, la présence de radicaux-cations nécessaire au phénomène de conduction. Les xérogels dopés obtenus, qu'on désignera selon le code « xérogel solvant- I_n », ont ainsi pu être étudiés par microscopie à force atomique conductrice (CS-AFM).

Dans une expérience de microscopie AFM classique, la topographie observée est obtenue par mesure des interactions entre la pointe du dispositif et la surface de l'échantillon. Une évolution de cette technique réside dans l'utilisation d'une pointe et d'un substrat conducteurs (Figure 39). Il devient dès lors possible d'appliquer une différence de potentiel (d.d.p.) entre ces

deux éléments tout en balayant l'échantillon et mesurant l'intensité du courant en chaque point. On obtient ainsi une cartographie de la conductivité de l'échantillon.

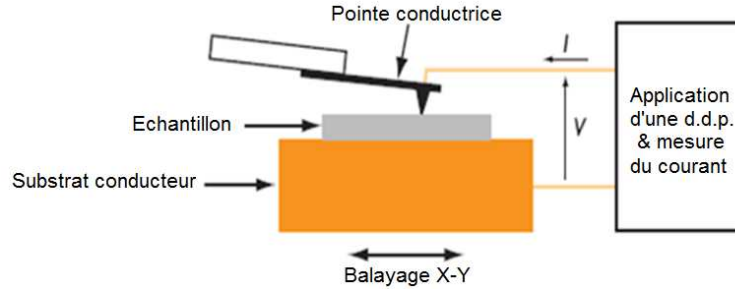


Figure 39 : Représentation du dispositif utilisé pour une expérience de CS-AFM

Les images de CS-AFM des xérogels ODCB- I_n et THF- I_n dopés sont présentées respectivement en Figure 40 et Figure 41. Dans le cas du xérogel ODCB- I_n , la texture observée est relativement homogène et les fibres sont difficilement discernables. La résistance de l'échantillon varie entre 20 et 100 $G\Omega$ ce qui est élevé pour un xérogel à base TTF (Figure 42). A cet égard, le xérogel THF présente une bien meilleure conductivité, la résistance de l'échantillon variant entre 2 et 24 $G\Omega$ (Figure 43). Cette diminution de la résistivité pourrait être liée à la concentration critique de gélification plus élevée du xérogel THF ($CCG_{ODCB} = 5 \text{ mg.mL}^{-1}$; $CCG_{THF} = 12 \text{ mg.mL}^{-1}$). Par conséquent, ce dernier est beaucoup plus dense en unités TTF que le xérogel ODCB- I_n . Par ailleurs, la morphologie fibreuse du xérogel THF, très différente de celle du xérogel ODCB, pourrait également faciliter le transport des charges.

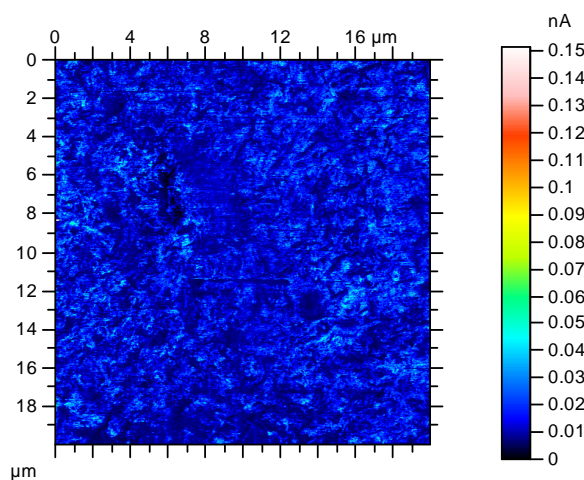


Figure 40 : Image de CS-AFM du xérogel ODCB- I_n dopé ($E = 1V$) déposé sur graphite

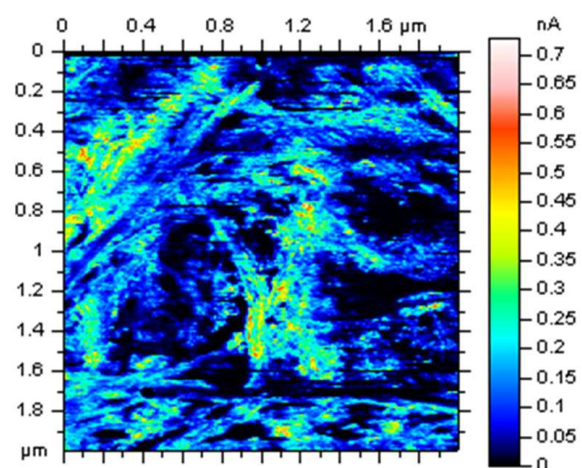


Figure 41 : Image de CS-AFM du xérogel THF- I_n dopé ($E = 1V$) déposé sur graphite

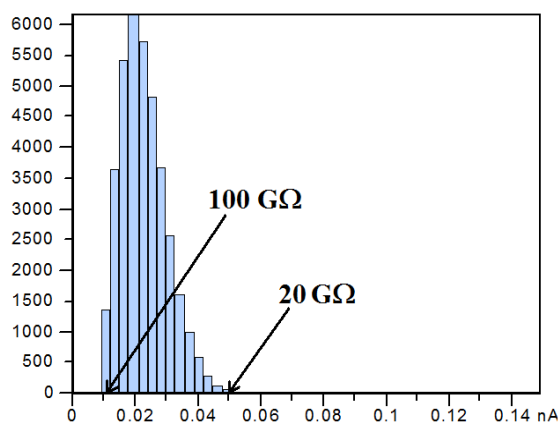


Figure 42 : Histogramme des résistances relevées par CS-AFM du xérogel ODCB ($E = 1V$)

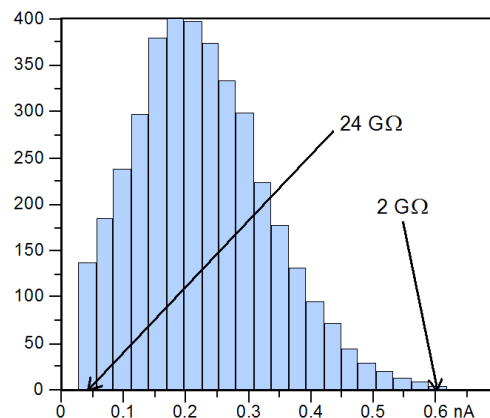


Figure 43 : Histogramme des résistances relevées par CS-AFM du xérogel THF ($E = 1V$)

Enfin, le tracé des caractéristiques intensités-potentiels révèle la nature semiconductrice de ces xérogels (Figure 44).

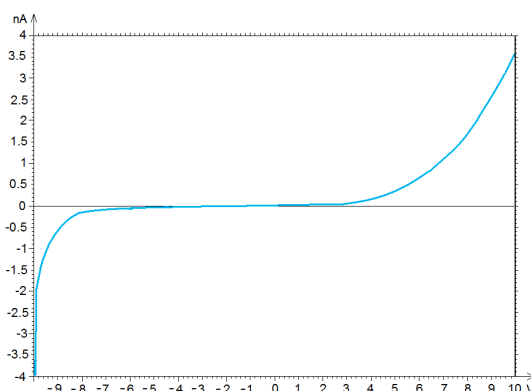


Figure 44 : Caractéristique intensité-potentiel du xérogel ODCB dopé

3. Etude des xérogels contenant des nanotubes de carbone

a) Préparation des organogels

La préparation des organogels contenant les nanotubes de carbone se fait en quatre étapes (Figure 45) :

- préparation d'un organogel de concentration connue ;
- préparation d'une suspension de nanotubes purifiés de « concentration » connue par passage aux ultrasons (Carbon Solutions Inc.) ;
- obtention d'une solution à partir du gel chauffé de composé **1** et ajout du volume souhaité de suspension de nanotubes ;
- retour à température ambiante.

La préparation de tels gels a été réalisée dans le chloroforme, le chlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène et le tétrahydrofurane avec des ratios $m_{\text{NTC}}/m_{\text{I}}$ comprises entre 0.01% et 1%.

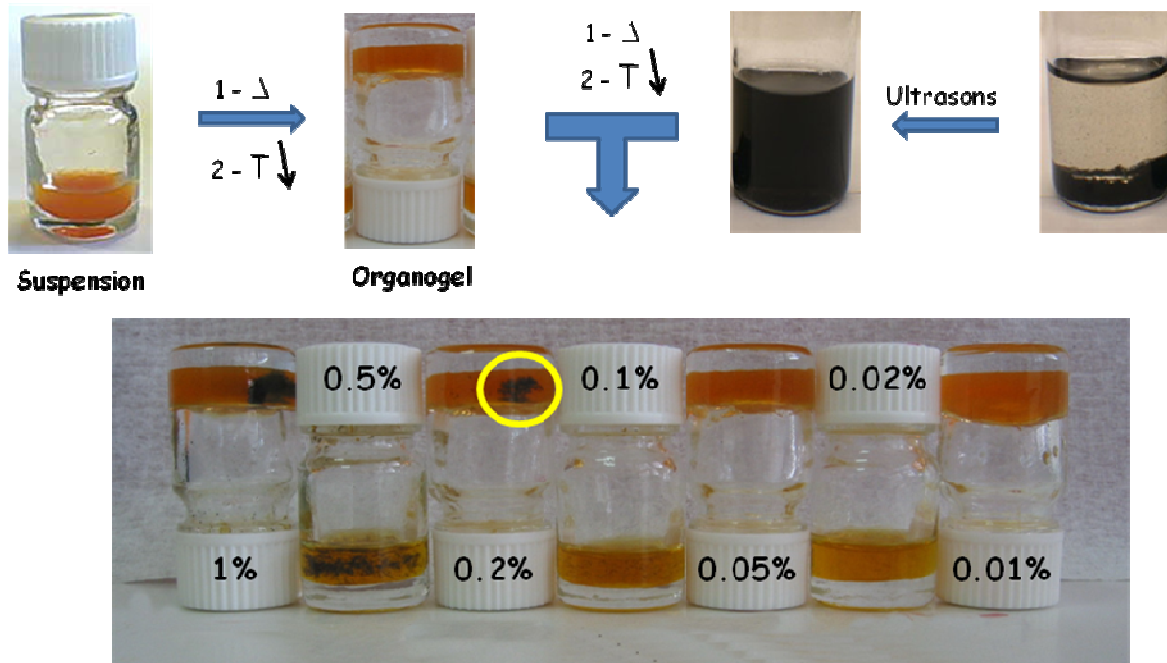


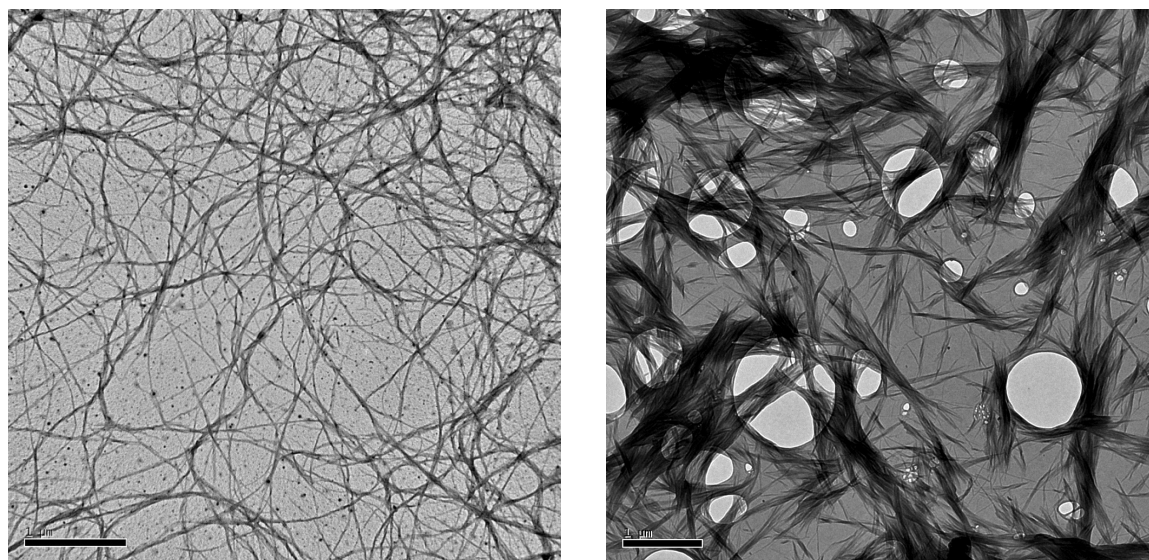
Figure 45 : Préparation des organogels de **I** contenant des nanotubes de carbone
(solvant = ODCB ; $[I] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Comme le montre la Figure 45, l'obtention d'organogel d'homogénéité satisfaisante n'a été possible dans l'ODCB qu'avec des rapports $m_{\text{SWNT}}/m_{\text{I}}$ inférieurs ou égaux à 0.1%. Des résultats similaires ont été obtenus dans les autres solvants. Les organogels obtenus sont globalement plus robustes et l'état de gel est atteint plus rapidement lors du refroidissement des différents échantillons. Ce constat est en accord avec les résultats décrits par Ajayaghosh *et al* dans le cas d'organogels hybrides oligophénylènevinylène / nanotubes de carbone.⁶⁷

Le solvant choisi pour la poursuite des études de microscopie est le 1,2-dichlorobenzène (ODCB) pour trois raisons : 1- les suspensions de nanotubes de carbone y sont stables après dispersion dans une cuve à ultrasons ; 2- c'est le solvant pour lequel la concentration critique de gélification est la plus faible et par conséquent, 3- la « concentration » en nanotubes de carbone nécessaire est plus faible ce qui limite la cinétique de réaggrégation de ces derniers.

b) Microscopie électronique à transmission

La Figure 46 montre les images obtenues en microscopie électronique à transmission des xérogels ODCB et ODCB-NT (0.1 % en masse). La morphologie des deux xérogels est radicalement différente. Au sein du xérogel ODCB, les fibres sont positionnées de façon chaotique et forment un réseau de nanofibres enchevêtrées avec de nombreux points de contact inter-fibres, comme on l'attend classiquement d'un xérogel. Dans le cas du xérogel ODCB-NT (0.1 %), la situation est bien différente puisque les nanofibres tendent à s'agglomérer parallèlement en fagots de diamètres variables (atteignant parfois 1 μm). De fait, ces fibres sont plus rectilignes que celles du xérogel ODCB qui sont fortement incurvées. L'organisation régnant au sein du xérogel ODCB-NT est de nature à améliorer les propriétés conductrices du xérogel dopé ODCB-I_n-NT car le nombre de points de contact inter-fibres est diminué grâce à la présence des nanotubes de carbone. Les plus fines fibres observées dans ces échantillons ont des diamètres compris entre 6 et 8 nm. Leur nature est difficile à cerner dans le cas du xérogel ODCB-NT car ces diamètres correspondent à la fois aux plus fines des fibres du xérogel ODCB mais aussi à des fagots de nanotubes recouverts de molécules de composé **1**. Le fabricant indique en effet que les nanotubes sont sous la forme de fagots de 4 à 5 nm de diamètre dans l'échantillon utilisé.



*Figure 46 : Images TEM des xérogels ODCB (à gauche) et ODCB-NT (0.1 % en masse) (à droite).
Les deux échantillons ont été préparés de façon identique.*

c) *Etude en CS-AFM*

Cette étude constitue un résultat-clé de ce projet car elle met en évidence l'influence des nanotubes de carbone sur la conductivité des xérogels dopés. Avant d'effectuer les mesures de CS-AFM présentées en Figure 47, le dopage des différents xérogels a été réalisé par action de vapeurs d'iode pendant cinq minutes.

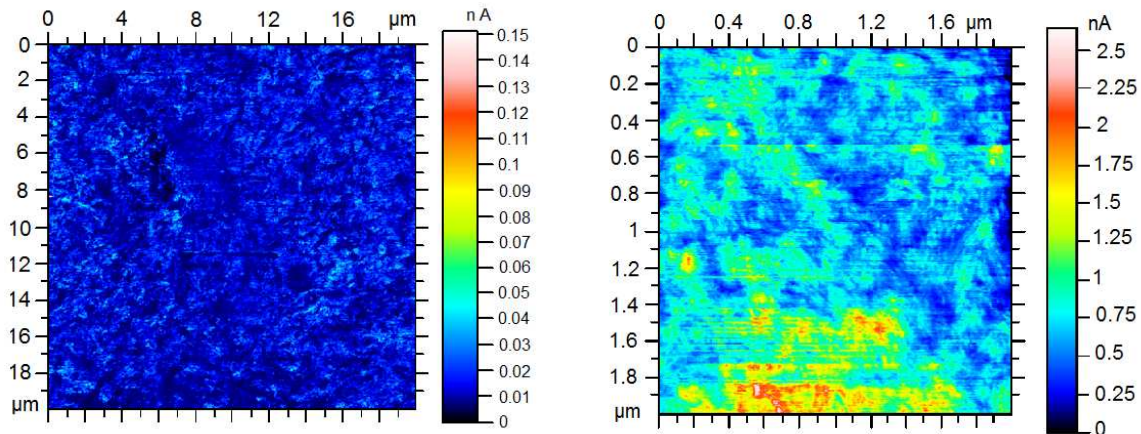


Figure 47 : Images CS-AFM a) d'un xérogel ODCB-I_n (à gauche) et b) d'un xérogel ODCB-I_n-NT contenant 0.1% de nanotubes de carbone (vs I) (à droite) – Substrat : Graphite – E = 1V

Les informations extraites de ces mesures concernent l'influence des nanotubes de carbone sur la morphologie et la conductivité des xérogels.

Bien qu'en très faible quantité (un millilitre d'organogel ODCB-I_n-NT contient 5 mg de composé 1 et 5 µg de nanotubes de carbone), les nanotubes de carbone permettent un accroissement significatif de la conductivité. Remarquons notamment la différence d'échelle entre figures 47a et 47b. A partir de ces courbes, le calcul de la résistance moyenne de ces matériaux est possible. Comme le montre les histogrammes de la Figure 48, les résistances sont comprises entre 20 et 100 GΩ dans le cas du xérogel ODCB-I_n et entre 0.4 et 4 GΩ pour le xérogel ODCB-I_n-NT. Ainsi, une diminution importante de la résistance est observée en présence de NT puisque le xérogel ODCB-I_n-NT est en moyenne près de 50 fois plus conducteur que le xérogel ODCB-I_n.

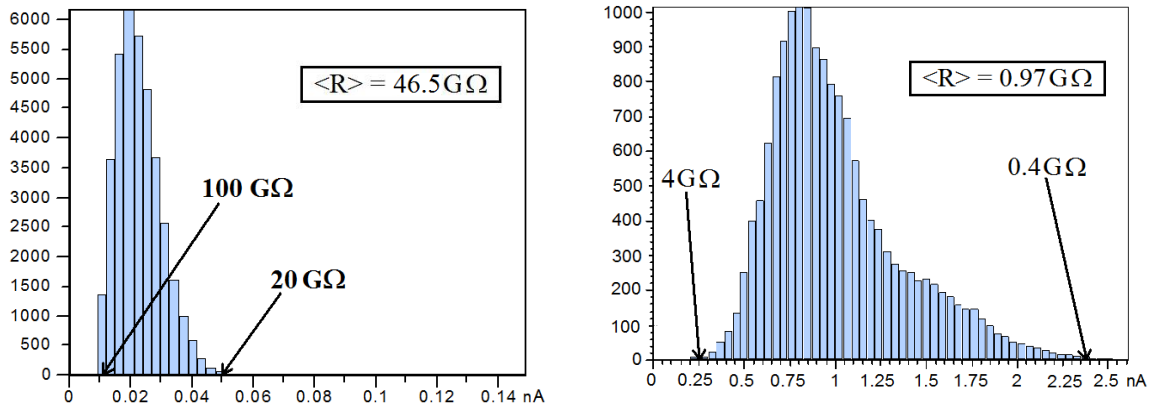


Figure 48 : Histogrammes des résistances mesurées par CS-AFM sur des échantillons de xérogel ODCB- I_n (à gauche) et ODCB- I_n -NT (à droite)

Du point de vue de la morphologie, les nanotubes ont clairement un effet structurant sur le gel. Les images CS-AFM montrent de manière éclatante que l'échantillon ODCB- I_n -NT est plus fibreux et que ces fibres sont de longueurs plus importantes. En appliquant un potentiel moindre ($E = 0.5 \text{ V}$) entre la pointe de l'AFM et le substrat de graphite, une image de meilleur contraste montre plus clairement la structure fibreuse observée dans le cas du xérogel ODCB- I_n -NT (Figure 49). Une telle modification de morphologie est généralement associée à une augmentation de la conductivité,²⁷ ce qui a d'ailleurs été observé (*vide supra*).

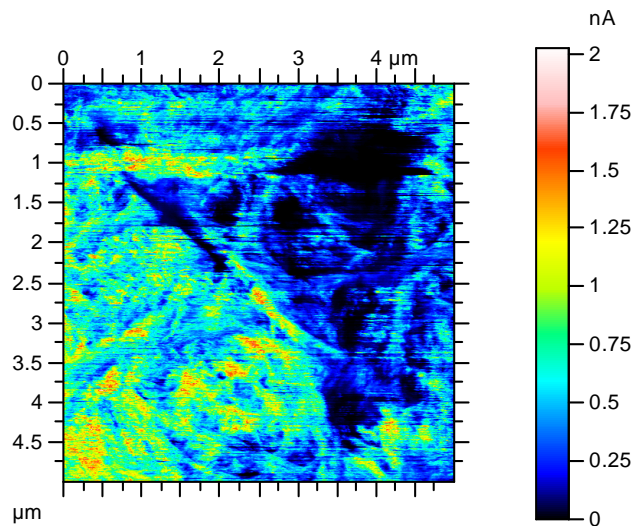


Figure 49 : Image CS-AFM du xérogel ODCB- I_n -NT ; substrat : graphite ; $E = 0.5 \text{ V}$

Cependant, à ce stade, le rôle des nanotubes dans l'amélioration des propriétés conductrices du matériau n'est pas complètement déterminé. Les NTCs peuvent agir de deux

façons bien différentes. Une première possibilité s'appuie sur les propriétés conductrices des NTCs, réputées excellentes, et qui malgré une concentration très faible en NTCs, peuvent éventuellement justifier à elles seules un accroissement significatif de la conductivité. La seconde résulte d'un effet structurant des NTCs, qui induisent une organisation supramoléculaire des unités TTF plus propice au transport de charges.

Pour trancher cette question, une expérience-témoin sera prochainement réalisée dans laquelle une mesure de CS-AFM sera effectuée sur le xérogel ODCB-NT non dopé par le diiode. Ainsi, le rôle des nanotubes dans le phénomène de conduction pourra être plus clairement établi.

Au bilan, les nanotubes ont donc clairement un rôle structurant au sein du xérogel, ce qui facilite le transport des charges. Pour aller plus loin dans la caractérisation de ces changements morphologiques, une étude en diffraction des rayons X à bas angles est actuellement réalisée par Jordi Esquena (IQAC, Barcelona).

IV. Rôle des groupements dans le processus de gélification

Les capacités gélifiantes du composé **1** étant remarquables, nous nous sommes intéressés au rôle des différents groupements dans le processus de gélification et, en particulier, à celui des fonctions amide. En ce sens, la diffraction des rayons X est un outil de choix permettant la visualisation directe des interactions intra- et intermoléculaires existant dans un matériau. Elle requiert cependant l'obtention de monocristaux qui, malgré de nombreuses tentatives, n'a pas été possible avec le composé **1** : les différents essais réalisés se sont soldés par la précipitation du composé **1** ou la formation d'un organogel. Deux stratégies ont donc été envisagées afin d'appréhender le rôle des différentes sous-unités de **1** dans le processus de gélification. La première consiste à synthétiser des analogues de **1** présentant de plus courtes chaînes alkyles qui seraient plus propices à la cristallisation. Par ailleurs, l'étude menée sur des chaînes alkyles de longueurs variables permettra d'évaluer l'impact des interactions de van der Waals entre chaînes dans le processus de gélification.

1. Rôle des chaînes carbonées

a) Synthèse des bis(alkylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thiones **8**

Ces composés sont obtenus de façon analogue à **3**. En présence d'un iodoalcane adapté, le composé **2** est engagé dans une réaction de substitution nucléophile qui permet l'obtention des composés **8a** et **8b** avec des rendements de 96 et 70 %, respectivement.

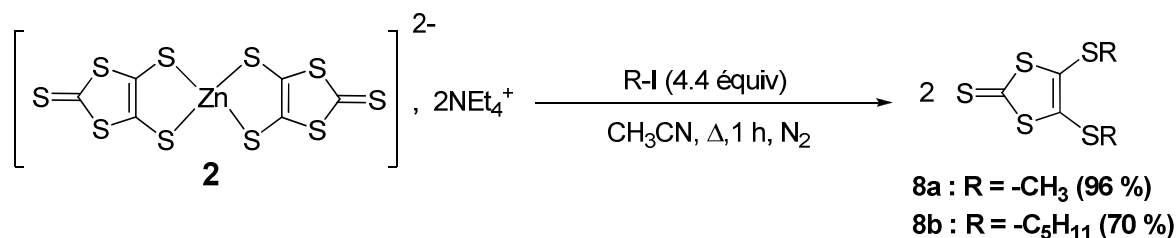


Schéma 30

b) Formation du cœur TTF

Ces composés sont ensuite engagés dans une réaction de couplage déchalcogénant avec le composé **5** en présence de triméthylphosphite. On isole ainsi les TTF dissymétriques **9a** et **9b** avec des rendements de 50 % et 45 %, respectivement.

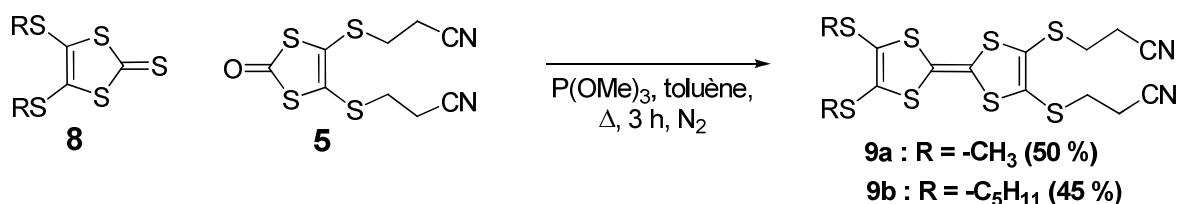


Schéma 31

c) Introduction des unités pyrène

A l'aide d'hydroxyde de césium monohydrate, une réaction d'élimination sur les composés **9a** et **9b** permet finalement la génération des dithiolates correspondants,⁵⁹ qui réagissent *in situ* avec le composé **7**. Les TTF **10a** et **10b**, insolubles dans le mélange réactionnel sont isolés par filtration avec des rendements respectifs de 56 et 58 %.

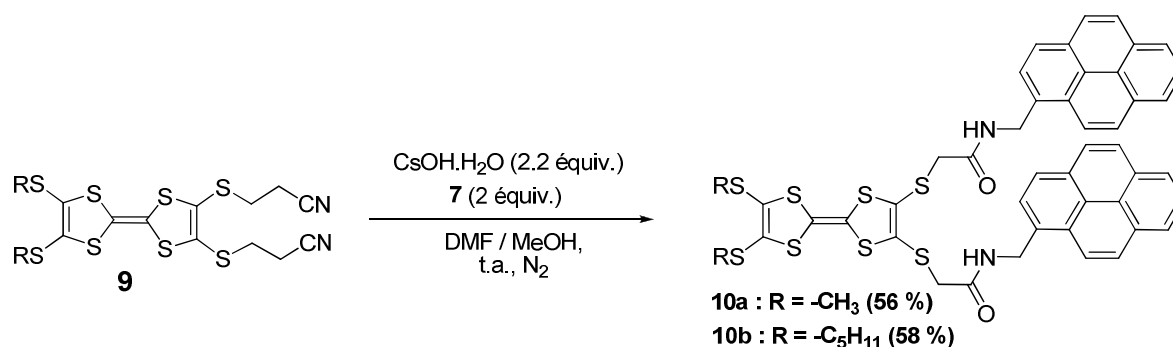


Schéma 32

d) *Cristallisation et gélification des composés 10a et 10b*

Le composé **10a** s'avère malheureusement faiblement soluble dans la plupart des solvants organiques et n'a pu être caractérisé en RMN ^1H qu'à 60°C dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Différentes tentatives de cristallisation ont été réalisées par évaporation lente de DMSO ou diffusion lente d'un contre-solvant. Cependant, tous ces essais ont mené à la précipitation du composé. Malgré des tentatives répétées, la préparation de monocristaux de composé **10b** n'a également pas abouti à ce jour. Néanmoins, les différentes tentatives réalisées ont permis l'obtention d'organogels des composés **10b** mais aussi, de façon inattendue, de **10a** dans le 1,2-dichlorobenzène. Une comparaison intéressante est celle des concentrations critiques de gélification des composés **1** et **10a** dans ces conditions. Le Tableau 3 reprend les différentes valeurs mesurées.

	CCG ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	CCG ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
10a	12	1.3×10^{-2}
1	5	4.5×10^{-3}

Tableau 3 : Concentrations critiques de gélification des composés **1** et **10a** dans le 1,2-dichlorobenzène

Ce tableau montre que la diminution de la longueur des chaînes alkyles est associée à l'augmentation des concentrations critiques de gélification. Ce constat confirme le rôle des interactions interchaînes de van der Waals dans le processus de gélification. On remarquera en particulier que la quantité de matière nécessaire à la gélification dans le cas du composé **10a** est le triple de celle nécessaire pour le composé **1**.

On peut cependant noter que l'impact de la longueur de la chaîne apparaît somme toute limité puisque, à notre grande surprise, les trois composés donnent naissance à des gels. Cette

observation, déjà surprenante pour **10b** qui dispose de deux chaînes intermédiaires (R = Pent), est complètement inédite dans le cas de **10b** (R = Me), puisque jusqu'alors les gélifiants de la littérature, dérivés du TTF, étaient munis d'une ou plusieurs chaînes alkyles contenant, pour les plus courtes, 12 atomes de carbone ! Cette observation met en évidence la tendance remarquable de l'assemblage de base (TTF-amide-pyrène), à générer des interactions intermoléculaires propices à la formation d'organogels, indépendamment de la nature de R.

2. Fonctionnement coopératif des fonctions amide

La stratégie ici développée consiste à préparer des analogues du composé **1** présentant de légères modifications structurales et à étudier leurs éventuelles capacités gélifiantes. Cette démarche permettra d'évaluer le rôle de certaines unités dans le processus de gélification et, en particulier, celui des fonctions amide secondaire.

a) *Un analogue muni d'une unique fonction amide : 11*

La structure du composé **11** est la suivante :

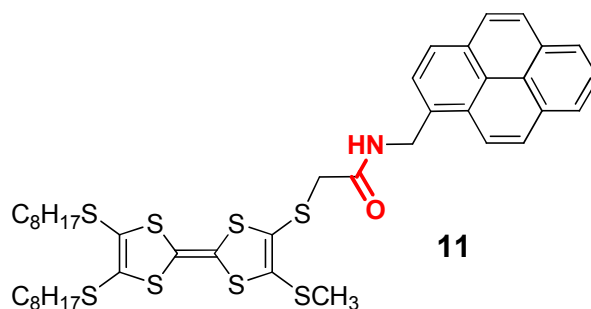


Schéma 33

Sa synthèse est effectuée en deux étapes à partir du composé **6** (Schéma 34). Lors de la première étape, une des fonctions 2-cyanoéthylsulfanyle est convertie sélectivement en fonction thiolate à l'aide d'un équivalent d'hydroxyde de césium monohydrate.⁵⁹ L'ajout subséquent d'iodométhane permet l'obtention de l'intermédiaire **12** avec un rendement de 80 %. Finalement, le composé-cible **11** est obtenu grâce à la déprotection de la seconde fonction thiolate et sa fonctionnalisation par substitution nucléophile avec **7** (R = 27 %).

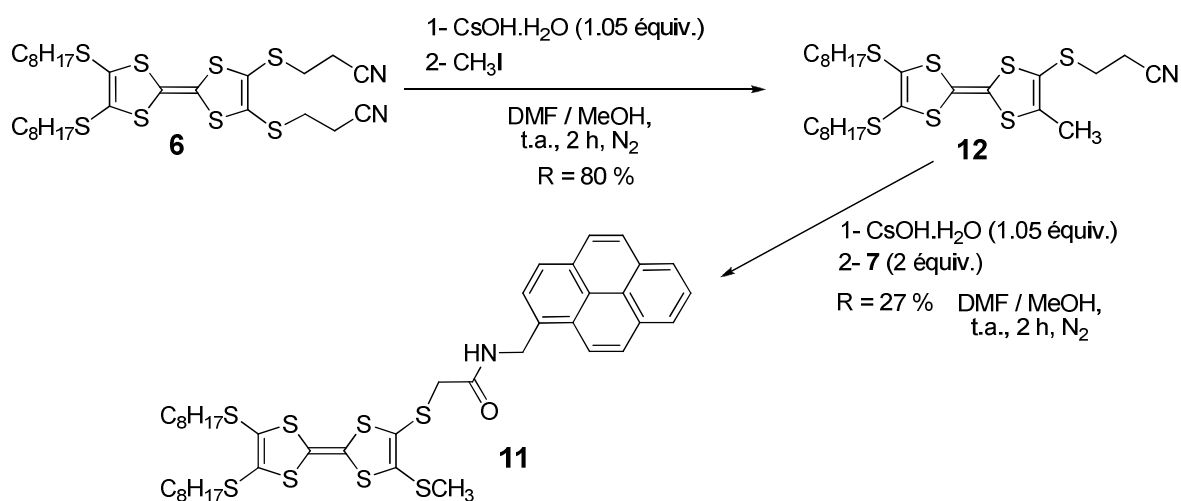


Schéma 34

Comme évoqué précédemment, les fonctions amide secondaire, mais aussi à un degré moindre les unités pyrène, sont deux éléments susceptibles de générer des interactions intermoléculaires. Le composé **11** diffère de **1** par l'existence d'une seule de chacune de ces deux fonctions ; il est donc a priori impropre à l'établissement d'un réseau d'interactions intermoléculaires. De fait, aucun gel n'a pu être obtenu à partir de **11**, testé dans différents solvants, confirmant la nécessité de l'établissement d'un réseau d'interactions intermoléculaires dans la construction de l'organogel de **1**.

Une interrogation demeure quant au degré de contribution du motif pyrène à l'établissement d'un gel. L'introduction de ce groupement constitue un aspect structural novateur par rapport aux TTF gélifiants existant ; ce motif est entre autres susceptible de participer au processus de gélification par interactions π - π . Afin d'évaluer sa contribution, il nous a paru opportun de synthétiser un analogue de **1**, proche structuralement mais dépourvu de sites donneurs-accepteurs de liaisons hydrogène, le composé **13**.

*b) Un analogue dépourvu de fonctions amide secondaire : **13***

Les différentes voies de synthèse mises en œuvre pour l'obtention de ce composé sont présentées ci-après car elles mettent en jeu des intermédiaires dépassant le cadre de ce seul paragraphe.

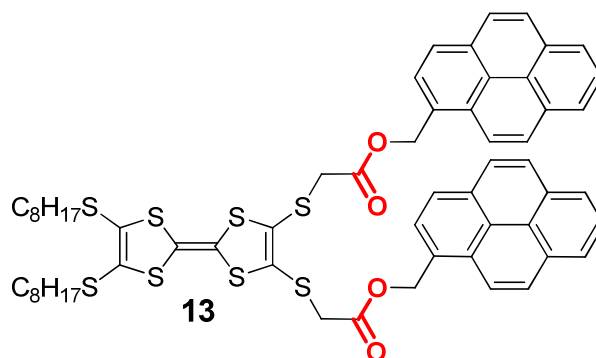


Schéma 35

La structure du composé **13**, voisine de celle de **1**, s'appuie dans un premier temps sur une séquence réactionnelle similaire.

α) Première séquence envisagée

Deux étapes sont a priori nécessaires à la synthèse de la molécule-cible **13** à partir du composé **6**. La première s'appuie sur la synthèse de l'ester α -chloré **14**, tentée dans les conditions d'obtention du composé **7**.⁵⁸ Cette méthode ne permet pas l'obtention de l'espèce souhaitée et mène à l'hydrolyse totale du chlorure de chloroacétyle. Ce phénomène est probablement dû à la plus faible nucléophilie du 1-hydroxyméthylpyrène (comparée à celle du 1-aminométhylpyrène) et à la fragilité de l'ester formé, sensible aux conditions basiques de préparation.

Les conditions expérimentales ont donc été adaptées. L'estérification a été effectuée en milieu basique et anhydre ce qui a permis d'isoler le composé **14** avec un rendement de 89%.

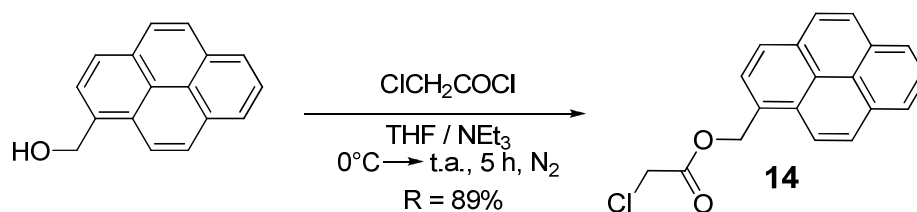


Schéma 36

L'association des unités pyrène au TTF a été tentée par déprotection des fonctions thiolate de **6** et ajout du composé **14**. Bien qu'observé en spectrométrie de masse Maldi-TOF, le composé **13** n'a pu être isolé (par chromatographie sur gel de silice ou précipitation) de la multitude de produits formés durant cette expérience. La faible stabilité du composé **14** en milieu basique est probablement en cause, la formation de 1-hydroxyméthylpyrène ayant été observée par

chromatographie sur couche mince. Il semble donc nécessaire de mettre en œuvre une nouvelle séquence réactionnelle dans laquelle on tient compte de la fragilité des fonctions ester.

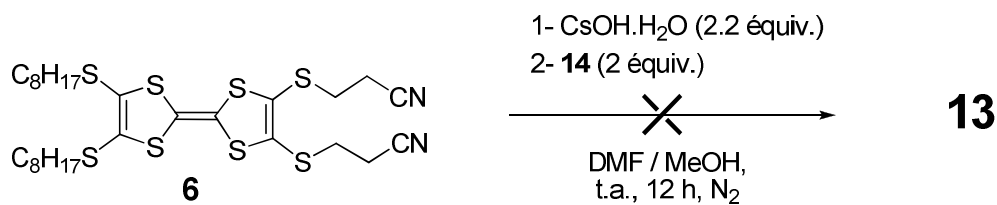


Schéma 37

\beta) Seconde séquence envisagée

Pour ce faire, le schéma rétrosynthétique suivant est proposé (Schéma 38). La formation du cœur TTF a lieu au cours de la dernière étape par couplage des 1,3-dithiol-2-one **15** et 1,3-dithiol-2-thione **3**. La préparation de ces précurseurs n'est pas effectuée en milieu basique et devrait donc préserver les fragiles fonctions ester.

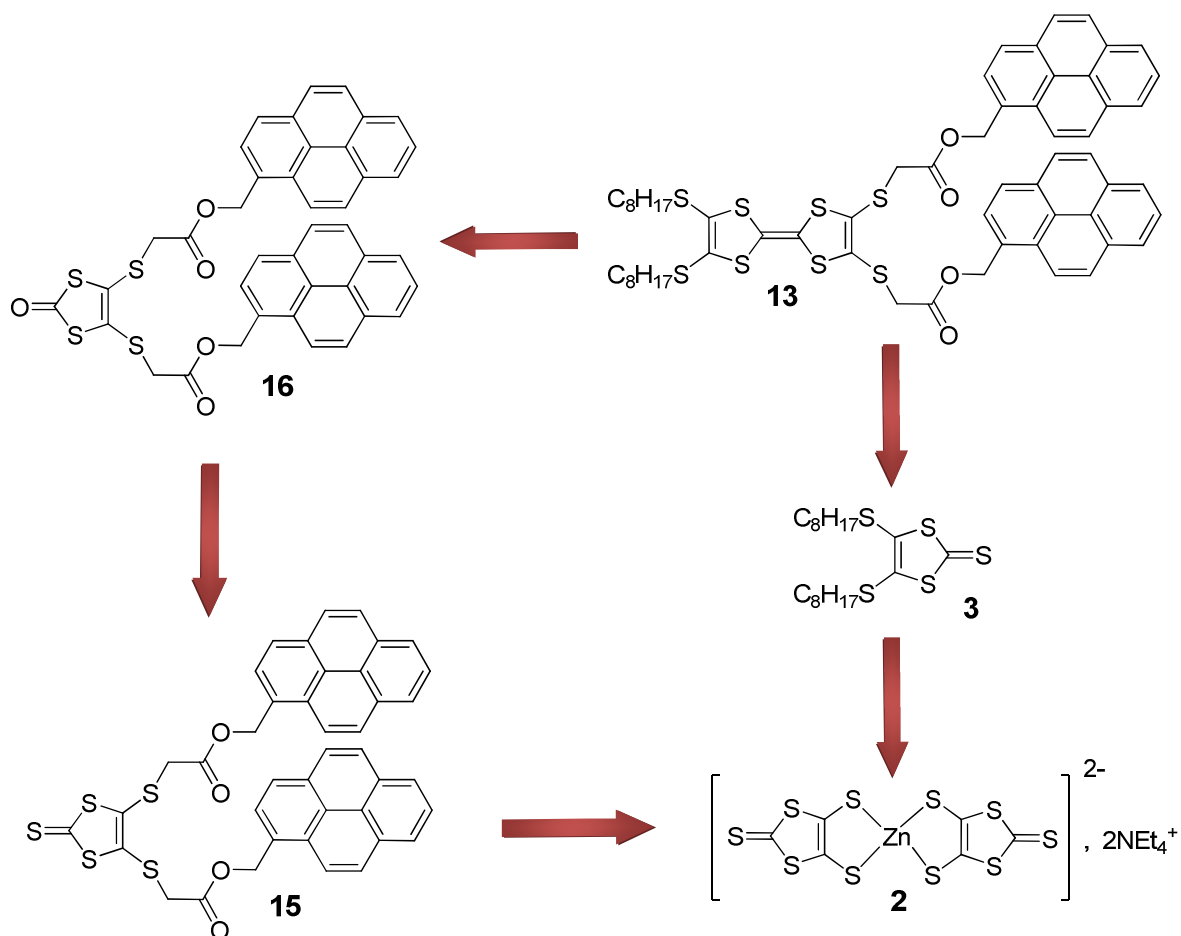


Schéma 38

Ainsi, le composé **15** a pu être préparé par action du composé **2** sur l'électrophile **14** avec un rendement de 79%.

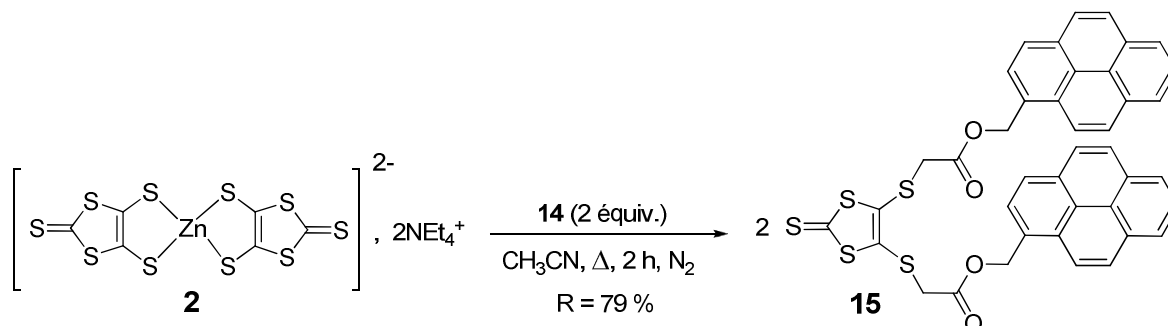


Schéma 39

La conversion de ce composé en 1,3-dithiol-2-one correspondante **16** est ensuite réalisée en présence d'acétate mercurique dans un mélange chloroforme / acide acétique avec un rendement de 92%.

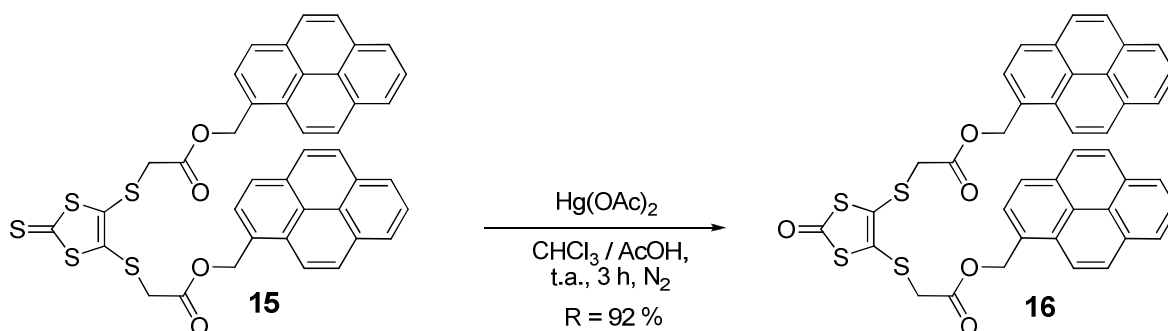


Schéma 40

L'obtention du TTF dissymétrique **13** est ensuite tentée par chauffage d'un mélange équimolaire de composés **3** et **16** en présence de triéthylphosphite. Cependant, la présence de nombreux sous-produits empêche une fois encore la purification du composé-cible (de nouveau détecté en spectroscopie de masse ; M^{+} (100%)) par chromatographie sur gel de silice ou précipitation. Nous nous sommes donc tournés vers une troisième méthode de préparation.

γ) Troisième séquence envisagée

La dernière séquence réactionnelle envisagée se conclut par une réaction d'estérification entre le diacide **20** et le 1-hydroxyméthylpyrène (Schéma 41). Ce choix permet de limiter le nombre d'espèces présentes dans le milieu en fin de réaction et facilite donc la purification du composé **13**.

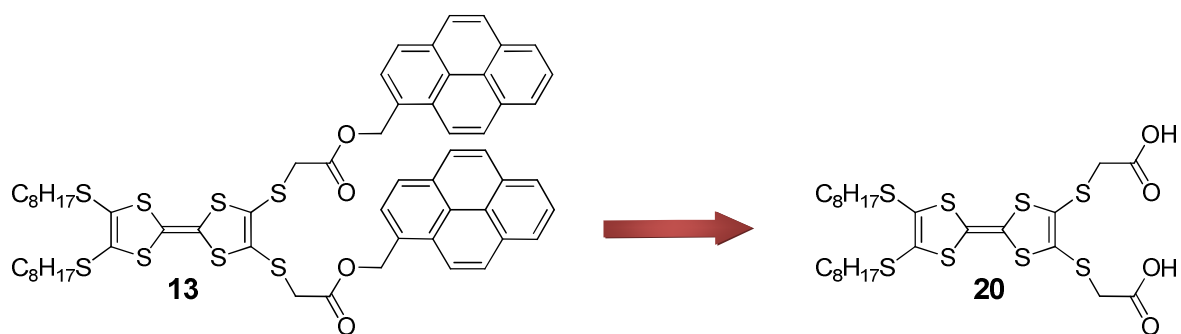


Schéma 41

La préparation du diacide **20** est effectuée en quatre étapes à partir du sel de zinc **2** (Schéma 42). La réaction de ce dernier avec deux équivalents de bromoacétate de méthyle permet, dans un premier temps, l'obtention de la 1,3-dithiol-2-thione **17** avec un rendement de 72%. Cette espèce subit ensuite une transchalcogénéation en présence d'acétate mercurique dans un mélange chloroforme/acide acétique pour donner la 1,3-dithiol-2-one **18** avec un rendement de 67%. Le TTF **19** comportant deux fonctions ester est obtenu par couplage dissymétrique des composés **3** et **18** en présence de triéthylphosphite avec un rendement de 37%.

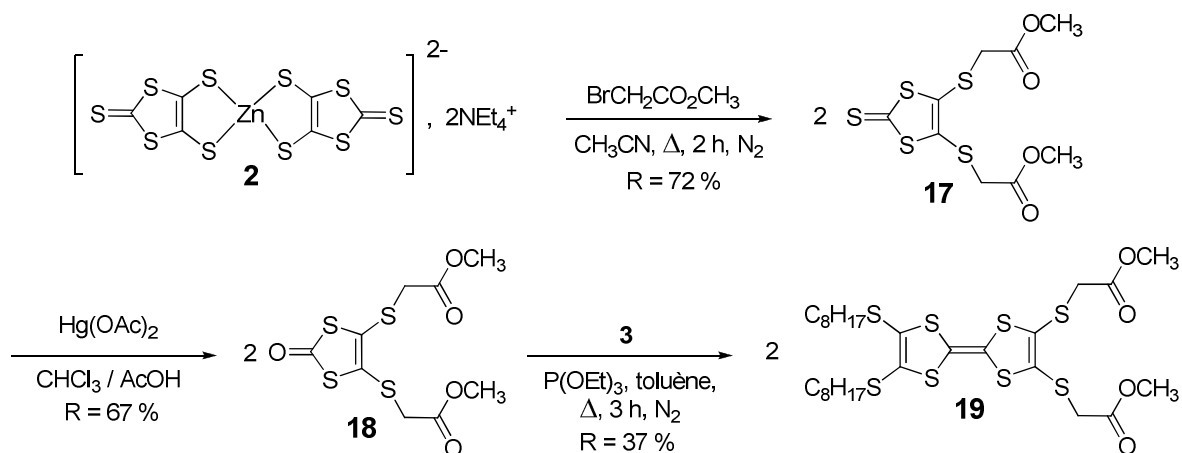


Schéma 42

Finalement, le diacide **20** est obtenu quantitativement après saponification du diester **19** en présence d'hydroxyde de lithium et retour en milieu acide.⁶⁸

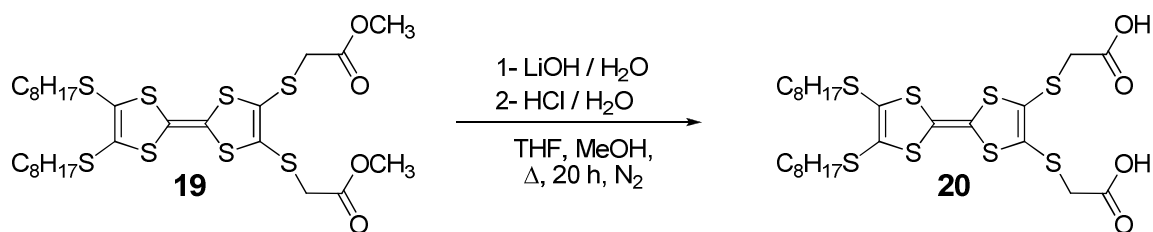


Schéma 43

La réaction d'estérification entre ce composé et deux équivalents de 1-hydroxyméthylpyrène a ensuite été menée en présence de triéthylamine, de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide hydrochloré (EDC•HCl), de diméthylaminopyridine (DMAP) et de 1-hydroxybenzotriazole (HOBt). Dans ces conditions, le composé **13** a pu être isolé et purifié avec un rendement de 50 %.

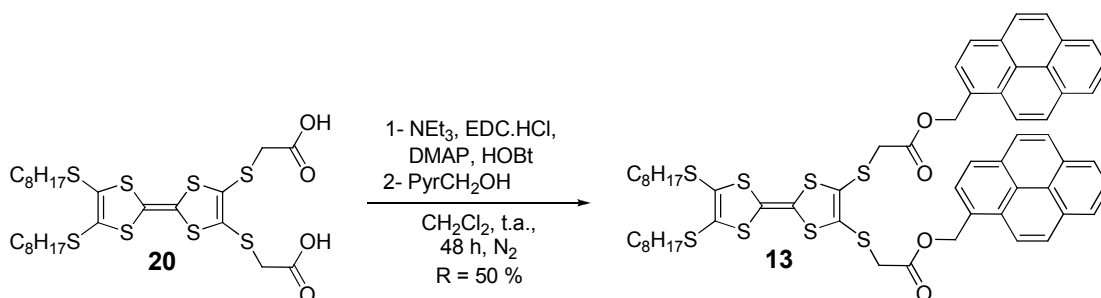


Schéma 44

Le composé **13** se présente sous la forme d'une pâte jaune visqueuse. Cette différence d'aspect avec son analogue diamide **1** ($T_f = 229^\circ\text{C}$) témoigne d'emblée des faibles interactions intermoléculaires mises en jeu pour le composé **13**, relativement à **1**. De fait, les différents tests effectués n'ont pas permis l'obtention d'organogel, à des concentrations atteignant pourtant 50 mg.mL^{-1} en composé **13** ($2.3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Ces observations, associées aux résultats précédents sur différents modèles incorporant une ou deux fonctions amide, ester, pyrène, soulignent le rôle crucial des fonctions amide secondaire dans le processus de gélification.

Ce résultat confirme également le rôle synergique des fonctions amide secondaire qui, par conséquent, doivent s'associer deux-à-deux au sein de colonnes composées de TTF **1**. Cette observation est d'ailleurs corroborée par l'étude RPE décrite au paragraphe III.2.b) qui indiquait une délocalisation monodimensionnelle des électrons de conduction.

V. Multifonctionnalité : Vers de nouvelles portes logiques à base TTF

Depuis l'avènement de l'électronique, une importante partie de la communauté scientifique s'intéresse à la miniaturisation des composants. Ces recherches sont largement menées dans une approche dite « top-down » qui consiste à mettre en forme un matériau à des dimensions toujours plus faibles et qui, par conséquent, a ses limitations physiques. Cette approche est actuellement celle utilisée pour la fabrication de processeurs et disques durs plus performants. Alternativement, les chimistes proposent depuis une vingtaine d'années une approche complémentaire : synthétiser des « molécules-composants » capables d'effectuer les mêmes opérations ; une illustration concerne le traitement de l'information à l'échelle nanométrique, via des portes logiques moléculaires.⁶⁹⁻⁷¹ Ces dernières correspondent à des « commutateurs » dont l'état de sortie dépend d'un ou plusieurs paramètres d'entrée, des stimuli.

Le traitement de l'information à l'échelle moléculaire n'en est encore qu'à ses prémices. C'est pourquoi le design et la construction de systèmes moléculaires capables d'exister sous différentes formes sont intéressants en recherches fondamentale et appliquée. De nombreuses molécules pouvant exister sous deux formes interconvertibles ont déjà été décrites. Cependant, les systèmes capables d'exister dans plus de deux états et dont la conversion est assurée par plus d'un stimulus restent moins communs et sont susceptibles d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation dans ce domaine. Dans ce contexte, les propriétés électroniques remarquables du TTF (trois états d'oxydation stables dans une fenêtre de potentiels accessibles) font de ce dernier une entité de choix pour élaborer de nouveaux systèmes polyfonctionnels capables d'effectuer des opérations logiques. En particulier, l'association du TTF à un site de reconnaissance et/ou à un fluorophore a permis l'obtention de portes logiques AND, OR, NOT, NOR, INHIBIT, XNOR, et NAND avec les composés **M22**,⁷² **M23**,⁷³ et **M24**,⁷⁴ très récemment décrits.

AND			OR			NOR		
E ₁	E ₂	S	E ₁	E ₂	S	E ₁	E ₂	S
0	0	0	0	0	0	0	0	1
0	1	0	0	1	1	0	1	0
1	0	0	1	0	1	1	0	0
1	1	1	1	1	1	1	1	0

XOR			XNOR			NAND			INHIBIT		
E ₁	E ₂	S	E ₁	E ₂	S	E ₁	E ₂	S	E ₁	E ₂	S
0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	0
1	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	1
1	1	0	1	1	1	1	1	0	1	1	0

Tableau 4 : Portes logiques récemment mimées grâce aux composés **M22-24** (E₁ et E₂ pour signaux d'entrée 1 et 2 – S pour signal de Sortie)

A titre d'exemple, les spectres d'émission présentés en Figure 50 illustrent comment les composés **M22-24** peuvent se comporter en tant que portes logiques AND.

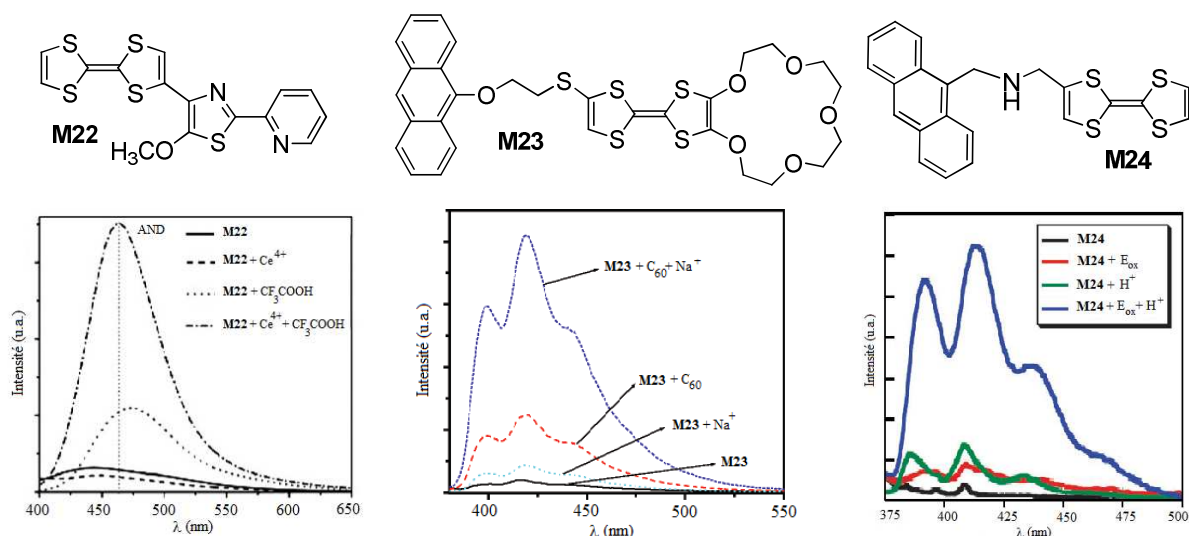


Figure 50 : Structures des composés **M22-24** et leurs spectres d'émission dans diverses conditions

Chacun de ces composés contient un fluorophore, un site de reconnaissance et un groupement donneur TTF. Ils fonctionnent cependant de manières bien différentes. Dans le cas du composé **M22**, la fluorescence du motif 5-méthoxy-2-pyridylthiazole est éteinte quand l'unité TTF est neutre et le groupement pyridyle, non protoné. L'ajout d'acide trifluoroacétique rétablit partiellement l'émission du fluorophore mais l'intensité de cette émission reste inférieure au seuil

choisi par les auteurs. L'ajout de Ce(IV) seul ne permet également pas le retour de l'émission car la réaction redox entre unité TTF et Ce(IV) ne peut avoir lieu, ce dernier étant complexé par le groupement pyridyle. Cependant, si le composé **M22** est mis en présence d'acide trifluoroacétique et de Ce(IV), l'émission du composé **M22** atteint une intensité beaucoup plus importante car la protonation du groupement pyridyle empêche la formation d'un complexe de Ce(IV) qui, par conséquent, devient disponible pour la réaction d'oxydation du groupement TTF.

Concernant le composé **M23**, le fonctionnement de cette porte logique s'appuie sur la modulation du caractère donneur du groupement TTF. Pour ce faire, deux signaux d'entrée sont utilisés à savoir, l'interaction du TTF avec un groupement accepteur fullerène et la complexation d'un ion invité dans l'éther-couronne jouxtant l'unité TTF. En présence de C₆₀ ou (exclusif) d'ions Na⁺, l'intensité de fluorescence reste faible comparée à celle observée quand ces deux espèces interagissent simultanément avec le composé **M23**.

Enfin, la molécule **M24** comprend deux sites donneurs d'électrons qui contribuent synergiquement à l'extinction de fluorescence de l'unité anthracène. Le caractère donneur des groupements TTF et amine tertiaire est modulé par réaction redox et protonation, respectivement. Ainsi, l'émission maximale observée avec ce composé est obtenue après oxydation chimique ou électrochimique du cœur TTF et protonation de l'amine tertiaire par l'acide méthanesulfonique.

L'analogie structurale existant entre les composés **M24** et **1** laisse penser que ce dernier présente un certain potentiel en tant que porte logique moléculaire. Ces espèces sont en effet construites de façon similaire comme l'illustre la Figure 51.

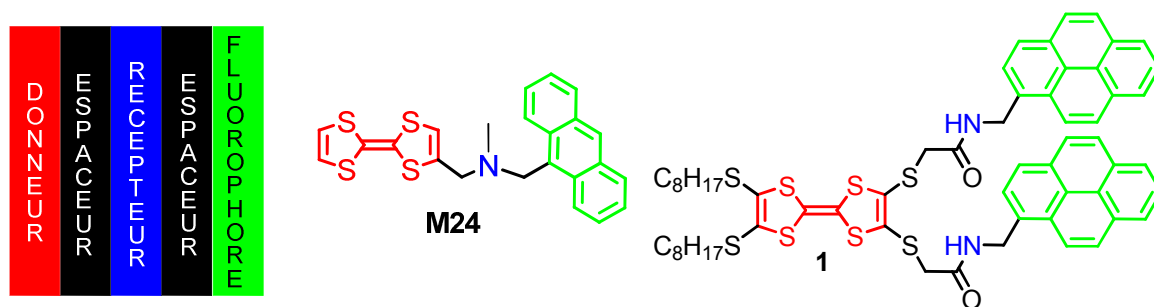


Figure 51 : Analogie structurale des composés **M24** et **1**

Elles contiennent :

- un groupement donneur d'électrons, le TTF ;
- un site de reconnaissance ; le composé **M24** peut capter un proton grâce à sa fonction amine tertiaire, tandis que **1** peut complexer des anions grâce à ses deux fonctions amide secondaire ;
- un fluorophore ; l'anthracène pour **M24** et le pyrène pour **1** ;
- deux connecteurs méthyléniques autorisant une certaine liberté conformationnelle de ces différentes sous-unités.

Les structures de ces composés sont proches, il reste cependant difficile d'anticiper l'opération logique dont sera capable le composé **1**. De nombreux paramètres peuvent en effet intervenir lors de la relaxation d'un composé multifonctionnel. La valeur ajoutée apportée avec le composé **1** réside dans la modulation possible du type d'émission des unités pyrène. Cette unité est en effet connue pour se relaxer de différentes manières radiatives. Cette émission peut être de type excimère dynamique, excimère statique ou monomère. La différence entre excimères dynamique et statique résulte de la proximité des unités pyrène avant même l'excitation dans le cas des excimères statiques.⁷⁵ Les spectres d'absorption et d'émission sont alors significativement perturbés comme l'illustre la Figure 52. Dans le cas du composé **M25** par exemple, la présence de l'ion fluorure au sein de l'édifice force le rapprochement des unités pyrène et rigidifie la molécule.⁷⁶ C'est pourquoi l'émission du complexe est de type excimère statique.

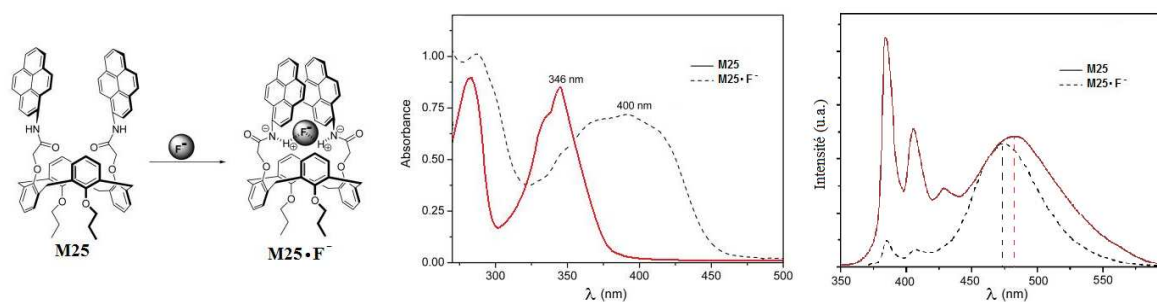


Figure 52 : Structure du composé **M25** (à gauche) et évolution de ses spectres d'absorption (au centre) et d'émission (à droite) en présence d'ions fluorure

Cette versatilité de l'unité pyrène en matière d'émission pourrait donc être mise à profit avec **1** pour la description d'un nouveau type de porte logique dérivée du TTF. Les paramètres

d'entrée du système seraient le degré d'oxydation du TTF (0, + I, ou + II) et la complexation d'un anion par les fonctions amide. Les études préliminaires réalisées ont donc porté sur l'oxydation du composé **1** et la complexation d'anions divers par ce diamide secondaire.

1. Fluorescence

a) *Etude d'un système modèle : composé 23*

Afin de dissocier les différentes fonctionnalités interdépendantes du système **1**, une étude préalable a été menée sur le composé **23** dépourvu du caractère donneur dont est responsable l'unité TTF. Le composé **23** constitue donc une molécule modèle permettant d'évaluer *i)* l'influence de la présence d'un anion sur l'allure du spectre d'émission et *ii)* d'anticiper le rôle du TTF dans l'extinction de fluorescence du composé **1**.

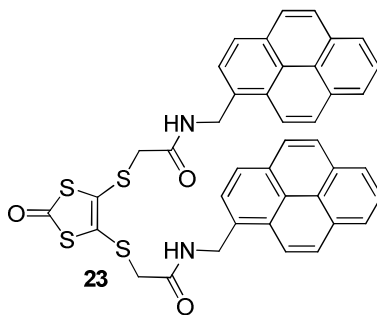
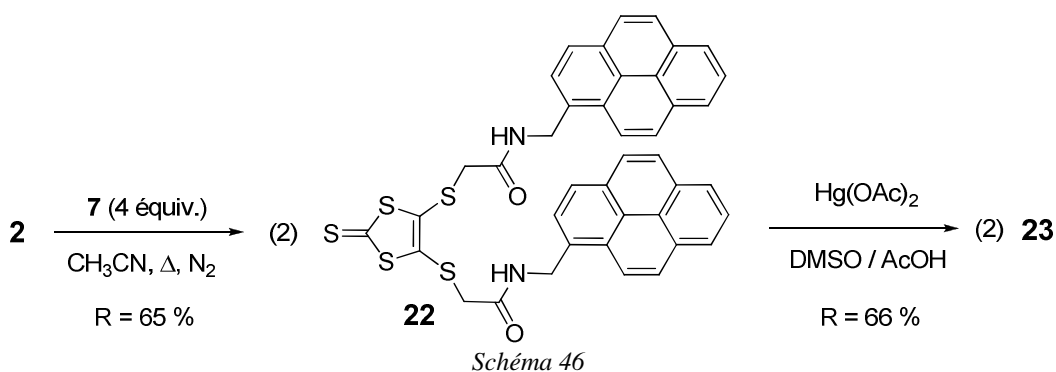


Schéma 45

La synthèse de ce composé a pu être effectuée en deux étapes à partir du composé **2**. Une première réaction de substitution nucléophile entre composés **2** et **7** permet d'isoler la 1,3-dithiol-2-thione **22** avec un rendement de 65%. Les conditions de transchalcogénéation diffèrent de celles habituellement utilisées car la faible solubilité du composé **22** ne permet pas la réalisation de cette étape dans un mélange chloroforme / acide acétique glacial (3/1). Le chloroforme a donc été remplacé par le diméthylsulfoxyde ce qui permet l'obtention de la 1,3-dithiol-2-one désirée avec un rendement de 66%.



Les spectres d'émission des composés **22** et **23** ont été enregistrés dans le dichlorométhane (10^{-5} M). L'émission du composé **22** est totalement éteinte du fait d'un transfert d'électron photo-induit du groupement 1,3-dithiol-2-thione vers les unités pyrène tandis que l'émission du composé **23** est intense et de type excimère.

Par analogie structurale, cette analyse suggère que l'émission attendue dans le cas du composé **1**, s'il est préalablement oxydé pour perdre son caractère donneur, devrait être de type « excimère ».

b) Photosensibilité

Cependant, on peut noter sur la Figure 22 une émission résiduelle de type monomère (paragraphe II.3). De nombreuses tentatives de purification par chromatographie sur gel de silice ou recristallisation n'ont pas permis la disparition de cette émission monomère résiduelle. Nous envisageons donc, qu'à la différence du modèle **23**, le composé **1** subisse une dégradation photochimique. Cette hypothèse semble confirmée par un suivi en temps réel par spectroscopie de fluorescence. Comme le montre la Figure 53, l'irradiation du composé **1** induit une augmentation importante et graduelle de l'émission monomère, celle-là même observée dans le spectre d'émission du composé **1**. Une expérience-témoin a été réalisée avec une solution de 1-hydroxyméthylpyrène de même concentration. Elle ne montre qu'une faible augmentation de l'émission de fluorescence semblant indiquer un clivage générant des unités pyrène libres.

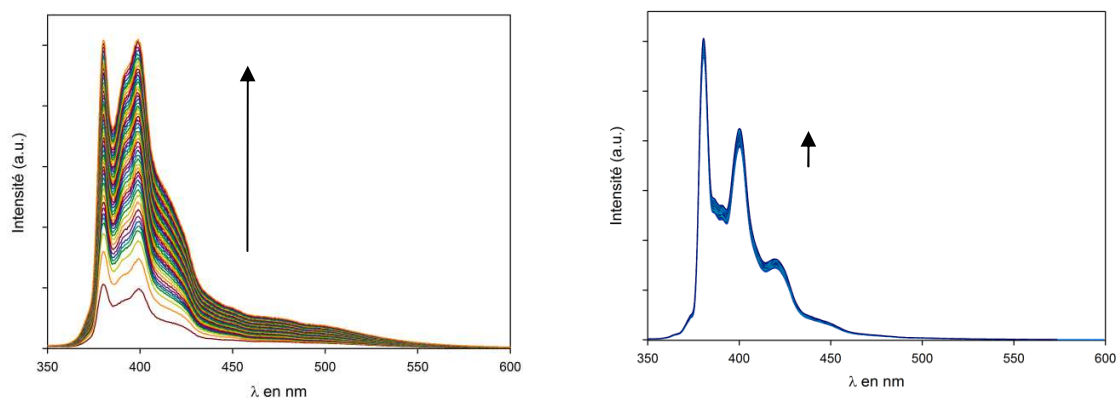


Figure 53 : Evolution des spectres d'émission d'une solution de composé **1** (à gauche) et d'une solution de 1-hydroxyméthylpyrène (à droite) lors de 50 balayages successifs ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \lambda_{exc} = 347 \text{ nm}$)

Un tel retour de l'émission « monomère » suggère la rupture d'une liaison entre unités pyrène et TTF. Cette dissociation des groupements donneur et fluorophore empêche l'extinction de l'émission par transfert d'électron photo-induit, c'est pourquoi l'émission est restaurée progressivement. La rupture de liaisons simples Carbone-Oxygène par voie photochimique a été décrite à de nombreuses reprises dans des systèmes benzyliques.⁷⁷ Par analogie, nous suggérons dans le cas du composé **1** la rupture de la liaison NH-CH₂ qui conduit à la formation de deux espèces de type R-CONH[•] et PyrCH₂[•]. Ces radicaux sont respectivement stabilisés par effet mésomère -M et délocalisation de l'électron célibataire sur l'unité pyrène. Ainsi, des dérivés pyréniques se trouvent isolés en solution et, détachés de l'unité TTF, peuvent de nouveau se relaxer par émission de type « monomère ».

2. Comportement électrochimique et oxydations du composé **1**

a) Voltammétrie cyclique

Les caractéristiques électrochimiques du composé **1** ont été partiellement décrites au paragraphe II.3 de ce chapitre.

Le voltammogramme du composé **1** présente deux vagues d'oxydation réversibles caractéristiques du groupement TTF à $E_1 = 0.01$ et $E_2 = 0.40$ V (par rapport au couple Fc⁺/Fc) (Figure 54). Le troisième processus réversible ($E_3 = 0.76$ V vs Fc⁺/Fc) est attribué à l'oxydation d'une première unité pyrène en radical-cation. Enfin, une quatrième vague d'oxydation non réversible ($E_p = 1.04$ V vs Fc⁺/Fc) est associée à l'oxydation de la seconde unité pyrène. A notre connaissance, aucun système contenant deux unités pyrène n'a à ce jour été caractérisé par voie

électrochimique ce qui empêche toute comparaison. Cependant, les potentiels d'oxydation observés dans nos systèmes sont du même ordre de grandeur que pour des dérivés de monoaminométhylpyrène.⁷⁸ L'existence de deux processus redox distincts associés aux deux unités pyrène du composé **1** démontre leur inéquivalence électrochimique. Cette différence significative de potentiels d'oxydation entre unités pyrène peut être liée à la stabilisation du premier radical-cation formé par interaction π - π avec le second groupement pyrénique neutre. La charge ainsi générée est partagée au sein d'un dimère à valence mixte (Pyr ; Pyr)^{•+},⁷⁹⁻⁸¹ et est donc stabilisée, ce qui explique la réversibilité de ce processus d'oxydation. Cette thèse a été corroborée par l'étude électrochimique du composé **11**, analogue du composé **1** ne présentant qu'une seule unité pyrène (Figure 54).

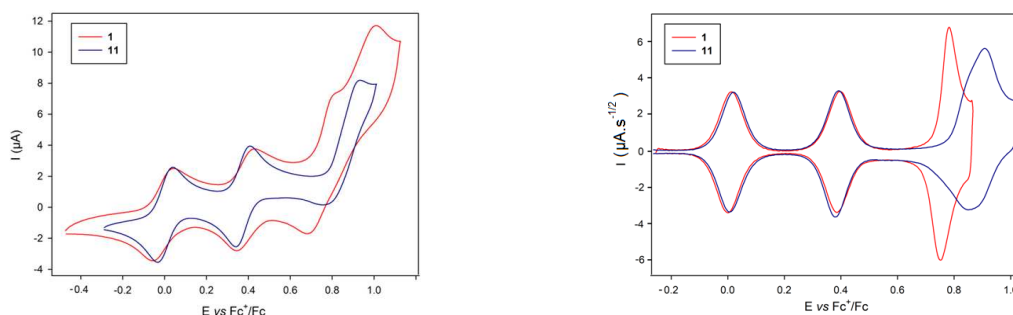


Figure 54 : Voltammogrammes cycliques des composés **1** et **11** non déconvolués (à gauche) et déconvolués (à droite) – $C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ – $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 (0.1 \text{ mol.L}^{-1})$ – $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ – Solvant : CH_2Cl_2

Le voltammogramme du composé **11** présente deux systèmes redox réversibles ($E'_1 = 0.02 \text{ V}$ et $E'_2 = 0.39 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc) caractéristiques du groupement TTF et un troisième, associé au groupement pyrène ($E'_3 = 0.86 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc). La différence de potentiels d'oxydation $E'_3 - E'_2 = 100 \text{ mV}$ témoigne de la stabilisation apportée par la présence d'une seconde unité pyrène. On notera également que le quatrième processus d'oxydation du composé **1** se situe à des potentiels plus élevés que E'_3 . L'énergie nécessaire à l'oxydation du second groupement pyrène de **1** est donc plus importante que celle demandée pour l'oxydation de l'unité pyrène de **11**. Deux explications complémentaires seront proposées : 1- l'oxydation de la deuxième unité pyrène nécessite un surcroît d'énergie permettant la dissociation du dimère à valence mixte ; 2- la charge positive portée par le pyrène déjà oxydé défavorise la formation d'une seconde charge de même signe. A cet égard, la réversibilité étonnante du premier processus d'oxydation d'un groupement pyrénique de **1** indique la stabilisation de l'espèce radical-cation formée. A partir du voltammogramme déconvolué du composé **1**, les aires sous les vagues d'oxydation et de

réduction ont pu être calculées. Leurs rapports montrent la bonne réversibilité des processus d'oxydation du TTF en radical-cation puis dication et de l'oxydation d'un premier groupement pyrénique ($\frac{Q_{1ox}}{Q_{1red}} = \frac{Q_{2ox}}{Q_{2red}} = \frac{Q_{3ox}}{Q_{3red}} \approx 1$ où Q est la charge échangée). A notre connaissance, l'espèce **1** constitue donc le premier exemple de molécule présentant une oxydation réversible du motif pyrényle. L'oxydation de dérivés pyréniques est, à notre connaissance, irréversible dans l'ensemble des exemples décrits dans la littérature.

Lors de l'étude électrochimique ici présentée, nous avons également constaté que l'intensité du quatrième processus redox diminuait à chaque cycle. C'est pourquoi l'évolution du voltammogramme a été suivie avec un nombre de scans plus important (Figure 55).

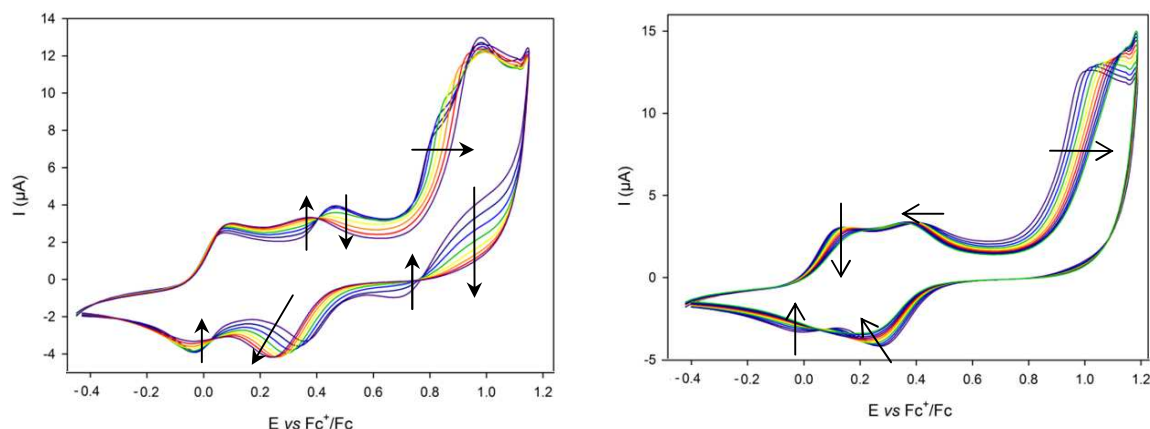


Figure 55 : Voltammogrammes cycliques du composé **1** : 8 premiers cycles (à gauche) et cycles 8 à 18 (à droite) $C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ – Bu_4NPF_6 (0.1 mol.L^{-1}) – $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ - Solvant : CH_2Cl_2

L'évolution du voltammogramme est relativement complexe, on observe au cours des huit premiers cycles :

- l'augmentation du courant associé au premier processus d'oxydation du TTF et la diminution de l'intensité de la réduction correspondante ;
- la disparition du second processus redox ($E = 0.40 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) au profit d'un nouveau système redox ($E' = 0.26 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) ;
- la disparition de l'épaule associée à l'oxydation d'un premier motif pyrénique et du courant cathodique associé ;
- trois points isobestiques à 0.04, 0.40 et 0.76 V vs Fc^+/Fc , indiquant un équilibre entre deux espèces.

Au cours des dix cycles suivants, on observe la disparition progressive du premier processus d'oxydation et le déplacement cathodique de la seconde vague d'oxydation. Enfin, la vague d'oxydation associée aux unités pyrène est déplacée de façon anodique.

L'expérience de balayage a été poursuivie et montre la disparition complète du premier processus d'oxydation puis la passivation complète de l'électrode de travail.

Un tel comportement électrochimique reste difficile à rationaliser. Les points isobestiques observés au cours des huit premiers balayages suggèrent l'existence d'un équilibre entre deux espèces et exclue, à ce stade des phénomènes intermoléculaires (polymérisation). A cet égard, nous envisageons l'éventuelle dimérisation des unités pyrène de façon radicalaire et intramoléculaire (Schéma 47). Divers exemples de la littérature décrivent de telles dimérisations de façon chimique.⁸²⁻⁸⁴

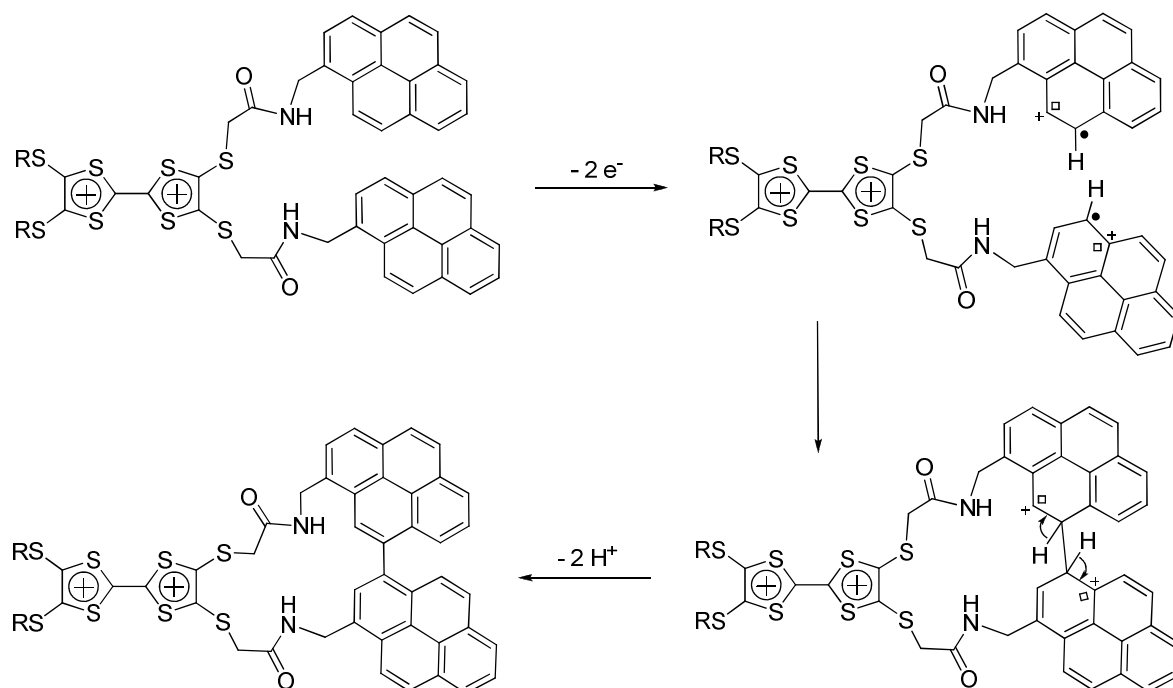


Schéma 47 : Mécanisme proposé de dimérisation des unités pyrényle (par souci de clarté, le mécanisme décrit dans ce schéma est régiosélectif)

La libération de protons nécessaire au retour de l'aromaticité pourrait donc être associée à la perte de réversibilité observée lors des balayages successifs. Les dérivés TTF sont en effet particulièrement sensibles aux conditions acides (cf. Chapitre 1 - IV. Schéma 15).

Au bilan, l'étude électrochimique décrite montre, qu'à condition de travailler dans une gamme de potentiels suffisamment faibles pour que l'oxydation d'une seconde unité pyrène soit évitée, la stabilité des espèces oxydées à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique est encourageante pour l'utilisation de cette espèce comme porte logique moléculaire.

b) Oxydation chimique et absorption UV-Visible

Devant les difficultés rencontrées à réaliser des oxydations chimiques reproductibles et contrôlées de **1** en présence de divers agents oxydants ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, H_2O ou NOSbF_6) et solvants, une optimisation des conditions expérimentales permettant le suivi de l'oxydation a d'abord été réalisée sur le dérivé **TTF(SOct)₄** utilisé comme modèle. Ce dernier est dépourvu de motif pyrène et surtout, comme **1**, correspond à un dérivé tétrathiosubstitué du TTF, pour lequel quatre atomes de soufre périphériques contribuent à l'extension du système π .

La procédure utilisée consiste à ajouter l'agent oxydant (NOSbF_6 solubilisé dans l'acétonitrile) dans une solution de **TTF(SOct)₄** (dans le dichlorométhane à -40°C).⁸⁵ L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de ce composé est présentée en Figure 56.

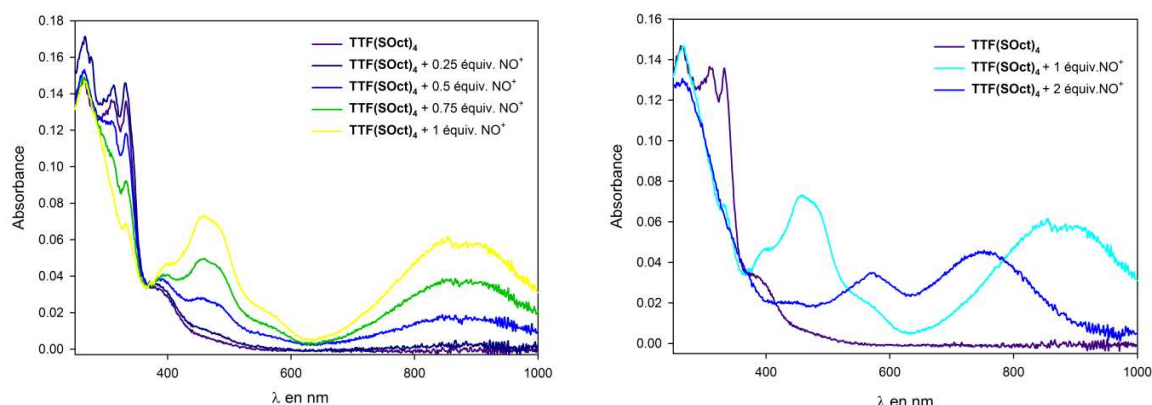


Figure 56 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du composé **TTF(SOct)₄** en présence de quantités croissantes d'ions nitrosonium ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ – Solvant : CH_2Cl_2)

Entre 0 et 1 équivalent d'agent oxydant ajouté, on note l'apparition progressive de deux nouvelles bandes d'absorption à 458 et 870 nm qui sont associées aux transitions SOMO – LUMO et SOMO-1 – SOMO, respectivement.⁸⁶ La poursuite de l'addition d'oxydant se traduit par la disparition de ces deux bandes d'absorption au bénéfice de deux nouvelles situées à 571 et 752 nm, ce qui confirme la disparition du radical-cation **(OctS)₄TTF^{•+}** et la formation du dication **(OctS)₄TTF²⁺**. Les spectres n'ont pas évolué après 10 minutes, traduisant la stabilité des espèces ainsi générées.

L'oxydation du composé **1** a pu être réalisée dans les mêmes conditions (Figure 57). L'évolution entre 0 et 1 équivalent d'agent oxydant est voisine de celle observée pour le composé **TTF(SOOct)₄**. Deux bandes d'absorption, caractéristiques de l'espèce radical-cation **1^{•+}**, apparaissent à 460 et 845 nm. En poursuivant l'addition d'hexafluoroantimonate de nitrosonium jusqu'à 4 équivalents, on observe la disparition de la bande d'absorption centrée sur 845 nm au profit d'une nouvelle, centrée sur 774 nm attribuée à l'espèce **1²⁺**.

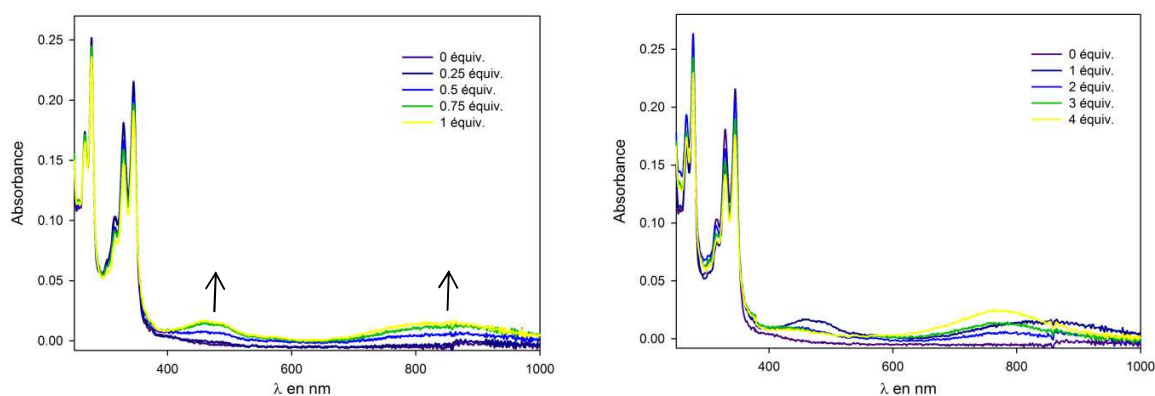


Figure 57 : Spectres d'absorption UV-Visible du composé **1** ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$) en présence de quantités croissantes d'hexafluoroantimonate de nitrosonium

Cette bande d'absorption n'étant pas censée croître au-delà de deux équivalents d'agent oxydant ajoutés, nous nous sommes intéressés à la stabilité de l'espèce **1²⁺**. Pour ce faire, deux équivalents d'ions nitrosonium ont été ajoutés à une solution de composé **1** dont nous avons enregistré le spectre d'absorption à différents intervalles.

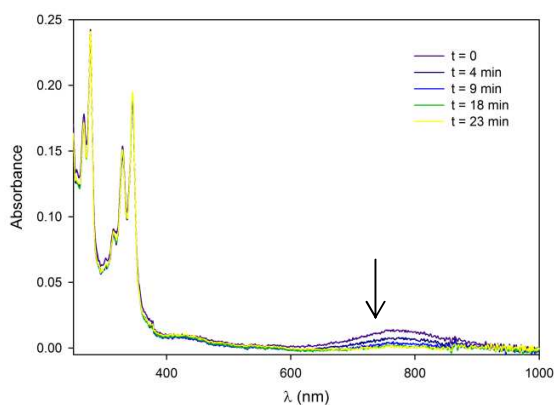


Figure 58 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de **1** ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de deux équivalents d'hexafluoroantimonate de nitrosonium

Cette étude montre que la bande d'absorption caractéristique de $\mathbf{1}^{2+}$ diminue avec le temps, traduisant ainsi une certaine instabilité du dication généré. Cette différence de comportement entre le système modèle $\mathbf{TTF(SOOct)}_4$ et $\mathbf{1}$ est donc vraisemblablement imputable aux différents groupements fonctionnels supplémentaires présents dans $\mathbf{1}$.

Malgré l'instabilité de l'espèce $\mathbf{1}^{2+}$, ce composé reste intéressant pour l'obtention de portes logiques moléculaires pour deux raisons :

- l'accès au radical-cation $\mathbf{1}^{+\bullet}$ n'est pas remis en cause par ces mesures et la stabilité de cette espèce devrait permettre sa réduction de manière réversible ;
- l'état dicationique, bien qu'instable, reste accessible et pourra par conséquent être caractérisé en spectroscopie de fluorescence comme il l'a été dans cette étude. En particulier, ces oxydations pourront être réalisées en présence de divers anions, dont la complexation est décrite au paragraphe suivant.

3. Reconnaissance d'anions

L'équipe de Deqing Zhang (Pékin) et la nôtre ont déjà montré la capacité d'amides dérivés du TTF à complexer divers anions en solution.^{68,87} Cette interaction permet *i)* la préparation de nouveaux détecteurs électrochimiques d'anions, et *ii)* la modulation du caractère donneur de l'unité TTF. Les composés **M25-26** et leur réponse électrochimique sont, à titre illustratif, présentés ci-dessous. Les complexes formés présentent alors de plus faibles potentiels d'oxydation que les récepteurs libres, conséquence de la densité électronique apportée par l'anion (Figure 59).

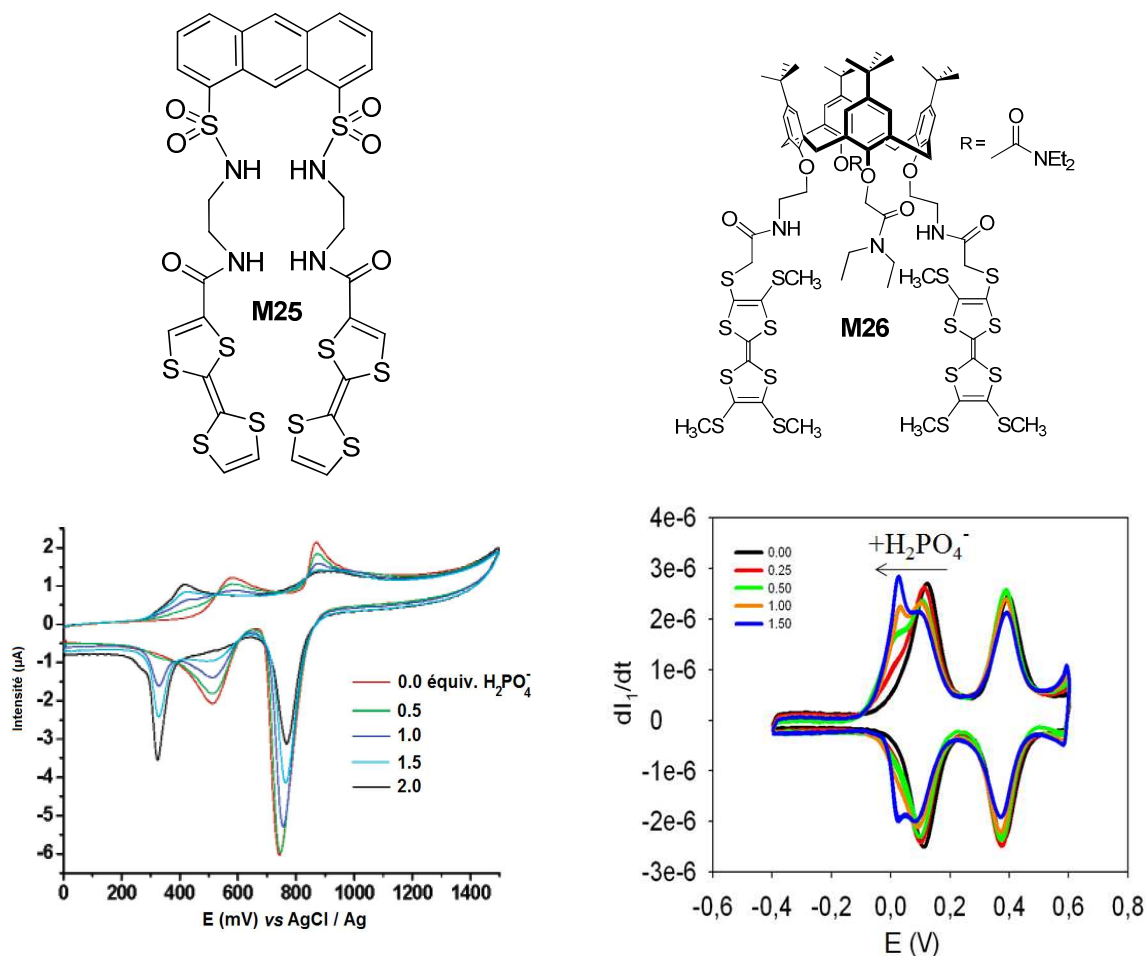


Figure 59 : Structure des composés **M25-M26** et évolution de leurs voltammogrammes en présence de quantités croissantes d'ions dihydrogénophosphate

La molécule **1**, munie de deux fonctions amide secondaire, est susceptible de former des complexes d'espèces anioniques. Nous avons donc étudié les propriétés coordinantes du composé **1** vis-à-vis de divers anions. Anticipant, pour des raisons de complémentarité de forme, une bonne affinité du diamide **1** pour l'ion benzoate, une étude a été réalisée par spectroscopie RMN-¹H en présence de quantités croissantes de benzoate de tétrabutylammonium (Figure 60). Elle montre :

- que l'équilibre entre formes libre (**1**) et complexée (**1**·PhCOO⁻) est rapide à l'échelle de temps de la RMN, puisque les variations observées se traduisent par des déplacements pondérés des δ (ppm) ;
- une faible variation des déplacements chimiques des protons pyréniques ;
- un fort déblindage du signal des protons N-H ;

- l'immobilité du signal des protons méthyléniques $\text{-NHCH}_2\text{-}$;
- un déblindage du signal des protons $\text{-SCH}_2\text{CO-}$;
- un déplacement à champ fort des signaux ArH associés au benzoate ;

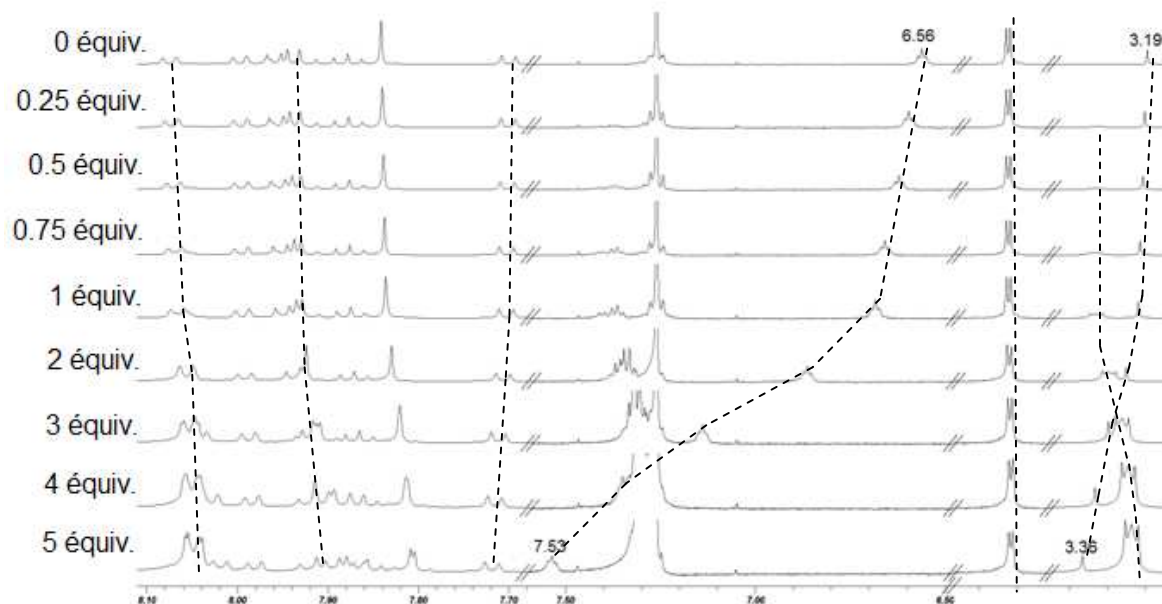


Figure 60 : Evolution du spectre RMN ^1H du composé **1** en présence de quantités croissantes de benzoate de tétrabutylammonium (CDCl_3)

Cette étude souligne l'implication des protons des fonctions amide secondaire dans le processus de complexation de l'anion étant donné l'importante variation de déplacement chimique associée. Cette dernière peut s'expliquer par la complémentarité du composé **1** et de cet anion. L'ion benzoate contient en effet un groupement carboxylate susceptible d'interagir avec les protons des fonctions amide secondaire du composé **1** mais aussi un cycle aromatique disponible pour s'intercaler par interactions $\pi\text{-}\pi$ entre unités pyrène ; cette intercalation est cohérente avec le blindage observé des protons ArH du benzoate invité (Schéma 48).

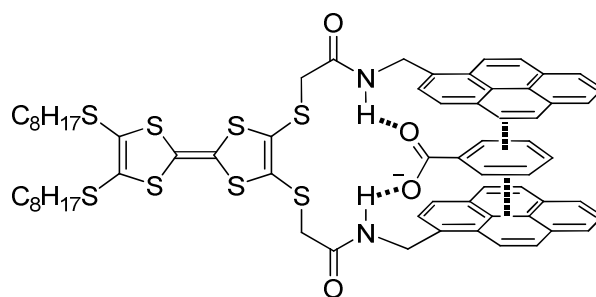


Schéma 48

Outre l'affinité d'un récepteur pour un substrat donné, une autre grandeur essentielle caractérisant la reconnaissance moléculaire, concerne sa sélectivité. Aussi, une étude RMN ^1H a été menée à partir du composé **1** et deux équivalents de divers anions, de géométries et natures variables, à savoir :

- un anion sphérique, le chlorure ;
- un anion tétraédrique, le perchlorate ;
- un anion linéaire, le cyanure ;
- un anion contenant deux sites accepteurs de liaison hydrogène, l'acétate ;
- un anion contenant deux sites accepteurs de liaison hydrogène et un cycle aromatique, le benzoate ;
- et un anion contenant deux sites accepteurs et deux sites donneurs de liaison hydrogène, le dihydrogénophosphate.

La Figure 61 montre l'évolution des signaux associés aux protons $-\text{NH}-$, $-\text{NCH}_2-$ et $-\text{CH}_2\text{CO}$.

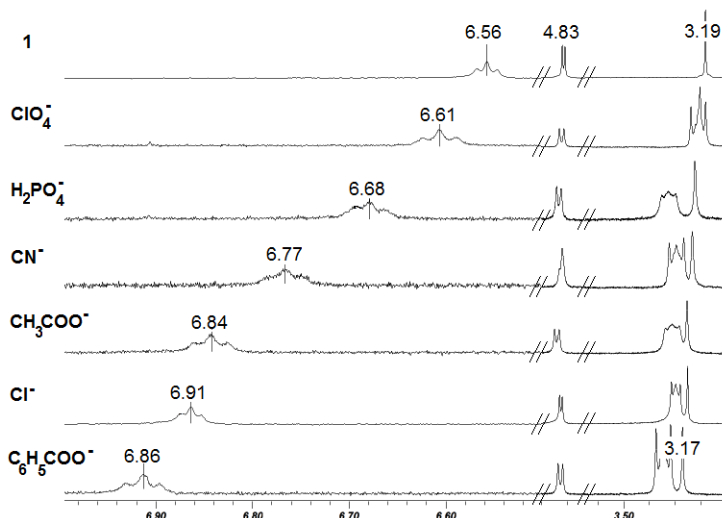


Figure 61

Ces analyses confirment la plus grande affinité du composé **1** pour l'ion benzoate. En particulier, la différence observée entre anions acétate et benzoate illustre la participation des interactions π - π au processus de complexation (cf. Schéma 48).

VI. Conclusion et perspectives

a) Bilan

Dans ce chapitre, nous avons décrit la préparation modulaire d'un dérivé du tétrathiafulvalène **1**, incorporant plusieurs fonctionnalités, en particulier redox- et photo-actives.

Ce composé a permis de préparer avec succès du organogels multifonctionnels à base TTF.

Ses propriétés gélifiantes remarquables (faible concentration critique de gélification, solvants de gélification variés (solvants chlorés, et de manière inédite, le THF)) résultent d'une bonne coopérativité entre différents types d'interactions. La formation des organogels a été suivie par RMN, IR, et, de façon plus innovante, par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Le rôle essentiel et synergique des fonctions amide secondaire dans le processus de gélification a été démontré. En particulier, l'aptitude gélifiante de cette architecture moléculaire de base, a pu être illustrée par l'obtention, pour la première fois, d'un organogel TTF dépourvu

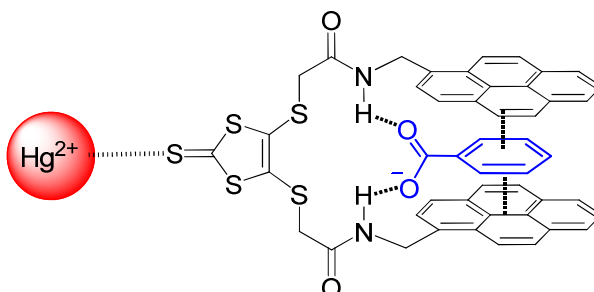
de chaînes alkyles. Le caractère gel est conservé après oxydation des unités TTF à l'aide de vapeur de diiode, traduisant ainsi la robustesse du réseau d'interactions intermoléculaires.

Les xérogels correspondants, obtenus à partir de solvants divers, ont pu être caractérisés par différentes techniques de microscopie (microscopie à lumière polarisée, MEB, MET, AFM). Ils se caractérisent par une grande variété de morphologies, correspondant à des fibres enchevêtrées dont les tailles sont comparables aux gels de la littérature (longueur de l'ordre du micron pour un diamètre de 50-70 nm). On peut également noter l'obtention remarquable de très longues fibres (3 mm) à partir d'une solution de **1** dans l'acétone.

Une caractéristique structurale novatrice du gélifiant **1** repose sur la présence d'unités pyrène. L'affinité de cette plateforme envers les nanotubes de carbone a permis leur incorporation au sein de xérogels. Malgré les recherches considérables menées sur les nanotubes de carbone dans différents domaines, l'influence de ces derniers sur les propriétés conductrices d'un xérogel n'avait, à ce jour, jamais été mise en évidence. La morphologie de ces matériaux a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) et leurs propriétés conductrices, par CS-AFM. Nous avons ainsi pu montrer le rôle structurant des nanotubes de carbone qui, même présents en proportion infime (0.1% w), modifient de manière importante la structure fibreuse du xérogel en diminuant le nombre d'intersections inter-fibres. L'organisation ainsi induite permet une augmentation considérable de la conductivité qui, dans le cas du xérogel ODCB-I_n-NT (0.1%), est multipliée par 50.

Nous avons montré par analyse RMN que le composé **1** s'associe avec une très bonne affinité et de manière sélective à l'anion benzoate, grâce à un effet conjugué de la pince dipyrène et des liaisons hydrogène dues aux fonctions amides. Cette propriété constitue un résultat important pour le développement de portes logiques moléculaires croisant deux variables d'entrée (redox et complexation d'un substrat) et un signal de sortie (fluorescence). C'est pourquoi nous nous sommes attachés à cerner de façon préliminaire, d'une part le comportement redox et d'autre part les propriétés de fluorescence du composé **1**. Pour le premier, outre l'observation de la bonne stabilité électrochimique des différents états redox du TTF, un dimère à valence mixte d'unités pyrène {Pyr, Pyr}^{•+} a pu être détecté par voltammétrie cyclique, ce qui à notre connaissance n'avait pas encore été décrit. Les études préliminaires de fluorescence menées sur le système **1** montrent la photosensibilité du composé **1**. Un composé analogue **23**, dépourvu de site donneur TTF, montre comme attendu une émission de fluorescence intense et de type

excimère. Son précurseur 1,3-dithiol-2-thione **22** offre la possibilité d'étudier un autre type de portes logiques moléculaires dont l'émission (allure et intensité) serait modulée par reconnaissance sélective d'ions Hg^{2+} d'une part, et d'anions d'autre part.



b) Travail en cours et perspectives

Un des aspects que nous souhaitons développer repose sur l'influence de la longueur des chaînes alkyles des gélifiants **1** ($\text{R} = \text{-SOct}$), **10b** (-SPent) et **10a** (-SMe) sur la morphologie et les propriétés conductrices des xérogels correspondants.

Pour une meilleure compréhension de l'organisation supramoléculaire régnant au sein des gels et xérogels, des études de diffraction des rayons X à bas angles sont actuellement en cours à Barcelone. Elles visent également à préciser l'influence des nanotubes de carbone sur cette organisation. Le rôle structurant des nanotubes nous encourage actuellement à explorer les propriétés de gels et xérogels en terme d'optique non linéaire car l'arrangement des fibres observées dans les xérogels contenant ces particules, est de nature à exalter les phénomènes non linéaires.⁸⁸ L'introduction de chaînes alkyles asymétriques est également envisagée en ce sens.

Par ailleurs, compte-tenu de leur aptitude marquée à former des gels, ces TTF fonctionnalisés par de larges plateformes aromatiques offrent un potentiel évident pour une extension à l'étude de xérogels incorporant d'autres systèmes- π délocalisés. En particulier, l'utilisation du macrocycle porphyrine (Schéma 49) nous semble prometteuse car l'influence d'invités comme le fullerène C_{60} pourrait alors être explorée.

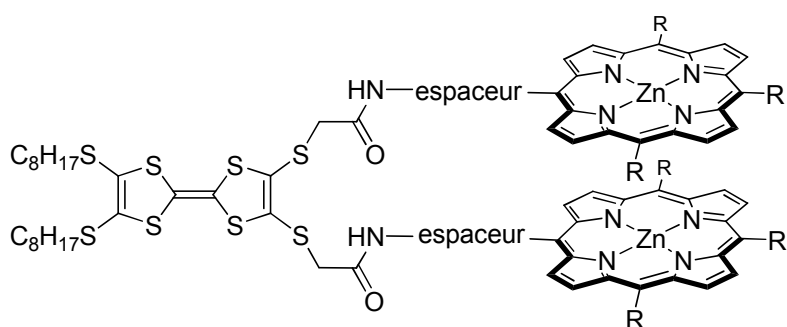


Schéma 49

De tels dérivés auraient également un potentiel important pour la préparation de portes logiques moléculaires disposant d'une unité redox et de sites de reconnaissance pour des invités qu'ils soient neutres (*e.g.* ligands bidentates) ou anioniques.

A cet égard, la complémentarité observée entre ligand **1** et invité benzoate nous incite à étudier la complexation d'anions électrodéficients type picrate dont la structure semble encore plus adaptée à l'interaction avec **1**. L'intercalation de telles espèces entre unités pyrène offrirait également un moyen de contrôle sur l'émission (monomère ou excimère) de ce fluorophore qu'il serait intéressant de mettre à profit au sein de portes logiques moléculaires ou détecteurs.

1. M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 589.
2. N. Martín and J.-L. Segura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1372.
3. J. Yamada and T. Sugimoto, *TTF Chemistry: Fundamentals & Applications of Tetrathiafulvalene*, Kodansha (Tokyo) and Springer (Berlin, Heidelberg, New York), **2004**.
4. M. A. Herranz, L. Sánchez and N. Martín, *P, S, Si and the Related Elements*, **2005**, *180*, 1133.
5. M. B. Nielsen, C. Lomholt and B. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 153.
6. D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.
7. F. Tournus, S. Latil, M. I. Heggie and J. C. Charlier, *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 075431.
8. Y.-L. Zhao and J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1161.
9. Y. Zhang, S. Yuan, W. Zhou, J. Xu and Y. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, *7*, 2366.
10. N. Nakashima, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2006**, *7*, 609.
11. Y. Tomonari, H. Murakami and N. Nakashima, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4027.

12. H. Paloniemi, T. Ritalo, T. Laiho, H. Liuke, N. Kocharova, K. Haapakka, F. Terzi, R. Seeber and J. Lukkari, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8634.
13. N. Nakashima, Y. Tomonari and H. Murakami, *Chem. Lett.*, **2002**, 638.
14. Q. Yang, L. Shuai, J. Zhou, F. Lu and X. Pan, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 12934.
15. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3838.
16. P. G. Holder and M. B. Francis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4370.
17. Y. Liu, Z. L. Yu, Y. M. Zhang, D. S. Guo and Y. P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10431.
18. F. D'Souza, R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, N. K. Subbaiyan, L. D'Souza, Y. Araki and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15865.
19. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis and M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5526.
20. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, U. Hartnagel, N. Tagmatarchis and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9830.
21. Y. Y. Ou and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 2031.
22. L. Hu, Y. L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart and G. Grüner, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 939.
23. C. Ehli, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli and M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1498.
24. M. A. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutiérrez, G. L. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martín and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 66.
25. E. M. Pérez, B. M. Illescas, M. A. Herranz and N. Martín, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 228.
26. G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, A. Maigné, J. Fan, G. C. Papavassiliou, I. D. Petsalakis, B. R. Steele, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis and O. Ito, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7600.
27. J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez del Pino, E. Laukhina, J. Esquena, V. Laukhin, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, A. G. Kanaras, R. J. Nichols, M. Brust and D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1861.
28. L. Picard, F. Lincker, Y. Kervella, M. Zagorska, R. de Bettignies, A. Peigney, E. Flahaut, G. Louarn, S. Lefrant, R. Demadrille and A. Pron, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 17347.
29. J. Zhao, X. Chen and J. R. H. Xie, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *568*, 161.
30. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**.
31. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
32. X. Xiao, W. Xu, D. Zhang, H. Xu, L. Liu and D. Zhu, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1291.
33. L. Liu, G. Zhang, W. Tan, D. Zhang and D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *465*, 230.
34. Y. Zhang, L.-Z. Cai, C.-Y. Wang, G.-Q. Lai and Y.-J. Shen, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 1968.
35. H. Fujiwara, Y. Sugishima and K. Tsujimoto, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 7200.
36. Y. Zhang, Z. Xu, L. Cai, G. Lai, H. Qiu and Y. Shen, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2008**, *200*, 334.
37. K. Nielsen, E. Levillain, V. M. Lynch, J. L. Sessler and J. O. Jeppesen, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 506.
38. M. Å. Petersen, A. S. Andersson, K. Kilså and M. B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *12*, 1855.
39. Y. Zhang, Z. Xu, H.-x. Qiu, G.-q. Lai and Y.-j. Shen, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2009**, *204*, 32.
40. X.-C. Zhang, Y. Zhang, C.-Y. Wang, G.-Q. Lai, L. Zhang and Y.-J. Shen, *Polymer Bulletin*, **2009**, *63*, 815.
41. C. Wang, W. Tang, H. Zhong, X. Zhang and Y. Shen, *J. Heterocycl. Chem.*, **2009**, *46*, 881.
42. C.-H. Xu, W. Sun, C. Zhang, C. Zhou, C. J. Fang and C. H. Yan, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 8717.
43. P. Babu, N. M. Sangeetha, P. Vijaykumar, U. Maitra, K. Rissanen and A. R. Raju, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1922.
44. C. Wang, Z. Wang, D. Zhang and D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *428*, 130.
45. Y. Kamikawa and T. Kato, *Langmuir*, **2007**, *23*, 274.
46. M. R. Kasha, H.R. and A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **1965**, *11*, 371.
47. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra and G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1973.
48. P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 3133.
49. D. J. Abdallah and R. G. Weiss, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1237.

50. O. Gronwald, E. Snip and S. Shinkai, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *7*, 148.
51. L. A. Estroff and A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1201.
52. P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, *Special Issue on Molecular Conductors*.
53. P. D. Beer and P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 486.
54. C. Caltagirone and P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 520.
55. T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14769.
56. G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse and E. Hoyer, *P, S, Si and the Related Elements*, **1979**, *7*, 49.
57. C. S. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce and J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1998**, 1615.
58. N. J. van der Veen, S. Flink, M. A. Deij, R. J. M. Egberink, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6112.
59. K. B. Simonsen and J. Becher, *Synlett*, **1997**, 1211.
60. R. Van Hameren, A. M. Van Buul, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micall, P. Schön, S. Speller, L. M. Scolaro, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans and R. J. M. Nolte, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 253.
61. T. Kitahara, M. Shirakawa, S. I. Kawano, U. Beginn, N. Fujita and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14980.
62. J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, Á. Pérez Del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina and D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 238.
63. C. Wang, D. Zhang and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16372.
64. J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman and P. E. Seiden, *Phys. Rev. B*, **1979**, *19*, 730.
65. R. Bozio, I. Zanon, A. Girlando and C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 2282.
66. J. Puigmartí-Luis, E. E. Laukhina, V. N. Laukhin, Á. Pérez Del Pino, N. Mestres, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira and D. B. Amabilino, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 934.
67. S. Srinivasan, S. S. Babu, V. K. Praveen and A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5746.
68. B. T. Zhao, M. J. Blesa, F. Le Derf, D. Canevet, C. Benhaoua, M. Mazari, M. Allain and M. Sallé, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 10768.
69. A. P. d. Silva and D. M. Nathan, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 574.
70. P. Uwe, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 4026.
71. K. Szaciłowski, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3481.
72. C. J. Fang, Z. Zhu, W. Sun, C. H. Xu and C. H. Yan, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 580.
73. G. Zhang, D. Zhang, Y. Zhou and D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 3970.
74. D. C. Magri, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 457.
75. F. M. Winnik, *Chem. Rev.*, **2002**, *93*, 587.
76. S. K. Kim, J. H. Bok, R. A. Bartsch, J. Y. Lee and J. S. Kim, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4839.
77. S. A. Fleming and A. W. Jensen, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7040 and references therein.
78. A. S. Abreu, E. M. S. Castanheira, P. M. T. Ferreira, L. S. Monteiro, G. Pereira and M.-J. R. P. Queiroz, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, *2008*, 5697.
79. K. Kawai, K. Miyamoto, S. Tojo and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 912.
80. K. Kawai, H. Yoshida, T. Takada, S. Tojo and T. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 13547.
81. K. Kawai, T. Kimura, H. Yoshida, A. Sugimoto, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 312.
82. E. Clar and O. Kühn, *Liebigs Ann. Chem.*, **1956**, *601*, 181.
83. A. J. Fatiadi, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 2903.
84. V. A. Nefedov, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2007**, *43*, 1163.
85. V. A. Azov, R. Gómez and J. Stelten, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 1909.
86. R. Andreu, J. Garín and J. Orduna, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 7883.
87. H. Lu, W. Xu, D. Zhang, C. Chen and D. Zhu, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4629.

88. L. Sardone, V. Palermo, E. Devaux, D. Credgington, M. De Laos, G. Marletta, F. Cacialli, J. Van Esch and P. Samorì, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1276.

**Partie 2 : Architectures multifonctionnelles construites
autour des relais biphényle et calix[4]arène**

**Chapitre 3 : Contrôle conformationnel au sein d'assemblages
électroactifs dynamiques :
Etat de l'art**

I. Introduction

1. Contrôle du mouvement à l'échelle moléculaire : enjeu

a) *Introduction*

La dernière décennie a connu un engouement sans précédent pour la conception d'architectures moléculaires organiques capables de générer un mouvement contrôlé de tout ou partie de la molécule sous l'effet d'un stimulus extérieur. Ce processus constitue par exemple une étape nécessaire pour accéder au champ très vaste des machines moléculaires. Celles-ci sont actuellement l'objet d'un intérêt considérable de la part d'une communauté scientifique large, tant pour mimer ou modéliser la machinerie moléculaire extraordinairement complexe mise en jeu dans les systèmes biologiques comme les cellules,¹ que pour atteindre de nouveaux détecteurs chimiques ou accéder à des prototypes de nouveaux composants électroniques. On peut à ce titre citer par exemple Philip Ball, éditeur consultant de la revue *Nature*, qui en 2007² écrivait à propos des travaux de Heath, Stoddart et Coll.,³ et de l'intérêt récent de l'industrie des semi-conducteurs pour ces systèmes organiques à conformations adressables : « It's not the first time someone has made a prototype ultrasmall memory that is years ahead of its time. But what distinguishes the device made by Heath, Stoddart and their colleagues is that it stores the zeroes and ones of binary information in the switchable states of organic molecules. The system brings the idea of molecular memories a step closer to reality ».

Dans ce contexte, une grande variété de systèmes a vu le jour ces dernières années, variant tant par la nature des fonctionnalités actives et donc des stimuli autorisant le contrôle de leur conformation que par les éléments de leur charpente de base, dont le rôle est d'assurer la continuité mécanique du mouvement. Ces systèmes varient également par la nature du mouvement impliqué dans le processus : translation, enroulement, rotation autour d'un axe ou d'un pivot, ...

La molécule doit donc connaître un changement conformationnel induit par une stimulation extérieure. Cette dernière peut présenter différentes natures : variation de pH ou de température, excitation lumineuse, complexation ou réaction redox, par exemple. Cette stimulation contrôlée engendrera donc une modification de la structure sous la forme d'une rotation, d'une translation, ou d'une oscillation dans la molécule. À l'aide de diverses techniques physicochimiques (*e.g.* la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie UV-Visible, de

fluorescence, ou encore l'électrochimie), il sera possible de repérer ces changements de conformation et d'expliquer le mode de fonctionnement de la machine. Enfin, il faut que la molécule puisse être utilisée plusieurs fois (notion de réversibilité des processus engagés) et que la durée d'un cycle d'utilisation soit adaptée à l'utilisation désirée. L'exemple suivant, récemment décrit par Aida et Coll., nous semble illustratif d'un système remarquablement abouti en terme de contrôle de la mobilité conformationnelle.

Ces auteurs ont réalisé une étude remarquable du complexe **M26•M27** par dichroïsme circulaire.⁴ Son principe, illustré en Figure 62, est le suivant :

- le groupement azobenzène, initialement sous forme *trans*, est isomérisé photochimiquement pour donner l'analogue *cis* ;
- cette réaction provoque une rotation autour du pivot ferrocényle, induisant par conséquent un éloignement des macrocycles porphyrine ;
- ce dernier force la modification de l'angle dièdre α du ligand ditopique bis(isoquinoléine), devenu chiral au sein du complexe et modifie les propriétés chiroptique du complexe.

Ainsi, Aida et Coll., démontrent avec ce système, une modulation de l'activité optique de complexes chiraux par voie photochimique.

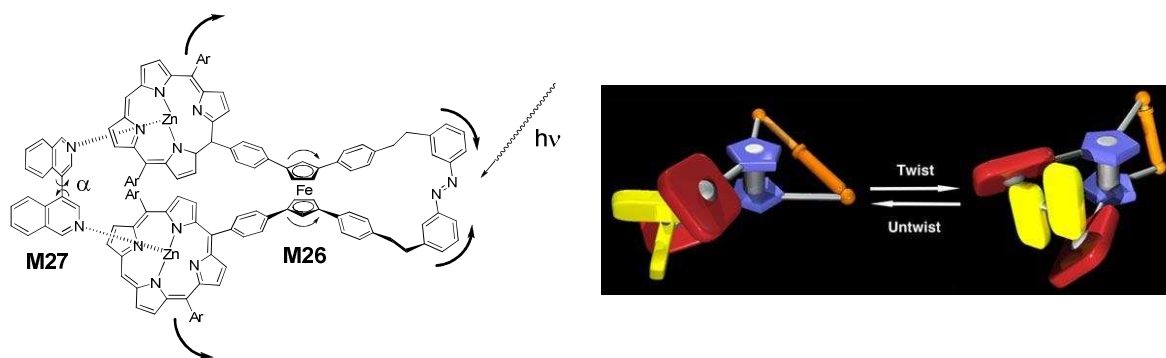


Figure 62 : Structure du complexe **M26•M27** dans sa forme *trans* (à gauche) et représentation schématique de ce complexe sous formes *cis* et *trans* (à droite)

Les systèmes électroactifs pouvant être adressés de manière redox ou photochimique sont sûrement parmi les plus prometteurs en électronique moléculaire puisque la réversibilité des processus concernés est plus facilement mise en œuvre qu'avec d'autres stimuli (e.g. la complexation). En particulier, les architectures électroactives dont la conformation peut être contrôlée photochimiquement sont intéressantes car leurs propriétés optiques et/ou

électrochimiques sont modulées par la distance séparant les sous-unités redox et ce, de façon généralement réversible.

b) et l'unité TTF dans ce domaine : quels atouts ?

L'unité TTF, comme déjà évoqué dans le chapitre 1, est bien connue pour sa capacité à générer des sels de cations-radicaux conducteurs (voire supraconducteurs) à l'état cristallin. Cette propriété initiale, mise en évidence il y a plus de 30 ans, a depuis lors motivé une quantité considérable de travaux, résultant en particulier à des avancées considérables en terme de méthodologies de synthèse.⁵

Depuis une dizaine d'année, une nouvelle communauté scientifique, tournée vers des problématiques de la chimie supramoléculaire, s'est à son tour emparée de cette unité fonctionnelle. Ainsi, de nouveaux champs d'application ont été étudiés au-delà des systèmes cristallins initiaux, positionnant aujourd'hui cette molécule comme un système redox clé d'un grand nombre d'objets moléculaires ou supramoléculaires reposant sur un principe de commutation. Ce sont ces résultats, à la fois récents et considérables en nombre, que nous avons décrits dans une revue récente du sujet.⁶ Ils tiennent pour l'essentiel, aux caractéristiques électroniques remarquables de cette unité, qui présente trois états redox à la fois stables et facilement accessibles, et qui par ailleurs autorise une grande versatilité en termes de synthèse.

c) Commutateurs non-covalents à base TTF

Ces propriétés ont donc été exploitées ces dernières années dans un nombre toujours croissant de commutateurs moléculaires, dont certains reposent sur un contrôle du mouvement à l'échelle de la molécule. On peut évidemment citer, parmi bien d'autres, les travaux remarquables de Stoddart et Coll., essentiellement basés sur des systèmes entrelacés de type rotaxanes ou caténanes, qui mettent en jeu des associations non covalentes. A titre d'exemple, la structure et le comportement d'un rotaxane bistable répondant à un stimulus redox sont présentés ci-dessous.⁷ Ce composé contient deux groupements donneurs d'électron (dialcoynaphtalène DNP et tétrathiafulvalène TTF) qui jouent le rôle de stations. L'anneau accepteur cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)₂ (CBPQT⁴⁺) (appelé aussi « blue box ») est mobile et s'associe à la station de plus grand caractère donneur. Quand le TTF est neutre, cet anneau est localisé autour du meilleur groupement donneur, l'unité TTF. Le déplacement de l'anneau CBPQT⁴⁺ vers le

donneur DNP peut ensuite être déclenché par oxydation du motif TTF qui n'est alors plus un aussi bon donneur d'électron.

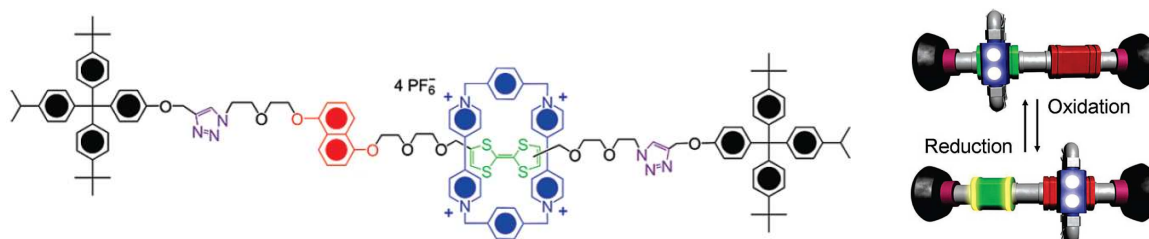


Figure 63 : Exemple de rotaxane bistable décrit par Stoddart et Coll.⁷

Malgré tout leur intérêt, les systèmes entrelacés de ce type, non covalents, ne seront pas rappelés dans la partie bibliographique suivante. Celle-ci se limitera aux systèmes qui nous intéressent dans ce travail, basés sur des architectures exclusivement covalentes.

II. Contrôle conformationnel dans des architectures covalentes à base TTF

Nous nous proposons dans cette partie, de passer en revue les systèmes totalement covalents intégrant plusieurs unités TTF, et autorisant un contrôle du mouvement à l'échelle moléculaire. Afin d'enrichir la présentation et de mettre en perspective le rôle de l'unité TTF, la discussion sera étayée par des exemples pertinents de la littérature, basés sur d'autres systèmes redox-actifs, donneurs ou accepteurs.

Par la suite, les systèmes seront classés selon la nature du stimulus extérieur appliqué, responsable du mouvement. Nous nous efforcerons en particulier de montrer l'importance des réactions redox ou photochimiques et des phénomènes de reconnaissance dans l'induction de changements conformationnels au sein d'architectures électroactives.

2. Mouvement induit par réactions redox

Etant électroactives, les molécules dont il sera question dans ce paragraphe peuvent exister à différents degrés d'oxydation. Les groupements donneurs et accepteurs d'électron(s) peuvent donc respectivement s'oxyder et se réduire. Cette capacité permet un certain contrôle sur la charge des unités électroactives. On peut donc envisager de moduler la conformation d'une molécule contenant deux unités redox, par répulsion électrostatique, formation d'une paire d'ion

ou, plus rarement, formation de dimères stabilisés. Cette aptitude à céder ou capter un ou des électrons permet également la modulation des caractères donneur et accepteur de ces composés.

Un exemple de ce concept fut utilisé dans un système totalement covalent avec le composé **M28** dont le fonctionnement est présenté ci-dessous.⁸ A l'état initial, le groupement donneur dialcoxy-naphtalène (DNP) interagit avec le groupement accepteur cyclo-bis(paraquat) CBPQT⁴⁺. Cette unité peut être réversiblement réduite en bis(radical-cation) dont le caractère accepteur est naturellement moindre. L'interaction donneur-accepteur (D-A) entre groupements DNP et CBPQT⁴⁺ s'en trouve réduite provoquant l'expulsion de l'unité DNP. Ces changements conformationnels sont confirmés par l'étude électrochimique de ce composé et d'un ester analogue dépourvu d'unité DNP, utilisé comme modèle de référence. Conceptuellement, le composé **M28** est donc relativement proche d'un pseudo-rotaxane.

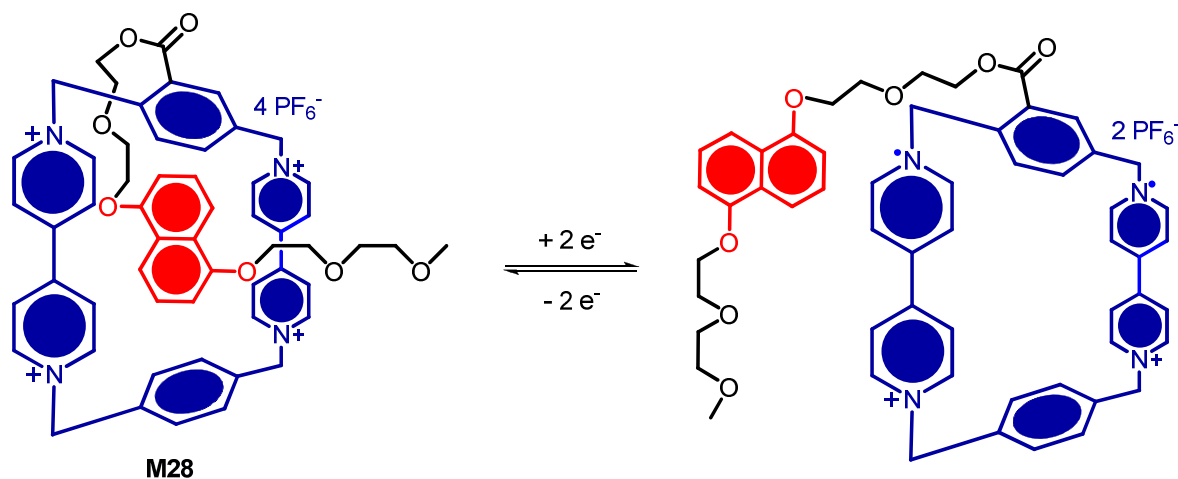


Schéma 50 : Composé **M28**⁸ et modulation de la distance DNP-CBPQT par réaction redox

Cette stratégie d'accroche covalente des sous-unités composant un pseudo-rotaxane a également été mise en œuvre plus récemment dans le cas du *pretzelane* **M29** (Schéma 51). Les *pretzelanes* (par analogie avec les fameux biscuits alsaciens !) sont équivalents aux caténanes, mais présentent des anneaux pontés de façon covalente. Le changement conformationnel dont est capable la molécule **M29** est basé sur la modulation du caractère donneur de l'unité TTF et, après oxydation, sur la répulsion électrostatique entre unités TTF²⁺ et CBPQT⁴⁺. Ainsi, à l'état neutre, l'unité TTF forme un complexe de transfert de charge avec le cycle CBPQT⁴⁺ qui se dissocie à l'état oxydé. Le macrocycle CBPQT⁴⁺ va alors, après changement de conformation, interagir avec un second groupement donneur DNP. Ce mouvement est associé en spectroscopie UV-Visible à la disparition de la bande de transfert de charge TTF-CBPQT⁴⁺ ($\lambda = 840$ nm) au profit

d'une nouvelle ($\lambda = 525 \text{ nm}$), caractéristique d'un transfert de charge entre unités DNP et CBPQT⁴⁺. L'étude RMN montre également le déblindage des protons du groupement DNP confirmant l'implication de ce groupement dans une association D-A.

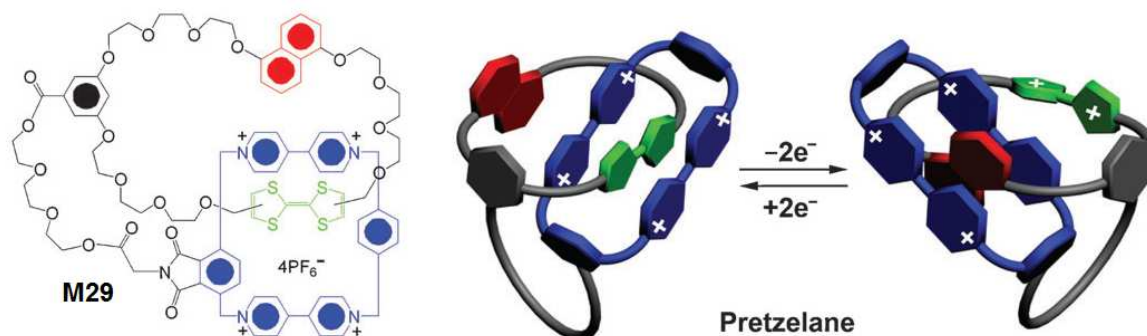


Schéma 51 : Structure du composé **M29**¹ et de ses conformères les plus stables en fonction du degré d'oxydation

Une application intéressante liée aux systèmes chiraux électroactifs à conformation contrôlée réside dans l'étude de leur activité optique en fonction du degré d'oxydation des sous-unités redox. Cette étude n'a pas été réalisée dans le cas du *pretzelane* **M29**, pourtant chiral, mais a été récemment décrite pour le composé **M30**, un dérivé de binaphtalène substitué par deux unités TTF (Schéma 52).⁹ Le concept développé par D. Zhang *et al* consiste à contrôler l'angle dièdre entre unités naphthalène (angle α) en tirant parti des interactions associées aux différents degrés d'oxydation du TTF. Le TTF est en effet bien connu pour former des π -dimères de radicaux-cations quand deux unités TTF^{•+} (ou plus) sont proches spatialement.^{10,11} Au contraire, deux unités TTF²⁺ se repoussent, conséquence des interactions électrostatiques répulsives entre unités chargées positivement. Dans le cas du composé **M30**, les auteurs ont montré l'augmentation de l'activité optique à l'état bis(radical-cation) comparé à l'état neutre ce qui, d'après la littérature relative aux dérivés binaphtalène, témoigne d'une diminution de l'angle dièdre α .^{12,13} L'oxydation de la molécule **M30** à l'état tétracation s'accompagne au contraire d'une diminution de l'activité optique du binaphtalène associée à une augmentation de l'angle dièdre α .

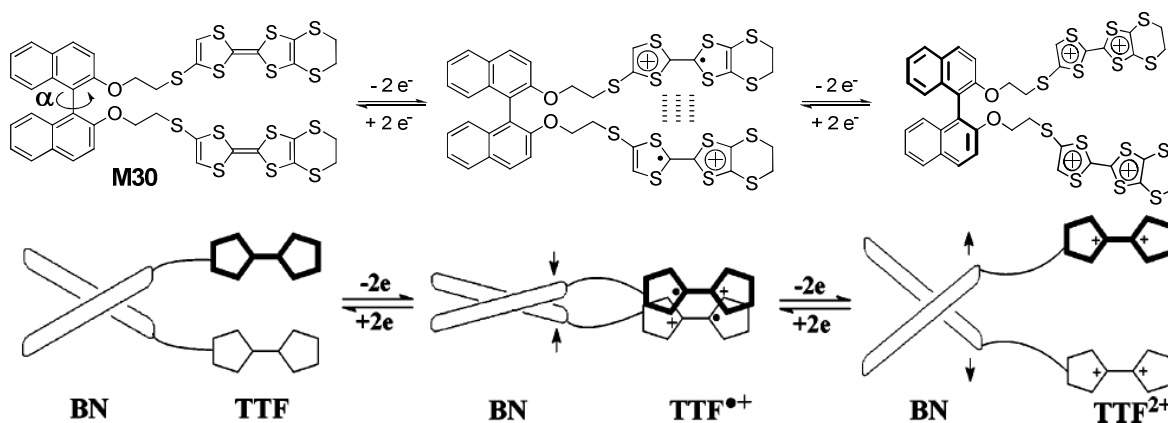


Schéma 52 : Composé **M30**⁹ et ses différentes formes oxydées

Cet exemple démontre la capacité des unités TTF à induire un changement conformationnel au sein d'un même système. Cette aptitude a notamment été mise récemment à profit dans des clips moléculaires (ou pinces) dont l'ouverture et la fermeture sont contrôlées par voie redox. Les composés **M31**¹⁴ et **M32**¹⁵ en sont de bons exemples puisqu'ils subissent une transition entre une forme fermée (à l'état neutre) et une forme ouverte (à l'état tétracation) résultant des répulsions électrostatiques entre unités oxydées.

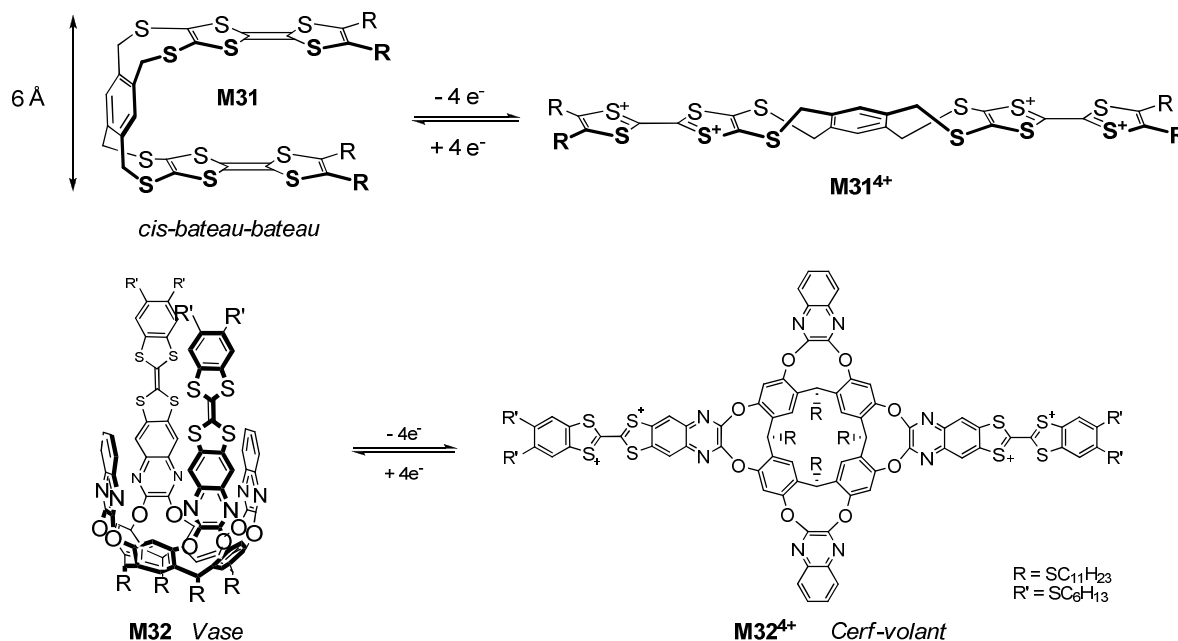


Schéma 53 : Composés **M31**¹⁴ et **M32**¹⁵ et leurs conformations à l'état neutre ou tétracation

Les changements conformationnels suggérés dans ces travaux sont déduits du comportement électrochimique de ces composés. Les voltammogrammes correspondants sont présentés en Figure 64.

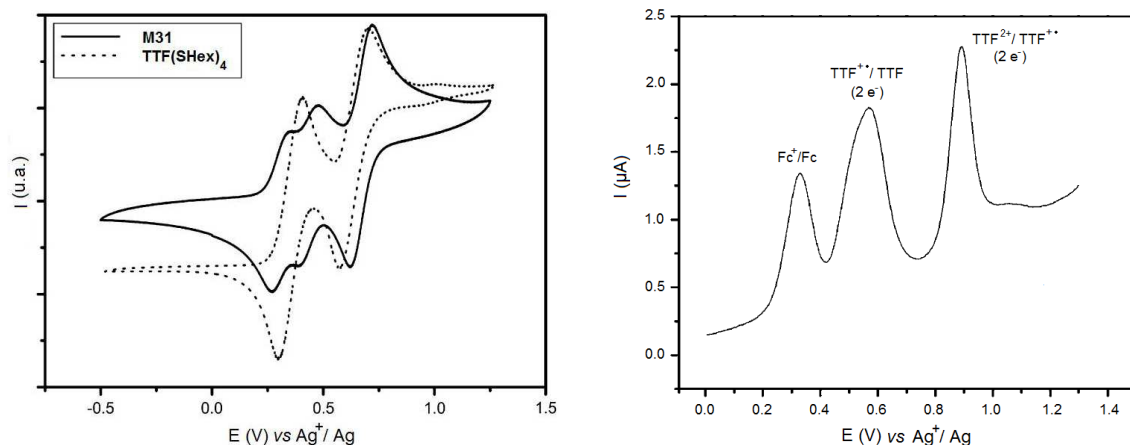


Figure 64 : a) Voltampérommes cycliques du composé **M31**¹⁴ et d'un dérivé TTF de référence (à gauche)
 b) Voltampéromme cyclique à vagues carrées du composé **M32**¹⁵ en présence de ferrocène (à droite)

La Figure 64a présente les voltammogrammes du composé **M31** et d'un composé référence (tétrahexyl-sulfanylTTF, TTF(SC₆H₁₃)₄). Ce dernier présente le comportement habituel des dérivés du TTF, avec deux oxydations réversibles à un électron, générant successivement un radical-cation puis un dication stables. Dans le voltammogramme du composé **M31**, on distingue clairement trois processus d'oxydation (un, un puis deux électrons échangés respectivement), qui correspondent à la formation successive des espèces radical-cation, bis(radical-cation) puis tétracation. La décoalescence des vagues associées à la formation d'une espèce radical-cation **M31**^{+•} (assimilable à un dimère à valence mixte) et bis(radical-cation)**M31**^{2(+•)} témoigne d'interactions entre les deux unités TTF et donc de leur proximité.

Le même raisonnement peut être réalisé dans le cas du composé **M32** ; dans ce cas, l'interaction apparaît moindre entre unités TTF, et n'entraîne qu'un élargissement du premier processus d'oxydation ; le composé est alors dans sa forme « vase ». L'élargissement (**M32**) ou l'éclatement (**M31**) du premier processus redox est attribué à la stabilisation électronique du premier radical-cation formé (**M_i**^{+•}) par les électrons- π de l'unité TTF voisine, conduisant ainsi à une diminution du potentiel de la première étape d'oxydation à un électron. Ce premier radical-cation formé, rend alors plus difficile la seconde étape d'oxydation à un électron sur le site voisin, ce qui se traduit par un décalage positif du potentiel d'oxydation. Dans les deux cas, la vague d'oxydation suivante, intégrant pour deux électrons échangés, mène à l'état tétracation

($\mathbf{M31}^{4+}$ ou $\mathbf{M32}^{4+}$). Elle apparaît clairement plus fine ($E_{\text{ox}}-E_{\text{red}} \approx 60$ mV). Cette valeur est caractéristique d'un processus monoélectronique et traduit donc l'oxydation de deux unités redox indépendantes, chacune à un électron, illustrant leur découplage spatial.

Certains dérivés porphyriniques peuvent s'oxyder réversiblement en radical-cation et dication ce qui a également permis la préparation d'architectures électroactives dont la conformation est contrôlée électrochimiquement autour de ce motif. On peut à titre d'exemple considérer le système $\mathbf{M33}$ décrit par J. Weiss *et al.*, qui associe deux unités « octaéthylporphyrine de nickel » (\mathbf{NiOEP}), groupements propices aux recouvrements de type $\pi-\pi$ du fait de leur faible encombrement stérique, à un squelette calixarène.¹⁶

Les auteurs ont pu montrer l'ouverture et la fermeture contrôlées du système, qualifié alors de « Pacman » (composé $\mathbf{M33}$). Ils décrivent la stabilisation de la première espèce oxydée par formation d'un dimère à valence mixte, à un potentiel d'oxydation inférieur à celui de la porphyrine modèle \mathbf{NiOEP} . Inversement, la proximité spatiale de la première porphyrine oxydée, entraîne une oxydation plus difficile de la deuxième unité porphyrine en bis(radical-cation). L'oxydation des deux porphyrines de $\mathbf{M33}^{2(+)}$ en $\mathbf{M33}^{4+}$ s'opère alors selon un processus unique à deux électrons (0.85 V).

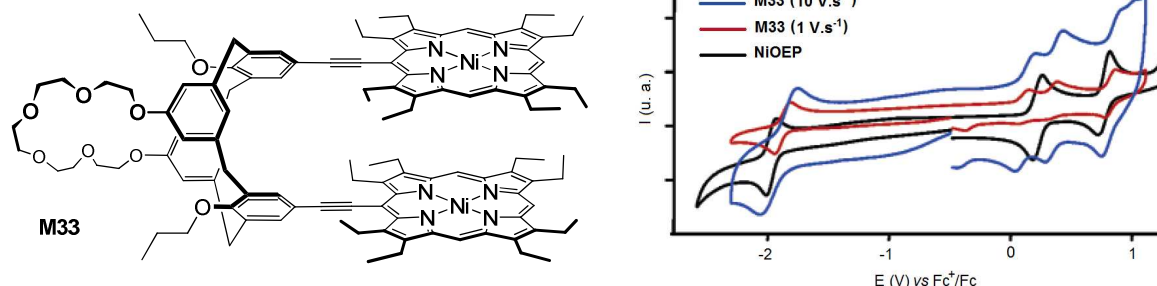


Figure 65 : Structure du composé $\mathbf{M33}^{16}$ (à gauche) – Cyclovoltammogrammes des espèces $\mathbf{M33}$ et \mathbf{NiOEP}

On peut noter que pour des vitesses de balayage élevées (*e.g.* 10 V.s^{-1}), ce dernier processus à deux électrons évolue en deux étapes à un électron. Ce constat suggère que la vitesse d'ouverture du cône calixarène est lente à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique ; autrement dit, les unités porphyrine n'ont pas le temps de s'éloigner l'une de l'autre avant formation de l'espèce $\mathbf{M33}^{4+}$ ce qui témoigne du caractère relatif de la flexibilité de la charnière calixarène utilisée.

Notre équipe a par ailleurs récemment décrit la synthèse et l'étude d'un calixarène électroactif pourvu de deux unités TTF (composé $\mathbf{M34}$) (Figure 66).¹⁷ A l'image des composés

M31 et **M32**, ce dérivé de *p*-tert-butylcalix[4]arène présente une première vague d'oxydation élargie et une seconde, fine. Comme mentionné précédemment, ce comportement est caractéristique d'unités électroactives interagissant au niveau du premier processus d'oxydation, ces interactions disparaissant lors de l'oxydation en tétracation

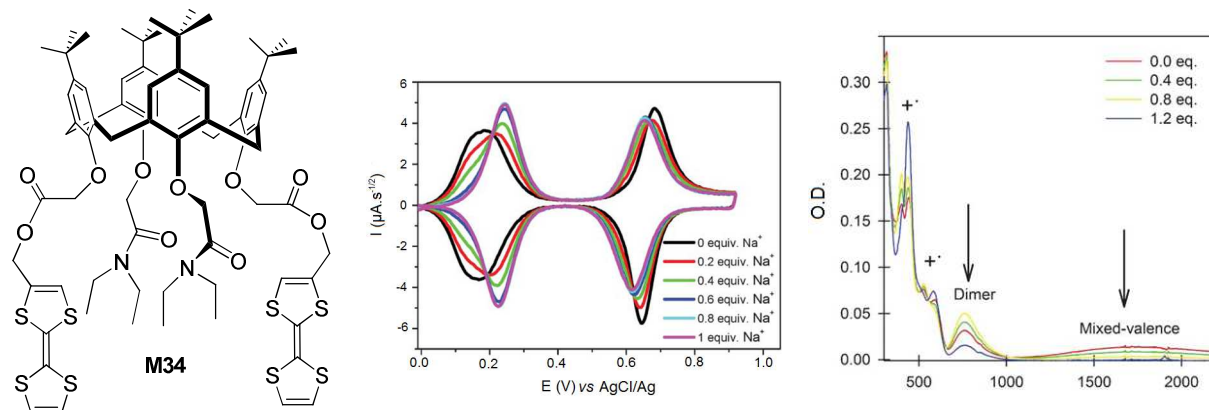


Figure 66 : a) Structure du composé **M34** (à gauche) – b) Evolution du cyclovoltammogramme de ce composé en présence de quantités croissantes d'ions Na^+ (NaClO_4), (au centre) – c) Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de composé **M34** et de NOSbF_6 (1 équiv.) en présence de quantités croissantes d'ions Na^+ (à droite)¹⁷

Ce système constitue aussi le premier système pour lequel l'interaction entre unités TTF est contrôlée par la présence d'un invité. La complexation d'un cation Na^+ (NaClO_4) dans la couronne basse du motif calixarène induit une orientation des groupements carbonyle vers l'intérieur du cône et provoque, par conséquent, l'éloignement des unités TTF. Ce changement conformationnel se traduit par un affinement de la première vague d'oxydation, signature d'une absence d'interactions stabilisant les espèces oxydées (Figure 66b). Une seconde expérience réalisée en spectroscopie UV-Visible sur un mélange (1/1) de composé **M34** et d'oxydant hexafluoroantimonate de nitrosonium (NOSbF_6) montre la disparition des bandes d'absorption caractéristiques des dimères à valence mixte et dimères de radicaux-cations (1750 et 765 nm, respectivement) en présence de quantités croissantes d'ions Na^+ (Figure 66). Une vision schématique du phénomène est proposée ci-dessous.

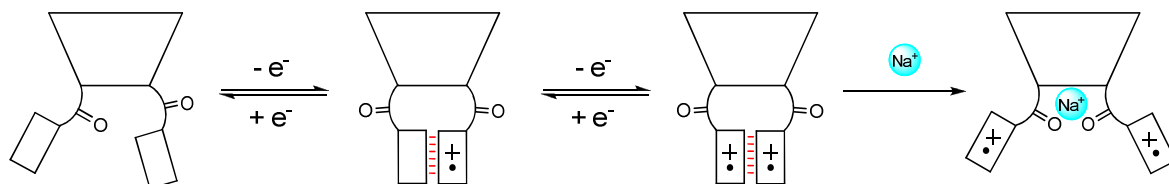


Schéma 54 : Fonctionnement du composé **M34**¹⁷ en présence d'agent oxydant (NOSbF_6) et de sodium (NaClO_4)

Ce travail montre tout l'intérêt d'accéder à des architectures à la fois électroactives, flexibles, et disposant en outre de sites de coordination. De tels systèmes sont en particulier susceptibles de générer des commutateurs dont les propriétés redox et/ou optiques peuvent être modulées en présence d'un substrat invité. Cette dernière propriété permet d'introduire le paragraphe suivant, dédié aux structures pour lesquelles le mouvement est induit par complexation d'un substrat.

3. Mouvement induit par complexation d'une espèce invitée

Ce paragraphe est donc consacré au contrôle conformationnel d'architectures électroactives, en particulier à base TTF, par reconnaissance *a)* de cations, *b)* d'anions et *c)* d'espèces neutres. Par la nature même du stimulus extérieur ici mis en œuvre (complexation d'un substrat), un domaine évident d'application concerne les phénomènes de détection.

Bien que la lecture du phénomène de reconnaissance puisse être effectuée de nombreuses façons, la spectrométrie de fluorescence en constitue sans nul doute l'outil le plus sensible. Dans ce contexte, une multitude de composés contenant deux fluorophores a été étudiée. L'approche la plus classique consiste à moduler l'émission de fluorescence de groupements susceptibles de former des excimères ou des exciplexes (*e.g.* le pyrène ; cf. chapitre 1). Dans ces systèmes, le phénomène de reconnaissance induit un rapprochement ou un éloignement des fluorophores qui, après excitation, se relaxent par émission excimère ou monomère, respectivement. De tels systèmes, incorporant une ou plusieurs unités TTF, existent. Ils sont présentés ci-après, associés à une sélection d'exemples pertinents de la littérature récente, présentant d'autres unités fonctionnelles électroactives.

a) Mouvement induit par complexation de cations

Utilisant une approche voisine de celle décrite aux paragraphes précédents, S. Shinkai *et al* ont utilisé la plateforme calixarène pour moduler la distance entre une unité acceptrice nitrobenzène et un fluorophore ayant le rôle de donneur, le pyrène (Schéma 55).¹⁸ Avant complexation d'ions Na⁺, le rendement quantique de fluorescence du composé **M35** est près de 40 fois plus faible que celui de son analogue dépourvu de groupement nitro. Cette extinction partielle de luminescence est liée à un processus de transfert d'électron photoinduit du groupement pyrényle vers l'accepteur nitrobenzène.

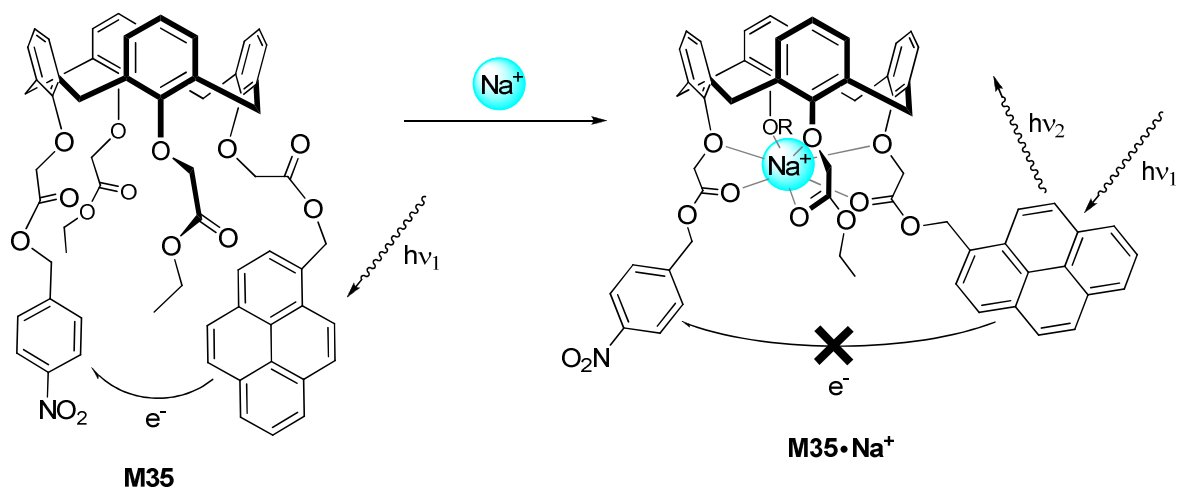


Schéma 55 : Composé **M35**¹⁸ et son complexe d'ion sodium **M35·Na⁺**

Comme précédemment, la complexation de l'ion Na^+ dans la couronne basse de la plateforme calixarène s'accompagne d'un changement conformationnel. Ainsi, le rendement quantique de fluorescence du complexe de sodium, s'avère six fois supérieur à celui du ligand libre **M35**. Le transfert d'électron photoinduit est donc rendu plus difficile après complexation ce qui témoigne d'une moins forte interaction entre unités électroactive et donc, de leur éloignement.

Bien que conceptuellement très différente, la molécule **M36** a également permis la modulation d'interactions donneur-accepteur d'électron.¹⁹ Libre, en solution, cette molécule adopte une conformation pour laquelle les groupements donneurs anthracène sont pratiquement face-à-face, géométrie particulièrement adaptée pour la complexation d'invités électrodéficients comme la 2,4,7-trinitrofluorénone (TNF). Le composé **M36** est par ailleurs un ligand ditopique grâce à son cœur pyridine-pyrimidine-pyridine dont la conformation est contrôlable par complexation / décomplexation. Ainsi, J.-M. Lehn et Coll. décrivent la dissociation du complexe **M36·TNF** par ajout de tétrafluoroborate de cuivre (I). Cette réaction de complexation induit un écartement des unités anthracényle, qui ne sont désormais plus dans une conformation permettant l'interaction avec le TNF, qui est donc relargué.

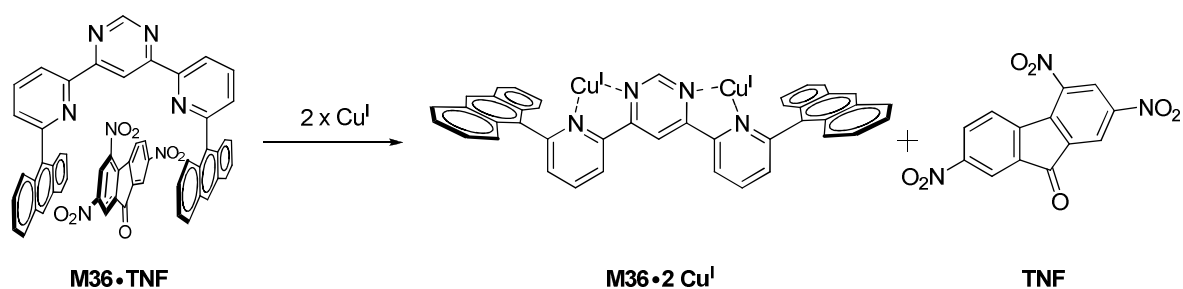


Schéma 56 : Complexe **M36•TNF**¹⁹ et sa dissociation par ajout de Cuivre (I)

Dans l'exemple précédent, le changement de conformation observé s'effectuait par rotation de 180° autour des deux liaisons pyridine-pyrimidine. Les systèmes suivants sont bien différents puisque les conformères étudiés sont obtenus par rotation autour d'un pivot central biphenyle ou binaphtyle autour duquel deux ou quatre unités redox sont organisées.

Le premier de ces systèmes, **M37**, est composé d'un noyau biphenyle substitué par un éther-couronne qui pontre les deux cycles benzéniques et de deux porphyrines de zinc associées de manière rigide au pivot biphenyle (Schéma 57).^{20,21} Celles-ci complexent de manière concertée un équivalent de base de Tröger. L'ajout d'ions Ba²⁺ à une solution du complexe résultant, induit *i*) l'augmentation de l'angle dièdre du pivot biphenyle, *ii*) l'éloignement des macrocycles porphyrine et par conséquent, *iii*) la dissociation du complexe préalablement formé (**M37**- base de Tröger).

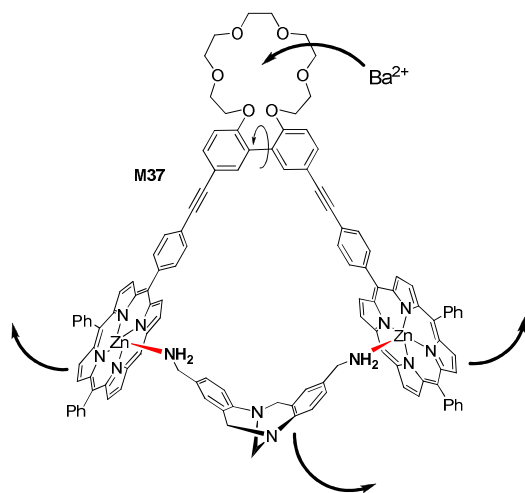


Schéma 57 : Complexe formé par la base de Tröger et le composé **M37**²¹

Compte-tenu de la distance entre porphyrines, une quelconque communication électronique est difficilement envisageable. De ce point de vue, la flexibilité du composé **M39**²² et la proximité des unités électroactives TTF sont des atouts importants qui permettent de sonder électrochimiquement les changements de conformation induits par un métal complexé à

proximité du pivot biphenyle (Figure 67). Le voltammogramme du composé **M39** présente initialement deux vagues d'oxydation associées à la formation des espèces cation-radical et dication-diradical et une troisième associée à la formation de **M39⁴⁺**. L'ajout de perchlorate de plomb (II) permet la formation du complexe **M39•Pb²⁺** dans lequel les chaînes poly(oxaéthylène) et le pivot biphenyle s'ajustent autour du métal. Ainsi, la complexation s'accompagne d'une variation de l'angle dièdre α qui induit l'éloignement des unités TTF. En conséquence, l'interaction observée lors du premier processus d'oxydation disparaît et l'oxydation à l'état tétracation est facilitée grâce à l'écartement des unités électroactives.

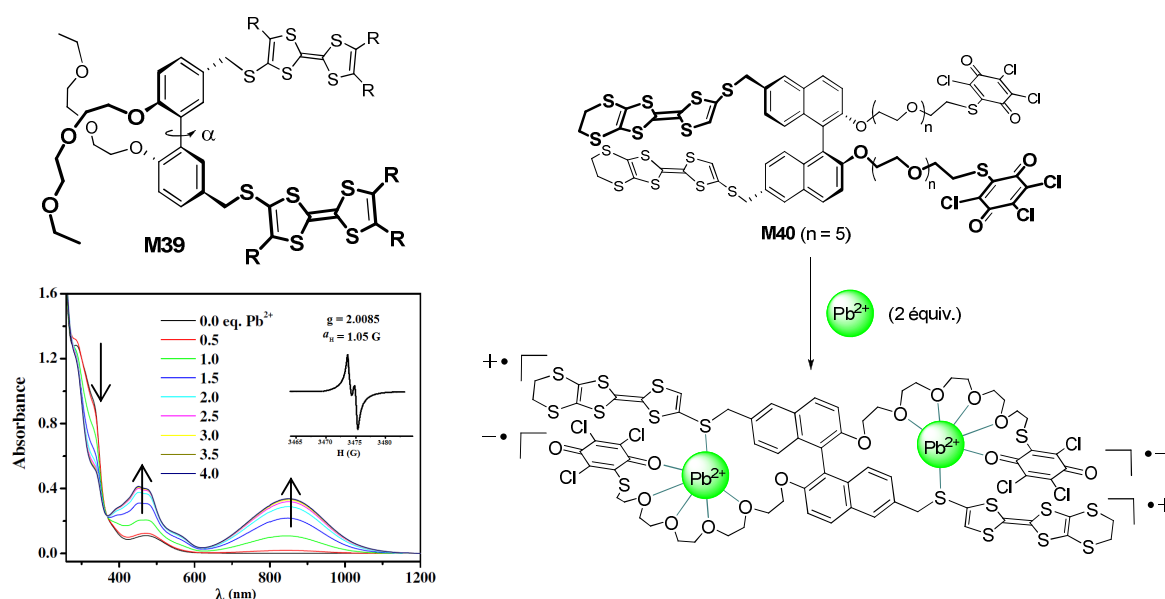


Figure 67 : Structure du composé **M39²²** (en haut à gauche) – Coordination du composé **M40²³** avec **Pb²⁺** (à droite) – Spectre d'absorption d'une solution de composé **M40** en présence de quantités croissantes d'ions **Pb²⁺** et signal RPE du composé **M40** en présence de **Pb²⁺** (2 équiv.) (en bas à gauche)

Le système **M40²³** constitue un autre exemple récent de système à symétrie axiale incorporant deux unités TTF et un pivot 1,1'-biaryle. Les extrémités des chaînes oligo(éthylène glycol) sont fonctionnalisées par des groupements accepteurs d'électron ce qui a permis l'obtention d'une troisième architecture électroactive organisée autour d'un pivot 1,1'-biaryle.²³ Les auteurs montrent dans ce travail la formation d'un complexe de transfert de charge entre unités TTF et trichloroquinone en présence de plomb. Le rôle du métal est double puisqu'il favorise une conformation où TTF et trichloroquinone sont voisins et facilite la réduction du groupement trichloroquinone qui, sous sa forme libre, n'est pas réduit en présence du donneur TTF.

L'utilisation d'un pivot associé à une chaîne coordinante a donc fait ses preuves au sein d'architectures électroactives de conformation contrôlée. Une approche complémentaire et probablement plus facilement accessible sur le plan synthétique, consiste à fonctionnaliser par des groupements électroactifs les positions terminales d'une chaîne complexante dont la courbure est contrôlée par complexation / décomplexation.

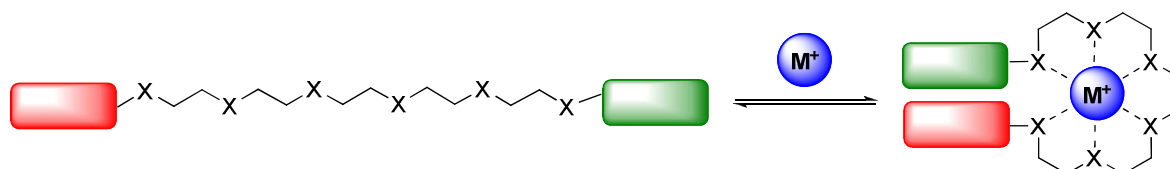


Schéma 58 : Contrôle de la distance entre unités électroactives dans un système
« unité redox-espaceur complexant-unité redox »

Une première utilisation de cette approche fut décrite en 1985 par Vögtle *et al* avec le composé **M41** qui associe un fluorophore donneur (un alcoxy-naphtalène) et un groupement accepteur 1-carboxy-3,5-dinitrobenzène (Schéma 59).²⁴ Contrairement au cas du fluorophore **M35**, l'ajout d'un métal à une solution de **M41** provoque le rapprochement des groupements donneur et accepteur et facilite le transfert de charge responsable de l'extinction de fluorescence.

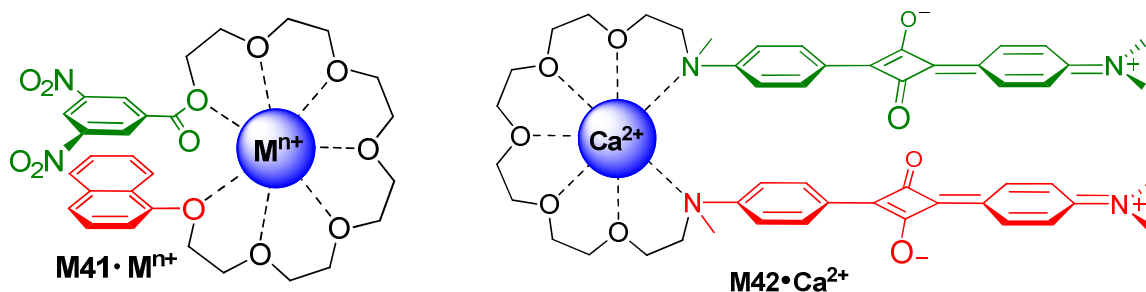


Schéma 59 : Structure des complexes $M41 \cdot M^{n+}$ et $M42 \cdot Ca^{2+}$

Cette approche a également permis l'obtention des composés **M42-44**, décrits récemment par les équipes de A. Ajayaghosh et D. Zhang. Dans le cas du composé **M42**,²⁵ les auteurs soulignent que la formation du complexe $M42 \cdot Ca^{2+}$ peut s'apparenter à la formation d'agrégats H où les chromophores squaraïne sont face-à-face. La formation du complexe s'accompagne en effet d'un déplacement hypsochrome important du maximum d'absorption ($\Delta\lambda = 63$ nm). L'étude électrochimique ne permet cependant pas de mettre clairement en évidence une quelconque interaction entre unités électroactives.

Les résultats décrits avec les espèces **M43**²⁶ et **M44**²⁷ sont, quant à eux, similaires à ceux obtenus pour le composé **M40** avec caractérisation de l'état de transfert de charge des complexes par spectroscopie UV-Visible et résonance paramagnétique électronique.

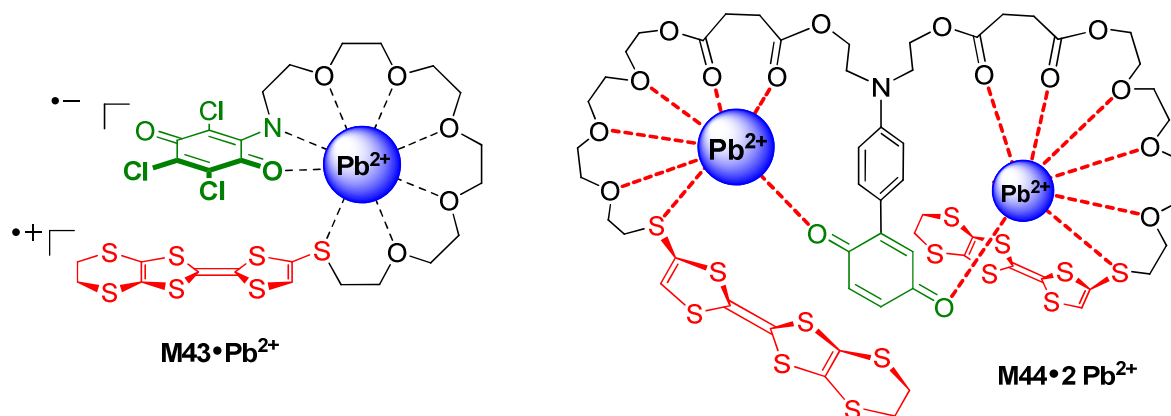


Schéma 60 : Structures des composés **M43** et **M44** dans leur forme complexée

b) Mouvement induit par complexation d'anions

La reconnaissance d'espèces anioniques se révèle généralement plus difficile que celle de cations et ce, pour plusieurs raisons :

- les anions ont des diamètres plus importants que les cations ; le rapport « charge / rayon » est donc généralement plus faible pour un anion ce qui diminue leur efficacité dans les interactions électrostatiques ;
- nombres d'anions sont sensibles aux conditions de pH et peuvent se protonner en milieu acide pour donner une espèce neutre ;
- ces espèces ont des géométries très variables qui imposent la conception de récepteurs complémentaires.

Les difficultés liées au processus de complexation d'un anion sont donc probablement responsables du faible nombre de publications décrivant l'utilisation de ces espèces pour l'induction d'un changement conformationnel dans une architecture électroactive.

Dans ce domaine, un travail majeur a été réalisé par J. O. Jeppesen, J. L. Sessler *et al* à travers le développement de calix[4]pyrroles fusionnés au groupement TTF (*e.g.* composé **M45**).²⁸ La conformation adoptée par les dérivés de calix[4]pyrrole est généralement de type 1,3-alternée à l'état de ligand libre. En présence de certains anions (*e.g.* l'ion chlorure), le macrocycle se réoriente dans une conformation de type cône, grâce aux contributions simultanées des quatre

liaisons N-H pyrrole à la complexation de l'halogénure. L'innovation apportée par ces équipes réside dans l'utilisation de ce changement conformationnel pour favoriser la complexation d'espèces électrodéficientes de natures diverses par **M45**. Ainsi, dans sa conformation 1,3-alternée, le composé **M45** forme un complexe avec deux molécules de 1,3,5-trinitrobenzène (TNB).²⁹ Le transfert de charge des unités TTF vers l'accepteur explosif TNB permet le suivi de cette complexation à l'œil nu. Les auteurs tirent également parti de la forte affinité de **M45** pour l'ion chlorure pour générer la conformation cône. Après ajout de cet ion, un remarquable changement de couleur est observé (du vert au jaune) reflétant la dissociation du complexe **M45**·TNB₂.

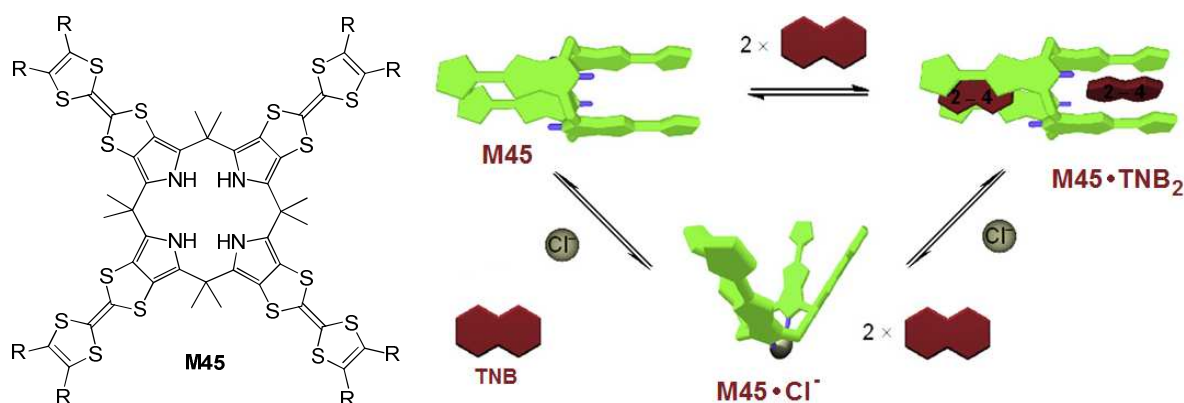


Schéma 61 : Structure du composé **M45** (à gauche) –
Représentation des changements conformationnels et réactions de complexations associées (à droite)

Ce changement conformationnel a également été mis à profit pour la complexation de fullerène C₆₀.³⁰ Le complexe **M45**·Cl⁻ constitue en effet un équivalent de cavitant riche en électrons π et a permis l'encapsulation de l'accepteur fullerène au sein d'un complexe de stœchiométrie (2 : 2 : 1) (**M45**·Cl⁻)₂·C₆₀.



Schéma 62 : Formation de (**M45**·Cl⁻)₂·C₆₀ et couleur des solutions avant et après formation du complexe

Etant donné *i*) la plus forte affinité du composé **M45** dans sa forme 1,3 alternée pour les invités plans électrodéficients et *ii*) sa préférence pour le C_{60} dans sa conformation « cône », ces équipes ont finalement présenté la complexation d'un invité bifonctionnel **M46** contenant un groupement électrodéficient plan greffé *via* un espaceur flexible au fullerène C_{60} .³¹ Une fois encore, la versatilité du motif calix[4]pyrrole a permis la complexation préférentielle d'un groupement accepteur devant l'autre dans ce système dynamique. Une étude exhaustive de ces phénomènes a été décrite ultérieurement.³² Elle montre notamment l'extinction de fluorescence de l'accepteur complexé (sphérique ou plan) par transfert d'électron photoinduit.

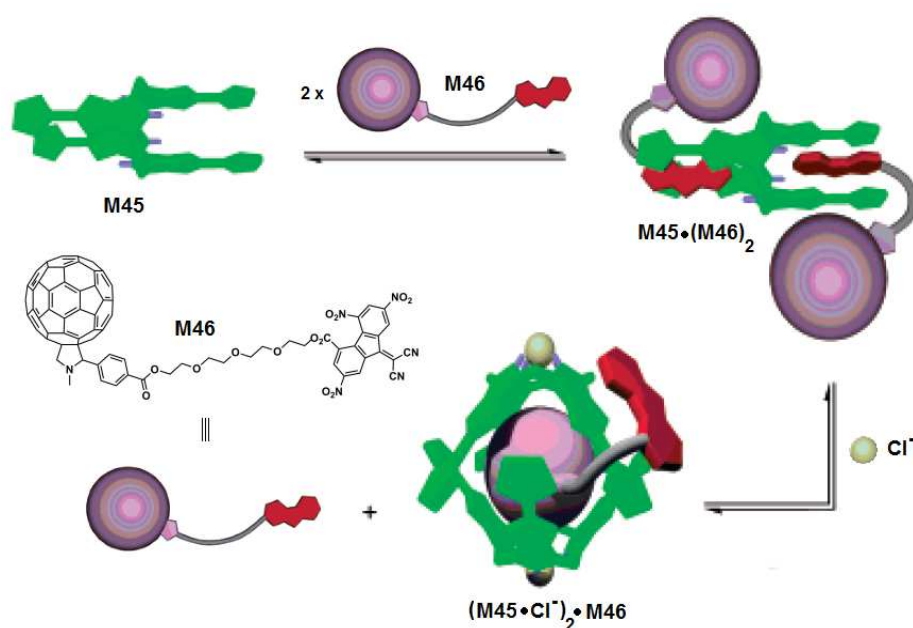


Schéma 63 : Dynamique du processus de complexation entre composés **M45** et **M46**

Le même mécanisme photophysique est responsable de l'extinction de fluorescence du composé **M47**.³³ Ce composé forme de façon discriminante un complexe avec l'ion fluorure ($K = 1.51 \times 10^8$, CH_2Cl_2) ce qui permet un retour important de l'émission de fluorescence. L'évolution du cyclovoltamogramme du composé **M47** en présence d'ions fluorure est également décrite et montre la décoalescence des signaux associés à la formation des espèces cation-radical et dication-diradical. Ce phénomène est donc consécutif à un rapprochement des unités TTF dans la forme complexée **M47•F⁻**. Les auteurs suggèrent donc un rôle rigidifiant par complexation de l'ion fluorure, qui force l'interaction entre unités TTF et limite toute interaction avec le fluorophore anthracène dont l'émission est restaurée.

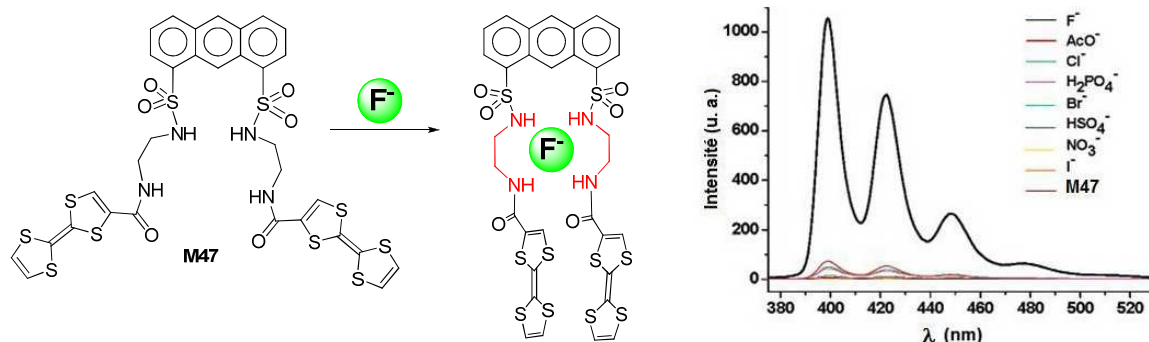


Figure 68 : Structure du composé **M47**³³ (à gauche) et spectres d'émission de cette espèce en présence de deux équivalents de divers anions (à droite)

c) *Mouvement induit par complexation de molécules neutres*

Les dérivés de TTF présentant un pouvoir donneur- π élevé, présentent une affinité pour des espèces appauvries en électrons. Peu de systèmes covalents sont décrits en série TTF, pour lesquels l'interaction se traduit par un mouvement à l'échelle de la molécule.

L'affinité du TTF pour un autre groupement accepteur, le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), a également permis le contrôle conformationnel du composé **M48**.³⁴ En solution, l'ajout d'un équivalent de TCNQ à ce composé s'accompagne de l'apparition de bandes de transfert de charge (749 et 851 nm).

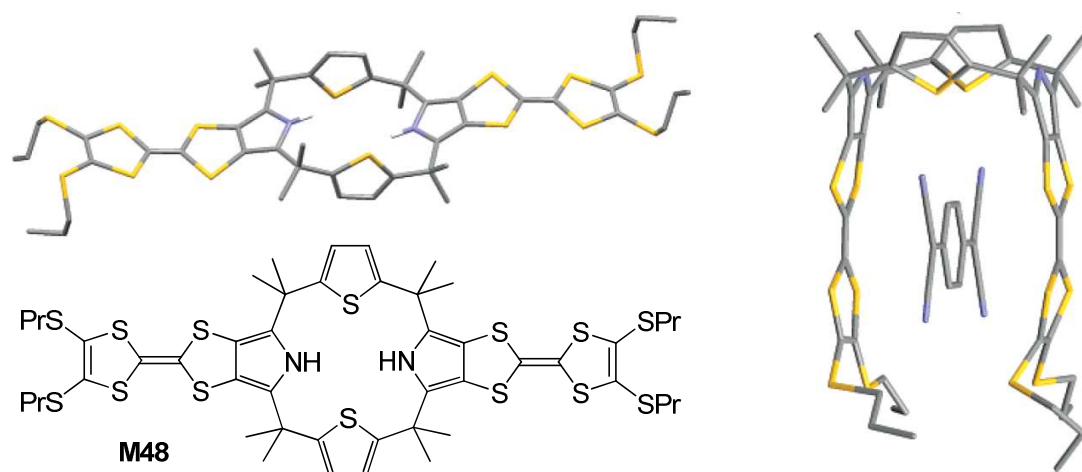


Figure 69 : Composé **M48** et ses conformations i) seul (en haut à gauche) et ii) complexant TCNQ (à droite)

Le composé **M49** constitue un autre exemple d'association covalente dans lequel la distance entre unités électroactives est cette fois modulée par interaction avec un groupement donneur d'électrons tiers.³⁵

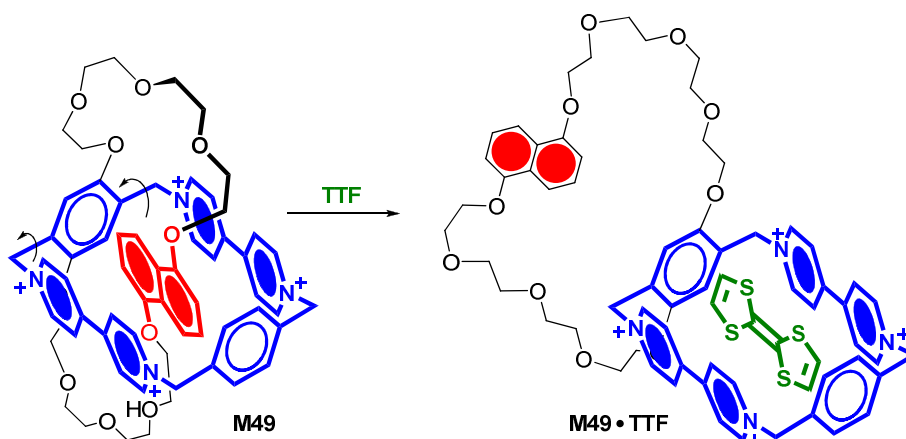


Schéma 64 : Changement conformationnel associé à la complexation de TTF par **M49**³⁵

Seul en solution, le composé **M49** adopte une conformation permettant l'interaction la plus forte entre donneur DNP et accepteur CBPQT⁴⁺. En présence d'un meilleur groupement donneur, comme le TTF, l'unité DNP est exclue du macrocycle accepteur au profit du TTF qui forme un complexe de transfert de charge plus fort que ne le peut le DNP. Ce changement conformationnel peut être suivi à l'œil nu, la solution passant du violet au vert lors de l'échange.

On peut, à ce stade, mentionner que d'autres types d'interactions ont pu être mis en jeu dans le but d'exercer un contrôle sur les mouvements induits par complexation d'une molécule neutre. En particulier, l'utilisation de systèmes bisporphyrines métallées en tant qu'unités actives, assemblées sur différents supports a été mise en œuvre avec succès. L'invité est alors un ligand ditopique diazoté (Dabco par exemple), qui va coordonner les atomes de zinc des macrocycles porphyriniques et forcer le rapprochement des sites électroactifs ou, s'il est en large excès, leur éloignement. Ainsi en est-il par exemple du récepteur **M50**, construit autour d'une plateforme anthracène (Schéma 65)³⁶ ou encore de l'assemblage **M51**,^{37,38} construit sur une base calix[4]arène.

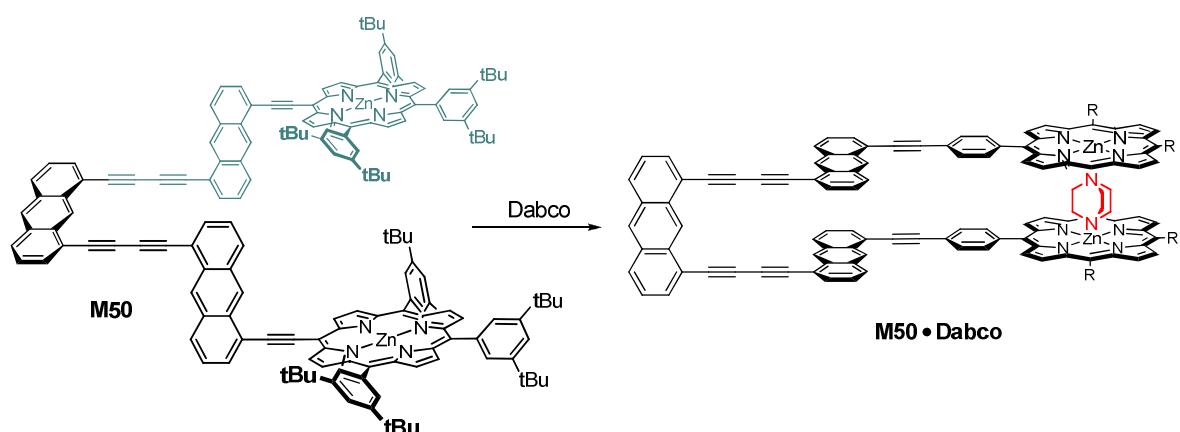


Schéma 65 : Changement de conformation associé à la formation du complexe **M50•Dabco**³⁶

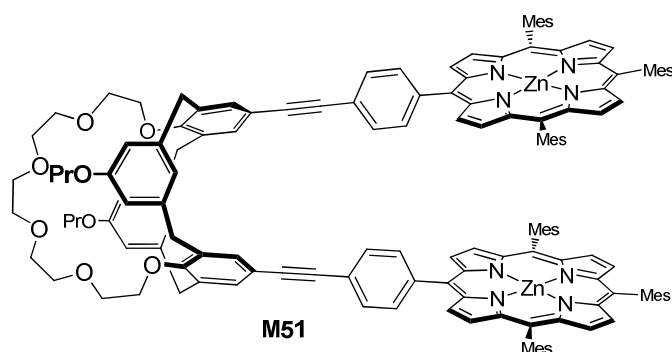


Schéma 66 : Structure du composé **M51**

Ce système est capable de s'associer à une molécule invitée de Dabco et de la « mâcher ». A l'origine, la molécule est dans une conformation ouverte ($d_{Zn...Zn}$ voisine de 20 Å), disposée à recevoir l'invité. Une fois ajouté, le dabco forme un complexe avec **M51**, composé flexible qui s'adapte à la géométrie du ligand et adopte une conformation dite fermée ($d_{Zn...Zn}$ estimée à 5 Å).³⁹

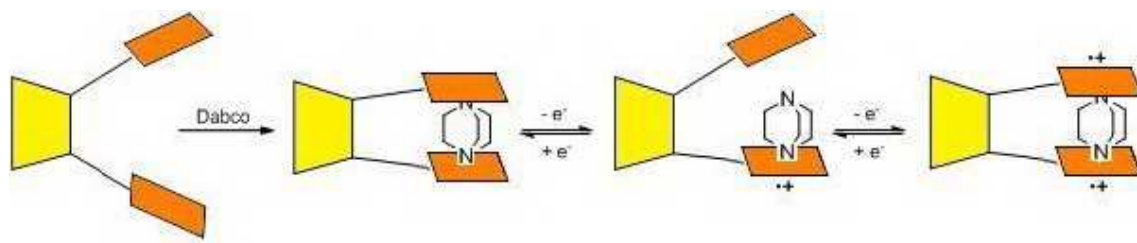


Schéma 67 : Une porphyrine de Pacman en train de manger

La « mastication » peut alors avoir lieu par voie électrochimique (Schéma 67). Après une première oxydation monoélectronique, le ligand, une base de Lewis vis-à-vis du zinc, interagit plus fortement avec la porphyrine oxydée. Appauvri en densité électronique, ce ligand est donc une moins bonne base de Lewis envers la seconde porphyrine ce qui provoque la dissociation du complexe « dabco ▪ porphyrine neutre ». En résulte un éloignement de ce macrocycle qui, par conséquent, s'oxyde au même potentiel que dans sa forme libre. Une seconde oxydation monoélectronique conduit à l'état dication-diradical dans lequel les porphyrines sont équivalentes et interagissent donc symétriquement avec le ligand. L'ouverture et la fermeture de cette « porphyrine de Pacman » peuvent donc être contrôlées réversiblement par réaction redox.

4. Mouvements induits par réaction photochimique

Un système covalent à base TTF, activable par voie photochimique a récemment vu le jour. D. Zhang *et al* ont su tirer parti de la versatilité du couple spiropyrane / merocyanine pour moduler l'interaction entre groupements donneur et accepteur d'électron au sein d'architectures précédemment discutées dans ce chapitre (**M52·Pb²⁺** et **M53·Pb²⁺**). Dans leurs formes complexées, les composés **M52** et **M53** présentent une bande d'absorption caractéristique d'un transfert de charge entre unités TTF et trichloroquinone TCQ ainsi qu'un signal en RPE associé à l'existence du cation-radical TTF^{•+} (cf. paragraphe II.3.a). Comme l'illustre le Schéma 68, la réaction redox entre TTF et TCQ est rendue possible par *i*) la proximité des unités redox grâce à l'effet « template » du plomb et *ii*) la coordination du plomb par le groupement TCQ, ce qui facilite la réduction de ce dernier. Dans ces études,^{27,40} les auteurs ont montré qu'en présence de spiropyrane le transfert de charge persistait mais, qu'en irradiant le milieu à une longueur d'onde permettant l'ouverture du spiropyrane en merocyanine, l'anion-radical TCQ^{•-} rétrocédait un électron au cation-radical TTF^{•+}, provoquant la disparition de la bande d'absorption caractéristique du transfert de charge ainsi que celle du signal RPE. Coordiné par la merocyanine, le cation Pb²⁺ ne force plus la conformation face-à-face des groupements TTF et TCQ qui, par conséquent, n'interagissent plus. La conversion de la merocyanine en spiropyrane peut ensuite être réversiblement effectuée ce qui permet le rapprochement des unités électroactives et le retour du transfert de charge.

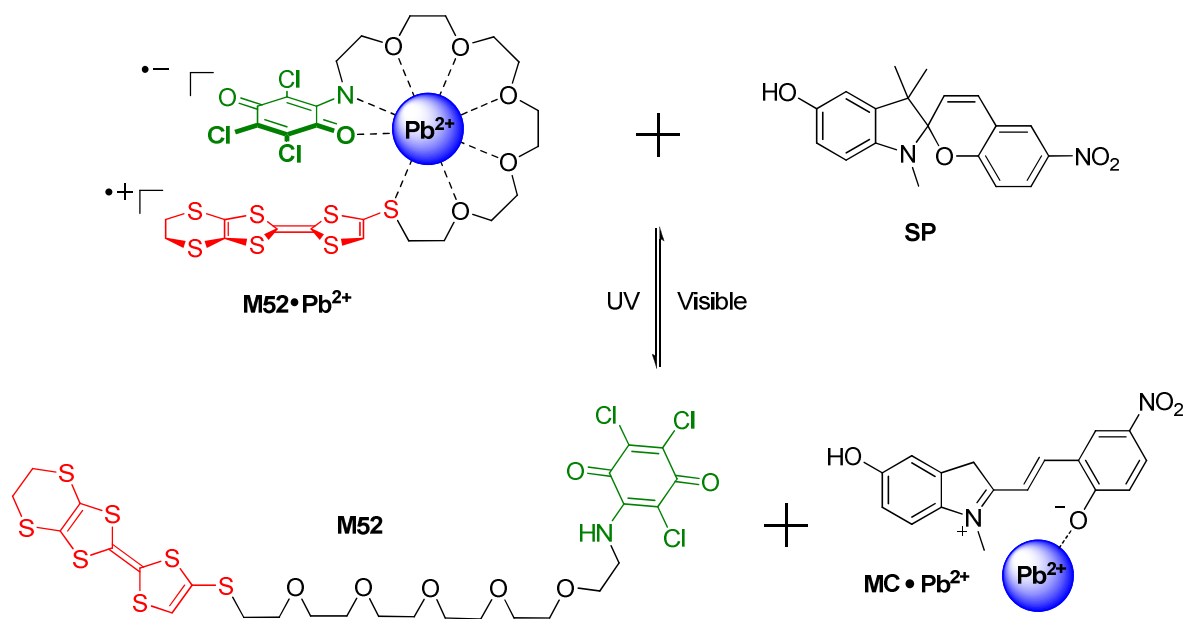


Schéma 68 : Modulation du transfert de charge au sein du complexe $M52 \cdot Pb^{2+}$ en présence de spiropyrane⁴⁰

III. Concept

Le travail bibliographique réalisé dans ce chapitre invite aux constats suivants.

- La modulation des propriétés physicochimiques d'espèces conformationnellement flexibles, intégrant une ou plusieurs unités TTF, peut être envisagée grâce à divers types de stimuli ; ce constat s'appuie sur des résultats récents de la littérature en série TTF, ou peut s'inspirer de données décrites pour d'autres séries de composés électroactifs.
- Les relais flexibles calixarène et biaryle semblent des choix pertinents en termes de transmission conformationnelle d'une information.
- Peu d'architectures flexibles, et aucune en série TTF, permettent de commuter par induction d'un changement conformationnel contrôlé des transferts d'énergie ou d'électrons.

Sur cette base, nous proposons dans le chapitre suivant la synthèse et l'étude préliminaire de nouveaux composés associant le donneur TTF à divers accepteurs ou fluorophores, en utilisant des relais conformationnellement flexibles calixarènes ou biphényles.

1. Y.-L. Zhao, A. Trabolsi and J. F. Stoddart, *Chem. Commun.*, **2009**, 4844.
2. P. Ball, *Nature*, **2007**, *445*, 362.
3. J. E. Green, J. Wook Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. Deionno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. Shik Shin, H. R. Tseng, J. F. Stoddart and J. R. Heath, *Nature*, **2007**, *445*, 414.
4. T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida, *Nature*, **2006**, *440*, 512.
5. P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, *Special Issue on Molecular Conductors*.
6. D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.
7. I. Aprahamian, W. R. Dichtel, T. Ikeda, J. R. Heath and J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1287.
8. P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Rickettes, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 152.
9. Y. Zhou, D. Zhang, L. Zhu, Z. Shuai and D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 2123.
10. M. Yoshizawa, K. Kumazawa and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13456.
11. A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon and K. Kim, *Chem. Commun.*, **2004**, *10*, 806.
12. S. F. Mason, G. W. Vane and J. S. Whitehurst, *Tetrahedron*, **1967**, *23*, 4087.
13. L. Di Bari, G. Pescitelli and P. Salvadori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7998.
14. V. A. Azov, R. Gómez and J. Stelten, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 1909.
15. M. Frei, F. Diederich, R. Tremont, T. Rodriguez and L. Echegoyen, *Helv. Chim. Acta*, **2006**, *89*, 2040.
16. G. Pognon, C. Boudon, K. J. Schenk, M. Bonin, B. Bach and J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3488.
17. J. Lyskawa, M. Sallé, J. Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel and S. Palacin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2233.
18. I. Aoki, T. Sakaki and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 730.
19. A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas and J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6637.
20. Y. Kubo, Y. Murai, J.-i. Yamanaka, S. Tokita and Y. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 6019.
21. Y. Kubo, T. Ohno, J.-I. Yamanaka, S. Tokita, T. Iida and Y. Ishimaru, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12700.
22. G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, M. Sallé, F. Le Derf, M. J. Blesa and M. Allain, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 9096.
23. H. Wu, D. Zhang and D. Zhu, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8951.
24. H. G. Loehr and F. Voegtler, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 914.
25. E. Arunkumar, A. Ajayaghosh and J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3156.
26. H. Wu, D. Zhang, G. Zhang and D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4271.
27. Y. Zeng, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 4375.
28. K. A. Nielsen, W. S. Cho, J. Lyskawa, E. Levillain, V. M. Lynch, J. L. Sessler and J. O. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2444.
29. K. A. Nielsen, W. S. Cho, J. O. Jeppesen, V. M. Lynch, J. Becher and J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16296.
30. K. A. Nielsen, W. S. Cho, G. H. Sarova, B. M. Petersen, A. D. Bond, J. Becher, F. Jensen, D. M. Guldi, J. L. Sessler and J. O. Jeppesen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6848.
31. K. A. Nielsen, G. H. Sarova, L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lazaro, P. C. Stein, L. Sanguinet, E. Levillain, J. L. Sessler, D. M. Guldi, A. Sastre-Santos and J. O. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 460.
32. K. A. Nielsen, L. Martín-Gomis, G. H. Sarova, L. Sanguinet, D. E. Gross, F. Fernández-Lázaro, P. C. Stein, E. Levillain, J. L. Sessler, D. M. Guldi, A. Sastre-Santos and J. O. Jeppesen, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8449.
33. H. Lu, W. Xu, D. Zhang, C. Chen and D. Zhu, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4629.
34. T. Poulsen, K. A. Nielsen, A. D. Bond and J. O. Jeppesen, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 5485.
35. R. Wolf, M. Asakawa, P. R. Ashton, M. Gómez-López, C. Hamers, S. Menzer, I. W. Parsons, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley and D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 975.
36. R. Rein and M. S. Gross, N., *Chem. Commun.*, **2004**, 1992.
37. D. Jokic, Z. Asfari and J. Weiss, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2129.

38. D. Jokic, C. Boudon, G. Pognon, M. Bonin, K. J. Schenk, M. Gross and J. Weiss, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4199.
39. L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein and N. Solladié, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 701.
40. H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6839.

**Chapitre 4 : Architectures multifonctionnelles construites
autour des relais biphényle et calixarène**

I. Fluorescence d'assemblages donneur-accepteur d'électron

Quand une molécule est excitée, elle cherche naturellement à regagner l'état fondamental en perdant ce surplus d'énergie. La relaxation du composé a le plus souvent lieu par changement de conformation (rotations autour des liaisons simples) ou vibrations de la molécule. Dans certains cas, elle peut aussi avoir lieu de façon radiative et en particulier, par émission de photon. Le mode de relaxation radiative le plus observé est la fluorescence.

Après absorption d'un photon d'énergie $h\nu_1$, un électron est promu au niveau d'énergie supérieur ; la molécule est à l'état excité A^* . S'en suit une relaxation par émission d'un photon d'énergie $h\nu_2 (< h\nu_1)$ qui accompagne le retour à l'état fondamental.

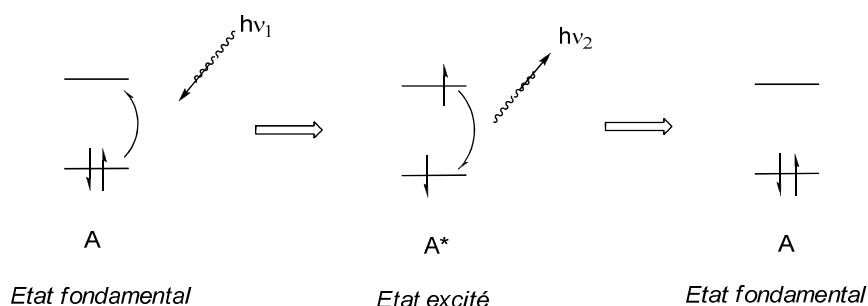


Schéma 69

Dans le cas d'associations donneur-accepteur où l'une des unités électroactives est un fluorophore, la situation est bien différente puisque d'autres chemins de relaxation, décrits ci-après, permettent le retour à l'état fondamental. On en distingue deux types : les transferts d'électron photo-induits et les transferts d'énergie.

1. Transferts d'électron photo-induits¹

Les transferts d'électron photo-induits peuvent être responsables d'extinctions de fluorescence. L'état de charges séparées inhérent à ce processus explique son rôle important dans le mécanisme de photosynthèse ou pour la conversion de l'énergie solaire. Ce processus est observé au sein de dyades D-A associant un donneur et un accepteur d'électron. On distinguera les transferts électroniques oxydants des réducteurs (Figure 70).

Dans le cas du transfert électronique de type oxydant, le groupement donneur (D) fluorescent est excité après avoir absorbé un photon. S'en suit une réaction d'oxydation du

donneur qui cède un électron à l'accepteur menant le système à l'état de charges séparées $D^{+} \cdot A^{-}$ généralement non fluorescent.

Si le fluorophore est le groupement accepteur, l'état de charges séparées sera le même mais cette fois, le transfert électronique aura lieu après excitation de l'accepteur.

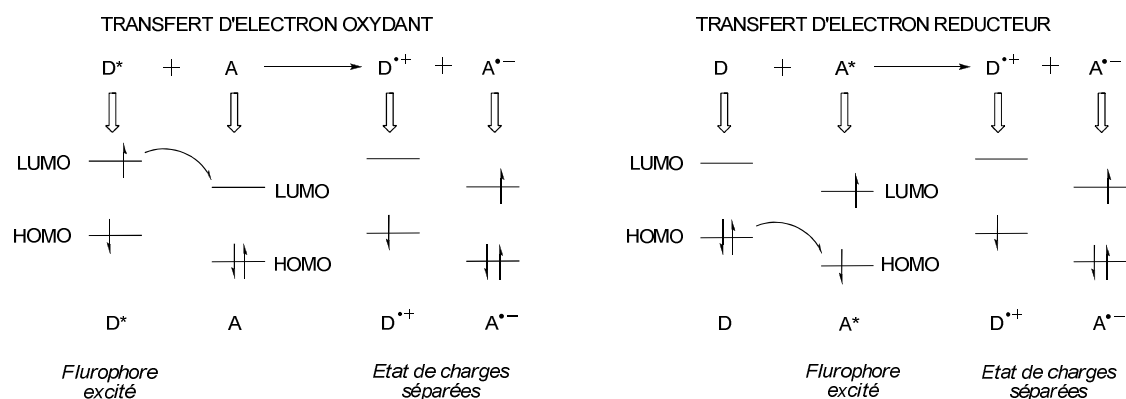
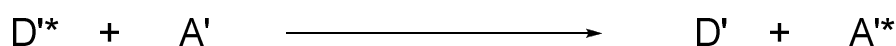


Figure 70 : Représentations des transferts d'électrons oxydant et réducteur

2. Transfert d'énergie¹

Dans ce paragraphe, on fera la distinction entre donneurs/accepteurs d'électrons d'une part, et donneurs/accepteurs d'énergie, d'autre part en les nommant respectivement D/A et D'/A'.

Le transfert d'énergie d'une molécule excitée (D'^*) à une autre (A') chimiquement différente est appelé hétérotransfert et peut s'écrire de la façon suivante :



Ce processus est possible si le spectre d'émission du donneur D' recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur A' . Quand le donneur et l'accepteur sont chimiquement identiques, on parle d'homotransfert. On distingue par ailleurs les transferts d'énergie radiatifs des non-radiatifs.

a) *Transferts d'énergie radiatifs*

Le transfert d'énergie radiatif est également appelé transfert trivial du fait de sa simplicité : un donneur excité D'^* se relaxe par émission d'un photon qui va être absorbé par un accepteur A' qui retrouvera l'état fondamental de façon radiative ou non. Aucune interaction n'est nécessaire entre D' et A' mais ce transfert dépend du recouvrement du spectre d'émission

de D' et du spectre d'absorption de A'. Une des conséquences du transfert d'énergie radiatif est une diminution de l'intensité de fluorescence dans la région de recouvrement spectral.

b) Transferts d'énergie non-radiatifs

Les transferts non radiatifs de l'énergie d'excitation nécessitent une interaction entre donneur et accepteur d'énergie et ne peut se produire qu'à condition d'avoir un recouvrement (au moins partiel) du spectre d'émission du donneur D' et du spectre d'absorption de l'accepteur A'. Ce recouvrement permet l'existence d'une correspondance en énergie des transitions vibroniques du donneur et celles de l'accepteur (dites en résonance).

Les interactions permettant un transfert d'énergie peuvent être coulombiennes (mécanisme de Forster) et/ou dues à un recouvrement orbitalaire (mécanisme de Dexter) de D' et A'. La théorie montre que l'énergie totale d'interaction comprend un terme coulombien et un second, d'échange. Le premier correspond au processus de transfert d'énergie au cours duquel l'électron promu dans l'orbitale basse vacante (BV) de D'* revient en orbitale haute occupée (HO) tandis qu'un électron de l'orbitale HO de l'accepteur A' est promu dans l'orbitale (BV) de cet accepteur (Figure 71).

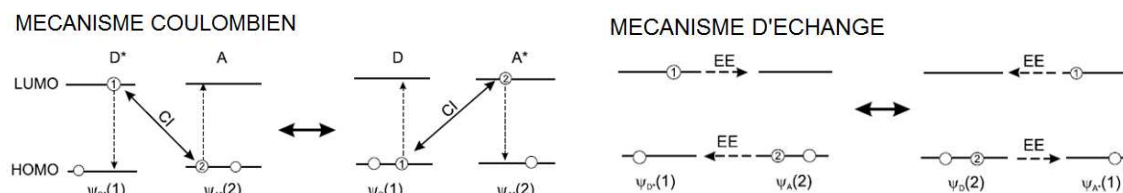


Figure 71 : Transferts d'énergie par mécanismes coulombiens (à gauche) et d'échanges (à droite)

D'autre part, le terme d'échange correspond à un transfert d'énergie au cours duquel deux électrons sont échangés et nécessite par conséquent une faible distance (< 10 Å) entre donneur et accepteurs d'énergie (Figure 71).

3. Extinction de fluorescence dans les dyades TTF-Accepteur

L'association du TTF à un fluorophore, que ce soit de manière covalente ou supramoléculaire, mène dans la très grande majorité des cas à une extinction de fluorescence.²⁻⁷ Cette extinction est généralement attribuée à un transfert d'électron photo-induit pour les raisons suivantes.

- Le TTF est un excellent donneur d'électron ($E_{\text{ox}1} = 0.34 \text{ V vs AgCl / Ag}$) et les fluorophores auxquels il a été associé se réduisent dans une fenêtre de potentiels accessibles. Par conséquent, l'enthalpie libre de transfert d'électron photo-induit, calculée grâce à l'équation de Rehm-Weller (Equation 1), est généralement négative.

Equation 1 : Equation de Rehm-Weller

$$\Delta G_{\text{PET}} = E_{\text{ox}}^1 - E_{\text{red}}^1 - E_{0-0}^{\text{ref}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}$$

E_{ox}^1 : Premier potentiel d'oxydation du donneur TTF

E_{red}^1 : Premier potentiel de réduction de l'accepteur

E_{0-0}^{ref} : Energie la plus basse permettant la transition singulet-singulet centrée sur le fluorophore

ϵ : Distance entre groupements donneur et accepteur

r : constante diélectrique du solvant

- La distance séparant le TTF du fluorophore est très inférieure à la longueur d'onde d'excitation et les spectres d'émission des dyades ne sont pas tronqués : un transfert d'énergie radiatif n'est donc pas probable.
- Enfin, un transfert d'énergie non-radiatif nécessite un recouvrement du spectre d'émission du fluorophore et du spectre d'absorption du groupement TTF mais aussi que l'énergie de transition HO-BV centrée sur le fluorophore soit proche de celle centrée sur le TTF ; les associations TTF-fluorophore décrites jusqu'à présent ne respectent pas ces conditions, c'est pourquoi ce type de transfert est généralement écarté.

L'attribution de l'extinction de fluorescence à un transfert d'électron photo-induit permet donc, à travers l'équation de Rehm-Weller, d'envisager deux voies pour provoquer un retour au moins partiel de l'émission dans un système contenant l'unité TTF :

- l'induction d'un changement conformationnel éloignant unité TTF et fluorophore ;

- l'élévation du premier potentiel d'oxydation E_{ox}^1 du TTF par oxydation ou par ajout d'un composé tiers (*e.g.* cation ou accepteur d'électron) qui interagit avec l'association D-A et diminue le caractère réducteur du TTF.

C'est en tenant compte de ces paramètres que les structures des molécules-cibles dont traitera ce chapitre ont été conçues.

II. Structure des molécules-cibles

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence le nombre, faible, d'assemblages donneur-accepteur fluorescent où la position relative des groupements électroactifs est contrôlée à travers un ou plusieurs stimuli. Il montre également à quel point l'utilisation des édifices calixarène et biphényle est pertinente pour relayer un signal d'entrée (stimulus) dans une architecture électroactive, qu'il soit de type redox, photochimique ou encore par reconnaissance d'un substrat invité.

Dans ce contexte, nous proposons la synthèse d'architectures flexibles associant le tétrathiafulvalène à différents accepteurs fluorescents autour des relais calixarène et biphényle. Les concepts associés à chacune des structures-cibles sont décrits ci-après.

1. En série biphényle

a) *Sélection de la structure-type*

Comme le montrent divers exemples de la littérature,⁸⁻¹⁰ la flexibilité des groupements biaryle en fait de bons candidats pour relayer une information de part et d'autre du pivot qu'il constitue. Deux unités à symétrie C_2 ont jusqu'à présent été utilisées dans la littérature, les pivots binaphtyle et biphényle. Ce dernier a été choisi dans ce travail car il confère à ses dérivés une plus grande flexibilité que son analogue chiral binaphtyle dont la rotation est bloquée, et autorise surtout des accès synthétiques beaucoup plus simples. Cet aspect justifie par exemple l'intérêt grandissant pour les biphényles conformationnellement flexibles (*tropos*), par exemple dans des réactions de catalyse asymétrique,¹¹ jusqu'alors réservées aux dérivés de binaphtyle ou de biphényle configurationnellement stables *ortho* tétrasubstitués (*atropos*).

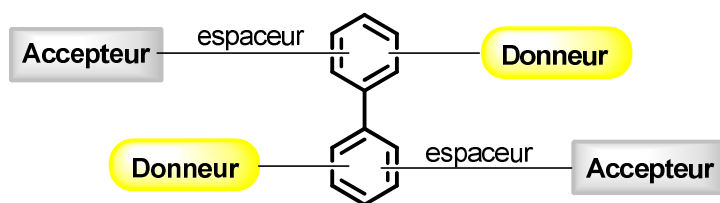


Schéma 70 : Représentation des systèmes-cibles

Dans une optique de contrôle de la conformation, la compréhension des mouvements réalisés par la molécule est cruciale et passe par la lecture de ces changements à travers différentes techniques spectroscopiques comme la RMN ou l'absorption UV-Visible. La voltammétrie cyclique constitue également une méthode de choix dans la mesure où l'interaction entre groupements électroactifs peut être observée. Dans ce contexte, l'utilisation du tétrathiafulvalène TTF comme sonde électrochimique du changement conformationnel semble particulièrement adaptée. En effet, si deux unités TTF sont présentes sur un support, le changement conformationnel peut se traduire par un rapprochement ou au contraire un éloignement de ces deux unités, ce qui se traduit par un changement de la réponse électrochimique (élargissement voire même décoalescence des vagues d'oxydation associées à la formation des espèces cation-radical et bis(radical-cation) – cf Chapitre 3)).

Travaillant en collaboration avec l'équipe de Giovanna Delogu (Sassari, Italie), deux sites de substitution du pivot biphenyle, ont été retenus. Les structures correspondantes sont présentées dans le Schéma 71.

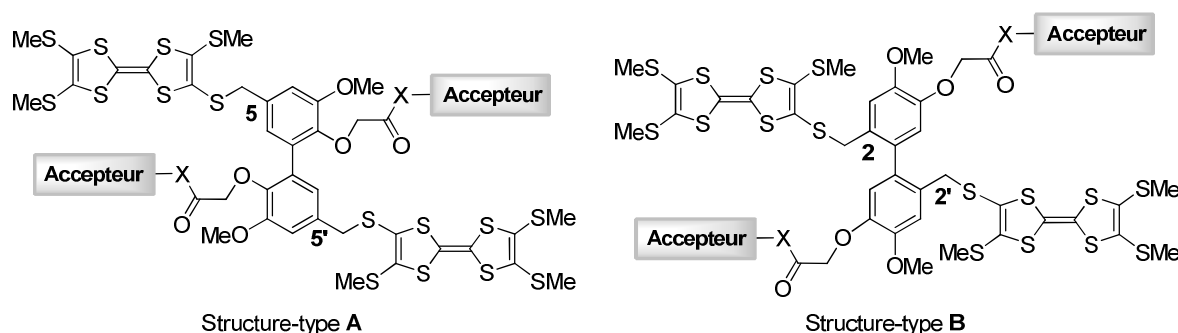
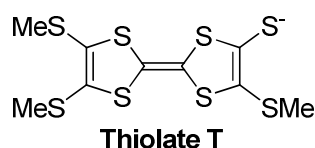


Schéma 71 : Structure des espèces envisagées

Les différentes raisons expliquant ce choix sont décrites ci-dessous :

- ce type de substitution du cœur biphenyle est accessible de manière régiosélective et avec de bons rendements ;¹²⁻¹⁴

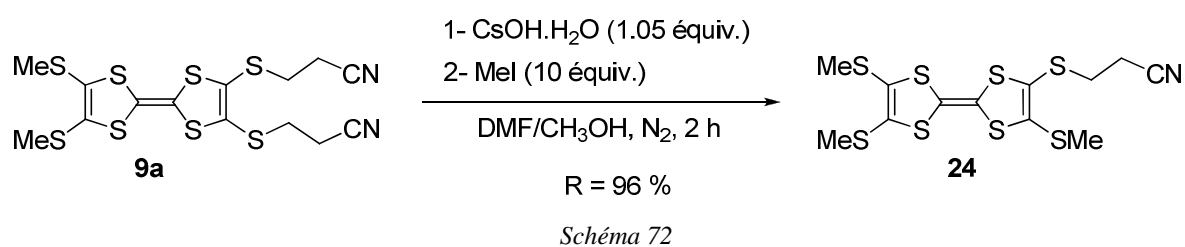
- les biphényles hautement fonctionnalisés de départ, sont aisément accessibles à partir de molécules naturelles disponibles en quantité ;
- les biphényles 2,2'- ou 5,5'-disubstitués par des unités TTF sont susceptibles de présenter des différences de stabilité conformationnelle (Schéma 71) ;
- les précurseurs diacide correspondant permettent l'insertion de divers accepteurs par estérification ou formation de fonctions amide ;
- le thiolate **T** est décrit¹⁵ et est susceptible de réagir avec tout type d'électrophile ;



- Enfin, les tétrakis(alkylsulfanyl)TTF ont des potentiels d'oxydation plus élevés que leurs analogues tétrakis(alkyl)TTF et sont par conséquent plus stables.

Afin de sélectionner la structure-type la plus adaptée, autrement dit, celle pour laquelle l'interaction entre unités TTF est maximale, deux composés-modèles **25** et **26** ont été synthétisés et étudiés par voltammétrie cyclique. Leur synthèse est réalisée en deux étapes à partir du composé **9a** et des composés **S1** et **S2** synthétisés préalablement par nos collaborateurs sardes.

Le composé **24** est préparé avec un rendement de 96% selon une voie identique à celle du composé **12** (chapitre 2).¹⁵



Le thiolate **T** (*vide supra*) est alors généré, pour réaliser l'accroche des unités TTF à la périphérie du biphényle (composés **25** et **26**).

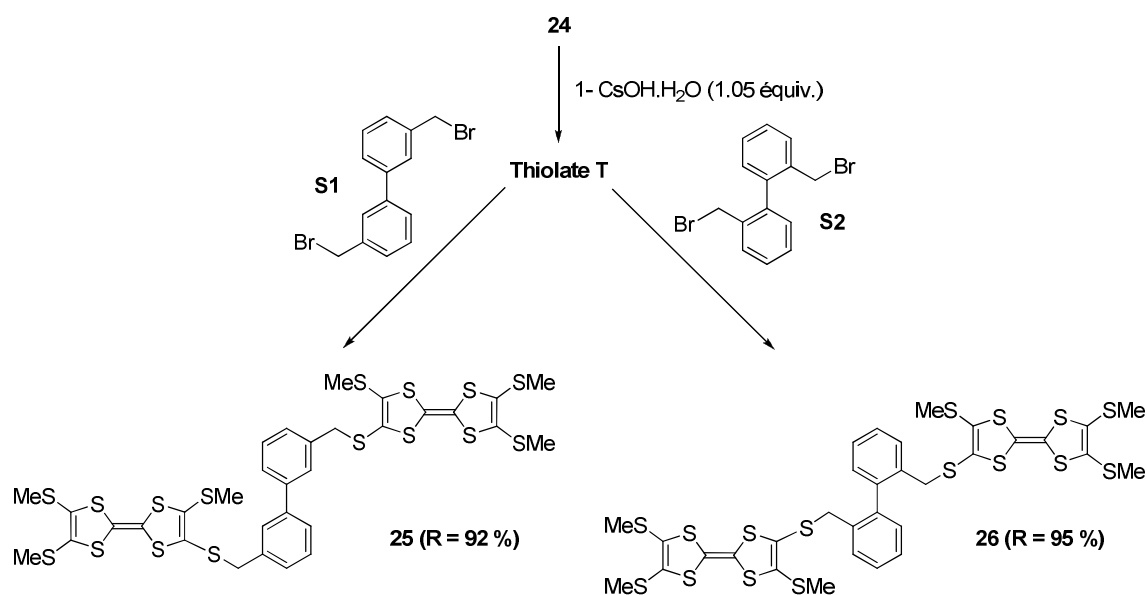


Schéma 73

Les spectres RMN ¹H de ces composés apportent un premier élément d'information quand à leur liberté conformationnelle puisque les groupements -CH₂- benzyliques du composé **25** apparaissent sous la forme d'un singulet intégrant pour quatre protons à 4.04 ppm tandis que ceux du biphenyle **26** apparaissent sous la forme d'un système AB (²J = 12.7 Hz). Cette observation met en évidence une certaine rigidité conformationnelle pour le composé **26**, à l'échelle de temps de la RMN et à 298K, qui n'existe pas pour le dérivé 5,5'-disubstitué **25**. Au cours de cette étude préliminaire, l'obtention de monocristaux de composé **25** par évaporation lente de dichlorométhane a permis la résolution de la structure cristallographique de cette espèce (Figure 72).

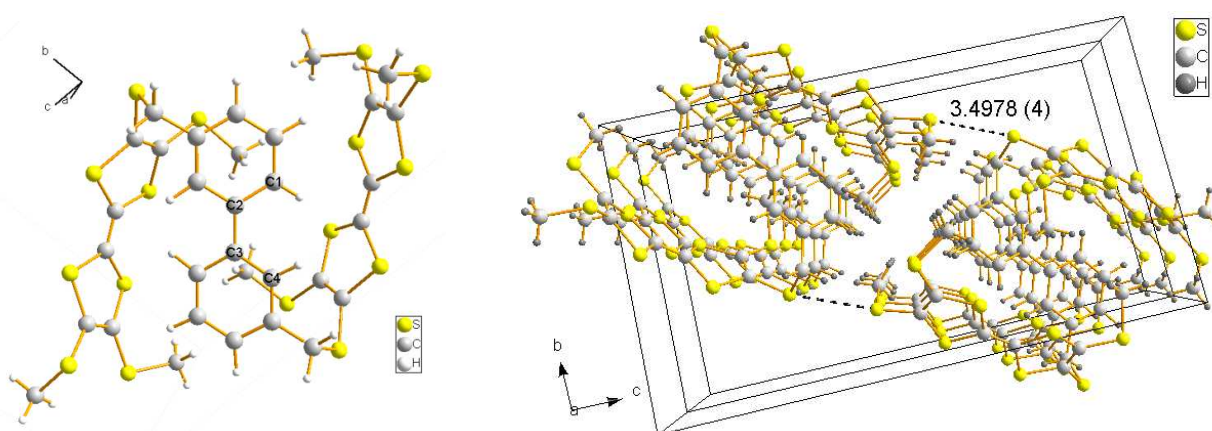
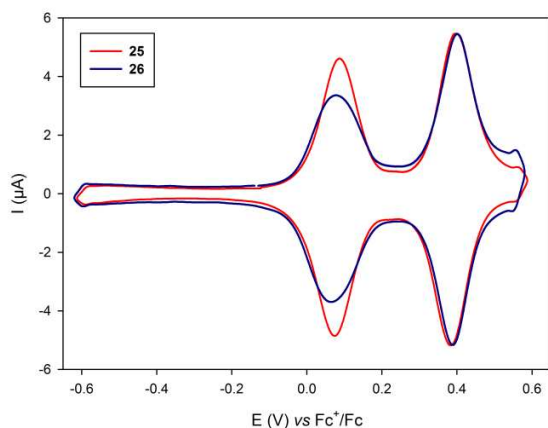


Figure 72 : Structure cristallographique du composé **25**

Le composé **25** cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace centrosymétrique P-1. A l'état cristallin, la conformation adoptée par le composé **25** ne permet aucun recouvrement intramoléculaire entre unités TTF d'une même molécule, qui se positionnent en position transoïde de part et d'autre du motif biphényle. L'angle dièdre $\langle C_1C_2C_3C_4 \rangle$ formé par les deux cycles benzéniques du biphényle est de 21.8° et les unités TTF adoptent une conformation quasi-plane. La centrosymétrie du système impose la présence d'une molécule d'hélicité M et d'une seconde d'hélicité P dans la maille. Plus généralement, la structure cristalline se caractérise par un arrangement tel, qu'unités TTF et biphényle s'empilent monodimensionnellement selon l'axe a. De façon remarquable, l'hélicité est la même pour l'ensemble des molécules composant une telle colonne. Dans ces colonnes, aucun recouvrement n'est observé entre unités TTF d'une part ($d_{S...S} > 6 \text{ \AA}$), ou biphényle d'autre part. On note cependant l'existence de contacts soufre-soufre entre unités TTF de colonnes voisines, la distance séparant ces atomes (3.4978 \AA) étant inférieure à la somme de leur rayon de van der Waals ($r_{vdw}(S) = 1.85 \text{ \AA}$). La comparaison de cette structure à celle du composé **26** n'a malheureusement pas été possible car aucune des nombreuses tentatives d'obtention de cristaux de cette espèce n'a abouti.

L'étude des composés **25** et **26** en voltammétrie cyclique montre que les processus d'oxydation menant aux espèces dication-diradical et tétracation sont réversibles dans les deux cas (Figure 73). L'allure du voltammogramme présente un élargissement plus important de la première vague d'oxydation dans le cas du composé **26**, ce qui traduit une plus grande interaction, c'est-à-dire une meilleure communication entre unités TTF de cette espèce. Cette thèse est confirmée par la plus faible valeur du premier potentiel d'oxydation du composé **26** qui suggère la stabilisation des espèces cation-radical et bis(cation-radical) par formation de dimères intramoléculaires $(TTF_2)^{++}$ et $(TTF^+)_2$. La seconde vague d'oxydation est dans les deux cas parfaitement résolue ce qui montre l'absence d'interactions et donc l'éloignement des unités TTF dans les espèces 25^{4+} et 26^{4+} . Au bilan, la meilleure communication entre unités TTF du composé **26** ainsi que l'éloignement probable de celles-ci à l'état tétracation nous a encouragés à poursuivre cette étude avec la structure-type **B**.

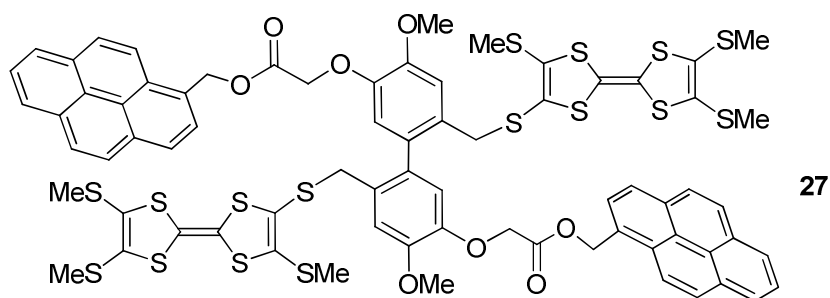


	E_{ox}^1	E_{ox}^2
25	83 mV	393 mV
26	70 mV	395 mV

Figure 73 : Voltammétrie cyclique déconvoluée des composés **25** et **26** ($5 \times 10^{-4} M$) (à gauche) et tableau reprenant les valeurs des potentiels mesurés pour ces espèces (à droite) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) – $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

b) Assemblages TTF-biphényle-pyrène : concept

La première structure proposée dans ce travail est celle du composé **27**.



Comme expliqué dans le chapitre 2, le pyrène est un composé aromatique aux propriétés luminescentes particulières.¹⁶ Après excitation d'un dérivé pyrénique, sa fluorescence peut être de type monomère ou excimère selon que le groupement pyrène excité est seul ou à proximité d'un autre au moment de sa relaxation. L'idée développée grâce au composé **27** s'appuie sur cette base mais aussi sur l'étude électrochimique décrite au paragraphe précédent. Une illustration du concept proposé figure suivante.

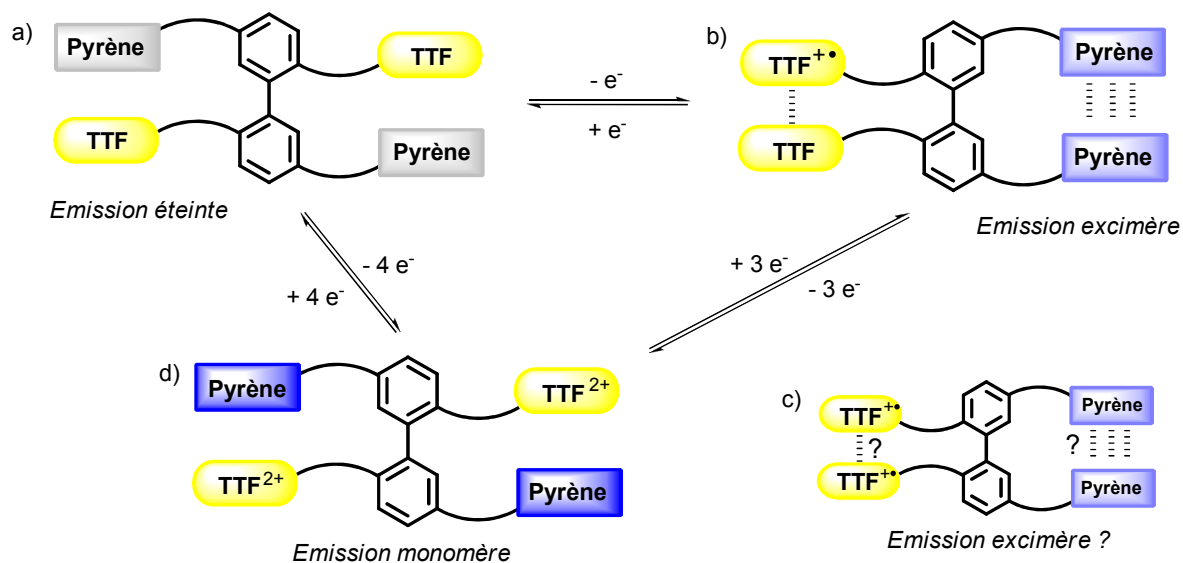


Schéma 74 : Illustration du concept envisagé avec la molécule-cible 27

Selon le degré d'oxydation des unités TTF, on distinguera quatre situations hypothétiques.

- 1- A l'état neutre **(a)**, la fluorescence du composé est éteinte par transfert d'électron photo-induit du donneur TTF vers les unités pyrène. La conformation du composé est relativement flexible, le choix de la conformation présentée en Schéma 74 est purement arbitraire.
- 2- L'oxydation à un électron d'un des groupements TTF mène à l'état de valence mixte **(b)** dans lequel l'unité TTF oxydée interagit avec une seconde, neutre ce qui facilite d'ailleurs l'oxydation du composé. La formation de ce dimère impose la proximité des unités TTF et par conséquent, une faible distance entre groupements pyrène qui est propice à l'observation d'une émission de type excimère. De plus, le caractère donneur des unités TTF est diminué du fait de l'oxydation. En conséquence, le transfert d'électron photo-induit des unités TTF vers les groupements pyrène est rendu plus difficile ce qui pourrait résulter en une augmentation de l'intensité de fluorescence.
- 3- L'oxydation de ce composé à l'état tétracation **27⁴⁺** **(c)** est susceptible de provoquer une répulsion électrostatique entre unités TTF oxydées. Ce phénomène est de nature à induire une rotation du pivot biphenyle et donc à éloigner les unités pyrène. Ainsi, le caractère donneur des unités TTF⁴⁺ étant diminué et la distance entre fluorophores étant augmentée, une émission de type monomère devrait être observée.

4- Il est difficile de prévoir le comportement spectroscopiques de **27** à l'état (**d**), bis(cation-radical). On mentionnera dans ce cadre les récents travaux de V. Azov et Coll.¹⁷ qui montrent qu'au sein de pinces contenant deux unités tétrathioTTF, la première oxydation menant à l'état de valence mixte est facilitée et que la seconde, menant à l'état bis(radical-cation) est rendue plus difficile que l'oxydation d'un tétrathioTTF de référence. Ce constat suggère l'existence d'interactions stabilisantes au sein de ces pinces à l'état de valence mixte mais pas à l'état bis(radical-cation). L'ensemble des précédents décrits dans la littérature ne permet pas vraiment de statuer quant à l'existence de telles interactions à l'état bis(cation-radical) et donc d'anticiper l'éventuelle conformation adoptée par **27**²⁺.

En cas de succès, ce concept pourrait aisément évoluer par introduction d'un site de reconnaissance qui permettrait, à travers l'ajout d'un invité, la modulation de l'activité décrite au paragraphe précédent. Nous intéressent particulièrement à la reconnaissance d'anions, l'analogue diamide **28** du diester **27** serait un composé qui permettrait éventuellement ce type de reconnaissance tout en limitant l'effort synthétique car cette espèce pourrait être préparée à partir d'un précurseur diacide utilisé également pour la synthèse du composé **27**.

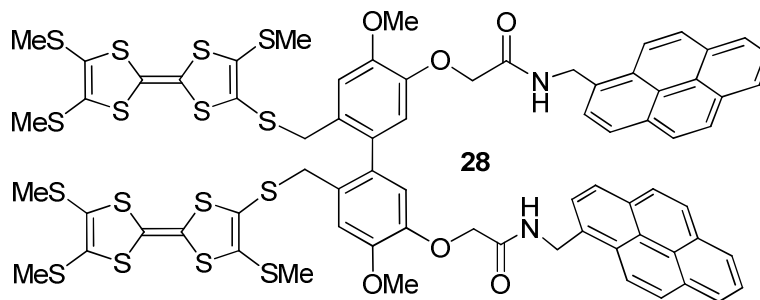


Schéma 75 : Structure du composé **28**

Comme mentionné auparavant (chapitre 2), l'émission excimère du pyrène résulte de l'association d'une unité pyrène excitée à une seconde, à l'état fondamental. En résulte une stabilisation de l'espèce excitée qui, par conséquent, émet à de plus grandes longueurs d'onde. On distingue deux types d'excimères que l'on qualifie respectivement de dynamiques et statiques. Dans le premier cas, une unité pyrène excitée s'associe après un changement conformationnel à une seconde, à l'état fondamental, dans une conformation face-à-face tandis

que dans le second cas, les deux groupements sont déjà préassociés à l'état fondamental. La longueur d'onde d'émission de ce dernier type d'excimères est plus basse que celle des excimères dynamiques, ce qui est généralement attribué à un recouvrement seulement partiel des deux groupements aromatiques. Ce type d'émission a par exemple été observé dans un complexe d'ion fluorure et de diamide **M53**.¹⁸

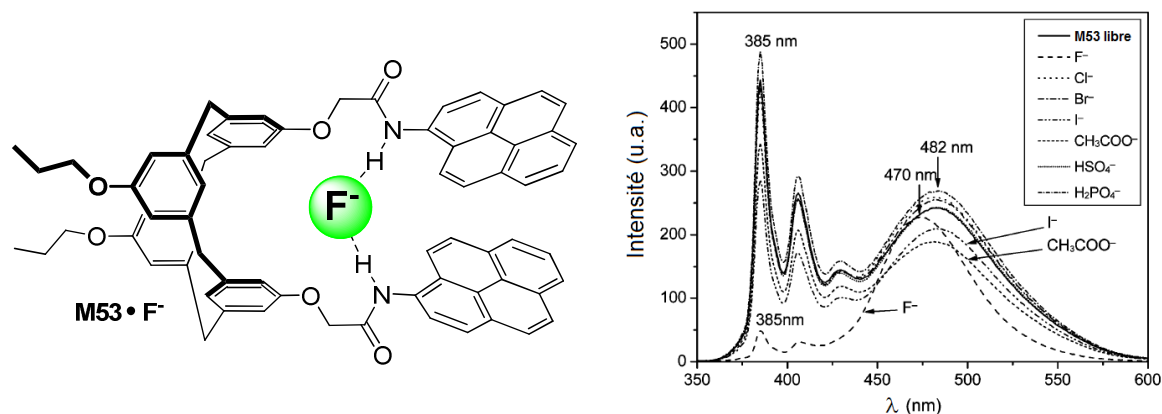


Schéma 76 : Structure du complexe **M53·F⁻** et spectres d'émission de cette espèce en présence de divers anions

L'analogie structurale entre ce composé et le biphenyle **28** suggère la possibilité de contrôler l'émission de ce dernier (monomère, excimère dynamique ou excimère statique) à travers des signaux d'entrée (« input ») de nature redox ou complexation.

Le Schéma 77 montre comment la présence d'un anion pourrait moduler l'activité optique du composé **28**. Le cas de l'espèce bis(radical-cation) n'est pas mentionné dans ce schéma étant donné l'incertitude le concernant (cf. composé **27**).

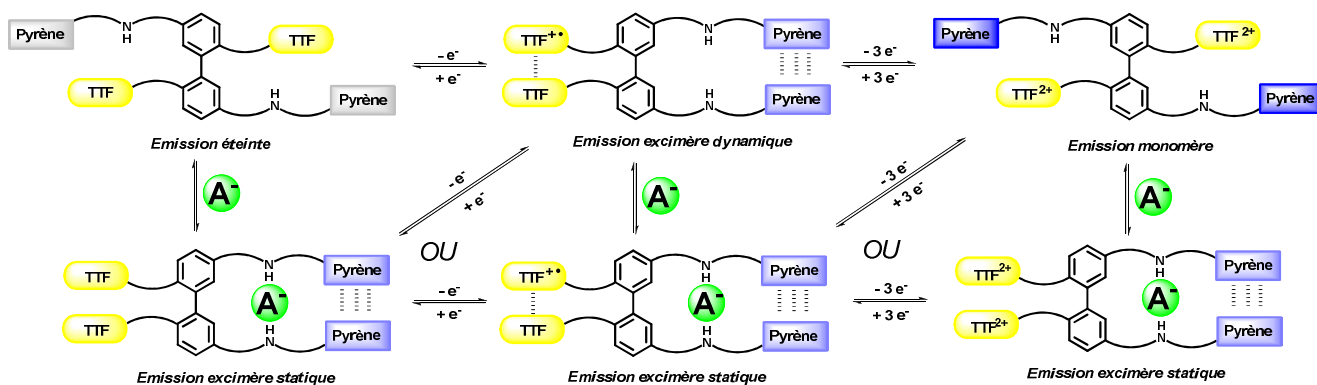


Schéma 77

Sans anion, les états anticipés pour **28** sont identiques à ceux du composé **27**. Les cas des complexes **28·A⁻** et **28⁴⁺·A⁻** méritent quant à eux un commentaire supplémentaire.

Dans le premier cas, le retour de l'émission serait dû à une rigidification du composé **28** qui limiterait les transferts d'électron photo-induits du TTF vers les fluorophores en maintenant une distance importante entre ces groupements. Ce type de rigidification a déjà permis le retour de l'émission de fluorescence au sein d'une triade associant deux unités TTF à une plateforme anthracène.¹⁹

Dans le second cas, deux types d'interaction s'affronteraient à savoir les répulsions électrostatiques entre unités TTF²⁺ entraînant une rotation autour de l'axe C₂ du biphenyle, et la complexation de l'anion par les fonctions amide du composé **28**. Selon leurs forces respectives, une émission de type monomère ou excimère statique pourrait être observée.

c) Dérivés de coumarine : pour un contrôle photochimique et redox de la conformation

Les dérivés de coumarine sont des fluorophores bien connus pour leur photodimérisation réversible.²⁰ En particulier, les dérivés de 7-hydroxycoumarine sont connus pour photodimériser lorsqu'ils sont irradiés à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Les dimères ainsi formés peuvent ensuite être clivés par irradiation à 254 nm.

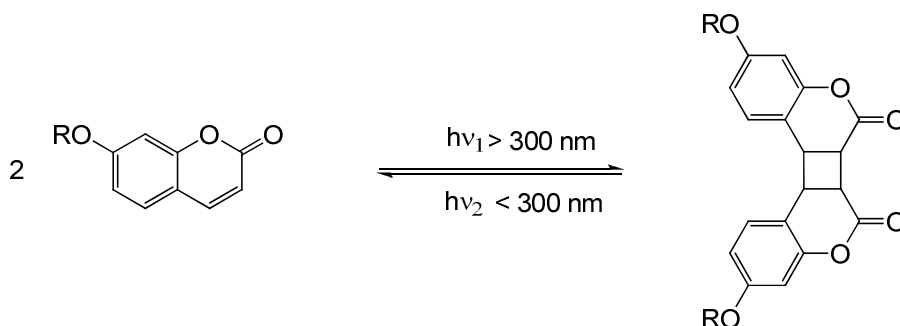
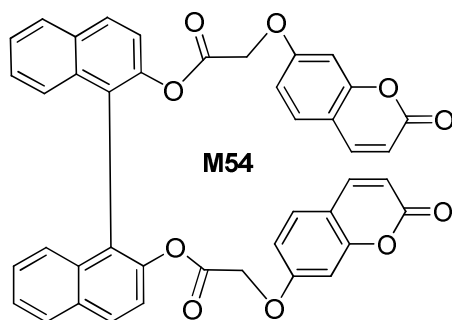


Schéma 78

De plus, des travaux antérieurs ont montré que la dimérisation intramoléculaire de deux unités coumarine associées au pivot binaphtyle (composé **M54**) provoquait une augmentation de l'angle dièdre entre les deux sous-unités naphthyle.²¹



Ce processus de dimérisation constitue un moyen de contrôler l'angle de rotation autour de l'axe C_2 , et donc une opportunité d'assurer un contrôle des interactions entre groupements situés sur la périphérie de la plate-forme.

Nous nous proposons donc de synthétiser le composé **29**, pour lequel le processus de dimérisation pourrait permettre de contrôler la distance entre unités électroactives TTF, et d'accéder ainsi à une lecture du changement conformationnel induit, par voltammétrie cyclique par exemple.

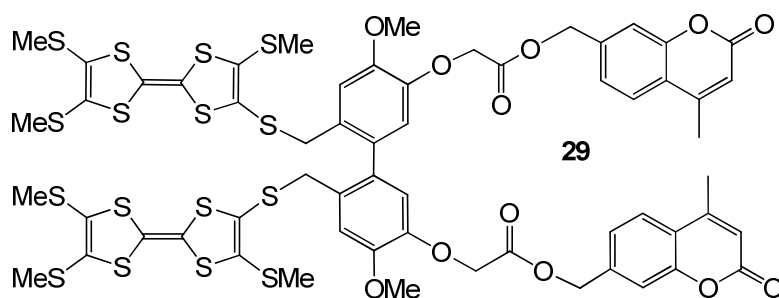


Schéma 79

2. En série calixarène

Des travaux antérieurs réalisés au sein du groupe SOMaF ont montré que la présence d'un cation dans la couronne basse d'un dérivé *p-tert*-butylcalix[4]arène pouvait permettre l'éloignement de groupements électroactifs greffés sur l'édifice avec le composé **M34**. Dans le cas de ce composé, la lecture de ce phénomène peut se faire à travers *i*) l'affinement du premier processus d'oxydation des unités TTF en voltammétrie cyclique et *ii*) la disparition à l'état oxydé des bandes d'absorption caractéristiques des dimères $(TTF_2)^{•+}$ et $(TTF^{•+})_2$ lors d'ajouts de quantités croissantes de perchlorate de sodium (Figure 74).

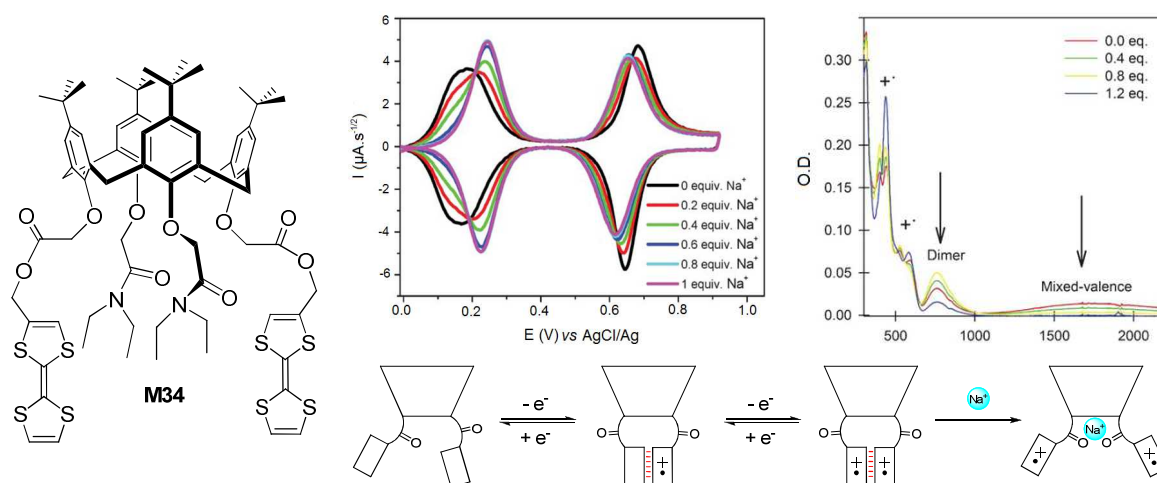


Figure 74

Sur cette base, nous proposons dans cette partie la préparation d'associations TTF-fluorophore où l'émission de ce dernier serait modulable par éloignement / rapprochement des groupements électroactifs, ou par oxydation des unités TTF (cf. paragraphe I.3). Ce concept est illustré en Schéma 80 dans le cas d'une tétrade associant deux unités TTF et deux groupements fluorophores.

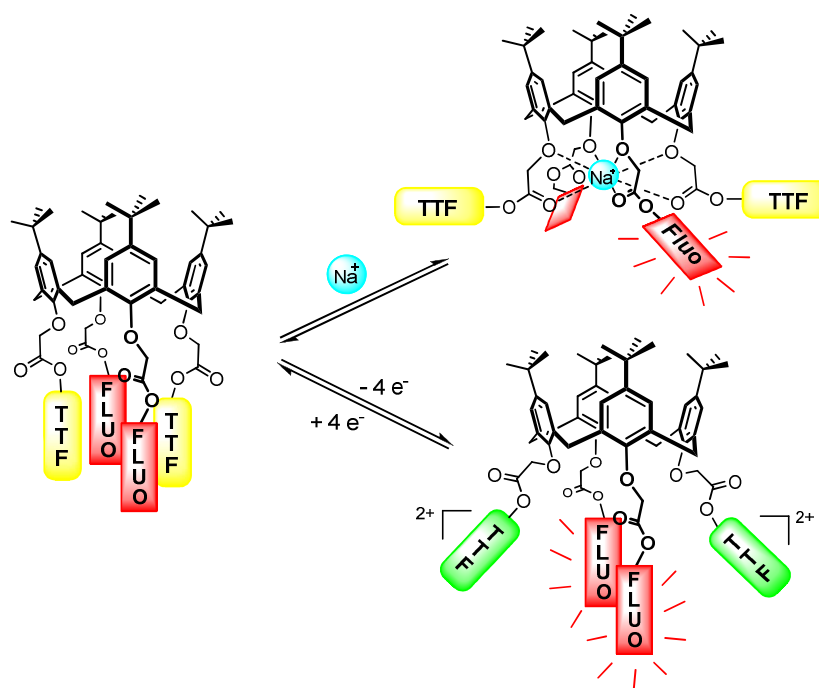


Schéma 80

A l'état neutre et sans présence de cation rigidifiant l'édifice, le transfert d'électron photo-induit du TTF vers le fluorophore provoque une extinction de l'émission.

Par ajout de sodium, les groupements électroactifs sont éloignés et la molécule adopte une conformation plus rigide. On peut donc s'attendre à un transfert d'électron photo-induit plus difficile et donc à un retour (au moins partiel) de l'émission.

Par oxydation (chimique ou électrochimique), le caractère donneur du TTF serait amoindri ce qui limiterait également le transfert d'électron photo-induit et permettrait de nouveau une relaxation radiative du composé. Naturellement, la stabilité des espèces oxydées cation-radical et dication permettrait un retour à l'état neutre non fluorescent par réduction.

On pourra également envisager d'associer ces deux phénomènes pour maximiser le retour de l'émission.

Dans ce contexte, nous proposons la synthèse de quatre molécules-cibles dont les structures sont présentées ci-après.

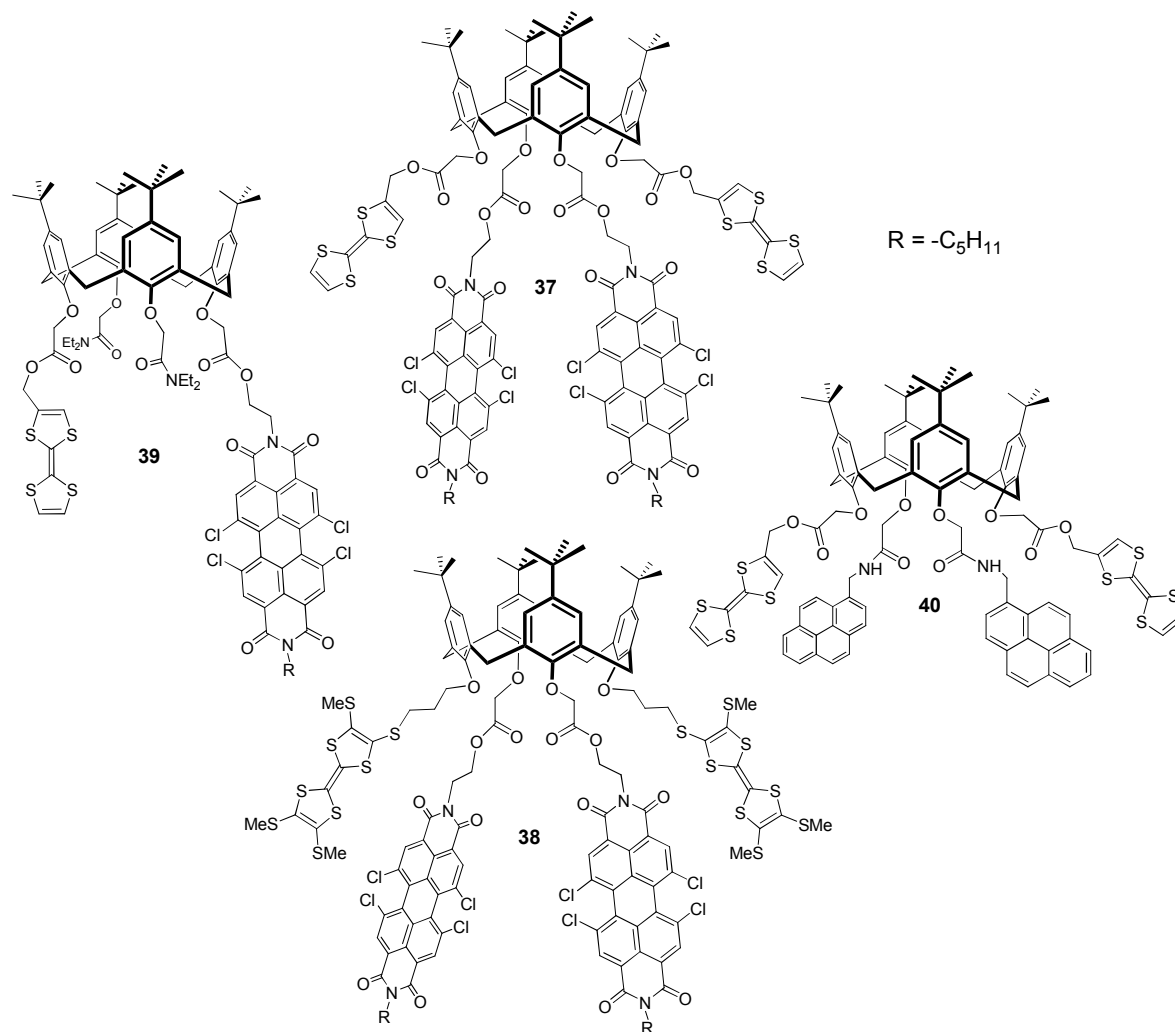


Schéma 81 : Structures-cibles en série calixarène

Ces espèces associent deux ou quatre unités redox greffées au squelette calixarène. Le composé **37** est une molécule-modèle contenant deux unités TTF et deux fluorophores accepteurs de type pérylène diimide (PDI) alternés ; quatre fonctions ester relient ces unités au motif calixarène. Grâce à ses quatre fonctions carbonyle, le composé **37** détient un site de complexation idéal pour la reconnaissance d'un ion métallique comme le sodium. La molécule **39** est elle-aussi dotée d'un tel site de complexation et diffère de **37** par la position relative des unités électroactives. Dans ce cas, les motifs TTF et PDI sont en positions 1,3-distales. On peut donc penser que la distance séparant TTF et fluorophore sera plus importante dans ce cas lorsqu'un cation sera complexé ce qui devrait avoir un impact positif sur le retour de l'émission. Nous avons également souhaité préparer un analogue **38** du composé **37**, a priori plus simple d'accès. Enfin, le diamide **40** permettrait : *i*) l'utilisation d'un nouveau stimulus, par complexation d'un anion, mais aussi *ii*) une meilleure compréhension des changements conformationnels grâce à l'émission modulable (monomère / excimère) de l'unité pyrène.

III. Synthèses et études préliminaires

1. En série biphényle

a) Synthèse du précurseur biphényle 33

Ce travail a été réalisé lors d'un séjour dans le laboratoire du Dr G. Delogu, à Sassari. La synthèse de ce composé met tout d'abord en jeu une réaction de substitution nucléophile entre le bromoacétate de méthyle et le 2-méthoxy-4-méthylphénol. Cette réaction a tout d'abord été réalisée selon des conditions décrites dans la littérature (Schéma 82).¹³ Le chauffage d'un mélange équimolaire de 2-méthoxy-4-méthylphénol, de carbonate de potassium et de bromoacétate de méthyle dans l'acétone pendant quatre heures, a permis d'isoler le composé **31** avec un rendement de 80 %.¹³ A partir de cette méthode, les modifications suivantes ont été testées.

La première consiste à agiter un mélange de composé phénolique, de carbonate de potassium (0.1 équiv.), de bromure de tétrabutylammonium (0.02 équiv.) et de bromoacétate de méthyle (1 équiv.) pendant 15 minutes à température ambiante dans le tétrahydrofurane. Ces conditions n'ont pas permis l'obtention de l'espèce désirée et ce, même après 48 heures d'agitation. Une amélioration a cependant pu être apportée en portant la quantité de base à un équivalent. Dans ces conditions, le composé **31** est obtenu avec un rendement de 69%.

La seconde méthode mise en œuvre utilise une activation de type micro-ondes et un catalyseur de transfert de phase (PEG 600) dans des conditions voisines de celles précédemment décrites. L'intérêt majeur de cette méthode est sa rapidité puisque le composé désiré est produit avec un rendement de 52 % après 4 minutes d'irradiation. Au final, les quantités obtenues après ces trois réactions ont permis la synthèse des composés-cibles.

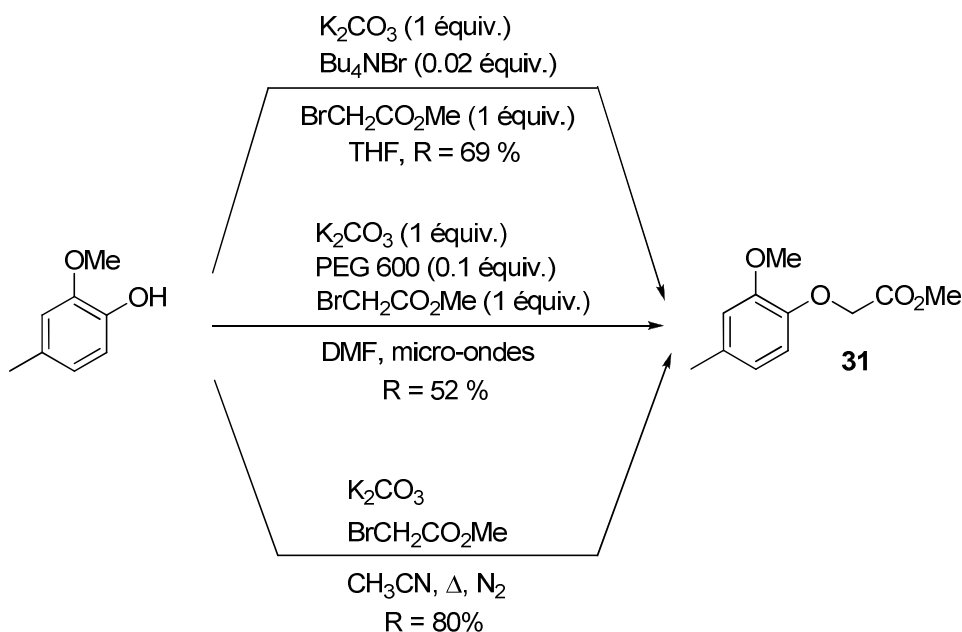


Schéma 82

Un couplage du composé **31** sur lui-même en présence de chlorure de molybdène (V) permet par la suite l'obtention du biphenyle **32**, régiosélectivement, avec un rendement de 70 %. L'étape suivante correspond à une réaction de bromation radicalaire dont l'initiation est réalisée de façon photochimique (Lumière blanche - P = 200 W).²² Cette réaction est remarquable car elle permet la monobromation de chaque groupement benzylique de façon sélective. Du fait de sa faible stabilité (en particulier sur silice), le composé **33** est utilisé à l'état brut.

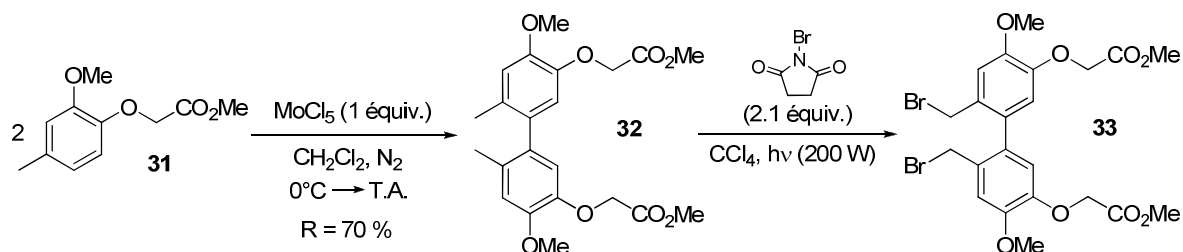
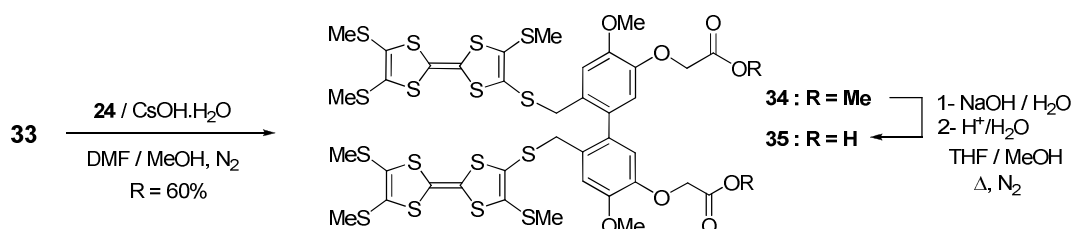


Schéma 83

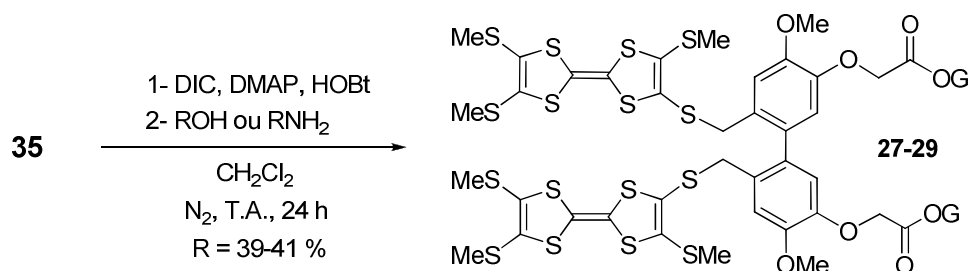
b) Association des unités TTF au pivot biphényle : préparation du précurseur central **35**

L'accroche des unités TTF peut ensuite être effectuée en générant le thiolate **T** (préparé préalablement à partir de **24**) en présence du composé dibromé **33**. Cette substitution nucléophile permet l'obtention du diester **34** avec un rendement de 60%. Les fonctions ester sont ensuite converties quantitativement en acide carboxylique par saponification-hydrolyse.



c) Obtention des dérivés biphényles-cibles

A partir du diacide **35**, on peut envisager l'obtention des composés-cibles à travers une réaction classiquement utilisée en synthèse peptidique. Celle-ci est menée dans des conditions douces en présence de diisopropylcarbodiimide (DIC), de diméthylaminopyridine (DMAP) et d'hydroxybenzotriazole (HOBT) et d'un nucléophile type alcool ou amine.

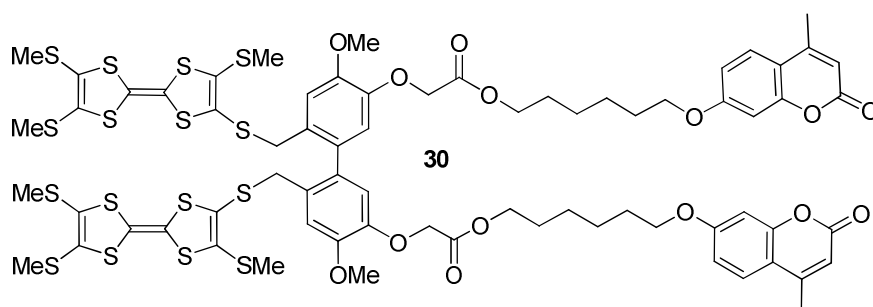


Cette étape permet finalement l'obtention des molécules-cibles **27-29** avec un rendement voisin de 40 %.

	27	28	29
G			
Rendement	41 %	39 %	39 %

Tableau 5

Le composé **30**, analogue de **29** et muni d'un espaceur hexyle entre pivot biphenyle et coumarine, a été synthétisé dans des conditions similaires avec un rendement de 40 %. La comparaison des résultats obtenus pour **29** et **30** permettra lors des études photochimiques d'observer l'influence de la distance entre coumarines et biphenyle sur le processus de photodimérisation et le comportement électrochimique des espèces dimérisées ou non.



d) *Caractérisations préliminaires*

- *Comportement dynamique par RMN-¹H*

Comme précédemment mentionné, une caractéristique des biphenyles réside dans leurs propriétés dynamiques, associées à la rotation autour de la liaison C-C qui connecte les deux phényles. Cette rotation résulte en un échange conformationnel, qui dans les cas favorables, peut-être suivi par RMN. A cet égard, les protons benzyliques en positions 2,2' des systèmes précédents peuvent être utilisés comme indicateurs du comportement dynamique de l'édifice. S'il est suffisamment lent à l'échelle de temps de la RMN, l'échange conformationnel doit en effet résulter en une discrimination des deux protons benzyliques (H_1 et H_2), qui deviennent inéquivalents et apparaissent sous forme d'un système AB ; au contraire, un échange rapide, conduit à des résonances équivalentes pour ces protons (singulet).

De fait, l'ensemble des systèmes 2,2'-disubstitués par des unités TTF (**26-30**) présentent un système AB pour les protons benzyliques ($ArCH_2STTF$) ; les deux doublets présentent invariablement une constante de couplage d'environ 12.8 Hz. Ce comportement résulte comme attendu de la contrainte conformationnelle générée par la substitution en -2,2' (par comparaison au cas de la molécule modèle initiale **25** disubstituée en -3,3' par des unités TTF, pour laquelle un singulet est observé pour les protons benzyliques). On peut en outre observer, à $T = 298K$, l'écart entre les déplacements chimiques des deux doublets du système AB. Tous ces composés ne diffèrent que par la nature du substituant en position 5,5', auquel peut donc être corrélé cet écart, qui reflète la dynamique du processus d'échange conformationnel.

On peut noter sur cette base, que tous les composés substitués en 5,5' se démarquent nettement du composé **26** (R = H). Ils présentent en effet des $\Delta(\delta)$ sensiblement plus élevés que pour **26**, traduisant ainsi l'effet de la substitution sur les positions 5,5', qui contribue donc significativement au ralentissement du processus d'échange conformationnel à cette température. Ce résultat n'était pas prévisible si l'on considère l'absence de système AB pour le composé **25** uniquement substitué sur ces deux positions. Inversement, les dérivés **27-30** ne présentent pas de différence significative de la valeur de $\Delta(\delta)$, signifiant des barrières d'interconversion comparables.

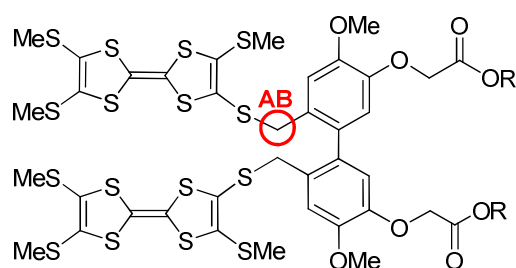


Schéma 86 : Structure générale des composés **26-30**, **34** et **35**

Composés	26	27	28*	29	30
$\Delta \delta$ (système AB)	0.10	0.23	0.23	0.20	0.20

Tableau 6 : Différences de déplacements chimiques des protons du système AB dans différents composés (* DMSO- D_6)

- *Composé 27*

Afin de tester la communication entre unités TTF au sein du composé **27**, une étude électrochimique de ce composé a été réalisée par voltammétrie cyclique. Les potentiels indiqués dans ce paragraphe seront donnés par rapport au couple Fc^+/Fc . Le voltampérogramme cyclique de **27** présente en dessous de 0.5 V deux processus d'oxydation parfaitement réversibles situés à -0.01 et 0.33 V. On peut noter que ces potentiels s'avèrent inférieurs à ceux présentés par le dérivé biphenyle modèle **26**, 2,2'-disubstitué par deux unités TTF (0.07 et 0.39 V vs Fc^+/Fc). Cette différence est attribuée aux effets électroniques donneur provoqués par les quatre substituants éther de la plate-forme biphenyle **27**. Ces processus d'oxydation sont respectivement associés à la formation des espèces bis(radical-cation) et tétracation par oxydation des deux unités TTF. Le premier processus d'oxydation est élargi par rapport au second ce qui montre qu'une certaine interaction existe entre unités TTF à l'état cation-radical. Néanmoins,

l'élargissement observé est plus faible que dans le cas du composé **26** modèle ($E_{\text{ox}}^1 - E_{\text{red}}^1 = 112$ mV) ce qui souligne la plus faible interaction entre unités TTF au sein du composé **27**. Ceci résulte probablement de l'encombrement stérique dû aux restes pyrènes dans **27**, qui limitent les possibilités d'interactions entre unités TTF ; l'observation d'une vague plus large dans le cas du précurseur **34**, non substitué par des pyrènes, semble confirmer cette hypothèse.

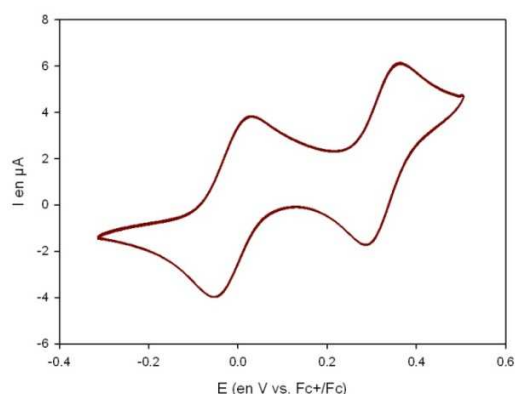


Figure 75 : Voltampérogramme cyclique du composé **27** ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) – Solvant : CH_2Cl_2
 Bu_4NPF_6 (0.1 mol.L^{-1}) – $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ - Vingt balayages successifs sont superposés.

Le composé **27** a également été caractérisé par spectroscopies d'absorption et d'émission. Le spectre d'absorption UV-Visible, présenté en Figure 76, montre que l'absorption de cette espèce est proche de la somme des absorptions des sous-unités qui la composent. Les unités TTF sont responsables des propriétés absorbantes supplémentaires du composé **27** dans le domaine du visible. Le spectre d'émission (Figure 77) met quant à lui en évidence l'efficacité de l'extinction de fluorescence des motifs pyrène par transfert d'électron photo-induit.

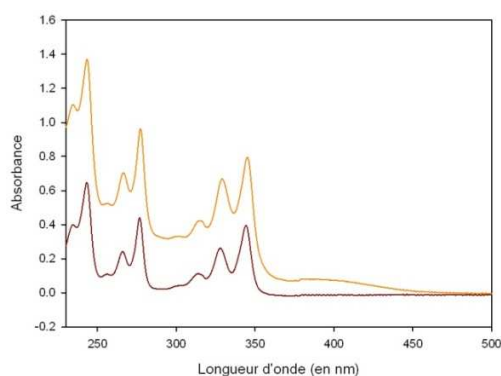


Figure 76 : Absorption UV-Visible du
 1-hydroxyméthyl-pyrène (en rouge) et du composé **27**
 (en orange). ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$)

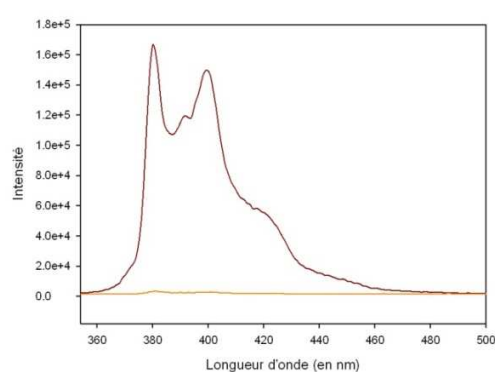


Figure 77 : Spectres d'émission du 1-hydroxyméthyl-
 pyrène (en rouge) et du composé **27** (en orange).
 ($\lambda_{\text{exc}} = 344 \text{ nm} - 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Souhaitant étudier l'émission du composé **27** en fonction de son état redox, des expériences d'oxydation chimique couplées à la spectroscopie de fluorescence ont été réalisées. Lors de ces études, deux agents oxydants différents ont été utilisés : l'hexafluoroantimonate de nitrosonium NOSbF_6 et le perchlorate de fer (III) hydrate. A ce jour, aucune des tentatives d'oxydation par l'ion nitrosonium n'a permis d'atteindre sélectivement le tétracation de **27** (Solvant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN} = 2/1$). Nous avons donc limité l'étude à une oxydation au niveau du premier processus redox. Comme attendu, l'oxydation partielle des unités TTF à leur premier état oxydé ne permet pas un retour total de l'émission des pyrènes, ce qui est conforme à l'étude faite sur une autre association TTF-pyrène.²³ Ainsi, l'ajout de 0.5 équivalent de perchlorate de fer (III) au composé **27** ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ – THF), nécessaire pour l'oxydation en cation-radical, s'accompagne d'une augmentation du signal en émission (Figure 78).

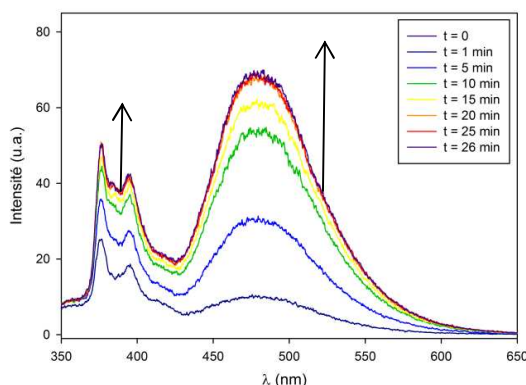


Figure 78 : Evolution du spectre d'émission de **27** ($10^{-5} \text{ M} - \text{THF}$) en présence de Fe (III) (0.5 équiv.)

Comme le montre la Figure 78, la cinétique de cette réaction redox entre composé **27** et Fe (III) est relativement lente puisque 25 minutes sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Néanmoins, cette expérience montre l'augmentation de l'émission de type excimère mais aussi, de manière inattendue, monomère. Nous avons été par la suite en mesure de montrer que l'augmentation de l'émission monomère détectée n'était pas le seul fait de l'oxydation chimique mais était aussi consécutive à une réaction de dégradation photochimique. En effet, une expérience-témoin réalisée par irradiation d'une solution de composé **27** neutre (Figure 79). Cette figure montre l'évolution du spectre d'émission lors de l'enregistrement de 30 spectres d'émission successifs et celle du spectre d'émission d'une solution irradiée continûment pendant 54 minutes. Ce constat n'est pas sans rappeler le cas du composé **1** (cf. chapitre 2) pour lequel un photoclivage des liaisons CH_2 benzylique – hétéroatome a été évoqué. Dans le cas du composé

27, la réaction photochimique observée provoque le retour de l'émission monomère ce qui suggère la libération de dérivés pyrène isolés en solution, et donc, encore une fois, la rupture des liaisons PyrèneCH₂ – Hétéroatome.

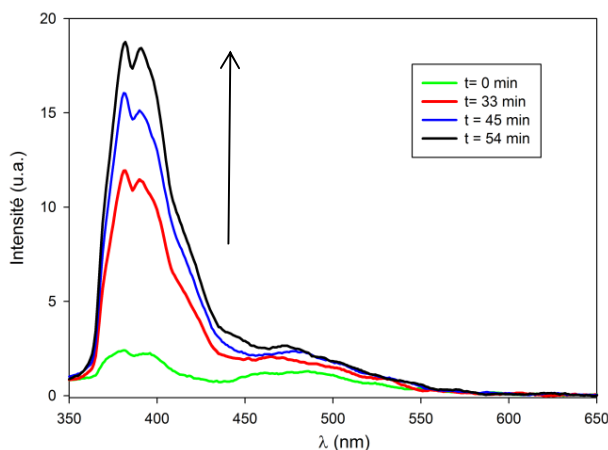


Figure 79 : Evolution du spectre d'émission du composé **27** ($10^{-5} M$ – THF) en fonction du temps d'irradiation (à droite) – $\lambda_{exc} = 340$ nm

Afin d'approcher la contribution des deux phénomènes (retour de fluorescence de type excimère suite à l'oxydation, et fluorescence monomère), nous avons soustrait, sur une plage de temps identique, la part de l'émission monomère qui était due à la réaction de photodégradation aux courbes obtenues lors de l'expérience d'oxydation chimique. La Figure 80 résultante montre l'évolution du spectre d'émission du composé **27** en présence de Fe (III) après cette soustraction, mettant clairement en évidence l'augmentation de l'excimère.

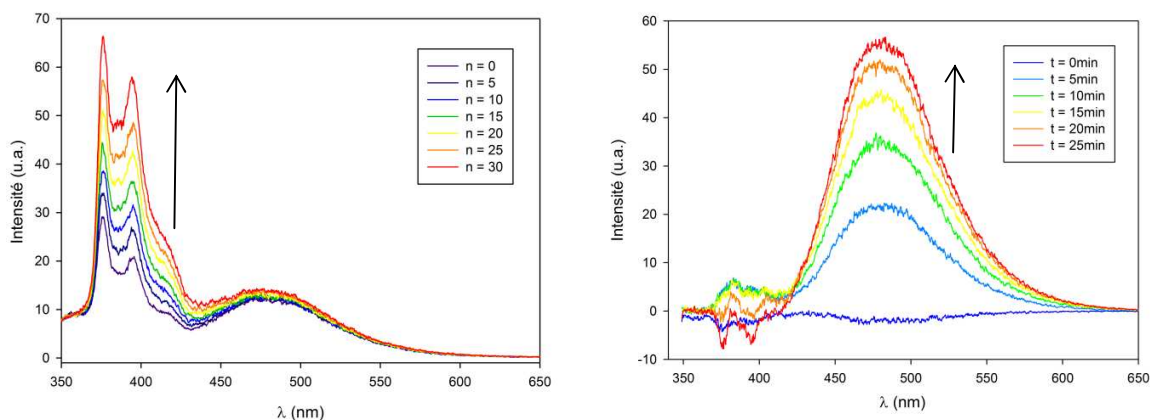


Figure 80 : Evolution du spectre d'émission du composé **27** ($10^{-5} M$ - THF) lors de l'acquisition de spectres d'émission successifs (à gauche) et évolution du spectre d'émission du composé **27** ($10^{-5} M$ – THF) après soustraction du signal dû à la réaction photochimique

Au bilan, l'oxydation chimique du composé **27** par 0.5 équivalent d'agent oxydant conduit au retour partiel de l'émission excimère comme nous l'avions anticipé (Schéma 74 – état b). La validation du concept présenté auparavant (Schéma 74) autour de cette molécule doit maintenant passer par la recherche de nouvelles conditions d'oxydation qui permettront d'atteindre l'état tétracation. Le perchlorate de fer (III) n'a en effet pas un potentiel d'oxydation suffisamment élevé pour assurer l'oxydation du composé **27** à l'état tétracation. Une alternative envisagée est la réalisation d'une expérience de fluorimétrie couplée à l'électrochimie.

- Composé **30**

L'irradiation du composé **30** à des longueurs d'onde permettant la photodimérisation de systèmes bis(coumarine) est de nature à moduler l'interaction entre unités TTF à travers le relai biphenyle. Le système **30** étant structuralement proche de l'espèce **M54**, l'expérience de photodimérisation a été réalisée dans les conditions décrites par Birau et Coll.²¹ Le suivi de cette expérience a été réalisé par RMN ¹H. Après une heure d'irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, aucune évolution significative du spectre RMN n'a été observée alors qu'en seulement dix minutes la photodimérisation est achevée dans le cas du composé **M54**. La présence de l'espaceur hexyle entre unités coumarine et biphenyle n'est pas responsable de ce phénomène car d'autres expériences menées dans un projet parallèle à Angers, ont montré que des molécules ne contenant qu'une seule unité coumarine photodimérisaient de façon intermoléculaire dans la gamme de concentrations utilisée. Il semble donc que la photodimérisation soit inhibée par la présence des groupements donneurs TTF.

En effet, la photocyclisation des unités coumarine peut être envisagée comme un processus de relaxation au même titre qu'une émission de fluorescence permet le retour à l'état fondamental d'un système excité. Dans le cas du composé **30**, ce chemin de relaxation peut être perturbé par la présence des groupements donneurs d'électrons TTF qui ont une tendance naturelle à céder un électron aux fluorophores excités auxquels ils sont associés. L'extinction de fluorescence observée pour le composé **30** suggère la validité de cette hypothèse (Figure 81).

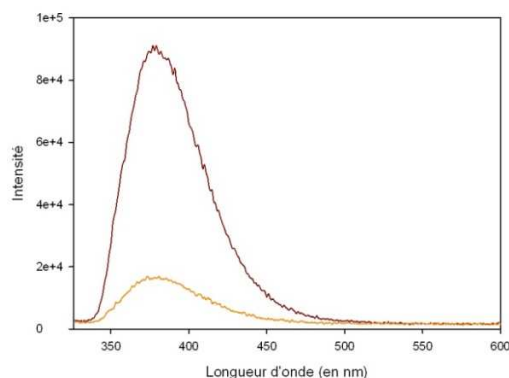


Figure 81 : Spectres d'émission du composé **30** (en jaune) et de 6-hydroxyhexyloxy coumarine (en noir)
 $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ – Solvant : CH_2Cl_2 – $\lambda_{\text{exc}} = 316 \text{ nm}$

Sur cette base, une voie que nous nous proposons d'évaluer dans le futur, s'appuie sur le contrôle de processus de photodimérisation par oxydation chimique ou électrochimique des dérivés coumarines **29** et **30** (Schéma 87). On peut en effet envisager un retour du processus de photodimérisation à l'état cation-radical, par la conjugaison de deux paramètres favorables : *i*) formation d'un dimère de valence mixte $(\text{TTF})_2^{2+}$ favorable au rapprochement des groupements coumarine, et *ii*) caractère donneur d'électron moindre du bloc TTF. Une avancée supplémentaire quant au contrôle de la réaction, serait également réalisée par une oxydation à l'état tétracation, qui devrait inhiber le processus de photodimérisation des unités coumarine, du fait des répulsions électrostatiques entre unités TTF^{2+} , et de la rotation induite autour du pivot biphenyle.

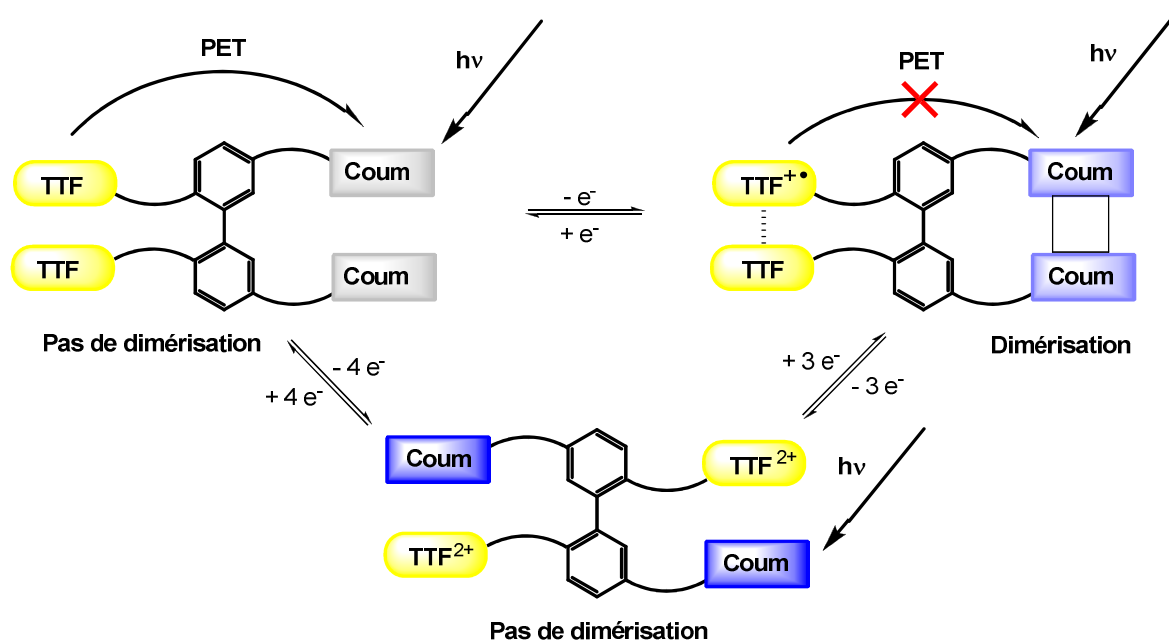


Schéma 87

2. En série calix[4]arène

a) *Composé 37*

Différentes tentatives d'obtention du composé **37** ont été réalisées au laboratoire avant ce travail de thèse. Celles-ci ont montré que la fonctionnalisation en milieu basique des unités phénol libres du calix[4]arène **M55** préalablement fonctionnalisé par des esters de dérivés TTF (R=TTFCH₂-) menait invariablement à une réaction d'hydrolyse restituant les précurseurs diacide et alcool (cf. Schéma 88).

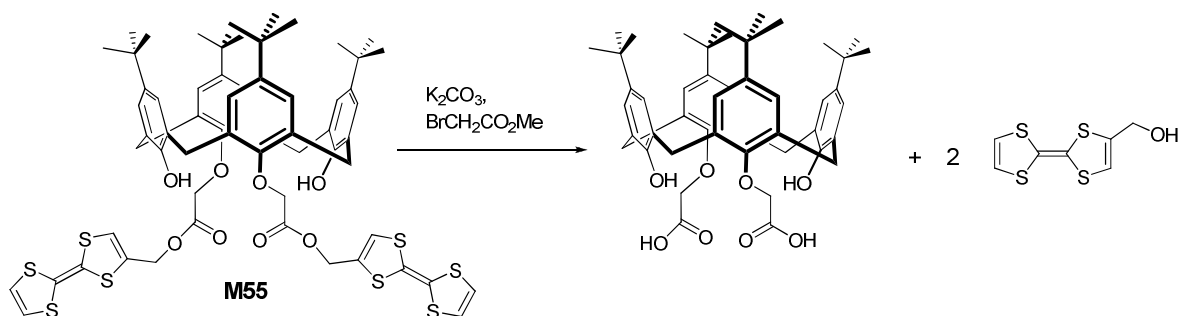


Schéma 88

C'est pourquoi un schéma rétrosynthétique alternatif, dans lequel le risque d'hydrolyse des fonctions ester est diminué, a été envisagé.

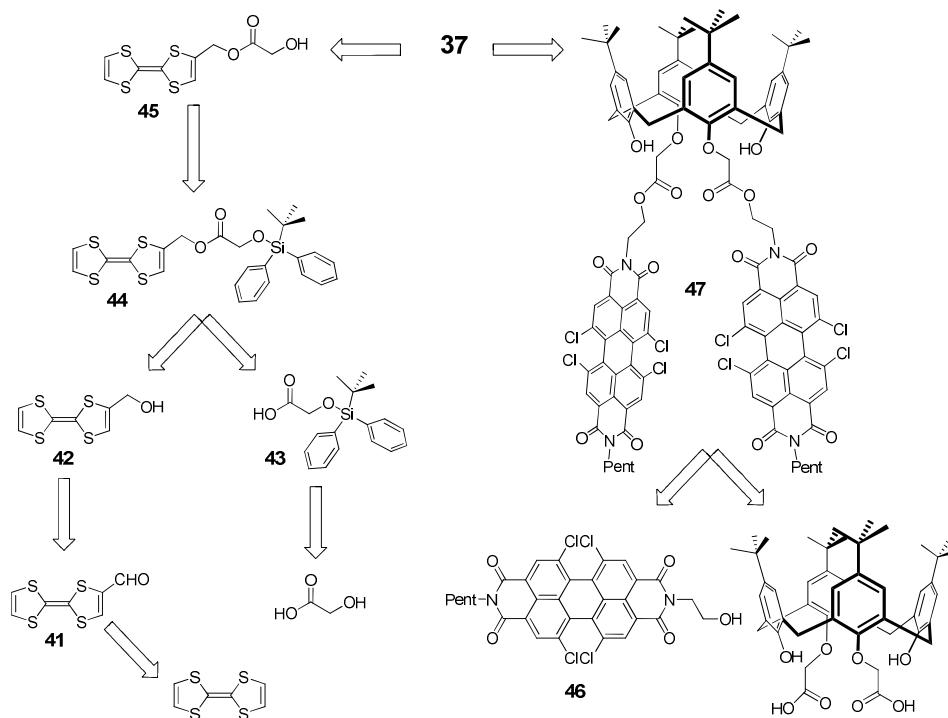


Schéma 89 : Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse du composé **37**

L'ultime étape de cette synthèse fait appel à une réaction de Mitsunobu²⁴ entre les précurseurs **45** et **47** dont les synthèses sont décrites ci-après.

α) Synthèse du précurseur **45**

La préparation du composé **45** est réalisée en cinq étapes à partir du tétrathiafulvalène. La synthèse débute par une réaction de formylation du TTF par traitements successifs à l'aide de diisopropylamidure de lithium, N-méthylformanilide (NMF) puis ajout d'acide chlorhydrique. Le 2-formylTTF **41** est obtenu avec un rendement de 92 %.

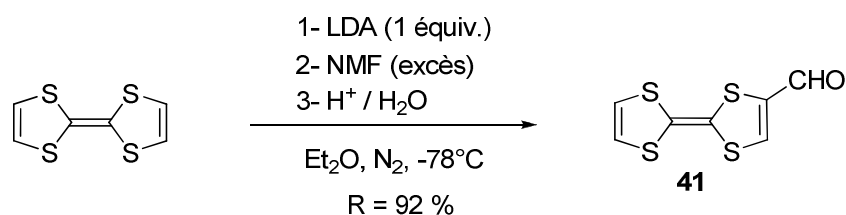


Schéma 90

Le composé **41** peut alors être réduit en alcool **42** à l'aide de borohydrure de sodium dans l'éthanol avec un rendement de 92 %. Ce composé est généralement engagé rapidement dans l'étape suivante étant donné sa relative instabilité.

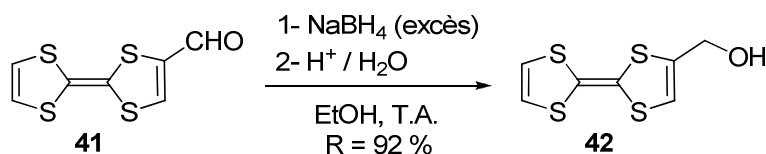


Schéma 91

Afin d'effectuer la réaction d'estérification menant au composé **44**, la protection de la fonction alcool de l'acide glycolique doit être préalablement effectuée. L'introduction du groupement protecteur est opérée grâce à une séquence protection / protection / déprotection.²⁵ L'ajout de chlorure de triméthylsilyle à une solution d'acide glycolique et de triéthylamine permet en premier lieu la formation de l'éther silylé **43'**. L'addition subséquente de chlorure de tertibutyldiphénylsilyle (TBDPS-Cl) et de triéthylamine permet de protéger la fonction alcool (**43''**). Finalement, la fonction acide carboxylique est régénérée par ajout d'acide acétique au mélange. Au cours de cette étape, trois réactions sont réalisées successivement avec un rendement global de 41 %.

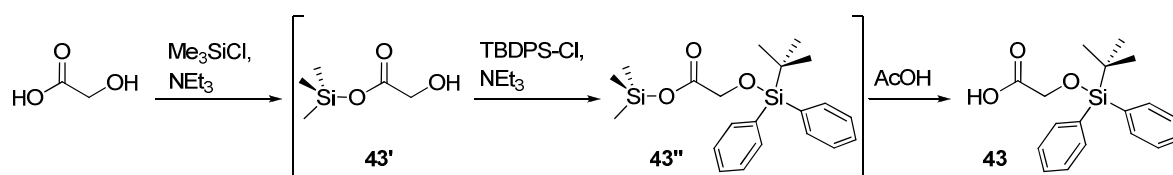


Schéma 92

L'ester **44** peut alors être obtenu à partir des composés **42** et **43**. Pour ce faire, ces composés sont mis en présence de DCC, DMAP et HOBt dans le dichlorométhane. Cette méthode permet l'obtention du composé **44** avec un rendement de 57%.

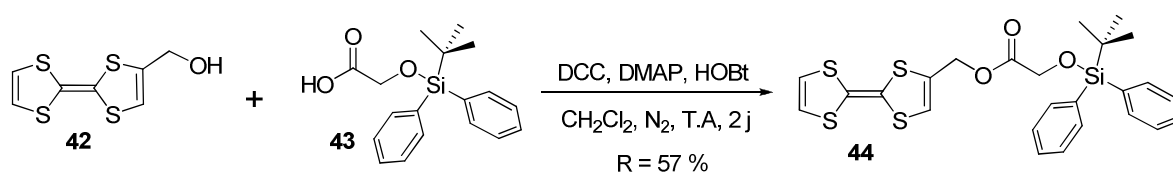


Schéma 93

L'étape suivante consiste à déprotéger la fonction alcool du composé **44**. En premier lieu, cette déprotection a été envisagée dans des conditions classiques en utilisant le fluorure de tétrabutylammonium. Cependant, dans ces conditions (schéma 94), aucune trace du produit attendu n'a été détectée ; la réaction restitue alors le dérivé **42**. Les esters d'hydroxyméthylITTF sont réputés particulièrement sensibles aux conditions basiques, c'est pourquoi il nous a semblé opportun d'utiliser un sel de fluorure protique lors de cette déprotection, afin de protonner l'alcoolate dès sa formation. Notre choix s'est porté sur le fluorure de triéthylammonium, qui a effectivement permis d'obtenir l'alcool **45** souhaité avec un rendement de 53%.

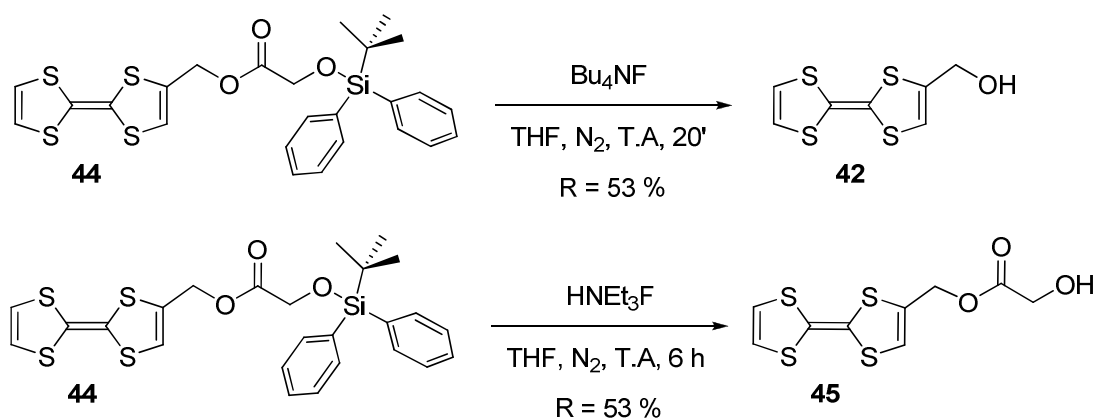


Schéma 94

β) Synthèse du précurseur **47**

Lors de ce travail, la synthèse du précurseur 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,27-bis(carboxyméthoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arène **A** (schéma 96) n'a pas été nécessaire puisqu'il avait été préparé au cours de précédents travaux de l'équipe SOMaF.

Le composé **46** a quant à lui été préparé suivant la méthode décrite par P. Hudhomme et Coll. qui consiste à chauffer au reflux du toluène un mélange équimolaire de *n*-amylamine, de 2-hydroxyéthylamine et de pérylène dianhydride tétrachloré au cœur.²⁶ Ce procédé permet l'obtention du pérylène diimide dissymétrique **46** avec un rendement de 28 %. On peut noter que cet alcool à symétrie axiale existe sous la forme d'un mélange d'énantiomères.

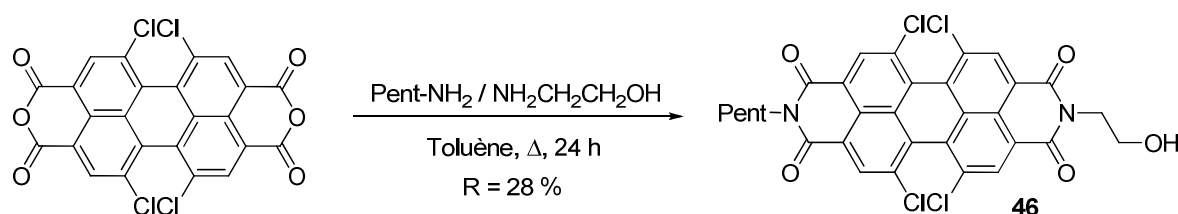


Schéma 95

Cet alcool obtenu, la réaction d'estérification entre ce composé et le diacide **A** (déjà présent au laboratoire), est réalisée en présence de DCC, de DMAP, et d'HOBt et permet l'obtention du second précurseur **47** avec un rendement de 55 %. Contenant deux unités pérylène diimide tétrachloré au cœur, ce composé existe sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères.

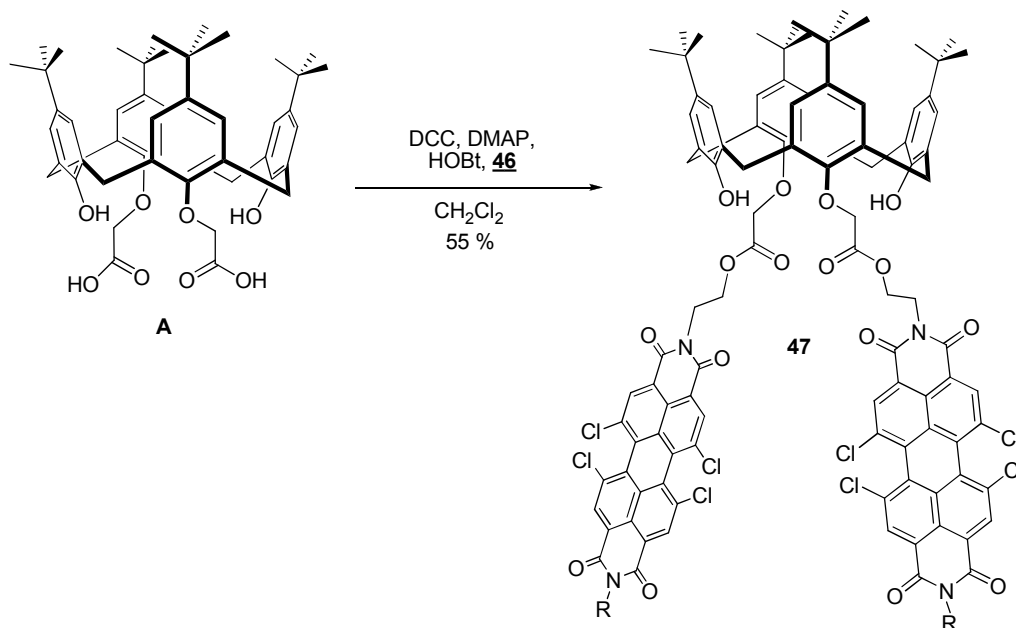


Schéma 96

γ) Etape finale

Différents précédents ont été décrits concernant la fonctionnalisation de dérivés calixarène ou thiacalixarène par réaction de Mitsunobu.^{24,27-32} Les conditions habituellement utilisées pour une telle accroche sont les suivantes :

- 1 équivalent de calixarène ; 2 équivalents ou plus d'alcool primaire ; 3 équivalents de triphénylphosphine ; 3 équivalents d'azodicarboxylate d'éthyle (DEAD) ; une quantité catalytique de triéthylamine est parfois ajoutée ; le tout est dissous dans du tétrahydrofurane ou parfois du toluène à température ambiante ou à reflux du solvant.

Cette réaction a donc été tentée dans le tétrahydrofurane, sans triéthylamine et à température ambiante dans un premier temps. Après 48 heures d'agitation, aucune évolution n'a été observée en chromatographie sur couche mince. Un contrôle en spectrométrie de masse a également été réalisé ; il ne montre la formation ni du mono-adduit ni du bis-adduit. Seuls les composés **45** et **47** et autres réactifs sont détectés et ce, même après 15 jours d'agitation. Cette expérience a également été conduite en présence de triéthylamine (6 équiv.) ce qui n'influence en rien le cours de la réaction. Une publication³³ a récemment montré l'accélération de la réaction de Mitsunobu par passage aux ultrasons dans le cas de dérivés du phénol. Ce type d'activation a également été testée mais encore une fois, sans succès. Un essai a finalement été réalisé en chauffant le milieu à 50°C ce qui a provoqué la dégradation du précurseur TTF.

b) Composé **38**

Le composé **38** se distingue de **37** par la nature des liens associant les unités TTF à la plate-forme calix[4]arène. Les fonctions esters de **37** sont remplacés dans **38** par des liens aliphatiques, chimiquement robustes, et devant en faciliter la synthèse.

Les synthèses des précurseurs **24** et **46** ont été décrites aux paragraphes II.1.a) et III.2.b), respectivement. La suite de la synthèse est réalisée comme suit.

Le *p-tert*-butylcalix[4]arène est traité par deux équivalents de 1,3-dibromopropane en présence de carbonate de potassium, pour fournir l'insertion régiosélective de deux chaînes 3-bromopropyle en positions-1,3 distale du squelette calixarène, avec un rendement de 56 %.

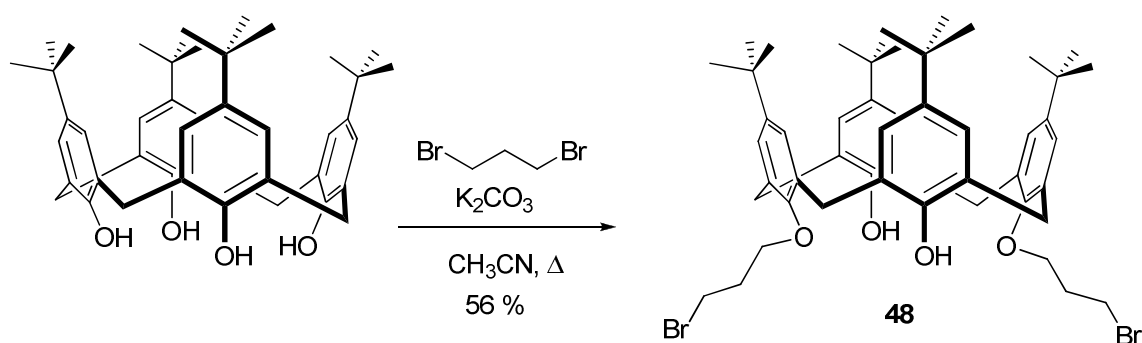


Schéma 97

L'électrophile **48** peut ensuite être engagé dans une réaction de substitution nucléophile avec le thiolate **T**, préparé préalablement par traitement de composé **24** avec de l'hydroxyde de césium monohydrate. Le composé **49** est obtenu avec un rendement de 70%.

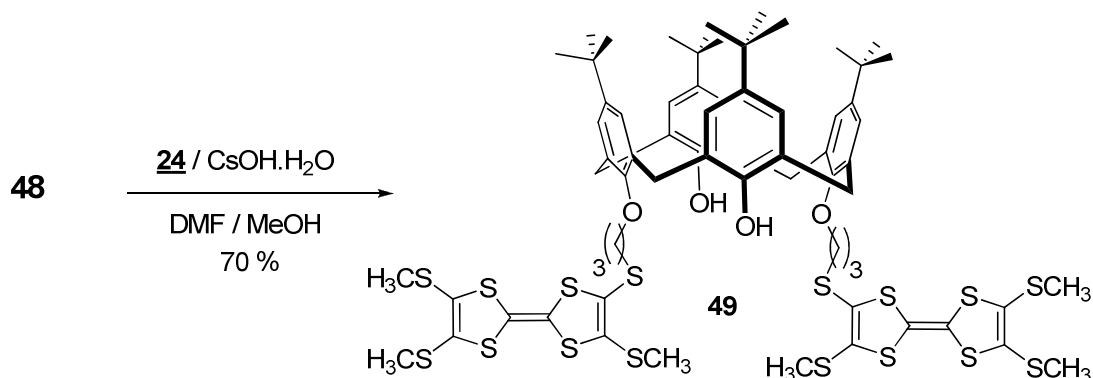


Schéma 98

Des monocristaux de **49** ont été obtenus par évaporation lente de dichlorométhane et ont permis la résolution de la structure cristalline de ce composé qui cristallise dans un système triclinique P-1. Les groupements calixarène et TTF sont empilés de façon ségréguée et aucun contact inter ou intramoléculaire entre unités TTF n'existe à l'état solide, ce qui est probablement lié à l'important volume du motif *p-tert*-butylcalix[4]arène.

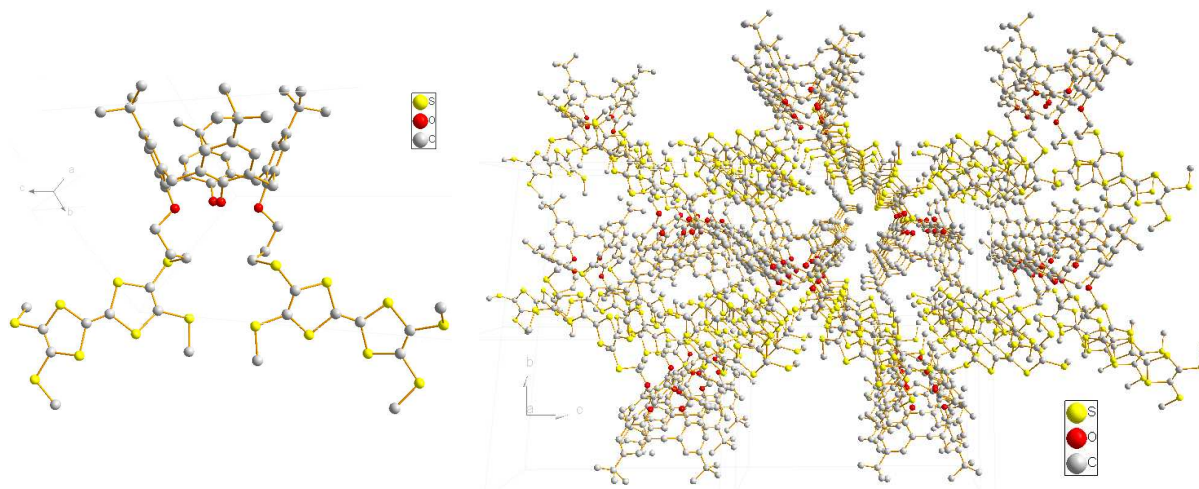
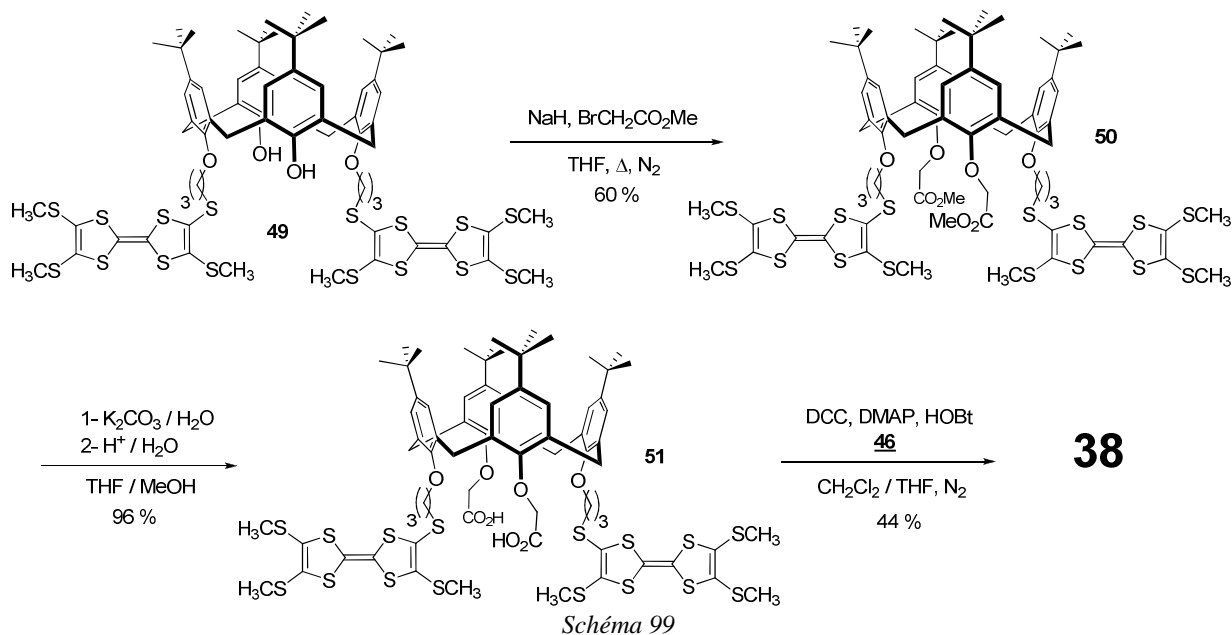


Figure 82 : Structure cristalline du composé **49** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté)

L'insertion de deux fonctions ester a ensuite pu être réalisée par réaction du composé **49** sur le bromoacétate de méthyle en présence d'hydrure de sodium. Ces conditions permettent l'obtention du composé **50** avec un rendement de 60 %. Ce diester est alors engagé dans une réaction de saponification qui, après retour en milieu acide, donne accès au diacide **51** avec un rendement de 96 %. Finalement, la réaction d'estérification entre ce diacide et le PDI **46** est effectuée en présence de DCC, DMAP et HOBT ce qui permet l'obtention de la molécule-cible **38** avec un rendement de 44 %.



c) *Composé 39*

La synthèse du composé **39** où TTF et PDI sont en positions opposées sur le motif calixarène a été envisagée selon le schéma rétrosynthétique suivant :

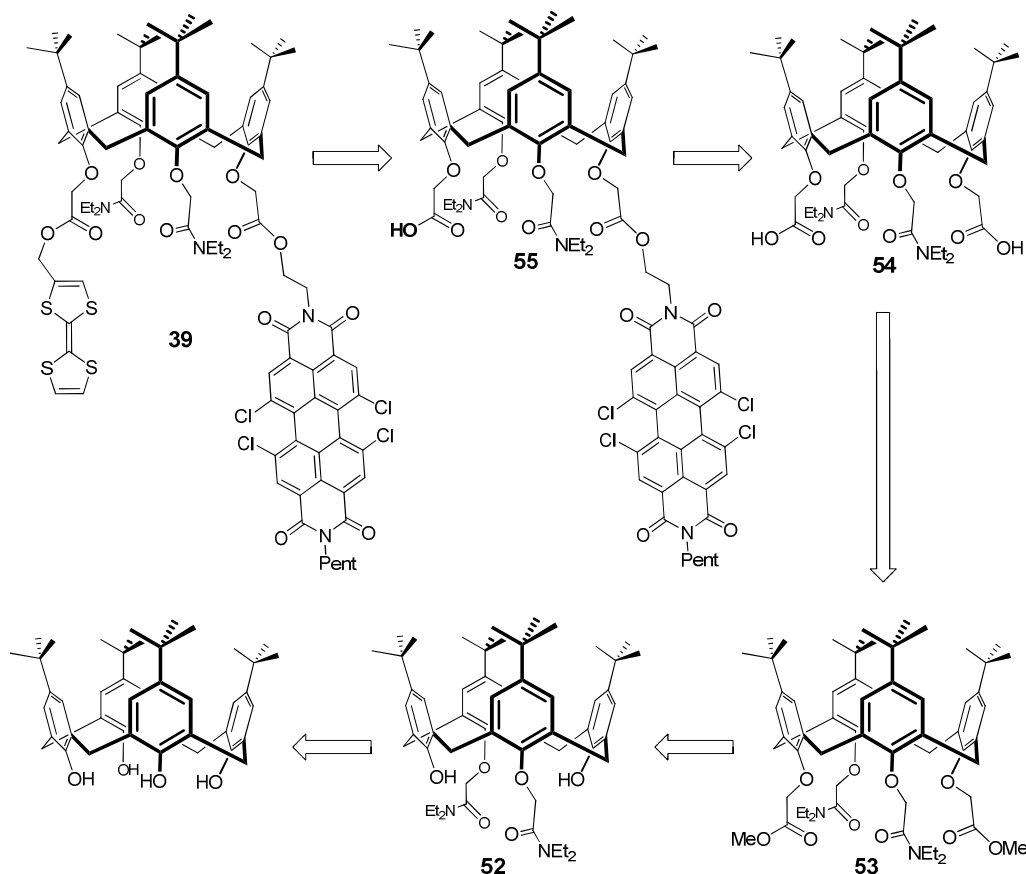


Schéma 100 : Rétrosynthèse envisagée du composé **39**

Ce schéma rétrosynthétique fait intervenir le précurseur diacide **54** dont la synthèse a déjà été décrite par F. Arnaud-Neu et Coll.³⁴ La préparation du monoacide **55** permettrait finalement par réaction d'estérification avec l'hydroxyméthylTTF l'obtention du composé **39**. Nous avons choisi d'insérer l'ester de TTF en dernier lieu plutôt que l'unité PDI, étant donné la fragilité décelée pour le premier cité dans d'autres systèmes (cf. Schéma 88).

La synthèse du précurseur **54** est réalisée en trois étapes (Schémas 101 et 102). La première consiste à fonctionnaliser le calixarène par substitution nucléophile avec le N,N-diéthyl-2-chloroacétamide en milieu basique et en présence d'iodure de sodium. On isole ainsi le composé **52** avec un rendement de 74 %. Les deux groupements phénoxy libres de **52** sont alors fonctionnalisés en présence de bromoacétate de méthyle et de carbonate de sodium.

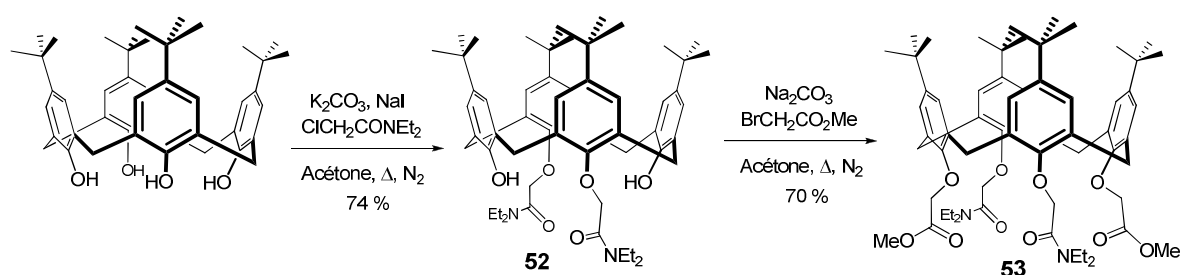


Schéma 101

Le composé **53**, isolé avec un rendement de 70 %, est ensuite engagé dans une réaction de saponification menant au précurseur diacide souhaité **54** avec un rendement de 90 %.

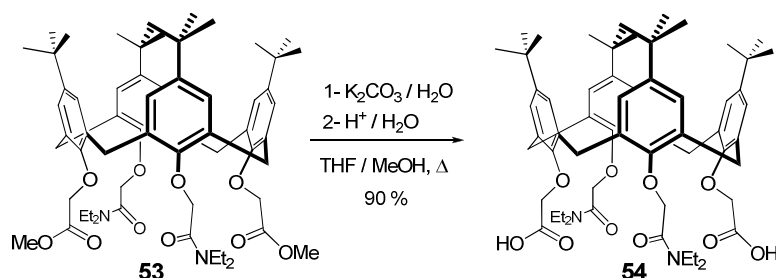


Schéma 102

La monoestérification de ce diacide a été tentée en présence de quantité équimolaire de DIC, DMAP, HOBT et PDI **46**. Une évolution de la composition du mélange réactionnel est observée en chromatographie sur couche mince. Le nombre important de produits formés au cours de la réaction et leur forte polarité ont cependant empêché la purification du monoester **55** par chromatographie sur gel de silice ou recristallisation.

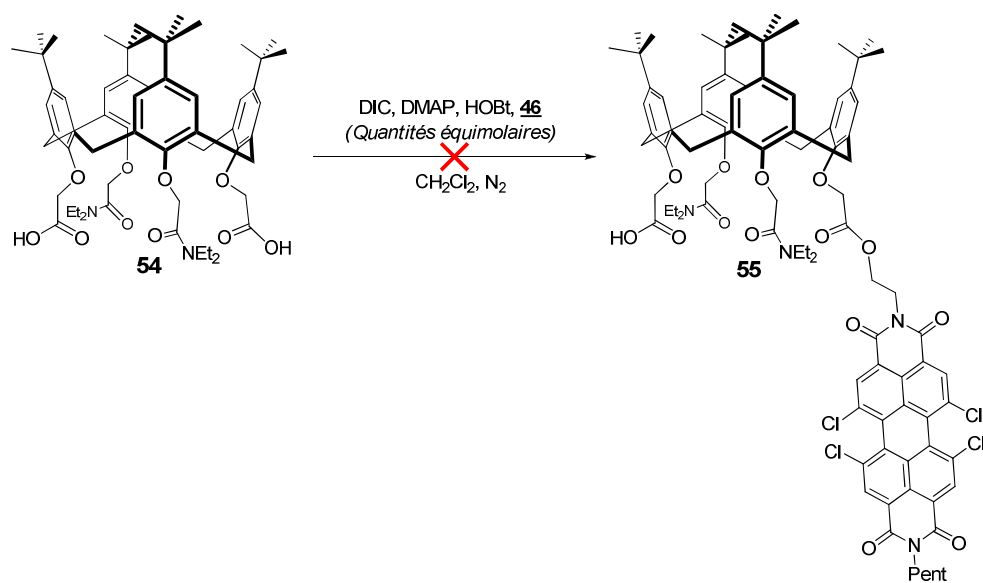
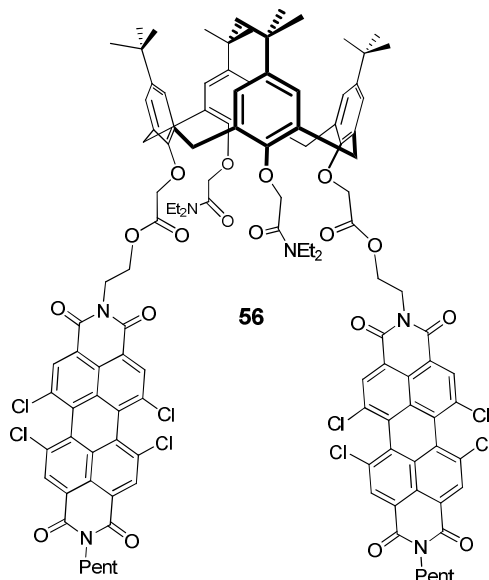


Schéma 103

C'est pourquoi il nous a semblé opportun de synthétiser le diester **56** qui pourrait être soumis à une réaction subséquente de saponification menant au monoacide **55**.



Ce diester **56** a pu être préparé par réaction du diacide **54** et de l'alcool **46** en présence d'un excès de DIC, DMAP et HOBt. Une fois encore, la purification du produit souhaité n'a pas été aisée et a nécessité un travail important de chromatographie et recristallisation. Au bilan, 55 mg de diester souhaité ont pu être isolés avec un rendement de 31 %.

Ne disposant que de peu de diester **56**, une seule tentative de monosaponification de cette espèce a pu être réalisée à ce jour. Cet essai, mené en présence d'un équivalent d'hydroxyde de sodium et d'un faible volume d'eau dans un mélange THF / méthanol, a mené à une saponification complète du composé **55** bien qu'un seul équivalent d'hydroxyde de sodium ait été ajouté au milieu réactionnel. Ce constat souligne l'extrême sensibilité de ces esters. Nous envisageons actuellement diverses possibilités pour obtenir le composé-cible. L'une d'entre elles consiste à utiliser un autre sel d'ions hydroxyde comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium.

d) Composé **40**

La synthèse envisagée pour le composé **40** s'inspire de celle développée par J. S. Kim *et al* pour des associations calix[4]arène / pyrène.³⁵⁻³⁷

La première étape consiste à introduire deux fragments pyrène acétamide en positions 1,3 de la plateforme calixarène.

L'utilisation des conditions décrites, indiquant la production de **57** avec rendement de 68%, n'a pas permis son obtention. Nous avons donc modifié le mode opératoire par un chauffage au reflux de l'acétonitrile d'un mélange de *p-tert*-butylcalix[4]arène, chloroacétamide de pyrène **7** (2 équiv.), carbonate de potassium (2 équiv.) et d'iodure de sodium (4 équiv.). Ainsi, le diamide **57** désiré a pu être isolé avec un rendement de 79%.

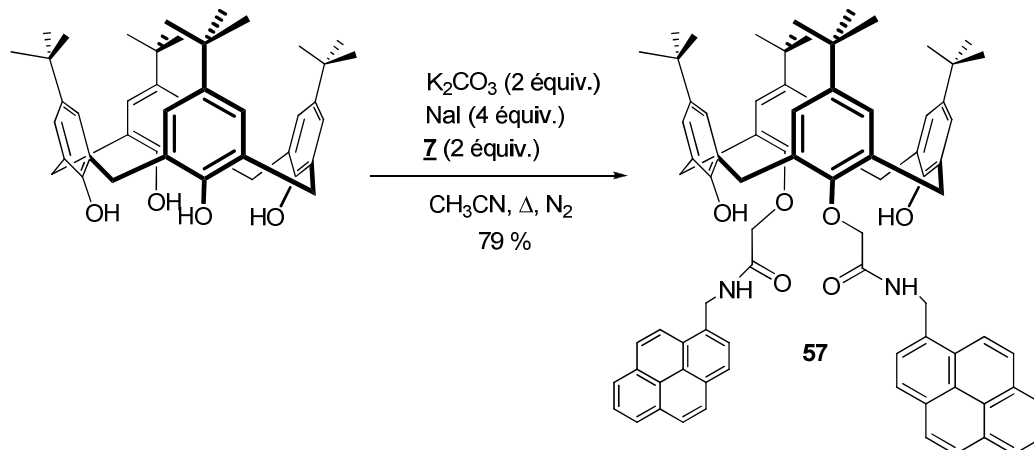


Schéma 104

La préparation du composé **40** nécessite ensuite l'insertion de deux fonctions ester sur les groupements phénoxy libres. Cette synthèse a été menée par réaction à température ambiante dans le THF, du calixarène **57** en présence d'hydrure de sodium, et de bromoacétate d'éthyle (3 équiv.). Ce protocole s'est avéré plus efficace que le chauffage au reflux de l'acétonitrile en utilisant du carbonate de potassium (2 équiv.) comme base.^{35,36} Le diester **58** est obtenu avec un rendement de 66 %, à température ambiante et en seulement douze heures.

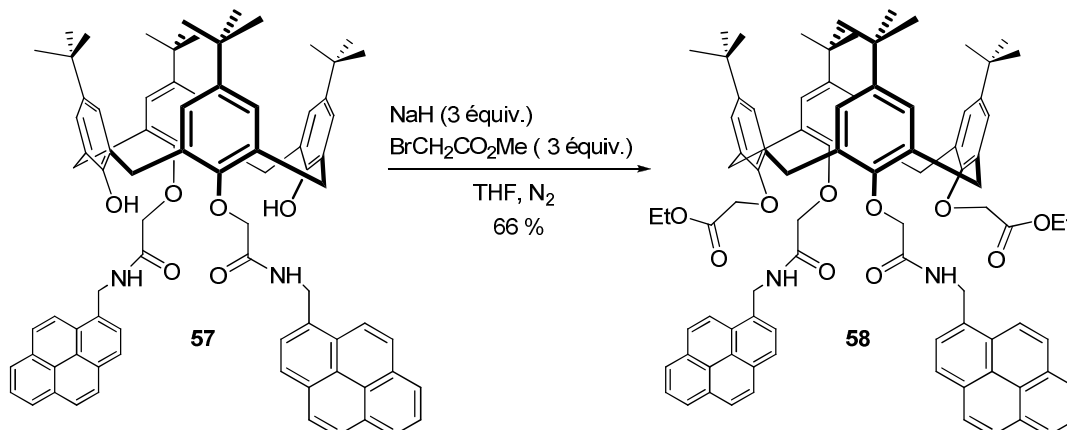


Schéma 105

L'hydrolyse des fonctions ester de **58** a ensuite été effectuée en milieu basique pour donner, après retour en milieu acide, le composé **59** de manière quantitative.

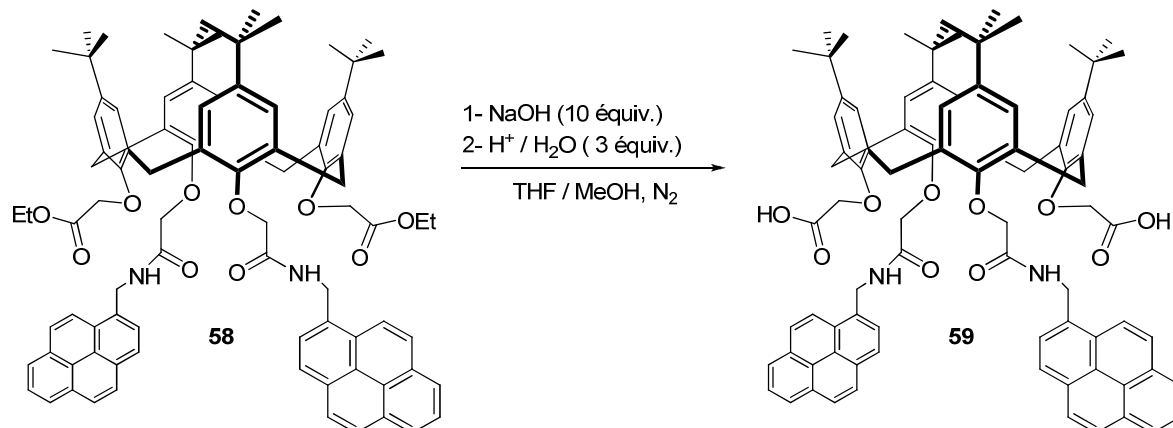


Schéma 106

Une première tentative d'estérification avec l'hydroxyméthylTTF a été effectuée en présence de DCC, DMAP et HOBt (2 équiv.) dans le dichlorométhane. Au cours des 72 heures durant lesquelles l'évolution du milieu réactionnel a été suivi par CCM, l'hydroxyméthylTTF a été progressivement consommé jusqu'à sa disparition. Parallèlement, un composé jaune non fluorescent est apparu à un rapport frontal intermédiaire entre celui de l'hydroxyméthylTTF et du diacide **59**, compatible avec celui attendu pour le composé **40** cible. Malheureusement, les tentatives de purification de ce composé par chromatographie sur gel de silice se sont pour le moment avérées infructueuses.

Un intérêt d'un tel assemblage porteur d'unités riches en électrons, réside dans son potentiel à reconnaître un substrat accepteur. A cet égard, un projet mené parallèlement, a consisté à optimiser la synthèse et à étudier la reconnaissance du C₆₀ par un dérivé calixarène **64** tétrasubstitué par quatre groupements donneurs TTF. En effet, il a été antérieurement montré au laboratoire que ce composé, conformationnellement flexible au niveau des liens calixarène-TTF, pouvait complexer par ses huit atomes d'oxygène (phénolique (4) et carbonyle (4)), un cation sodium. Il en résulte, sur le plan structural, une rigidification de l'édifice sous une forme cône, comme le montre sa structure RX (Figure 83). Ce cône, tapissé de groupements donneurs d'électrons TTF, présente des atouts évidents pour la complexation d'un motif complémentaire, accepteur, comme le C₆₀.

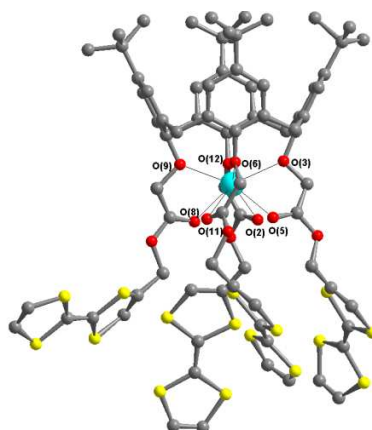


Figure 83 : Structure cristalline du complexe **64**·Na⁺ (anion et solvant omis)³⁸

Un intérêt supplémentaire de ce système par rapport aux architectures à base calixarène précédemment présentées, réside sur le plan synthétique, sur la possibilité de mener une tétrasubstitution en une seule étape, plutôt que d'opérer par étapes successives.

Une synthèse du composé **64** a été préalablement réalisée par le Dr Joël Lyskawa au laboratoire. En lien avec les assemblages calixarène-TTF ciblés précédemment mentionnés des quantités supplémentaires de ce composé étaient nécessaires, en particulier pour en étudier les propriétés spectroscopiques et de complexation du C₆₀ et pour tenter, le cas échéant d'obtenir des monocristaux des complexes correspondants. Nous avons tout d'abord repris cette synthèse en la modifiant quelque peu, mais aussi en tentant une nouvelle approche rétrosynthétique. Ces deux voies sont successivement présentées ci-après.

La première s'appuie sur une quadruple réaction d'estérification dans la dernière étape, entre le tétraacide **60** et l'hydroxyméthylTTF **42**.

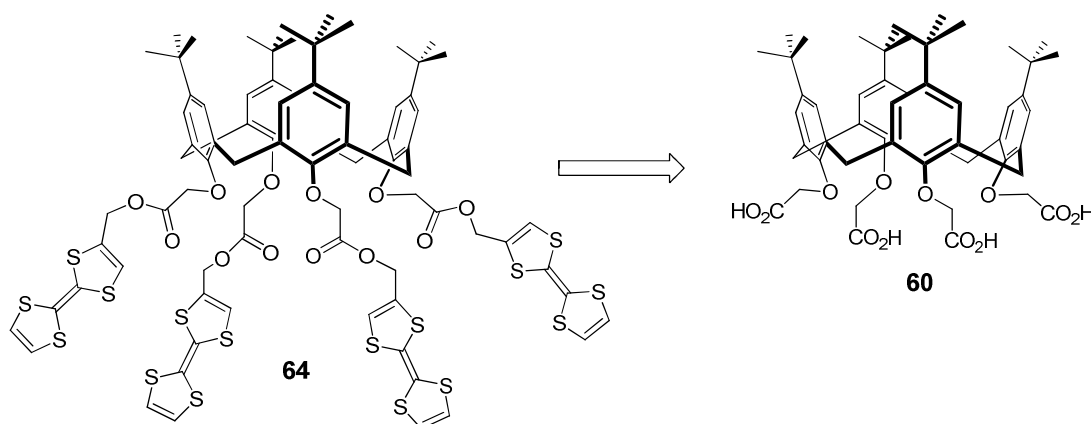


Schéma 107

La synthèse initialement développée du tétraacide **60** est réalisée selon le protocole décrit par McKervey *et al.*³⁷ Nous avons dans le cadre du présent travail, privilégié la synthèse du tétraester méthylique plutôt qu'éthylique qui s'est avéré plus facile à purifier. Une première étape met en œuvre la réaction en milieu basique, entre le *p-tert*-butylcalix[4]arène et le bromoacétate de méthyle. Le tétraester méthylique **63** est obtenu avec un rendement de 78%. Ce composé subit ensuite une hydrolyse en milieu basique pour donner, après retour en milieu acide, le tétraacide **60** souhaité avec un rendement de 84 %.

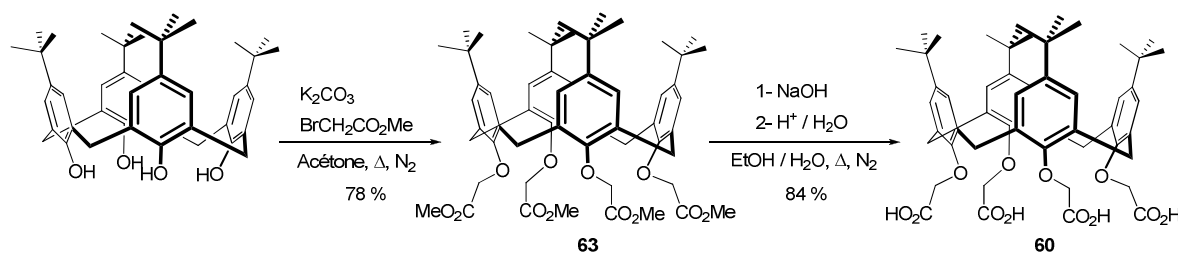


Schéma 108

La réaction d'estérification entre composés **60** et **42** peut alors être réalisée en présence de DCC, DMAP et HOBT pour donner **64** avec un rendement de 9 % seulement.

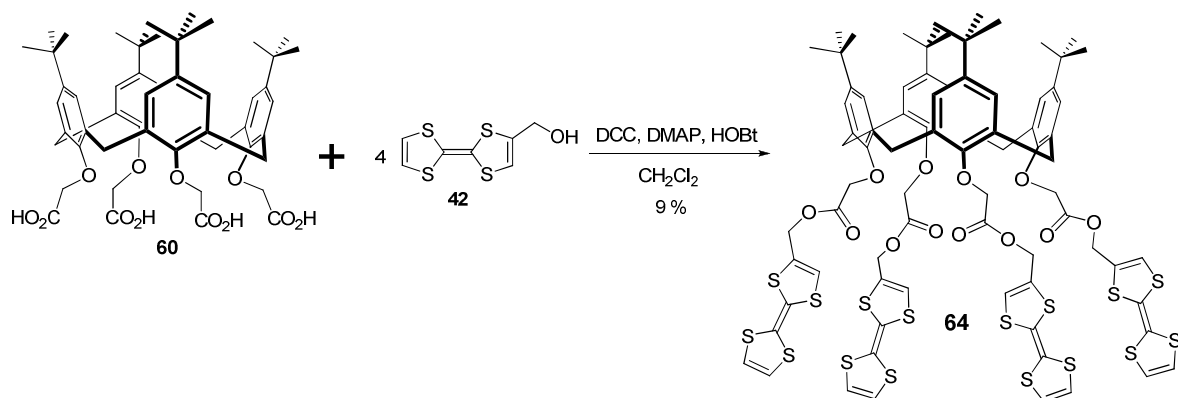


Schéma 109

Devant la difficulté à reproduire cette dernière étape avec un rendement satisfaisant, nous avons également exploré une voie rétrosynthétique.

Cette synthèse fait intervenir lors de la dernière étape le *p-tert*-butylcalix[4]arène et le composé iodé **62** dans une réaction de tétrasubstitution nucléophile.

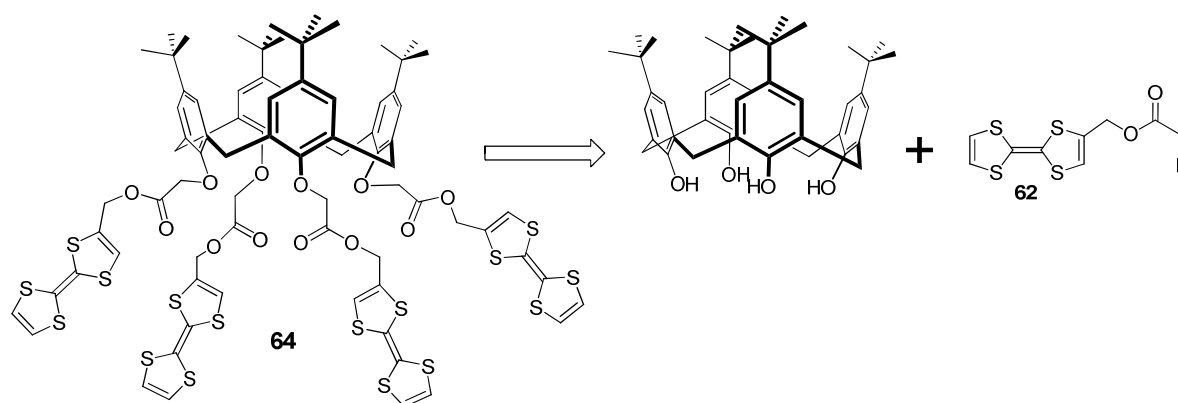


Schéma 110

La synthèse du composé **62** est réalisée en deux étapes à partir de l'alcool **42** dont la synthèse est décrite précédemment (Schéma 91). Dans les conditions décrites par J. Garin *et al.*,⁴⁰ la réaction de l'hydroxyméthylTTTF **42** sur le chlorure de 2-chloroacétyle en présence d'un excès de triéthylamine permet l'obtention chloroacétate **61** avec un rendement de 80 %. Son analogue iodé **62** est alors obtenu par traitement de **61** avec un excès d'iodure de sodium (96%).

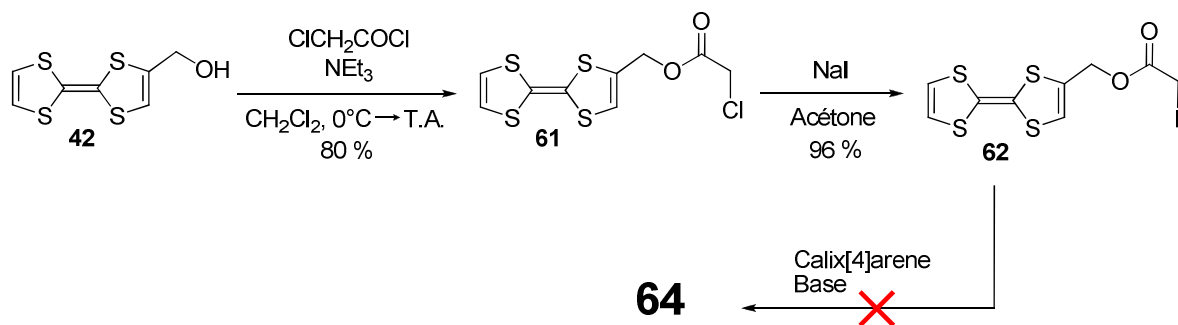


Schéma 111

L'étape finale de substitution nucléophile entre le *p-tert*-butylcalix[4]arène et **62** n'a malheureusement pas été couronnée de succès à ce jour. Deux tentatives ont été effectuées dans le THF en présence de carbonate de potassium et d'hydruure de sodium respectivement. Après traitement, il semble que, dans ces conditions, la fonction ester se clive pour former de nouveau l'hydroxyméthylTTTF **42**.

Les quantités obtenues de calixarène **64**, ont permis une étude de ses propriétés complexantes à l'égard de C₆₀. La technique utilisée a été la spectroscopie d'absorption UV-Visible qui permet une étude à basse concentration et limite donc les phénomènes de précipitation, critiques pour ces composés. En premier lieu, nous avons souhaité confirmer la formation quantitative du complexe **64**•Na⁺ dès l'ajout d'un équivalent d'hexafluorophosphate de

sodium, résultat qui avait été précédemment observé en RMN ^1H . Bien que faible comme attendue, on observe effectivement une variation qui s'interrompt au-delà d'un équivalent d'ion sodium ajouté, en cohérence avec la stœchiométrie 1 : 1 attendue pour le complexe.

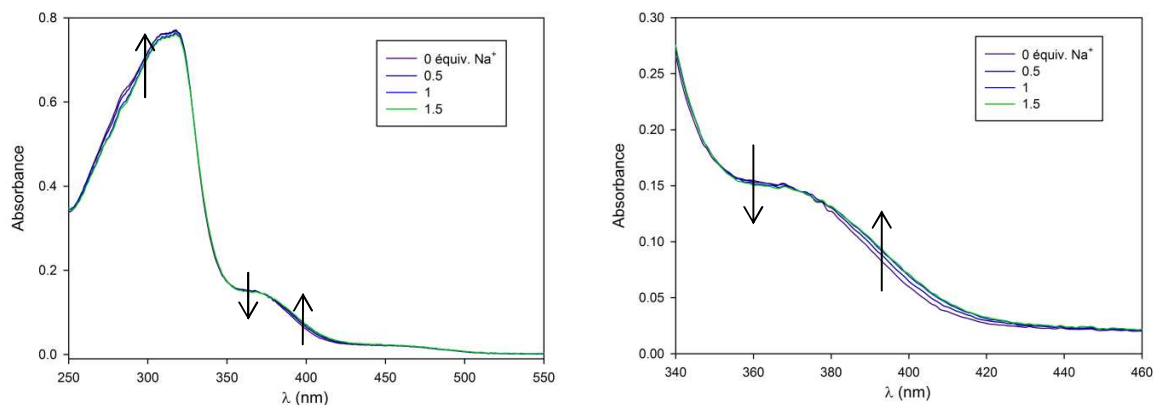


Figure 84 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du composé **64** ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$) en présence de quantités croissantes d'hexafluorophosphate de sodium – A gauche : Vue d'ensemble – A droite : Zoom

Afin d'évaluer l'impact de la rigidification préalable du cône avant ajout de C_{60} , des ajouts dosés de C_{60} ont alors été réalisés sur les espèces **64** et **$64 \cdot \text{Na}^+$** . Les courbes obtenues après soustraction de l'absorption du C_{60} sont présentées de manière comparative.

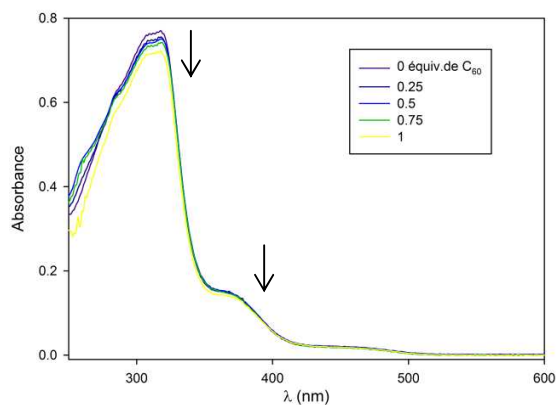


Figure 85 : Evolution du spectre d'absorption du composé **64** en présence de quantités croissantes de C_{60}

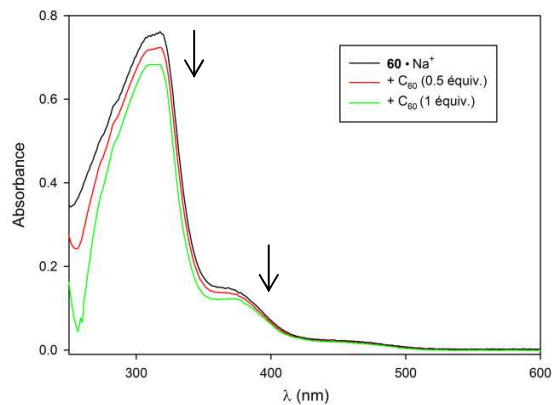


Figure 86 : Evolution du spectre d'absorption du complexe **$64 \cdot \text{Na}^+$** en présence de quantités croissantes de C_{60}

Dans les deux cas, ces courbes présentent une légère diminution de la bande d'absorption centrée sur 310 nm et de l'épaule à 375 nm ; cette évolution apparaît plus importante dans le cas du complexe **$64 \cdot \text{Na}^+$** , ce qui peut traduire des affinités différentes pour le C_{60} . Néanmoins, aucun point isobestique n'est observé durant ces dosages ni même, de façon surprenante, de bande de transfert de charge lors de spectres enregistrés de 250

à 1000 nm. Un tel résultat est surprenant, par comparaison aux observations faites par exemple avec le calix[4]pyrrole **M45** (cf. Chapitre 3), de géométrie voisine, pour lequel la complexation du C₆₀ par les quatre unités TTF organisées en conformation cône, se traduit instantanément par l'apparition d'une couleur verte.

IV. Conclusion et perspectives

1. En série biphényle

Comme le montrent différents exemples de la littérature, les motifs calix[4]arène et biphényle sont des relais adaptés pour le contrôle des interactions entre leurs substituants par application d'un stimulus. Cette partie concerne de nouveaux assemblages D-A associant pour la première fois l'unité TTF à divers accepteurs ou fluorophores autour de plateforme biphényle ou *p-tert*-butylcalix[4]arène. Le but de ce travail réside en particulier dans l'étude de la faisabilité d'un contrôle conformationnel autour de ces motifs, par utilisation des propriétés redox bien établies du motif TTF, capable d'exister sous trois états redox stables. Pour ce faire, différentes voies de synthèse organique ont été explorées dans chacune des deux familles.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à des dérivés du biphényle, motif bien connu pour sa flexibilité rotationnelle permettant la traduction d'un stimulus (redox ou complexation) en un signal de fluorescence contrôlé en intensité et/ou longueur d'onde. Une étude préliminaire a été réalisée sur des modèles 2,2'- et 3,3'-disubstitués (Voltammétrie cyclique, RMN) pour choisir la substitution du cœur biphényle permettant la plus forte interaction intramoléculaire entre unités TTF, nécessaire pour provoquer un changement conformationnel de façon redox.

Une synthèse multi-étapes a été développée pour la préparation d'une première famille de composés cibles, associant deux unités TTF et deux unités pyrène ou coumarine sur la périphérie du motif biphényle utilisé comme pivot (composés **27-30**). L'étude préliminaire réalisée sur un composé incorporant le motif pyrène (**27**) montre que ce dernier peut être considéré comme un commutateur dont l'état redox de l'unité redox (neutre ou oxydé +I) est transcrit par exaltation de fluorescence de l'unité pyrène. La fluorescence de type excimère confirme l'établissement de l'interaction intramoléculaire recherchée. Néanmoins, son oxydation à l'état tétracation n'a à ce jour pas été possible ; elle est envisagée selon un protocole qui a permis, dans la partie précédente, l'oxydation et la caractérisation de l'espèce **1**²⁺, qui contient également les sous-

unités TTF et pyrène. A l'image du composé **1**, le dérivé **27** s'est avéré photosensible. L'émission détectée après photolyse est de type monomère ce qui suggère la rupture de liaison PyrèneCH₂-Hétéroatome. Ce phénomène n'a pas été observé en série coumarine (composés **29** et **30**) ce qui souligne l'implication du motif pyrényle dans ce processus photochimique. L'irradiation des dérivés de coumarine n'a pas permis d'observer la photodimérisation intramoléculaire espérée, ce que nous associons à un effet inhibiteur du donneur TTF. Le contrôle de cette réaction photochimique par voie redox est envisagée.⁴¹

La synthèse des composés **27-30** s'appuie sur l'obtention de l'intermédiaire biphenyle-clé **35** pourvu de deux fonctions acide carboxylique. Ce dernier permet d'une part l'introduction modulaire de groupements fonctionnels adéquats sur le biphenyle, tout en offrant la possibilité de varier la structure du lien (ester, amide), ajoutant ainsi éventuellement des propriétés complexantes à l'édifice. Dans ce cadre, cette méthode a également permis la préparation d'un diester muni de deux groupements pérylène diimide, dont le caractère fortement accepteur est de nature à influencer la conformation de l'assemblage par interactions D-A. En collaboration avec l'équipe de Deqing Zhang (Pékin), nous travaillons actuellement à l'incorporation d'unités spiropyrane. Il a en effet été décrit que la photochimie de ce motif n'est pas altérée en présence du donneur TTF.⁴² Par irradiation à 365 nm, ce groupement non coordinant a la particularité de s'ouvrir en forme mérocyanine qui complexe fortement certains cations métalliques comme Pb²⁺ ou Sc³⁺ (cf Partie 2 – Chapitre 1). Un tel système est donc susceptible d'entraîner un contrôle de la rotation autour du pivot biphenyle par un contrôle des états redox du TTF et du caractère spiropyrane ou mérocyanine du système photoactif.

Un potentiel des molécules-cibles préparées, repose sur la détection par fluorescence d'espèces planes électrodéficientes (*e.g.* le TNT) si la reconnaissance de tels invités entre groupements donneurs TTF, comme c'est déjà décrit pour les calix[4]pyrroles TTF **M45** (Chapitre 3), est confirmée. Dans ce cas, le transfert d'électron photo-induit des unités TTF vers les fluorophores devrait être moindre (TTF en interaction avec une molécule acceptrice d'électron) et l'émission du fluorophore restaurée (Schéma 112).

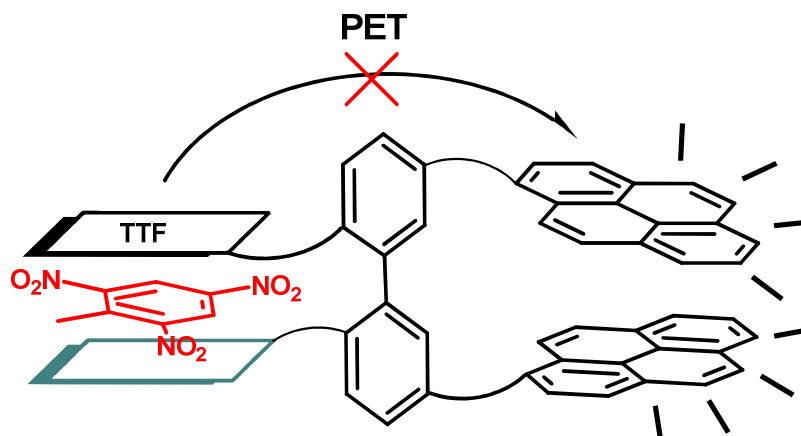


Schéma 112

2. En série calix[4]arène

Des travaux antérieurs réalisés au sein du groupe SOMaF ont montré la pertinence de l'utilisation du motif calix[4]arène pour le contrôle conformationnel d'interactions entre unités électroactives TTF. Nous avons souhaité étendre ce concept à de nouvelles associations où unité(s) TTF et groupement(s) fluorophore(s) sont pour la première fois associés à travers le relai calix[4]arène. La synthèse des composés-cibles **37-40** a été envisagée afin d'appréhender l'influence de différents paramètres (nombres d'atomes d'oxygène dans la couronne basse du motif calix[4]arène, position relative des groupements donneur et fluorescent, complexation d'anions...) sur le comportement de ces associations. Ce travail a permis la mise au point de la synthèse d'un certain nombre d'intermédiaires clés en série TTF et calixarène.

La synthèse du composé **37** n'a malheureusement pas été possible malgré la proposition d'un nouveau schéma rétrosynthétique excluant les réactions en milieu basique. La synthèse du synthon original TTF hydroxy **45** offre cependant des perspectives pour l'obtention d'autres éthers par réaction de Mitsunobu avec d'autres alcools moins encombrés.

Le composé-cible **38**, qui associe pour la première fois l'unité TTF à un fluorophore (ici pérylène diimide, PDI) autour du motif calix[4]arène, a pu être isolé en 12 étapes. Nous avons pu caractériser par diffraction RX sur monocristal le dérivé intermédiaire calixarène porteur de deux unités TTF, dont la structure présente un empilement séparé original des unités TTF et calixarène. Le composé **39** (un seul couple TTF/PDI) n'a pu être préparé. Cependant, l'obtention de **56** (deux motifs PDI) nous paraît intéressante tant sur le plan synthétique pour un accès à **39**,

que pour son utilisation comme référence pour les études spectroscopiques de **38** (deux couples TTF/PDI), permettant notamment d'appréhender l'influence des unités TTF.

La synthèse du composé **40** (deux couples TTF/pyrène) est en cours et nécessite une optimisation des conditions de sa purification. La mise au point d'une synthèse reproductible du précurseur diacide **59** associant deux motifs pyrène au calixarène nous permet d'envisager cette optimisation. Ce système, pourvu de deux groupements donneurs TTF et de larges plateformes aromatiques nous semble prometteur pour la reconnaissance de C₆₀. Dans ce contexte, nous avons également exploré les propriétés de reconnaissance du composé **64** (quatre motifs TTF) dont l'association avec C₆₀ semble facilitée en présence de cation Na⁺.

1. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
2. D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.
3. Y. Zhang, Z. Xu, H.-x. Qiu, G.-q. Lai and Y.-j. Shen, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2009**, 204, 32.
4. X.-C. Zhang, Y. Zhang, C.-Y. Wang, G.-Q. Lai, L. Zhang and Y.-J. Shen, *Polymer Bulletin*, **2009**, 63, 815.
5. K. Nielsen, E. Levillain, V. M. Lynch, J. L. Sessler and J. O. Jeppesen, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 506.
6. D. C. Magri, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 457.
7. H. P. Jia, S. X. Liu, L. Sanguinet, E. Levillain and S. Decurtins, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 5727.
8. Y. Kubo, Y. Murai, J.-i. Yamanaka, S. Tokita and Y. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 6019.
9. Y. Kubo, T. Ohno, J.-I. Yamanaka, S. Tokita, T. Iida and Y. Ishimaru, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12700.
10. G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, M. Sallé, F. Le Derf, M. J. Blesa and M. Allain, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 9096.
11. K. Mikami and M. Yamanaka, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3369.
12. S. R. Waldvogel, *Synlett*, **2002**, 622.
13. B. Kramer, R. Fröhlich, K. Bergander and S. R. Waldvogel, *Synthesis*, **2003**, 91.
14. B. Kramer, R. Fröhlich and S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3549.
15. J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork and N. Svenstrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2715.
16. F. M. Winnik, *Chem. Rev.*, **2002**, 93, 587.
17. V. A. Azov, R. Gómez and J. Stelten, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 1909.
18. S. K. Kim, J. H. Bok, R. A. Bartsch, J. Y. Lee and J. S. Kim, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4839.
19. H. Lu, W. Xu, D. Zhang, C. Chen and D. Zhu, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4629.
20. S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love and T. E. Long, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3059.
21. M. M. Birau and Z. Yuan Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4025.
22. D. Fabbri, M. A. Dettori, G. Delogu, A. Forni, G. Casalone, G. Palmieri, M. Pisano and C. Rozzo, *Tetrahedron Asymmetry*, **2007**, 18, 414.
23. X. Xiao, W. Xu, D. Zhang, H. Xu, L. Liu and D. Zhu, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1291.
24. O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1.
25. K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, X. Huang, K. B. Simonsen, A. E. Koumbis and A. Bigot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10162.
26. S. Leroy-Lhez, J. Baffreau, L. Perrin, E. Levillain, M. Allain, M. J. Blesa and P. Hudhomme, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6313.
27. J. Wang and C. D. Gutsche, *Struct. Chem.*, **2001**, 12, 267.
28. I. Bitter and V. Csokai, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2261.
29. V. Csokai, A. Grün and I. Bitter, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 4681.
30. V. Csokai, B. Balázs, G. Tóth, G. Horváth and I. Bitter, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 12059.
31. V. Csokai and I. Bitter, *Supramol. Chem.*, **2004**, 16, 611.
32. V. Csokai, A. Grün, B. Balázs, G. Tóth, G. Horváth and I. Bitter, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 477.
33. S. D. Lepore and Y. He, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 8261.
34. F. Arnaud-Neu, S. Barbosa, A. Casnati, A. Pinalli, M. J. Schwing-Weill and R. Ungaro, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 967.
35. H. J. Kim, J. H. Bok, J. Vicens, I. H. Suh, J. Ko and J. S. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 8765.
36. S. H. Kim, J. K. Choi, S. K. Kim, W. Sim and J. S. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 3737.
37. T. H. Kim, J. H. Jong, J. K. Choi, Y. H. Choi, S. J. Lee, M. L. Seo and J. S. Kim, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 360.
38. J. Lyskawa, M. Allain and M. Sallé, *unpublished results*.
39. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Cremin, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, A. J. Lough, L. Guerra, M. A. McKervey, M. J. Schwing-Weill and P. Schwinte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 1119.

40. J. Garin, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit and J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1994**, 489.
41. T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida, *Chem. Commun.*, **2007**, 1441.
42. X. Guo, D. Zhang and D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 212.

Procédures expérimentales

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125,7 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage J sont données en hertz (Hz). Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes :

- s : singulet ; s.e : singulet élargi ;
- d : doublet ;
- t : triplet ;
- quadr. : quadruplet ;
- quint. : quintuplet ;
- m : massif.

Les spectres RMN- ^1H sont décrits selon : δ (multiplicité, constante de couplage, nombre de protons).

Les points de fusion (F) ont été mesurés sur un banc Kofler. Les températures sont données en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR FTS 155 Bio-RAD. Les produits solides ont été dispersés dans une pastille de bromure de potassium. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service d'Analyses du CNRS à Vernaison ou par le service de microanalyse de l'ICSN-CNRS à Gif-sur-Yvette.

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur les spectrophotomètres Perkin Elmer Lambda 19 et 950. Les positions des bandes sont exprimées en nanomètres (nm).

Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Photon Technology International QuantaMaster 4. La pureté des solvants utilisés a été vérifiée par mesure d'un spectre de référence avant toute analyse.

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) Kieselgel 60F₂₅₄ MERCK. Les produits de réaction ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice 60A de granulométrie 40-63 μm (SDS).

Les études de voltammétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat EG&G PAR modèle 273 ou 273A. L'analyte (10^{-4} à 10^{-3} mol.L^{-1}) est dissous dans un solvant (qualité CLHP) contenant l'électrolyte support (NBu_4PF_6 - 10^{-1} mol.L^{-1}). La cellule d'électrochimie est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine ($\varnothing = 2$ mm), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et une électrode de référence en argent. Les potentiels sont indiqués par rapport au couple ferrocénium / ferrocène.

Les spectres de masse :

- de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N₂ ($\lambda = 337$ nm), à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. La matrice utilisée est le dithranol (Angers, Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires PIAM).

- de type DSQ ont été enregistrés sur un appareil DSQ-Trace (Thermo Electron Corporation) en EI⁺ (Angers, CIMA).

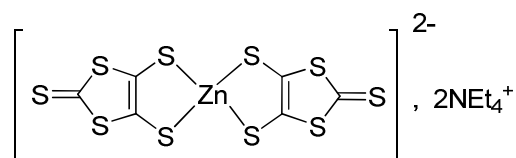
Les structures cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf Nomus MACH3 de la Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires (PIAM) de l'Université d'Angers. Le diffractomètre est commandé par une station de travail Digital (système d'exploitation Open VMS), à l'aide du programme Express. La raie K _{α} alpha du molybdène (0.71073 Å) est utilisée pour ces déterminations.

Les solvants de synthèse sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels :

- Sodium/benzophénone pour le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique ;
- Sodium pour le toluène ;
- CaH₂ pour le dichlorométhane ;
- CaH₂ pour l'acétonitrile.

Les autres solvants (diméthylformamide, méthanol, chloroforme) sont dégazés avant utilisation.

- **Bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5dithio)zincate de tétraéthylammonium 2**



Dans un tricol de 3 L contenant 480 mL de diméthylformamide dégazé et 240 mL de disulfure de carbone (3.97 mol - 25 éq.), on ajoute à 0°C et sous atmosphère inerte 14.5 g de sodium (0.63 mol - 4 éq.). Après retour à température ambiante, le mélange est agité jusqu'à disparition du sodium (environ 10 h). L'éventuel excès de sodium peut ensuite être détruit par ajout de méthanol (30 mL). On procède alors à l'ajout de 21.3 g de dichlorure de zinc (0.156 mmol - 1 éq.) en solution dans l'ammoniaque 22 % (460 mL). Le produit précipite finalement par ajout d'une solution de 66 g de bromure de tétraéthylammonium (0.314 mol - 2 éq.) dissous dans 500 mL d'eau. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le précipité est isolé par filtration et lavé par 100 mL d'eau, 100 mL d'isopropanol et 100 mL d'éther diéthylique. On isole ainsi 89.1 g de composé **2** avec un rendement de 80%.

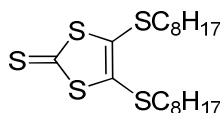
Poudre rouge

$C_{22}H_{40}N_2S_{10}Zn$

$M = 718.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$F = 195\text{-}200^\circ\text{C}$

- **4,5-Bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione 3**



A 6.80 g de composé **2** (9.5 mmol) en solution dans 150 mL d'acétone, on ajoute un excès de 1-bromo-octane (9.17 g - 47.5 mmol - 5 éq.). Le milieu est chauffé à reflux pendant quatre heures au terme desquelles le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris par 30 mL de cyclohexane et filtré pour éliminer les sels de zinc et de tétraéthylammonium. On réalise ensuite une chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane) permettant d'isoler le composé **3** avec un rendement de 75 %.

Huile orange

RMN ^1H (Acétone- D_6) : 3.01 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 4H) ; 1.71 (tt, $J = J' = 7.3 \text{ Hz}$, 4H) ; 1.47 (tt, $J = J' = 7.1 \text{ Hz}$, 4H) ; 1.31 (m, 16H) ; 0.88 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H)

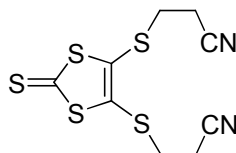
RMN ^{13}C (Acétone- D_6) : 213.0 ; 138.1 ; 38.2 ; 33.5 ; 31.5 ; 30.9 ; 30.8 ; 30.1 ; 24.3 ; 15.4

$C_{19}H_{34}S_5$

$M = 422.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM IE M^{++} : 421.9

- **4,5-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione 4**



A 27.4 g de composé **2** (38 mmol) dissous dans 250 mL d'acétonitrile, on ajoute 15 mL de 3-bromopropionitrile (0.19 mol – 5 éq.). Le mélange est chauffé à reflux sous atmosphère inerte pendant une heure. Après élimination des sels formés par filtration, le solvant est distillé sous pression réduite. Le milieu est alors repris par 300 mL de dichlorométhane, lavé à l'eau (3 x 250 mL) et séché sur sulfate de magnésium avant d'être concentré de nouveau sous pression réduite. On isole ensuite le composé **4** par recristallisation dans le méthanol avec un rendement de 95%.

Aiguilles jaunes

F = 83°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.16 (t, J = 7.4 Hz, 4H) ; 2.80 (t, J = 7.4 Hz, 4H).

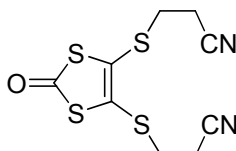
RMN ¹³C (CDCl₃) : 206.5 ; 133.2 ; 114.5 ; 29.3 ; 16.4

C₉H₈N₂S₅

M = 304.50 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 304.0

- **4,5-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one 5**



A 1.85 g de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **4** (6.1 mmol) en solution dans 60 mL de chloroforme, on ajoute une suspension d'acétate mercurique (5.038 g – 15.81 mmol – 2.6 éq.) dans 20 mL d'acide acétique glacial. Après trois heures d'agitation sous atmosphère inerte, les sels de mercure sont éliminés par filtration sur hyflosupercel. Le filtrat est ensuite lavé à l'eau jusqu'à pH neutre et séché sur sulfate de magnésium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient 1.303 g de composé désiré avec un rendement de 74%.

Aiguilles beiges

F = 76 °C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.14 (t, J = 7.4 Hz, 4H) ; 2.79 (t, J = 7.4 Hz, 4H).

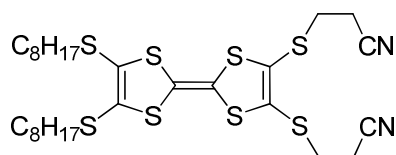
RMN ¹³C (CDCl₃) : 189.6 ; 127.3 ; 117.1 ; 31.5 ; 18.7

C₉H₈N₂OS₄

M = 288.43 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 288.0

- **2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(octylsulfanyl) tétrathiafulvalène 6**



Un mélange équimolaire de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **5** (0.68 g – 2.37 mmol) et de 4,5-bis(octylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **3** (1g – 2.37 mmol) est chauffé à reflux pendant une heure dans un mélange 1/3 de triéthylphosphite distillé et de toluène. L'ajout d'un large volume de pentane provoque la précipitation d'un solide orange. Ce dernier est isolé par filtration et lavé par 50 mL de pentane. Le composé désiré est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour donner 577 mg de composé **6** avec un rendement de 37%.

Poudre orange

F = 110°C

RMN ¹H : 3.25 (t, J = 7.0 Hz, 4H) ; 2.95 (t, J = 7.0 Hz, 4H) ; 2.90 (t, J = 7.0 Hz, 4H) ; 1.66 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H) ; 1.46 (tt, J = J' = 7.3 Hz, 4H) ; 1.32 (m, 16H) ; 0.89 (t, J = 7Hz, 6H)

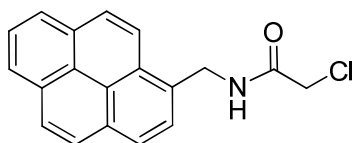
RMN ¹³C (CDCl₃) : 127.9 ; 127.8 ; 117.4 ; 114.7 ; 106.3 ; 36.3 ; 31.8 ; 31.2 ; 29.7 ; 29.1 ; 29.0 ; 28.5 ; 22.6 ; 18.9 ; 14.1

C₂₈H₄₂N₂S₈

M = 663.17 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 662.1114 – Mesurée : 662.1112

- **2-Chloro-N-(1-pyrénylméthyl)acétamide 7**



Un mélange de 1-aminométhylpyrène hydrochloré (600 mg – 2.24 mmol) et de carbonate de potassium (1.24 g – 9 mmol – 4 éq.) est agité pendant trente minutes dans un mélange biphasique eau / acétate d'éthyle 1/1 (200 mL). Une solution de chlorure de chloroacétyle (316 mg – 2.8 mmol – 1.25 éq.) dans 10 mL d'acétate d'éthyle est alors ajoutée sur une période de trente minutes. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 heures au terme desquelles la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. On obtient quantitativement 688 mg d'amide désiré.

Cristaux blancs

F = 193°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.26-7.98 (m, 9H) ; 6.92 (t, J = 5.5 Hz, 1H) ; 5.22 (d, J = 5.5 Hz, 2H) ; 4.15 (s, 2H)

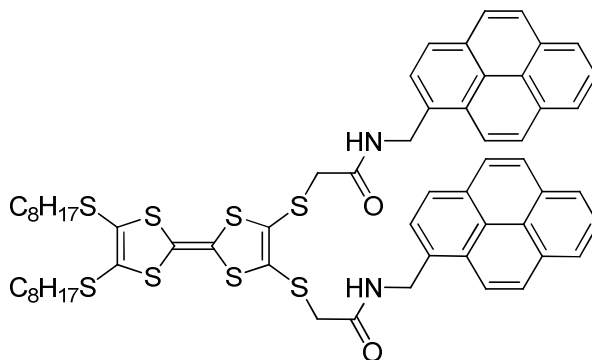
RMN ¹³C (CDCl₃) : 165.6 ; 131.4 ; 131.2 ; 130.7 ; 129.9 ; 129.0 ; 128.5 ; 127.7 ; 127.3 ; 127.1 ; 126.2 ; 125.6 ; 125.5 ; 125.0 ; 124.8 ; 124.7 ; 122.5 ; 42.6 ; 42.2

C₁₉H₁₄ClNO

M = 307.77 g.mol⁻¹

SM Maldi-TOF M⁺ : 307.2

• **Composé 1**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 810 mg de 2,3-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(octylsulfanyl) tétrathiafulvalène (1.22 mmol) en solution dans 70 mL de diméthylformamide, on ajoute 451 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (2.69 mmol – 2.2 éq.) en solution dans 6 mL de méthanol. La solution est agitée pendant trente minutes au terme desquelles on ajoute l'électrophile **7** (751 mg – 2.44 mmol – 2 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant quinze heures supplémentaires. Le produit souhaité précipitant, il est isolé par filtration et rinçage par 15 mL d'eau, 15 mL de méthanol et 15 mL d'hexane. On obtient ainsi 175 mg de composé **1** avec un rendement de 75 %.

Poudre orange

F = 229°C (dégradation)

IR (KBr) : ν = 3290 (N-H) ; 1636 (C=O) ; 1548 (-CONH-)

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.07 (d, J = 7.5 Hz, 2H) ; 7.99 (d, J = 7.5 Hz, 2H) ; 7.89 (m, 12H) ; 7.69 (d, J = 8.0 Hz, 2H) ; 6.54 (t, J = 5.4 Hz, 2H) ; 4.81 (d, J = 5.4 Hz, 4H) 3.18 (s, 4H) ; 2.78 (t, J = 7.5 Hz, 4H) ; 1.58 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H) ; 1.32 (tt, J = J' = 7.0 Hz, 4H) ; 1.18 (m, 16H) ; 0.83 (t, J = 7.3 Hz, 6H)

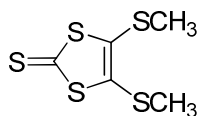
RMN ¹³C (THF-D₈) : 167.6 ; 133.2 ; 132.5 ; 132.0 ; 131.9 ; 129.9 ; 129.5 ; 129.0 ; 128.7 ; 128.3 ; 128.0 ; 127.9 ; 126.8 ; 126.0 ; 125.9 ; 125.8 ; 125.6 ; 124.1 ; 111.4 ; 110.6 ; 42.7 ; 39.5 ; 37.1 ; 32.9 ; 30.9 ; 30.3 ; 30.1 ; 29.5 ; 23.6 ; 14.5

C₆₀H₆₂N₂O₂S₈

M = 1099.67 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 1098.2577 – Mesurée : 1098.2579

- **4,5-Bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione 8a**



A 15 g composé **2** (20.91 mmol) en solution dans 500 mL d'acétone, on ajoute 7 mL d'iodométhane (15.96 g – 112 mmol – 7 équ.). Après deux heures d'agitation, les sels formés sont filtrés et le solvant est évaporé. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole / dichlorométhane : 3/2 puis 3/1), on isole 9.88 g de 4,5-diméthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione avec un rendement de 92%.

Cristaux jaunes

F = 100 °C

IR (KBr) : 1470 ; 1064

RMN ¹H (CDCl₃) : 2.41 (s, 6H)

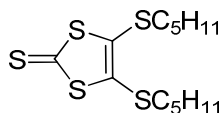
RMN ¹³C (CDCl₃) : 210.9 ; 136.1 ; 19.3

C₅H₆S₅

M = 226.43 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 226.1

- **4,5-Bis(pentylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione 8b**



A 360 mg de composé **2** (0.5 mmol) en solution dans 50 mL d'acétonitrile, on ajoute un excès d'iodométhane (396 mg – 2 mmol – 4 équ.). Le milieu est agité à température ambiante et sous atmosphère inerte pendant cinq heures. L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite avant chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On isole ainsi le composé désiré (249 mg) avec un rendement de 74%.

Huile orange

RMN ¹H (CDCl₃) : 2.85 (t, J = 7.4 Hz ; 4H) ; 1.65 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H) ; 1.35 (m, 8H) ; 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 6H)

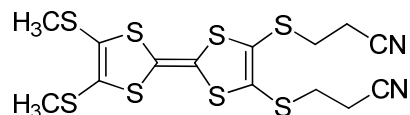
RMN ¹³C (CDCl₃) : 211.2 ; 136.2 ; 36.6 ; 30.5 ; 29.2 ; 22.0 ; 13.8

C₁₃H₂₂S₅

M = 338.64 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 338.1

- **2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène 9a**



A 6.02 g de 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **8a** (26.6 mmol – 1.3 éq.) et 5.91 g de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one **5** (20.5 mmol – 1 éq.) en solution dans 150 mL de toluène chauffé à reflux, on ajoute 50 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé. Le mélange est maintenu au reflux pendant 75 minutes sous courant d'azote. Après distillation du toluène sous pression réduite, un large volume de méthanol (250 mL) est ajouté, provoquant l'apparition d'un précipité. Le triéthylphosphite est alors éliminé par filtration et rinçage du gâteau au méthanol (100 mL). Le solide est repris au dichlorométhane avant chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On obtient ainsi 5.52 g de composé désiré avec un rendement de 58 %.

Solide orange

F = 122 °C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.09 (t, J = 7.1 Hz, 4H) ; 2.74 (t, J = 7.1 Hz, 4H) ; 2.44 (s, 6H)

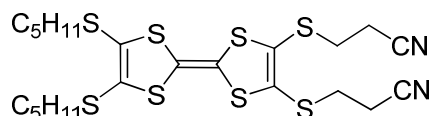
RMN ¹³C (CDCl₃) : 127.9 ; 127.5 ; 117.4 ; 114.2 ; 107.6 ; 31.2 ; 19.1 ; 18.8

C₁₃H₂₂S₅

M = 466.79 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 466.2

- **2,3-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(pentylsulfanyl)tétrathiafulvalène 9b**



A 318 mg de composé **8b** (0.94 mmol) et 258 mg d'espèce **5** (1 mmol – 1.05 éq.) en solution dans 15 mL de toluène, on ajoute 5 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé. Le mélange est chauffé à reflux sous atmosphère inerte pendant quatre heures. Le toluène est alors distillé sous pression réduite. L'ajout d'un large volume d'éther de pétrole provoque la formation d'un précipité orange, isolé par filtration. Le gâteau est alors repris par un minimum de dichlorométhane avant chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On isole ainsi 245 mg de TTF **9b** avec un rendement de 47%.

Solide orange

F = 98 °C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.09 (t, J = 7.1 Hz, 4H) ; 2.82 (t, J = 7.3 Hz, 4H) ; 2.74 (t, J = 7.2 Hz, 4H) ; 1.64 (tt, J = J' = 7.2 Hz, 4H) ; 1.36 (m, 8H) ; 0.91 (t, J = 7.1 Hz, 6H)

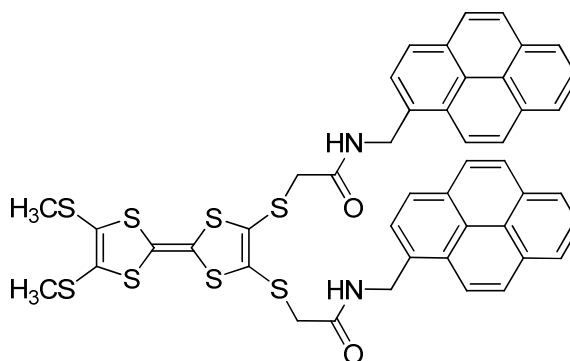
RMN ¹³C (CDCl₃) : 128.0 ; 127.8 ; 117.4 ; 114.8 ; 106.4 ; 36.3 ; 31.2 ; 30.6 ; 29.4 ; 22.2 ; 18.9 ; 13.9

C₂₂H₃₀N₂S₈

M = 579.01 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 578.01746 – Mesurée : 578.01569

• **Composé 10a**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 117 mg de 2,3-bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathia-fulvalène **9a** (0.25 mmol) dissous dans 20 mL de diméthylformamide, on ajoute 88 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (0.53 mmol – 2.1 éq.) dissous dans 7 mL de méthanol. Après 30 minutes d'agitation, on ajoute 154 mg de composé **7** (0.5 mmol – 2 éq.). Le milieu est agité à température ambiante pendant une nuit. Un précipité rouge est isolé par filtration, et lavé successivement par 50 mL de dichlorométhane, d'acétone et de méthanol. On obtient ainsi 126 mg de composé souhaité avec un rendement de 56 %.

Poudre orange

F > 250°C

RMN ¹H : 8.61 (t, J = 5.0 Hz, 2H) ; 8.30-7.97 (m, 18H) ; 4.98 (d, J = 5.0 Hz, 4H) ;
(DMSO-D₆) 3.66 (s, 4H) ; 2.34 (s, 6H)

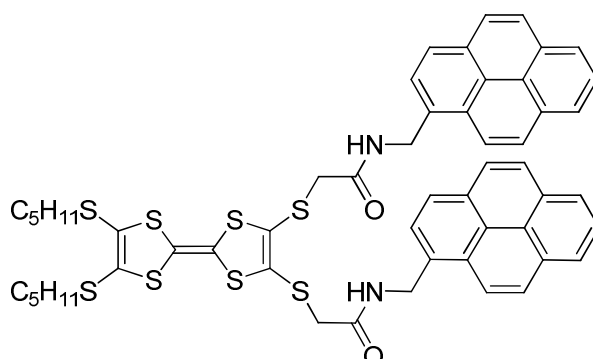
RMN ¹³C : 166.6 ; 131.8 ; 130.5 ; 130.0 ; 129.9 ; 127.9 ; 127.3 ; 127.3 ; 127.0 ;
(DMSO-D₆) 126.8 ; 126.3 ; 126.2 ; 125.9 ; 124.9 ; 124.8 ; 124.4 ; 123.8 ; 123.7 ;
122.8 ; 110.0 ; 108.6 ; 40.7 ; 39.4 ; 38.4 ; 18.1

C₄₆H₃₄N₂O₂S₈

M = 903.29 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 902.03859 - Mesurée : 902.03778

- Composé **10b**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 140 mg de composé **9b** (0.24 mmol) en solution dans 15 mL de diméthylformamide, on ajoute une solution d'hydroxyde de césium monohydrate (85 mg – 0.5 mmol – 2.1 équ.) dans 3 mL de méthanol. On maintient l'agitation pendant 30 minutes pendant lesquelles le milieu vire au rouge sang. L'ajout subséquent de 149 mg d'amide **7** (0.48 mmol – 2 équ.) s'accompagne après quelques minutes d'un changement de couleur (du rouge vers l'orange). Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation pendant une nuit après laquelle le solvant est distillé sous pression réduite. Le composé **10b** est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : toluène/méthanol : 996/4) puis recristallisation dans un mélange dichlorométhane/méthanol. On isole ainsi 143 mg de composé souhaité avec un rendement de 58 %.

Poudre orange

F = 180°C (dégradation)

RMN ¹H : 8.79 (t, J = 5.5 Hz, 2H) ; 8.25 (d, J = 7.7 Hz, 2H) ; 8.23 (d, J = 7.5 Hz, 2H) ; 8.22 (d, J = 9.2 Hz, 2H) ; 8.15 (d, J = 7.9 Hz, 2H) ; 8.12 (d, J = 9.2 Hz, 2H) ; 8.11 (d, J = 8.9 Hz, 2H) ; 8.06 (d, J = 9.0 Hz, 2H) ; 7.66 (t, J = 7.8 Hz, 2H) ; 7.95 (d, J = 7.9 Hz, 2H) ; 4.93 (d, J = 5.5 Hz, 4H) ; 3.68 (s, 4H) ; 2.71 (t, J = 7.2 Hz, 4H) ; 1.41 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H) ; 1.16 (tt, J = J' = 7.3 Hz, 4H) ; 1.09 (tt, J = J' = 7.3 Hz, 4H) ; 0.70 (t, J = 7.2 Hz, 6H)

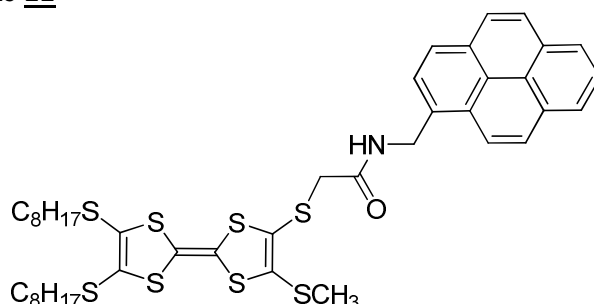
RMN ¹³C : 166.9 ; 132.0 ; 130.7 ; 130.2 ; 130.1 ; 128.0 ; 127.6 ; 127.5 ; 127.2 ; 127.0 ; 127.0 ; 126.4 ; 126.2 ; 125.2 ; 125.1 ; 124.6 ; 124.0 ; 123.8 ; 123.0 ; 110.0 ; 108.9 ; 40.9 ; 38.5 ; 35.3 ; 29.8 ; 28.8 ; 21.5 ; 13.7

C₅₄H₅₀N₂O₂S₈

M = 1015.51 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 1014.16379 – Mesurée : 1014.16219

- **Tétrathiafulvalène 11**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 323 mg de composé **12** (0.52 mmol) en solution dans 30 mL de diméthylformamide, on ajoute 105 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (0.62 mmol – 1.2 éq.) en solution dans 5 mL de méthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. On procède alors à l'ajout de 160 mg de composé **7** avant d'agiter à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par un minimum de dichlorométhane et chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour donner 117 mg de TTF **11** avec un rendement de 27%.

Poudre orange

F = 158°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.22 (m, 3H) ; 8.15 (m, 2H) ; 8.08 (d, J = 8.9 Hz, 1H) ; 8.05 (d, J = 8.9 Hz, 1H) ; 8.02 (dd, J = J' = 7.6 Hz, 1H) ; 7.95 (d, J = 7.8 Hz, 1H) ; 7.11 (t, J = 5.2 Hz, 1H) ; 5.15 (d, J = 5.4 Hz, 2H) ; 3.58 (s, 2H) ; 2.81 (t, J = 7.4 Hz, 2H) ; 2.76 (t, J = 7.4 Hz, 2H) ; 1.86 (s, 3H) ; 1.61 (tt, J = J' = 7.3 Hz, 2H) ; 1.57 (tt, J = J' = 7.3 Hz, 2H) ; 1.36 (m, 4H) ; 1.24 (m, 16H) ; 0.86 (m, 6H)

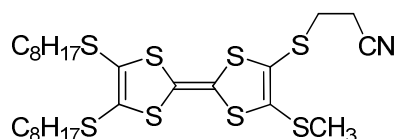
RMN ¹³C (CDCl₃) : 165.9 ; 132.5 ; 131.0 ; 130.6 ; 130.5 ; 128.8 ; 128.0 ; 127.8 ; 127.4 ; 127.3 ; 127.1 ; 126.8 ; 126.8 ; 125.9 ; 125.3 ; 125.1 ; 124.7 ; 124.6 ; 124.3 ; 122.5 ; 121.2 ; 112.2 ; 107.9 ; 42.1 ; 38.8 ; 36.1 ; 31.6 ; 29.0 ; 28.8 ; 28.3 ; 28.2 ; 22.4 ; 18.3 ; 13.6

C₄₂H₅₁NOS₈

M = 842.38 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 841.1736 - Mesurée : 841.1736

- **2-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-3-(méthylsulfanyl)-6,7-bis(octylsulfanyl) tétrathiafulvalène 12**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 500 mg de TTF **6** (0.75 mmol) en solution dans 20 mL de diméthylformamide, on ajoute 133 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (0.79 mmol – 1.05 éq.) en solution dans 5 mL de méthanol. Le milieu est agité à température ambiante pendant trente minutes au terme desquelles on ajoute alors 0.4 mL d'iodométhane (7.5 mmol – 10 éq.). Après une nuit d'agitation, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris au dichlorométhane et subit une chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole : 3/1) pour donner 373 mg de composé souhaité avec un rendement de 80 %.

Poudre orange

F = 97°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.02 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 2.81 (t, J = 7.4 Hz, 4H); 2.71 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 2.47 (s, 3H); 1.63 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H); 1.40 (tt, J = J' = 7.2 Hz, 4H); 1.28 (m, 16H); 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

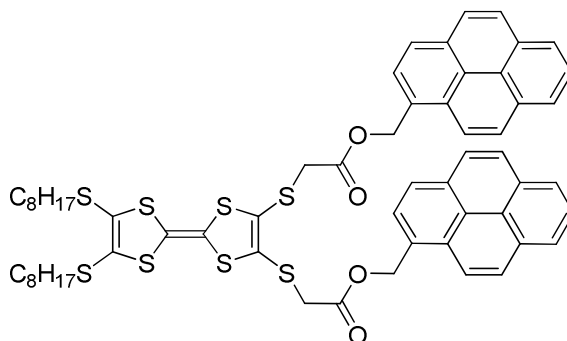
RMN ¹³C (CDCl₃) : 135.1; 127.9; 127.7; 119.9; 117.5; 112.8; 108.1; 36.3; 31.8; 31.2; 29.7; 29.2; 29.1; 28.5; 22.6; 19.1; 18.7; 14.1

C₂₆H₄₁NS₈

M = 624.13 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 623.1005 – Mesurée : 623.0993

• Composé 13



A 150 mg de diacide **20** (0.22 mmol) en suspension dans 40 mL de dichlorométhane, on ajoute 65 µL de triéthylamine (47 mg – 0.47 mmol – 2.1 éq.). On ajoute ensuite successivement la diméthylaminopyridine (164 mg – 1.34 mmol – 6 éq.), le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide hydrochloré (256 mg – 1.34 mmol – 6 éq.) et le 1-hydroxybenzotriazole (90 mg – 0.67 mmol – 3 éq.). Après 15 minutes d'agitation, le 1-hydroxyméthylpyrène (104 mg – 0.44 mmol – 2 éq.) est aussi ajouté. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 48 heures au terme desquelles le solvant est distillé sous pression réduite. Le composé **13** (122 mg) est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole : 8 / 2) avec un rendement de 50 %.

Pâte jaune

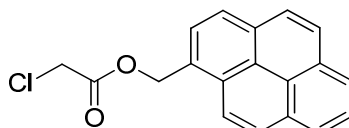
RMN ¹H (Acétone-D₆) : 8.27-7.98 (m, 18H); 5.82 (s, 4H); 3.70 (s, 4H); 2.73 (t, J = 7.2 Hz, 4H); 1.48 (tt, J = J' = 7.3 Hz, 4H); 1.29-1.14 (m, 20H); 0.812 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

RMN ^{13}C : 170.1 ; 133.6 ; 133.1 ; 132.6 ; 131.3 ; 130.6 ; 130.4 ; 130.0 ;
(Acétone- D_6) 129.7 ; 129.6 ; 129.5 ; 129.2 ; 128.0 ; 127.4 ; 126.5 ; 126.4 ;
126.2 ; 124.9 ; 112.4 ; 110.7 ; 67.3 ; 56.0 ; 38.9 ; 37.6 ; 33.5 ;
31.4 ; 30.7 ; 30.0 ; 24.3 ; 15.3

$M = 1101.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM Maldi-TOF M^{+} : Calculée : 1100.2257 - Mesurée : 1100.2253

• **Composé 14**



A 464 mg de 1-hydroxyméthylpyrène (2 mmol) et 0.8 mL de triéthylamine (400 mg – 5.8 mmol – 2.9 éq.) en solution dans 20 mL de tétrahydrofurane fraîchement distillé, on ajoute, sous atmosphère inerte et à 0°C, 0.8 mL de chlorure de chloroacétyle (1.16 g – 5 mmol – 2.5 éq.) goutte-à-goutte. Après retour à température ambiante, le milieu est maintenu sous agitation pendant trois heures. Après évaporation du tétrahydrofurane, on ajoute 150 mL d'eau et 100 mL de dichlorométhane. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. L'ester désiré (550 mg) est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) avec un rendement de 89%.

Poudre blanche

$F = 110^\circ\text{C}$

RMN ^1H (CDCl_3) : 8.22 (dd, $J = J' = 9.1 \text{ Hz}$, 2H) ; 8.21 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H) ; 8.15 (m, 2H) ; 8.08 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 1H) ; 8.04 (m, 3H) ; 5.92 (s, 2H) ; 4.12 (s, 2H)

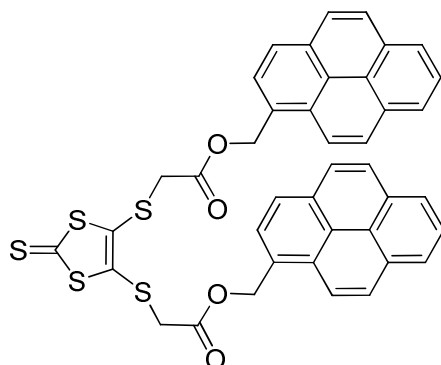
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 167.3 ; 132.0 ; 131.1 ; 130.6 ; 129.6 ; 128.4 ; 128.1 ; 128.0 ; 127.6 ; 127.3 ; 126.2 ; 125.7 ; 125.6 ; 124.8 ; 124.6 ; 124.5 ; 122.6 ; 66.4 ; 41.0

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$

$M = 308.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM IE M^{+} : 307.7

• **Composé 15**



Un mélange de composé **2** (89 mg – 0.12 mmol) et de composé **14** (148 mg – 0.48 mmol – 4 éq.) est chauffé à reflux dans 30 mL d'acétonitrile pendant deux heures. Après distillation de l'acétonitrile sous pression réduite, le résidu obtenu est repris par 50 mL de dichlorométhane et lavé par 100 mL d'eau distillée. La phase organique est alors séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / acétone = 99/1), 147 mg de composé **15** sont isolés avec un rendement de 79 %.

Solide jaune

F = 134°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.12 (m, 8H) ; 8.03 (d, J = 7.8 Hz, 2H) ; 7.98 (m, 4H) ; 7.93 (m, 4H) ; 5.76 (s, 4H) ; 3.44 (s, 4H)

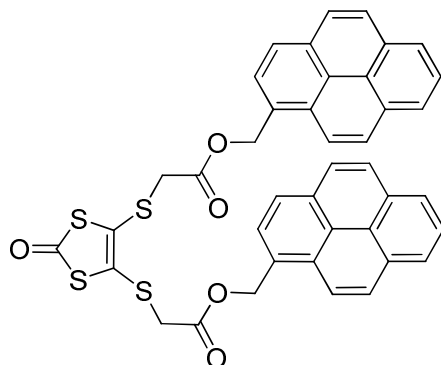
RMN ¹³C (CDCl₃) : 209.7 ; 167.9 ; 136.3 ; 131.9 ; 131.0 ; 130.5 ; 129.6 ; 128.4 ; 128.1 ; 128.0 ; 127.5 ; 127.2 ; 126.1 ; 125.6 ; 124.7 ; 124.5 ; 124.4 ; 122.5 ; 66.2 ; 46.0 ; 37.5

C₄₁H₂₆O₄S₅

M=742.97 g.mol⁻¹

SM HR (M + Na)⁺ : Calculée : 765.03268 – Mesurée : 765.03249

• **Composé 16**



A 130 mg de composé **15** (1.75×10^{-4} mol) en solution dans 15 mL de chloroforme, on ajoute 5 mL d'acide acétique glacial et 145 mg d'acétate mercurique (4.55×10^{-5} mol – 2.6 éq.). Le milieu est agité sous atmosphère inerte pendant quatre heures au terme desquelles le milieu est

filtré sur hyflosupercel. Le filtrat est ensuite lavé à l'aide d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (100 mL) puis d'eau (2x100 mL). Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant sous pression réduite, le composé **16** est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On obtient ainsi 117 mg de produit désiré avec un rendement de 92%.

Poudre beige

F = 115°C

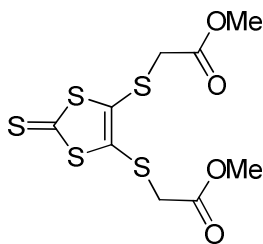
RMN ¹H (CDCl₃) : 8.16 – 7.92 (m, 18H) ; 5.77 (s, 4H) ; 3.46 (s, 4H)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 188.3 ; 168.1 ; 131.9 ; 131.0 ; 130.5 ; 129.5 ; 128.4 ; 128.1 ; 128.0 ; 127.9 ; 127.6 ; 127.2 ; 126.1 ; 125.6 ; 125.5 ; 124.7 ; 124.5 ; 124.4 ; 122.6 ; 66.2 ; 37.7

C₄₁H₂₆O₅S₄

M = 726.90 g.mol⁻¹

• **4,5-bis(méthoxycarbonylméthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione 17**



A 7.174 g de composé **2** (10 mmol) en solution dans 100 mL d'acétonitrile, on ajoute 4.75 mL de bromoacétate de méthyle (7.65 g – 50 mmol – 5 éq.). Le mélange est ensuite porté au reflux sous courant d'azote pendant 90 minutes au cours desquelles le milieu devient successivement vert foncé puis jaune. Le résidu obtenu après évaporation de l'acétonitrile est repris au dichlorométhane. Par filtration, on élimine les sels blancs présents dans le milieu. Le filtrat est lavé par 200 mL d'eau, séché sur sulfate de magnésium et concentré sous vide. L'huile obtenue est reprise par 30 mL de dichlorométhane auxquels on ajoute 30 mL de pentane. Un minimum de méthanol est ajouté jusqu'à obtention d'une seule phase. Quelques millilitres de pentane sont finalement ajoutés pour faire précipiter le diester désiré, isolé par filtration avec un rendement de 72%.

Cristaux oranges

F = 63°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.78 (s, 6H) ; 3.64 (s, 4H)

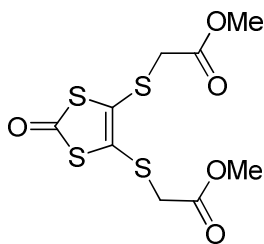
RMN ¹³C (CDCl₃) : 210.4 ; 168.4 ; 136.8 ; 53.1 ; 37.6

C₉H₁₀O₄S₅

M = 342.50 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 341.8

• **4,5-bis(méthoxycarbonylméthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one 18**



A 4.5g de 4,5-bis(méthoxycarbonylméthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one (13.2 mmol) dans 130 mL de chloroforme, on ajoute une suspension d'acétate mercurique (10.94 g – 34.2 mmol – 2.6 éq.) dans 40 mL d'acide acétique glacial. Le milieu est agité pendant trois heures à température ambiante sous courant d'azote. Le mélange est alors filtré sur hyflosupercel. Le filtrat est lavé à l'eau jusqu'à pH = 6. Après séchage sur sulfate de magnésium, la phase organique est concentrée sous pression réduite. Par chromatographie sur gel de silice « flash » (éluant : dichlorométhane). On isole 2.881 g de composé désiré avec un rendement de 67 %.

Solide beige

F = 57°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.76 (s, 6H) ; 3.61 (s, 4H)

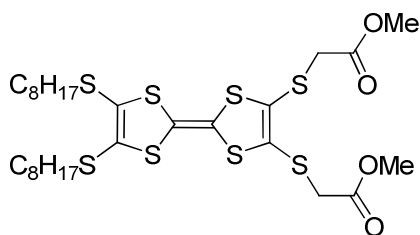
RMN ¹³C (CDCl₃) : 188.7 ; 168.6 ; 128.2 ; 53.0 ; 37.6

C₉H₁₀O₅S₄

M=326 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 325.8

• **2,3-Bis(méthoxycarbonylméthylsulfanyl)-6,7-bis(octylsulfanyl)tétrathiafulvalène 19**



A 423 mg de composé **3** (1 mmol) et 326 mg de **18** (1 mmol – 1 éq.) en solution dans 15 mL de toluène, on ajoute 5 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé. Le mélange est chauffé à reflux pendant une nuit sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, le toluène est distillé sous pression réduite. Un large volume d'éther de pétrole (200 mL) est ensuite ajouté, provoquant la formation d'un précipité orange, isolé par filtration. L'espèce désirée est ensuite purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole : 1 / 1). On obtient ainsi 237 mg de composé **19** avec un rendement de 34 %.

Solide orange

F = 55°C

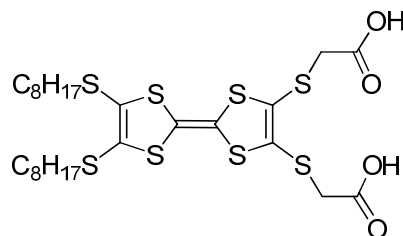
RMN ¹H (CDCl₃) : 3.77 (s, 6H) ; 3.59 (s, 4H) ; 2.80 (t, J = 6.4 Hz, 4H) ; 1.62 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H) ; 1.40 (tt, J = J' = 7.1 Hz, 4H) ; 1.28 (m, 16H) ; 0.88 (t, J = 7.0 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 168.9 ; 128.9 ; 127.8 ; 112.4 ; 108.3 ; 52.8 ; 37.4 ; 36.3 ; 31.8 ; 29.7 ; 29.1 ; 29.0 ; 28.5 ; 22.6 ; 14.1

M = 701.17 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 700.1005 – Mesurée : 700.1004

• **2,3-Bis(carboxyméthylsulfanyl)-6,7-bis(octylsulfanyl)tétrathiafulvalène 20**



Dans un mélange de tétrahydrofurane (20 mL), de méthanol (10 mL) et d'eau (5 mL), le diester **19** est mis en présence d'hydroxyde de sodium (262 mg – 6.6 mmol – 20 éq.). Le milieu est chauffé à reflux pendant une nuit sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, le tétrahydrofurane et le méthanol sont distillés sous pression réduite. Le milieu est dilué par 30 mL d'eau ; son pH est ajusté à 2 à l'aide d'acide chlorhydrique 1M. Après 15 minutes d'agitation, le solide orange en suspension est isolé par filtration et lavé à l'eau (200 mL) et à l'acétonitrile (150 mL). On obtient ainsi 215 mg de diacide **20** avec un rendement quantitatif.

Solide orange

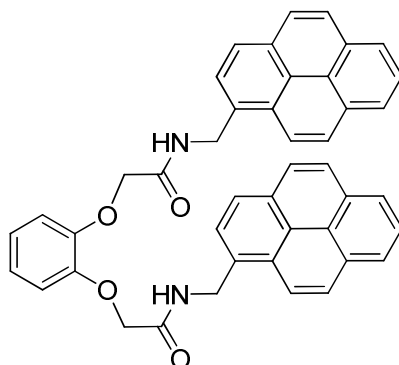
F = 128°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.63 (s, 4H) ; 2.79 (t, J = 7.4 Hz, 4H) ; 1.61 (tt, J = J' = 7.4 Hz, 4H) ; 1.39 (tt, J = J' = 6.9 Hz, 4H) ; 1.29 (m, 16H) ; 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

M = 673.11 g.mol⁻¹

SM HR M⁺ : Calculée : 672.06923 – Mesurée : 672.06860

• **Composé 21**



Un mélange de catéchol (55 mg – 0.5 mmol), de composé **7** (308 mg – 1 mmol – 2 éq.), de carbonate de potassium (173 mg – 1.25 mmol – 2.5 éq.) et de couronne 18-C-6 (13 mg – 0.05 mmol – 0.1 éq.) est chauffé à reflux dans 50 mL d'acétonitrile pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le solvant est distillé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par 100 mL d'acétate d'éthyle. Ce mélange est lavé à l'eau (3x100 mL) et séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant *in vacuo*, on obtient 31 mg de diamide souhaité avec un rendement de 9%.

Poudre beige

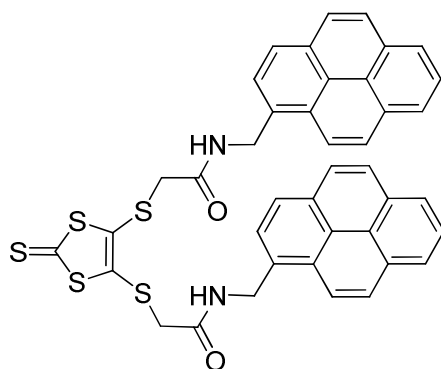
F = 160°C (dégradation)

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.13 (m, 4H) ; 8.01-7.91 (m, 12H) ; 7.63 (d, J = 8.0 Hz, 2H) ; 6.90 (t, J = 6.0 Hz, 2H) ; 6.78 (dd, J = 6.0 Hz, J' = 3.5 Hz, 2H) ; 6.66 (dd, J = 6 Hz, J' = 3.5 Hz, 2H) ; 4.86 (d, J = 6.0 Hz, 4H) ; 4.33 (s, 4H)

M = 652.74 g.mol⁻¹

SM HR (M + Na)⁺ : Calculée : 675.2260 - Mesurée : 675.2256

• **Composé 22**



A 359 mg de composé **2** (0.5 mmol) en solution dans 150 mL d'acétonitrile, on ajoute 616 mg de composé **7** (2 mmol – 4 éq.). La suspension obtenue est chauffée à reflux pendant 24 heures sous atmosphère inerte. Le précipité jaune formé durant la réaction est isolé par filtration et rincé successivement par 50 mL d'acétone, d'eau, de méthanol et de dichlorométhane. On isole

finalement le composé **22** (480 mg) par recristallisation dans un mélange diméthylsulfoxyde / méthanol avec un rendement de 65 %.

Solide jaune

F > 250°C

RMN ¹H (DMSO-D₆) : 8.88 (t, J = 5.4 Hz, 2H) ; 8.35-7.95 (m, 18H) ; 4.99 (d, J = 5.4 Hz, 4H) ; 3.77 (s, 4H)

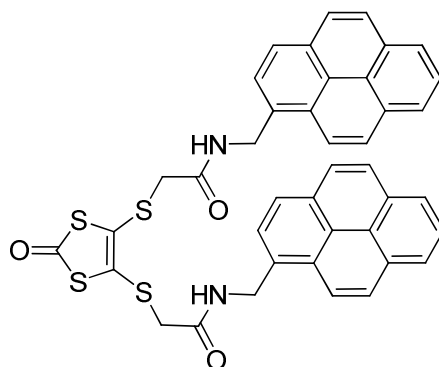
RMN ¹³C (DMSO-D₆) : 211.5 ; 167.2 ; 137.1 ; 132.5 ; 131.3 ; 130.9 ; 130.8 ; 128.7 ; 128.2 ; 127.8 ; 127.6 ; 127.4 ; 126.7 ; 125.8 ; 125.7 ; 125.2 ; 124.5 ; 124.4 ; 123.6 ; 41.5 ; 39.3

C₄₁H₂₈N₂O₂S₅

M = 741.00 g.mol⁻¹

SM HR (M + Na)⁺ : Calculée : 763.06465 – Mesurée : 763.06488

• Composé **23**



La 1,3-dithiole-2-thione **22** (59 mg – 0.08 mmol) est dissoute dans 30 mL de diméthylsulfoxyde. On ajoute ensuite 5 mL d'acide acétique glacial et 66 mg d'acétate mercurique (0.21 mmol – 2.6 éq.). Le mélange est laissé sous agitation et atmosphère inerte pendant une nuit. La solution initialement jaune vire à l'incolor avec formation d'un précipité blanc de sulfure de mercure qui est éliminé par filtration sur hyflosupercel. L'ajout d'un large volume d'eau (200 mL) provoque ensuite la précipitation du composé **23**, isolé par filtration. Le gâteau est alors rincé par 50 mL d'eau, 30 mL de méthanol et enfin 20 mL d'éther diéthylique. On isole ainsi 38 mg de 1,3-dithiol-2-one **23** avec un rendement de 66 %.

Poudre blanche

F > 250°C

RMN ¹H : 8.84 (t, J = 5.2 Hz, 2H) ; 8.31-7.98 (m, 18H) ; 4.99 (d, J = 5.2 Hz, 4H) ; (DMSO-D₆) 3.72 (s, 4H)

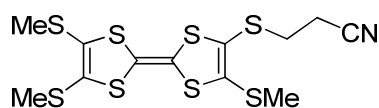
RMN ¹³C : 189.3 ; 166.6 ; 131.9 ; 130.6 ; 130.1 ; 128.0 ; 127.5 ; 127.3 ; 127.2 ; (DMSO-D₆) 127.1 ; 127.0 ; 126.7 ; 126.1 ; 125.1 ; 125.0 ; 124.5 ; 123.9 ; 123.7 ; 123.0 ; 40.9 ; 38.7

C₄₁H₂₈N₂O₃S₄

M = 724.93 g.mol⁻¹

SM HR (M + Na)⁺ : Calculée : 747.08805 – Mesurée : 747.08795

• **2-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène 24**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 2.27 g de 2,3-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **9a** (4.86 mmol) dans 20 mL de diméthylformamide, on ajoute 856 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (5.1 mmol – 1.05 éq.) en solution dans 15 mL de méthanol. Le milieu réactionnel vire alors au rouge sang. Le barbotage d'azote est maintenu et le milieu est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, 2.95 mL d'iodométhane (6.9 g – 48.6 mmol – 10 éq.) sont ajoutés. La solution redevenue orange est agitée trois heures supplémentaires. Les solvants sont évaporés sous pression réduite, le résidu est repris au dichlorométhane et chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). On isole ainsi 2 g de composé désiré avec un rendement de 96 %.

Poudre orange

F = 104°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.02 (t, J = 7.3 Hz, 2H) ; 2.70 (t, J = 7.3 Hz, 2H) ; 2.47 (s, 3H) ; 2.43 (s, 6H)

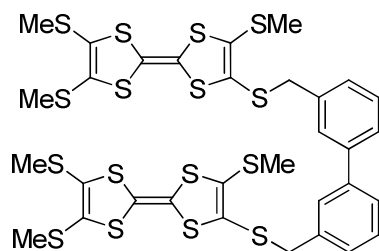
RMN ¹³C (CDCl₃) : 135.0 ; 127.5 ; 127.2 ; 119.9 ; 117.4 ; 112.4 ; 109.4 ; 31.1 ; 19.1 ; 19.0 ; 18.6

C₁₂H₁₃NS₈

M = 427.76 g.mol⁻¹

SM Maldi-TOF M⁺ : 426.8

• **Composé 25**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 94 mg de 2-(2-cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **24** (0.22 mmol) en solution dans 5 mL de diméthylformamide, on ajoute 41 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (0.24 mmol – 1.05 éq.) en solution dans 2 mL de méthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. On procède alors à l'ajout de 34 mg de 3,3'-bis(bromométhyl)biphényle (0.1 mmol – 0.5 éq.) avant d'agiter à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par un minimum de dichlorométhane et chromatographié sur gel de silice (éluant :

dichlorométhane / éther de pétrole : 1 / 9 puis 1 / 1) pour donner 1.19 g de composé désiré avec un rendement de 92 %.

Cristaux jaunes

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.52 (dd, $J \approx J' \approx 1.8$ Hz, 2H) ; 7.47 (ddd, $J \approx J' \approx 7.6$ Hz, $J'' = 1.5$ Hz, 2H) ; 7.37 (dd, $J \approx J' \approx 7.6$ Hz) ; 7.30 (ddd, $J \approx J' \approx 7.6$ Hz, $J'' = 1.5$ Hz, 2H) ; 4.04 (s, 4H) ; 2.43 (s, 6H) ; 2.41 (s, 6H) ; 2.16 (s, 6H)

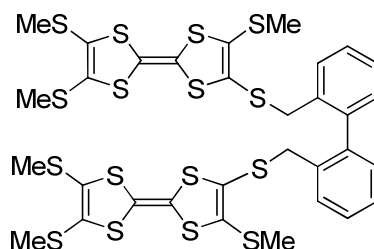
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 141.0 ; 137.5 ; 133.4 ; 129.1 ; 128.0 ; 127.9 ; 127.5 ; 127.3 ; 126.3 ; 124.2 ; 110.7 ; 110.5 ; 40.6 ; 19.2 ; 19.1 ; 19.1

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{S}_{16}$

$M = 927.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM HR Calculée (M^{+}) : 925.78788 – Mesurée : 925.78733

• Composé 26



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 1.26 g de 2-(2-cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **24** (2.94 mmol) en solution dans 20 mL de diméthylformamide, on ajoute 518 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (3.09 mmol – 1.05 éq.) en solution dans 10 mL de méthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. On procède alors à l'ajout de 500 mg de 2,2'-bis(bromométhyl)biphényle (1.47 mmol – 0.5 éq.) avant d'agiter à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par un minimum de dichlorométhane et chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole : 1 / 9 puis 1 / 1) pour donner 1.19 g de composé désiré avec un rendement de 95 %.

Pâte orange

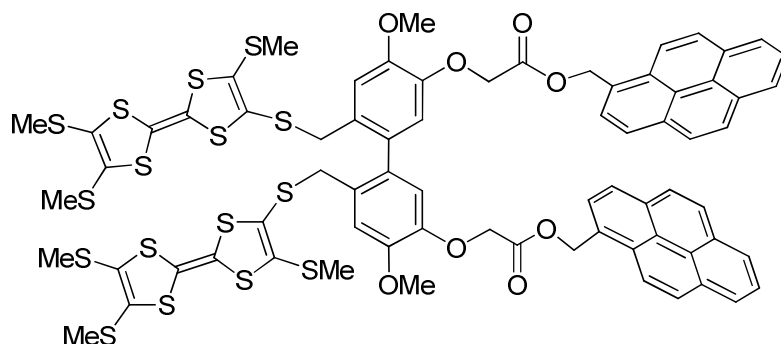
RMN ^1H (CDCl_3) : 7.41 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J' = 1.3$ Hz, 2H) ; 7.35 (ddd, $J \approx J' \approx 7.2$ Hz, $J'' = 1.8$ Hz, 2H) ; 7.32 (ddd, $J \approx J' \approx 7.2$ Hz, $J'' = 1.8$ Hz, 2H) ; 7.28 (dd, $J = 7.2$ Hz, $J' = 1.2$ Hz, 2H) ; 3.85 (d, $J = 12.7$ Hz, 2H) ; 3.75 (d, $J = 12.7$ Hz, 2H) ; 2.44 (s, 6H) ; 2.43 (s, 6H) ; 2.20 (s, 6H)

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{S}_{16}$

$M = 927.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM HR Calculée : 925.78788 – Mesurée : 925.78733

• **Composé 27**



A 160 mg de composé **35** (0.14 mmol) en solution dans 20 mL de dichlorométhane stabilisé sur amylène, on ajoute 42 mg d'hydroxybenzotriazole (0.31 mmol – 2.2 éq.), 38 mg de 4-diméthylaminopyridine (0.31 mmol – 2.2 éq.) et 50 μ L de diisopropylcarbodiimide (40 mg, 0.31 mmol – 2.2 éq.). Le milieu est agité sous atmosphère d'azote pendant une heure. On procède alors à l'ajout de 70 mg de 1-hydroxyméthylpyrène (0.3 mmol – 2.1 éq.). Après 24 heures d'agitation, le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite et chromatographié sans autre traitement (éluant : dichlorométhane). On obtient ainsi 91 mg de composé **27** avec un rendement de 41 %.

Pâte orange

RMN ^1H (CDCl_3) : 8.17 (d, J = 2.4 Hz, 2H) ; 8.14 (m, 4H) ; 8.06 (m, 12H) ; 6.90 (s, 2H) ; 6.74 (s, 2H) ; 5.90 (d, J = 12.4 Hz, 2H) ; 5.85 (d, J = 12.4 Hz, 2H) ; 4.80 (d, J = 16.4 Hz, 2H) ; 4.76 (d, J = 16.4 Hz, 2H) ; 3.80 (s, 6H) ; 3.72 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 3.49 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 2.42 (s, 6H) ; 2.39 (s, 6H) ; 1.96 (s, 6H)

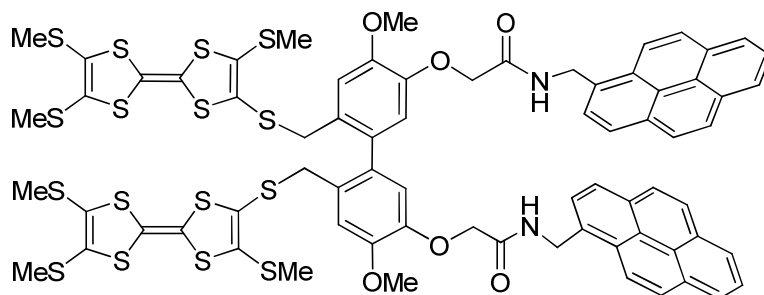
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 168.6 ; 148.6 ; 145.8 ; 134.5 ; 131.8 ; 131.4 ; 131.1 ; 130.6 ; 129.4 ; 128.8 ; 128.3 ; 127.9 ; 127.7 ; 127.4 ; 127.3 ; 127.2 ; 126.1 ; 125.6 ; 125.5 ; 124.7 ; 124.6 ; 124.5 ; 124.1 ; 122.6 ; 116.3 ; 113.4 ; 111.8 ; 110.8 ; 66.0 ; 65.3 ; 55.7 ; 38.3 ; 19.2 ; 19.1 ; 19.0

$\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{O}_8\text{S}_{16}$

M = 1564.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM HR Maldi-TOF Calculée : 1561.96630 ; DéTECTÉE : 1561.96575

• **Composé 28**



A 100 mg de diacide **35** (0.09 mmol) en solution dans 20 mL de diméthylformamide, on ajoute 26 mg d'hydroxybenzotriazole (0.19 mmol – 2.2 éq.) et 37 mg d'éthyldiaminopropylcarbodiimide hydrochloré (0.20 mmol – 2.2 éq.). Le milieu est agité sous atmosphère d'azote pendant trente minutes. On procède alors à l'ajout de 41 mg de pyrèneméthylamine (0.18 mmol – 2 éq.). Après 48 heures d'agitation, 50 mL d'éther diéthylique et 250 mL d'eau sont ajoutés pour éliminer le diméthylformamide. Cette extraction s'accompagne de la précipitation d'un solide rouge qui est dissous par ajout de dichlorométhane (volume minimal). Une fois extraite, la phase organique est lavée par 200 mL d'eau, séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/acétone : 96/4). On isole ainsi 53 mg de diamide désiré avec un rendement de 39 %.

Solide orange

RMN ¹H (DMSO-D₆) : 8.63 (t, J = 5.6 Hz, 2H); 8.34 (d, J = 9.2 Hz, 2H); 8.26 (d, J = 7.4 Hz, 4H); 8.16 (dd, J ≈ J' ≈ 7.9 Hz, 4H); 8.12 (s, 4H); 8.06 (dd, J ≈ J' ≈ 7.6 Hz, 2H); 7.97 (d, J = 7.8 Hz, 2H); 6.87 (s, 2H); 6.86 (s, 2H); 5.05 (d, J = 5.6 Hz, 4H); 4.62 (s, 4H); 3.75 (d, J = 13 Hz, 2H); 3.70 (s, 6H); 3.52 (d, J = 13 Hz, 2H); 2.40 (s, 6H); 2.38 (s, 6H); 2.14 (s, 6H)

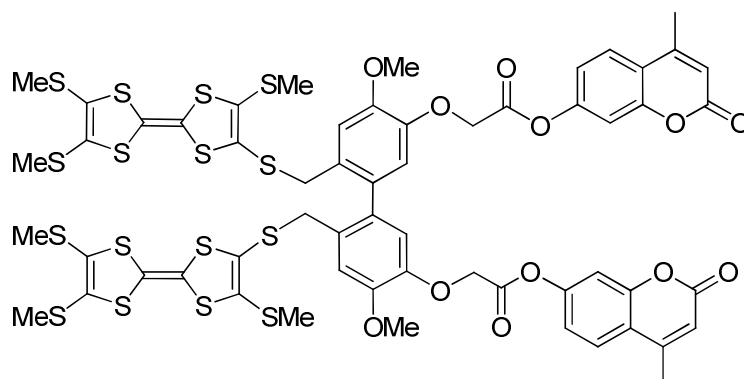
RMN ¹³C (DMSO-D₆) : 167.66; 148.25; 146.19; 133.12; 132.39; 131.36; 130.78; 130.25; 130.09; 128.10; 127.98; 127.59; 127.33; 127.09; 126.43; 126.34; 126.28; 126.25; 125.28; 125.17; 124.64; 123.99; 123.88; 123.01; 122.86; 116.76; 113.35; 110.60; 109.83; 68.48; 55.24; 37.91; 18.51

C₇₂H₆₀N₂O₆S₁₆

M = 1562.30 g.mol⁻¹

SM HR Calculée : 1582.98804 (M + Na⁺); DéTECTÉE : 1582.98749

• Composé **29**



A 100 mg de diacide **35** (0.09 mmol) en solution dans 20 mL de dichlorométhane stabilisé sur amylène, on ajoute 26 mg d'hydroxybenzotriazole (0.19 mmol – 2.2 éq.), 24 mg de 4-diméthylaminopyridine (0.20 mmol – 2.2 éq.) et 62 µL de diisopropylcarbodiimide (50 mg, 0.40 mmol – 4.4 éq.). Le milieu est agité sous atmosphère d'azote pendant trente minutes. On procède alors à l'ajout de 31 mg de 7-hydroxy-2-méthylcoumarine (0.18 mmol – 2 éq.).

Pâte orange

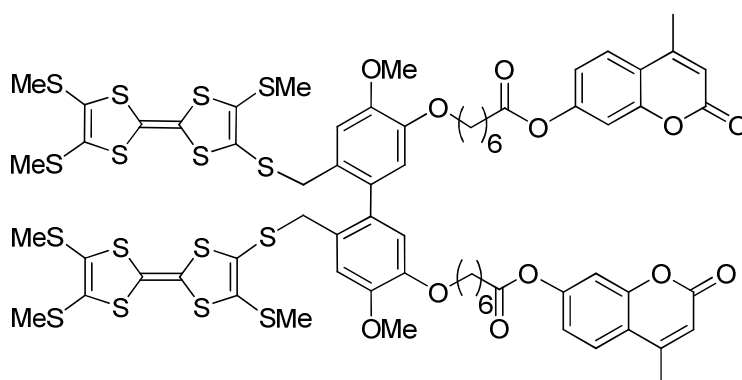
RMN ^1H (C_6D_6) : 7.29 (s, 2H) ; 6.93 (s, 2H) ; 6.87 (d, J = 2 Hz, 2H) ; 6.74 (d, J = 8.6 Hz) ; 6.71 (dd, J \approx J' \approx 6.5 Hz, J = 2.16 Hz, 2H) ; 5.78 (d, J = 1.2 Hz, 2H) ; 4.82 (d, J = 16.6 Hz, 2H) ; 4.73 (d, J = 16.6 Hz, 2H) ; 3.93 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 3.78 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 3.62 (s, 6H) ; 1.92 (s, 6H) ; 1.86 (s, 6H) ; 1.84 (s, 6H) ; 1.46 (d, J = 1.2 Hz, 6H)

$\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{O}_{12}\text{S}_{16}$

M = 1452.05 g.mol $^{-1}$

SM Maldi-TOF 1451.57

• **Composé 30**



A 100 mg de diacide **35** (0.09 mmol) en solution dans 20 mL de dichlorométhane stabilisé sur amylène, on ajoute 26 mg d'hydroxybenzotriazole (0.19 mmol – 2.2 équ.), 24 mg de 4-diméthylaminopyridine (0.20 mmol – 2.2 équ.) et 62 μL de diisopropylcarbodiimide (50 mg, 0.40 mmol – 4.4 équ.). Le milieu est agité sous atmosphère d'azote pendant trente minutes. On procède alors à l'ajout de 50 mg de 7-(6-hydroxyhexyloxy)-2-méthylcoumarine (0.18 mmol – 2 équ.). Après 24 heures d'agitation, le milieu réactionnel est chromatographié (éluant : dichlorométhane). On obtient ainsi 60 mg de composé **30** avec un rendement de 40 %.

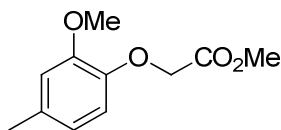
Pâte orange

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.47 (d, J = 8.8 Hz, 2H) ; 6.9 (s, 2H) ; 6.82 (dd, J = 2.4 Hz, J' = 8.8 Hz, 2H) ; 6.8 (s, 2H) ; 6.77 (d, J = 2.4 Hz, 2H) ; 6.1 (s, 2H) ; 4.7 (d, J = 2.7 Hz, 4H) ; 4.15 (m, 6H) ; 3.98 (t, J = 6.3 Hz, 4H) ; 3.83 (s, 4H) ; 3.80 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 3.60 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 2.43 (s, 2H) ; 2.42 (s, 4H) ; 2.38 (s, 6H) ; 2.10 (s, 6H) ; 2.04 (s, 6H) ; 1.78 (m, 4H) ; 1.65 (m, 4H) ; 1.46 (m, 4H) ; 1.37 (m, 4H) ; 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 6H)

$\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{O}_{14}\text{S}_{16}$

M = 1652.37 g.mol $^{-1}$

• Composé **31**



A 8.0 g de 2-méthoxy-4-méthylphénol (0.058 mol) en solution dans 150 mL d'acétonitrile, on ajoute 8.78 g de carbonate de potassium (0.064 mol – 1.1 éq.) et 8.86 g de 2-bromoacétate de méthyle (0.058 mol – 1 éq.). le milieu est chauffé à reflux pendant 5 heures (disparition du produit de départ en CCM). Après retour à température ambiante, le milieu est filtré et le gâteau est rincé par 100 mL d'acétate d'éthyle. Les solvants sont alors distillés sous pression réduite. On isole finalement le composé **31** par chromatographie sur gel de silice (éluant : Ether de pétrole / acétate d'éthyle = 9 / 1) avec un rendement de 80 %.

Huile incolore

RMN ¹H (CDCl₃) : 6.74 (d, J = 8.1 Hz, 1H) ; 6.73 (s, 1H) ; 6.67 (d, J = 8.1 Hz, 1H) ; 4.67 (s, 2H) ; 3.87 (s, 3H) ; 3.79 (s, 3H)

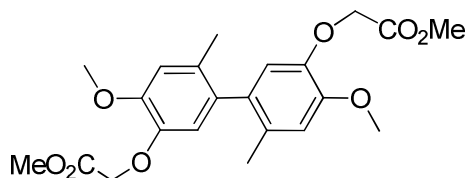
RMN ¹³C (CDCl₃) : 169.3 ; 149.2 ; 145.0 ; 132.4 ; 120.6 ; 114.8 ; 113.0 ; 66.7 ; 55.7 ; 51.8 ; 20.7

C₁₁H₁₄O₄

M = 210.23 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ 210.1

• Composé **32**



Une solution de **31** (1.65 g - 7.85 mmol) dans 25 mL de dichlorométhane stabilisé sur amylène est refroidie à 0°C. Sous atmosphère inerte, 2.186 g de pentachlorure de molybdène (8 mmol – 1.02 éq.) sont ajoutés rapidement. On observe un dégagement gazeux d'acide chlorhydrique. L'agitation est poursuivie à 0°C pendant 45 minutes au terme desquelles, 50 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis 400 mL d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est ensuite extraite à trois reprises par 100 mL d'acétate d'éthyle. Une fois réunies, les phases organiques sont lavées successivement par 100 mL d'eau et 100 mL de saumure. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient ainsi un résidu beige qui est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane / acétate d'éthyle = 4 / 1). On isole ainsi 1.51 g de biphenyle **32** avec un rendement de 70 %.

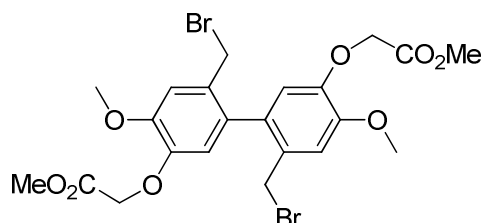
Solide blanc

F = 133°C.

RMN ¹H (CDCl₃) : 6.78 (s, 2H) ; 6.57 (s, 2H) ; 4.65 (2s, 4H) ; 3.90 (s, 6H) ; 3.76 (s, 6H) ; 1.98 (s, 6H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 169.3 ; 148.5 ; 144.7 ; 132.9 ; 130.2 ; 116.4 ; 113.9 ; 66.8 ; 55.9 ; 52.1 ; 19.3
 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$
 $M = 418.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 SM IE M^{+} 417.9

• **Composé 33**



Dans un ballon de 100 mL sous atmosphère d'azote, 600 mg de composé **32** (1.43 mmol) sont dissous dans 30 mL de tétrachlorure de carbone. Une lampe à lumière blanche de 200 watts est installée à 5 mm du ballon. Le montage est entouré d'aluminium. On ajoute ensuite rapidement 536 mg de N-bromosuccinimide (3.01 mmol – 2.1 éq.) et on allume la lampe. Quelques minutes plus tard, le reflux du solvant est observable. Le milieu est filtré à chaud une heure après l'ajout de NBS. Le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite. On obtient ainsi 776 mg du de composé brut qui est engagé dans l'étape suivante sans autre purification.

Solide blanc

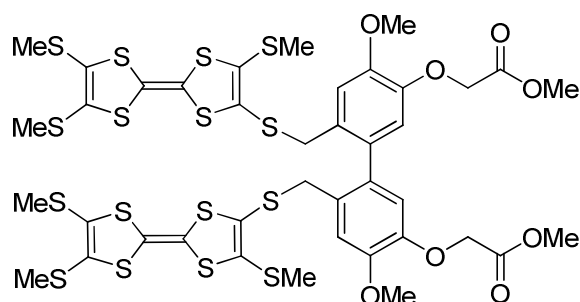
RMN ^1H (CDCl_3) : 6.98 (s, 2H) ; 6.69 (s, 2H) ; 4.70 (s, 4H) ; 4.41 (d, $^2J = 10 \text{ Hz}$, 2H) ; 4.12 (d, $^2J = 10 \text{ Hz}$, 2H) ; 3.96 (s, 6H) ; 3.77 (s, 6H)

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_8$

$M = 576.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM IE M^{+} 575.8

• **Composé 34**



Deux solutions contenant respectivement 273 mg de 2-(2-cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène (0.64 mmol – 2.5 éq.) dans 20 mL de diméthylformamide et 113 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (0.67 mmol – 2.6 éq.) dans 5 mL de méthanol sont dégazées par barbotage d'azote pendant 15 minutes. La solution d'hydroxyde de césium est alors ajoutée à la première. Le barbotage d'azote est maintenu et le milieu est agité à température

ambiante pendant 30 minutes. On ajoute ensuite 150 mg de 6,6'-bisbromométhyl-4,4'-diméthoxy-3,3'-bis(méthoxycarbonylméthoxy)biphényle **33** (0.26 mmol – 1 éq.) en solution dans 10 mL de DMF préalablement dégazé. La réaction est laissée sous agitation et barbotage d'azote pendant deux heures. On ajoute alors 50 mL d'éther diéthylique avant d'extraire le DMF par lavage à l'eau (2 x 500 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane/acétate d'éthyle : 1/1). On isole ainsi 180 mg de composé **34** avec un rendement de 60 %.

Solide orange.

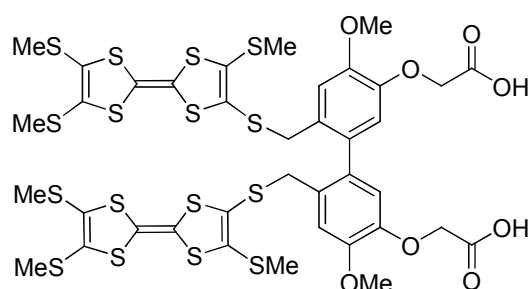
RMN ¹H (CDCl₃) : 6.88 (s, 2H) ; 6.82 (s, 2H) ; 4.72 (s, 4H) ; 3.84 (s, 6H) ; 3.81 (d, ²J = 13.0 Hz, 2H) ; 3.74 (s, 6H) ; 3.61 (d, ²J = 13.0 Hz, 2H) ; 2.43 (s, 12 H) ; 2.11 (s, 6H)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 169.0 ; 148.4 ; 145.8 ; 134.7 ; 131.4 ; 128.9 ; 127.5 ; 127.2 ; 124.2 ; 116.2 ; 113.3 ; 112.2 ; 110.6 ; 66.0 ; 55.7 ; 52.2 ; 38.4 ; 19.2 ; 19.1

C₄₀H₄₂O₈S₁₆

M = 1164 g.mol⁻¹

• Composé **35**



Un mélange contenant 180 mg de composé **34** (0.16 mmol), 214 mg de carbonate de potassium (1.6 mmol – 10 éq.), 10 mL d'eau, 20 mL de THF et 10 mL de méthanol est chauffé au reflux pendant 48 heures. Après évaporation sous pression réduite du THF et du méthanol, 50 mL d'eau et 100 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH = 1 entraînant la précipitation du diacide en phase aqueuse puis sa solubilisation en phase organique. La phase organique est extraite, puis lavée à l'eau (2 x 200 mL) jusqu'à pH = 6-7. Après séchage sur sulfate de sodium, filtration et évaporation sous pression réduite, le résidu obtenu est repris au dichlorométhane. L'ajout d'un large volume d'hexane permet d'isoler par filtration 160 mg de composé **35** avec un rendement de 91%.

Poudre orange

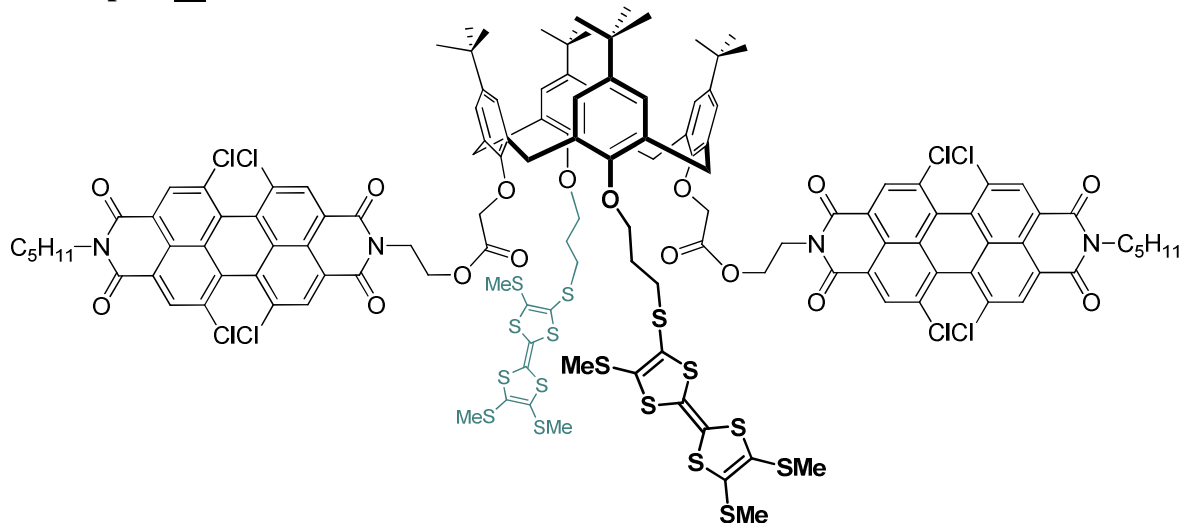
RMN ¹H (C₆D₆) : 7.12 (s, 2H) ; 6.88 (s, 2H) ; 4.66 (d, J = 16.4 Hz, 2H) ; 4.58 (d, J = 16.4 Hz, 2H) ; 3.90 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 3.76 (d, J = 12.8 Hz, 2H) ; 3.65 (s, 6H) ; 1.94 (s, 6H) ; 1.90 (s, 6H) ; 1.89 (s, 6H)

RMN ¹³C (C₆D₆) : 171.1 ; 149.3 ; 147.2 ; 135.6 ; 132.4 ; 125.3 ; 117.7 ; 113.9 ; 112.4 ; 111.6 ; 66.3 ; 55.6 ; 39.0 ; 19.1 ; 18.7 ; 18.6

C₃₈H₃₈O₈S₁₆

M = 1135.74 g.mol⁻¹

• Composé **38**



Sous atmosphère inerte, un mélange de **51** (190 mg – 0.12 mmol), de dicyclohexylcarbodiimide (394 mg – 1.9 mmol – 16 éq.), de diméthylaminopyridine (233 mg – 1.9 mmol – 16 éq.) et d'hydroxybenzotriazole (32 mg – 0.24 mmol – 2 éq.) est agité à température ambiante pendant 15 minutes dans 50 mL de dichlorométhane. Deux équivalents du composé **46** (153mg – 0.24 mmol) sont ajoutés. Après 5 jours d'agitation, le milieu est lavée à l'eau (3 x 100 mL), séché sur sulfate de magnésium et chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol : 0 à 10%). On isole ainsi 150 mg de composé **11** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères avec un rendement de 44%.

Poudre rouge

IR (KBr) : $\nu = 1725 ; 1710 ; 1640 ; 1587 \text{ cm}^{-1}$

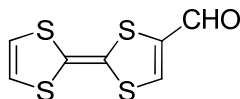
RMN ^1H (CDCl₃) : La coexistence de diastéréoisomères empêche l'intégration des signaux un à un. Cependant, le rapport des intégrales mesurées dans les différentes zones du spectre sont en accord avec la structure du composé **38**

C₁₃₄H₁₂₄Cl₈N₄O₁₆S₁₆

M = 2843.10 g.mol⁻¹

SM Maldi-TOF (M+Na)⁺ : 2863.45 ; M⁺ : 2840.32

• Formyltétrathiafulvalène **41**



Dans un schlenk, 1 g de tétrathiafulvalène (4.9 mmol) chauffé préalablement sous vide est dissous dans 100 mL d'éther diéthylique fraîchement distillé. Le milieu est refroidi à -78°C et mis sous vide pendant 5 minutes. Sous pression d'azote, on ajoute goutte à goutte 1.2 équivalent de LDA 2M commerciale (2.9 mL – 5.88 mmol). Après 30 minutes d'agitation à -78°C, on ajoute à la suspension jaune obtenue 2 mL de N-méthylformanilide

(2.18 g – 16 mmol – 3.3 éq.) et on maintient l'agitation pendant 40 minutes supplémentaires. Après retour à température ambiante, 100 mL d'éther diéthylique et 100 mL d'acide chlorhydrique 10 % sont ajoutés. Le milieu vire alors du jaune au rouge. Après lavage à l'acide chlorhydrique 10 % (3 x 100 mL) et à l'eau (3 x 100 mL), la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole / triéthylamine : 80/19/1), on isole 1.034 g de formyltétrathiafulvalène avec un rendement de 91%.

Solide pourpre

F = 110°C.

RMN ¹H (CDCl₃) : 9.44 (s, 1H); 7.41 (s, 1H); 6.34 (d, 2H)

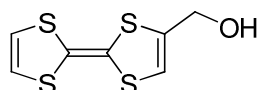
RMN ¹³C (CDCl₃) : 179.7 ; 141.4, 139.9, 119.3, 118.7 ; 115.9 et 105.4

C₇H₄OS₄

M = 232.37 g.mol⁻¹

SM HR IE M⁺ : Calculée : 231.914 ; DéTECTÉE : 231.914

• **Hydroxyméthyltétrathiafulvalène 42**



A 144 mg de formyltétrathiafulvalène **41** (0.62 mmol) en solution dans 20 mL d'éthanol absolu, on ajoute 47 mg de borohydure de sodium (1.24 mmol – 2 éq.). Initialement rouge, la solution vire au jaune en moins d'une minute. L'agitation est maintenue pendant une heure sous atmosphère inerte. On ajoute alors 50 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une saumure (3 x 50mL), séchée sur sulfate de magnésium et finalement concentrée sous pression réduite. L'alcool désiré est purifiée par chromatographie flash (éluants : dichlorométhane / éther de pétrole / triéthylamine : 60/39/1 puis 99/0/1)). On obtient ainsi 133 g d'hydroxyméthyltétrathiafulvalène avec un rendement de 92 %.

Cristaux jaunes

F = 71°C

RMN ¹H (Acétone-D₆) : 6.60 (s, 2H) ; 6.43 (t, J = 1.2 Hz, 1H) ; 4.53 (te, 1H) ; 4.35 (se, 2H)

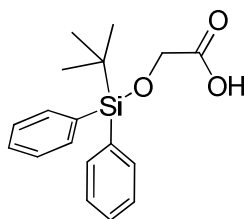
RMN ¹³C (CDCl₃) : 136.7, 119.1, 119.0, 115.3 ; 111.5 et 109.5 ; 60.6

C₇H₆OS₄

M = 234.38 g.mol⁻¹

SM HR IE M⁺ : Calculée : 233.930 ; DéTECTÉE : 233.929

• Acide 2-(tert-butyldiphénylsilyloxy)acétique **43**



Un mélange d'acide glycolique (760 mg – 10 mmol), de 4-diméthylaminopyridine (30 mg - 0.25 mmol – 0.025 éq.) et de triéthylamine (1.5 mL - 10.7 mmol – 1.07 éq.) est refroidi à 0°C dans 40 mL de tétrahydrofurane fraîchement distillé. On ajoute très lentement 1.27 mL de chlorure de triméthylsilyle (10.5 mmol – 1.05 éq.) et on maintient la solution à 0°C pendant une heure. On laisse le milieu revenir à température ambiante et une heure plus tard, on ajoute successivement 1.5 mL de triéthylamine (10.7 mmol – 1.07 éq.) et 2.64 mL de chlorure de tertibutyldiphénylsilyle (10.1 mmol – 1.01 éq.). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant seize heures. On ajoute ensuite 25 mL d'eau et 9 mL d'acide acétique glacial. Après 90 minutes d'agitation, le mélange est extrait par 50 mL d'hexane et deux fois 20 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. L'huile obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluants : hexane puis hexane / éther diéthylique de 9/1 à 7/3). On obtient ainsi 1.28 g d'acide 2-(tert-butyldiphényl-silyloxy)acétique **43** avec un rendement de 41%.

Huile incolore

IR (KBr) : $\nu = 3436 ; 1730 ; 1649 \text{ cm}^{-1}$

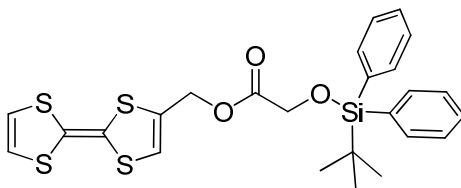
RMN ^1H (CDCl_3) : 7.72 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J' = 1.5 \text{ Hz}$, 4H) ; 7.53 (dd, $J = 7.3 \text{ Hz}$, $J' = 1.5 \text{ Hz}$, 2H) ; 7.49 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 4H) ; 4.29 (s, 2H) ; 1.19 (s, 9H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 172.8 ; 135.4 ; 131.6 ; 130.3 ; 128.1 ; 61.9 ; 26.6 ; 19.1

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$

$M = 314.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

• Composé **44**



Un mélange contenant 268 mg d'acide 2-(tert-butyldiphényl-silyloxy)acétique (0.85 mmol), 176 mg de dicyclohexylcarbodiimide (0.85 mmol – 1 éq.), 104 mg de 4-diméthylaminopyridine (0.85 mmol – 1 éq.) et 115 mg d'hydroxybenzotriazole (0.85 mmol – 1 éq.) dans 20 mL de dichlorométhane est agité à température ambiante pendant 15 minutes au cours desquelles apparaît un précipité blanc. On ajoute ensuite 200 mg d'hydroxyméthyltétrathiafulvalène **13** (0.85 mmol – 1 éq.) en solution dans 10 mL de dichlorométhane. Le milieu est alors agité pendant 40 heures à température ambiante. Après

filtration, et lavages à l'eau (4 x 100 mL), la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / triéthylamine : 99/1), on isole 260 mg d'ester désiré avec un rendement de 57 %.

Pâte jaune

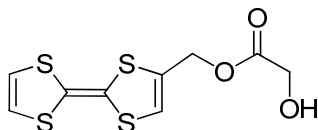
RMN ^1H (Acétone- D_6) : 7.73 (dd, $J = 8$ Hz, $J' = 1.6$ Hz, 2H) ; 7.44 (m, 6H) ; 6.69 (se, 1H) ; 6.63 (s, 2H) ; 4.93 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H) ; 4.36 (s, 2H) ; 1.08 (s, 9H)

RMN ^{13}C (Acétone- D_6) : 170.99 ; 136.28 ; 136.25 ; 136.21 ; 133.5 ; 131.87 ; 130.83 ; 128.73 ; 128.70 ; 128.68 ; 128.67 ; 121.02 ; 120.38 ; 120.26 ; 112.04 ; 109.26 ; 62.62 ; 61.34 ; 27.00 ; 19.77

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}_4\text{Si}$

$M = 530.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

• Composé **45**



L'éther silylé **44** (106 mg - 0.2 mmol) est dissous dans 10 mL de tétrahydrofurane fraîchement distillé. Le milieu est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Puis, on ajoute successivement 1 mL de triéthylamine (726 mg - 7.2 mmol - 22 éq.) et, goutte à goutte, 15 μL de triéthylamine trishydrofluorure (15.2 mg - 0.094 mmol - 0.47 éq.). On laisse ensuite le milieu revenir à température ambiante et sous agitation pendant six heures. Le mélange est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / acétate d'éthyle : 1/0 puis 3/1). On isole ainsi 31 mg de composé **45** avec un rendement de 53 %.

Poudre jaune

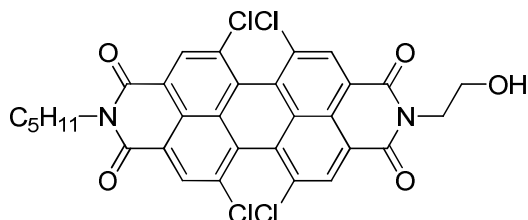
RMN ^1H (Acétone- D_6) : 6.74 (t, $J = 0.7$ Hz, 1H) ; 6.63 (s, 2H) ; 4.95 (d, $J = 0.7$ Hz, 2H) ; 4.29 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H) ; 4.17 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H)

RMN ^{13}C (Acétone- D_6) : 173.0 ; 132.0 ; 121.0 ; 120.4 ; 120.3 ; 112.1 ; 109.2 ; 61.3 ; 60.9

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_4$

$M = 292.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

• **N-2'-hydroxyéthyl-N'-pentyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4:9,10-tétracarboxylique diimide 46**



A 10 g de 1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4:9,10-tétracarboxylique dianhydride (18.9 mmol) en suspension dans 10 mL de toluène, on ajoute simultanément 2.2 mL de *n*-pentylamine (18.9 mmol – 1 éq.) et 1.2 mL d'éthanolamine (18.9 mmol – 1 éq.). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris par 200 mL de dichlorométhane et, par filtration, on isole 4 g de N, N'-2', 2''- dihydroxyéthyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4:9,10-tétracarboxylique diimide (R = 34 %). Le filtrat est concentré sous pression réduite puis chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane/acétate d'éthyle : 4/1). Le dérivé dissymétrique **46** (3.4 g) est isolé avec un rendement de 28 %.

Poudre rouge

F > 250°C

IR (KBr) : $\nu = 3436 ; 1702 ; 1658 ; 1587 \text{ cm}^{-1}$

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.70 (s, 2H) ; 8.68 (s, 2H) ; 4.50 (td, J = 5.4 Hz ; J' = 2.4 Hz, 2H) ; 4.21 (m, 2H) ; 4.01 (t, J = 5.4 Hz, 2H) ; 1.75 (tt, J ≈ J' ≈ 7.4 Hz, 2H) ; 1.41 (m, 4H) ; 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 3H)

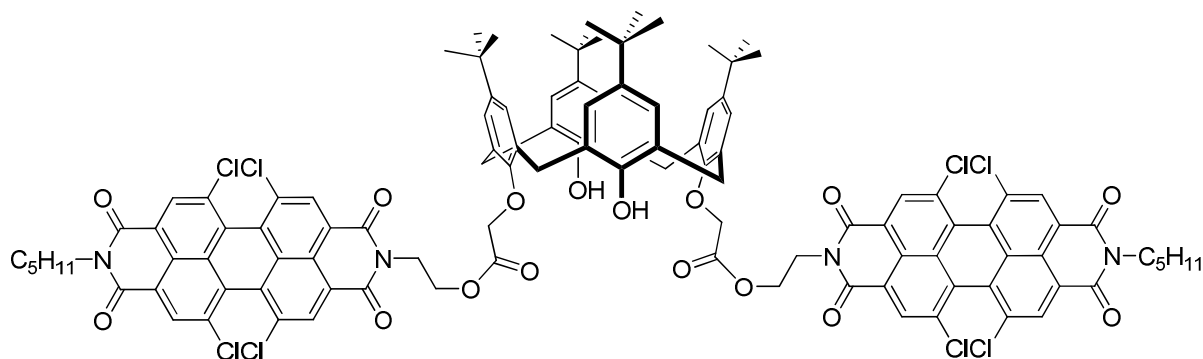
RMN ¹³C (CDCl₃) : 163.0 ; 162.2 ; 135.5 ; 135.4 ; 133.1 ; 132.9 ; 131.5 ; 131.4 ; 128.9 ; 128.5 ; 123.5 ; 123.4 ; 123.3 ; 123.0 ; 61.2 ; 43.0 ; 40.9 ; 29.1 ; 27.8 ; 22.3 ; 13.9

C₄₀H₄₂O₈S₁₆

M = 642 g.mol⁻¹

SM Maldi-TOF M⁺ : 642.0

• **Composé 47**



Une solution de 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,27-bis(carboxyméthoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arène (191 mg – 0.25 mmol – 1 éq.), d'hydroxybenzotriazole (68 mg – 0.5 mmol – 2 éq.), de dicyclohexylcarbodiimide (412 mg – 2 mmol – 8 éq.) et de 4-diméthylaminopyridine (244 mg – 2 mmol – 8 éq.) est agitée sous courant d'azote pendant deux heures dans 30 mL de dichlorométhane. On ajoute alors 321 mg de N-2'-hydroxyéthyl-N'-pentyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4:9,10-tétracarboxylique diimide **46** (0.5 mmol – 2 éq.). Sous atmosphère inerte, le milieu est laissé sous agitation pendant cinq jours, au terme desquels le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu, solubilisé dans un minimum de dichlorométhane, est chromatographié sur gel de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : de 4/1 à 7/3). On isole ainsi 278 mg de composé **47** avec un rendement de 55 %.

Solide rouge

F = 230 °C

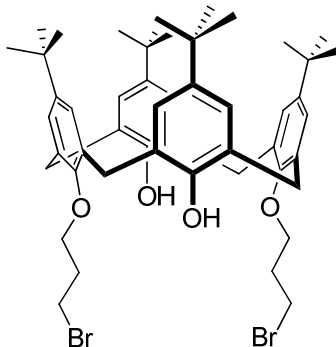
RMN ¹H (CDCl₃) : La coexistence de diastéréoisomères empêche l'intégration des signaux un à un. Cependant, le rapport des intégrales mesurées dans les différentes zones du spectre sont en accord avec la structure du composé **47**.

C₁₁₀H₉₆Cl₈N₄O₁₆

M = 2013.58 g.mol⁻¹

SM Maldi-TOF M⁺ : 2012.06

• Composé **48**



Un mélange de 4-*tert*-butylcalix[4]arène (1.622 g – 2.5 mmol), de carbonate de potassium (863 mg – 6.24 mmol – 2.5 éq.) et de 1,3-dibromopropane (2.54 mL – 5.047 g – 25 mmol – 10 éq.) dans 65 mL d'acétonitrile est chauffé à reflux pendant 48 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. On procède ensuite à l'ajout de 25 mL d'acide chlorhydrique 5 % et 60 mL de chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée sur sulfate de magnésium et enfin concentrée sous pression réduite. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole / dichlorométhane : 3/2), on obtient 1.244 g de composé **48** avec un rendement de 56 %.

Solide blanc

F = 288-290°C

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.70 (s, 2H) ; 7.15 (s, 4H) ; 6.88 (s, 4H) ; 4.27 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 4.12 (t, J = 7.8 Hz, 4H) ; 4.01 (t, J = 8.0 Hz, 4H) ; 3.35 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 2.53 (m, 4H) ; 1.27 (s, 18H) ; 1.02 (s, 18H)

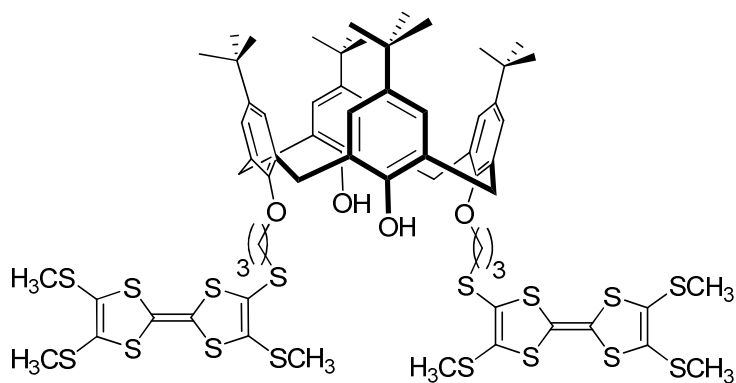
RMN ¹³C (CDCl₃) : 150.7 ; 149.3 ; 147.4 ; 141.8 ; 132.8 ; 127.7 ; 125.5 ; 125.4 ; 77.1 ; 73.5 ; 34.0 ; 33.6 ; 34.1 ; 32.0 ; 31.8 ; 31.1 ; 30.3

C₅₀H₆₆Br₂O₄

M = 890.86 g.mol⁻¹

SM IE M⁺ : 890.5

• Composé **49**



Toutes les solutions sont préalablement dégazées pendant 20 minutes par barbotage d'azote.

A 856 mg de 2-(2-cyanoéthylsulfanyl)-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène **24** (2 mmol – 2 éq.) dissous dans 30 mL de diméthylformamide, on ajoute 369 mg d'hydroxyde de césium monohydrate (2.2 mmol – 2.2 éq.) dissous dans 10 mL de méthanol. Le calixarène **48** (891 mg – 1 mmol – 1 éq.) en suspension dans 20 mL de tétrahydrofurane fraîchement distillé est ajouté au mélange 30 minutes plus tard. Le barbotage d'azote et l'agitation sont maintenus pendant six heures. Le milieu est alors concentré sous pression réduite. Du méthanol (150 mL) est ajouté provoquant la formation d'un précipité, isolé par filtration et lavé par 100 mL de méthanol. Le gâteau est repris au dichlorométhane et chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole : 2/3 puis 1/1). On obtient ainsi le calixarène désiré avec un rendement de 70%.

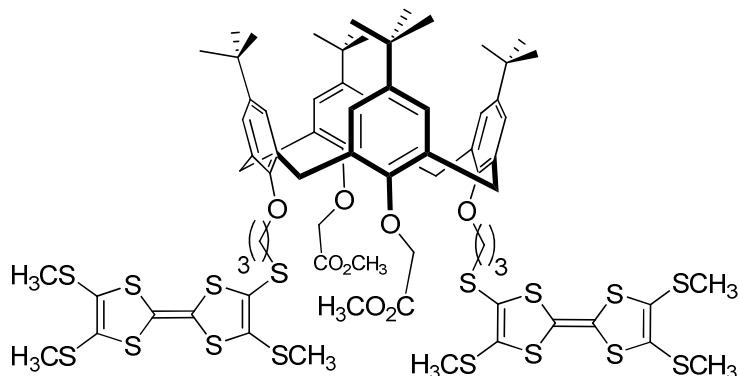
Cristaux oranges

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.68 (s, 2H) ; 7.04 (s, 4H) ; 6.86 (s, 4H) ; 4.27 (d, J = 12.8 Hz, 4H) ; 4.14 (t, 5.6 Hz, 4H) ; 3.41 (t, J = 6.6 Hz, 4H) ; 3.34 (d, J = 12.8 Hz, 4H) ; 2.47 (s, 6H) ; 2.46 (s, 6H) ; 2.45 (s, 6H) ; 1.26 (s, 18H) ; 1.03 (s, 18H)

C₆₈H₈₄O₄S₁₆

M = 1478.43 g.mol⁻¹

• Composé **50**



A 887 mg de **49** (0.6 mmol) en solution dans 50 mL de THF fraîchement distillé, on ajoute 768 mg d'hydrure de sodium (19.2 mmol – 32 éq.). Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, on ajoute 600 μ L de bromoacétate de méthyle (918 mg – 6 mmol – 10 éq.) et on chauffe le milieu à reflux sous atmosphère inerte pendant 5 jours. L'excès d'hydrure de sodium est détruit par ajout de méthanol (100 mL) et d'eau (50 mL). Le tétrahydrofurane et le méthanol sont distillés sous pression réduite avant d'ajouter 100 mL de dichlorométhane. La phase organique est extraite et lavée à l'eau jusqu'à pH neutre. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant sous pression réduite, 584 mg de **50** sont isolés par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / acétate d'éthyle : 1/0 , 1/1 , 0/1 puis acétate d'éthyle / méthanol : 1/0 à 1/1) avec un rendement de 60 %.

Poudre orange

F = 61-64°C

IR (KBr) : $\nu = 2956 ; 2917 ; 2859 ; 1759 ; 1739 ; 1192 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^1H (CDCl_3) : 6.85 (s, 4H), 6.70 (s, 4H), 4.63 (s, 4H), 4.51 (d, J = 12.5 Hz, 4H), 4.07 (t, 4H), 3.80 (s, 6H), 3.18 (d, J = 12.5 Hz, 4H), 3.08 (t, 4H), 2.42 (s, 6H), 2.40 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.34 (m, 4H), 1.14 (s, 18H), 1.00 (s, 18H)

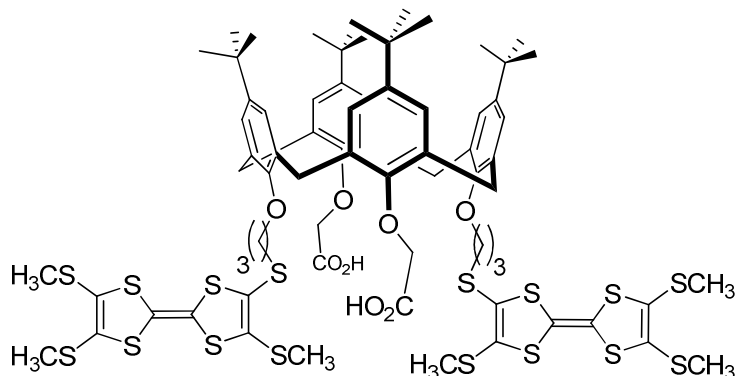
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 170.3 ; 153.7 ; 152.4 ; 127.3 ; 125.7 ; 125.3 ; 111.3 ; 110.3 ; 73.3 ; 71.4 ; 53.4 ; 51.8 ; 33.9 ; 33.8 ; 33.5 ; 31.7 ; 31.5 ; 31.4 ; 31.2 ; 31.0 ; 30.9 ; 30.0 ; 19.2 ; 19.1

$\text{C}_{74}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{S}_{16}$

M = 1622.56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM Maldi-TOF M^{++} : 1620.88

- Composé **51**



A 236 mg de **50** en suspension dans 10 mL de méthanol, on ajoute 200 mg de carbonate de potassium en solution dans 1.2 mL d'eau. On ajoute ensuite le volume nécessaire de tétrahydrofurane pour solubiliser le diester. Le mélange est chauffé à reflux pendant 18 heures sous courant d'azote. Après évaporation du tétrahydrofurane et du méthanol, 100 mL de dichlorométhane et 100 mL d'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite et à nouveau, on ajoute 100 mL d'eau. Sous vive agitation, on procède à l'ajout d'acide chlorhydrique 10 % jusqu'à ce que la phase aqueuse ait un pH proche de 1. L'agitation est maintenue quinze minutes puis la phase organique est extraite, lavée par 200 mL d'eau, séchée sur sulfate de magnésium, et concentrée sous pression réduite. On obtient ainsi le diacide désiré avec un rendement de 96 %. Ce diacide est engagé dans l'étape suivante sans autre purification.

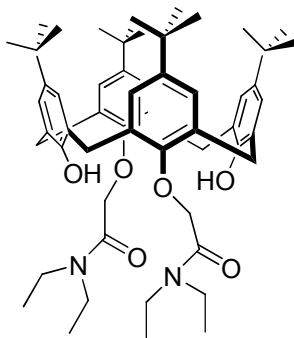
Poudre orange

IR (KBr) : $\nu = 3393 ; 1601 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{S}_{16}$

$M = 1594 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- **5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis[(*N,N*-diéthylcarbamoyl)méthoxy]-26,28-dihydroxycalix[4]arène 52**



Un mélange de 15 g de *p*-*tert*-butylcalix[4]arène (23 mmol) et 7.04 g de K_2CO_3 (51 mmol, 2.2 éq.) dissous dans 600 mL d'acétone anhydre est agité à température ambiante et sous azote pendant une nuit. 7.58 g de 2-chloro-*N,N*-diéthylacétamide (51 mmol, 2.2 éq.) et 13.9 g d'iodure de sodium (92 mmol, 4 éq.) sont alors ajoutés et le milieu réactionnel est chauffé à

reflux pendant une nuit. Après évaporation du solvant, le résidu est dissous dans 300 mL de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée par 200 mL d'une solution saturée en NH₄Cl puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation, le produit est purifié par recristallisation dans l'éthanol. On obtient ainsi 15 g de composé **52** avec un rendement de 74%.

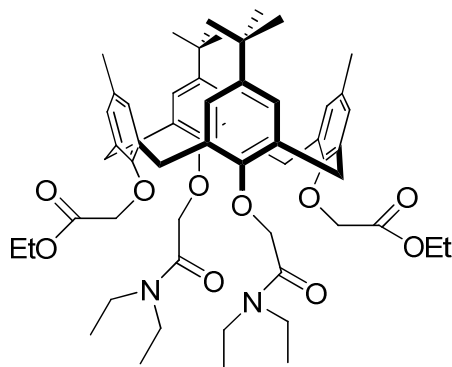
Cristaux blancs

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.85 (s, 2H) ; 6.88 (s, 8H) ; 4.83 (s, 4H) ; 4.47 (d, J = 13.1 Hz, 4H) ; 3.47 (quadr., J = 7.1 Hz, 8H) ; 3.27 (d, 13.1 Hz, 4H) ; 1.27 (t, J = 7.1 Hz, 6H) ; 1.17 (t, J = 7.1 Hz, 6H) ; 1.15 (s, 18H) ; 1.06 (s, 18H).

C₅₆H₇₈N₂O₆

M = 875.23 g.mol⁻¹

- **5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis(éthoxycarbonylméthoxy)-26,28-bis[(*N,N*-diéthylcarbamoyl)méthoxy]calix[4]arène **53****



Un mélange de 0.50 g 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis[(*N,N*-diéthyl-carbamoyl)-méthoxy]-26,28-dihydroxycalix[4]arène **52** (0.57 mmol) et de 0.48 g de Na₂CO₃ (4.6 mmol, 8 équ.) dissous dans 25 mL d'acétone anhydre est chauffé à reflux pendant trente minutes au terme desquelles 0.5 ml (4.6 mmol, 8 équ.) de bromoacétate d'éthyle est ajouté. Après trois jours, le mélange est refroidi à température ambiante et le solvant est évaporé. Le résidu est dissous dans 20 mL de CH₂Cl₂ et 10 ml d'acide chlorhydrique 10 % sont ajoutés. La phase organique est alors décantée puis lavée à l'acide chlorhydrique 10 % à trois reprises avant d'être séchée sur MgSO₄. Après distillation du solvant sous pression réduite, le produit est recristallisé dans un mélange hexane / éther éthylique. On obtient 0.42 g d'espèce souhaitée soit un rendement de 70%.

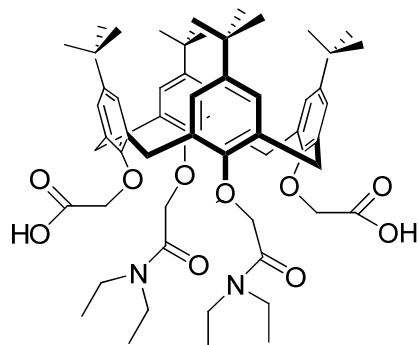
Cristaux blancs

RMN ¹H (CDCl₃) : 6.89 (s, 4 H) ; 6.62 (s, 4H) ; 4.99 (s, 4H) ; 4.94 (d, J = 12.9 Hz, 4H) ; 4.73 (s, 4H) ; 4.13 (quadr., J = 7.1 Hz, 4H) ; 3.30 (s, 6H) ; 3.18 (d, J = 12.9 Hz, 4H) ; 1.16 (s, 18 H) ; 1.13 (t, J = 7.1 Hz, 12 H) ; 0.96 (s, 18 H)

C₆₄H₉₀N₂O₁₀

M = 1019.35 g.mol⁻¹

• **5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis(carboxyméthoxy)-26,28-bis[(*N,N*-diéthylcarbamoyl)méthoxy]calix[4]arène **54****



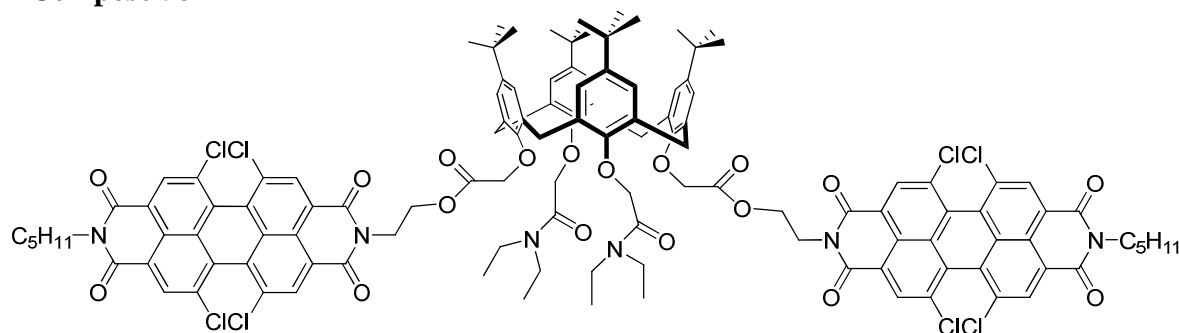
Un mélange de 0.66 g de carbonate de potassium (4.8 mmol – 10 éq.) et de 490 mg de 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,27-bis(méthoxycarbonylméthoxy)-26,28-bis[(*N,N*-diéthylcarbamoyl)méthoxy]calix[4]arène (0.48 mmol, 1 éq.) **53** est chauffé à reflux dans un mélange méthanol / eau (6/1) (30 mL). Le mélange est porté à reflux pendant deux heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Après ajout de 150 ml d'eau, le pH est ajusté à 2 à l'aide d'acide chlorhydrique 1M. Le produit est extrait à trois reprises par 50 mL de dichlorométhane pour donner après évaporation 0.43 g de diacide désiré avec un rendement de 90 %.

Poudre blanche

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.12 (s, 4H) ; 6.60 (s, 4H) ; 4.77 (s, 4H) ; 4.61 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 4.57 (s, 4H) ; 3.41 (quadr., J = 7.1 Hz, 4H) ; 3.33 (quadr., J = 7.1 Hz, 4H) ; 3.27 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 1.31 (s, 18 H) ; 1.17 (t, J = 7.1 Hz, 12 H) ; 0.86 (s, 18 H).

C₆₀H₈₂N₂O₁₀
M = 991.30 g.mol⁻¹

• **Composé 56**



A 79 mg de diacide **54** (0.08 mmol) en solution dans 20 mL de dichlorométhane, on ajoute successivement 156 mg de DMAP (1.28 mmol – 16 éq.), 173 mg d'HOBt (1.28 mmol – 16 éq.) et 162 mg de DIC (1.28 mmol – 16 éq.). Le milieu est laissé sous agitation pendant trente minutes au terme desquelles le PDI **46** (100 mg – 0.16 mmol – 2 éq.) est ajouté. Après une semaine d'agitation à température ambiante, le solvant est distillé sous pression réduite. Après

chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol (0-15 %)), on isole 55 mg de diester souhaité avec un rendement de 31%.

Poudre rouge

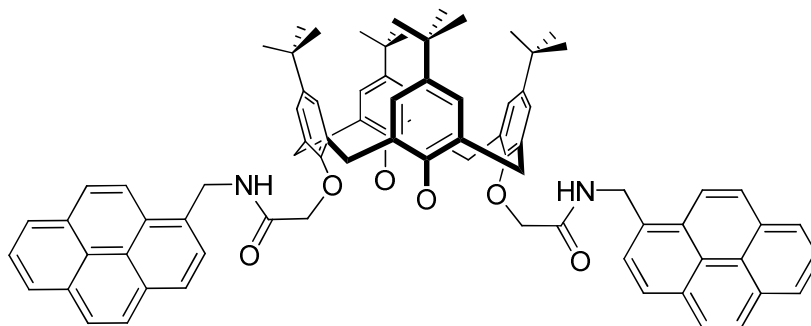
RMN ^1H (CDCl_3) : La coexistence de diastéréoisomères empêche l'intégration des signaux un à un. Cependant, le rapport des intégrales mesurées dans les différentes zones du spectre sont en accord avec la structure du composé **47**.

$\text{C}_{122}\text{H}_{118}\text{Cl}_8\text{N}_6\text{O}_{18}$

$M = 2239.90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM Maldi-TOF ($M+\text{Na}^+$) : 2263.2 (100 %) - M^+ : 2242.2 (50 %)

• Composé **57**



Un mélange de p-tert-butylcalix[4]arène (167 mg – 0.26 mmol), d'iodure de sodium (4 mg – 0.03 mmol – 0.1 éq.) et de carbonate de potassium (36 mg – 0.26 mmol – 1 éq.) est agité à température ambiante pendant 30 minutes dans 30 mL d'acétonitrile. On ajoute 200 mg de N-[(chlorométhyl)carbonyl]-1-pyrène méthylamine (0.54 mmol – 2.1 éq.) avant de chauffer le mélange à reflux pendant sept jours. Le solvant est évaporé sous pression réduite ; 50 mL d'eau et 100 mL de dichlorométhane sont ajoutés. La phase organique est extraite et lavée à l'eau (3 x 50mL). Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation *in vacuo*, le résidu obtenu subit une chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / acétate d'éthyle : de 95/5 à 80/20). On isole ainsi 190 mg de diamide désiré (R = 62 %).

Cristaux blancs

F = 267-268°C

IR (KBr) : $\nu = 3406 ; 1670 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^1H (CDCl_3) : 8.65 (t, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 2H) ; 8.33 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H) ; 8.21 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H) ; 8.12 (m, 6H) ; 8.04 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 2H) ; 7.85 (dd, $J \approx J' \approx 7.6 \text{ Hz}$, 2H) ; 7.80 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H) ; 7.6Hz (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 2H) ; 6.29 (s, 4H) ; 6.19 (se, 4H) ; 5.41 (se, 4H) ; 5.23 (s, 2H) ; 4.05 (s, 4H) ; 2.60 (se, 4H) ; 2.39 (d, $J = 12.7 \text{ Hz}$, 4H) ; 1.04 (s, 18H) ; 0.67 (s, 18H)

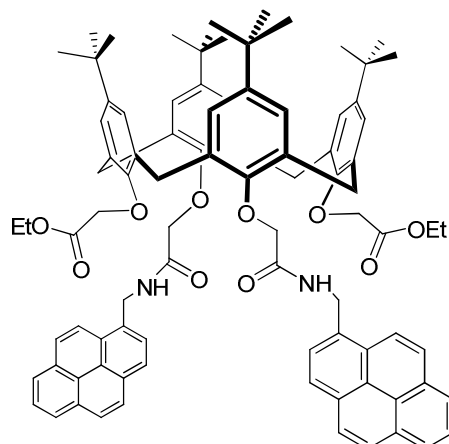
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 169.4 ; 149.2 ; 148.9 ; 148.4 ; 142.3 ; 132.4 ; 129.2 ; 126.5 ; 126.3 ; 125.3 ; 34.3 ; 32.4 ; 31.5

$\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_6$

M = 1191.54 g.mol⁻¹

SM Maldi-TOF (M+Na)⁺ : 1213.48

• Composé **58**



A 400 mg de composé de calix[4]arène **57** (0.34 mmol) en solution dans 20 mL de THF anhydre, on ajoute sous pression d'azote 40 mg d'hydrure de sodium (60 % dispersé dans l'huile minérale). Le milieu est agité à température ambiante jusqu'à ce que la fluorescence de la solution ($\lambda_{exc} = 360$ nm) soit éteinte. On ajoute alors goutte-à-goutte 112 μ L de bromoacétate d'éthyle (168 mg – 1 mmol – 3 éq.). Le mélange réactionnel est abandonné pour la nuit. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu obtenu est repris par 100 mL de dichlorométhane et lavé à l'eau (3 x 100 mL). Après séchage sur sulfate de magnésium et concentration sous vide, une chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol (0-15%)) permet d'isoler le diester désiré avec un rendement de 66%.

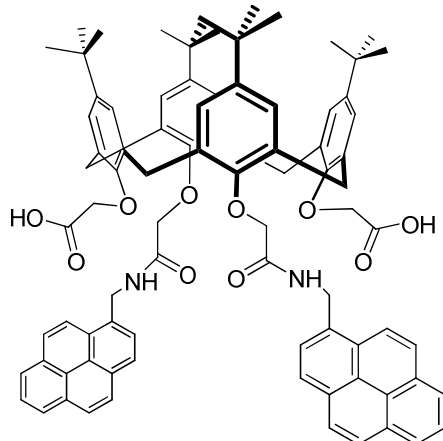
Solide blanc

RMN ¹H (CDCl₃) : 8.91 (t, J = 5.8 Hz, 2H) ; 8.35 (d, J = 9.3 Hz, 2H) ; 8.17-7.93 (massif – 16 H) ; 6.98 (s, 4H) ; 6.61 (s, 4H) ; 5.52 (d, J = 5.9 Hz, 4H) ; 5.08 (s, 4H) ; 4.63 (d, J = 13.1 Hz, 4H) ; 4.06 (s, 4H) ; 3.24 (d, J = 13.1 Hz, 4H) ; 3.06 (quadr., J = 7.1 Hz, 4H) ; 1.23 (s, 18H) ; 0.96 (s, 18H) ; 0.24 (t, J = 7.1 Hz, 6H)

C₉₀H₉₄N₂O₁₀

M = 1363.72 g.mol⁻¹

• Composé **59**



Le diester **58** (150 mg – 0.11 mmol) et 44 mg d’hydroxyde de sodium (1.1 mmol – 10 éq.) sont chauffés à reflux dans un mélange THF (5 mL) / éthanol (10 mL) / eau (5 mL) pendant quinze heures sous atmosphère inerte. Le milieu est ensuite concentré sous pression réduite et le résidu obtenu est repris par 100 mL d’acétate d’éthyle. On ajoute alors 50 mL d’acide chlorhydrique 20 %. La phase organiques est extraite et lavée à trois reprises par 100 mL d’eau. Après séchage sur sulfate de magnésium et distillation du solvant sous vide, on isole **59** de manière quantitative.

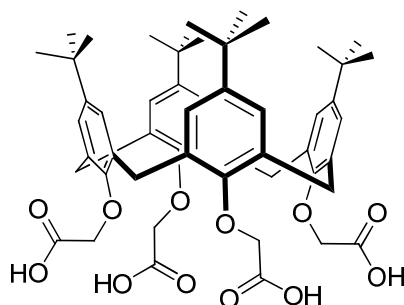
Solide blanc

RMN ^1H (CDCl $_3$) : 8.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H) ; 8.13-7.67 (massif – 18H) ; 7.04 (s, 4H) ; 6.46 (s, 4H) ; 5.38 (se, 4H) ; 4.42 (s, 4H) ; 4.33 (m, 8H) ; 3.12 (d, J = 12.8 Hz, 4H) ; 1.25 (s, 18H) ; 0.79 (s, 18H)

C $_{86}$ H $_{86}$ N $_2$ O $_{10}$

M = 1307.61 g.mol $^{-1}$

• 5,11,17,23- Tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tétracarboxyméthoxycalix[4]arène **60**



Une suspension de 5,11,17,23-tétra-tertbutyl-25,26,27,28-tétra(méthoxycarbonyl-méthoxy)-calix[4]arène **17** (1 g – 1.07 mmol) et d’hydroxyde de sodium (1.5 g – 37.5 mmol – 35 éq.) est chauffée à reflux pendant 24 heures dans 150 mL d’un mélange eau / éthanol (3 / 2).

Après retour à température ambiante, le pH de la solution est ajusté à 1 par ajout d'acide sulfurique 50 %. Le précipité formé est filtré et lavé à l'eau (200 mL). Par recristallisation dans un mélange eau/éthanol, on isole 787 mg de calixarène **18** avec un rendement de 84 %.

Cristaux blancs

F = 278-281°C

IR (KBr) : $\nu = 3600-2500 ; 1750 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^1H ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) : 7.25 (s, 8H) ; 5.52 (d, J = 15.1 Hz, 4H) ; 5.27 (s, 8H) ; 3.58 (d, J = 15.1 Hz, 4H) ; 1.25 (s, 36H)

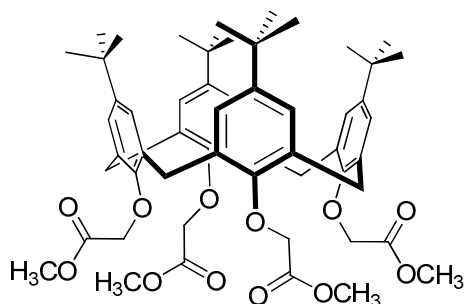
RMN ^{13}C (DMSO-D_6) : 172.67 ; 153.69 ; 146.12 ; 134.66 ; 126.24 ; 73.35 ; 34.23 ; 32.01 ; 31.57

$\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{O}_{12}$

M=881 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

SM Maldi-TOF ($\text{M}+\text{Na}^+$) : 902.97

• **5,11,17,23-tétra-tertbutyl-25,26,27,28-tétra(méthoxycarbonylméthoxy)calix[4]arène 61**



Un mélange composé de p-tert-butylcalix[4]arène (1.54 mmol), de carbonate de potassium (2 g – 14.5 mmol – 10 éq.) et de bromoacétate de méthyle (1.6 mL – 2.5 g – 16 mmol – 11 éq.) dans 50 mL d'acétone est chauffé au reflux pendant 5 jours. Le milieu est alors filtré et le gâteau, abondamment lavé à l'acétone. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol (V = 65 mL). Par filtration, on isole 1.13 g de calixarène désiré avec un rendement de 78 %.

Cristaux blancs

F = 216°C

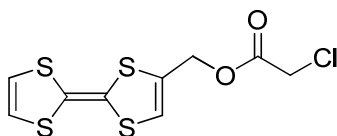
RMN ^1H (CDCl_3) : 6.78 (s, 8H) ; 4.83 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 4.81 (s, 8H) ; 3.76 (s, 12H) ; 3.20 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 1.07 (s, 36H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 171.0 ; 152.9 ; 145.3 ; 133.4 ; 125.4 ; 71.1 ; 51.3 ; 33.8 ; 31.7 ; 31.4

$\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{O}_{12}$

M=937.16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

• Composé **62**



A 310 mg d'hydroxyméthyltétrathiafulvalène **13** (1.3 mmol) dissous dans 25 mL de dichlorométhane, on ajoute 400 μ L de triéthylamine (290 mg – 2.88 mmol – 2.2 équ.). Un barbotage d'azote est mis en place. L'ajout goutte à goutte de 160 μ L de chlorure de chloroacétyle (224 mg – 1.98 mmol – 1.5 mmol) s'accompagne d'un dégagement gazeux. Le milieu réactionnel est agité pendant trois heures supplémentaires. Par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole : 8/2), 230 mg de composé **20** sont isolés avec un rendement de 56 %.

Poudre jaune

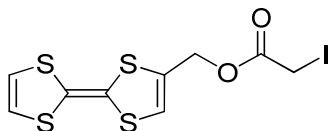
RMN ^1H (Acétone- D_6) : 6.74 (s, 1H) ; 6.59 (s, 2H) ; 4.99 (s, 2H) ; 4.33 (s, 2H)

RMN ^{13}C (Acétone- D_6) : 167.6 ; 131.2 ; 121.6 ; 120.3 ; 120.2 ; 112.4 ; 109.2 ; 62.5 ; 41.3

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}_4$

$M = 310.86 \text{ g.mol}^{-1}$

• Composé **63**



A 210 mg d'ester **20** (0.68 mmol) en solution dans 20 mL d'acétone, on ajoute 3 g d'iodure de sodium (20 mmol – 30 équ.). Le mélange est ensuite chauffé au reflux pendant une nuit sous atmosphère inerte. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on isole par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane / éther de pétrole / triéthylamine : 180 / 69 / 1) 187 mg de composé iodé souhaité avec un rendement de 69 %.

Poudre jaune

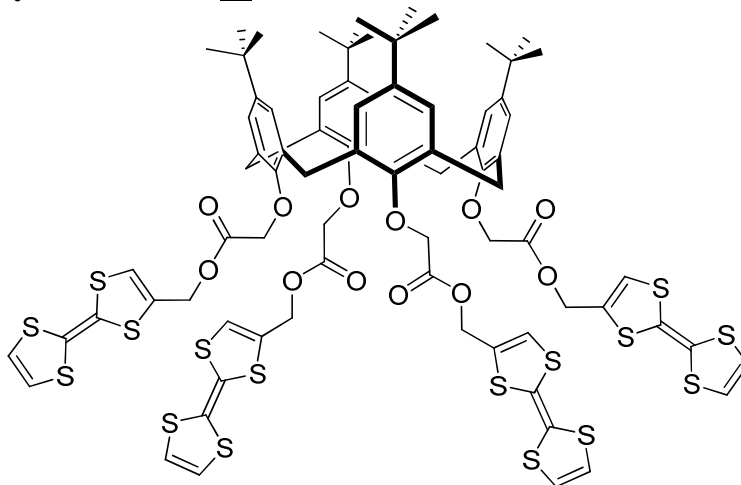
RMN ^1H (Acétone- D_6) : 6.81 (s, 1H) ; 6.64 (s, 2H) ; 4.96 (s, 2H) ; 3.85 (s, 2H)

RMN ^{13}C (Acétone- D_6) : 169.2 ; 131.3 ; 121.5 ; 120.3 ; 120.2 ; 112.0 ; 109.0 ; 62.4 ; -5.3

$\text{C}_9\text{H}_7\text{IO}_2\text{S}_4$

$M = 402.32 \text{ g.mol}^{-1}$

- **5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tétrakis[(tétrathiafulvalèn-2-ylméthyloxy-carbonyl)méthoxy]calix[4]arène 64**



Un mélange de calixarène **18** (100mg – 0.11mmol), d'éthyldiméthylaminopropyl-carbodiimide (374mg – 1.9mmol - 17éq.), de diméthylaminopyridine (391mg – 3.2 mmol – 28éq.), d'hydroxybenzotriazole (61mg – 0.45mmol – 4éq.) est agité sous courant d'azote pendant 30 minutes au terme desquelles 146mg d'hydroxyméthylTTF (0.6mmol – 6éq.) sont ajoutés. Le milieu est agité à température ambiante pendant 5 jours. On isole ensuite 17mg de produit souhaité avec un rendement de 9%.

Solide jaune orangé.

F : 115 °C (décomposition)

IR (KBr) : 1763 cm^{-1} (C=O)

RMN ^1H (Acétone- D_6) : 6.88 (s, 8H) ; 6.67 (s, 4H) ; 6.58 (s, 8H) ; 5.03 (s, 8H) ; 4.89 (s, 8H) ; 4.87 (d, J = 13.0 Hz, 4H) ; 3.24 (d, J = 12.9 Hz, 4H) ; 1.10 (s, 36H).

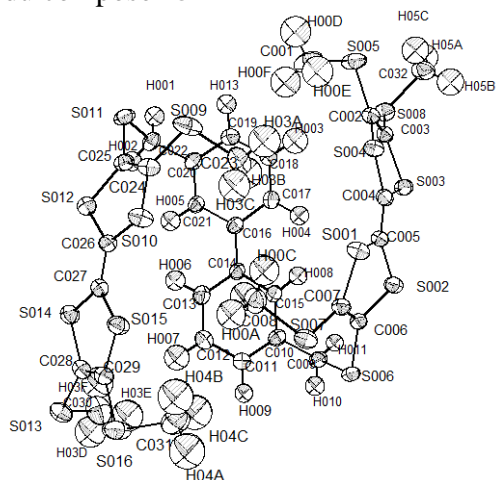
RMN ^{13}C (Acétone- D_6) : 170.6 ; 153.9 ; 145.8 ; 134.4 ; 132.1 ; 126.3 ; 120.8 ; 120.4 ; 120.3 ; 112.1 ; 109.5 ; 71.9 ; 61.5 ; 34.4 ; 32.6 ; 31.7

$\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{S}_{16}$

M = 1746.52 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

MS (HR) (M + Na) $^+$ Calculée : 1769.108 ; Détectée : 1769.105

• Résolution structurale du composé 25



Empirical formula	C ₃₂ H ₃₀ S ₁₆	
Formula weight	927.52	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 7.858(7) Å	α = 88.511(11)°.
	b = 12.4896(13) Å	β = 80.801(11)°.
	c = 21.8898(19) Å	γ = 75.606(11)°.
Volume	2053.9(19) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.500 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.867 mm ⁻¹	
F(000)	956	
Crystal size	0.308 x 0.1855 x 0.154 mm ³	
Theta range for data collection	2.51 to 26.07°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	20144	
Independent reflections	7504 [R(int) = 0.1075]	
Completeness to theta = 26.07°	92.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalence	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7504 / 0 / 481	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1278	
R indices (all data)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1466	
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.597 e.Å ⁻³	

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dc100. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(001)	11813(1)	5497(1)	1242(1)	59(1)
S(002)	9369(2)	4053(1)	1438(1)	58(1)
S(003)	6976(1)	5514(1)	465(1)	53(1)
S(004)	9524(1)	6896(1)	228(1)	51(1)
S(005)	6933(2)	8715(1)	-331(1)	76(1)
S(006)	10310(1)	3284(1)	2680(1)	55(1)
S(007)	13109(2)	4985(1)	2460(1)	67(1)
S(008)	14034(1)	7154(1)	-1(1)	61(1)
S(009)	9683(2)	10511(1)	1680(1)	87(1)
S(010)	10685(1)	9779(1)	2911(1)	63(1)
S(011)	5762(2)	11888(1)	2478(1)	62(1)
S(012)	7288(2)	10975(1)	3615(1)	60(1)
S(013)	8920(2)	7824(1)	5877(1)	73(1)
S(014)	8264(2)	9375(1)	4821(1)	60(1)
S(015)	11742(1)	8373(1)	4075(1)	61(1)
S(016)	12814(2)	6676(1)	5025(1)	92(1)
C(001)	7984(9)	9524(5)	61(3)	92(2)
C(002)	7400(5)	7447(3)	31(1)	47(1)
C(003)	6235(5)	6813(3)	137(1)	47(1)
C(004)	8918(5)	5798(3)	647(1)	48(1)
C(005)	9886(5)	5200(3)	1054(1)	49(1)
C(006)	10565(5)	4137(3)	2043(1)	50(1)
C(007)	11674(5)	4808(3)	1957(1)	53(1)
C(008)	12408(7)	6461(5)	2581(2)	81(1)
C(009)	8038(6)	3951(3)	3049(2)	53(1)
C(010)	7863(5)	5128(3)	3214(2)	48(1)
C(011)	8475(6)	5402(3)	3740(2)	60(1)
C(012)	8318(7)	6495(4)	3876(2)	69(1)
C(013)	7613(6)	7326(3)	3493(2)	61(1)
C(014)	7001(5)	7073(3)	2960(1)	47(1)
C(015)	7147(5)	5963(3)	2835(1)	46(1)
C(016)	6268(5)	7953(3)	2543(1)	46(1)
C(017)	6240(6)	7732(3)	1919(2)	57(1)
C(018)	5538(7)	8561(4)	1539(2)	66(1)
C(019)	4871(6)	9638(3)	1754(2)	61(1)
C(020)	4880(5)	9889(3)	2367(2)	49(1)
C(021)	5546(5)	9048(3)	2751(2)	47(1)
C(022)	4143(6)	11035(3)	2616(2)	57(1)
C(023)	10421(9)	9048(6)	1505(2)	96(2)
C(024)	9065(6)	10504(4)	2484(2)	59(1)
C(025)	7511(5)	11056(3)	2799(2)	54(1)
C(026)	9219(5)	9927(3)	3613(2)	52(1)
C(027)	9657(5)	9302(3)	4105(1)	52(1)
C(028)	9627(6)	8222(3)	5126(2)	58(1)
C(029)	11211(6)	7761(3)	4787(2)	59(1)
C(030)	7301(10)	7121(7)	5756(3)	111(2)
C(031)	13646(10)	5868(6)	4332(3)	113(2)
C(032)	14273(8)	7204(5)	-833(2)	81(1)

Longueurs de liaisons H (Å) et angles (en degrés)

S(001)-C(005)	1.757(4)	C(005)-S(001)-C(007)	93.79(18)
S(001)-C(007)	1.766(3)	C(005)-S(002)-C(006)	94.27(17)
S(002)-C(005)	1.744(4)	C(004)-S(003)-C(003)	94.39(17)
S(002)-C(006)	1.762(4)	C(004)-S(004)-C(002)	94.45(17)
S(003)-C(004)	1.756(4)	C(002)-S(005)-C(001)	103.4(2)
S(003)-C(003)	1.758(4)	C(006)-S(006)-C(009)	100.98(17)
S(004)-C(004)	1.751(4)	C(007)-S(007)-C(008)	100.4(2)
S(004)-C(002)	1.758(4)	C(003)#1-S(008)-C(032)	103.2(2)
S(005)-C(002)	1.734(4)	C(024)-S(009)-C(023)	101.2(2)
S(005)-C(001)	1.767(6)	C(026)-S(010)-C(024)	94.24(19)
S(006)-C(006)	1.749(3)	C(025)-S(011)-C(022)	100.20(19)
S(006)-C(009)	1.835(4)	C(026)-S(012)-C(025)	94.63(18)
S(007)-C(007)	1.750(4)	C(028)-S(013)-C(030)	102.0(2)
S(007)-C(008)	1.802(6)	C(027)-S(014)-C(028)	94.73(18)
S(008)-C(003)#1	1.749(4)	C(027)-S(015)-C(029)	95.19(19)
S(008)-C(032)	1.801(4)	C(029)-S(016)-C(031)	102.1(2)
S(009)-C(024)	1.749(4)	C(003)-C(002)-S(005)	122.9(3)
S(009)-C(023)	1.805(7)	C(003)-C(002)-S(004)	116.9(3)
S(010)-C(026)	1.751(4)	S(005)-C(002)-S(004)	120.1(2)
S(010)-C(024)	1.754(4)	C(002)-C(003)-S(008)#2	126.8(3)
S(011)-C(025)	1.740(4)	C(002)-C(003)-S(003)	116.8(3)
S(011)-C(022)	1.839(5)	S(008)#2-C(003)-S(003)	116.3(2)
S(012)-C(026)	1.740(4)	C(005)-C(004)-S(004)	123.4(3)
S(012)-C(025)	1.768(4)	C(005)-C(004)-S(003)	123.2(3)
S(013)-C(028)	1.748(4)	S(004)-C(004)-S(003)	113.45(19)
S(013)-C(030)	1.770(7)	C(004)-C(005)-S(002)	123.7(3)
S(014)-C(027)	1.753(4)	C(004)-C(005)-S(001)	123.1(3)
S(014)-C(028)	1.755(4)	S(002)-C(005)-S(001)	113.21(19)
S(015)-C(027)	1.749(4)	C(007)-C(006)-S(006)	125.6(3)
S(015)-C(029)	1.754(4)	C(007)-C(006)-S(002)	116.7(3)
S(016)-C(029)	1.738(4)	S(006)-C(006)-S(002)	117.6(2)
S(016)-C(031)	1.784(6)	C(006)-C(007)-S(007)	126.1(3)
C(002)-C(003)	1.342(5)	C(006)-C(007)-S(001)	116.5(3)
C(003)-S(008)#2	1.749(4)	S(007)-C(007)-S(001)	117.2(2)
C(004)-C(005)	1.352(5)	C(010)-C(009)-S(006)	111.4(3)
C(006)-C(007)	1.343(6)	C(015)-C(010)-C(011)	119.1(3)
C(009)-C(010)	1.492(5)	C(015)-C(010)-C(009)	120.1(3)
C(010)-C(015)	1.380(5)	C(011)-C(010)-C(009)	120.8(3)
C(010)-C(011)	1.398(5)	C(012)-C(011)-C(010)	119.5(4)
C(011)-C(012)	1.377(6)	C(011)-C(012)-C(013)	121.2(4)
C(012)-C(013)	1.381(6)	C(012)-C(013)-C(014)	120.4(4)
C(013)-C(014)	1.402(5)	C(015)-C(014)-C(013)	117.5(3)
C(014)-C(015)	1.392(5)	C(015)-C(014)-C(016)	121.6(3)
C(014)-C(016)	1.475(5)	C(013)-C(014)-C(016)	120.8(3)
C(016)-C(021)	1.401(5)	C(010)-C(015)-C(014)	122.3(3)
C(016)-C(017)	1.404(5)	C(021)-C(016)-C(017)	116.7(3)
C(017)-C(018)	1.374(6)	C(021)-C(016)-C(014)	121.7(3)
C(018)-C(019)	1.381(6)	C(017)-C(016)-C(014)	121.6(3)
C(019)-C(020)	1.387(5)	C(018)-C(017)-C(016)	120.8(3)
C(020)-C(021)	1.379(5)	C(017)-C(018)-C(019)	121.2(3)
C(020)-C(022)	1.487(5)	C(018)-C(019)-C(020)	119.7(4)
C(024)-C(025)	1.334(6)	C(021)-C(020)-C(019)	118.9(3)
C(026)-C(027)	1.353(5)	C(021)-C(020)-C(022)	120.1(3)
C(028)-C(029)	1.342(6)	C(019)-C(020)-C(022)	121.0(4)

C(020)-C(021)-C(016) 122.7(3)
C(020)-C(022)-S(011) 113.0(3)
C(025)-C(024)-S(009) 125.5(3)
C(025)-C(024)-S(010) 117.6(3)
S(009)-C(024)-S(010) 116.8(2)
C(024)-C(025)-S(011) 125.5(3)
C(024)-C(025)-S(012) 116.2(3)
S(011)-C(025)-S(012) 118.2(2)
C(027)-C(026)-S(012) 125.2(3)
C(027)-C(026)-S(010) 120.8(3)
S(012)-C(026)-S(010) 113.9(2)
C(026)-C(027)-S(015) 121.3(3)
C(026)-C(027)-S(014) 124.1(3)
S(015)-C(027)-S(014) 114.6(2)
C(029)-C(028)-S(013) 124.3(3)
C(029)-C(028)-S(014) 117.6(3)
S(013)-C(028)-S(014) 117.9(2)
C(028)-C(029)-S(016) 124.8(3)
C(028)-C(029)-S(015) 116.8(3)
S(016)-C(029)-S(015) 118.2(2)

Symmetry transformations used to generate
equivalent atoms: #1 $x+1,y,z$ #2 $x-1,y,z$

ABSTRACT

Tetrathiafulvalene (TTF) is rare among organic compounds in that it is characterized by a relatively simple structure yet is associated with a broad range of applications. Most of known properties of TTF, accumulated for the last forty years ago, have been observed in the crystalline state. Very recently, integration of TTF in xerogels appeared.. The first part of this work deals with the design and structural optimization of the first multifunctional organogelating TTF derivatives. These gels have been characterized through different spectroscopic studies and electronic microscopies. These analyses allow a better understanding of the parameters influencing gelation. Studied organogels are particularly robust as illustrated by the persistence of the gel state even after iodine doping. Since pyrene units are present in the studied molecules, Carbon Nanotubes (CNTs) have been efficiently incorporated in these gels. These first examples of conducting xerogels incorporating CNTs, show morphologies and conducting properties significantly modified over incorporation of CNTs, illustrating the positive structuring effect of the latter over the gel. The multifunctional character of these TTF-based system (associating redox, luminescent and complexing properties on a single molecule), also provides an interest towards preparation of logic gates, for which a study has been led on initial parameters (electrochemistry, fluorescence). According to a similar concept, the second part of this work is dedicated to the synthesis of several TTF-based molecular architectures designed to provide a conformational flexibility. They associate TTF unit to various acceptors or fluorophores on the periphery of the calix[4]arene or biphenyl platform. Various aspects of the dynamic behavior of these systems, as well as the synthesis of new key building-blocks, are explored.

Keywords:

- Tetrathiafulvalene
- Organogel
- Xerogel
- Calixarene
- Biphenyl
- Electronic microscopy
- Cyclic Voltammetry
- Fluorophore
- Anion recognition

RESUME

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique remarquable de par la simplicité de sa structure et la diversité de ses applications. Depuis près d'une quarantaine d'années, ce donneur d'électrons- π a stimulé la recherche autour de matériaux cristallins conducteurs voire supraconducteurs. Tout récemment, le TTF a fait son apparition dans de nouveaux types de matériaux organiques, les organogels. La première partie de ce travail décrit la conception et l'optimisation structurale des premiers précurseurs d'organogels multifonctionnels à base TTF. L'étude des différents paramètres structuraux gouvernant la formation des organogels et la caractérisation des xérogels correspondants, par différentes techniques de microscopie, est présentée. La robustesse de ces gels est illustrée par leur persistance après oxydation à l'iode, fournissant des xérogels conducteurs. La présence d'unités pyrène au sein des molécules gélifiantes a également permis une incorporation maîtrisée de nanotubes de carbone simple paroi (NTC). Ces premiers exemples de xérogels conducteurs intégrant des NTCs présentent une morphologie et des propriétés conductrices remarquablement modifiées par rapport aux gels qui en sont dépourvus, traduisant un effet positif de structuration du gel par les NTCs. La multifonctionnalité de ces composés associant sites redox, de complexation et fluorophores, leur confère également un intérêt vers la préparation de portes logiques moléculaires, pour lesquelles une étude des paramètres initiaux (électrochimie, fluorescence) est réalisée. La seconde partie de ce travail s'inscrit dans la continuité, par la synthèse de différentes architectures moléculaires conformationnellement flexibles, associant le TTF et différents motifs accepteurs ou fluorophores sur la périphérie d'édifices calix[4]arène ou biphényle. Différents aspects du comportement dynamique de ces systèmes, ainsi que la synthèse de nouvelles briques moléculaires sont explorés.

Mots clés :

- Tétrathiafulvalène
- Organogel
- Xérogel
- Calixarène
- Biphényle
- Microscopie électronique
- Voltammétrie cyclique
- Fluorophore
- Reconnaissance d'anions